



ESTUDIO DE UN CATALIZADOR ÁCIDO MAGNÉTICO EN LA OBTENCIÓN DE FURFURAL A PARTIR DE LA DESHIDRATACIÓN DE XILOSA

ACID MAGNETIC CATALYTIC STUDY TO OBTAIN FURFURAL FROM DEHYDRATION OF XYLOSE

Eliana Rocio Nope Vargas¹, José Jobanny Martínez Zambrano², Efrén de Jesús Muñoz Prieto³, Hugo Alfonso Rojas Sarmiento⁴, Gustavo Pablo Romanelli⁵

^{1,5}.Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, CP(1900), La Plata, Bs. As, Argentina. elianronova@gmail.com

^{2,4}.Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Catálisis, jose.martinez@uptc.edu.co

³. Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Desarrollo y Aplicaciones de Nuevos Materiales (DANUM), efren17@gmail.com.

Resumen

Se estudiaron sólidos sulfonados ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$) y sulfonados magnéticos ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$) en la reacción de deshidratación de xilosa a furfural. Los catalizadores se caracterizaron por distintas técnicas como fisisorción de N_2 a 77K, espectroscopia infrarroja FTIR y curvas de magnetización. Estos sólidos mostraron una relación lineal entre el área superficial y la capacidad ácida mostrando una mejor dispersión de los grupos $\text{-SO}_3\text{H}$ en el sólido que no presenta carácter magnético. Sin embargo, la presencia de las partículas magnéticas Fe_3O_4 permite una fácil separación del medio de reacción al aplicar un campo magnético externo, con rendimientos a furfural del 67% con el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ y del 11% con $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$.

Palabras clave: furfural, xilosa, ácido, magnético, sulfónico

Abstract

Sulfonated solid ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$) and magnetic sulfonated ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$) were studied in the dehydration reaction of xylose to furfural. The catalysts were characterized by different techniques such as N_2 physisorption at 77K, FTIR



spectroscopy and magnetization curves. These solids showed a linear relationship between the surface area and acid capacity showing better dispersion of $-SO_3H$ groups in the solid which no magnetic character. However the presence of Fe_3O_4 magnetic particles permits easy removal of the reaction medium by applying an external magnetic field, with yields of 67% furfural with the catalyst $Al_2O_3-SO_3H$ and 11% $Fe_3O_4-Al_2O_3-SO_3H$.

Keywords: furfural, xylose, acid, magnetic, sulfonic.

*Para citar este artículo: Nope Vargas E.R et al. Estudio de un catalizador ácido magnético en la obtención de furfural a partir de la deshidratación de xilosa.Revista Bistua. 2016.14(2):104-115

+ Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de las separatas:Romanelli G.P.Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, CP(1900), La Plata, BsAs, Argentina. email: gpr@quimica.unlp.edu.ar

Recibido: Agosto 30 2015

Aceptado: Abril 24 2016

Introducción

La biomasa lignocelulósica ha sido identificada como un recurso renovable para la producción de biocombustibles y productos de alto valor agregado (1). Esta materia prima presenta la ventaja de un bajo costo, gran abundancia y no genera problemas con la industria agroalimentaria (2, 3). En este contexto, los monosacáridos presentes en la celulosa, hemicelulosa y en el almidón, obtenidos a partir de la biomasa, se pueden utilizar como materias primas para producir una gran variedad de productos químicos con diversas aplicaciones industriales (4). Particularmente, xilosa, un azúcar de cadena carbonada C5, puede ser transformado químicamente en productos importantes, como furfural, alcohol furfurílico, etanol, xilitol entre otros.

El furfural se ha identificado como una de las moléculas plataforma más importantes para la producción de productos químicos y biocombustibles (5). Su obtención por medio de la reacción de deshidratación de D-xilosa (6), requiere una elevada temperatura y la presencia de un ácido fuerte. Varios ácidos convencionales (H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4) se han utilizado con resultados eficientes en virtud de sus elevados valores de K_a (constante de disociación ácida) y su interacción

eficaz con las moléculas del reactivo (7). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes en la síntesis de furfural a partir de xilosa con catalizadores ácidos convencionales es la formación de huminas, que son especies carbonosas producidas a partir de intermedios del furfural que se forman en la reacción, principalmente en medios acuosos, generando bajos rendimientos y la desactivación del catalizador (8). El mecanismo de la reacción de xilosa a furfural ha sido estudiado en presencia de catalizadores homogéneos y heterogéneos con acidez de tipo Brönsted, puesto que este tipo de acidez conduce a la protonación del grupo hidroxilo de la xilosa, deshidratándola y llevándola a la formación de furfural (9).

Un gran número de estudios sobre la reacción de la deshidratación de xilosa a furfural con ácidos sólidos se ha reportado (10, 11). Diversos catalizadores a base de zeolita han sido ampliamente estudiados en esta reacción requiriendo de altas temperaturas y presiones de reacción y/o disolventes supercríticos para alcanzar la producción selectiva de furfural con un alto rendimiento (12). Sin embargo estas condiciones de reacción pueden causar la desactivación del catalizador debido a la formación de huminas durante la reacción.



Varios catalizadores sólidos ácidos funcionalizados con grupos sulfónicos han sido reportados en la deshidratación de xilosa a furfural. SBA-15 funcionalizado con grupos sulfónicos fue reportado en la ciclo-deshidratación de xilosa produciendo selectivamente furfural (9). Telleria et al., (13) reportaron la incorporación del precursor arenosulfónico sobre SBA-15 obteniendo un rendimiento del 75% de furfural y del 88% de conversión de xilosa a una temperatura de reacción de 473K. Días et al., (6) estudiaron la reacción de deshidratación de xilosa usando MCM-41-SO₃H y observaron que el rendimiento hacia furfural incrementa significativamente con el aumento de la temperatura en un tiempo de reacción de 4 horas.

Para abordar el problema de reutilización, se han utilizado catalizadores con propiedades magnéticas (14, 15). Las nanopartículas magnéticas con comportamiento superparamagnético se han reportado como un excelente soporte de varios catalizadores a causa de su buena estabilidad, facilidad de síntesis y funcionalización, fácil separación por fuerzas magnéticas y baja toxicidad (16, 17). La magnetita (Fe₃O₄) ha sido estudiada en los últimos años, debido a sus propiedades y áreas de aplicación, sin embargo, se puede oxidar fácilmente cuando es disuelta

107

en medio ácido tendiendo a formar aglomerados (18, 19). La agregación de las partículas se puede evitar mediante el uso de estabilizantes o por la formación de una capa pasiva de sílice u otro óxido sobre la superficie de las nanopartículas (NPs) de hierro mejorando la estabilidad y sus propiedades fisicoquímicas (20). Varios métodos han sido reportados para la encapsulación de magnetita en sílice (Fe₃O₄-SiO₂), incluidos el método sol-gel, síntesis hidrotermal entre otros (21). Hasta ahora, casi todos los enfoques requieren elevadas temperaturas, por lo tanto, encontrar una forma fácil de realizar esta síntesis es importante para impulsar su aplicación (22). Varias reacciones han sido reportadas empleando Fe₃O₄ como soporte magnético (23-25). Recientemente Fe₃O₄ se ha estudiado en reacciones de transformación de derivados de la biomasa lignocelulósica en productos de alto valor agregado. Así Lai et al (14), estudiaron Fe₃O₄-SBA-SO₃H en la hidrólisis de celulosa a glucosa obteniendo rendimientos del 75% hacia glucosa y con la fácil separación del medio de reacción aplicando un campo magnético. De esta manera el objetivo de este trabajo es estudiar catalizadores sólidos ácidos con grupos sulfónicos y propiedades magnéticas en la deshidratación de xilosa a furfural.



Metodología

Síntesis de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$

Una mezcla de 5 g de alúmina calcinada (Al_2O_3), 100 mL de tolueno seco y 1,15 mL de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), se sometió a reflujo durante 24 horas, posteriormente, los grupos mercaptopropil se oxidaron a grupos sulfónicos con la adición de peróxido de hidrógeno en exceso y se mantuvo bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, el sólido final se lavó varias veces con acetona y secó a 393 K (26).

Síntesis de las nanopartículas magnéticas Fe_3O_4

Las nanopartículas (NPs) magnéticas se sintetizaron por el método de coprecipitación siguiendo la metodología propuesta por Kang et al., (27). Se usó una relación molar de $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3 = 0,5$ y un $\text{pH} = 11-12$. Una mezcla de 0,85 mL de HCl 12 N y agua desoxigenada (burbujeada con N_2 durante 30 min) se combinó con los cloruros de hierro, bajo agitación mecánica hasta total disolución, luego se adicionaron 250 mL de NaOH 0,1M gota a gota con agitación vigorosa generando un precipitado negro, el cual se centrifugó a 4000 rpm y se lavó con agua desionizada. Posteriormente se adicionaron 500 mL de HCl 0,01 N y

se mantuvo en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente, el sólido obtenido se centrifugó, se lavó con agua destilada y se secó a 353K.

Encapsulación de Fe_3O_4 con Al_2O_3

La encapsulación de las nanopartículas magnéticas con Al_2O_3 se realizó usando el método de enfoque sonoquímico (28). Para lo cual se tomó 0,2 g de Fe_3O_4 que se dispersó en una mezcla de 0,2 g de isopropóxido de aluminio y 60 mL de etanol y se mantuvo en baño de ultrasonido por 1 hora, entonces se adicionó una mezcla de agua-etanol 1:5 (v/v) y nuevamente se colocó en ultrasonido durante 2 horas. Posteriormente el sólido obtenido se lavó con etanol y se secó a 353 K.

Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$

La funcionalización de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ con MPTMS y su posterior oxidación con H_2O_2 se realizó utilizando la metodología descrita en la sección de Síntesis de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$. Obteniendo $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$.

Caracterización de catalizadores

Las propiedades texturales de los sólidos se midieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 623 K por 16 h. El área superficial se calculó usando el modelo multipunto de Brunauer-



Emmett–Teller (BET). La distribución de tamaño de poro se obtuvo por el modelo BJH y el volumen total de poro se determinó a presión relativa a 0,99. Las propiedades magnéticas se midieron en un Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) - VersaLab a 300 K. FTIR en modo ATR se realizó para identificar la composición de los sólidos sintetizados, utilizando un espectrómetro Nicolet IS50 analítica. La capacidad ácida se determinó por titulación volumétrica con NaOH (ac) 0,01 M, para lo cual se tomó 0,1 g de catalizador y se disolvió en 10 mL de agua desionizada, enseguida se adicionó gota a gota NaOH 0,01 M, utilizando fenolftaleína como indicador de pH.

Evaluación de la actividad catalítica

Los sólidos ácidos y ácidos magnéticos se evaluaron en la reacción de deshidratación de xilosa. En este procedimiento se tomó 0,9 g de D-xilosa comercial, 0,1 g de catalizador y se disolvieron en 30 mL de agua desionizada, la mezcla se colocó en un reactor tipo batch con una agitación de 400 rpm a 343 K durante 4 horas. El resultado de la reacción se analizó por cromatografía líquida de alta resolución con detector de índice de refracción utilizando una columna C4-propyl. Terminada la reacción el catalizador se recuperó

109

utilizando un campo magnético externo.

3. Resultados y discusión

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ se muestran en la Fig. 1. Se puede observar que todas las curvas pasan por el origen, resultando en sólidos que no presentan coercitividad y remanencia magnética, lo que indica un comportamiento superparamagnético que permite que las nanopartículas se dispersen fácil y rápidamente cuando un campo magnético aplicado es retirado (29). Los valores de magnetización de saturación (MS) para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ son 99 y 16 emu/g respectivamente, mostrando una posible contribución de Al_2O_3 en las nanopartículas de Fe_3O_4 , por otra parte se puede observar que la curva de magnetización de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ decrece cuando se realiza el proceso de funcionalización de los grupos sulfónicos sobre la superficie de este soporte, lo cual se puede atribuir a la presencia de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ en la magnetita encapsulada, sin embargo, los sólidos se pueden separar fácilmente del medio de reacción cuando un campo magnético es aplicado.

El espectro de FTIR de los sólidos magnéticos se muestra en la Fig. 2. Para Fe_3O_4 (Fig. 2 (a)) se observan



dos bandas de IR en 895 y 795 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de flexión de Fe-OH en la fase α -FeOOH (30). Estas bandas se utilizan generalmente para la identificación de α -FeOOH en un análisis de mezclas de óxido de hierro (31). Para todas las nanopartículas funcionalizadas el análisis muestra señales de absorción entre 540 a 530 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del enlace Fe-O que se relacionan con la fase de magnetita (32). Aunque las bandas de absorción características del enlace Fe-O de Fe_3O_4 según la literatura se sitúan en el rango de 375 a 570 cm^{-1} , se ha reportado que estas bandas pueden desplazarse a valores más altos, entre 440 cm^{-1} y 600 cm^{-1} respectivamente (33). También se puede observar que estas bandas decrecen con el recubrimiento de alúmina (Fig. 2 (b)).

El recubrimiento de las nanopartículas magnéticas con alúmina se demuestra por la presencia en el espectro de una nueva banda a 1095 cm^{-1} (Fig. 2 (b)) la cual se atribuye al enlace Al-O-Al (34). La posterior funcionalización con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye la intensidad de las bandas 895 y 795 cm^{-1} , indicando una posible oxidación de las partículas magnéticas. Para el grupo funcional del ácido sulfónico, las señales en

110

1042 y 1134 cm^{-1} están relacionados con el enlace de estiramiento S-O (Fig. 2 (c)).

En la Tabla 1, se resumen las propiedades texturales de los sólidos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan un área superficial relativamente baja ($S_{\text{BET}} = 17 \text{ m}^2/\text{g}$), pero aumenta con el recubrimiento de alúmina, como se muestra en la Tabla 2, además se observa que la incorporación de grupos sulfónicos usando MPTMS, decrece las propiedades texturales de los sólidos sintetizados, dado que se ha reportado que las propiedades texturales de sólidos porosos disminuyen drásticamente cuando son tratados con compuestos organosilanoles (35), lo que podría indicar que las fracciones de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ se encuentran dentro de la estructura porosa.

La actividad catalítica de los sólidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ se evaluó en la reacción de deshidratación de D-xilosa. En la Tabla 2 se muestra el rendimiento de cada sólido estudiado y se observa que a 4 horas de reacción todos los catalizadores muestran la formación solo de furfural y se evidencia un mayor rendimiento en sólidos que no presentan carácter magnético que en sólidos con carácter magnético, lo



que se atribuye al alto contenido de sitios ácidos en estos sólidos, puesto que en los resultados de la capacidad ácida determinada por titulación potenciométrica con NaOH 0,01 M (ac) en términos de H^+ mmol/g de $-SO_3H$ se observa que la acidez disminuye con la adición de las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 y una mejor dispersión de los grupos $-SO_3H$ se observa en los sólidos con gran área superficial evidenciando una relación lineal entre el área superficial y capacidad ácida. Sin embargo, la presencia de Fe_3O_4 permite una fácil separación del medio de reacción.

Conclusiones

La presencia de Fe_3O_4 permite una fácil separación del medio de reacción, sin embargo, los valores de magnetización de $Fe_3O_4-Al_2O_3$ cae drásticamente cuando los sólidos son funcionalizados con MPTMS y posteriormente son oxidados con H_2O_2 , aun así, los sólidos se pueden separar fácilmente del medio de reacción aplicando un campo magnético.

Una mejor dispersión de grupos $-SO_3H$ se observa en los sólidos con gran área superficial evidenciando una relación lineal entre el área superficial y la capacidad ácida. La conversión fue mayor en los sólidos no magnéticos que en los sólidos magnéticos, sin embargo, independientemente del

111

recubrimiento con Al_2O_3 la presencia de magnetita causa una disminución en el área superficial y en la capacidad ácida, lo cual está fuertemente relacionado con la conversión hacia furfural.

Referencias bibliográficas

1. Yousuf A. Biodiesel from lignocellulosic biomass – Prospects and challenges. Waste Management. 2012;32(11):2061-7.
2. Long H, Li X, Wang H, Jia J. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013;26(0):344-52.
3. Pérez ME, Ruiz DM, Schneider M, Autino JC, Romanelli G. La química verde como fuente de nuevos compuestos para el control de plagas agrícolas. (Green Chemistry as a Source of Novel Compounds for Agricultural Pest Control.). 2014. 2014;4(2):83-91.
4. Muñoz Prieto E, Palacios Alquisira J, Rius Alonso C. Microwave and ultrasound activation effect on cationization of corn and potato starches. 2013;4(1):151-74.
5. García-Sancho C, Rubio-Caballero JM, Mérida-Robles JM, Moreno-Tost R, Santamaría-González J, Maireles-Torres P. Mesoporous Nb_2O_5 as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. Catalysis Today. 2014;234(0):119-24.



6. Dias AS, Pillinger M, Valente AA. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. *Journal of Catalysis*. 2005;229(2):414-23.
7. Nandan D, Sreenivasulu P, Sivakumar Konathala LN, Kumar M, Viswanadham N. Acid functionalized carbon-silica composite and its application for solketal production. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;179(0):182-90.
8. García-Sancho C, Agirrezabal-Telleria I, Güemez MB, Maireles-Torres P. Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;152-153(0):1-10.
9. Agirrezabal-Telleria I, Requies J, Güemez MB, Arias PL. Pore size tuning of functionalized SBA-15 catalysts for the selective production of furfural from xylose. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;115-116(0):169-78.
10. Dias AS, Lima S, Carriazo D, Rives V, Pillinger M, Valente AA. Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of d-xylose into furfural. *Journal of Catalysis*. 2006;244(2):230-7.
11. Dias AS, Pillinger M, Valente AA. Liquid phase dehydration of d-xylose in the presence of Keggin-type 112 heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General*. 2005;285(1-2):126-31.
12. Lima S, Antunes MM, Fernandes A, Pillinger M, Ribeiro MF, Valente AA. Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material. *Applied Catalysis A: General*. 2010;388(1-2):141-8.
13. Agirrezabal-Telleria I, Requies J, Güemez MB, Arias PL. Dehydration of d-xylose to furfural using selective and hydrothermally stable arenesulfonic SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;145(0):34-42.
14. Lai D-m, Deng L, Li J, Liao B, Guo Q-x, Fu Y. Hydrolysis of Cellulose into Glucose by Magnetic Solid Acid. *ChemSusChem*. 2011;4(1):55-8.
15. Lin C-C, Ho J-M, Wu M-S. Continuous preparation of Fe₃O₄ nanoparticles using a rotating packed bed: Dependence of size and magnetic property on temperature. *Powder Technology*. 2015;274(0):441-5.
16. Safari J, Zarnegar Z. A magnetic nanoparticle-supported sulfuric acid as a highly efficient and reusable catalyst for rapid synthesis of amidoalkyl naphthols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013;379(0):269-76.



17. Li H, Qin L, Feng Y, Hu L, Zhou C. Preparation and characterization of highly water-soluble magnetic Fe₃O₄ nanoparticles via surface double-layered self-assembly method of sodium alpha-olefin sulfonate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015;384(0):213-8.
18. Karaca E, Şatır M, Kazan S, Açıkgöz M, Öztürk E, Gürdağ G, et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of Fe₃O₄ doped chitosan polymer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015;373(0):53-9.
19. Banazadeh A, Pirisedigh A, Aryanasab F, Salimi H, Shafiei-Haghighi S. Novel synthesis and characterization of Fe₃O₄@silica-palladium nanocatalyst: A highly active and reusable heterogeneous catalyst for Heck cross-coupling reactions. *Inorganica Chimica Acta*. 2015;429(0):132-7.
20. Schätz A, Reiser O, Stark WJ. Nanoparticles as Semi-Heterogeneous Catalyst Supports. *Chemistry – A European Journal*. 2010;16(30):8950-67.
21. Chen J, Wang F, Huang K, Liu Y, Liu S. Preparation of Fe₃O₄ nanoparticles with adjustable morphology. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;475(1–2):898-902.
22. Apesteguy JC, Jacobo SE, Schegoleva NN, Kurlyandskaya GV. Characterization of nanosized spinel ferrite powders synthesized by coprecipitation and autocombustion method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;495(2):509-12.
23. Huber DL. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*. 2005;1(5):482-501.
24. Martínez JJ, Rojas H, Vargas L, Parra C, Brijaldo MH, Passos FB. Hydrogenation of m-dinitrobenzene over Au catalysts on magnetic supports. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014;383–384(0):31-7.
25. Okoli C, Sanchez-Dominguez M, Boutonnet M, Järås S, Civera C, Solans C, et al. Comparison and Functionalization Study of Microemulsion-Prepared Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Langmuir*. 2012;28(22):8479-85.
26. Maggi R, Piscopo CG, Sartori G, Storaro L, Moretti E. Supported sulfonic acids: Metal-free catalysts for the oxidation of hydroquinones to benzoquinones with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*. 2012;411–412:146-52.
27. Kang YS, Risbud S, Rabolt JF, Stroeve P. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ Particles. *Chemistry of Materials*. 1996;8(9):2209-11.



28. Peng H-P, Liang R-P, Qiu J-D. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Al}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles and their application to the highly specific capture of heme proteins for direct electrochemistry. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011;26(6):3005-11.

29. Wu Y, Zhang T, Zheng Z, Ding X, Peng Y. A facile approach to $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ nanoparticles with magnetic recyclable catalytic properties. *Materials Research Bulletin*. 2010;45(4):513-7.

30. Musić S, Krehula S, Popović S, Skoko Ž. Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl_3 solutions. *Materials Letters*. 2003;57(5-6):1096-102.

31. Wang S, Mulligan CN. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environment International*. 2008;34(6):867-79.

32. Testa ML, La Parola V, Liotta LF, Venezia AM. Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013;367(0):69-76.

33. Nechifor A, Stoian M, Voicu S, Nechifor G. Modified Fe_3O_4 colloidal dispersed magnetic particles as carrier in liquid membranes. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*. 2010;4(8):1118-23.

114

34. Wu L, Yin Z. Sulfonic acid functionalized nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyzed per-O-acetylated of carbohydrates. *Carbohydrate Research*. 2013;365(0):14-9.

35. Kureshy RI, Ahmad I, Khan N-uH, Abdi SHR, Pathak K, Jasra RV. Chiral Mn(III) salen complexes covalently bonded on modified MCM-41 and SBA-15 as efficient catalysts for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes. *Journal of Catalysis*. 2006;238(1):134-41.

Tabla 1. Propiedades texturales de los diferentes sólidos estudiados.

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})	Volumen de Poro (cm^3g^{-1})	Tamaño de Poro (nm)
Fe_3O_4	17	0,06	13,8
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$	186	0,32	6,8
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	30	0,66	9
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$	22	0,34	11

Tabla 2. Capacidad acida y rendimiento en la síntesis de furfural a 4 horas de reacción.

Catalizador	Capacidad ácida por titulación con NaOH (mmol H ⁺ /g)	% Rendimiento, 4h
Al ₂ O ₃ -SO ₃ H	26,4	67
Fe ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ -SO ₃ H	5,14	11

Figura 1.Curvas de histéresis de magnetización a temperatura ambiente de los sólidos magnéticos: a) Fe₃O₄, b) Fe₃O₄-Al₂O₃ y c) Fe₃O₄-Al₂O₃-SO₃H

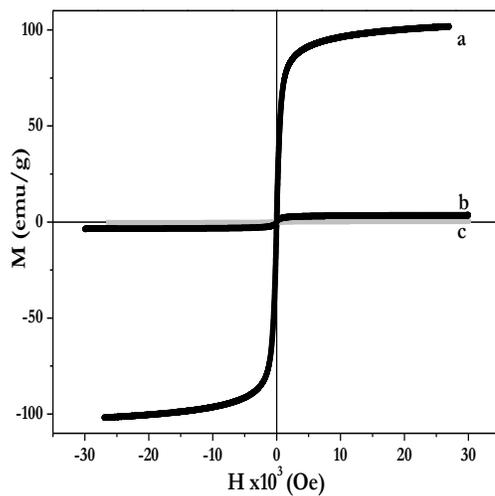


Figura 2. Espectro FTIR de (a) Fe₃O₄, (b) Fe₃O₄-Al₂O₃, (c) Fe₃O₄-Al₂O₃-SO₃H

