

Artículo de investigación

Obtención de furfural por pervaporación usando membranas compuestas por silicaita-1 y PDMS

Obtaining fufural by pervaporation using membranes composed of silicate-a and PDMS

Jorge Arturo Moreno-Cascante¹, Johan Sebastián Flechas Figueroa², Florencia Ridella³, Manuel Rendueles de la Vega⁴ y Jairo Antonio Cubillos Lobo⁵ ✉

¹PhD(c) en Ciencias Químicas, Grupo de Catálisis. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Tunja, Boyacá, Colombia.

²Candidato a Químico, Grupo de Catálisis. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Tunja, Boyacá, Colombia.

³PhD(c) en Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Oviedo, España.

⁴PhD en Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

⁵PhD en Química, Grupo de Catálisis. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Tunja, Boyacá, Colombia. E-mail: jairo.cubillos@uptc.edu.co.

Recepción: 10-oct-2024 Aceptado: 8-nov-2024

Resumen

El furfural es un compuesto orgánico utilizado ampliamente en la industria como materia prima para la síntesis de diversos productos químicos. Este compuesto se encuentra sustituido en posición C-2, ofreciendo ventajas en función del tipo de sustituyente y del proceso industrial en el que se aplique. Sin embargo, la obtención de furfural a partir de un medio acuoso hace difícil su separación, siendo este procedimiento muy costoso por técnicas convencionales como la destilación. Por ello, en este trabajo se sintetizaron membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) puras y mezcladas con silicalita-1; con el fin de separar furfural desde un medio acuoso de reacción utilizando pervaporación a temperaturas de 40 y 80°C. La obtención de furfural, se llevó a cabo mediante la deshidratación de fructosa usando óxido de niobio (Nb₂O₅) como catalizador. Las pruebas de separación por pervaporación mostraron selectividad hacia furfural (118,86) a 40°C con membranas libres de silicalita-1 y flux (22,11 g/m²×h) a 80°C con membranas al 80 % de silicalita-1. Estos resultados indican que entre el flux y la selectividad se establece una relación inversamente proporcional. Las membranas fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), fisisorción con N₂ a 77 K, análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía por dispersión de energía (SEM-EDS) con el fin de establecer correlaciones entre la morfología, estructura y composición de las membranas y su capacidad para separar furfural desde una solución acuosa que contiene también HMF.

Palabras Clave: Furfural, Pervaporación, Polidimetilsiloxano, Separación, Silicalita-1.

Abstract

Furfural is an organic compound widely used in industry as a raw material for the synthesis of various chemical products. This compound is substituted in the C-2 position, offering advantages depending on the type of substituent and the industrial process in which it is applied. However, obtaining furfural from an aqueous medium makes its separation difficult, and this procedure is very expensive using conventional techniques such as distillation. Therefore, in this work, pure polydimethylsiloxane (PDMS) membranes mixed with silicalite-1 were synthesized; in order to separate furfural from an aqueous reaction medium using pervaporation at temperatures of 40 and 80°C. Furfural was obtained by dehydrating fructose using niobium oxide (Nb₂O₅) as a catalyst. Pervaporation separation tests showed selectivity towards furfural (118.86) at 40°C with silicalite-1-free membranes and flux (22.11 g/m²×h) at 80°C with 80% silicalite-1 membranes. These results indicate that an inversely proportional relationship is established between flux and selectivity. The membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption at 77 K, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) in order to establish correlations between the morphology, structure and composition of the membranes and their ability to separate furfural from an aqueous solution also containing HMF.

Keywords: Furfural, Pervaporation, Polydimethylsiloxane, Separation, Silicalite-1.



1. Introducción

El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es un compuesto con un anillo de furano y grupos formil e hidroximetil, lo que le confiere alta funcionalidad y reactividad. Puede reaccionar con H_2 para producir hidrocarburos y es un intermediario en la fabricación de productos valiosos como alcanos, ácido fórmico, ácido levulínico y aditivos de combustibles como el 2,5-dimetilfurano [1, 2] Por su parte, el furfural, ampliamente utilizado en la industria química, presenta ventajas como mejor reactividad, optimización de propiedades físicas y la capacidad de generar derivados aplicables en plásticos, resinas y productos farmacéuticos [3]. De este se derivan compuestos de interés, como el 2-metiltetrahydrofurano, el furano, el cloruro de furoilo y el alcohol furfurílico, además de furanoato de polietileno, empleado en fibras de spandex [4].

La obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) y furfural se lleva a cabo mediante la deshidratación de azúcares de 5 y 6 átomos de carbonos en medios acuosos, utilizando solventes polares como dimetilsulfóxido (DMSO), metanol o etanol. Aunque el DMSO facilita esta obtención, su alta afinidad con el furano requiere procesos de extracción adicionales. En cambio, el uso de agua en condiciones adecuadas permite alcanzar altos rendimientos de HMF, destacándose como un solvente accesible y de menor impacto ambiental [5, 6]. Además del furfural, se pueden obtener varios compuestos de interés, tales como: el 2-metiltetrahydrofurano que se utiliza como aditivo en combustibles, el furano que actúa como intermediario en la síntesis de fármacos antibacterianos, el cloruro de furoilo un ingrediente activo en medicamentos como el prazosín y la quinfamida y el alcohol furfurílico que sirven como iniciador de combustibles para transbordadores espaciales. También se produce furanoato de polietileno, empleado en la elaboración de fibras de spandex, conocidas por su elasticidad [7, 8].

Las reacciones de deshidratación de azúcares para la obtención de HMF se llevan a cabo mediante catálisis ácida, utilizando óxido de niobio (Nb_2O_5) como catalizador heterogéneo, el cual ha demostrado ser muy eficiente en la conversión de azúcares, en particular la fructosa (Figura 1a). Este material ha sido estudiado en combinación con metales de transición como cerio, titanio y zirconio, con el fin de optimizar su actividad catalítica. La forma hidratada del óxido de niobio ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) exhibe propiedades únicas, como la presencia de sitios ácidos de Lewis y Brønsted, que mejoran su estabilidad en medios ácidos y facilitan el uso de agua como solvente, maximizando la interacción de el sustrato con el catalizador [6, 9, 10]. No obstante, en ciertos casos, durante esta reacción también se produce la deshidratación del HMF [7], lo que da lugar a la formación de furfural (figura 1b), compuesto que forma un azeótropo con el agua, complicando su separación mediante destilación.

La obtención de HMF y furfural puros es costosa debido a su naturaleza polar hidrofílica, que complica la separación del agua y reduce la pureza de estos compuestos. Esto requiere métodos de separación emergentes para lograr una mayor pureza, siendo esto un desafío para la comunidad tanto científica como industrial. Aunque la destilación ha

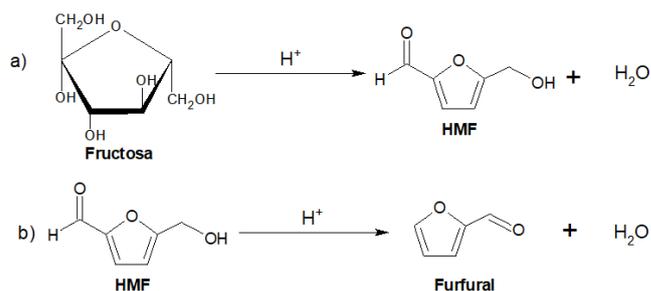


Figura 1: Esquema de reacción típico para la formación de (a) HMF a partir de la deshidratación de fructosa y de (b) furfural a partir de la deshidratación consecutiva de HMF.

sido útil, su alto consumo energético y la ineficiencia para separar compuestos con puntos de ebullición muy cercanos, requieren de técnicas complementarias que hacen complejo y ambientalmente inaceptable el proceso. En este contexto, la pervaporación ha ganado relevancia como un método de separación muy potente para separar mezclas con componentes de propiedades físicas y químicas muy similares [5, 6].

La pervaporación es una técnica de separación que utiliza membranas selectivas y presión de vacío para vaporizar y desorber compuestos de una mezcla líquida homogénea, lo que permite un fraccionamiento eficiente [11, 12]. Aunque el término fue acuñado en 1917, su reconocimiento como técnica no se produjo hasta 1935, y en 1956 se realizó el primer estudio cuantitativo sobre la separación de etanol y agua con membranas de hemicelulosa [13, 14]. Durante el proceso, las moléculas se adsorben en una cara de la membrana y se difunden hacia el lado opuesto, donde se desorben y se recuperan como vapor. La transferencia de masa está impulsada por un gradiente de presión [15, 16, 17]. Se han investigado materiales de membrana que ofrezcan alta selectividad y propiedades como hidrofobicidad y estabilidad térmica. Polímeros como el polidimetilsiloxano (PDMS) han demostrado un alto rendimiento en la remoción de compuestos orgánicos, superando a otros polímeros como el polipropileno [17]. Además del uso de polímeros, se han explorado compuestos inorgánicos, como la zeolita ZSM-5 y la silicalita-1. Estas zeolitas, al ser mezcladas con materiales poliméricos como el PDMS, mejoran el rendimiento gracias a su sinergia y estabilidad [18].

Asimismo, se han reportado membranas mixtas que combinan materiales inorgánicos y poliméricos. En estas estructuras, el material polimérico soporta las diferencias de presión, proporcionando resistencia a la tracción y viscoelasticidad, mientras que el material inorgánico aporta estabilidad térmica y química. Esta combinación ha logrado altos valores en factores de separación y permeabilidad [19]. Estos avances en la pervaporación y el desarrollo de nuevos materiales para membranas han incrementado su utilidad en aplicaciones industriales. Un ejemplo significativo es la obtención de 1-butanol, un biocombustible y aditivo para diésel, derivado de la fermentación de una mezcla de acetona-butanol-etanol (ABE), por lo que esta técnica de separación se ha propuesto como una alternativa a la destilación convencional, reduciendo

do los requerimientos energéticos debido a que el punto de ebullición del 1-butanol es más alto que el del agua [17, 20]. Investigaciones previas han demostrado que el uso de membranas de PDMS y silicalita-1, en diferentes proporciones, permite obtener los mejores valores de flujo y selectividad en la separación del butanol [21]. A diferencia de la destilación, la pervaporación no depende del equilibrio termodinámico entre las fases líquida y vapor, sino de procesos de transferencia de masa y la afinidad química de la membrana con el alcohol, lo que la convierte en una opción técnicamente eficiente, económicamente rentable y ambientalmente aceptable [22]. En este trabajo, se empleó la pervaporación con membranas poliméricas de PDMS y mezclas de silicalita-1 para separar furfural de agua y HMF, evaluando el flujo, selectividad y factor de separación, además de caracterizar las membranas para correlacionar su composición, estructura y morfología con su capacidad de separación.

2. Metodología

2.1. Síntesis de membranas

2.1.1. Limpieza de soportes

Las membranas se montaron sobre láminas de acero inoxidable austenítico 316 L, con un espesor de 1 mm y un diámetro de 5,6 cm, y un soporte que presenta un diámetro de poro de 0,2 μm . Para eliminar todas las impurezas y asegurar un soporte completamente poroso, se sometieron a un tratamiento adecuado para la síntesis de membranas [12, 18].

El tratamiento físico de los soportes incluyó calcinación a 550 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas para eliminar residuos orgánicos de su superficie y microporos. Posteriormente, se pulieron con lijas de calibres 600 y 1000 para remover óxidos y contaminantes. El tratamiento con solventes se realizó por sonicación en un equipo DIGITAL PRO+, utilizando agua destilada, etanol, tolueno y acetona a 40 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos, repitiendo el proceso tres veces. Finalmente, los discos se curaron a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas para eliminar trazas de solventes [14, 17].

2.1.2. Síntesis de nanocristales de silicalita-1

Se preparó una solución de 0,76 g de NaOH en 54 mL de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) 1 M, agitando a 500 rpm hasta homogeneizar. Luego, se incorporaron 14 g de sílice fumante calcinada a 450 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas y, finalmente, 10 mL de agua desionizada. La suspensión resultante presenta la siguiente composición molar [21, 23], Ec.(1):



La suspensión se calentó a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas en un baño de aceite con agitación constante a 500 rpm, y luego se introdujo en un reactor tipo batch a 130 $^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas. Tras la reacción, se enfrió y se lavaron los cristales con 300 mL de agua destilada, almacenándolos a 4 $^{\circ}\text{C}$ para inducir la cristalización. Se centrifugó a 3800 rpm durante 60 minutos por ciclo, removiendo el sobrenadante y lavando los cristales con agua desionizada hasta alcanzar un pH cercano

a 7. Finalmente, los cristales de silicalita-1 se calcinaron a 450 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas, y luego se maceraron y almacenaron para uso posterior [8, 20, 23].

2.1.3. Síntesis de membranas puras de polidimetilsiloxano (PDMS)

Las membranas de PDMS se obtuvieron mediante el método de spin coating utilizando un equipo Intras Scientific SCK200-P, el cual permite obtener una película fina y homogénea. El proceso involucró disolver el polímero en tolueno y preparar una solución polimérica mezclando silicona RTV 615A con el agente de entrecruzamiento RTV 615B en una proporción volumétrica 10:1. Para controlar el espesor de la película, se usaron diluciones de 500 y 1000 mg de PDMS por 1 mL de tolueno. Luego, se colocaron los soportes en un spin coater, se aplicó la solución y se giró a 1000 rpm durante 1 minuto. Finalmente, las membranas se curaron a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos [17, 18].

2.1.4. Síntesis de membranas mezcladas de PDMS-Silicalita-1

Para la síntesis de membranas compuestas mezcladas, se utilizó el método de spin coating con una solución homogénea de PDMS y cristales de silicalita-1. La silicalita-1 y el polímero se prepararon según las metodologías previamente descritas en los numerales 2.1.2 y 2.1.3. A la solución de PDMS se le añadió silicalita-1, y se homogeneizó mediante agitación mecánica. Se prepararon soluciones con concentraciones de silicalita-1 del 20 %, 40 %, 60 % y 80 % p/p. Para la serie A de membranas, se utilizó una relación de 500 mg de PDMS/mL de tolueno, y para la serie B, 1000 mg de PDMS/mL de tolueno, variando así el espesor de película. Las soluciones se aplicaron a los soportes con el equipo spin coater (numeral 2.1.3), y cada membrana se curó a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos [10, 23, 24].

2.2. Síntesis de HMF y furfural a partir de fructosa

La síntesis de HMF y furfural se realizó mediante la deshidratación de fructosa utilizando óxido de niobio (Nb^{2}O^5) como catalizador ácido heterogéneo en medio acuoso. La reacción se efectuó en un reactor tipo batch con chaqueta de calentamiento, donde se preparó una solución de 540 mg de fructosa en 60 mL de agua desionizada. Se añadió 100 mg de catalizador, y la mezcla se mantuvo a 180 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas con agitación constante a 400 rpm. El catalizador se separó por filtración al vacío y el líquido obtenido (HMF y furfural en medio acuoso) se almacenó en frascos ámbar a 4 $^{\circ}\text{C}$ [4], [25-27].

2.3. Cuantificación de HMF y furfural

2.3.1. Espectrofotometría UV-Vis

El análisis UV-Vis se realizó utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 300 de doble haz, equipado con el software Vision Pro. Se estableció un rango de longitud de

onda de 190 a 600 nm, con un intervalo de datos de 1.0 nm, velocidad de barrido de 1200 nm/min y un ancho de banda espectral de 1.5 nm.

2.3.2. Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

La identificación y cuantificación se realizó mediante estándares externos de HMF (99 %, Sigma-Aldrich) y furfural (99 %, Sigma-Aldrich), utilizando un cromatógrafo de líquidos Agilent Serie 1200 con inyección manual, equipado con un detector de longitud de onda variable y el software EZ Chrom Elite. La separación se llevó a cabo en una columna Phenomenex (Gemini C18, 5,0 μm , 4,6 \times 150 mm) a 40°C, utilizando una fase móvil de agua y acetonitrilo en una proporción volumétrica de 95:5 en flujo isocrático a 0,7 mL/min y un volumen de inyección de 20 μL . La longitud de onda de detección fue de 280 nm y el tiempo de análisis de 12 minutos. Previo a la inyección, todas las muestras se filtraron con filtros de celulosa 0,45 μm y filtros de politetrafluoroetileno (PTFE) 0,28 μm para evitar contaminantes que pudieran afectar la columna cromatográfica. Se emplearon muestras auténticas de HMF y furfural para determinar sus tiempos de retención.

2.4. Pruebas de pervaporación

2.4.1. Equipo y condiciones para pruebas de pervaporación

El sistema de pervaporación fue diseñado en el Grupo de Investigación Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (GC-UPTC). Este equipo incluye un balón de alimentación de 500 mL, cuya temperatura y agitación son controladas mediante una plancha magnética. La bomba peristáltica transporta la mezcla de alimentación hacia la celda de pervaporación, que está fabricada en acero inoxidable 316 y permite obtener dos corrientes: permeado y retenido. Esta última se recircula al balón de alimentación, mientras que el permeado se condensa en una trampa de enfriamiento de vidrio borosilicato, que utiliza nitrógeno líquido para lograr temperaturas cercanas a -200°C. Una bomba de vacío asegura la diferencia de presión a través de la membrana durante el proceso (Figura 2).

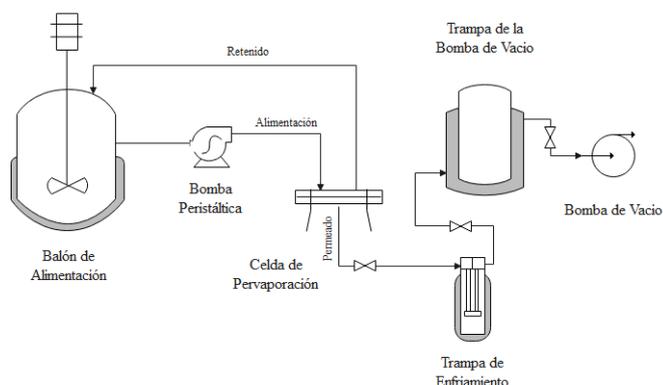


Figura 2: Montaje para el proceso de pervaporación.

Tabla 1: Membranas utilizadas en las pruebas de pervaporación.

Membrana	Composición	mg de PDMS/mL de tolueno
P0	PDMS	n/a
PA	PDMS	
PS20A	PDMS mezclada con Silicalita-1 20 %p/p	500
PS40A	PDMS mezclada con Silicalita-1 40 %p/p	
PS60A	PDMS mezclada con Silicalita-1 60 %p/p	
PS80A	PDMS mezclada con Silicalita-1 80 %p/p	
PB	PDMS	
PS20B	PDMS mezclada con Silicalita-1 20 %p/p	1000
PS40B	PDMS mezclada con Silicalita-1 40 %p/p	
PS60B	PDMS mezclada con Silicalita-1 60 %p/p	
PS80B	PDMS mezclada con Silicalita-1 80 %p/p	

Las pruebas de separación por pervaporación incluyen un balón de fondo redondo provisto de agitación continua que mantiene homogénea la mezcla acuosa de HMF y furfural, la cual se obtuvo con una concentración de 55 ppm y 5 ppm (determinado por HPLC), respectivamente. Esta mezcla de alimentación se conduce a la celda de pervaporación a través de una bomba peristáltica a un caudal de 30 mL/min. Después de la interacción de la mezcla líquida con la membrana dispuesta en la celda de pervaporación, el permeado se recolecta en una trampa de enfriamiento de N₂ líquido, siendo arrastrado por una bomba de vacío a una presión de 270 Pa. Durante estos experimentos, se variaron la concentración de silicalita-1 (20, 40, 60 y 80 %p/p) en las membranas y la temperatura de mezcla de alimentación /40 y 80 °C). Cada prueba tuvo una duración aproximada de 4 horas. Las membranas utilizadas están detalladas en la Tabla 1.

2.5. Caracterización de membranas

La caracterización de las membranas se llevó a cabo mediante diversas técnicas, incluyendo espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), fisisorción de nitrógeno a 77 K, análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía por dispersión de energía (SEM-EDS), y difracción de rayos X (DRX).

Los espectros FTIR se obtuvieron a temperatura ambiente en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1} y 200 escaneos por muestra, utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 con un accesorio de reflectancia atenuada (ATR). Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K se midieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 Plus, después de desgasificar las muestras a 250°C durante 6 horas. Se aplicó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular las áreas superficiales totales y la distribución del tamaño de poro se determinó mediante el método Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH) en la rama de desorción. Para el análisis TGA, las muestras fueron sometidas a un rango de temperatura de 20 a 800°C bajo un flujo de N₂ de 50 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, utilizando un equipo de análisis térmico simultáneo Setaram STA.

3. Resultados y Discusión

3.1. Cuantificación de HMF y Furfural por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

Los compuestos obtenidos del proceso de pervaporación, así como la mezcla de alimentación obtenida en la reacción catalítica heterogénea, se identificaron y cuantificaron en partes por millón (ppm) mediante HPLC-UV-Vis, siguiendo las condiciones establecidas en el numeral 2.3.2. Los tiempos de retención fueron de 7,29 y 9,32 minutos para el HMF y furfural, respectivamente; los que confirmaron la reproducibilidad de reacción catalítica heterogénea.

3.2. Pruebas de pervaporación

Se realizaron 22 experimentos de pervaporación con las 11 membranas sintetizadas y variando la temperatura de la mezcla de alimentación (40 y 80°C). La evaluación del rendimiento de separación de cada una de las membranas se llevó a cabo a través de tres parámetros: el flux, la selectividad y el factor de separación. Las tablas 2 y 3 presentan los resultados obtenidos para cada uno de los experimentos con cada una de las membranas sintetizadas.

El flux (J_i) es el parámetro que determina la rapidez de flujo de una molécula i a través de un área seccional de la membrana. J_i puede ser determinado a través de la Ec.(2), donde experimentalmente se define como la cantidad de compuesto que atraviesa una unidad de área por unidad de tiempo [28].

$$J_i = \frac{m_i}{A_m * t} \quad (2)$$

Donde m_i es la masa de la molécula i que permea a través de un área específica de membrana (A_m) hasta el lado del permeado y que se recoge en un tiempo específico (t) [29].

La selectividad es la relación entre las concentraciones de las moléculas i y j en los lados del permeado y la alimentación, como se muestra en la Ec.(3) [29].

$$\beta(i, j) = \frac{(C_i/C_j)_{\text{permeado}}}{(C_i/C_j)_{\text{alimentación}}} \quad (3)$$

Donde C_i y C_j son las concentraciones de las moléculas i y j , respectivamente.

Los resultados obtenidos de las pruebas de pervaporación con PS40B a 80 °C evidenció la permeación del furfural en lugar del HMF; esta separación preferencial por el furfural pudo deberse principalmente a la diferencia de polaridad entre ambos compuestos. Es decir, a pesar de ser químicamente muy similares, el HMF presenta un grupo CH_2OH en la posición C-5. El oxígeno del grupo hidroxilo en el HMF puede formar enlaces de hidrógeno con el agua, lo que resulta en una mayor afinidad del HMF por el agua en comparación con el furfural [13, 26]. Por tanto, en el proceso de separación por pervaporación, el furfural fue separado selectivamente de la mezcla de alimentación que contenía HMF, furfural y agua, utilizando una membrana hidrofóbica.

Por otra parte, la membrana P0 (sin dilución con tolueno), mostró un rendimiento satisfactorio al aumentar la temperatura de 40 °C a 80 °C, con valores de flux de 6,76 y 9,47 $\text{g/m}^2 \times \text{h}$ y selectividades de 93,87 y 229,79, respectivamente. La ausencia de dilución con tolueno dio lugar a una membrana con mayor espesor en comparación con las series A y B, lo que incrementó la hidrofobicidad del PDMS y, en consecuencia, mejoró la separación del furfural. Sin embargo, es importante destacar que un mayor espesor de la membrana puede reducir la transferencia de masa, lo que a su vez disminuye el flux (flujo/área).

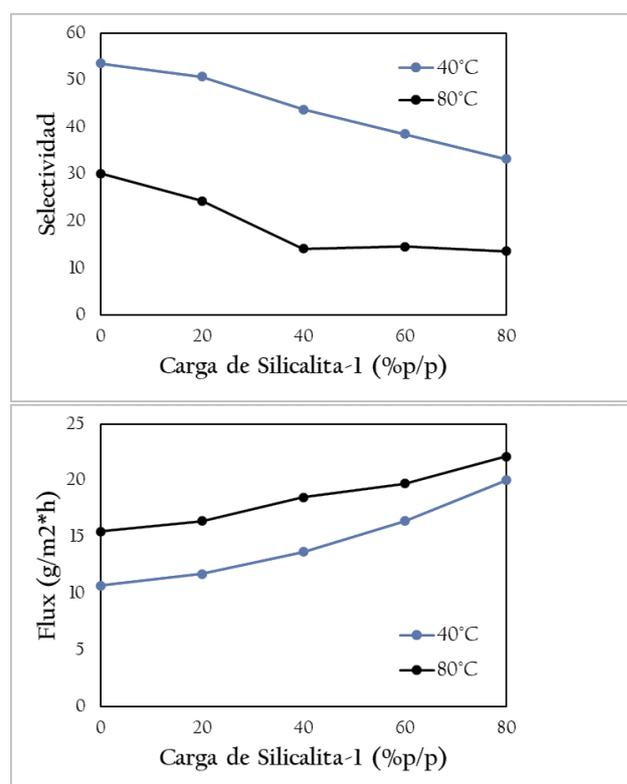
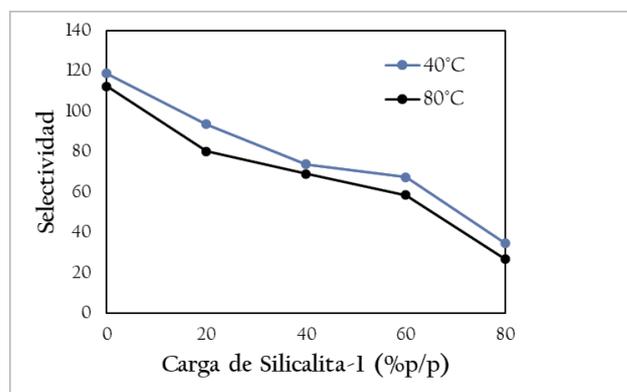


Figura 3: Comportamiento de la selectividad (arriba) y flux (abajo) para membranas PA, PS20A, PS40A, PS60A y PS80A a 40°C y 80°C (500 mg de PDMS/mL de tolueno)



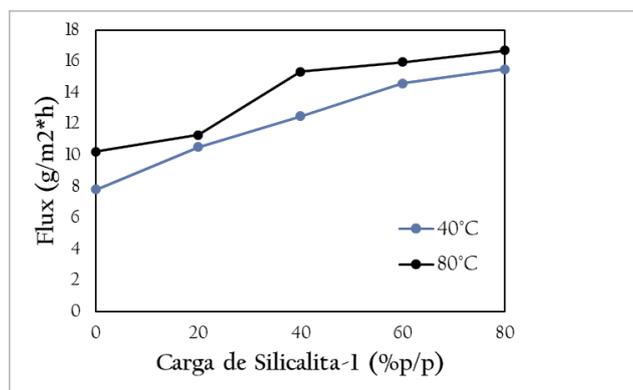


Figura 4: Comportamiento de la selectividad (arriba) y flux (abajo) para membranas PB, PS20B, PS40B, PS60B y PS80B a 40°C y 80°C (1000 mg de PDMS/mL de tolueno)

En las series de membranas A y B (Figura 3 y 4) se puede observar una relación inversa entre el flux y la selectividad. El aumento de la temperatura resultó ser un factor clave en el proceso de pervaporación, ya que incrementa el flujo, pero disminuye la selectividad hacia el furfural. Este incremento en el flux con la temperatura se debe a una mayor transferencia de materia y a la reducción de la viscosidad del líquido. Sin embargo, al aumentar el flux, también se incrementa la permeabilidad del agua, lo que disminuye la concentración de HMF [6, 7, 30]. Además, se identificó una relación importante entre la carga de silicalita-1 y los parámetros de separación. El aumento de la carga de zeolita favoreció el incremento del flux debido a la porosidad adicional que este aporta. Se destacaron diferencias significativas entre las membranas de la serie A (500 mg de PDMS/mL de tolueno) y la serie B (1000 mg de PDMS/mL de tolueno). Las membranas con menores espesores (serie A) mostraron mayores valores de flujo, pero más baja selectividad, lo que implica una menor resistencia al paso del permeado, pero con mayor permeabilidad al agua, lo que redujo la concentración de furfural en el proceso.

También se identificaron los valores óptimos de temperatura y porcentaje de silicalita-1 para maximizar la selectividad y el flujo. En las membranas de la serie A (500 mg de PDMS/mL de tolueno), la mejor selectividad se alcanzó con una carga nula de silicalita-1 a 40°C, mientras que el flujo óptimo se obtuvo con una carga de 80 % (p/p) de silicalita-1 a 80°C. En la serie B (1000 mg de PDMS/mL de tolueno), las condiciones óptimas fueron similares: la máxima selectividad se logró con una carga nula de silicalita-1 a 40°C, y un flux óptimo con 80 % (p/p) de silicalita-1 a 80°C.

Con base en los datos reportados en la literatura, se recopiló información sobre la evaluación de flux y selectividad de furfural por pervaporación usando membranas poliméricas. Los datos se presentan en la Tabla 2. Se observó que las pruebas de pervaporación realizadas en este estudio mostraron valores de selectividad un poco más bajos, sin embargo, en el presente trabajo se utilizó una menor concentración de furfural en la alimentación suministrada en las pruebas de pervaporación, lo que constituye un factor a considerar al comparar estos resultados con los reportados en la literatura disponible.

Tabla 2: Estudios acerca de membranas poliméricas para la separación de furfural

Membrana	Solución acuosa furfural (%p/p)	Temperatura (°C)	Flux (g×m ⁻² ×h ⁻¹)	Selectividad	Referencia
MAPs/PEBA	1	80	3800	50.2	[31]
ZIF-7-PMPS	1	80	670	7.3	[32]
ZIF-8-PMPS	1	80	544	40.43	[33]
Commercial PDMS	3	50	544	4.45	[34]
PDMS Vinyl modified	3	65	1223	49.1	[35]
PEBA-2533	1	70	545	47.9	[28]
PDMS Este trabajo	-	40	600	118.86	-
PDMS - Silicalita-1 80%wt Este trabajo	-	80	22,11	50	-

3.3. Caracterización de membranas

3.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figuras 5 se presentan los termogramas de las membranas de PDMS y silicalita-1, respectivamente. El termograma correspondiente al PDMS, muestra un proceso de degradación térmica en dos etapas. La primera degradación ocurre entre 390°C y 550°C, con una pérdida de masa aproximada del 58 %, asociada a la ruptura de los enlaces Si-O en la cadena principal del polímero. Durante esta etapa, el PDMS se degrada, y los grupos siloxanos se reorganizan en pequeños oligómeros [10]. La segunda etapa de degradación ocurre entre 550°C y 800°C y está asociada con la pérdida de masa adicional del 5 %, lo que sugiere la escisión de los enlaces Si-CH₃.

El termograma de la silicalita-1 muestra una pérdida total de masa mínima, lo que indica una alta estabilidad térmica de este material. Se observa una pérdida inicial de masa de aproximadamente 3,5 % por debajo de los 200°C, atribuida principalmente al agua adsorbida en la superficie de la zeolita. Una segunda pérdida de masa, del 0,25 %, ocurre entre los 200°C y 600°C, asociada a la descomposición de residuos orgánicos remanentes de la síntesis de la zeolita. Después de los 600°C no se detectan pérdidas significativas de masa, lo que confirma la alta estabilidad térmica de este material [2, 36, 37].

3.3.2. Análisis por FTIR

La Figura 6, muestra los espectros FTIR del PDMS, la silicalita-1, y una mezcla de PDMS con un 80 % en peso de silicalita-1. En el espectro de la silicalita-1 (Figura 6a), la banda más notable se encuentra a 544 cm⁻¹, asociada al anillo de 5 miembros característico de la estructura de zeolita MFI. La banda a 799 cm⁻¹ corresponde a la vibración de tensión simétrica de los enlaces Si-O-Si, mientras que las bandas a 1060 cm⁻¹ y 1210 cm⁻¹ indican vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si [38].

En el espectro del PDMS (Figura 6b), se observa una banda a 796 cm⁻¹, que corresponde a la vibración de flexión en el plano de los grupos -CH₃ y la vibración de tensión de los enlaces Si-C. La banda a 1010 cm⁻¹ se asocia a la vibración de tensión de los enlaces Si-O-Si del polímero. A 1260 cm⁻¹

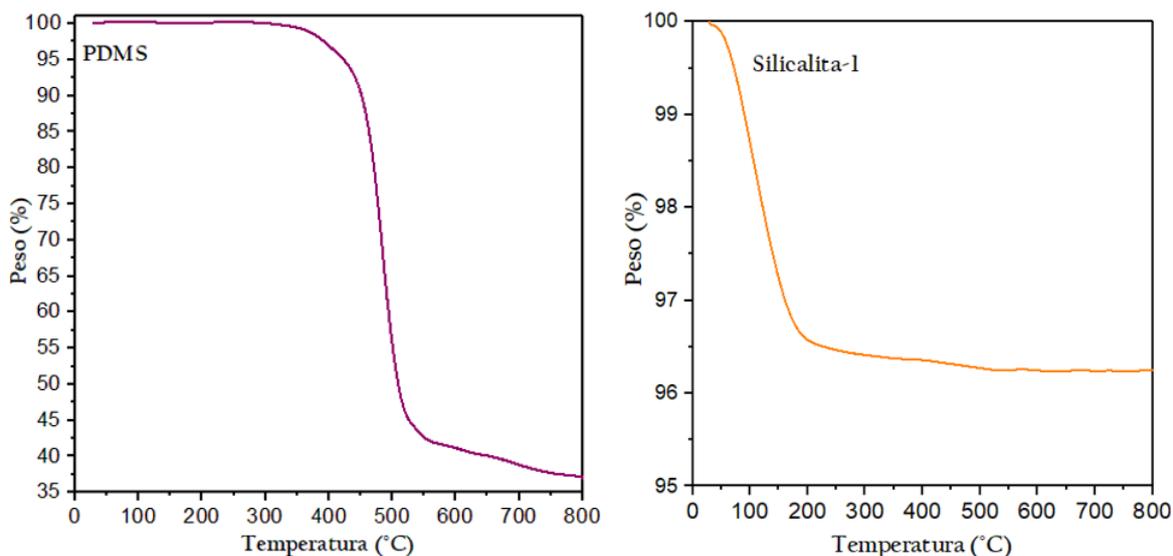


Figura 5: Curva TGA de PDMS (izquierda) y Silicalita -1 (derecha) en atmósfera de N₂

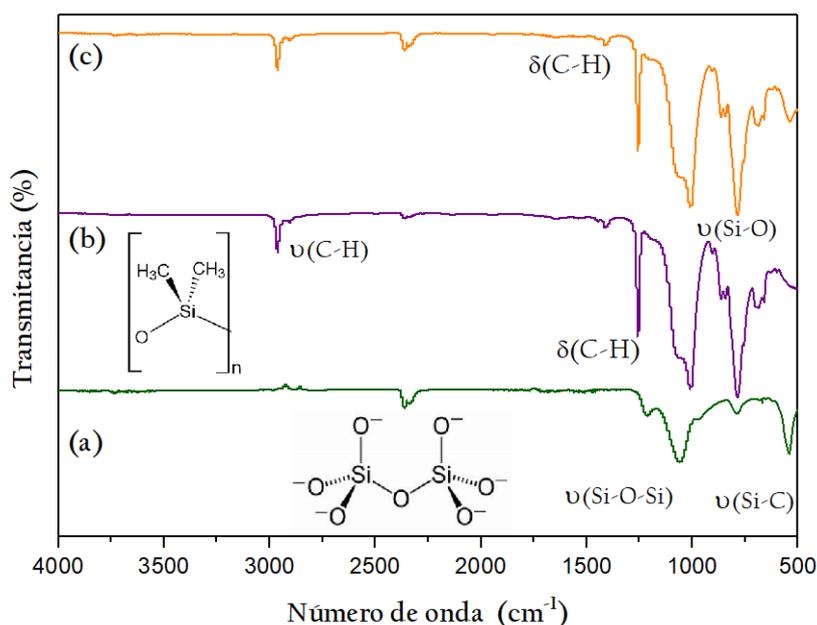


Figura 6: Espectro FTIR de (a) Silicalita-1, (b) PDMS y (c) PDMS + Silicalita-1 80 %p/p.

aparece la banda relacionada con la flexión de los grupos metilo en Si-CH₃, y a 1410 cm⁻¹ una banda débil que refleja la flexión asimétrica de los grupos metilo sobre el silicio. Por último, a 2960 cm⁻¹ se encuentra la banda de tensión de los enlaces C-H de los grupos alquilo del polímero. En el espectro de la mezcla de PDMS con silicalita-1 (Figura 6c), las bandas del polímero son predominantes debido a su fuerte absorción en el infrarrojo. No obstante, se puede identificar la banda representativa de la silicalita-1 a 544 cm⁻¹, aunque algunas bandas vibracionales de la zeolita están traslapadas por las del PDMS [17, 23].

3.3.3. Fisisorción de N₂ a 77 K

En la Figura 7, se muestra la isoterma de adsorción-desorción de la silicalita-1. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, este sólido presenta una isoterma de tipo V, característica de sólidos mesoporosos, especialmente a altas relaciones de presión P/P₀, típica de adsorbentes hidrófobos. Además, se observa un bucle de histéresis tipo H1, el cual está asociado a materiales con una distribución estrecha y uniforme de mesoporos [2, 39].

Este bucle de histéresis, en el rango de presiones relativamente altas (0,8 a 1,0), sugiere la presencia de mesoporos

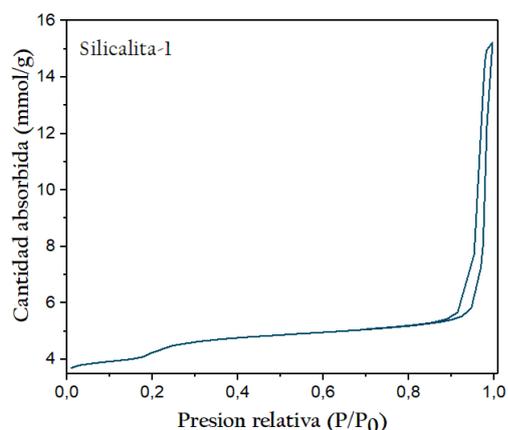


Figura 7: Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

generados por la acumulación de cristales de zeolita y el posterior llenado de estos poros. Estos resultados son respaldados por los datos de área superficial de 314,53 (m²/g), tamaño de poro de 51,25 nm y volumen de poro de 0,25 (cm³/g) obtenidos mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), los cuales coinciden con los reportes en la literatura [7, 27, 36]. Dichas propiedades estructurales facilitan la separación de furfural en el medio acuoso de reacción.

3.4. Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDS)

Las superficies de las muestras de PDMS, silicalita-1 y membranas compuestas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDS) utilizando un equipo Tescan Vega 4, operando a un voltaje de aceleración de 20 kV. En la imagen SEM presentada en la Figura 8(a), se observa una morfología de cristales irregulares con una superficie porosa uniforme, mientras que en la Figura 8(b) se aprecia una distribución variada de meso y macroporos, característica de la estructura de la silicalita-1 [21, 40].

Igualmente, la Figura 8 (c) presenta la imagen SEM del PDMS, donde se observa que la superficie del PDMS es plana y lisa, lo que evidencia la formación de un polímero compacto, sin deformaciones ni fracturas, característico de las membranas densas de polímero puro [21, 23]. Para finalizar, la Figura 8 (d) de la membrana de PDMS mezclada con un 80 % de silicalita-1, exhibe la cobertura total de la superficie, destacándose la fluorescencia de los átomos de silicio, oxígeno y carbono, lo que confirma que el PDMS recubrió de manera homogénea tanto el soporte como la silicalita-1, en este caso para la membrana de PDMS mezclada con silicalita-1 80 % p/p.

3.5. Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 9 presenta el análisis de difracción de rayos X (DRX) de la zeolita sintetizada, identificada como silicalita-1, conforme a las tablas de la Asociación Internacional de Zeolitas. Las señales características de DRX muestran picos a 13,26°;

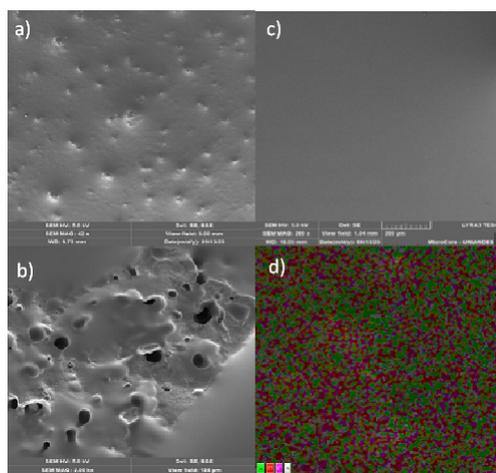


Figura 8: Imágenes SEM de silicalita-1 (a y b), Imagen SEM de PDMS (c), Imagen EDS de una membrana de PDMS mezclada con silicalita-1 80 % p/p. (d)

13,980°; 14,32°; 15,16°; 15,92°; 18,05°; 20,74°; 23,48° y 24,31°, los cuales corresponden a los planos cristalográficos (300), (012), (301), (202), (040), (031), (501), (151) y (303) [41]. Estos picos confirman la estructura tipo MFI de la silicalita-1 (JCPDS: 48-0136). En la misma figura, se muestra un difractograma patrón en color gris para una muestra de silicalita-1 tomada del manual de síntesis verificadas de materiales zeolíticos, destacándose los picos más importantes, que coinciden con los reportados en el difractograma experimental.

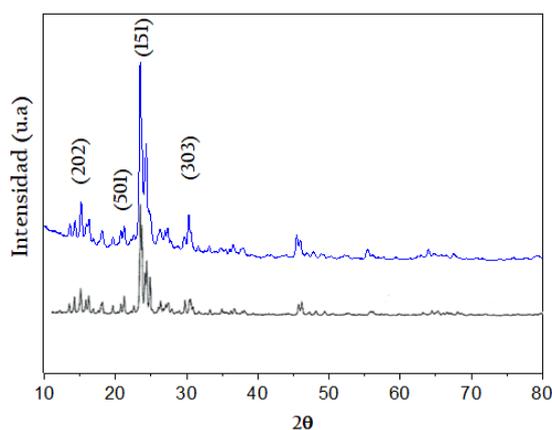


Figura 9: Difractograma de rayos X para silicalita-1 sintetizada (azul) comparado con difractograma patrón (gris)

Estas técnicas de caracterización permitieron elucidar que propiedades por parte de los precursores influyen en el proceso de separación por pervaporación para la obtención de furfural a partir de la mezcla acuosa HMF-furfural, lo mismo que las condiciones de síntesis más apropiadas para la obtención de membranas. Así, el análisis FTIR reveló una correspondencia entre las estructuras de PDMS y silicalita-1 con el comportamiento hidrofóbico requerido para la separación selectiva de furfural. La fisisorción de N₂ a 77 K sugirió una estructura mesoporosa en la silicalita-1, lo que incrementó el

flux en la pervaporación. Los análisis TGA confirmaron la presencia tanto de PDMS como de la silicalita-1, mientras que las imágenes SEM-EDS validaron la presencia de porosidad proveniente del componente inorgánico y el carácter denso del polímero, factores claves asociados con la selectividad hacia el furfural. Adicionalmente, se demostró que la membrana compuesta con 80 %p/p de silicalita-1 recubrieron todo el soporte metálico, garantizando la reproducibilidad de los experimentos de pervaporación. Finalmente, el análisis DRX confirmó la estructura tipo MFI de la silicalita-1

4. Conclusiones

Las membranas puras de PDMS y las mezclas compuestas de PDMS y silicalita-1 presentaron características estructurales favorables para la separación preferencial de furfural en presencia de HMF disueltos en una solución acuosa cuando se utilizó la pervaporación. El análisis FTIR identificó bandas vibracionales típicas de estructuras tipo zeolita MFI y siloxano, confirmando la presencia de estos materiales en la membrana. La termogravimetría mostró que ambos materiales son termoestables, destacando la alta estabilidad térmica de la silicalita-1. El análisis SEM reveló una morfología de cristales irregulares en la silicalita-1 y el análisis EDS evidenció un recubrimiento completo de la membrana con la mezcla de PDMS y silicalita-1. Además, la fisiorción con N₂ a 77 K confirmó la estructura mesoporosa de la silicalita-1, asociada con el flujo del permeado a través de la membrana.

El proceso de pervaporación permitió la separación preferente de furfural desde una solución acuosa que contiene también HMF. Lo anterior se explica por la menor polaridad que presenta el furfural en comparación con HMF y su menor hidrofobicidad frente a la membrana. Las pruebas de pervaporación revelaron una relación inversa entre el flux y la selectividad. Así, la selectividad aumentó al reducir el porcentaje de silicalita-1, alcanzando su máximo en ausencia de la zeolita, mientras que el flux fue mayor con un 80 %p/p de silicalita-1 a 80°C. Las membranas más delgadas mostraron un flujo más alto pero menor selectividad que las más gruesas.

Agradecimientos

Especial agradecimiento a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, sede Tunja, por su valioso aporte al desarrollo de este trabajo a través de la financiación del proyecto interno SGI 3491. Asimismo, se extiende un agradecimiento a los grupos de investigación de Catálisis de la UPTC (GC-UPTC) y Estudios en Sistemas Andinos (GE-SA) por el respaldo logístico brindado durante el desarrollo experimental.

Implicaciones éticas

Este artículo cumplió con la normatividad nacional e internacional.

Contribución de los autores

Concepción y diseño del estudio: Jorge Moreno, Jairo Cubillos; Recopilación de datos: Johan Flechas y Jorge Moreno Interpretación de resultados: Jorge Moreno, Jairo Cubillos y Manuel Rendueles Preparación del artículo: Johan Flechas, Jorge Moreno, Jairo Cubillos, Florencia Ridella.

Todos los autores revisaron los resultados y aprobaron la versión final del manuscrito.

Declaración de fuentes de financiación

Los autores agradecen a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por el apoyo financiero de este trabajo a través del proyecto DIN SGI 3491. Jorge Moreno-Cascante expresa su agradecimiento al Ministerio de Ciencia y Tecnología (Minciencias) por el apoyo financiero para realizar su doctorado a través de la convocatoria "Formación de capital humano de alto nivel – Doctorado, en el marco de la Segunda cohorte de convocatoria N°1 del plan bienal (2018 – 2020)"

Declaración de conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe ningún conflicto de intereses en relación con la publicación de este artículo.

Referencias

- [1] E. F. Dunn, D. Liu, and E. Y. X. Chen, "Role of N-heterocyclic carbenes in glucose conversion into HMF by Cr catalysts in ionic liquids", *Appl Catal A Gen*, vol. 460–461, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.04.015.
- [2] Y. Lu, Y. Guo, Y. Zhang, H. Sun, and X. Wu, "Identification and characterization of forced degradation products of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5-HMF) by HPLC, LC-LTQ/Orbitrap and NMR studies", *J Pharm Biomed Anal*, vol. 233, Sep 2023, doi: 10.1016/j.jpba.2023.115470.
- [3] M. Kabbour and R. Luque, "Furfural as a platform chemical," *Biomass, Biofuels, Biochemicals*, pp. 283–297, 2020, doi: 10.1016/B978-0-444-64307-0.00010-X.
- [4] R. Li et al., "Insights into solvent effect on selective production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from fructose", *J Catal*, vol. 424, pp. 162–172, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.jcat.2023.05.022.
- [5] A. E. Illera et al., "Evaluation of homogeneous and heterogeneous catalytic strategies for furfural production from sugar-derived biomass in a solvent-free green pressurized reaction media (subcritical water-CO₂)", *Biomass Bioenergy*, vol. 187, p. 107304, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.biombioe.2024.107304.
- [6] M. N. Catrinck et al., "One-step process to produce furfural from sugarcane bagasse over niobium-based solid acid catalysts in a water medium", *Fuel Processing Technology*, vol. 207, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106482.

- [7] Q. Ye et al., "Investigation on the synthesis of furfural via pyrolysis utilizing metal-loaded solid acid catalysts", *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 181, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.jaap.2024.106656.
- [8] C. Yin, J. He, and S. Liu, "Synthesis of mesoporous silicalite-1 zeolite for the vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 307, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110517.
- [9] B. Pholjaroen, N. Li, Z. Wang, A. Wang, and T. Zhang, "Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, no. 6, pp. 826–832, Nov. 2013, doi: 10.1016/S2095-4956(14)60260-6.
- [10] D. Stošić, S. Bennici, V. Pavlović, V. Rakić, and A. Auroux, "Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb₂O₅-MeO₂ (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides", *Mater Chem Phys*, vol. 146, no. 3, pp. 337–345, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.03.033.
- [11] G. Liu and W. Jin, "Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives", *J Memb Sci*, vol. 636, p. 119557, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119557.
- [12] P. D. Chapman, T. Oliveira, A. G. Livingston, and K. Li, "Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation", *J Memb Sci*, vol. 318, no. 1–2, pp. 5–37, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.02.061.
- [13] J. Fontalvo, P. Cuellar, J. M. K. Timmer, M. A. G. Vorstman, J. G. Wijers, and J. T. F. Keurentjes, "Comparing pervaporation and vapor permeation hybrid distillation processes", *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, no. 14, pp. 5259–5266, Jul. 2005, doi: 10.1021/ie049225z.
- [14] X. Lu, J. Huang, M. Pinelo, G. Chen, Y. Wan, and J. Luo, "Modelling and optimization of pervaporation membrane modules: A critical review," *J Memb Sci*, vol. 664, p. 121084, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.memsci.2022.121084.
- [15] R. Castro-Muñoz, F. Galiano, and A. Figoli, "Recent advances in pervaporation hollow fiber membranes for dehydration of organics", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 164, pp. 68–85, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.cherd.2020.09.028.
- [16] J. Li et al., "Efficient production of acetone-butanol-ethanol (ABE) from cassava by a fermentation-pervaporation coupled process," *Bioresour Technol*, vol. 169, pp. 251–257, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.06.102.
- [17] S. Y. Li, R. Srivastava, and R. S. Parnas, "Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane", *J Memb Sci*, vol. 363, no. 1–2, pp. 287–294, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.07.042.
- [18] D. A. Figueroa Paredes et al., "Partial dealcoholization of a Malbec wine through pervaporation with a PDMS membrane: Effect of operation temperature on process economics, volatile aroma composition and sensory properties", *Sep Purif Technol*, vol. 335, May 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2023.126076.
- [19] R. Hu, Z. Cai, L. Ji, Y. Wu, and X. Ma, "High-flux recovery of aromatic compounds from tobacco extract using an MCM-41/PDMS hybrid membrane", *Sep Purif Technol*, vol. 340, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2024.126822.
- [20] J. Hietaharju, J. Kangas, M. Yang, S. Kuitinen, A. Pappinen, and J. Tanskanen, "Negative impact of butyric acid on butanol recovery by pervaporation with a silicalite-1 membrane from ABE fermentation", *Sep Purif Technol*, vol. 245, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116883.
- [21] N. A. Sánchez-Flores et al., "Silicalite-1, an adsorbent for 2-, 3-, and 4-chlorophenols", *Water Science and Technology*, vol. 66, no. 2, pp. 247–253, 2012, doi: 10.2166/wst.2012.073.
- [22] J. Kuhn, S. Sutanto, J. Gascon, J. Gross, and F. Kapteijn, "Performance and stability of multi-channel MFI zeolite membranes detemplated by calcination and ozonation in ethanol/water pervaporation", *J Memb Sci*, vol. 339, no. 1–2, pp. 261–274, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.05.006.
- [23] F. S. Kamelian, T. Mohammadi, and F. Naeimpoor, "Fast, facile and scalable fabrication of novel microporous silicalite-1/PDMS mixed matrix membranes for efficient ethanol separation by pervaporation", *Sep Purif Technol*, vol. 229, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115820.
- [24] M. De Bruyn, Z. Sun, and K. Barta, "The thousand faces of Cu-doped porous mixed oxides (Cu-PMO) in the conversion of renewable resources and beyond", *Adv Inorg Chem*, vol. 77, pp. 59–98, 2021, doi: 10.1016/bs.adioch.2020.12.002.
- [25] M. J. Antal, W. S. L. Mok, and G. N. Richards, "Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose," *Carbohydr Res*, vol. 199, no. 1, pp. 91–109, May 1990, doi: 10.1016/0008-6215(90)84096-D.
- [26] E. I. García-López, F. R. Pomilla, B. Megna, M. L. Testa, L. F. Liotta, and G. Marci, "Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in aqueous medium over nb₂o₅-based catalysts", *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, Jul. 2021, doi: 10.3390/nano11071821.
- [27] R. Li, Q. Lin, J. Ren, X. Yang, Y. Wang, and L. Kong, "Dealuminated H β zeolite for selective conversion of fructose to furfural and formic acid", *Green Energy and Environment*, vol. 9, no. 2, pp. 311–320, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.gee.2022.06.003.
- [28] M. S. Ahmad et al., "Manganese doped graphene oxide: Selective hydrogenation catalyst for converting 5-hydroxymethyl furfural to 5-methyl furfural", *Molecular Catalysis*, vol. 553, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.mcat.2023.113787.
- [29] R. Castro-Muñoz, F. Galiano, and A. Figoli, "Recent advances in pervaporation hollow fiber membranes for dehydration of organics", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 164, pp.68–85, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.cherd.2020.09.028.
- [30] C. A. Godoy, P. Valderrama, A. C. Furtado, and M. Boroski, "Analysis of HMF and furfural in hydrolyzed lignocellulosic biomass by HPLC-DAD-based method

- using FDCA as internal standard”, *MethodsX*, vol. 9, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.mex.2022.101774.
- [31] Y. Zhuang, Z. Si, S. Pang, H. Wu, X. Zhang, and P. Qin, “Recent progress in pervaporation membranes for furfural recovery: A mini review”, *J Clean Prod*, vol. 396, p. 136481, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136481.
- [32] X. Liu et al., “Metal–organic framework ZIF-8 nanocomposite membrane for efficient recovery of furfural via pervaporation and vapor permeation”, *J Memb Sci*, vol. 428, pp. 498–506, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2012.10.028.
- [33] S. Sawatdiruk, P. Charoensuppanimit, K. Faungnawakij, and C. Klaysom, “POSS/PDMS composite pervaporation membranes for furfural recovery”, *Sep Purif Technol*, vol. 278, p. 119281, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119281.
- [34] N. H. Hieu et al., “Recovery of furfural by pervaporation technology using the ceramic tubular supported graphene-polydimethylsiloxane nanocomposite membranes”, *FlatChem*, vol. 34, p. 100402, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.flatc.2022.100402.
- [35] C. Liu et al., “Molecular dynamics simulation and experimental investigation of furfural separation from aqueous solutions via PEBA-2533 membranes”, *Sep Purif Technol*, vol. 207, pp. 42–50, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.06.029.
- [36] D. Chen et al., “Silicalite-1 zeolites for toluene sorption: Effects of the particle size and intracrystalline mesopores”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 356, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112596.
- [37] R. Li et al., “Brønsted acid-driven conversion of glucose to xylose, arabinose and formic acid via selective C–C cleavage”, *Appl Catal B*, vol. 286, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119862.
- [38] J. K. De Andrade, E. Komatsu, H. Perreault, Y. R. Torres, M. R. Da Rosa, and M. L. Felsner, “In house validation from direct determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) in Brazilian corn and cane syrups samples by HPLC-UV”, *Food Chem*, vol. 190, pp. 481–486, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.05.131.
- [39] M. Thommes et al., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [40] F. López, M. P. Bernal, R. Mallada, J. Coronas, and J. Santamaría, “Preparation of silicalite membranes on stainless steel grid supports”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, no. 20, pp. 7627–7632, Sep. 2005, doi: 10.1021/ie048972t.
- [41] H. Robson and K. P. Lillerud, “Silicalite-1”, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016, pp. 292–293