



UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA

**TEMA DE TESIS:**

ACETALIZACIÓN DE FURFURAL (FFR) UTILIZANDO UN PRECURSOR  
CATALÍTICO DE Fe(II) Y ALCOHOLES PRIMARIOS COMO FUENTE DE  
HIDRÓGENO

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

**SANDRA JIMENA BENAVIDES PASTAS**

ASESORA:

Dra. NAHURY YAMILE CASTELLANOS BLANCO

ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS TECNOLOGÍA E INGENIERÍA

PROGRAMA DE QUIMICA

SAN UAN DE PASTO 2019

## **DEDICATORIA**

Mi especial dedicación y agradecimiento a mis padres, por su incondicional amor y apoyo, a ellos les debo todo.

Aquellas personas y entidades que han influido en mi crecimiento personal y académico, pues constituyen un apoyo sin el cual habría sido imposible culminar exitosamente este proceso educativo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi más sincero agradecimiento:

En primer lugar a Dios por darme la vida y tantas cosas buenas que he recibido a lo largo de estos años.

A mi directora de tesis, Dra. Nahury Castellanos, Gracias por darme la oportunidad de realizar este trabajo, por haber creído en mí, por todo el tiempo que me ha dedicado, Por su apoyo incondicional y su infinita paciencia este trabajo logró concluir satisfactoriamente.

A mi familia, por su cariño y apoyo en todos los momentos, en especial a mis padres a quienes les debo este trabajo por su inmenso esfuerzo, su colaboración y por no desanimarse nunca, a mis hijos Iván y Sebastián que son el motor en mi vida para salir adelante.

A mi compañero Ediel, por su inmensa ilusión en que este trabajo saliese adelante y por confiar tanto en mí. Gracias por no dejarme tirar nunca la toalla y por recordarme cada día el privilegio de hacer esta tesis. Otra parte de ella es tuya.

A la Universidad Nacional Abierta y a Distancia, por haberme brindado la oportunidad y permitirme terminar mi carrera. A la Universidad de Caldas y a la Universidad Nacional de Medellín por el apoyo instrumental para este trabajo.

## EVENTOS ACADÉMICOS

- EXPOTECH 2018. III Encuentro de Ciencias Básicas. Medellín, Colombia. UNAD. “HIDROGENACIÓN POR TRANSFERENCIA DE FURFURAL (FFR) UTILIZANDO UN PRECURSOR CATALÍTICO DE Fe(II) Y ALCOHOLES PRIMARIOS COMO FUENTE DE HIDRÓGENO. Modalidad Poster. Medellín, 9 de junio de 2018.
  
- III ENCUENTRO INTERNACIONAL DE E-RESEARCH. Ciencias Básicas. Bogotá, Colombia. UNAD. “ACETALIZACIÓN DE FURFURAL (FFR) UTILIZANDO UN PRECURSOR CATALÍTICO DE Fe(II) Y ETANOL COMO FUENTE DE HIDRÓGENO. Modalidad Ponencia. Bogotá, 6 de septiembre de 2018.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág
ABREVIATURAS	7
1. RESUMEN	8
2. INTRODUCCIÓN	10
3. ANTECEDENTES	13
3.1. Derivados de la biomasa	13
3.2. Furfural (FFR)	14
3.3. Acetalización catalítica de FFR	16
3.4. Hidrogenación catalítica por transferencia de insaturaciones C=C y C=O	18
3.5. Alcoholes como donadores de hidrógeno en la reducción de insaturaciones C=O	20
3.6. Interacción de compuestos carbonílicos (C=O) con centros metálicos	21
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	23
5. OBJETIVOS	24
5.1. GENERAL	24
5.2. ESPECÍFICOS	24
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL	25
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
7.1. Transformación catalítica de furfural (FFR) con etanol, en presencia de catalizadores homogéneos	30
7.2. Reacciones de optimización a nivel catalítico	32
7.2.1 Efecto de la temperatura en la reacción de acetalización	33
7.2.2. Influencia del tiempo en la reacción de acetalización	34

7.2.3.	Efecto de la cantidad de precursor catalítico ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	38
7.2.4.	Reacción de acetalización empleando diferentes alcoholes	40
7.2.5.	Mecanismo de reacción propuesto para la formación de FDEA	41
7.2.6.	Alcance de la reacción de acetalización con otros derivados de la biomasa	43
8.	CONCLUSIONES	46
9.	RECOMENDACIONES	48
10.	BIBLIOGRAFÍA	49
11.	ANEXOS	55

## ABREVIATURAS

$\delta$	desplazamiento químico en ppm
2-MF	2-metil furano
5-HMF	5-Hidroximetil furfural
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CG	Cromatografía de gases
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
DH	Donador de hidrógeno
EFE	Etil furfuril éter
Equiv.	Equivalentes
EtOH	Etanol
FDEA	Furfural dietil acetal
FFR	Furfural
FOL	Alcohol furfurílico
HCT	Hidrogenación catalítica por transferencia
iPrOH	Isopropanol
IR	Infrarrojo
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
MetOH	Metanol
ROH	Alcohol alifático
THF	Tetrahidrofurano
THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	Tetrahidrofurano deuterado

## 1. RESUMEN

El compuesto derivado de la biomasa *furfural* (FFR) es una excelente plataforma molecular para la producción sustentable de varios compuestos de gran demanda en la industria química. En este sentido, la acetalización del furfural es una ruta mediante la cual se pueden obtener biocompuestos de alto valor agregado como el *furfural dietil acetal* (FDEA) empleando catalizadores homogéneos, los cuales juegan un rol importante en el proceso.

En el presente trabajo de grado, se presenta una nueva metodología sintética para la acetalización catalítica del furfural, un importante derivado de la biomasa lignocelulósica proveniente de residuos de materias vegetales o subproductos de la agricultura. Como resultado de la investigación, se reporta el uso de sales inorgánicas de Fe, Ni y Co como precursores catalíticos para la acetalización de FFR, los cuales se utilizaron en proporciones del 1% mol al 4% mol (moles de precursor/moles de FFR). Bajo las condiciones experimentales ensayadas, los catalizadores evaluados permiten la formación preferencial de FDEA y el contenido de Fe, Ni y Co muestra una gran influencia en la actividad catalítica del sistema. El efecto de los parámetros de reacción como la carga de catalizador, temperatura, tiempo de reacción y proporción molar de FFR/etanol fueron estudiados en la conversión de FFR. Las reacciones se llevaron a cabo hasta 120 °C, obteniendo rendimientos superiores al 90%, en presencia del precursor catalítico.

Las condiciones de reacción fueron optimizadas hasta lograr la conversión cuantitativa de FFR y la obtención del FDEA con un 100% de selectividad, empleando una proporción FFR/etanol de 1:30, una proporción de precursor catalítico  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  del 1 % mol, durante 24 horas de reacción. Para la caracterización de los productos de reacción obtenidos, se empleó espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM), El análisis espectroscópico permitió contrastar la



formación del Furfural Dietil Acetal (FDEA), como producto mayoritario de la reacción de valorización de Furfural (>99%).

El FDEA es un producto con un gran valor agregado, el cual es empleado en la industria de sabores y fragancias como potenciadores de aroma y su aplicación como aditivo para combustibles. Estos procesos de acetalización de derivados de la biomasa en presencia de etanol presentaron una alta actividad y selectividad, con lo que se contribuye al desarrollo de metodologías sustentables para la preparación de materias primas de interés para la industria química y en el campo de la biorefinería.

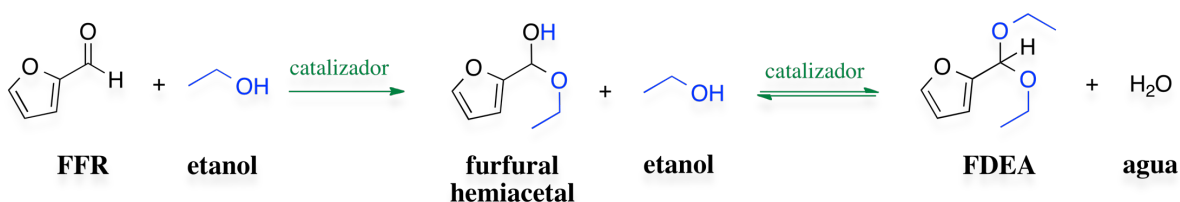
## 2. INTRODUCCION

En la actualidad existe un gran interés en el aprovechamiento del *furfural* (FFR), una plataforma química derivada de la biomasa, para la producción de energías alternativas con el fin de disminuir la dependencia en el uso de los derivados provenientes del petróleo. La biomasa, entendida como materia orgánica animal o vegetal es el recurso renovable más utilizado en el mundo (Almudena, 2017); a nivel nacional tiene mucho potencial debido a la generación abundante de residuos forestales y agrícolas que provienen de la actividad económica del país. Estudios realizados por el Ministerio de Minas y Energía, a través de la UPME (2009) han permitido identificar, caracterizar y evaluar el potencial energético de los residuos orgánicos provenientes de ocho cultivos promisorios, tres actividades pecuarias y dieciocho municipios como fuentes de residuos sólidos urbanos en plazas de mercado, además de los generados por podas de áreas urbanas, lo cual permitirá llevar a cabo un aprovechamiento eficiente de los residuos sólidos orgánicos con fines energéticos (Revista portafolio, 2017).

Para el 2016, en Colombia se generaron 65.935 GWh de electricidad en el Sistema Interconectado Nacional, de los cuales 597,81 GWh fueron generados a partir de biomasa. Esto equivale al 0,9 % del total producido, siendo el bagazo y el biogás las fuentes principales de materia prima para la generación eléctrica (Thomas, *et. al.*, 2011).

A partir de productos químicos de origen natural como el *furfural* (FFR), se busca obtener derivados con un mayor valor agregado mediante procesos catalíticos, que permitan minimizar los tiempos de reacción, la cantidad de reactivos y subproductos indeseados, bajas temperaturas de reacción y a nivel general, reducir los costos derivados del proceso (Merlo, 2010). La familia de compuestos primarios que pueden obtenerse a partir del FFR resulta muy amplia, sin embargo, en este proyecto, a través de la acetalización e hidrogenación

catalítica de FFR empleando etanol como disolvente y reactivo, se busca la obtención del producto *furfuraldietilacetal* (FDEA), el cual es principalmente utilizado como aditivo para combustibles (Mascal & Nikitin, 2008). Típicamente, la acetalización de FFR consiste en dos pasos, los cuales se llevan a cabo mediante ácidos minerales como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y algunos ácidos de Bronsted como catalizadores del proceso (Maireles, Mariscal, Ojeda & López, 2016). En primer lugar, el FFR es hidrogenado a furfural hemiacetal (**Figura 1**), posteriormente, por una condensación oxidativa se obtiene el furfural acetal. Especialmente, este último paso es reversible e inestable.



**Figura 1.** Síntesis de furfural acetal a partir de etanol

Recientemente, la elección de catalizadores metálicos tiene una gran importancia dentro del marco de la química verde siendo el hierro (Fe) uno de los metales más abundantes en la tierra, considerado un elemento económico, ambientalmente inofensivo y de baja toxicidad, aspecto que llama la atención en la síntesis de catalizadores homogéneos. Sin embargo, la química del hierro ha sido poco explorada en procesos de acetalización en comparación con otros metales de transición (Yan, Liao, Wu & Xie, 2013).

Debido a la reactividad y selectividad presentada por los catalizadores de hierro en reacciones de hidrogenación y en particular en la reducción de compuestos carbonílicos, así como también la abundancia y bajo costo que presenta este metal en comparación con metales preciosos como rutenio (Ru), rodio (Rh) e iridio (Ir) ampliamente utilizados en este tipo de

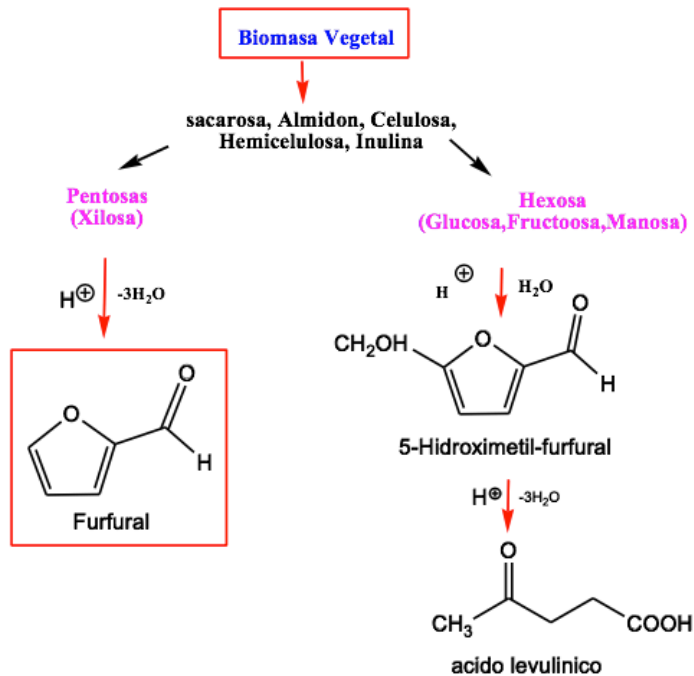
metodologías (Machado, Leon & Santos, 2016), es que se pretende desarrollar una estrategia sintética que conlleve a la obtención de plataformas moleculares como el FDEA, y otros posibles derivados como al alcohol furfúrico (FOL) y el 2-metil furano (2-MF). Estos compuestos químicos pueden ser utilizados en la industria como intermediarios y aditivos en la transformación de nuevos compuestos, además se pueden emplear como biocombustibles para la producción de energía, logrando así la disminución en el uso de hidrocarburos provenientes del petróleo y contribuyendo con la disminución de la contaminación ambiental que azota al planeta.

### 3. MARCO TEORICO

#### 3.1. Derivados de la biomasa

La biomasa es materia orgánica de origen vegetal o animal, que incluye residuos y desechos orgánicos susceptibles de ser aprovechados a nivel energético. Las plantas transforman la energía lumínica proveniente del sol en energía química que es empleada en la fotosíntesis; parte de esta energía es almacenada en forma de materia orgánica (Klass, 2004). La agencia internacional de energía (IEA por sus siglas en inglés) define algunos parámetros energéticos e indica que a partir de la biomasa se puede obtener cerca de un tercio de la energía necesaria en África, Asia y Latinoamérica (U.S. Department of Energy, 2006). En este sentido, la biomasa o material lignocelulósico, es atractivo debido a su bajo costo y alta disponibilidad; sin embargo, la dificultad en su uso radica en la falta de tecnologías para degradar las fracciones que componen la biomasa. La biomasa juega un papel destacado como fuente energética en diferentes aplicaciones industriales y domésticas debido a su origen vegetal. El tratamiento de la biomasa permite la obtención de azúcares de 5 y 6 carbonos como pentosas (D-Ribosa, D-Arabinosa, D-Xilosa, D-Lixosa) y hexosas (D-Alosa, D-Altrosa, D-Glucosa, D-Manosa, D-Gulosa, D-Idosa, D-Galactosa, D-Talosa) respectivamente, que a su vez se polimerizan para formar celulosa (por polimerización de glucosa) y hemicelulosa (un polímero de glucosa y xilosa, entre otros azúcares) (Merlo, 2010).

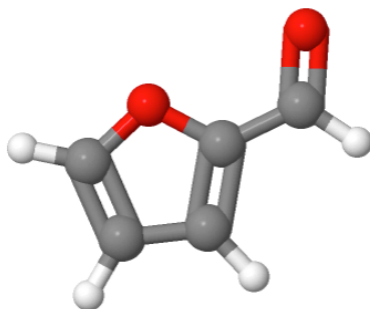
La deshidratación térmica de pentosas y hexosas en medio ácido, permite la formación de tres productos químicos básicos: el furfural (denominado también furfuraldehído o 2-furancarboxaldehído) obtenido a partir de la deshidratación de pentosas, el 5-hidroximetilfurfural (HMF) derivado de la deshidratación de hexosas y el ácido levulínico derivado de la deshidratación de HMF como se muestra en la **figura 2** (Corma, Iborra & Velty, 2007).



**Figura 2.** Componentes de la biomasa vegetal Tomado de: Corma, A., S. Iborra, S., y Velty, A. (2007)

### 3.2. Furfural (FFR)

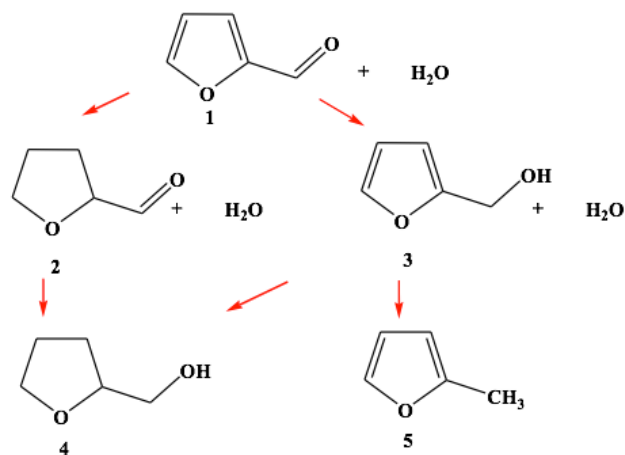
El compuesto químico furfural (FFR) es un aldehído líquido de color amarillento, cuando entra en contacto con el aire sufre una oxidación tomando una coloración que va del rojo al marrón. Tiene un olor similar al de las almendras (Audemar *et. al.*, 2015); su fórmula molecular es  $C_5H_4O_2$  formado por un anillo de furano y un grupo aldehído como se muestra en la **figura 3**.



**Figura 3.** Molécula de Furfural, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Según Maireles-Torres *et. al.*, (2016) el FFR, por ser un agente bioactivo, es catalogado como plataforma molecular de gran importancia industrial, con un amplio espectro de aplicaciones en la denominada biorrefinería lignocelulósica, que se puede utilizar como reactivo de partida en procesos de hidrogenación y convertido selectivamente en varios productos de interés (Najaraja *et. al.*, 2003).

El FFR se obtiene por deshidratación industrial de azúcares con ácidos minerales líquidos a partir de diferentes residuos lignocelulosicos (el principal componente de la pared celular de las plantas y hasta el momento la fuente de carbono renovable más prometedora para solucionar los problemas energéticos), materiales derivados de subproductos de la agricultura ricos en pentosanos, tales como, maíz, avena, trigo, aserrín (Mascal & Nikitín, 2008). El FFR presenta características químicas muy activas en reacciones de oxidación, hidrogenación y condensación (Rao, Baker & Vannice, 1999). Como se observa en la **figura 4**, a partir de la hidrogenación de FFR es posible obtener compuestos químicos de notable importancia por sus diversos usos en la industria, como el furfuralcohol (FOL), 2-metilfurano (2-MF) y tetrahidrofurano (THF) (Zheng, Zhua, Teng & Li, 2006). Para este propósito se emplea catálisis ácida, mediante el uso de HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 4.** Rutas de hidrogenación he furfural. (1) furfural, (2) tetrahidrofurfural, (3) alcohol Furfurilico, (4) tetrahidrofurfurilalcohol, (5) 2-metil furano

Tomado de: Rojas., Borda., Roasa, D., (2008).

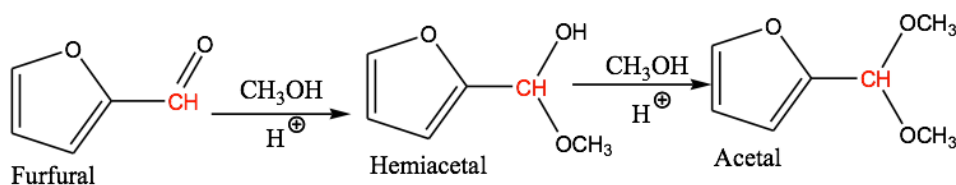
### 3.3. Acetalización catalítica de FFR

Numerosos estudios han demostrado que el FFR puede ser empleado en la síntesis de una gran variedad de productos comerciales mediante diferentes reacciones, entre las cuales se incluyen la hidrogenación (Win, 2005), oxidación (Dutta, *et al.*, 2013), aminación reductiva (Machado & Santos, 2016), decarbonilación (Maireles, 2016), nitración (Corma, Iborra & Veltty, 2007) y la acetalización (Zaher, 2017).

La acetalización del grupo carbonilo en el furfural, es catalizada por ácidos y es una herramienta sintética versátil para la obtención de nuevos productos químicos, integrados al concepto de biorefinería. En un contexto más amplio, la acetalización es un método práctico para proteger el grupo carbonilo y ofrece una estrategia potencial para sintetizar derivados químicos (Yan, Liao, Wu & Xie, 2013).



En la reacción de acetilación, el aldehído reacciona con una molécula de alcohol para formar el correspondiente acetal o hemiacetal, empleando un exceso de alcohol (**Figura 5**). En la primera etapa, se presenta la formación de una especie intermedia, mediante la protonación del grupo carbonilo del FFR sobre los centros ácidos de Brønsted del precursor catalítico; posteriormente se realiza un ataque nucleofílico por parte del alcohol al grupo carbonilo protonado, seguido de una adición nucleofílica al grupo carbonilo mediante catálisis ácida. La pérdida de un protón del intermediario cargado positivamente origina un hemiacetal, el hemiacetal se convierte en el acetal, que es más estable (Galego, 1977) como se presenta a continuación:



**Figura 5.** Mecanismo de acetilación del FFR.

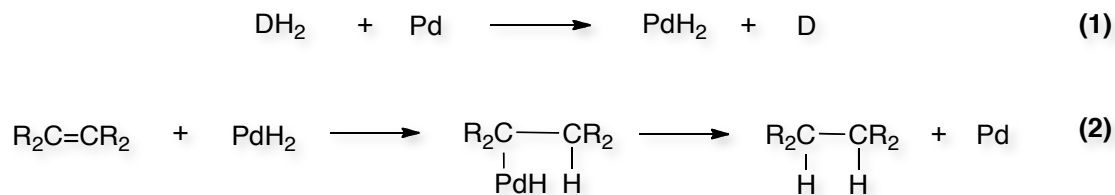
En el presente trabajo, se presenta el desarrollo de una nueva y fácil ruta para la producción de FDEA, por acetilación catalítica de FFR, mediante el estudio de sistemas homogéneos. Algunos reportes del tema, presentan mayoritariamente, el uso de sistemas heterogéneos para la acetilación de FFR empleando alcoholes. Rubio-Caballero *et al.*, (2014) evaluaron el uso de la zeolita ZSM-5 ( $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ), Zeolita Socony Mobil) como catalizador del proceso. Los resultados mostraron en todos los casos, que los acetales son los únicos productos formados, en rendimientos que van del 71 al 79%. Teixeira *et al.* (2018) sintetizaron acetales a partir de FFR y etanol, en presencia de heteropoliácidos (HPAs) como catalizadores ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). El uso de estos sistemas catalíticos permitieron

un 100% de selectividad hacia la formación de FDEA y conversiones del FFR del 71%. Yan *et al.* (2013) demostraron que el uso de catalizadores de Cu-hidrocalcita (Cu-Fe, Cu-Al, Cu-Cr) son selectivos hacia la formación de FDEA. La Cu-Al hidrocalcita presenta la mejor selectividad de FDEA (97.5 %) y una conversión de FFR del 49.3%. Aunque hay numerosos estudios para la síntesis de acetales con alcoholes, muchos sufren limitaciones incluyendo bajos rendimientos aislados, selectividades pobres, velocidades de reacción lentas y dificultades en la reutilización del catalizador.

Con el objetivo de explorar más a fondo el concepto de la acetalización de FFR, en el presente trabajo se han ampliado estos estudios para incluir sistemas a base de hierro, cobalto y níquel con el fin de emprender un estudio comparativo de su eficacia como catalizadores para la acetalización de FFR utilizando cargas de metal bajas y condiciones suaves de reacción, en comparación con los informes existentes (es decir, presión atmosférica y temperaturas menores a 140 °C).

#### **3.4. Hidrogenación catalítica por transferencia de insaturaciones C=C y C=O**

La posibilidad de lograr la reducción de enlaces múltiples empleando una molécula orgánica como donadora de hidrógeno en presencia de un catalizador es un proceso conocido como hidrogenación catalítica por transferencia (HCT). Esta reacción surgió hace más de un siglo (1903) como una alternativa al uso de H<sub>2</sub> molecular en procesos de reducción (Knoevenagel *et al.*, 1903). Uno de los estudios pioneros en HCT fue el de Wieland y sugiere que la molécula donadora (DH<sub>2</sub>) reacciona inicialmente con un catalizador de Pd para formar un intermediario Pd-H (**1**), el cual se adiciona a la molécula receptora (R<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub>), como se indica en la **Figura 6**.



**Figura 6.** Mecanismo propuesto para la HT del enlace doble C=C

(Tomado de Wieland, 1912)

En general, la hidrogenación por transferencia se ha aplicado de manera exitosa en la reducción de diversas moléculas con enlaces múltiples como olefinas, acetilenos, nitrilos, iminas, azocompuestos, nitrocompuestos y compuestos carbonílicos (Li *et al.*, 2004) y recientemente derivados de la biomasa (Zhang & Chen, 2017). Esta última aplicación ha adquirido una atención especial en la última década y numerosos esfuerzos se realizan día con día para lograr la simplicidad operacional y la disminución de protocolos estrictos de seguridad, evitando de esta manera el uso de hidrógeno gaseoso o de hidruros metálicos en cantidades estequiométricas, además de la gran variedad y preferencia por el bajo costo de los agentes reductores utilizados. En este sentido, la hidrogenación de derivados de biomasa requiere de una molécula DH<sub>2</sub> que actúe como agente reductor. La molécula donadora se caracteriza por poseer dos átomos de hidrógeno que, con la interacción de un catalizador apropiado, pueden ser transferidos al sustrato (**Figura 7**).



**Figura 7.** Reducción del grupo carbonilo de cetonas por medio de HCT

(Tomado de Yang et al., 2008)

### **3.5. Alcoholes como donadores de hidrógeno en la reducción de insaturaciones C=O**

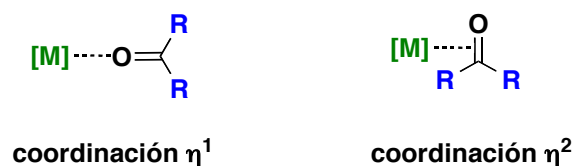
Los avances recientes en hidrogenación por transferencia de aldehídos informan el uso extensivo de alcoholes, especialmente 2-propanol, como fuente de hidrógeno y en algunos casos como disolvente en la reacción debido a su bajo costo y fácil acceso (Merlo, 2010). El empleo de alcoholes ha permitido la reducción de aldehídos para la obtención principalmente de alcoholes primarios, o bien, la reducción de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas para la obtención de alcoholes alílicos o cetonas saturadas, evitando de esta manera la hidrogenación directa con hidrógeno molecular, el cual es un gas extremadamente inflamable. Bases como KO<sup>t</sup>erc-Bu e KOH son utilizadas comúnmente en la mayoría de procesos de HCT en presencia de isopropanol (Meyer et al., 2009), sin embargo, la sensibilidad de algunos compuestos carbonílicos a bases fuertes puede provocar una disminución en el rendimiento de reacción.

A su vez, alcoholes primarios como metanol y etanol son empleados con muy poca regularidad como donadores de hidrógeno debido a su desfavorable potencial de oxidoreducción en comparación con los alcoholes secundarios (Li *et al.*, 2004). Sin embargo, en los últimos años el uso de etanol ha sido estudiado como agente reductor y los resultados han sido favorables para la HCT de monocetonas, formando acetaldehído o acetato de etilo (Castellanos *et al.*, 2017), no obstante, su uso como fuente de hidrógeno y disolvente ha sido poco explorado.

### **3.6. Interacción de compuestos carbonílicos (C=O) con centros metálicos**

El estudio experimental y teórico de la interacción entre compuestos de metales de transición con compuestos carbonílicos (C=O), revela numerosos resultados desde hace al menos tres décadas (Morrison & Boyd, 1987), muchos de los compuestos obtenidos han sido aislados y

caracterizados mediante difracción de rayos-X o empleando espectroscopía de IR. A partir de estos estudios, se han encontrado al menos dos modos de coordinación de cetonas a centros metálicos: en el primero, el grupo funcional carbonilo se coordina vía el átomo de oxígeno (coordinación  $\eta^1$ ); en el segundo, la coordinación se da a través del enlace  $\sigma_{CO}$  (coordinación  $\eta^2$ ) como se observa en el **Figura 8**.

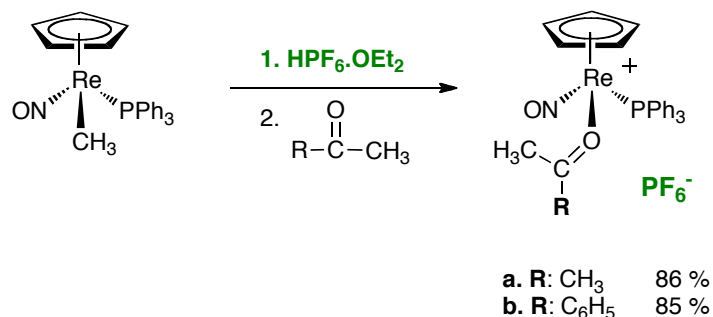


**Figura 8.** Modos de coordinación de compuestos carbonílicos (C=O) a centros metálicos

En este sentido, la coordinación  $\eta^2$  se verá favorecida en dos casos; cuando el fragmento metálico [M] corresponde a un sistema  $d^{10}$   $ML_2$ , como por ejemplo en complejos con fragmentos [Ni(dtbpe)], [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Mindiola *et al.*, 2003) o bien cuando el fragmento metálico es un sistema  $d^8$   $ML_4$ , en cuyo caso se destacan compuestos metálicos de osmio como por ejemplo [Os(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], o bien complejos de rutenio como [Ru(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Cooke, 1969).

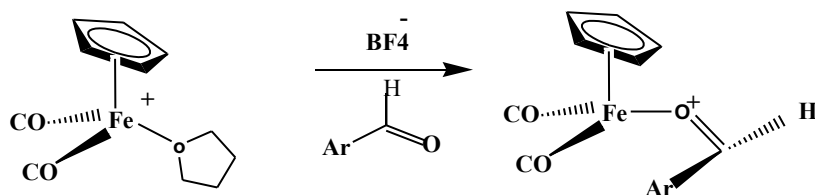
De acuerdo al estudio realizado por Gladysz y Huang (1988) relacionado con la coordinación de aldehídos y cetonas frente a complejos de renio, las reacciones de metil-cetonas dan lugar a complejos  $\sigma$  de tipo  $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)(\eta^1-R(CH_3)C=O)]^+PF_6^-$  con altos rendimientos (**Figura 9**). Para este caso, los autores concluyen que la formación de complejos  $\eta^1$  se ve favorecida en comparación con los complejos  $\eta^2$  ya que los sustituyentes en la cetona deberán ser forzados a interactuar estéricamente con los ligandos del renio,

dificultando la coordinación  $\eta^2$ . Además, las cetonas son pobres aceptores  $\sigma$  por lo que cualquier enlace  $\pi$  será débil.



**Figura 9.** Síntesis de complejos renio con compuestos carbonilo (C=O)

Un ejemplo característico de la coordinación  $\eta^1$  de complejos de Fe a aldehídos es reportado por Mark D. Redlich (2003), el cual propone la coordinación de un complejo de Fe(III) en el que el intermedio clave es el  $\sigma$ - complejo aldehído, en lugar de la carbenoide hierro, este complejo ha sido utilizado en reacciones de ciclopropanación (**Figura 10**).



**Figura 10.** Síntesis de complejos hierro con compuestos carbonilo (C=O)

(Tomado de Redlich, 2003)

#### 4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, se requiere solucionar problemas medioambientales relacionados con el desarrollo sostenible que implican un menor consumo de energía, reduciendo el agotamiento de hidrocarburos y salvaguardando el medio ambiente sin perjuicio del desarrollo tecnológico y económico que exige nuestra sociedad (Alonso, Bond, & Dumesic, 2010). Mediante el aprovechamiento de la biomasa se puede obtener energía renovable a partir de la materia orgánica producida por la industria agrícola de Colombia y el mundo; la obtención de esta energía requiere un proceso biológico o mecánico de la biomasa para transformarla en plataformas moleculares para la síntesis de biocompuestos (Alonso et al., 2010), siendo el furfural (FFR) una de estas moléculas derivadas de la biomasa con numerosas aplicaciones y mayor potencial para la síntesis de biocombustibles y productos químicos renovables (Buckshee, Deka, Padmaja, Dadhwal, & Bhatla, 1998). En este sentido, el uso de metodologías en síntesis química ha permitido la obtención de moléculas de alto valor agregado como el furfural dietil acetal (FDEA), alcohol furfurílico (FOL), el 2-metilfurano (2-MF) y otros derivados del furfural; siendo estos compuestos de gran importancia para la industria como intermediarios y aditivos, además pueden ser utilizados como biocombustibles para la producción de energía y de esta manera minimizar la contaminación ambiental que se deriva por el uso de hidrocarburos. De acuerdo con lo anterior surge la siguiente pregunta de investigación:

¿Puede llevarse a cabo la funcionalización de derivados de la biomasa como el furfural (FFR), empleando catalizadores a base de metales biodisponibles como el hierro (Fe) y alcoholes primarios que funjan como fuente de hidrógeno y disolventes en la reacción para la obtención de productos de alto valor agregado?

## 5. OBJETIVOS

### General

Estudiar la reactividad del derivado de la biomasa *furfural* (FFR) frente a una sal inorgánica de hierro ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), evaluando su actividad catalítica en un proceso de acetalización e hidrogenación por transferencia para la formación de *furfural dietil acetal* (FDEA), empleando alcoholes primarios como fuente de hidrógeno y disolvente en la reacción.

### Específicos

- Estudiar las condiciones óptimas de reacción (tiempo, temperatura, disolvente, cantidad de sustratos y catalizador) para llevar a cabo la acetalización de *furfural* (FFR) empleando etanol como reactivo y disolvente en la reacción.
- Ensayar la actividad de una sal inorgánica de hierro (II) como precursor catalítico para la formación selectiva de *furfural dietil acetal* (FDEA) y otros posibles derivados del proceso.
- Caracterizar mediante diferentes técnicas espectroscópicas el sustrato orgánico *furfural* (FFR) así como los intermediarios y productos obtenidos de la reacción catalítica entre FFR y el complejo de hierro (II) en presencia de etanol.



## 6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 6.1. Materiales y reactivos:

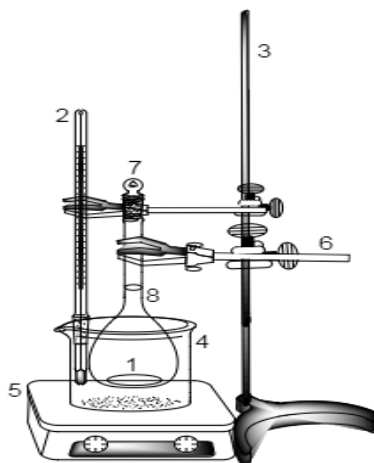
El FFR, los alcoholes primarios y las sales inorgánicas empleadas en este trabajo ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), fueron provistos por Merck y fueron almacenados dentro de un desecador para su uso. Disolventes como alcoholes (metanol, etanol e isopropanol) fueron secados utilizando malla molecular y fueron almacenados en refrigerador. Los alcoholes, hexanos y THF (J. T. Baker) fueron adquiridos en grado reactivo. Los disolventes deuterados para los ensayos de RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) fueron provistos por *Aldrich* y *Cambridge Isotope Laboratories*. Estos fueron almacenados sobre malla molecular de 4Å al menos durante 24 h para su completa sequedad antes de su uso. La alúmina neutra, sílice y celita empleadas para la purificación y filtración de sustancias, fueron secadas previamente a 200 °C y a vacío por 48 h. Las reacciones de catálisis fueron realizadas en reactores y matraces de fondo redondo con tapón esmerilado. Los crudos de cada reacción fueron expuestos al aire, filtrados a través de celita y analizados mediante CG-EM. Las conversiones fueron determinadas con base en la integración de áreas en el correspondiente cromatograma.. Los tiempos de retención de los reactivos y productos fueron comparados contra los estándares puros de cada material. Las muestras fueron cargadas en tubos de RMN WILMAD- de pared delgada (0.33 mm) equipados con válvulas Young para su análisis por RMN.

## 6.2. Equipos y técnicas espectroscópicas:

Para la caracterización de los complejos y productos catalíticos se utilizaron las siguientes técnicas: *a)* RMN multinuclear: Las muestras fueron adquiridas a temperatura ambiente en un equipo Varian Unity de 300 MHz. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ : partes por millón) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  fueron reportados con base a la resonancia de protón del residuo prótico de los disolventes deuterados y las señales de carbono de cada disolvente respectivamente. Las muestras fueron cargadas en tubos de RMN WILMAD- de pared delgada (0.33 mm) equipados con válvulas Young para su análisis por RMN. Las constantes de acoplamiento (valores de  $J$ ) están dadas en Hz. *b)* CG-EM: Se empleó un equipo Agilent Technologies G3171A equipado con una columna capilar de diámetro pequeño (30 m \* 25  $\mu\text{m}$ ) que consta de una fase estacionaria de fenilmetilsilicona 5 % y flujo de helio (99.999 %) de 50 mL/min. *c)* Los espectros de IR fueron obtenidos en el equipo FT-IR Perkin Elmer 1600 o Perkin Elmer 400 serie 1600.

## 6.3. Primera etapa: estudios catalíticos

Las reacciones de acetalización se llevaron a cabo en un balón de fondo redondo con tapa esmerilada provisto de agitación magnética. El tapón esmerilado fue cuidadosamente engrasado evitando el contacto con la mezcla de reacción, con el fin de sellar el sistema y evitar la salida de disolvente por evaporación de la muestra. La temperatura se reguló mediante un baño de aceite termostatado, como se muestra en la **figura 10**.



**Figura 11:** Esquema utilizado para las reacciones de acetalización. (1) agitador magnético; (2) termómetro; (3) soporte metálico; (4) vaso con baño de aceite; (5) agitador magnético con plancha de calentamiento; (6) pinza metálica; (7) tapón de vidrio; (8) balón fondo redondo esmerilado de 100 mL.

#### **6.4. Segunda etapa: acetalización catalítica de FFR**

Todas las reacciones se realizaron bajo campana de extracción empleando matraces de fondo redondo de 100 mL con tapón y provistos de agitación ( $T$  de reacción  $<150$  °C). Se realizó una reacción exploratoria para evaluar la conversión de FFR en presencia de etanol. La mezcla de reacción consistió en 234.2 mg de furfural (2.43 mmol) como reactivo principal, sal de hierro  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  como precursor catalítico al 2 %mol (0.0486 mmol), (9.66 mg) y 4 mL de etanol (3.15 g, 68 mmol) como disolvente y donador de hidrogeno. La mezcla resultante fue sometida a agitación vigorosa durante un tiempo determinado, hasta evidenciar cambios de color. Finalizado el tiempo de reacción, el matraz fue abierto y la mezcla de reacción expuesta al aire antes de su tratamiento.

Se obtuvo una disolución color naranja la cual fue filtrada sobre celita y analizadas por CG-EM. Todos los productos e intermediarios en fase líquida fueron caracterizados por IR, después de utilizar columna cromatográfica para su purificación, siguiendo la metodología reportada por Castellanos *et al.* (2017), empleando mezcla de n-Hexanos/THF como eluyente y una columna de sílica-gel. Esta misma metodología fue adaptada para el uso de las sales de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , empleando 2 %mol de precursor catalítico (0.0486 mmol), 234.2 mg de furfural (2.43 mmol) y 4 mL de etanol (3.15 g, 68 mmol) como disolvente y donador de hidrógeno.

### **6.5. Tercera etapa: Optimización de las condiciones de reacción para la acetalización de FFR**

Se realizaron diferentes reacciones modificando el tiempo, temperatura, precursor catalítico, tipo de alcohol y proporción de FFR/ROH. A continuación se presentan las condiciones de reacción empleadas para cada experimento.

**Efecto del tiempo.** En una serie de matraces equipados con tapón esmerilado de 100 mL provistos de agitación magnética y en corridas separadas, se adicionaron las siguientes cantidades: FFR (0.023 g, 2.43 mmol, 100 equiv.),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.0023 g, 0.01 mmol, 1 equiv.) y EtOH (68 mmol,  $2.7 \cdot 10^4$  equiv, 4 mL). Los matraces se calentaron a 100 °C por periodos de 0 h, 12 h, 24 h, 36 h y 48 h. Transcurrido este tiempo se detuvo el calentamiento y la mezcla de reacción se expuso al aire. El crudo de reacción fue filtrado a través de celita y el filtrado fue analizado mediante CG-EM. La conversión de FFR se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

**Efecto de la temperatura.** En una serie de matraces equipados con tapón esmerilado de 100 mL provistos de agitación magnética y en corridas separadas, se adicionaron las siguientes

cantidades: FFR (0.023 g, 2.43 mmol, 100 equiv.),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.0023 g, 0.01 mmol, 1 equiv.) y EtOH (68 mmol,  $2.7 \cdot 10^4$  equiv, 4 mL). Los matraces se calentaron a 60 °C, 80 °C, 100 °C y 120 °C por un periodo de 24 h. Transcurrido este tiempo se detuvo el calentamiento y la mezcla de reacción se expuso al aire. El crudo de reacción fue filtrado a través de celita y el filtrado fue analizado mediante CG-EM. La conversión de FFR se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

**Ensayos catalíticos empleando diferentes alcoholes primarios y secundarios.** En una serie de matraces equipados con tapón esmerilado de 100 mL provistos de agitación magnética y en corridas separadas, se adicionaron las siguientes cantidades: FFR (0.096 mg, 1.03 mmol, 100 equiv.),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.0023 g, 0.01 mmol, 1 equiv.), EtOH (68 mmol,  $6.8 \cdot 10^4$  equiv, 4 mL), iPrOH (52 mmol,  $2.7 \cdot 10^4$  equiv, 4 mL) y MetOH (98 mmol,  $9.8 \cdot 10^4$  equiv, 4 mL). Las reacciones se calentaron a 100 °C, durante 24 horas, empleando 4 mL de alcohol. Transcurrido este tiempo se detuvo el calentamiento y la mezcla de reacción se expuso al aire. El crudo de reacción fue filtrado a través de celita y el filtrado fue analizado mediante CG-EM. La conversión de FFR se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

**Alcance de la reacción de acetalización con otros derivados de la biomasa.** Se empleó 1 %mol de precursor catalítico, 1.68 mmoles de derivado de biomasa (ALV y 5-HMF), 50.4 mmol de etanol a 100 °C. Las conversiones y selectividades fueron determinadas por GC-MS.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de la reactividad del derivado de la biomasa *furfural* (FFR), frente a una sal inorgánica de hierro de tipo  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y etanol como fuente de hidrógeno y disolvente en la reacción, variando una serie de condiciones de reacción como el tiempo, la temperatura, el precursor catalítico y las proporciones de los reactivos, con el fin de lograr la obtención selectiva de biocompuestos de alto valor agregado. Por último, se estudia la reactividad del sistema en procesos de acetalización empleando diversos alcoholes como metanol, isopropanol e isobutanol.

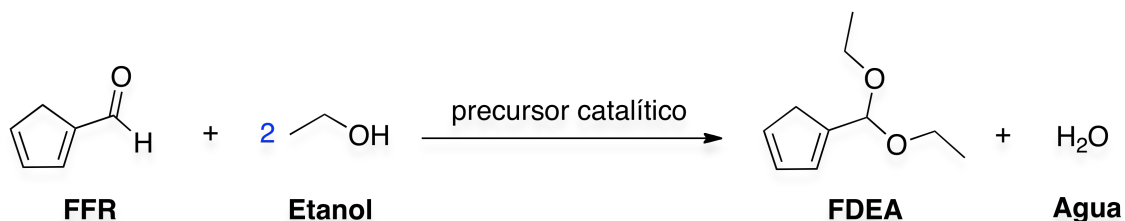
### 7.1. Transformación catalítica de furfural (FFR) con etanol, en presencia de catalizadores homogéneos

Se llevó a cabo una serie de experimentos para la acetalización de FFR con etanol empleando diversas sales inorgánicas. Una serie de cloruros metálicos de Fe, Ni y Co fueron empleados como precursores catalíticos de la reacción a 60 °C durante 24 h. Todas las sales presentaron un pH ácido con valor de  $\sim 4$  debido a la hidrólisis de los iones  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  (Atkins, *et al.*, 2010). En la **Tabla 1** se presentan los resultados obtenidos con cada precursor catalítico. En todas las reacciones se utilizó el etanol como reactivo y disolvente en la reacción, por lo que se empleó un exceso del mismo, en comparación con el FFR (1:30). En la **entrada 1** de la **tabla 1**, se evidencia que en ausencia de precursor catalítico la reacción no procede. La nula conversión de FFR hacia FDEA se determinó mediante CG-EM (**Figura A1**, ver anexos).

Las tres sales metálicas presentan una alta selectividad hacia la acetalización del FFR en presencia de etanol, permitiendo la formación de FDEA como único producto de reacción

(entradas 2 – 4). La conversión de FFR depende del catalizador utilizado, presentando el siguiente orden de reactividad  $Fe > Ni > Co$ ; este comportamiento puede estar relacionado con la velocidad de oxidación de cada metal en medio ácido, siendo esta la principal diferencia evidenciada en cada una de las reacciones (Li, Yu, Shen & Gao, 2004). Por ejemplo, los precursores catalíticos de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  y  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  producen disoluciones oscuras al inicio de la reacción, y la mezcla evoluciona hacia la formación de un precipitado negro insoluble. Por otra parte, la sal de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  permanece como una disolución naranja, incluso varias horas después del calentamiento. Debido a que los acetales presentan una coloración amarilla, estos resultados muestran que el precursor catalítico  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  es el más estable y lo anterior favorece la mayor formación del FDEA al final de la reacción (Figura A4, ver anexos). Teixeira et al. (2018) presentan resultados similares al emplear catalizadores homogéneos usando principalmente  $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ , en cuyo caso la conversión de FFR fue del 30%. La sal de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  y su estabilidad en disolución, permitieron su selección como precursor catalítico en los siguientes experimentos, con el fin de estudiar las condiciones óptimas para la formación selectiva de FDEA. A partir de FFR.

**Tabla 1.** Acetalización de FFR con etanol catalizada por sales inorgánicas <sup>a</sup>



Entrada	Precursor Catalítico	Concentración (mol %)	Tiempo de reacción (h)	Conversión de FFR (%) <sup>b</sup>	Rendimiento de FDEA (%) <sup>b</sup>
---------	----------------------	-----------------------	------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

1	Ninguno	0	24	0	0
2	FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	2	24	52	>99
3	CoCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	2	24	35	>99
4	NiCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	2	24	39	>99

<sup>a</sup> Los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados reflejan el promedio de los valores obtenidos para cada reacción. *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal, precursor catalítico al 2% mol y 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 24 h a 60 °C y 0.7 atm. <sup>b</sup> La conversión de FFR y el rendimiento de FDEA se determinaron mediante GC-MS.

## 7.2. Reacciones de optimización a nivel catalítico

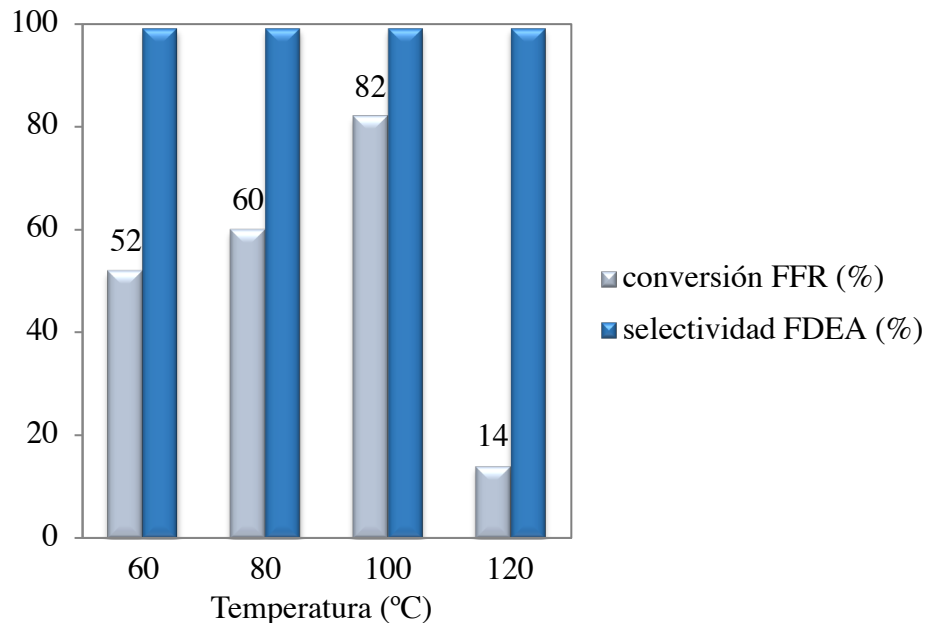
A continuación se presentarán los resultados de optimización de la acetalización catalítica de FFR, empleando etanol como reactivo y disolvente. Previamente se informó la producción selectiva de FDEA utilizando la sal inorgánica FeCl<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O como precursor catalítico del proceso, el cual presenta una importante conversión de FFR en relación con sales análogas de Co y Ni. Teniendo en cuenta la actividad excepcional que presenta dicho precursor, a temperaturas moderadas de reacción (60 °C) y presión atmosférica, se decidió explorar el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción, el efecto de la proporción de catalizador, el uso de otros alcoholes de cadena corta, con el fin de lograr un sistema de reacción altamente eficiente para la formación de un producto de valor agregado como es el FDEA.

### 7.2.1. Efecto de la temperatura en la reacción de acetalización



Se ensayaron diferentes condiciones para la reacción entre FFR y etanol, empleando una cantidad catalítica de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2 %mol) como se observa en la **figura 11**, logrando un importante resultado en todos los casos y es la selectividad hacia la formación de FDEA. Un aumento en la temperatura de reacción, pasando de 60 °C a 80 °C, genera un aumento en el rendimiento de formación del FDEA, desde el 52 al 60 %. Este comportamiento es relevante, dado que es conocido que la activación del etanol en procesos de hidrogenación y la formación termodinámica de intermediarios catalíticos de complejos de metales de la primera serie de transición, puede llevarse a cabo a partir de los 80 °C (Castellanos *et al*, 2017)

Como se observa en la **figura 12**, se alcanza un aumento importante en el rendimiento en la formación de FDEA a los 100 °C durante 24 horas de reacción (82%), sin embargo, cuando aumenta la temperatura a 120 °C, la formación de FDEA sufre un decrecimiento importante (14 %). Lo anterior se produce como consecuencia del aumento de la presión de vapor del etanol, y por tanto, de la dificultad de mantener al etanol en el seno de la reacción. El sistema experimental utilizado no soporta dicha temperatura, razón por la cual se optó por no trabajar con temperaturas superiores.



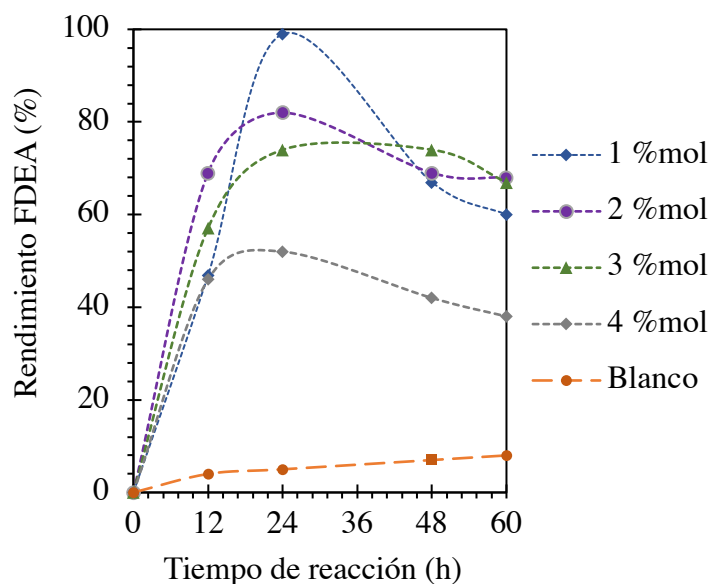
**Figura 12.** Efecto de la temperatura en el proceso de acetalización de FFR

### 7.2.2. Influencia del tiempo en la reacción de acetalización

Con el fin de investigar la velocidad y selectividad en la formación del FDEA, se realizó un monitoreo simple del tiempo de reacción útil para este propósito (**Figura 13**). Para este estudio, se emplearon proporciones de precursor catalítico del 1 al 4 %mol, y se realizó un monitoreo de la reacción desde 0 h hasta 60 h. A nivel general, se observa que un tiempo de reacción menor o igual a 12 horas, el rendimiento de FDEA es inferior al 70%, obteniéndose el mejor resultado empleando 1 % mol de  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En todos los casos, se identifica que, cantidades superiores al 2 %mol, provocan un decremento en la reactividad y por tanto los rendimientos de FDEA son inferiores al 55%. Esto se puede explicar, debido a la descomposición de la sal en el medio de reacción, probablemente por la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , cuando se incrementa su proporción; lo anterior fue evidenciado mediante la formación de un precipitado negro insoluble a partir de las 12 h de reacción, a 100 °C.

Cuando se utiliza 1 % mol de precursor catalítico durante 24 horas a 100 °C, se observa la conversión cuantitativa de FFR (>99 %) y la obtención de FDEA como el único producto de la reacción (**Figura 12**). Los largos periodos de inducción de la reacción (48 o 60 h) reflejan una disminución en el rendimiento del FDEA, lo cual pueden atribuirse a la inestabilidad del precursor catalítico y por tanto de intermediarios necesarios para llevar a cabo la catálisis.

Vale la pena resaltar que en ausencia del precursor catalítico, se observó un bajo rendimiento de FDEA (8 %), al transcurrir 60 h de reacción, por lo que se hace necesario el uso de precursor catalítico para asegurar la completa conversión del derivado de la biomasa FFR, en un producto de mayor valor agregado como el FDEA (Maireles, Mariscal, Ojeda & López, 2016).

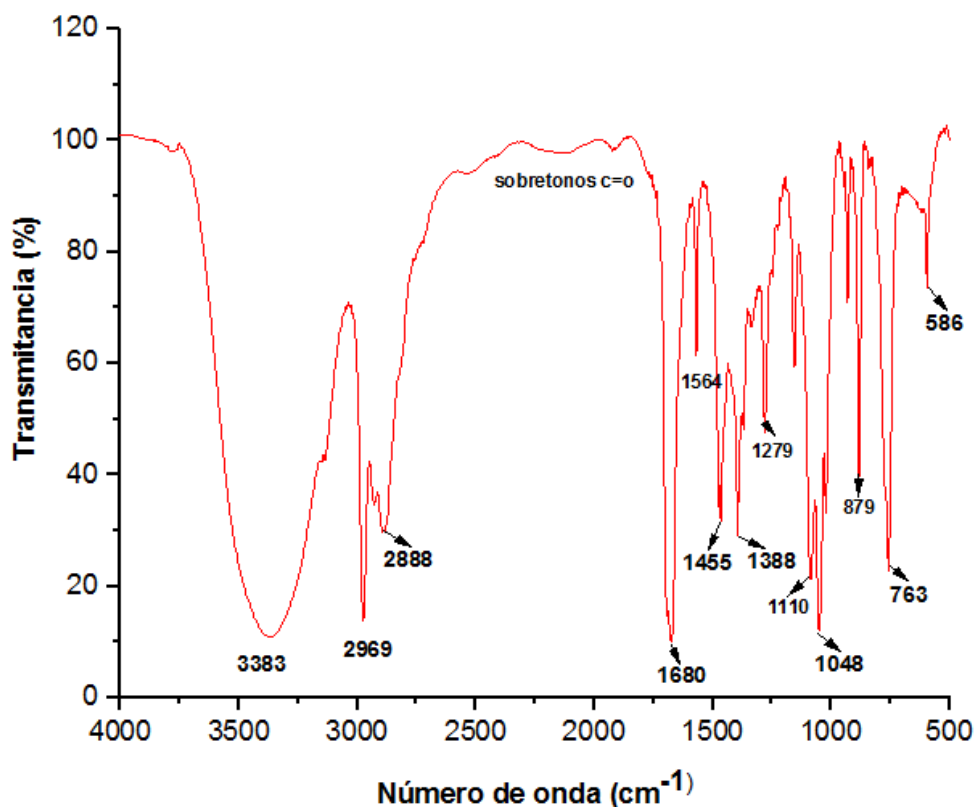


**Figura 13.** Efecto del tiempo de reacción en el proceso de acetalización de FFR

El resultado de la reacción a 24 h, empleando 1 %mol de precursor catalítico, fue analizado mediante espectroscopía de infrarrojo (IR). Las bandas encontradas para el FDEA se

presentan en la **figura 14**, en el espectro se puede identificar una banda característica a  $3383\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la frecuencia vibracional del grupo O-H en el etanol, empleado como disolvente y reactivo en la acetalización. Se identifican bandas características del estiramiento C-H, una alrededor de  $2969\text{ cm}^{-1}$  y otra en  $2888\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a los grupos etilo presentes en el etanol y en el FDEA; se observa una banda fuerte y aguda a  $1680\text{ cm}^{-1}$  y unas bandas de flexión fuera del plano (C-H) a  $879\text{ cm}^{-1}$  que indican la mono sustitución del anillo furanico y dos bandas con una mayor absorción en  $1048\text{ cm}^{-1}$  y  $1110\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas al grupo C-O-C y C-O en el acetal FDEA, de acuerdo a lo informado en la literatura para este tipo de compuestos orgánicos (Hetrick, Lichtenberger & Amiridis, 2008).

Finalmente, se observan las bandas que se sitúan en la región entre  $1455\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de deformación del C-H en el plano,  $[\delta(\text{C-H})]$ , características de compuestos que poseen heterociclicos, pero no siempre se identifican con certeza ya que puede presentarse de 2 a 6 bandas que normalmente son agudas y débiles; dentro de este rango se hace notable que en los cuatro espectros IR de las reacciones utilizando 4% mol, 3 %mol y 2 % mol (**figuras A8 – A10**, ver anexos), se presentan las señales entre  $1600\text{ y }1300\text{ cm}^{-1}$  asignadas al anillo heterociclo del furfuraldehído, presente en el FFR y FDEA, teniendo en cuenta que en dichas reacciones no se logra una completa conversión del FFR. Las bandas en la región  $2000\text{-}1667\text{ cm}^{-1}$  son (sobretonos). Por otra parte, en la **Figura A11**, se presenta el espectro de IR para el FFR, en el que se pueden observar las bandas asociadas al grupo carbonilo del aldehído ( $1666\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 14.** Espectro IR para la reacción de formación de FDEA (condiciones de reacción: 2.43 mmol de FFR, 4 mL de etanol (68 mmol) 24 h, 100 °C, 1 %mol de FeCl<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O)

Como se muestra en la **figura 13** y **figura 14**, el producto FDEA fue obtenido como el producto principal de la reacción de acetalización al emplear 1 %mol de precursor catalítico de Fe(II).

La mezcla de la reacción entre FFR y etanol, utilizando 1 %mol de FeCl<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O, 100 °C y 24 h fue analizada mediante RMN de <sup>1</sup>H, empleando CDCl<sub>3</sub> como disolvente deuterado. Desafortunadamente, dado que la mezcla de reacción fue sometida al análisis empleando un exceso de etanol, solo se observaron las señales características del disolvente, razón por la

cual no fue posible identificar la resonancia de los protones de la molécula de FDEA, el cual fue obtenido como único producto en la reacción.

La reacción entre FFR y etanol a 100 °C en ausencia de precursor catalítico  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , procede con un bajo rendimiento de FDEA (8%). La mezcla de reacción al final del calentamiento (60 h), fue monitoreada por RMN de  $^1\text{H}$  (**figura A12**, ver anexos), utilizando cloroformo deuterado como disolvente. El espectro de  $^1\text{H}$  únicamente muestra la señal asignada al carbonilo (C=O) del aldehído en el FFR ( $\delta$ : 9.56). Señales en la región de 6.8 - 8.0 ppm se asignaron a los protones del anillo furanil en la materia prima y las señales características de los protones en el etanol, aparecen representadas como un triplete en 1.02 ppm, un cuádruplete en 3.57 ppm y un singulete en 3.65 ppm. El espectro de  $^1\text{H}$  no presenta señales características correspondientes a los protones del FDEA.

### 7.2.3. Efecto de la cantidad de precursor catalítico ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Tomando como referencia la eficiencia catalítica del Fe(II), empleando una proporción de 1 %mol de la sal inorgánica, se decidió explorar la influencia de cantidades menores del precursor catalítico en el medio de reacción, los resultados se presentan en la **Tabla 3**. Cuando se utiliza 0.2 % mol de la sal durante 24 horas a 100 °C, la conversión de FFR decae considerablemente, hasta un 14 % (**entrada 1, Tabla 3**). Los reportes existentes del uso de la sal de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en reacciones de acetalización, muestran que, se necesitan cantidades estequiométricas del reactivo para lograr una conversión máxima del 76% de la materia prima (Samira *et al.*, 2017), lo anterior, debido a la baja actividad del Fe(III) en este tipo de procesos. Reacciones similares empleando sales cloradas de Fe(II), no han sido reportadas en la literatura.

Una proporción de 0.5 %mol de precursor catalítico fue ensayada en el proceso y se observa un aumento en la conversión de FFR hacia la formación de FDEA del 14 al 52% (**entrada 2**), sin embargo, el rendimiento de FDEA no logra ser cuantitativo como se obtuvo al emplear 1 %mol de la sal inorgánica, por tanto esta última proporción de catalizador fue elegida para evaluar el alcance de la reacción con otros alcoholes primarios y secundarios y derivados de biomasa, como se observa en las siguiente sección.

**Tabla 3.** Acetalización de FFR con etanol empleando diferentes proporciones de precursor catalítico <sup>a</sup>

Entrada	Precursor Catalítico	Concentración (mol %)	Tiempo de reacción (h)	Conversión de FFR (%) <sup>b</sup>	Selectividad de FDEA (%) <sup>b</sup>
1		0.2	24	14	>99
2	FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	0.5	24	52	>99
3		1	24	100	>99

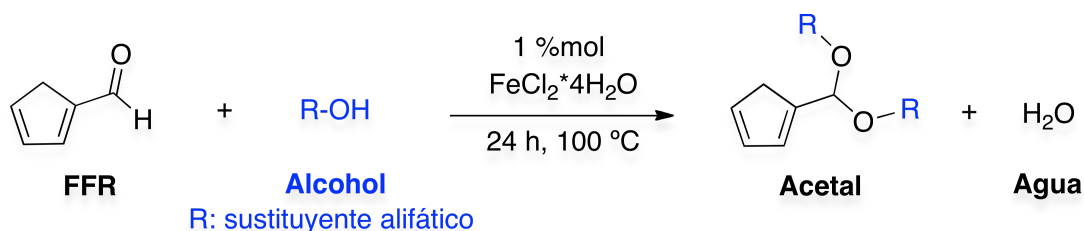
<sup>a</sup> Los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados reflejan el promedio de los valores obtenidos para cada reacción. *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal, 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 24 h a 100 °C y 0.7 atm. <sup>b</sup> La conversión de FFR y la selectividad de FDEA se determinaron mediante GC-MS.

#### 7.2.4. Reacción de acetalización empleando diferentes alcoholes

De manera inicial, se exploró la actividad de alcoholes primarios y secundarios como donadores de hidrógeno para la reducción de aldehídos como se presenta en la **Tabla 4**. Para

la reacción de partida se decidió fijar las siguientes condiciones: 1 % mol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 24 horas de reacción, 100 °C y diversos alcoholes los cuales serán empleados como reactivo y disolvente en la reducción de FFR. Como se observa en la **Tabla 4**, el uso de metanol deriva en una baja conversión del sustrato FFR hacia la formación del acetal (27 %, entrada 1). La reacción utilizando etanol como fuente de hidrógeno y disolvente, presenta la mejor conversión y selectividad para la formación del producto de acetalización (>99 %). Al utilizar alcoholes secundarios como isopropanol o isobutanol, los cuales son frecuentemente empleados en este tipo de metodologías (Villaverde, 2015; Corma *et al.*, 2007; Maireles, *et al.*, 2016), se observa un decrecimiento en la formación del producto, empleando las mismas condiciones de reacción. También se observa que el isobutanol es más reactivo que el isopropanol en el proceso de acetalización (43 vs. 10 %). El monitoreo de cada reacción empleando CG-EM revela la formación del producto de acetalización correspondientes para cada alcohol. Se sabe que la oxidación de alcoholes primarios puede llevarse a cabo en ausencia de bases, sin embargo para el caso de alcoholes secundarios como isopropanol, la presencia de valores estequiométricos de bases regularmente facilita este proceso (Nagaraja *et al.*, 2011).

**Tabla 4.** Acetalización de FFR catalizado por hierro, empleando diferentes alcoholes <sup>a</sup>



Entrada	Alcohol	Conversión FFR (%) <sup>b</sup>	Selectividad Acetal (%)
---------	---------	---------------------------------	-------------------------



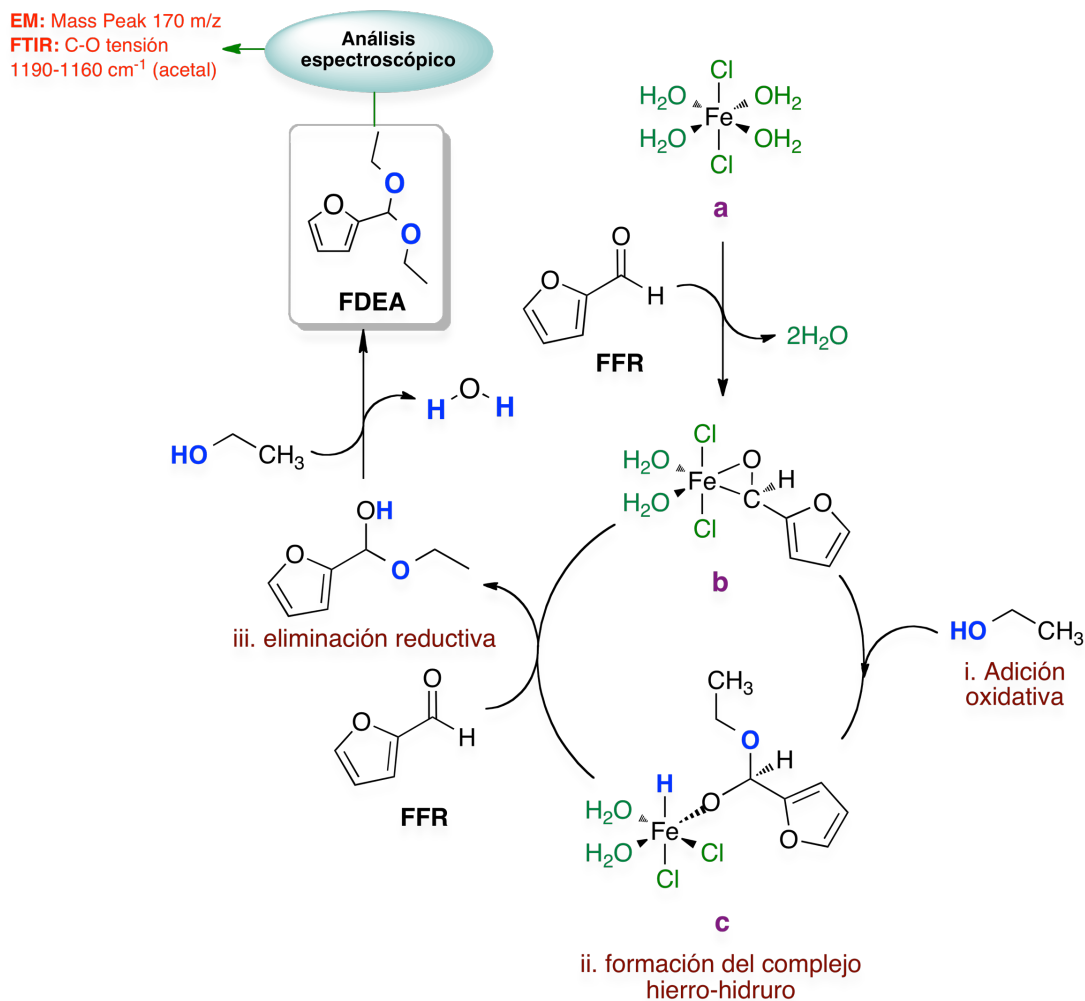
1	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ Metanol	27	>99
2	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ Etanol	100	>99
3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ Isopropanol	10	>99
4	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ Isobutanol	43	>99

<sup>a</sup> Los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados reflejan el promedio de los valores obtenidos para cada reacción. *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal, 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 1 %mol de precursor catalítico, 24 h a 100 °C y 0.7 atm. <sup>b</sup> La conversión de FFR y la selectividad de FDEA se determinaron mediante GC-MS.

### 7.2.5. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de FDEA

El estudio experimental realizado para evaluar la interacción entre el precursor catalítico del Fe(II) con compuestos carbonílicos como el FFR y la formación de FDEA, es consistente con al menos un modo de coordinación de FFR a centros metálicos en el que el grupo funcional carbonilo se coordina vía el átomo de oxígeno (coordinación  $\eta^1$ ), como se observó en el **figura 8** (sección de antecedentes). En este sentido, la coordinación  $\eta^1$  se verá favorecida cuando el fragmento metálico es un sistema  $d^8 \text{ML}_6$  y  $d^8 \text{ML}_4$ , en cuyo caso se destacan compuestos metálicos de hierro, osmio y rutenio (Cooke, 1969).

Con base en estos postulados, y la obtención selectiva de FDEA confirmada por CG-EM e IR, se propone el mecanismo de reacción de la **figura 15**. El precursor catalítico **a** se coordina al FFR, para dar el complejo  $\eta^1$  **b** que se forma al incrementar la temperatura de la reacción vía la secuencia que se informa en la **figura 15**. Este complejo experimenta la adición oxidativa de etanol mediante la incorporación del grupo etóxido al carbono del grupo carbonilo en el complejo **b**, de carácter electrofílico. Un hidruro es transferido al complejo de hierro **b** para dar el intermediario **c**. Posteriormente, la inserción de un hidruro en el oxígeno que hace parte del enlace  $\eta^1$  (Fe-O) favorece la eliminación reductiva de *etoxi(furan-2-il)metanol*, el cual, mediante una reacción de condensación con etanol, produce el acetal FDEA. Una nueva molécula de FFR ingresa al ciclo catalítico para regenerar el complejo activo de hierro **b**.



**Figura 15.** Mecanismo de reacción propuesto para la acetalización de FFR en presencia de Fe(II)

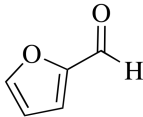
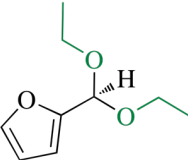
### 7.2.6. Alcance de la reacción de acetalización con otros derivados de la biomasa

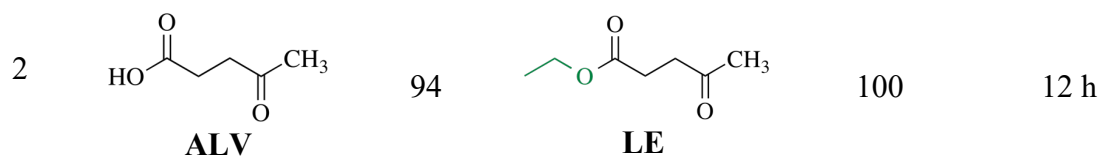
Finalmente, se evaluó el alcance de la reacción de acetalización empleando el ácido levulínico (ALV), otro derivado de la biomasa (también conocido como ácido 4-oxopentanoico o ácido  $\gamma$ -cetovalérico), se obtiene de la biomasa lignocelulósica a partir de la degradación controlada de azúcares C<sub>6</sub> mediante ácidos. En la actualidad, el ALV es uno de

los bloques de construcción molecular más importantes, ya que ha sido reconocido como una plataforma versátil para la obtención de productos químicos derivados de biomasa y puede suplir de manera eficaz muchas de las propiedades de materiales procedentes del petróleo (Villaverde, 2015).

La esterificación de ALV para obtener levulinato de etilo (LE) es un tipo de reacción que se incluye dentro de conversión sustentable de biomasa, ya que el producto formado se utiliza ampliamente para la producción de biocombustibles, en química fina y como compuesto intermediario para la síntesis de disolventes (Corma, 2007). El empleo de las condiciones de reacción optimizadas para el sistema catalítico homogéneo muestra que al utilizar ALV en presencia de etanol, 1% mol de precursor catalítico de Fe (II) empleando el complejo  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 100 °C y 12 h de reacción, permiten la conversión cuantitativa de ALV en LE (**entrada 2**, Tabla 6). De acuerdo con lo anterior, el etanol mostró ser un excelente reactivo, que permite la obtención selectiva de FFR y LE, este último producto fue caracterizado mediante CG-EM, los resultados de espectrometría de masas se presentan en las **figuras A6** y **A7** (ver anexos).

**Tabla 6.** Acetalización de derivados de la biomasa usando etanol y  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Entrada	Derivado de Biomasa	Conv. FFR (%)	Producto	Selectividad FDEA (%)	Condiciones de reacción
1	 FFR	100	 FDEA	100	24 h




---

<sup>a</sup> Los experimentos se realizaron por triplicado y se presenta el promedio de los resultados obtenidos. Condiciones de reacción: 1 %mol de precursor catalítico, 1.68 mmoles de derivado de biomasa, 50.4 mmol de etanol a 100 °C. <sup>b</sup> las conversiones y selectividades fueron determinadas por GC-MS.

## 8. CONCLUSIONES

Se logró estudiar e identificar las condiciones de reacción óptimas que permiten la acetalización del derivado de la biomasa FFR, logrando la obtención del compuesto FDEA, con un rendimiento cuantitativo mediante catálisis homogénea.

A través de la metodología descrita fue posible la hidrogenación y condensación del derivado de la biomasa FFR empleando la sal inorgánica de hierro  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en cantidades catalíticas, utilizando etanol como fuente de hidrógeno y alcóxido para la formación del producto furfural FDEA.

La hidrogenación y condensación catalítica de FFR puede llevarse a cabo de manera exitosa cuando se emplea etanol como disolvente y fuente de hidrógeno, en presencia de sales cloradas de metales de transición, mediante la siguiente tendencia de reactividad  $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co}$ .

La presencia del hidrógenos alfa ( $\text{H}-\alpha$ ) en los alcoholes es un requisito necesario para que se lleve a cabo la hidrogenación y condensación con buenos rendimientos, como en el caso del etanol, metanol y butanol. Se observó que cuando se utilizan alcoholes secundarios como el isopropanol, la reacción se efectúa con rendimientos muy bajos, por efecto del impedimento estérico del alcohol secundario afectando la inserción del alcóxido en la estructura del furfural.

El empleo de un precursor catalítico a base de hierro,  $[\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (1 %mol) y el uso de etanol como reactivo y disolvente en la acetalización de FFR, deriva en un proceso catalítico económico que cumple con los principios de la química verde, los cuales se enfocan en el uso racional de reactivos y la generación mínima de residuos químicos (economía atómica).

El empleo de las condiciones de reacción optimizadas para el sistema catalítico homogéneo muestra que al utilizar ALV en presencia de etanol, 1% mol de precursor catalítico de Fe (II)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 100 °C y 12 h de reacción, permiten la conversión cuantitativa de ALV en LE. De acuerdo con lo anterior, el etanol mostró ser un excelente reactivo, que permite la obtención selectiva de FFR y LE.

## 9. RECOMENDACIONES

La metodología presentada podría extenderse en otros derivados de la biomasa como el hidroximetilfurfural (HMF) y ácido glutámico (AG), empleando donadores de bajo peso molecular como etanol y butanol, o bien, en una reacción tándem que permita en primera instancia la hidrogenación del derivado de la biomasa, seguida de la adición nucleofílica para formar acetales, como se observó para el FFR.

Con el objetivo de extender los resultados obtenidos del presente trabajo a otros derivados de la biomasa, y procurando la mejora del sistema empleado, se recomienda la adaptación de un sistema de reacción empleando técnicas schlenk, apropiadas para este tipo de reacciones, con el fin de tener un montaje que soporte mayores temperaturas y condiciones de reacción más drásticas que permitan el desarrollo de reacciones similares a las obtenidas en este trabajo pero en menor tiempo de reacción.



## 10. BIBLIOGRAFIA

Almudena. (26 de septiembre del 2017).la biomasa en Colombia el gran reto para generar energía sustentable. Recuperado de: <https://twenergy.com/co/a/la-biomasa-en-colombia-el-gran-reto-para-generar-energia-sustentable-1140>.

Aramendia. M.A., Bora. V., Jimenez, C., Marinas. J. M., Porras. A., Urbano. F.J. Liquid phase hydrogenation of citral over supported palladium. (1997) J. Catal., (172), 46-52.

Atkins, P., Shriver, D., Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F., Weller, M., Hagerman, M. Inorg. Chem. (2010) 223–226.

Audemar, M., Ciotonea, C., De Oliveira, K., Royer, S., Ungureanu, A., Dragoi, B., Dumitriu, E., Jérôme, F. ChemSusChem. 2015, 8, 1885-1891.

Biomass Research and Development Technical Energy Statistics; U. S. Department of Energy, Washington, DC. (2006). Recuperado de: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/publications.html>.

Briege, G., and Nestrick, J. T. Catalytic Transfer Hydrogenation. (1974) Chemical Reviews. 74, (5), 567-580

Case, C.P., Juan. H., J. Am. Chem. Soc., (2007), 129, 5816-5817.

Castellanos-Blanco, N. Y., Flores-Alamo, M., García, J. J. (2017). Nickel-catalyzed reduction of ketones with water and triethylsilane. Inorganica Chimica Acta. 466, 324–332.  
Cooke, M.; Green, M. J. Chem. Soc. A. (1969), 651.

Corma, A., S. Iborra, S., y Velty, A. (2007). Chemical router for the transformation of

biomass in to chemicals. Chem. Rev. (107), 2411-2435.

D. Scholz, C. Aellig and I. Hermans. (2014). Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural, ChemSusChem. (7), 268-275.

Da Silva, M. J., Teixeira, M. G. Mol. Catal. 461 (2018) 40–47.

Dutta, S., De, S., Saha, B. and Alam, M.I. (2012) Advances in Conversion of Hemicellulosic Biomass to Furfural and Upgrading to Biofuels. Catalysis Science and Technology, (2), 2025-2036. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1039/c2cy20235b>.

Enthaler, S., Hagemann, B., Erre, G., Junge, K. and Vellera, M. J. Chem. Asian, (2006), 1, 598-604.

Ecured. (25 de sep de 2016). furfural. disponible en: <https://www.ecured.cu/Furfural>.

Galego, N., Photopolymerization of 2-Furaldehyde. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977. 15 (4), 1027-1028

Hetrick, C.E., Lichtenberger, J., Amiridis, M. D. Appl. Catal. B Environ. 77 (2008) , 255-263.

Klass, D. L. (2004). In Encyclopedia of Energy. Cleveland, C. J., Ed.; Elsevier: London.

La guía. (26 de septiembre del 2016). Química: catalizadores. Recuperado de: <https://quimica.laguia2000.com/ecuaciones-quimicas/catalizadores>

Li, Y. Y., Yu, S. L., Shen, W. Y.; y Gao, J. X. (2004). Iron-, Cobalt-, and Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation and Asymmetric Hydrogenation of Ketones. *Am. Chem. Soc.* 136, 4031–4039.

Machado, G., Leon, S. and Santos F. (2016) Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resources*, 7, 115-129. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1039/c2cy20235b>.

Maireles, P., Mariscal, R., Ojeda, M. I., y López, M. (2016) "Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels", [\*Energy and Environmental Science\*](#), (9), 1144-1189.

Mark, D., Redlich, Michael F., Hierro ácido de Lewis [( Hierro ácido de [( η 5- do 5 H 5) Fe (CO) 2 ( THF)] + Las reacciones orgánicas catalizadas . *Aldrichimica. Acta.* (2003) vol 36, N° 1.

Mascal M., Nikitin E.B., (2008). Direct,high-yield conversion of cellulose into biofuel. *Angew. Chem*, (120), 8042-8044.

Merlo., (2010). Hidrogenacion selectiva de furfuraldehido en fase liquida empleando catalicadores metálicos y multimetalicos soportados. (Tesis Doctorado). Universidad Nacional de la plata, Facultad de ciencias exactas departamento de Química.

Meyer, N., Lough, A. J., Morris. R. H. (2009) *J. Chem. Eur.*, 15, 5605- 5610 <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema10QO.pdf>

Mindiola, D. J., Waterman, R., Jenkis, D. M., Hillhouse, G. L. *Inorg. Chim. Acta.* (2003), 345, 299-308.

Morrison, R.; Boyd, R. Organic Chemistry (1987). 5ta edición, Boston, Massachusetts, E. U. A. Addison-Wesley Iberoamericana, New York. 1061-1075.

Najaraja, B.M., Sivakumar, V., Shasikala, V., Padmasri. A.H., Sreedhar, B. A., (2003) Highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, Catal. Comm., (4), 287- 293.

Penkala, M., Szczubia, K., Kowalska, E. Transition metal compounds and complexes as catalysts in synthesis of acetals and ortho-esters: theoretical, mechanistic and practical aspects, 256 (2012) 2057–95.

Rao R.S., Baker, R.T.K., Vannice, M.A. (1999). Furfural hydrogenation over carbon-supported copper, Catal. Lett. (60), 51–57.

Revista Portafolio. (26 de septiembre del 2017). Colombia tiene potencial para producir energía con biomasa. Recuperado de: <http://www.portafolio.co/economia/infraestructura/colombia-tiene-potencial-para-producir-energia-con-biomasa-505377>

Rojas, H., Guerra, G. and Murcia, J. (2017). Obtención de alcohol furfurílico a partir de furfural sobre catalizadores de platino soportado. Scientia et Technica, (36), Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 1122-1701.

Rojas, H., Borda, G., Roasa, D., (2008). Hidrogenación de furfural sobre catalizadores ir/nb2o5. estudio cinético, Dyna. 155, 115-122.

Rubio Caballero J.M., (2014). Valoración de Biomasa mediante catálisis heterogénea: producción de biodiesel y furfural. (Tesis Doctorado). Universidad de Málaga, Facultad de ciencias departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía.

Thomas, B., Ramu, V. G., Gopinath, S., George, J., Kurian, M., Laurent. Catalytic acetalization of carbonyl compounds over cation ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ) exchanged montmorillonites and  $\text{Ce}^{3+}$ -exchanged zeolites, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 227–35.

Villaverde, M. (2015). Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa. (Tesis Doctorado). Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química.

Win, D.T. (2005) Furfural—Gold from Garbage. *AU Journal of Technology*, (8), 185-190.

Yan, K., Liao, J., Wu, X., Xie, X. (2013) *Adv. Mater. Lett.* 4, 702–707.

Yang, X., Xiang, X. and Chen, H. (2017). Efficient Synthesis of Furfuryl Alcohol and 2-Methylfuran from Furfural over Mineral-Derived Cu/ZnO. *Catalysts. Chem. Cat. Chem*, 9, 3023 – 3030

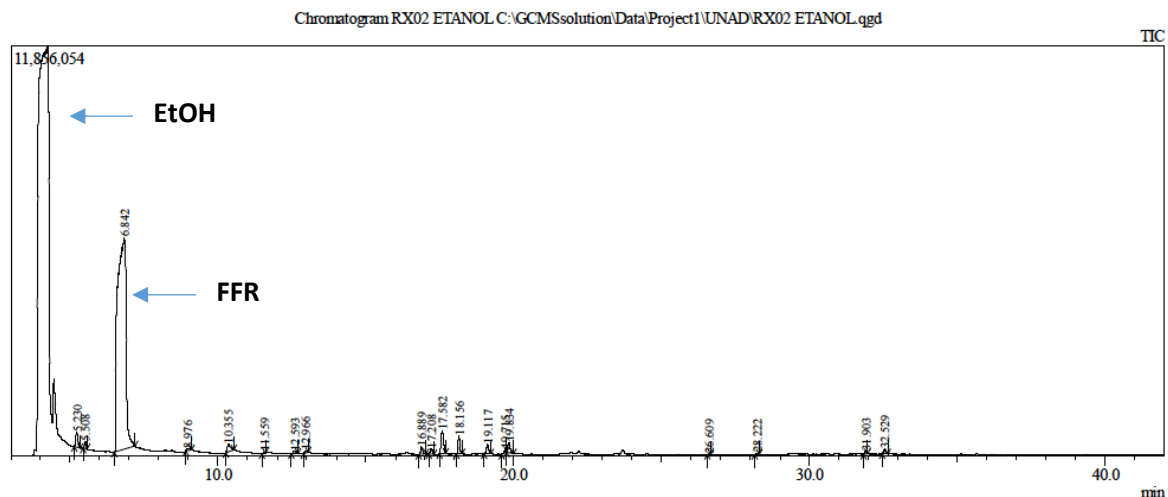
Yuan, Q., Zhang, D., van Haandel L., Ye, F., Xue, T., Hensen E., and Guan. Y. (2015). Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 406 58–64.

Zaher, S., Christ, L., Abd El Rahim, M., Kanj, A., Karamé, I. *Mol. Catal.* 438 (2017) 204–213

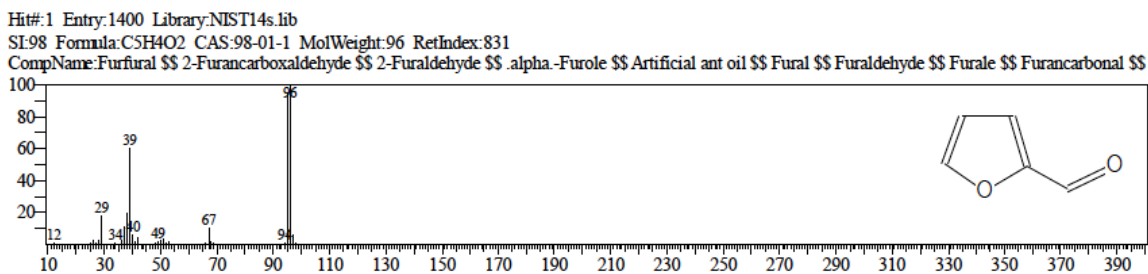
Zhang, J. and Chen, J. (2017). Selective Transfer Hydrogenation of Biomass-Based Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural over Hydrotalcite-Derived Copper Catalyst Using Methanol as a Hydrogen Donor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. (7), p. 5982.

Zheng, H., Zhua, Y., Teng, B., Li, Y. (2006). Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (246), 18–23.

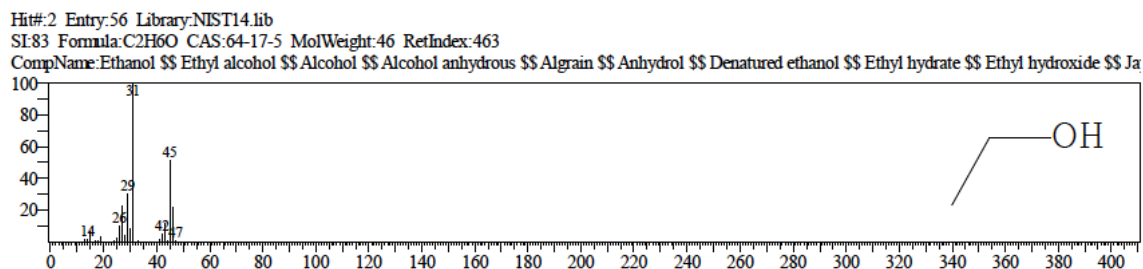
## 10. ANEXOS



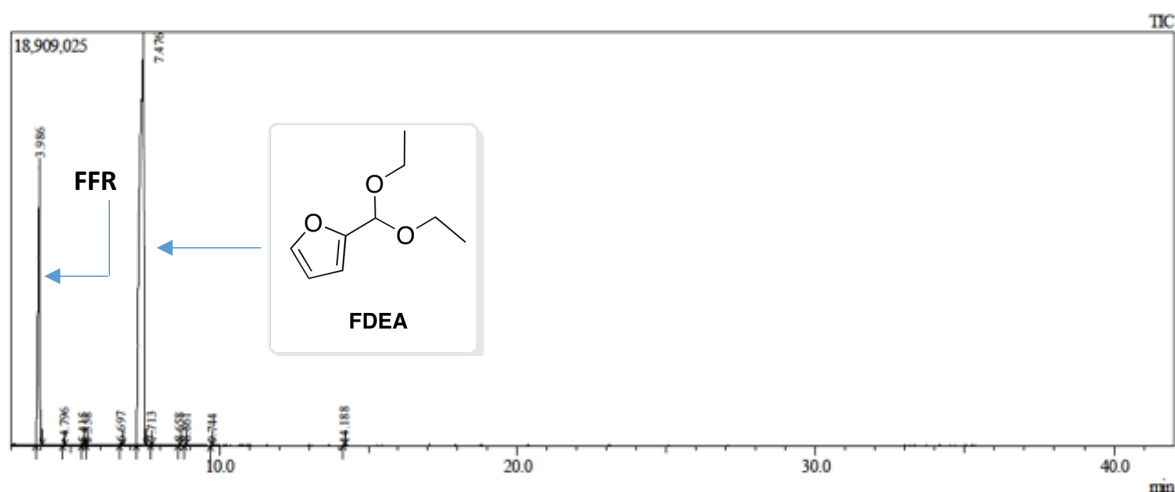
**Figura A1.** Cromatograma correspondiente al FFR, en etanol (blanco de reacción). Los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados reflejan el promedio de los valores obtenidos para cada reacción. *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal y 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 24 h a 60 °C y 0.7 atm.



**Figura A2.** Espectro de masas del FFR disuelto en etanol (blanco de reacción). *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal, 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 24 h a 60 °C y 0.7 atm.

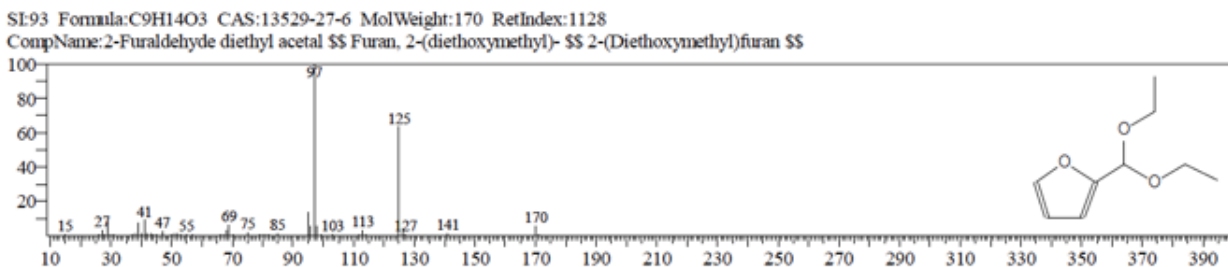


**Figura A3.** Espectro de masas del EtOH (blanco de reacción). *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal, 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 24 h a 60 °C y 0.7 atm.

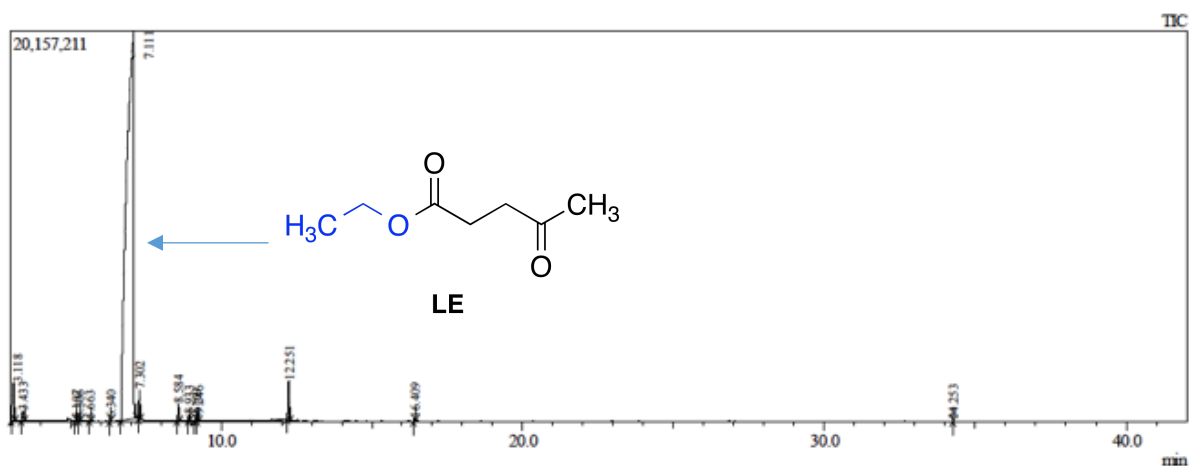


**Figura A4.** Cromatograma correspondiente a la acetalización de FFR, en etanol. Los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados reflejan el promedio de los valores obtenidos para cada reacción. *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  al 2% mol y 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 24 h a 60 °C y 0.7 atm.

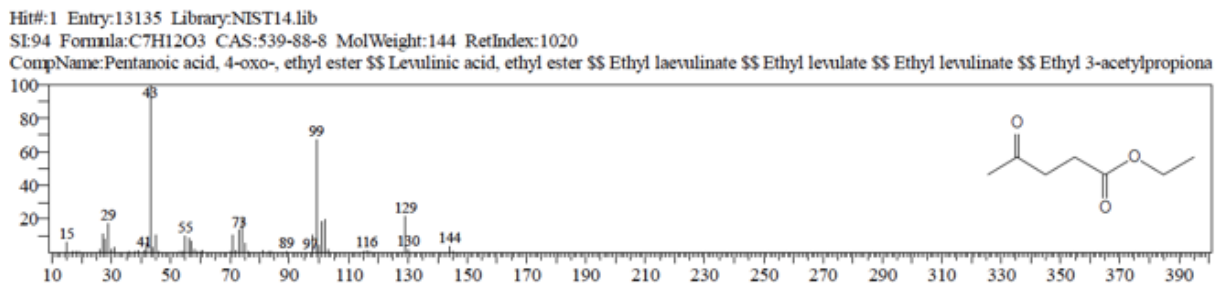




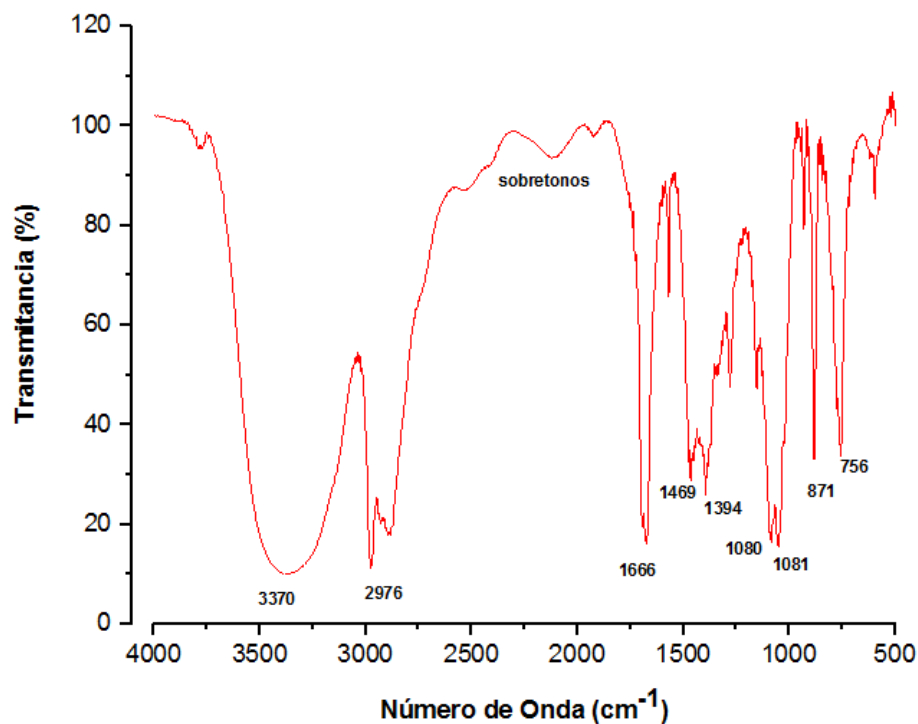
**Figura A5.** Espectro de masas del producto de acetalización de FFR con etanol. *Condiciones de reacción:* 2.43 mmol de FFR como reactivo principal,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  al 2% mol y 4 mL de etanol (68 mmol) como disolvente y reactivo, 24 h a 100 °C y 0.7 atm.



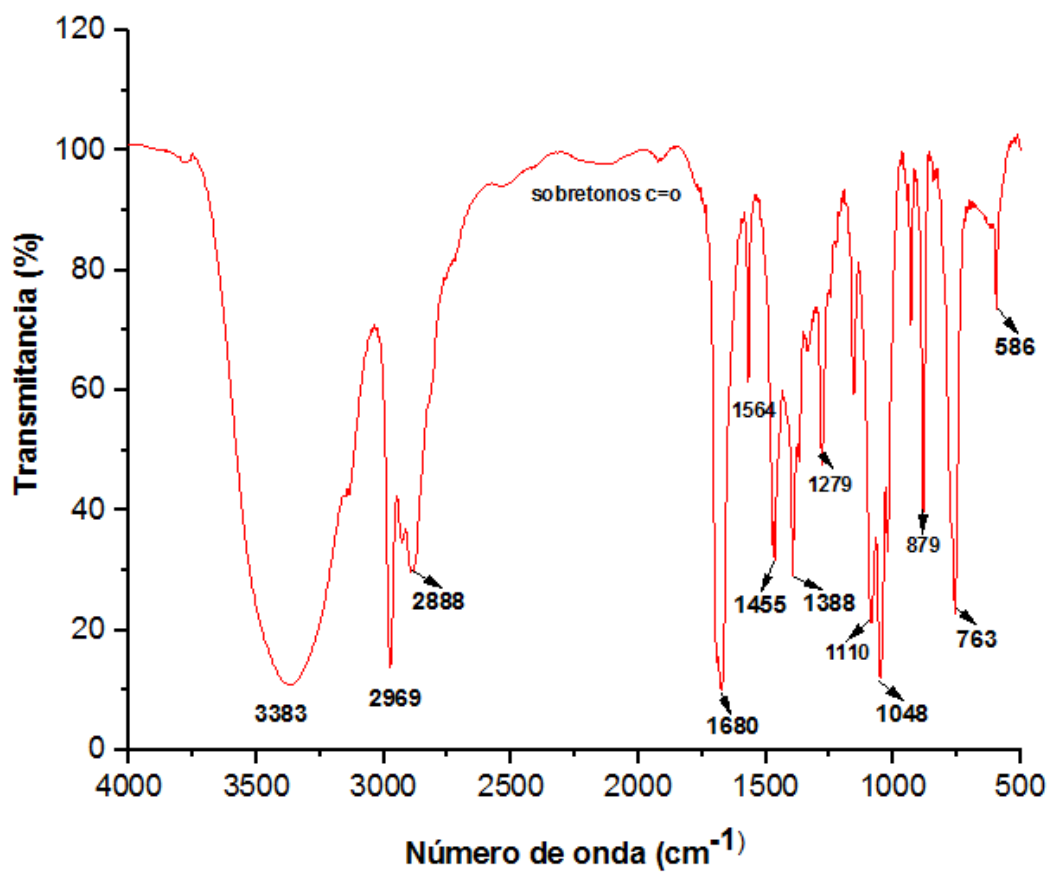
**Figura A6.** Cromatograma correspondiente al levulinato de etilo (LE), obtenido por esterificación de ALV. *Condiciones de reacción:*  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de catalizador, 1% mol, 1.68 mmoles de ALV, 50.4 mmol de etanol, 12 h y 100 °C.



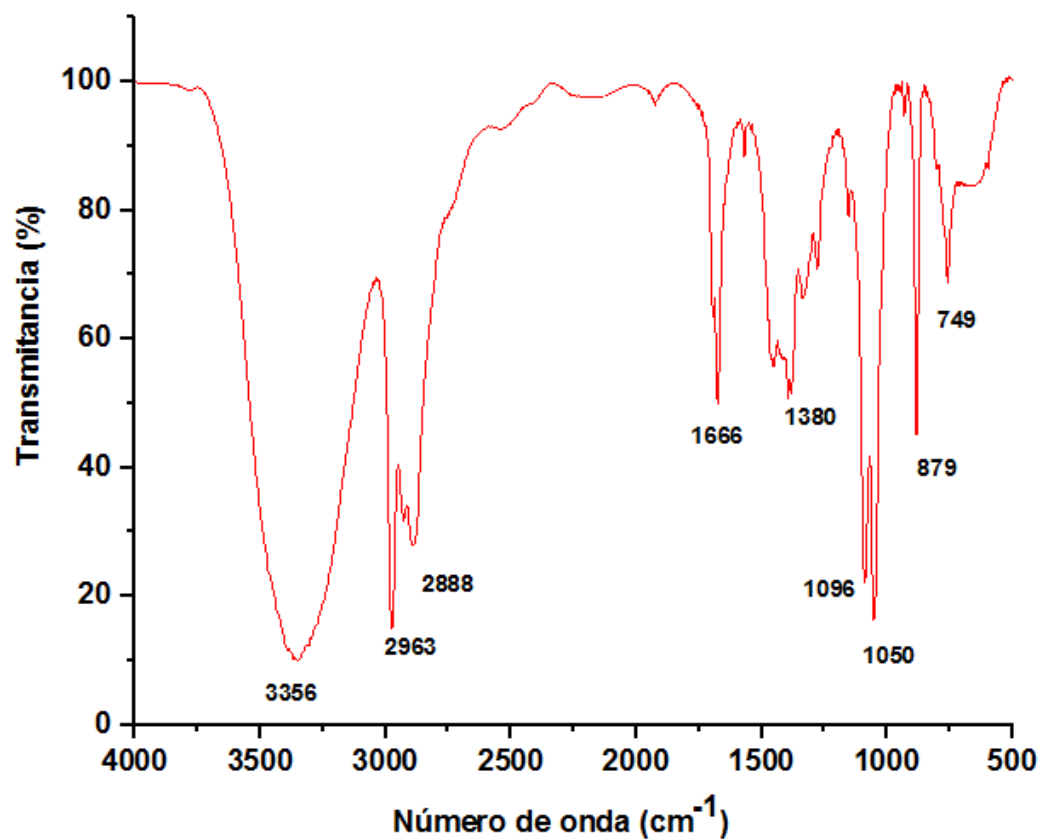
**Figura A7.** Espectro de masas del levulinato de etilo (LE) obtenido por esterificación de ALV en presencia de etanol. Condiciones de reacción:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de catalizador, 1% mol, 1.68 mmoles de ALV, 50.4 mmol de etanol, 12 h y 100 °C.



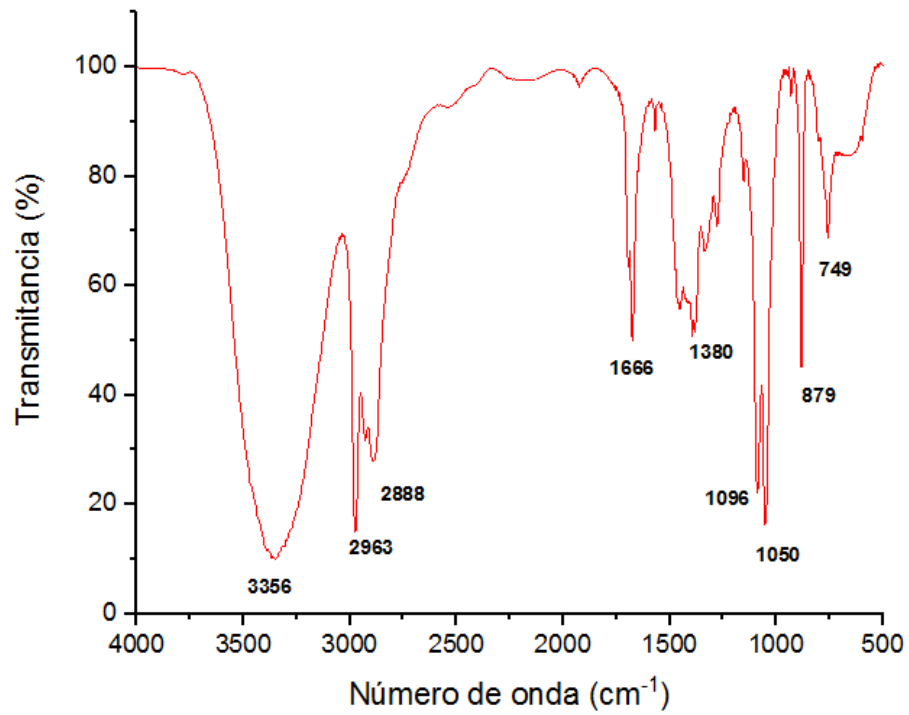
**Figura A8.** Espectro IR para la reacción de formación de FDEA (condiciones de reacción: 2.43 mmol de FFR, 4 mL de etanol (68 mmol) 24 h, 100 °C, 2 %mol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



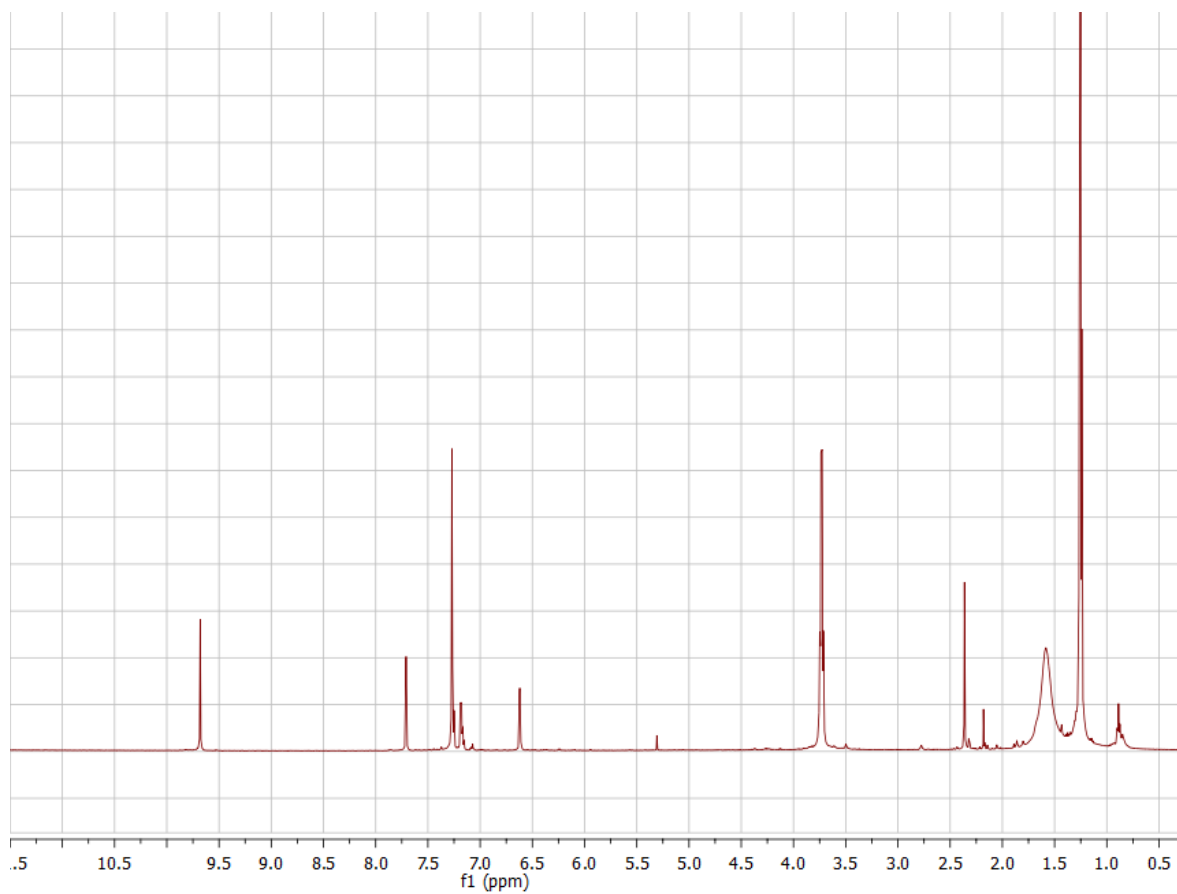
**Figura A9.** Espectro IR para la reacción de formación de FDEA (condiciones de reacción: 2.43 mmol de FFR, 4 mL de etanol (68 mmol) 24 h, 100 °C, 3 %mol de FeCl<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O)



**Figura A10.** Espectro IR para la reacción de formación de FDEA (condiciones de reacción: 2.43 mmol de FFR, 4 mL de etanol (68 mmol) 24 h, 100 °C, 4 %mol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



**Figura A11.** Espectro IR para del FFR en etanol (condiciones de reacción: 2.43 mmol de FFR, 4 mL de etanol, 24 h, 100 °C)



**Figura A12.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la reacción entre FFR (2.43 mmol) y etanol (68 mmol), 100 °C, 60 h (disolvente deuterado: CDCl<sub>3</sub>)