



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de “Doctora en Ingeniería Química” en el campo de Catálisis Heterogénea.

“Síntesis de catalizadores mesoporosos ácidos para aplicaciones en reacciones de biorrefinerías”

Por Ing. Lourdes Vergara

**Director: Dr. Gustavo Mendow
Co-directora: Dra. Bárbara Sánchez**

**Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica –INCAPE.
Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).**

Integrantes del Jurado de Tesis:

- Dra. Gabriela Marta TONETTO**
- Dra. María Soledad LEGNOVERDE REY**
- Dra. Soledad Guadalupe ASPROMONTE**

2025

Agradecimientos



A Gustavo y Bárbara, mis queridos directores de Tesis, les agradezco enormemente por acompañarme durante estos años en la realización de este trabajo, por su dedicación, por sus enseñanzas, por compartirme sus conocimientos y por la confianza que depositaron en mí. Sin dudas, sin su presencia no hubiese sido igual. Gracias por entenderme siempre, por sus charlas, por cada risa, llanto y, por los buenos y no tan lindos momentos vividos estos años. Gracias, porque me hicieron crecer personal y profesionalmente, logrando este objetivo impensado hace años atrás. Gracias por enseñarme a creer en mí, por acompañarme en cada paso y por compartir conmigo más que un trabajo de investigación.

A Ro, mi compañera más nueva de grupo, gracias por tu presencia, entenderme y apoyarme desde el primer día con tanta calidez y buena energía.

Gracias a Carlos Querini, por haber aceptado mi ingreso en el grupo GIPREC, por ayudarme y por brindarme las herramientas necesarias para seguir creciendo profesionalmente. Gracias a todos los compañeros de laboratorio, Hernán, Claudia, Lucas, Maira, Sol, Laura, Bruno y Juan, por su tiempo y por darme una mano cuando la necesité.

A Gabo, gracias por tanto laburo compartido, charlas, risas, frustraciones y por siempre alentar positivamente.

Gracias a todo el personal de apoyo de INCAPE, SECEGRIN y CONICET, por brindarme los resultados siempre en tiempo y forma o, ayudándome con algún equipo.

También quiero agradecer a mis amados padres Patricia y Raúl, quiénes han visto desde el principio todo mi esfuerzo y siempre me dieron la esperanza y la ayuda necesaria para continuar en este camino. Gracias por el amor que me demuestran todos

los días y por siempre estar orgullosos de mí, no tengo palabras para describir cuánto valoro su presencia y acompañamiento infinito.

A Gaspar, mi reciente esposo y compañero de vida, gracias por tu presencia y apoyo incondicional. Por escucharme y acompañarme todos los días, en las buenas y en las malas, por siempre entenderme y brindarme comprensión y amor en cada momento. Gracias por enseñarme a ser mejor persona todos los días.


A mi hermana Manuela, por estar presente para mí siempre y, por sus palabras justas cuando las necesito. Gracias también a Damián por su presencia constante y su cariño. A Isabella, mi sobrina y ahijada, gracias por venir a este mundo a hacernos saber que todavía hay más amor para dar.

A todos mis amigos, gracias por apoyarme en cada decisión que tomo y por alentarme a finalizar este camino.

Gracias a todos de corazón.

Luli.

Índice



Resumen.....	1
Objetivos.....	3
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	5
Resumen	5
1.1. Contexto general.....	5
1.1.1. Rol de los catalizadores ácidos en la reacción de esterificación.....	7
1.2. Materiales mesoporosos como catalizadores.....	9
1.2.1. Generalidades de sílices mesoporosas.....	9
1.2.2. Métodos de funcionalización de los materiales mesoporos	11
1.2.2.1. Método de grafting	12
1.2.2.2. Método de co-condensación.....	13
1.3. Selección y síntesis de los materiales mesoporosos empleados.....	15
1.4. Referencias.....	16
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
Resumen.....	21
2.1. Síntesis de catalizadores.....	22
2.1.1. Sílice mesoporosa KIT-6.....	22
2.1.2. Sílice mesoporosa FDU-12.....	22
2.1.3. Nanotubos de sílice mesoporosa.....	23
2.1.4. Sílice mesoporosa SBA-15 large pore.....	24
2.2. Funcionalización de los catalizadores.....	25
2.2.1. Método de Grafting (G): funcionalización con grupos tiol (-SH) posterior a la síntesis, seguida de oxidación.....	26

2.2.2. Co-condensación 1 (C1): funcionalización con grupos -SH durante la síntesis, seguida de oxidación a grupos sulfónicos (-SO ₃ H).....	27
2.2.3. Co-condensación 2 (C2): Funcionalización con grupos -SH y oxidación a -SO ₃ H en un solo paso	29
2.2.4. Incorporación de grupos hidrofóbicos.....	29
2.3. Nomenclatura de catalizadores.....	30
2.4. Caracterización de los materiales mesoporosos.....	31
2.4.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).....	31
2.4.2. Sortometría de N ₂	32
2.4.3. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	33
2.4.4. Titulación potenciométrica.....	33
2.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA-DTG).....	33
2.4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	34
2.4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	34
2.4.8. Espectroscopía infrarroja (FTIR) con adsorción de piridina.....	34
2.4.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	35
2.4.10. Stripping de N ₂ a temperatura programada.....	35
2.4.11. Ángulo de contacto.....	36
2.5. Evaluación catalítica.....	36
2.5.1. Esterificación de glicerina con ácidos grasos.....	36
2.5.1.1. Producción de ácidos grasos a partir del biodiesel de soja.....	37
2.5.1.2. Reacción de hidrogenación.....	39
2.5.2. Esterificación de glicerina con ácido esteárico.....	39
2.5.3. Toma de muestras y análisis.....	40
2.6. Reutilización de catalizadores.....	42
2.6.1. Reutilización de catalizadores KIT-6	42
2.6.2. Reutilización de catalizadores FDU-12.....	43
2.7. Evaluación catalítica en otras reacciones	43
2.7.1. Esterificación de glicerina con ácido acético.....	43
2.7.2. Producción de 5-(etoximetil)furfural (EMF) a partir de alcoholisis de fructosa.....	44
2.7.3. Reacción de hidroxialquilación - alquilación (HAA) de furfural (FAL) y 2-metilfurano (2MF)	45

2.8. Referencias.....	47
CAPÍTULO 3: CATALIZADORES SOPORTADOS EN SÍLICE KIT-6.....	49
Resumen	49
3.1. Introducción.....	50
3.2. Resultados.....	51
3.2.1. Caracterización de los catalizadores.....	51
3.2.1.1. Estudio de las propiedades estructurales.....	52
3.2.1.1.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).....	52
3.2.1.2. Estudio de las propiedades texturales.....	54
3.2.1.2.1. Sortometría de N ₂	54
3.2.1.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	54
3.2.1.3. Estudio de las propiedades morfológicas.....	58
3.2.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	59
3.2.1.4. Estudio de las propiedades ácidas.....	59
3.2.1.4.1. Titulación potenciométrica.....	59
3.2.1.5. Estudio de la composición elemental.....	60
3.2.1.5.1. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) ...	60
3.2.1.5.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX)	61
3.2.1.6. Estudio de la oxidación de los grupos sulfónicos.....	62
3.2.1.6.1. Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG)	62
3.2.1.6.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	65
3.2.1.7. Estudio de la remoción del template Pluronic P123.....	67
3.2.1.7.1. Stripping de Nitrógeno a temperatura programada (TPS).....	67
3.2.2. Reacción de Esterificación de glicerina con ácidos grasos.....	68
3.2.2.1. Efecto del tipo de catalizador.....	69
3.2.2.1.1. Efecto del método de síntesis.....	70
3.2.2.1.2. Efecto del contenido molar nominal de S/Si.....	72
3.2.2.2. Distribución de productos.....	73
3.2.2.3. Estudio de productos secundarios.....	76
3.2.2.4. Efecto de las condiciones de reacción.....	79
3.2.2.4.1. Efecto de la temperatura de reacción.....	79
3.2.2.4.2. Efecto de la relación molar de ácidos grasos:glicerina.....	81
3.2.2.4.3. Efecto de la carga másica de catalizador.....	83

3.2.2.5. Estudio de reutilización de los catalizadores.....	85
3.2.3. Incorporación de grupos hidrofóbicos.....	88
3.2.3.1. Resultados de caracterización.....	90
3.2.3.1.1 Estudio de las propiedades ácidas y texturales: titulación potenciométrica y sortometría de N ₂	91
3.2.3.1.2. Estudio de hidrofobicidad mediante ángulo de contacto.....	91
3.2.3.1.3. Estudio estructural y morfológico: TEM y SEM.....	93
3.2.3.1.4. Estudio de la descomposición de grupos hidrofóbicos: Análisis termogravimétrico (TGA-DTG).....	94
3.2.3.2. Resultados de actividad catalítica.....	95
3.3. Conclusión.....	96
3.4. Referencias.....	97
CAPÍTULO 4: CATALIZADORES SOPORTADOS EN SÍLICE FDU-12.....	
Resumen.....	101
4.1. Introducción.....	102
4.2. Resultados.....	105
4.2.1. Caracterización de los catalizadores.....	105
4.2.1.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).....	105
4.2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	107
4.2.1.3. Sortometría de N ₂	107
4.2.1.4. Titulación potenciométrica.....	111
4.2.1.5. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con adsorción de piridina.....	112
4.2.1.6. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	115
4.2.1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG).....	116
4.2.1.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	118
4.2.2. Actividad catalítica en la glicerólisis de ácido esteárico.....	120
4.2.2.1. Influencia del método de síntesis: grafiting y co-condensación.....	121
4.2.2.2. Influencia de la variación de la relación molar S/Si: 10 y 15 %S/Si.....	124
4.2.2.3. Reutilización de catalizadores en la esterificación de glicerina con ácidos grasos de biodiesel de soja.....	127
4.3. Conclusión.....	131
4.4. Referencias.....	132

CAPITULO 5: CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE SÍLICE Y SBA-15 LARGE PORE.....	135
Resumen	135
5.1. Introducción.....	136
5.2. Resultados.....	138
5.2.1. Nanotubos de sílice.....	138
5.2.1.1. Estudio de las condiciones de síntesis.....	139
5.2.1.2. Métodos de funcionalización.....	143
5.2.1.2.1. Funcionalización por Grafting.....	143
5.2.1.2.2. Funcionalización por co-condensación C1.....	144
5.2.1.2.2.1. Estudio de secado de N15(C1).....	146
5.2.1.2.2.2. Estudio de eliminación del surfactante.....	148
5.2.1.2.2.3. Estudio de oxidación de –SH a –SO ₃ H.....	149
5.2.1.3. Caracterización de los catalizadores.....	151
5.2.1.3.1. Titulación potenciométrica.....	151
5.2.1.3.2. Sortometría de N ₂	152
5.2.1.3.3. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	156
5.2.1.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG).....	156
5.2.1.4. Actividad catalítica.....	158
5.2.2. Sílice SBA-15 large pore.....	162
5.2.2.1. Caracterizaciones de los catalizadores.....	162
5.2.2.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	162
5.2.2.1.2. Sortometría de N ₂	164
5.2.2.1.3. Titulación potenciométrica.....	169
5.2.2.1.4. Fluorescencia de rayos X y Termogravimetría (TGA-DTG)..	170
5.2.2.2. Actividad catalítica.....	172
5.3. Conclusión.....	174
5.4. Referencias.....	175
CAPÍTULO 6: APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN OTRAS REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE BIOMASA.....	179
Resumen	179
6.1. Reacción de esterificación de glicerina con ácido acético.....	180
6.1.1. Introducción	180

6.1.2. Resultados.....	181
6.2. Alcohólisis de fructosa para producción de 5-(etoximetil)furfural (EMF).....	185
6.2.1. Introducción.....	185
6.2.2. Resultados.....	187
6.2.2.1. Actividad catalítica con catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos.....	187
6.2.2.2. Actividad catalítica con catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos e hidrofóbicos.....	191
6.2.2.3. Efecto del tiempo de reacción sobre el comportamiento catalítico en reactor batch.....	195
6.3. Reacción de hidroxialquilación - alquilación (HAA) de furfural y 2-metilfurano...195	
6.3.1. Introducción	195
6.3.2. Resultados.....	198
6.3.2.1. Selección de la muestra FDU-12 y KIT-6 de acuerdo a su método de preparación.....	198
6.3.2.1.1. Estudio con catalizadores funcionalizados FDU-12	198
6.3.2.1.2. Estudio con catalizadores funcionalizados KIT-6.....	199
6.3.2.2. Estudio comparativo de los catalizadores FDU-12 y KIT-6 sintetizados mediante el método C2.....	200
6.3.2.3. Estudio comparativo de actividad en la reacción HAA para catalizadores FDU-12 y KIT-6 ácidos modificados con grupos hidrofóbicos.....	204
6.4. Conclusión	206
6.5. Referencias.....	207
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES.....	211
Resumen	211
7.1. Conclusiones generales.....	211
7.2. Actividades futuras.....	213
7.3. Publicaciones científicas.....	214
ANEXO.....	215
A.1. Caracterización de las sílices mesoporosas FDU-12 con grupos sulfónicos e hidrofóbicos.....	215

A.1.1. Estudio de las propiedades ácidas y texturales: titulación potenciométrica y sortometría de N ₂	215
A.1.2. Estudio de hidrofobicidad mediante ángulo de contacto.....	216
A.1.3. Estudio estructural y morfológico: TEM y SEM.....	217
A.2. Referencias.....	218

Resumen



En esta tesis se estudiaron catalizadores ácidos preparados a partir de sílices mesoporosas funcionalizadas mediante dos métodos: *grafting* y *co-condensación*. Estos materiales se aplicaron principalmente en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos, con el propósito de valorizar la glicerina proveniente de la industria del biodiesel, para obtener compuestos de interés en la producción de biocombustibles de segunda generación.

En el *primer capítulo* se presenta una introducción general, exponiendo el contexto de valorización de glicerina como subproducto de la industria del biodiesel. Se revisa el estado del arte de la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos, y se realiza una presentación general de las sílices mesoporosas utilizadas como soportes catalíticos.

El *segundo capítulo* describe los procedimientos experimentales empleados en la preparación, funcionalización y caracterización de los catalizadores. Se especifican los métodos de síntesis y las condiciones empleadas para incorporar los grupos sulfónicos, responsables de la acidez del material. Se detallan las técnicas de caracterización que permitieron evaluar la estructura, morfología y propiedades ácidas de los materiales. Finalmente, se incluyen las condiciones utilizadas en los ensayos catalíticos.

En el *tercer capítulo* se presenta la sílice mesoporosa ordenada KIT-6. Se analiza el efecto de los métodos de funcionalización con grupos sulfónicos sobre sus propiedades estructurales, texturales y morfológicas, estableciendo la relación con la actividad catalítica en la esterificación de glicerina con ácidos grasos. Se analiza la reutilización de los catalizadores en tres ciclos consecutivos de reacción. Se comparan los catalizadores funcionalizados exclusivamente con grupos sulfónicos y aquellos co-funcionalizados con grupos hidrofóbicos, evaluando el impacto sobre la esterificación.

El *cuarto capítulo* se centra en el estudio de la sílice mesoporosa FDU-12. Se analizan las propiedades estructurales y texturales resultantes de los distintos métodos

de funcionalización, así como su impacto sobre la acidez de los sólidos y su desempeño catalítico en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico. Asimismo, se evalúa la estabilidad de los materiales bajo condiciones de reuso a lo largo de tres ciclos catalíticos consecutivos.

El *quinto capítulo* aborda el estudio de materiales mesoporosos novedosos: nanotubos de sílice (NTS) y la sílice SBA-15 large pore (SBA-15 LP). Se describen los procedimientos y resultados obtenidos de las modificaciones realizadas en la síntesis de las sílices y su funcionalización con grupos sulfónicos sobre las propiedades morfológicas, texturales, y ácidas. Además, se presentan los resultados obtenidos en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico.

El *sexto capítulo* amplía la evaluación de los catalizadores preparados en tres reacciones diferentes que requieren catálisis ácida, realizada en colaboración con distintos grupos de investigación. Se evaluaron en: esterificación de glicerina con ácido acético, reacción de interés industrial para la obtención de triacetina; obtención de 5-(etoximetil)furfural (EMF) mediante la alcoholisis de fructosa, proceso relevante para la generación de biocombustibles avanzados, y en la reacción de hidroxialquilación/alquilación (HAA), para producción de precursores de combustibles de aviación a partir de derivados de biomasa. En conjunto, estos estudios demuestran la versatilidad de los catalizadores desarrollados y su aplicación en diversas transformaciones relevantes de valorización de biomasa.

El *séptimo capítulo* presenta las conclusiones generales del trabajo, resumiendo los principales aportes de la tesis. Además, se señalan las líneas de trabajo futuras, que incluyen la optimización de los métodos de funcionalización, el estudio profundo de productos secundarios obtenidos en la reacción de esterificación, y su aplicación en otras reacciones de catálisis ácida.

En conclusión, esta tesis contribuye al desarrollo de diferentes catalizadores sólidos ácidos eficientes, estables y versátiles, ofreciendo una base sólida para el diseño de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos, orientados a procesos sostenibles en la producción de biocombustibles y derivados de alto valor agregado.

Objetivos



Objetivo general

El objetivo general de esta Tesis doctoral es investigar materiales mesoporosos funcionalizados con grupos propilsulfónicos mediante tres rutas de síntesis diferentes, con el fin de evaluar su desempeño catalítico en reacciones que requieren catálisis ácida, y establecer la relación entre sus propiedades estructurales, texturales y químicas y su actividad catalítica.

Objetivos específicos

- Sintetizar diferentes sílices mesoporosas ordenadas: KIT-6, FDU-12, nanotubos de sílice y SBA-15 large pore.
- Funcionalizar los materiales con grupos propilsulfónicos mediante un método de grafting y dos métodos de co-condensación variando en cada uno de ellos el contenido ácido
- Emplear diferentes técnicas de caracterización de materiales sólidos para obtener información de la estructura y propiedades ácidas.
- Evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores funcionalizados basados en KIT-6 en la esterificación de glicerina con ácidos grasos derivados de biodiesel de soja.

- Evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores funcionalizados basados en FDU-12, nanotubos de sílice y SBA-15 large pore, en la esterificación de glicerina con ácido esteárico.
- Estudiar la estabilidad y reutilización de los catalizadores.
- Evaluar la actividad de los materiales sintetizados en otras reacciones de valorización de biomasa, con el fin de ampliar su caracterización catalítica.

Capítulo 1

Introducción



Resumen

En esta tesis se estudiaron catalizadores mesoporosos ácidos funcionalizados mediante dos métodos: grafting y co-condensación. Estos materiales se emplearon principalmente en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos, además de evaluarse en otras reacciones que requieren catálisis ácida.

En el presente capítulo se describe el estado del arte de la reacción en estudio y se realiza una presentación general de las sílices mesoporosas, junto con los métodos de síntesis utilizados a lo largo del trabajo.

1.1. Contexto general

El uso intensivo de combustibles fósiles como principal fuente de energía ha generado un impacto ambiental significativo, asociado a la emisión de gases de efecto invernadero y al agotamiento de recursos no renovables. Esta situación ha impulsado la búsqueda de alternativas sostenibles que permitan diversificar la matriz energética global y reducir la dependencia del petróleo. La demanda mundial actual de crudo se estima en 100 millones de barriles diarios y es la principal fuente de energía para el transporte y la producción de productos químicos, sectores que consumen la mayor parte de este recurso [1, 2].

Ante este panorama, resulta necesario desarrollar cadenas de producción alternativas que permitan reducir simultáneamente la dependencia del petróleo y mitigar el cambio climático. En este contexto, la *biomasa* se presenta como una fuente de energía versátil y renovable, capaz de transformarse en combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

En los países desarrollados, la bioenergía se promueve como una alternativa sostenible a los hidrocarburos, especialmente para la producción de biocombustibles líquidos como el bioetanol y el *biodiesel* [3-5]. La biomasa ofrece oportunidades de crecimiento industrial y económico, mientras que en las regiones menos desarrolladas continúa siendo una fuente esencial de energía doméstica. Así, la bioenergía constituye un componente clave en las estrategias de transición energética y desarrollo sostenible, con potencial para sustituir recursos fósiles tanto en sectores energéticos como industriales [2, 6-8]. La biomasa se define como cualquier materia orgánica de origen renovable, incluyendo cultivos agrícolas y forestales, desechos animales, residuos agroindustriales o municipales, entre otros. Entre las rutas de aprovechamiento de la biomasa, la industria del biodiesel ocupa un lugar destacado [9-11]. En este proceso se genera un subproducto de bajo valor comercial: la glicerina. En promedio, por cada 10 toneladas de biodiesel producido se obtiene cerca de 1 tonelada de glicerina cruda, lo que equivale aproximadamente al 10 % p/p del total. Esta sobreproducción global supera ampliamente la capacidad del mercado convencional (farmacéutico, cosmético y alimentario), lo que plantea la necesidad de su valorización mediante la conversión de la glicerina en productos de mayor valor agregado.

En Argentina, la producción de biodiesel se encuentra estrechamente vinculada a la industria de la soja. El país es el primer exportador mundial de aceite y harina de soja, y el tercer productor de grano, concentrando el 88 % del área cultivada en la región central (Buenos Aires, Córdoba y Santa Fe), que representa el 83 % de la producción nacional [12, 13]. Sin embargo, los aceites vegetales presentan limitaciones para su uso directo como combustible, debido a su alta viscosidad, baja volatilidad y tendencia a generar depósitos en los motores, lo que genera la necesidad de transformarlos químicamente mediante procesos de transesterificación o esterificación [14, 15].

Una de las rutas prometedoras para la valorización de la glicerina (GOH) es su utilización en la reacción de esterificación con ácidos grasos libres (FFA), donde estos últimos están presentes en aceites fuera de especificación o fueron subproductos de refinación. En la reacción, se aprovechan ambos subproductos residuales del proceso de

biodiesel: GOH y FFA, y se obtienen un aceite conformado por mezcla de mono-, di- y triglicéridos (MG, DG y TG, respectivamente), compuestos de alto valor agregado utilizados como emulsionantes en las industrias alimentaria, farmacéutica, cosmética y de detergentes [16-20].

Los biocombustibles de segunda generación se producen a partir de materias primas lignocelulósicas o residuales, por ejemplo, biomasa forestal, residuos agrícolas, aceites usados o subproductos industriales, los cuales no compiten directamente con la cadena alimentaria. A diferencia de los biocombustibles de primera generación, derivados de aceites vegetales o azúcares comestibles, los de segunda generación buscan mejorar la sostenibilidad ambiental y económica del proceso industrial. Por lo tanto, la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos, puede llevarse a cabo dentro de una biorrefinería para la obtención de aceites vegetales de segunda generación (MG, DG y TG), que a su vez puede reintroducirse en el proceso de producción de biodiesel, dando origen a un *biocombustible de segunda generación* [21, 22].

La esterificación de glicerina con ácidos grasos contribuye también a disminuir la acidez de corrientes ricas en ácidos grasos libres —como aceites ácidos, oleínas o biodiesel fuera de especificación— mejorando el rendimiento global del proceso. Durante la reacción, el glicerol y los ácidos grasos reaccionan secuencialmente para formar enlaces éster, liberando una molécula de agua por cada unión formada. Sin embargo, el agua generada puede desplazar el equilibrio termodinámico hacia la izquierda y reducir la conversión, por lo que su eliminación resulta fundamental [23-25].

1.1.1. Rol de los catalizadores ácidos en la reacción de esterificación

Tradicionalmente, la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos ha sido catalizada mediante ácidos minerales líquidos (como H_2SO_4 , H_3PO_4 o ácido p-toluensulfónico), a temperaturas en el rango de 90- 190 °C, los cuales presentan alta actividad pero también importantes desventajas, tales como corrosividad, difícil separación, generación de residuos y la necesidad de purificación extensiva [26-28].

Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de *catalizadores sólidos ácidos* como alternativa más limpia y sostenible. Aracil et al. [29] describieron un proceso de

síntesis de monoglicéridos de ácidos grasos mediante la esterificación con glicerol, en presencia de zeolitas como faujasita, mordenita, y beta, utilizando bajas presiones para remover el agua (0,07 atm) a 180 °C. Machado [30] estudió el uso de zeolitas ácidas para la obtención de monoglicéridos a través de la esterificación del ácido láurico con glicerol a presión atmosférica, obteniendo rendimientos del 20 %. Da Bosco et al. [31] estudiaron la síntesis de monoglicérido y diglicérido a partir de la esterificación de glicerina con ácido cáprico, en atmósfera inerte de N₂ con un catalizador de arcillas pilareadas sulfatadas. No obstante, existen desafíos relacionados con la estabilidad de los catalizadores, la desactivación causada por agua o por adsorción de productos pesados, y las limitaciones difusivas asociadas a estructuras microporosas. En este contexto, los materiales meso y macroporosos surgen como alternativas más adecuadas, gracias a su alta superficie específica, mayor accesibilidad estructural y su potencial para funcionalizarse con grupos ácidos. W. Jacobs et al. [32, 33] utilizaron catalizadores mesoporosos modificados con ácido sulfónico y mostraron que fueron más selectivos en la reacción de esterificación que las zeolitas ácidas. También se han empleado otras sílices funcionalizadas, como MCM-41 modificada con grupos metilos y mercaptopropilos para sintetizar monoglicéridos, con las cuales se alcanzaron rendimientos cercanos al 65 % [34]. Las sílices mesoporosas SBA-15 también han sido estudiadas en algunos trabajos, incluyendo diferentes grupos ácidos, como el ácido silicotúngstico [35], 12-tungstofosfórico [36], o funcionalizadas con grupos sulfónicos [37]. Además, se ha evaluado a la sílice SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos e hidrofóbicos, y la influencia de la hidrofobicidad en la formación de mono, di y triglicéridos [38, 39] resultando en mayores conversiones cuando se modificaron con grupos hidrofóbicos octilos (90 % en 120 min). Se ha demostrado que tanto la fuerza y densidad de los sitios ácidos como la hidrofobicidad del entorno catalítico influyen significativamente en la conversión y selectividad de la reacción [39, 40].

Por otra parte, los estudios tradicionales de glicerólisis suelen requerir condiciones severas (altas temperaturas y largos tiempos de reacción), lo que incrementa el consumo energético y los costos de operación [26, 27]. Por ello, resulta necesario desarrollar procesos que permitan operar a temperaturas más moderadas, con buenos rendimientos y elevada estabilidad catalítica. Dentro de este marco, la investigación sobre catalizadores ácidos heterogéneos es relevante, ya que ofrecen ventajas en separación, recuperación y reutilización, además de un menor impacto ambiental frente a los catalizadores líquidos tradicionales. De esta manera, el estudio de

materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos, se presenta como una línea prometedora para el desarrollo de catalizadores heterogéneos eficientes en la esterificación de glicerina con ácidos grasos. Estos materiales combinan alta superficie, control estructural y versatilidad química, lo que los convierte en candidatos ideales para optimizar la producción de glicéridos y valorizar la glicerina proveniente de la industria del biodiesel.

A continuación, se abordará el estudio de las sílices mesoporosas como soportes catalíticos, destacando sus propiedades estructurales, métodos de síntesis y estrategias de funcionalización para la incorporación de grupos ácidos activos.

1.2. Materiales mesoporosos como catalizadores

1.2.1. Generalidades de sílices mesoporosas

Desde los primeros descubrimientos de los materiales mesoporosos se han realizado numerosos estudios para explicar las características estructurales, texturales y morfológicas de éstos materiales [41-44].

Las sílices mesoporosas ordenadas se caracterizan por ser sólidos de alta superficie específica y paredes no necesariamente cristalinas (amorfos), con una estructura porosa regular en la escala nanométrica. Presentan gran estabilidad térmica y química, y la posibilidad de funcionalización con diferentes grupos orgánicos e inorgánicos, lo que las hace útiles para diferentes objetivos, por ejemplo en catálisis heterogénea, adsorción, separación y liberación controlada de fármacos.

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo mediante procesos sol-gel, utilizando agentes que dirigen la formación de la estructura (templates, o también llamados surfactantes).

Los métodos de síntesis se pueden clasificar en *hard-templating*, cuando se utiliza un material sólido como plantilla (como ocurre en la producción de carbones mesoporosos, por ejemplo) [45, 46] y *soft-templating*, si se emplea un surfactante como template, muy común en preparación de sílices mesoporosas [47, 48]. En este caso, la mesoestructura se define por la formación de micelas de surfactante, su concentración y

propiedades químicas, así como también las condiciones de síntesis (temperatura, pH y agitación) [49].

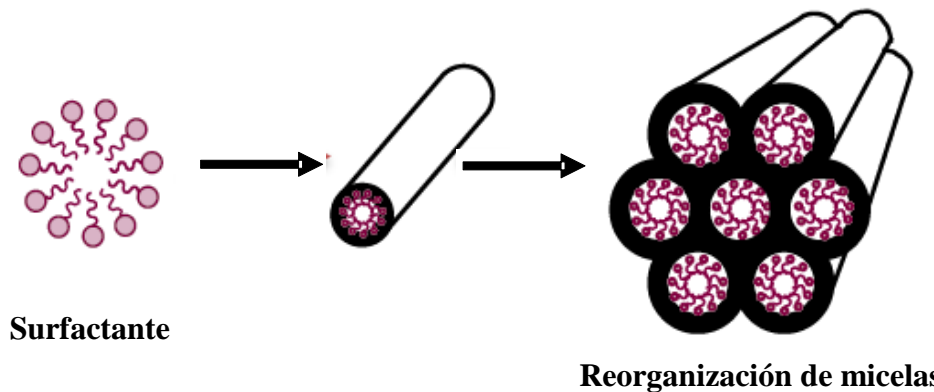


Figura 1.1. Ejemplo del proceso de reorganización de micelas en forma cilíndrica.

En medio acuoso y a una temperatura fija, los surfactantes se comportan de tal forma que al aumentar su concentración en el medio y alcanzarse la concentración micelar crítica (CMC), sus moléculas se ordenan formando agregados moleculares llamados micelas (Figura 1.1). La CMC es diferente para cada tipo de surfactante e incluso en un mismo surfactante, puede variar en función de las condiciones fisicoquímicas, como el pH, la temperatura, la presencia de co-surfactantes o sales [49].

En medio acuoso las cabezas polares de las moléculas de surfactante agrupadas en micelas se encuentran enfrentadas al medio exterior, mientras que las colas apolares (cadenas hidrocarbonadas) se orientan hacia el interior de la micela. El tipo y la forma de micelas formadas dependen de la naturaleza del surfactante, de su estructura molecular y de su concentración. Es muy común clasificar los surfactantes en función de la polaridad de las cabezas del surfactante en: aniónicos, catiónicos, geminales, zwitterionicos, neutros y no iónicos. En este trabajo se emplearán surfactantes de tipo no iónico, con nombre comercial *Pluronic* que son copolímeros anfifílicos de tres bloques (poli(óxido de etileno) x -poli(óxido de propileno) y -poli(óxido de etileno) x ; (EO) x -(PO) y -(EO) x), que se caracterizan por poseer una cadena de polióxido de etileno (EO) x que conforma la parte hidrófila o cabeza del surfactante, y una región hidrófoba que se trata de un polióxido de propileno (PO) y [50]. Durante la síntesis, la sílice se condensa, formando una estructura amorfa alrededor del template, y una vez eliminado éste, se obtiene el material final.

La primera etapa de la síntesis de una sílice mesoporosa, que se lleva a cabo a presión atmosférica y con agitación, implica la mezcla del surfactante junto con el

precursor de silicio, etapa comúnmente conocida como *maduración*. La segunda etapa es el tratamiento del gel producido dentro de un autoclave a temperaturas más altas y presiones autogeneradas, pero sin agitación, lo que se denomina *envejecimiento*. Este paso adicional favorece la condensación de la sílice y puede inducir cambios en la estructura porosa, tales como el aumento del tamaño de los poros, la apertura de interconexiones o alteraciones en la organización tridimensional de los mismos. Posteriormente, se procede a la eliminación del template, paso que puede realizarse mediante combustión o pirólisis (calcinación) [45], extracción usando solventes orgánicos o fluidos supercríticos [51], o incluso utilizando agentes oxidantes como los hipocloritos [52]. Finalmente, se obtiene el material de sílice mesoporoso ordenado.

La actividad catalítica en estos sólidos puede estar conferida por el depósito de otro material como heteropoliácidos, metales, o por la incorporación de grupos funcionales como ácido sulfónico, aminas, ácidos carboxílicos, halógenos [53, 54]. Es decir que, en el caso de querer obtener un catalizador con sitios ácidos, como la sílice no tiene acidez intrínseca, se deben agregar grupos funcionales para obtener un material catalíticamente activo [55-60]. La adición de grupos funcionales orgánicos puede además alterar el carácter hidrofílico-hidrofóbico de la superficie de la sílice para dar selectividad química sorbente para moléculas o iones específicos [61, 62].

Los métodos de incorporación usuales involucran tratamientos post-síntesis, como el *grafting*, o métodos de *co-condensación*, en el cual los precursores y los agentes funcionales orgánicos se incorporan simultáneamente durante la formación de la estructura porosa [63, 64].

1.2.2. Métodos de funcionalización de los materiales mesoporosos

En este trabajo, se realizó la funcionalización de sílices mesoporosas con grupos ácidos para su empleo en reacciones de esterificación de glicerina con ácidos grasos, ya que la acidez requerida para catalizar dicha reacción es muy alta. Se han probado muchas zeolitas y sílices con diferentes grupos funcionales, pero se encontró que los problemas difusivos cambian la selectividad hacia los productos. Los resultados de literatura [40, 65] sugieren que la fuerza ácida, tipo y densidad de sitios ácidos juegan un papel importante en la actividad de los catalizadores, además de la estructura porosa.

Es por esto, que se eligió estudiar diferentes sílices, con distintas modificaciones de grupos ácidos, específicamente con *grupos sulfónicos*.

El grupo funcional ácido es el $-\text{SO}_3\text{H}$, siendo el precursor más empleado el (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) [66], que puede acoplarse a los grupos silanol presentes en la superficie de la sílice post-síntesis, conocido como método de *grafting* o, incorporarlo directamente durante la síntesis del material, denominado método de *co-condensación*. En ambos métodos se producen uniones covalentes entre la estructura inorgánica de la sílice y los grupos funcionales, pero en el caso del *grafting* el organosilano reacciona con los grupos silanol superficiales, mientras que en el segundo, el grupo funcional se incorpora directamente en las paredes de los poros.

1.2.2.1. Método de grafting

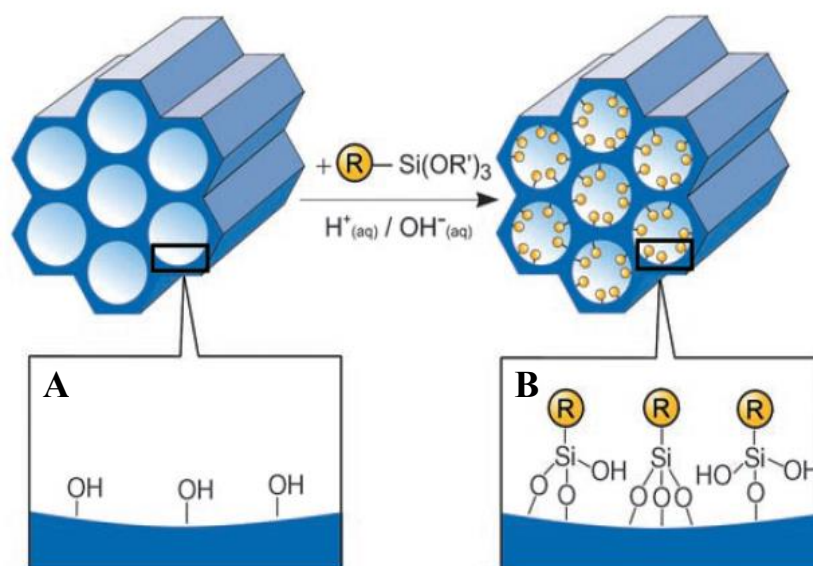


Figura 1.2. Método de Grafting (funcionalización post síntesis) para la modificación de materiales mesoporosos de sílice pura con organosilanos terminales del tipo $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$. R = grupo funcional orgánico. Específicamente en la presente tesis se utilizará MPTMS $(\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$. Esquema tomado de [64].

En el método de *grafting*, el material de partida es un material silíceo mesoestructurado del cual se ha eliminado previamente el surfactante mediante calcinación. Este procedimiento se lleva a cabo a través de la reacción de los grupos silanol superficiales ($\text{Si}-\text{OH}$) situados en la pared del material mesoporoso (Figura

1.2.A), con los grupos metoxilo ($\text{CH}_3\text{-O-}$) (simbolizado con R en la Figura 1.2) de las moléculas precursoras de grupos funcionales (organoalcoxisilano que contiene el precursor, en este caso (3-mercaptopropil)trimetoxisilano) mediante reacciones de silanización [67, 68]. De esa manera, los grupos funcionales se anclan en las paredes superficiales del material.

La técnica de grafting tiene la ventaja de que es independiente de la síntesis del soporte y, en las condiciones de síntesis utilizadas para la incorporación de grupos funcionales, la mesoestructura de la fase de sílice inicial suele conservarse, mientras que el revestimiento de las paredes se acompaña de una reducción de la porosidad del material (aunque depende del tamaño del precursor orgánico y del grado de ocupación) [69, 70]. Si los grupos funcionales reaccionan preferentemente en las aberturas de los poros durante las etapas iniciales de síntesis, la difusión de otras moléculas hacia el centro de los poros puede verse afectada, lo que a su vez puede provocar una distribución no homogénea de los grupos orgánicos dentro de los poros y un menor grado de ocupación. En casos extremos (por ejemplo, con especies muy voluminosas), esto puede provocar el bloqueo completo de los poros [64].

Por lo tanto, es esencial utilizar un material con poros suficientemente grandes para asegurar que, una vez anclados los grupos funcionales, mantenga la estructura y propiedades texturales semejantes a la sílice de base.

1.2.2.2. Método de co-condensación

El método de co-condensación, o también denominado de síntesis directa o de un solo paso, se basa en la condensación conjunta de las especies silíceas tipo tetraetilortosilicato (TEOS) y los correspondientes precursores del grupo funcional tipo organoalcoxisilano (en este caso, MPTMS) que contienen al menos un enlace Si-C, en presencia del surfactante (Pluronic) [67, 68, 71].

El material mesoestructurado y funcionalizado se obtiene después de la eliminación del surfactante. Debido a la inestabilidad térmica de las moléculas orgánicas incorporadas, no se puede eliminar mediante calcinación, existiendo entonces una restricción en lo que respecta a métodos de extracción. Al finalizar el tratamiento, se da lugar a materiales con los grupos orgánicos anclados covalentemente a las paredes de los poros (Figura 1.3).

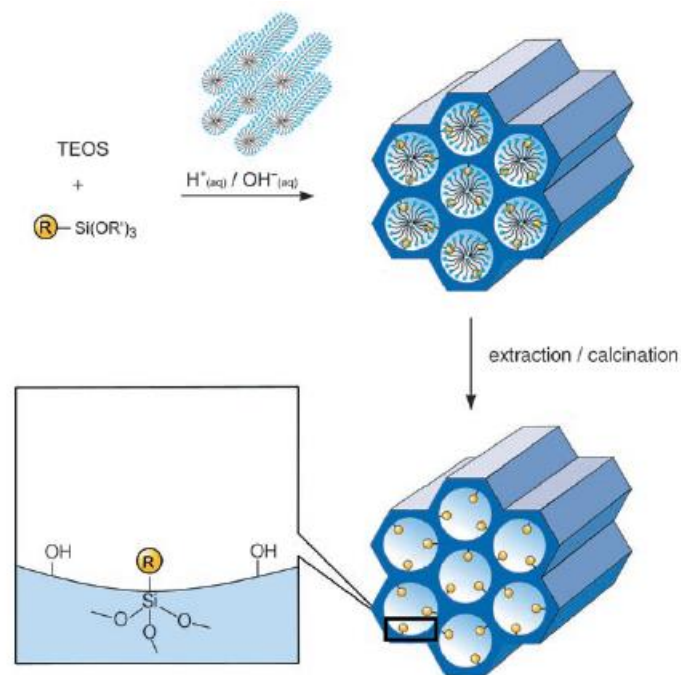


Figura 1.3. Método de co-condensación (síntesis directa) para la modificación orgánica de fases mesoporosas de sílice pura. R = grupo funcional orgánico. En esta tesis, MPTMS ($\text{HS-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$). Esquema tomado de [64].

La principal ventaja de la síntesis directa por co-condensación con el precursor funcional frente al método de grafting, es que no se necesitan múltiples etapas de síntesis, disminuyendo los tiempos de preparación y además, permite una distribución de grupos orgánicos incorporados más homogénea dentro de la matriz mesoporosa.

Sin embargo, ésta técnica presenta como desventaja, que no todos los tipos de funcionalidades orgánicas pueden ser incorporadas de esta forma, ya que las condiciones de síntesis pueden no ser las adecuadas, y el diámetro de poro es difícil de controlar, resultando en una mesoestructura final no tan ordenada. La incorporación del precursor del grupo funcional a la mezcla inicial de reactivos, puede desestabilizar las interacciones entre la solución acuosa y las micelas del surfactante, impidiendo la formación de la estructura mesoporosa [51, 72]. Por ello, la cantidad de grupos funcionales que se incorpora puede estar limitada a un máximo, ya que el grado de ordenamiento disminuye al aumentar la concentración del precursor del grupo funcional en la mezcla de síntesis [67]. Además, la cantidad de grupos orgánicos efectivamente anclados a la red mesoporosa suele ser menor que la esperada a partir de la

concentración inicial del precursor en la mezcla de reacción. Esto se debe a que, cuando la proporción de organosilano es elevada, se favorecen las reacciones de homocondensación entre los propios precursores orgánicos, en lugar de las reacciones de co-condensación con los precursores de sílice. En consecuencia, una parte de los grupos funcionales no llega a incorporarse, dando lugar a la menor cantidad de sitios funcionales en el sólido final. La tendencia a las reacciones de homocondensación, causada por las diferentes velocidades de hidrólisis y condensación de los precursores estructuralmente distintos, es un problema constante en la co-condensación, ya que no se puede garantizar la distribución homogénea de las diferentes funcionalidades orgánicas en la estructura. Otro factor es que un aumento en la carga de los grupos orgánicos incorporados conduce a una reducción del diámetro y volumen de los poros, así como de las áreas superficiales específicas [64].

1.3. Selección y síntesis de los materiales mesoporosos empleados

En la presente tesis se emplearon distintas sílices mesoporosas como soportes, seleccionadas por sus características estructurales y su potencial para la funcionalización. Se trabajó con cuatro materiales representativos: dos sílices tridimensionales ampliamente estudiadas, KIT-6 (con una red de poros cilíndricos interconectados) y FDU-12 (con poros esféricos organizados en una estructura cúbica) y dos materiales muy novedosos, para los cuales no existen antecedentes de funcionalización con grupos sulfónicos en la bibliografía: *nanotubos de sílice*, con simetría bidimensional y poros cilíndricos, y *SBA-15 large pore*, que presenta canales cilíndricos de diámetros mayores que los de la SBA-15 convencional, sumado a que las etapas de síntesis son muy diferentes.

Sobre estos materiales se desarrollaron tres técnicas de funcionalización: una de grafting y dos métodos de co-condensación, denominados C1 y C2, cuya diferencia radica únicamente en la etapa de oxidación de los grupos sulfónicos, seleccionados como grupos funcionales orgánicos para la modificación de las sílices. Cada uno de estos materiales será estudiado en profundidad en el capítulo correspondiente, abordando su síntesis, caracterización y comportamiento catalítico.

1.4. Referencias

- [1] R. A Ristinen, J. J. Kraushaar, J. T. Brack, (2022). *Energy and the environment* (4th Ed.). Wiley.
- [2] F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 1412-1421.
- [3] K. Malik, S. C. Capareda, B. R. Kamboj, S. Malik, K. Singh, S. Arya, D. K. Bishnoi, *Fuels* 5 (2) (2024) 157-175.
- [4] R. El-Araby, *Biotechnol Biofuels* 17, 129 (2024).
- [5] A. Bauen, G. Berndes, M. Junginger, M. Londo, F. Vuille, F. (2009). *Bioenergy, a sustainable and reliable energy source: A review of status and prospects* (IEA Bioenergy Report ExCo: 2009:06). IEA Bioenergy.
- [6] B. Kamm, M. Kamm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64 (2004) 137-145.
- [7] J. H. Clark, F. E. Deswarte, T. J. Farmer, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 3 (2009) 72-90.
- [8] C. E. Wyman, C.E., *Biotechnol. Prog.* 19 (2003) 254-262.
- [9] M. B. Sales, P. T. Borges, M. N. Ribeiro Filho, L. R. Miranda da Silva, A. P. Castro, A. A. Lopes, R. K. Chaves de Lima, M. A. de Sousa Rios, J. C. S. dos Santos, *Bioengineering* 9 (10) (2022) 539-565.
- [10] L. F. Chuah, J. J. Klemeš, A. Bokhari, S. Asif, *Chem. Eng. Trans.*, 88 (2021) 931–936.
- [11] S. Pandey, I. Narayanan, R. Selvaraj, T. Varadavenkatesan, R. Vinayagam, *Fuel*, 367 (2024) 131547.
- [12] E. M. Arrieta, A. Cuchietti, D. Cabrol, A. D. González, *Sci. Total Environ.* 625 (2018) 199-208.
- [13] L. Panichelli, A. Dauriat, E. Gnansounou, *Int. J. Life Cycle Assess.* 14 (2009) 144-159.
- [14] S. Çaynak, M. Gürü, A. Biçer, A. Keskin, Y. İçingür, *Fuel* 88 (2009) 534-538.
- [15] K. Ramalingam, S. Vellaiyan, E. P. Venkatesan, S. A. Khan, Z. Mahmoud, C. A. Saleel, *ACS Omega* 8 (19) (2023) 16545–16560.
- [16] L. Freitas, A.C. Paula, J.C. dos Santos, G.M. Zanin, H.F. de Castro, *J Mol Catal B Enzym.* 65 (2010) 87–90.
- [17] M. Kotwal, S.S. Deshpande, D. Srinivas, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1302–1306.
- [18] J. Birk Lauridsen, *Jam Oil Chem. Soc.* 53 (1976) 400–407.

- [19] F.O. Nitbani, P.J.P. Tjitda, B.A. Nurohmah, H.E. Wogo, *J. Oleo Sci.* 69 (2020) 277–295.
- [20] B.T.B. Hue, L.T.P. Hong, N.T.N. Phuoc, P.T. Si, T. Matsubara, Y. Kitaya, R. Endo, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 620 (2019).
- [21] J. F. García Martín, J. C. Ruiz, M. T. García, C. H. Feng, P. Álvarez Mateos, *Processes* 7 (2019) 832-842.
- [22] F. A. Aderibigbe, S. Shiru, H. B. Saka, M. K. Amosa, S. I. Mustapha, M. I. Alhassan, A. L. Adejumo, M. Abdulraheem, R. U. Owolabi, *ChemBioEng Reviews*, 8 (2) (2021) 78-89.
- [23] Y. Pouilloux, S. Abro, C. Vanhove and J. Barrault, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1999) 243.
- [24] N. Erguen, P. Panning, *US Patent* 7 (2007). 256-301.
- [25] C. R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIC, Chimie, *Chemistry* 3 (2000) 589-594.
- [26] N.R. Rarokar, S. Menghani, D. Kerzare, P.B. Khedekar, *J. Exp. Food Chem.* 3 (2017).
- [27] P.H.L. Moquin, F. Temelli, *J. Supercrit. Fluids* 44 (2008) 40–47.
- [28] S.T. Williamson, K. Shahbaz, F.S. Mjalli, I.M. AlNashef, M.M. Farid, *Renew. Energy* 114 (2017) 480–488.
- [29] J. Aracil, A. Corma, M. Rodriguez, N Sánchez, *WO* 94/13617 (1994).
- [30] M. Machado, J. Pérez-Pariente, A. Guereñu, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 321.
- [31] S. M. Dal Bosco, M. Gonçalves, F. C. A. Figueiredo, T. Galhardo, W. A. Carvalho. *Waste Biomass Valor* 7 (2016) 279-1288
- [32] W. Van Rhijn, D. De Vos, F. Sels, W. Bossaert, W. Jacobs. *Chem. Commun.* (1998) 317.
- [33] W. Bossaert, D. De Vos, P. Grobet, W. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156.
- [34] J. Pérez-Pariente, I. Díaz, F. Mohino, E. Sastre, *Appl. Catal. A: Gen.* 254 (2003) 173.
- [35] V. Simsek, L. Degirmenci K. Murtezaoglu, R. K. Mech, *Catal* 117 (2016) 773-788.
- [36] P Y Hoo, A Z Abdullah, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 36 (2016) 012-037.
- [37] F. Alrouh, A. Karam, A. Alshaghel, S. El-Kadri, *Arab. J. Chem* 10 (2017) 281.
- [38] M.A. Maquirriain, L.G. Tonutti, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, M.L. Pisarello, *Appl. Catal. A: Gen.* 650 (2023), 119014.

- [39] L.G. Tonutti, M.A. Maquirriain, C.A. Querini, M.L. Pisarello, B.O. Dalla Costa, *Appl. Catal. A: Gen.* 692 (2025) 120115.
- [40] M. Yusoff, A. Abdullah, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60 (2016) 199-204.
- [41] H.P. Lin, C. Y. Mou, S. B. Liu, *Adv. Mater.* 12(2) (2000) 103–106.
- [42] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [43] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (10) (1992) 834.
- [44] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* 6 (11) (1994) 2070–2077.
- [45] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [46] H. Li, L. Zhang, H. Dai, X. Wang, *Carbon* 45 (12) (2007) 2628–2636 [47] K. Möller, T. Bein, *Chem. Mater.* 14 (8) (2002) 3467–3479.
- [48] A. Taguchi, F. Schüth, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 56 (2011) 37–85.
- [49] S.J. Holder, N.A.J.M. Sommerdijk, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1018.
- [50] C.V. Teixeira, H. Amenitsch, P. Linton, M. Linden, V. Alfredsson, *Langmuir* 27 (2011) 7121-7131.
- [51] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036
- [52] C.M.M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2918- 2925.
- [53] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373-2419.
- [54] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 77 (2005) 1-45.
- [55] R.E. Morsi, R.S. Mohamed, *R. Soc. Open Sci.* 5 (2018) 172021.
- [56] A. Wawrzynczak, I. Nowak, A. Feliczak-Guzik, *Front. Chem.* 6 (2018) 560.
- [57] N. Pal, A. Bhaumik, *RSC Adv.* 5 (2015) 24363–24391.
- [58] A. Feliczak-Guzik, A. Wawrzynczak, I. Nowak, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 80–89.
- [59] V.D. Santo, F. Liguori, C. Pirovano, M. Guidotti, *Molecules* 15 (2010) 3829–3856.
- [60] C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3956–3976.
- [61] J. Li, L. Wang, T. Qi, Y. Zhou, C. Liu, J. Chu, Y. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 442-450.

- [62] S. Miao, B.H. Shanks, *Appl. Catal. A Gen.* 359 (2009) 113-120.
- [63] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 77(1) (2005) 1–45.
- [64] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew Chem. Int. Ed.* 45 (20) (2006) 3216–3251.
- [65] W.B. Setianto, T.Y. Wibowo, H. Yohanes, F. Illaningtyas, D.D. Anggoro, *IOP conf. Ser.: earth and, Environ. Sci.* 65 (2017) 012046.
- [66] E. Doustkhah, J. Lin, S. Rostamnia, C. Len, R. Luque, X. Luo, Y. Bando, K.C.W. Wu, J. Kim, Y. Yamauchi, Y. Ide, *Chem. Eur J.* 25 (2019) 1614–1635.
- [67] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1403-1419.
- [68] A. Vinu, K.Z. Hossain, K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 347-371.
- [69] A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessière, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2757-2766.
- [70] A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 2161-2173.
- [71] M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3285-3295
- [72] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219-229.

Capítulo 2

Metodología experimental



Resumen

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales utilizados en la preparación y evaluación de los catalizadores empleados en esta tesis. En primer lugar, se describen los métodos de síntesis utilizados para obtener los materiales. Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización empleadas para analizar tanto los catalizadores frescos como los usados después de reacción, especificando las condiciones de trabajo y el análisis de los datos. Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS), isothermas de adsorción-desorción de N₂, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), mediciones de ángulo de contacto (AC), fluorescencia de rayos X (FRX), termogravimetría (TGA-DTG), titulación potenciométrica y espectroscopía infrarroja con piridina como molécula sonda (FTIR con adsorción de piridina). Finalmente, se detallan las condiciones de reacción en las que se realizaron las pruebas catalíticas con todos los catalizadores sintetizados.

2.1. Síntesis de catalizadores

2.1.1. Sílice mesoporosa KIT-6

La sílice mesoporosa KIT-6 fue publicada por primera vez en 2003 por un grupo de investigadores del Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST) [1]. Tiene una estructura de poros interconectados en una red bicontinua cúbica, lograda con el uso de n-butanol como co-solvente para modificar la autoorganización del surfactante. Para la síntesis se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS, 98 %, Aldrich) como fuente de silicio en medio ácido en presencia del copolímero Pluronic P123 (PE-PP-PE Pluronic© 123, Aldrich) como plantilla. Este es un surfactante no iónico compuesto por tres bloques: dos cadenas hidrofílicas de poli(óxido de etileno) de 20 unidades cada una y una cadena hidrofóbica de poli(óxido de propileno) de 70 unidades en medio de las dos anteriores.

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de la sílice KIT-6 siguiendo el procedimiento descrito por Kleitz et al. [1] con algunas modificaciones. Específicamente, se disolvieron 4 g de Pluronic P123 en 150 mL de HCl 0.5 M, agitando la mezcla a 500 rpm a 35 °C durante 24 h. Posteriormente, en la *etapa de maduración*, se añadieron 5 mL de n-butanol y 9,2 mL de TEOS (relación molar P123:TEOS de 0,017:1) gota a gota, y la agitación se mantuvo por otras 24 h a la misma temperatura. El gel formado se transfirió a un autoclave revestido de teflón y se sometió a un tratamiento hidrotermal sin agitación por 24 h a 130 °C, etapa denominada *envejecimiento*. Posteriormente, el sólido blanco obtenido fue recolectado por filtración en vacío, lavado con 1000 mL de agua destilada y se secó a 60 °C durante toda la noche. Finalmente, se realizó un *tratamiento térmico*, para eliminar el surfactante mediante calcinación en mufla, calentando a una velocidad de 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar los 550 °C, temperatura que se mantuvo durante 4 h. Al finalizar la síntesis, se obtuvieron entre 2 y 2,3 g de sólido seco según la preparación. La muestra resultante se almacenó y se denominó **KIT-6**.

2.1.2. Sílice mesoporosa FDU-12

La sílice FDU-12 se caracteriza por una estructura cúbica tridimensional ordenada, conformada por una red de canales interconectados de gran tamaño. Fue publicada por primera vez en 2003 por un grupo de investigadores de la Fudan University

[2] y sintetizada bajo condiciones acuosas ácidas usando un copolímero de tribloque no iónico EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ (EO es polióxido de etileno y PO es polióxido de propileno), disponible comercialmente como Pluronic F127, utilizado como plantilla, 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) junto con sales inorgánicas (ejemplo KCl) usados como aditivos, y TEOS como fuente de sílice.

Específicamente en este trabajo, se tomó de base la síntesis del material FDU-12 publicada por Huang et al. [3], quienes innovaron en la sílice utilizando tolueno como agente de hinchamiento de las micelas del surfactante. Para ello, se disolvieron 2 g de Pluronic F127 en 120 mL de HCl 2 M en un recipiente de vidrio, a temperatura ambiente y con agitación magnética hasta disolución completa del surfactante. A continuación, se llevó la solución a un recipiente de vidrio con tapa y provisto de una camisa con recirculación de etanol para mantener el líquido refrigerado a la temperatura de síntesis de 12 °C. Se añadieron 6 mL de tolueno gota a gota y la mezcla se agitó a 500 rpm manteniendo la temperatura durante la noche. Luego, se añadieron 9,65 mL de TEOS gota a gota (relación molar F127:TEOS= 0,0037:1) y la mezcla se agitó durante 24 h más. Posteriormente, el gel se transfirió a un autoclave revestido de teflón y se mantuvo a 100 °C durante 24 h. El producto sólido obtenido se filtró en vacío y se lavó con abundante agua destilada (1000 mL) y por último con 50 mL de etanol. Luego, se secó en estufa a 60 °C durante la noche. El material sintetizado se sometió a un tratamiento térmico de calcinación a 550 °C durante 5 h con una rampa de calentamiento de 3 °C min⁻¹ para eliminar el surfactante. Al finalizar la síntesis, se obtuvieron entre 2 y 2,5 g de sólido seco según la preparación. La muestra resultante se almacenó y se denominó **FDU-12**.

2.1.3. Nanotubos de sílice mesoporosa

En el amplio estudio de sílices mesoporosas, la introducción de surfactantes combinados con agentes de hinchamiento ha permitido diseñar materiales con morfologías poco convencionales, como nanotubos y nanopartículas huecas de sílice. Huang y Kruk [3] demostraron que mediante esta estrategia es posible controlar el tamaño de poro y la morfología, obteniendo estructuras tubulares y huecas con elevada área superficial y volumen de poro.

Los nanotubos de sílice se caracterizan por tener una estructura cilíndrica bidimensional ordenada. Para su síntesis, se disolvieron 2 g de Pluronic F127 en 120 mL de HCl 2 M en un recipiente de vidrio con agitación magnética. Cuando se disolvió

completamente el surfactante, se llevó a un recipiente de vidrio con tapa y camisa refrigerante con etanol para mantener la temperatura de síntesis a 11 °C. Se añadieron 6 mL de tolueno y 6 mL de TEOS (relación molar F127:TEOS=0,0059:1). La solución se agitó a 250 rpm a 11 °C durante 24 h. A continuación, la mezcla se transfirió a un autoclave y se mantuvo a 100 °C durante 24 h.

Esta síntesis presenta la particularidad de que, al finalizar el tratamiento hidrotermal, resulta en un gel, en lugar de un precipitado como las sílices mesoporosas convencionales (SBA-15, KIT-6, FDU-12). Según [3], el gel debe someterse a un secado bajo flujo de aire comprimido hasta reducir su volumen en unas 3 -4 veces, seguido de un secado adicional en horno de vacío a 60 °C. En este trabajo, se ensayaron diferentes alternativas para el paso posterior al envejecimiento:

- a) El gel obtenido al finalizar el tratamiento hidrotermal se sometió directamente a secado en estufa con vacío a 60 °C (sin lavado previo), durante 16 h, hasta obtener un sólido completamente seco. Finalmente, se calcinó.
- b) Se lavó el gel con abundante agua destilada (2000 mL) y, sin etapa de secado, se llevó a calcinar.
- c) Se lavó el gel con abundante agua destilada (2000 mL), se secó en estufa convencional a 60 °C (sin condiciones de vacío) durante 24 h y luego se calcinó.

La calcinación de los sólidos sintetizados en las tres alternativas mencionadas fue a 550 °C durante 5 h con una rampa de calentamiento de 3 °C min⁻¹ con el objetivo de eliminar el surfactante, obteniéndose entre 1,5 y 2 g de sólido seco según la preparación. Cada muestra resultante se almacenó y se denominó NTS.

2.1.4. Sílice mesoporosa SBA-15 large pore

La sílice mesoporosa SBA-15 large pore, presenta canales cilíndricos ordenados y uniformes de simetría hexagonal. A diferencia de la sílice SBA-15 convencional, se obtienen mayores tamaños de poros empleando en la síntesis el copolímero tribloque Pluronic F127 como surfactante en medio ácido junto con la presencia de un agente de hinchamiento.

En este trabajo, se disolvieron 2 g de Pluronic F127 en 120 mL de HCl 2 M en un recipiente de vidrio con agitación magnética y a temperatura ambiente. Una vez disuelto, se llevó a un recipiente provisto de una camisa con recirculación de etanol a 11 °C, y

posteriormente se añadieron 9,65 mL de TEOS (relación molar F127:TEOS= 0,0037:1) y 6 mL de tolueno. La solución se agitó a 250 rpm durante 24 h en un recipiente tapado. Posteriormente se transfirió a un autoclave revestido de teflón, y se mantuvo a 130 °C durante 2 días. El producto se lavó con abundante agua destilada (2000 mL), se filtró y se secó en estufa a 60 °C. El material sintetizado se calcinó a 550 °C en mufla durante 5 h con una rampa de calentamiento de 3 °C min⁻¹ para eliminar el surfactante. Se obtuvieron entre 2 y 2,3 g de sólido seco según la preparación y la muestra se almacenó y se denominó **SBA-15 LP**.

2.2. Funcionalización de los catalizadores

Con el objetivo de generar sitios catalíticos ácidos, se realizó la funcionalización con grupos propilsulfónicos a los cuatro materiales mesoporosos presentados anteriormente. Para ello, se reemplazó un determinado porcentaje de TEOS de cada

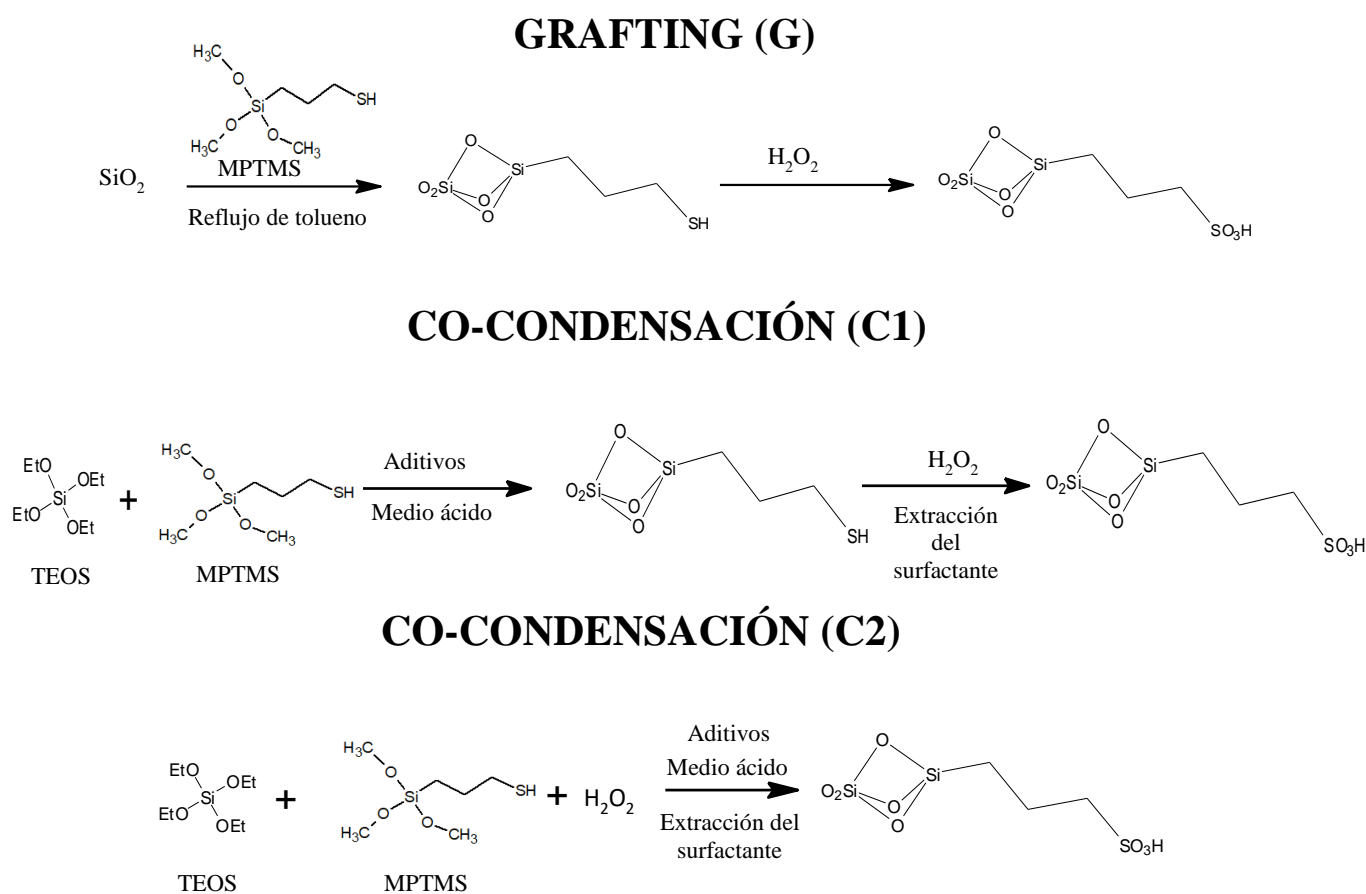


Figura 2.1. Esquema general de funcionalización de los materiales mediante Grafting (G), co-condensación 1 (C1) y co-condensación 2 (C2).

preparación por un un alcoxisilano funcionalizado, de manera de mantener constante los moles de silicio incorporados en proporción al template. En este trabajo, se utilizó el (3-mecaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) como precursor de azufre.

Para la funcionalización se emplearon tres métodos de síntesis diferentes (Figura 2.1): uno de *grafting*, donde la funcionalización se realizó post síntesis de la estructura de la sílice y dos métodos por *co-condensación*, en los cuales la incorporación de los grupos fue directamente durante la formación de la estructura mesoporosa.

A su vez, cada material se funcionalizó mediante los tres métodos con dos relaciones molares diferentes de S/Si (10 y 15 %), calculadas en función de los contenidos de TEOS y MPTMS empleados en la síntesis.

2.2.1. Método de Grafting (G): funcionalización con grupos tiol (-SH) posterior a la síntesis, seguida de oxidación

El método se esquematiza en la Figura 2.1. En primer lugar, el sólido calcinado se dispersó en una solución de tolueno (20 mL de tolueno por gramo de sílice) que contenía la cantidad necesaria de MPTMS según la relación molar S/Si requerida. La mezcla se calentó a 130 °C con agitación suave y constante, en un sistema de reflujo durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, el sólido se filtró al vacío, se lavó con exceso de agua desionizada (1000 mL) y, posteriormente, con etanol (50 mL) a temperatura ambiente para eliminar cualquier residuo de organosilano. El producto sólido resultante se secó a 60 °C durante la noche. Finalmente, los grupos tiol (-SH) se transformaron en grupos sulfónicos activos (-SO₃H) mediante la *oxidación* con solución de H₂O₂ 30 %v/v disuelta en metanol (2,04 g de H₂O₂ por gramo de material) a temperatura ambiente durante 24 h [4]. El sólido se volvió a filtrar en vacío y se lavó con agua destilada.

En los catalizadores funcionalizados KIT-6, se realizó un paso adicional: el material húmedo se re-suspendió en una solución de H₂SO₄ 0,1 M (1 %p/p) durante 4 h en agitación moderada y a temperatura ambiente.

Finalmente, para todos los materiales, los sólidos se enjuagaron con abundante agua desionizada y luego con etanol, se secaron a 60 °C y se almacenaron. Este procedimiento fue descrito por Bossaert et al. [4].

2.2.2. Co-condensación 1 (C1): funcionalización con grupos -SH durante la síntesis, seguida de oxidación a grupos sulfónicos (-SO₃H)

Las síntesis de los materiales funcionalizados por co-condensación son semejantes a las síntesis de las sílices sin funcionalizar, descritas en la sección 2.1.1., con la diferencia que, para funcionalizar los sólidos, se agregó la cantidad necesaria de MPTMS después de añadir el TEOS. El esquema del procedimiento se presenta en la Figura 2.1.

El primer paso fue la disolución del copolímero (P123 o F127, según el material a sintetizar) con su solución ácida correspondiente. Luego, se realizó la etapa de maduración del material con el agregado de TEOS, los aditivos necesarios en cada síntesis (n-butanol para KIT-6 o tolueno para FDU-12, NTS y SBA-15 LP), y la incorporación de MPTMS según el %S/Si requerido, en idénticas condiciones de temperatura y velocidad de agitación que la sílice sin funcionalizar. El tercer paso consistió en el tratamiento hidrotermal, realizado de igual manera al aplicado a las sílices sin funcionalizar, seguido de filtración al vacío, lavado con agua destilada y secado del sólido.

Con el fin de eliminar el surfactante, en los materiales preparados mediante co-condensación, la calcinación no fue posible de realizar debido a que se eliminaría el grupo ácido anclado en el material. Por lo tanto, se realizó una extracción Soxhlet con solvente, utilizando 200 mL de etanol con un 1 % de HCl concentrado, durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, el sólido se secó a 60 °C durante la noche. La etapa final de síntesis fue la oxidación con peróxido de hidrógeno, semejante al procedimiento descrito en la sección 2.2.1. Luego se volvió a secar el sólido a 60 °C y se almacenó.

En nanotubos de sílice sintetizados por co-condensación 1 (C1), se llevaron a cabo diferentes alternativas en las etapas posteriores al tratamiento hidrotermal:

- Etapas de secado del gel al finalizar el tratamiento hidrotermal:
 - i. Se realizó el secado del gel (sin etapa de lavado) en estufa de vacío a 60 °C hasta obtener un sólido completamente seco (18 h), y luego la muestra sólida fue extraída con solvente (200 mL de etanol con un 1 % de HCl concentrado), durante 24 h para eliminar los restos del surfactante.

- ii. Se diseñó un sistema alternativo empleando equipos de vidrio: este sistema consistió en un baño termostatzado con un balón de 100 mL conectado a un sistema de vacío con una presión máxima de 400 mmHg. Se introdujo el gel (sin lavado previo) en el balón y se llevó al baño termoestatzado:
 - a) Una fracción de muestra se secó en el sistema de vacío a 60 °C hasta obtener un sólido completamente seco (40 h), y luego se realizó la extracción con solvente (24 h).
 - b) Para disminuir el tiempo de secado, una fracción de muestra se secó en el sistema de vacío a 80 °C hasta obtener un sólido completamente seco (24 h).
 - c) Una pequeña fracción se secó en una estufa convencional a 80 °C (24 h), con el fin de comparar el efecto de este procedimiento más simple con el anterior.
 - d) La última fracción de gel se secó en el sistema de vacío a 100 °C, lo que permitió acortar el proceso a 8 h hasta obtener un sólido seco.
- Etapas de re-oxidación en nanotubos de sílice:

Para una muestra específica de nanotubos funcionalizados con grupo sulfónicos mediante C1, se llevaron a cabo diferentes alternativas de re-oxidación. Para ello, la masa de catalizador disponible se dividió en dos fracciones y se realizaron los siguientes ensayos:

- i. *Re-oxidación por el método de Bossaert (N15(C1)OXBOSS)*: El catalizador con 15 %S/Si incorporado por C1, fue sometido nuevamente al procedimiento de oxidación descrito por Bossaert et al. [4]. Para ello, 1 g de catalizador se dispersó en una solución de metanol con la cantidad adecuada de peróxido de hidrógeno (2,04 g de H₂O₂ por gramo de material), manteniendo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente.
- ii. *Re-oxidación en autoclave (N15(C1)OXAT)*: En este caso 1,2 g de catalizador con 15 %S/Si incorporado mediante C1, se mezcló con una disolución de 80 mL de HCl 2 M y 4,3 mL de peróxido de hidrógeno, y se llevó a autoclave. El tratamiento se llevó a cabo en una estufa a 100 °C durante 24 h. Esta opción buscó simular las condiciones de oxidación del método de co-condensación C2 (no logrado en nanotubos de sílice), caracterizadas por una oxidación más severa y eficiente debido

a la combinación de medio ácido, agente oxidante y tratamiento térmico en autoclave.

2.2.3. Co-condensación 2 (C2): Funcionalización con grupos -SH y oxidación a $-SO_3H$ en un solo paso

Los sólidos sintetizados por este método, se prepararon mediante una reacción de co-condensación entre TEOS, aditivos de cada sílice (n-butanol para KIT-6 o tolueno para FDU-12, NTS y SBA-15 LP), contenido requerido de MPTMS (según la relación molar %S/Si) y H_2O_2 , a la temperatura y velocidad de agitación semejantes a la síntesis de la sílice sin funcionalizar. La diferencia con el método C1, es que el peróxido de hidrógeno se añadió simultáneamente con el precursor MPTMS, utilizando una relación H_2O_2 /MPTMS de 5. [6]. El siguiente paso fue el tratamiento hidrotermal que se realizó de manera idéntica que para cada sílice sin funcionalizar, seguido de filtrado en vacío, lavado con agua destilada y secado del sólido.

Con el fin de eliminar el surfactante en los materiales funcionalizados, se realizó una extracción Soxhlet con solvente, utilizando 200 mL de etanol con un 1 % de HCl concentrado, durante 24 h. Luego se secó el sólido a 60 °C durante toda la noche y se almacenó. Se presenta de forma sencilla el método en el esquema de la Figura 2.1.

Cabe señalar que el método de síntesis C2 no funcionó para la sílice NTS, ya que no se observó la formación de gel a la salida del tratamiento hidrotermal. Los resultados se presentarán y discutirán en el Capítulo 5.

2.2.4. Incorporación de grupos hidrofóbicos

La incorporación de grupos hidrofóbicos, se realizó en las sílices KIT-6 y FDU-12. Se utilizó el precursor metoxitrimetilsilano (MTS). La cantidad de MTS introducida fue la misma en todos los casos (5,65 %mol MTS/TEOS), independientemente del contenido de grupos sulfónicos.

Se realizaron las tres funcionalizaciones estudiadas: grafting, y co-condensación 1 y 2:

- i. *Incorporación de grupos sulfónicos e hidrofóbicos en simultáneo vía grafting:* Se llevó la sílice (KIT-6 o FDU-12) calcinada (sin funcionalizar) a reflujo con una

mezcla de ambos precursores (MPTMS y MTS) disueltos en tolueno por 24 h. Se filtró en vacío, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 60 °C.

- ii. *Incorporación de ambos grupos vía co-condensación 1*: se disolvió el copolímero (P123 o F127, según el material a sintetizar) con la solución ácida correspondiente. Luego, se agregó el TEOS, los aditivos necesarios en cada síntesis (n-butanol para KIT-6 o tolueno para FDU-12), el MPTMS según el %S/Si requerido y el precursor hidrofóbico MTS. El tratamiento térmico se realizó en las mismas condiciones que en la sílice sin funcionalizar. Sin embargo, al finalizar esta etapa no hubo formación del gel y, por lo tanto, este método de síntesis se descartó. La presencia conjunta de estos reactivos puede haber interferido en el proceso de condensación de la sílice, dificultando la formación de la estructura mesoporosa ordenada.
- iii. *Incorporación de ambos grupos vía co-condensación 2*: se disolvió el copolímero (P123 o F127) con la solución ácida correspondiente. Luego, se agregó el TEOS, los aditivos necesarios en cada síntesis (n-butanol o tolueno), el MPTMS según el %S/Si requerido, el MTS y el peróxido de hidrógeno para oxidar a grupos sulfónicos. La mezcla se llevó al autoclave revestido de teflón, pero al finalizar el tratamiento hidrotermal, tampoco se observó formación del gel. Por lo tanto esta alternativa también se descartó.
- iv. *Incorporación de grupos sulfónicos mediante método C2, seguida de incorporación de grupos hidrofóbicos vía grafting*: la masa de catalizador funcionalizado con el método C2 con 10 o 15 %S/Si, se llevó a refluxo con una mezcla de tolueno con la cantidad necesaria de MTS (relación molar fija de 5,65 % mol MTS/TEOS) a 130 °C por 24 h. Luego el catalizador se filtró en vacío, se lavó con agua destilada, se secó a 60 °C, y se almacenó.

2.3. Nomenclatura de catalizadores

Al finalizar cada método de síntesis, se almacenó el sólido y se denominó según la siguiente nomenclatura, teniendo en cuenta las variables de síntesis:

MX(Y)

Dónde: **M** es el símbolo del material mesoporoso: K (KIT-6), F (FDU-12), N (NTS), S (SBA-15 LP). **X** corresponde a la relación molar nominal S/Si incorporado (10 o 15 %). **Y** corresponde al método de síntesis utilizado: G (grafting), C1 (co-condensación 1), C2 (co-condensación 2).

Los catalizadores funcionalizados con grupos hidrofóbicos y sintetizados por la opción (iv) vista en la sección 2.2.4, se denominaron según:

MXHF

Dónde: HF refiere a la incorporación de los grupos hidrofóbicos mediante el método (iv).

En la Tabla 2.1, se resumen las nomenclaturas utilizadas para todos los materiales sintetizados en la presente tesis.

Tabla 2.1. Resumen de nomenclaturas a utilizar en los materiales sintetizados.

KIT-6	FDU-12	SBA-15 LP	NTS
K10(G)	F10(G)	S10(G)	N10(G)
K15(G)	F15(G)	S15(G)	N15(G)
K10(C1)	F10(C1)	S10(C1)	N10(C1)
K15(C1)	F15(C1)	S15(C1)	N15(C1)
K10(C2)	F10(C2)	-	-
K10(C2)	F15(C2)	S15(C2)	-
K10HF	F10HF	-	-
K15HF	F15HF	-	-

2.4. Caracterización de los materiales mesoporosos

2.4.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

La estructura tridimensional de las sílices mesoporosas KIT-6 y FDU-12 sin funcionalizar y funcionalizadas, se corroboró mediante dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), que permite identificar el ordenamiento del material y calcular sus

parámetros de red característicos. Se utilizó un equipo modelo XEUSS 1.0 (XENOCOS, Francia), con un detector Pilatus100K (DECTRIS, Suiza) y una fuente de rayos X de Cu $K\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en configuración de transmisión, con una distancia fija entre la muestra y el detector de 1341,25 mm. Cada muestra se midió por duplicado durante 600 s, utilizando un soporte de aluminio (Al). A partir de los resultados de SAXS, se determinaron las distancias entre los centros de mesoporos adyacentes (parámetro a_0) a partir de la posición de reflexión de la dispersión principal, y la distancia entre planos reticulares paralelos (d) en cada material sintetizado.

2.4.2. Sortometría de N_2

Las propiedades texturales de las muestras se estudiaron por fisisorción de nitrógeno a 77 K, en un rango de presiones relativas (P/P°) de $5 \cdot 10^{-3}$ a 0,999, registrando las isotermas de adsorción y de desorción.

Las mediciones se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000, en el Laboratorio de Sólidos Porosos de la Universidad Nacional de San Luis- CONICET, en el marco de una pasantía realizada. Además, se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020 perteneciente a SECEGRIN-CONICET Santa Fe. En todos los casos, los sólidos sin funcionalizar se desgasificaron previamente en vacío a 120 °C durante 12 h, mientras que las muestras funcionalizadas con grupos sulfónicos se desgasificaron a 60 °C. El área superficial específica de los diferentes materiales (S_{BET}), se obtuvo mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller en el rango de presión relativa (P/P_0) de 0,035-0,5 [6]. El volumen poroso total (V_{TP}) se calculó mediante la regla de Gurvich a una presión relativa de 0,98 [7]. El volumen de microporos ($V_{\mu P}$) y los volúmenes de mesoporos primarios (V_{PMP}) se obtuvieron mediante el método αS -plot [8]. El volumen de mesoporos secundarios (V_{SMP}) se calculó mediante la diferencia ($V_{TP} - (V_{\mu P} + V_{PMP})$).

Las distribuciones de tamaño de poro (DTP) se obtuvieron con el software ASiQWin de Quantachrome Instruments. Los modelos empleados se seleccionaron según las características de cada material: para la sílice FDU-12 y sus funcionalizaciones, se aplicó el modelo NLDFT para poros esféricos, mientras que para KIT-6, NTS y SBA-15LP, así como sus correspondientes funcionalizaciones, se utilizó el modelo NLDFT para poros cilíndricos. En todos los casos se consideró la rama de adsorción para el cálculo, ya que en la mayoría de las isotermas registradas la rama de desorción cerraba

en el rango de presiones relativas 0,42–0,50. En estas condiciones, emplear los puntos de desorción resultaría inadecuado, pues introduce un pico artificial alrededor de 5 nm en la DTP.

2.4.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Se estudió la composición elemental de los materiales mediante fluorescencia de rayos X utilizando un equipo Shimadzu EDX-720 en modo de dispersión de energía. Las muestras se analizaron en estado sólido y, se estableció una curva de calibrado con sólidos de composición conocida.

2.4.4. Titulación potenciométrica

Se utilizó la titulación potenciométrica para cuantificar la cantidad total de sitios ácidos ya que, debido a la baja estabilidad térmica de los grupos propilsulfónicos en los catalizadores mesoporosos, se vuelve inviable el análisis por desorción a temperatura programada de bases (TPD). En esta caracterización, el potencial se midió con un electrodo de LiCl saturado en etanol conectado a un medidor de pH Metrohm 913. La técnica consistió en suspender 30 mg de sólido en 20 ml de acetonitrilo, en un recipiente de vidrio con agitación vigorosa hasta estabilizar el potencial eléctrico. Cuando la lectura fue estable, se bombeó una solución de n-butilamina (0,01 M en acetonitrilo) a una velocidad de 0,1 mL min⁻¹ mientras se registraba el potencial. Una vez que el potencial disminuyó y se alcanzó una meseta, el análisis finalizó. El punto de equivalencia se determinó por la derivada del potencial en función del volumen añadido, y el valor mínimo fue el valor del volumen gastado para completar la titulación de los grupos ácidos.

2.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

Mediante los análisis termogravimétricos de las sílices funcionalizadas, se estudió la descomposición térmica del grupo funcional propilsulfónico, obteniendo información cuantitativa acerca de los grupos funcionales totalmente oxidados, del precursor de azufre sin oxidar, y también del surfactante remanente luego del proceso de extracción. Los análisis de los catalizadores basados en KIT-6, se realizaron en un equipo MettlerToledo TGA/SDTA851e. Los catalizadores basados en FDU-12, NTS y SBA-15 LP se midieron

en un equipo Shimadzu DTG-60. Se cargaron aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de alúmina y se calentaron a $12\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, desde $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un caudal de aire de 50 mL min^{-1} . Los perfiles de derivada termogravimétrica (DTG) se obtuvieron a partir de los perfiles de la pérdida de masa en función del tiempo (TGA).

2.4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se obtuvieron imágenes de TEM de las muestras con un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM-2100 Plus. Las observaciones se realizaron en modo HRTEM con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se dispersaron en etanol por ultrasonicación y se depositaron sobre una rejilla de cobre de malla 200.

2.4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis de XPS se realizaron con un instrumento multitécnica SPECS equipado con una fuente dual de rayos X Mg/Al, modelo XR50, y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en modo de transmisión fija (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y radiación Al $K\alpha$ a 100 W. La presión durante la medición fue inferior a 2×10^{-9} mbar. Antes de las lecturas, las muestras se prensaron, se colocaron sobre un portamuestras, se sometieron a vacío durante 10 min a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, posteriormente, se evacuaron en ultra-alto vacío durante 2 h. Los espectros se referenciaron a la señal de contaminación de carbono C 1s a 284,8 eV.

2.4.8. Espectroscopía infrarroja (FTIR) con adsorción de piridina

El tipo de acidez (Brønsted y Lewis) de los catalizadores y su fuerza ácida se estudiaron mediante adsorción de piridina seguida de espectroscopia infrarroja. Las mediciones espectrales se realizaron en un espectrómetro Shimadzu Prestige JASCO FT-IR 5300 equipado con un detector DTGS. El rango de adquisición y la resolución fueron de 4000 a 1000 a 4 cm^{-1} , respectivamente, con 32 barridos. Se preparó una pastilla autoportante para cada muestra (aprox. 30 mg y 16 mm de diámetro), se colocó en una celda termostatazada con ventanas de CaF_2 conectada a un sistema de vacío y se evacuó a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante toda la noche. Posteriormente, tras enfriar a temperatura ambiente, se

registraron los espectros correspondientes sin piridina adsorbida. Luego, las muestras se calentaron a 80 °C y se expusieron a vapor de piridina (Sintorgan, 99 % de pureza) durante 1 h, seguido de una purga en vacío durante 1 h a la misma temperatura para eliminar la base fisisorbida. De nuevo, se realizó la recolección espectral al enfriar las muestras a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se calentaron a 100 y 120 °C y se midieron sus espectros correspondientes para obtener información sobre las diferentes fuerzas ácidas de los catalizadores. Los espectros a diferentes temperaturas se procesaron restando el espectro obtenido antes de la adsorción de piridina.

2.4.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Las muestras basadas en KIT-6 se examinaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Phenom Pro-X a voltajes de aceleración de entre 5 kV y 15 kV, con una distancia de trabajo de $2,5 \pm 0,5$ mm. El microscopio está equipado con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS). El instrumento, de la empresa AMETEK, modelo X-123SDD, incorpora un SDD (detector de deriva de silicio).

En las muestras correspondientes a los materiales FDU-12, nanotubos de sílice y SBA-15 large pore, se estudió la morfología de los materiales utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Cross Beam 350 con emisor Field Emission tipo schotty. El voltaje de aceleración utilizado fue de 2 kV.

2.4.10. Stripping de N₂ a temperatura programada

Se estudió la efectividad en la remoción del surfactante (Pluronic P123) mediante los métodos de calcinación y extracción, cualitativamente, mediante stripping de N₂ a temperatura programada en los catalizadores de sílice KIT-6 funcionalizados por grafting y co-condensación. Para ello, se colocaron 10 mg del sólido en un reactor de cuarzo, y se calentó a 12 °C min⁻¹ hasta 750 °C, usando N₂ como gas portador a un caudal de 30 cm³ min⁻¹. Los productos desorbidos se analizaron con un detector FID.

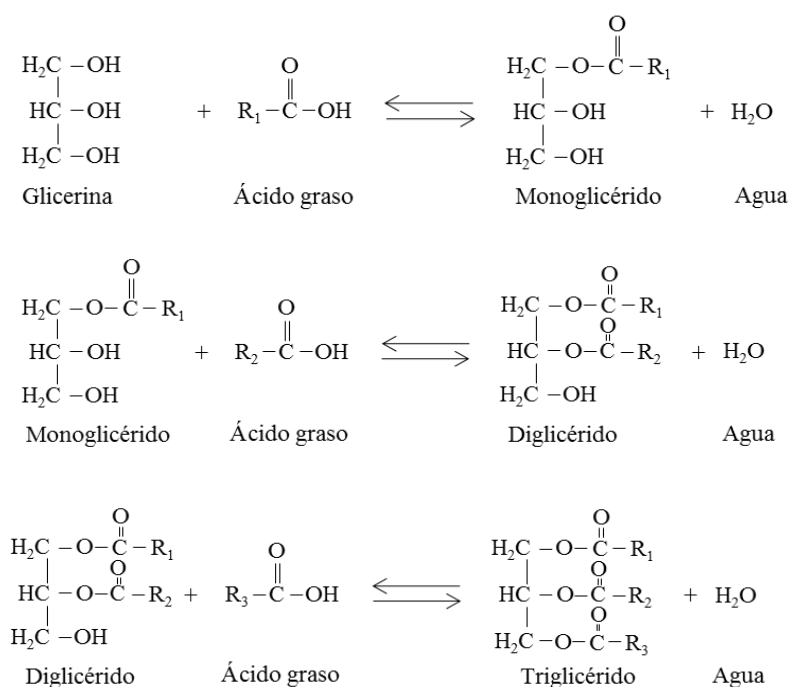
2.4.11. Ángulo de contacto

La hidrofobicidad de los materiales preparados se evaluó midiendo el ángulo de contacto estático (AC) del agua sobre la superficie de los catalizadores. Para ello, se colocó una pastilla delgada de catalizador sobre un portamuestras de vidrio. Posteriormente, se colocaron gotas de agua destilada (10 µL) sobre la superficie de la pastilla y se determinaron los ángulos de contacto mediante el método LBADSA implementado en el software ImageJ [9]. El ángulo de contacto promedio se calculó a partir de tres mediciones independientes.

2.5. Evaluación catalítica

2.5.1. Esterificación de glicerina con ácidos grasos

La actividad catalítica de los diferentes materiales KIT-6 se estudió en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos provenientes de biodiesel. El mecanismo correspondiente se presenta en el Esquema 2.1. La reacción es consecutiva y de equilibrio, en la cual la glicerina reacciona inicialmente con el ácido graso para formar monoglicérido (MG). Este intermediario reacciona en una segunda etapa de esterificación



Esquema 2.1. Esquema de reacción de la Esterificación de glicerina.

para dar lugar a diglicérido (DG) y, posteriormente, a triglicérido (TG). Cada etapa implica la formación de un enlace éster y una molécula de agua.

El equipo de reacción utilizado, se presenta en la Figura 2.2. Las experiencias se llevaron a cabo en un reactor batch constituido por un balón de vidrio de dos bocas con una capacidad de 100 mL, colocado en un baño termostático para mantener la temperatura de reacción (140 °C y 160 °C), y con agitación magnética vigorosa (1800 rpm). Además, se aplicó vacío mediante bomba mecánica, de 500 mmHg durante las primeras dos horas de reacción y posteriormente 700 mmHg hasta su finalización, para eliminar el agua formada en la reacción y desplazar el equilibrio hacia los productos MG, DG y TG.

El reactor fue cargado inicialmente con glicerina (99,5 %p/p, Cicarelli) y llevado a la temperatura de reacción. A continuación se incorporó el catalizador, y finalmente se adicionaron los ácidos grasos, previamente calentados para evitar un descenso de temperatura al contacto con la mezcla reactiva. La reacciones se llevaron a cabo durante 300 min y se realizó toma de muestras a tiempo 0, 15, 30, 60, 120, 150, 180, 240 y 300 min. Para estudiar el efecto de diferentes condiciones de reacción, se variaron las relaciones molares ácidos grasos:glicerina en 1:1, 0.33:1 y 3:1, la temperatura de reacción (140 y 160°C) y la carga másica de catalizador (1,4 %p/p y 2,8 %p/p).



Figura 2.2. Equipo de reacción utilizado en reacciones de glicerólisis.

2.5.1.1. Producción de ácidos grasos a partir del biodiesel de soja

Los ácidos grasos que se utilizaron en las reacciones de esterificación, se obtuvieron a partir de biodiesel de soja en el laboratorio. La producción de ácidos grasos

a partir de metilésteres está dada por una reacción de saponificación en presencia de un álcali fuerte y solvente, de manera que la reacción sea en fase homogénea.

Las etapas del proceso son las siguientes:

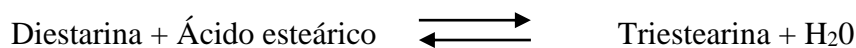
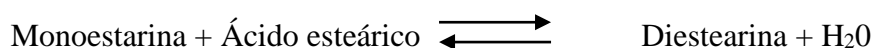
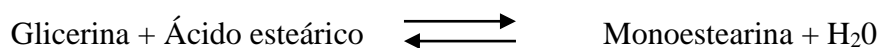
- *Reacción de saponificación:* en un balón de vidrio de 2000 mL, termostatzado a 80 °C, con agitación magnética a 1500 rpm y refrigerante por reflujo, se cargaron 294 g de biodiesel de soja, luego se agregaron 612 g de una solución de NaOH (12 g de NaOH en 100 g de agua) y a continuación 100 g de etanol 96 %. La mezcla se dejó reaccionar por 4 h.
- *Reacción de neutralización:* en el balón de la reacción de saponificación a 80 °C, se agregaron 736 g de una solución de HCl (47,2 g de ácido clorhídrico al 36 %p/p en 100 g de agua). Se mantuvo una agitación suave (800 rpm) por 15 min.
- *Separación de fases:* el contenido del balón se transfirió a una ampolla de decantación de 2000 mL y se separaron las fases durante el tiempo mínimo necesario para la formación de una interfaz definida. Se descartó la fase acuosa (inferior), conservando la fase orgánica en la ampolla (superior).
- *Lavado de la fase orgánica (ácidos grasos):* en el balón de reacción se agregó la fase orgánica y 200 mL de agua destilada con agitación suave, para realizar el lavado de los ácidos grasos. Luego, se separaron las fases y se descartó la fase acuosa. Ésta etapa se repitió dos veces.
- *Secado de los ácidos grasos:* se transfirieron los ácidos grasos a un vaso de precipitado de 600 mL y se calentaron hasta 85 °C con constante burbujeo de nitrógeno hasta que no se observó presencia de agua.
- *Almacenamiento de los ácidos grasos:* los ácidos grasos previamente secados se trasvasaron a una botella de vidrio color caramelo y se rotularon como ácidos grasos libres (FFA), indicando su correspondiente valor de acidez titulado. Debido al origen de estos FFA, se obtiene una mezcla compuesta por ácidos grasos de distinta longitud de cadena y grado de insaturación, predominando el ácido oleico (C18:1) y el ácido linoleico (C18:2).

2.5.1.2. Reacción de hidrogenación

El objetivo de la reacción de hidrogenación de los ácidos grasos libres (FFA) derivados de soja fue eliminar completamente las insaturaciones presentes en el perfil de los FFA. La reacción se llevó a cabo en un reactor isotérmico agitado Parr, a 150 °C y 200 psi de presión de H₂ durante 30 min, utilizando como catalizador Ni Raney. El producto de ésta reacción (ácidos grasos derivados de soja saturados), se utilizó como reactivo para realizar ensayos de glicerólisis catalizados por K15(G).

2.5.2. Esterificación de glicerina con ácido esteárico

La reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico tiene el mismo comportamiento que la esterificación de glicerina con ácidos grasos a partir del biodiesel de soja y, sigue el mismo mecanismo que el descrito en el Esquema 2.1. No obstante, en este caso el reactivo es un ácido graso saturado de 18 átomos de carbono (C18:0), sin insaturaciones en su cadena carbonada. La reacción transcurre a través de etapas consecutivas y reversibles, formando mono-, di- y triestearina, con la producción estequiométrica de una molécula de agua por cada enlace éster formado. Las etapas de reacción se representan de la siguiente manera:



La reacción se llevó a cabo en el equipo de la Figura 2.2, utilizando los catalizadores basados en la sílice FDU-12, NTS y SBA-15 LP. El sistema consiste en un reactor discontinuo de 100 mL con agitación mecánica a 1800 rpm (para eliminar las limitaciones difusionales) y mantenido a una temperatura constante de 160 °C en un baño termostatzado de silicona. Se calentaron las cantidades necesarias de ácido esteárico (95 %, Sigma Aldrich) y glicerina (99,5 %p/p, Cicarelli) para obtener una relación molar de reactivos de 1:1. A continuación, se introdujo el catalizador. Para eliminar el agua

producida en la reacción y desplazar el equilibrio hacia los productos, se aplicó un vacío constante de 300 mmHg con una trompa de agua para vacío. La reacción se llevó a cabo durante 150 min y se realizó toma de muestras a tiempo 0, 15, 30, 60, 90, 120 y 150 min.

2.5.3. Toma de muestras y análisis

En las reacciones de esterificación, se tomaron alícuotas de muestras en el tiempo hasta finalizar la reacción. Se centrifugaron durante 2 min a 10000 rpm a fin de separar el catalizador y la glicerina depositados en el fondo, de la fase oleosa compuesta por los glicéridos formados y ácidos grasos remanentes. Los análisis que se explicarán a continuación, se realizaron para las dos reacciones de esterificación estudiadas en este trabajo: glicerina con ácidos grasos provenientes del biodiesel de soja, y glicerina con ácido esteárico.

Para evaluar la conversión de la reacción, se calculó la acidez de los ácidos grasos, expresada en g de FFA /100 g de muestra, según la norma UNE-EN 14104 [10]. Aproximadamente 0,2 g de muestra se disolvieron en 30 mL de una mezcla de tolueno/etanol (50:50) y se tituló con NaOH 0,1 N.

Mediante cromatografía de gases, se midió el contenido de mono, di y triglicéridos (MG, DG, TG, respectivamente), y ácidos grasos libres, de acuerdo con la norma UN-EN 14105 [11]. El método se ajustó para obtener calibraciones válidas en diferentes rangos de concentraciones de glicéridos y ácidos grasos. El cromatógrafo utilizado fue un equipo marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado con una columna ZB-5HT y detector de ionización de llama (FID). Se empleó helio como gas portador, con un flujo de 3 mL min⁻¹. La temperatura del inyector se mantuvo 5 °C por encima de la temperatura del horno, mientras que el detector se operó a 380 °C. El volumen de inyección fue de 1 µL. El horno se inició a 50 °C y se calentó hasta 180 °C con una rampa de 15 °C min⁻¹. Posteriormente, se incrementó a 230 °C a una velocidad de 7 °C min⁻¹ y, finalmente, se elevó hasta 380 °C con una rampa de 10 °C min⁻¹, manteniéndose a esta temperatura durante 6 min.

A fin de calcular la selectividad hacia cada compuesto en el sistema estudiado, existe una limitación importante, que es la presencia de productos secundarios de composición aún en estudio. Por lo tanto, no es posible realizar un cálculo preciso de las selectividades. Sin embargo, es posible obtener un valor aproximado utilizando la concentración en masa y calcular la selectividad con la siguiente ecuación [12]:

$$S_i = \frac{m_i}{m_{MG} + m_{DG} + m_{TG} + m_{PS}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Dónde:

- S_i : Selectividad al producto i (%).
- m_i : Masa del producto i (g).
- i: Monoglicéridos (MG), Diglicéridos (DG), Triglicéridos (TG), Productos secundarios (PS).
- $m_{MG}, m_{DG}, m_{TG}, m_{PS}$: Masa de productos formados (%p/p).

La masa de productos secundarios se calculó por diferencia respecto a la masa total de productos obtenidos, según la siguiente ecuación:

$$m_{PS} = m_{total} - m_{MG} - m_{DG} - m_{TG} - m_{FFA} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Dónde:

- m_{total} : Masa total de muestra (g).
- m_i : Masa del compuesto i (g).
- i: Monoglicéridos (MG), Diglicéridos (DG), Triglicéridos (TG), Productos secundarios (PS), Ácidos grasos libres (FFA).

Finalmente se calcula la concentración de productos secundarios con la siguiente ecuación:

$$C_{PS} = \frac{m_{PS}}{m_{total}} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

El TOF (Turnover Frequency) fue calculado con la ecuación a continuación [13]:

$$TOF (h^{-1}) = \frac{n_{FFA}^0 - n_{FFA}^f}{n_{H^+} \times t} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Dónde:

- n_{FFA}^0 : Moles iniciales de ácido graso derivado de soja o esteárico, dependiendo la esterificación en estudio (mol).
- n_{FFA}^f : Moles finales de ácido graso derivado de soja o esteárico, dependiendo la esterificación en estudio (mol).

- n_{H^+} : Moles de sitios ácidos (mol).
- t: Tiempo (h).

La expresión utilizada para el cálculo de densidad ácida fue la siguiente:

$$Densidad\ ácida = \frac{SA}{S_{BET}} \times N_A \quad \text{Ecuación 2.5}$$

O también:

$$Densidad\ ácida = \frac{SA}{S_{BET}} \times 602,2 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Dónde:

- Densidad ácida (sitios nm^{-2}).
- SA: Cantidad de sitios ácidos (mmol g^{-1}).
- S_{BET} : Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).
- La constante 602,2 proviene del Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ sitio mol^{-1}) y del factor de conversión de m^2 a nm^2 ($10^{21} \text{nm}^2 \text{m}^{-2}$). Es decir:

$$\frac{6,022 \times 10^{23}}{10^{21}} = 602,2$$

Este factor permite expresar la densidad ácida en unidades de sitios nm^{-2} [14].

2.6. Reutilización de catalizadores

2.6.1. Reutilización de catalizadores KIT-6

Para estudiar la reutilización de los catalizadores KIT-6 funcionalizados con grupos sulfónicos mediante los tres métodos, se realizaron ciclos de reacción consecutivos. El catalizador utilizado en el segundo ciclo se recuperó a los 180 min del primer ciclo y se identificó con una "U" al final de la nomenclatura original (por ejemplo: K15(G)U). La muestra empleada en el tercer ciclo se recuperó al finalizar los 300 min de la segunda reacción. En ambos casos, los catalizadores se recuperaron de la mezcla de reacción, mediante centrifugación por 2 min a 10000 rpm, y se lavaron tres veces consecutivas con hexano, sometiéndolos a sonicación durante 10 min y a temperatura ambiente. Posteriormente, se secaron en estufa a 60 °C hasta obtener un polvo seco.

2.6.2. Reutilización de catalizadores FDU-12

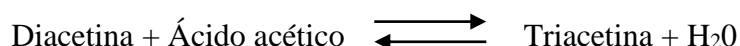
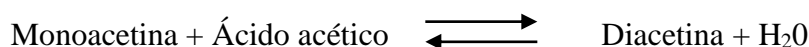
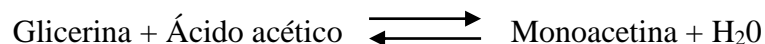
La reutilización de materiales FDU-12 se evaluó utilizando el catalizador F15(C2). Para estos experimentos, se utilizaron ácidos grasos de aceite de soja como reactivos, ya que son la materia prima típica empleada en condiciones industriales. Además, el punto de fusión del ácido esteárico (69 °C) representó complicaciones experimentales durante los ensayos de reutilización, ya que la solidificación del medio de reacción a temperatura ambiente dificultó la adecuada separación del catalizador de la mezcla reaccionante.

Se realizó un primer ciclo de reacción como se describe en la Sección 2.5.2. Después de 150 min, se detuvo la reacción y se retiró la mezcla del reactor. Se centrifugó a 10000 rpm para separar la fase superior (ésteres de glicerol y ácido graso no reaccionado) y la fase inferior, que concentra el glicerol y el catalizador restantes. El catalizador recuperado se lavó con 10 mL de metanol, se sonicó 3 min, se centrifugó y se secó a 60 °C durante la noche. Esta muestra se utilizó para el segundo ciclo de reacción, y se volvió a repetir el procedimiento para utilizarlo en el tercer ciclo consecutivo.

2.7. Evaluación catalítica en otras reacciones

2.7.1. Esterificación de glicerina con ácido acético

Se ensayaron los catalizadores FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos, preparados por los tres métodos de síntesis, con 10 y 15 %S/Si nominal, en la esterificación de glicerina con ácido acético. Se empleó el ácido acético como reactivo modelo debido a su menor longitud de cadena de carbono (C2:0) y mayor polaridad en comparación con los ácidos grasos de cadena larga. Estas características favorecen su miscibilidad con la glicerina y reducen las limitaciones difusionales asociadas al sistema



bifásico de la esterificación. La reacción sigue el mismo mecanismo propuesto en el Esquema 2.1, caracterizado por reacciones consecutivas y de equilibrio. En este caso, las reacciones generales pueden expresarse de la siguiente manera:

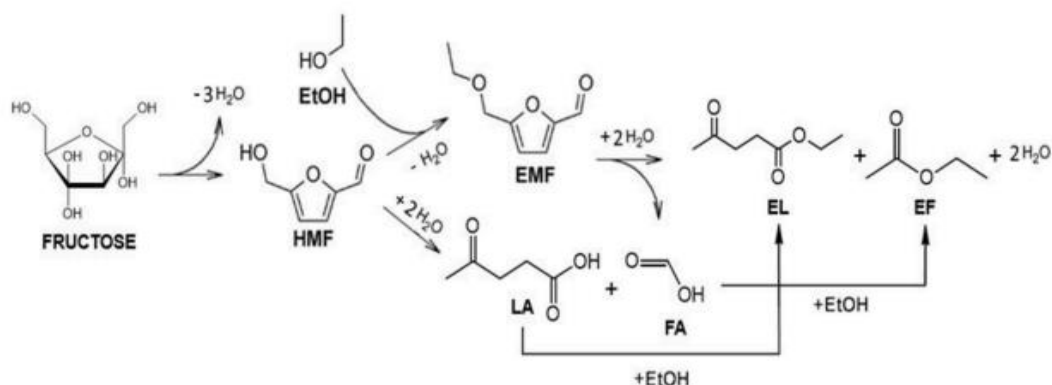
La reacción se llevó a cabo en un reactor batch agitado, para lo cual se empleó un balón de 10 mL de capacidad, dotado de un agitador magnético a 350 rpm y reflujo. El mismo fue sumergido en un baño de silicona, sobre el cual se controló la temperatura a 120 °C, a presión atmosférica. Se ensayó con una relación molar de ácido acético: glicerina de 6:1. Se realizó una solución madre con 3,9 g de ácido acético glacial (99,8 %p/p, Ciccarelli) y 1 g de glicerina (99,5 %, Biopack). De ésta solución, se tomaron 3 mL y se colocaron en el balón. Luego se adicionaron 30 mg de catalizador seco y se tomaron muestras a los 15, 30, 60, 90 y 120 min, y luego cada 1 h hasta las 6 h de reacción.

Para determinar la conversión de glicerol y la selectividad a los productos, a las muestras recogidas se les agregó 1 ml de etanol anhidro (99,6 %v/v, Ciccarelli), se las centrifugó durante 2 min a 10000 rpm, y al sobrenadante se lo dopó con 50 µL de etilenglicol (pro-análisis, Ciccarelli), utilizado como estándar interno. Finalmente, las muestras se inyectaron en un cromatógrafo de gases Agilent 7820A equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna HP-FFAP (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm). Se utilizó H₂ como gas carrier a una presión constante de 0,45 atm. El programa de temperatura empleado incluyó una meseta inicial a 60 °C durante 1 min, seguida de un incremento de 20 °C min⁻¹ hasta alcanzar 240 °C, donde se mantuvo constante por 2 min.

2.7.2. Producción de 5-(etoximetil)furfural (EMF) a partir de alcoholisis de fructosa

Se evaluaron los catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos, y sus homólogos con grupos hidrofóbicos, en la deshidratación de fructosa a hidroximetilfurfural (HMF) y su posterior eterificación con etanol para producir EMF. El mecanismo de reacción propuesto para la deshidratación de fructosa y la posterior eterificación de HMF se muestra en el Esquema 2.2, tomado de Pestana et. al. [15]. La reacción comprende, en primer lugar, la deshidratación de la fructosa, mediante la eliminación de tres moléculas de agua, para formar HMF. Posteriormente, el HMF puede experimentar eterificación con etanol (EtOH) para producir EMF, o bien rehidratarse y sufrir apertura del anillo furánico para generar ácido levulínico (LA) y ácido fórmico

(FA), los cuales pueden esterificarse dando lugar a levulinato de etilo (EL) y formiato de etilo (EF), respectivamente.

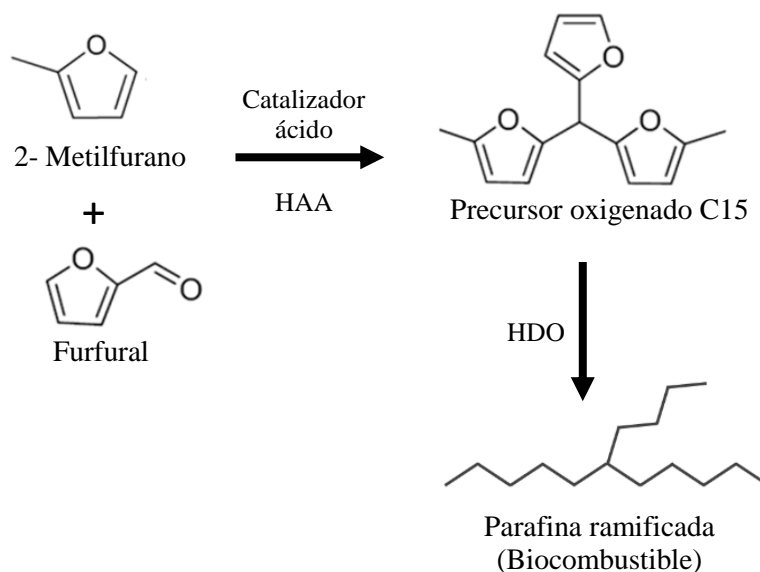


Esquema 2.2. Mecanismo de reacción de la deshidratación de fructosa y eterificación de HMF [15].

Ambas reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch isotérmico con agitación marca Parr. Se cargaron en el reactor 25 mL de solución de fructosa en etanol/agua (9:1) con una concentración de fructosa de 45 g L⁻¹ y 0,25 mg de catalizador. La mezcla se presurizó con N₂ a 10 bar, se agitó a 1500 rpm y se calentó a 140 °C. Se realizaron experimentos con diferentes tiempos de residencia (0,5, 1,5 y 3 h), y el reactor se enfrió con agua para detener la reacción al alcanzar el tiempo establecido [15]. Al final de la reacción, se despresurizó el reactor y el líquido se filtró en vacío para eliminar el catalizador sólido y recolectar la muestra de producto líquido.

2.7.3. Reacción de hidroxialquilación - alquilación (HAA) de furfural (FAL) y 2-metilfurano (2MF)

En el esquema 2.3 se presenta el mecanismo de reacción de hidroxialquilación–alquilación (HAA). La misma, se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos, los cuales promueven la activación del grupo carbonilo y la formación de intermediarios carbocatiónicos responsables del acoplamiento C–C, permitiendo la obtención selectiva de compuestos en el rango C₁₀–C₁₅. Posteriormente, los intermediarios oxigenados pueden transformarse mediante catalizadores bifuncionales con sitios metálicos (para la hidrogenación) y sitios ácidos (para la hidrogenación), conduciendo a la formación de parafinas ramificadas con propiedades adecuadas para su aplicación en biocombustibles de aviación [16].



Esquema 2.3. Mecanismo de reacción para la obtención de compuestos C₁₂-C₁₅ a partir de FAL y 2MF.

La reacción se llevó a cabo en fase líquida sin disolvente, en un reactor cerrado de vidrio de 20 mL sumergido en un baño térmico de agua a 60 °C con agitación magnética continua. Al concluir el tiempo de reacción (2 h), la mezcla de reacción se enfrió a 4 °C y se centrifugó por 2 min a 10000 rpm, para separar el catalizador sólido del líquido reaccionante. En todos los casos, la muestra de reacción obtenida se conservó a -18 °C.

Con el objetivo de comparar el desempeño catalítico de los materiales preparados mediante diferentes metodologías, las muestras fueron evaluadas manteniendo constante la relación másica de catalizador/FAL, bajo condiciones estequiométricas de reactivos.

Además, se estudió la influencia de diferentes parámetros operativos, tales como la cantidad de sitios ácidos disponibles, temperatura, tiempo de reacción y relación molar 2MF/FAL. Para el estudio en función de los sitios ácidos, se analizó la reacción con relación 2MF/FAL=2, variando la cantidad de catalizador para modificar la relación de sitios ácidos a FAL (SA/FAL). Para el ensayo de variabilidad de temperatura, se ensayó en un rango de 50 - 70 °C durante 2 h, con una relación molar 2MF/FAL=2 y SA/FAL constante. En el caso de variar el tiempo de reacción, la temperatura fue de 65 °C, y relación molar de 2MF/FAL=2 y SA/FAL constante. Para el análisis de HAA con una relación variable de 2MF/FAL, se reaccionó en un rango de 0,5 a 4 a 60 °C durante 2 h.

La conversión de FAL y selectividad a C15 fueron determinadas a partir de las muestras de reacción diluidas 1:500 en acetonitrilo por cromatografía gaseosa con

detector FID y una columna H1 de 60 m. Los productos obtenidos fueron identificados por GC-MS. Las conversiones de FAL, selectividades a C15 y rendimientos de C15, se calcularon según las siguientes expresiones:

$$\%X_{FAL} = \frac{\sum_{i=1}^n (A_i \times RF_i)}{\sum_{i=1}^n (A_i \times RF_i) + (A_{FAL} \times RF_{FAL})} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.7}$$

$$\%S_{C15} = \frac{A_{C15} \times RF_{C15}}{\sum_{i=1}^n (A_i \times RF_i)} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

$$\%Y_{C15} = \%X_{FAL} \times S_{C15} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Dónde:

- $\%X_{FAL}$: Conversión de FAL (%).
- $\%S_{C15}$: Selectividad a C15 (%).
- $\%Y_{C15}$: Rendimiento a C15 (%).
- i : Representa cada producto detectado.
- A_i : Área de cada pico cromatográfico.
- RF_i : Factor de respuesta. El RF considera el peso molecular de cada compuesto, de modo que el término $(A_i \times RF_i)$ es proporcional al número de moles del compuesto i .

2.8. Referencias

- [1] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, Chem. Commun. 17 (2003) 2136–2137.
- [2] J. Fan, C. Yu, F. Gao, J. Lei, B. Tian, L. Wang, Q. Luo, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 3146 – 3150.
- [3] L. Huang, M. Kruk, Chem. Mater. 27, 3 (2015) 679–689.
- [4] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, et al.; J. Catal. 182 (1999) 156-164.
- [5] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Chem. Mater. 12 (2000) 2448–2459.
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
- [7] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, Academic Press, San Diego, 1999.

- [8] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A. Blanco, M. Jalil, K. Sapag; *Adsorpt. Sci. Technol.* 31 (2013) 165–183.
- [9] M. Allasia, M.C.G. Passeggi, L.M. Gugliotta, R.J. Minari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 21070–21079.
- [10] UNE-EN 14104: 2021 Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl ester (FAME) - Determination of acid value, 2021.
- [11] UNE EN 14105: 2021 Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents, 2021.
- [12] M.A. Maquirriain, L.G. Tonutti, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, M.L. Pisarello, *Appl. Catal. A Gen.* 650 (2023) 119014.
- [13] T.T.V. Tran, M. Obpirompoo, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, *Carbon Resour. Convers.* 3 (2020) 182–189.
- [14] L.G. Tonutti, M.A. Maquirriain, C.A. Querini, M.L. Pisarello, B.O. Dalla Costa *Appl. Catal. A Gen.* 692 (2025) 12011.
- [15] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 397 (2025) 113747.
- [16] M. S. Zanuttini, L. G. Tonutti, C. A. Neyertz, C. Ferretti, B. S. Sanchez, B. O. Dalla Costa, C. A. Querini, *Appl. Catal. A: Gen.* 665 (2023) 119383.

Capítulo 3

Catalizadores soportados en sílice KIT-6



Resumen

En este capítulo se presentarán las características generales de la sílice mesoporosa ordenada KIT-6. Se analizará la influencia de los diferentes métodos de funcionalización con grupos sulfónicos sobre sus propiedades estructurales, de superficie y morfológicas, correlacionándolas con la actividad catalítica en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos. Finalmente, se compararán con catalizadores co-funcionalizados con grupos sulfónicos e hidrofóbicos, evaluando también su comportamiento en reacción.

3.1. Introducción

La sílice *KIT-6* es un sólido sintetizado con un surfactante polimérico no iónico utilizado como template, precisamente el Pluronic P123, en medio ácido y con el agregado de butanol como aditivo. Esta sílice mesoporosa, desarrollada por Kleitz et al. [1], presenta una estructura porosa tridimensional con simetría cúbica Ia3d y dos sistemas de mesoporos bicontinuos (véase Figura 3.1), similares a los observados en la estructura MCM-48, pero con mayores tamaños de poro [2], donde ambos sistemas de canales están interconectados por microporos que pueden ajustarse variando el método de síntesis. Este material tiene un tamaño de poro en el orden de 4–12 nm y un área superficial específica entre 300 y 850 m² g⁻¹ [3]. A diferencia de los materiales con simetría hexagonal 2D, la estructura porosa cúbica 3D está altamente ramificada y es accesible. Por esta razón, la estructura porosa de *KIT-6* es adecuada para proporcionar fácil accesibilidad a moléculas grandes, facilitando su entrada y difusión a través de los canales sin bloquearlos [4–6]. Así, los catalizadores ácidos basados en sílice *KIT-6* se han utilizado en los últimos años en varias reacciones catalíticas, como la síntesis de ariltetrazoles [7], tetrazoles y pirano-pirazoles [8], derivados de tetrazol [9–11], deshidratación de fructosa [12], reacciones de acoplamiento C-C [13], esterificación de aceite fusel con ácido acético [14], esterificación de ácido levulínico derivado de biomasa con n-butanol [15], reacción de eterificación entre glicerol y n-butanol [16], deshidratación de xilosa [17], y conversión de fructosa a 5-hidroximetilfurfural [18].

El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento de catalizadores *KIT-6* funcionalizados con grupos –SO₃H incorporados mediante grafting y co-condensación, y evaluar también catalizadores co-funcionalizados con grupos hidrofóbicos y sulfónicos. Los materiales sintetizados se evaluaron en la reacción de glicerólisis de ácidos grasos derivados de soja, para la obtención de mono-, di- y triglicéridos.

La incorporación de grupos hidrofóbicos en la superficie de la sílice busca disminuir su afinidad por el agua, que podría bloquear los poros, desactivar los sitios ácidos o reducir la estabilidad de las reacciones [19]. Al introducir metoxitrimetilsilano (MTS) como precursor de grupos hidrofóbicos, se genera un entorno menos propenso a la adsorción de agua, favoreciendo la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos [20]. Además, este tipo de modificación en los catalizadores, podría mejorar el rendimiento de la reacción de esterificación, ya que desplazaría el agua formada en la

reacción evitando un posible bloqueo de poros. Este trabajo tiene como objetivo el estudio de los catalizadores co-funcionalizados con grupos hidrofóbicos junto con los grupos sulfónicos, teniendo presente la influencia en las propiedades texturales y ácidas de los sólidos, las modificaciones en su hidrofobicidad y el impacto general en la actividad catalítica para la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos.

Las propiedades estructurales, texturales, químicas y ácidas de los catalizadores preparados fueron estudiadas mediante diversas técnicas de caracterización y, con el fin de estudiar la influencia de las condiciones de reacción, la esterificación se llevó a cabo variando la temperaturas (140 °C y 160 °C), relaciones molares de ácido graso: glicerina (FFA:GOH) (3:1, 1:1 y 0,33:1) y concentraciones de catalizador (1,4 % y 2,8 % p/p con respecto a los reactivos).

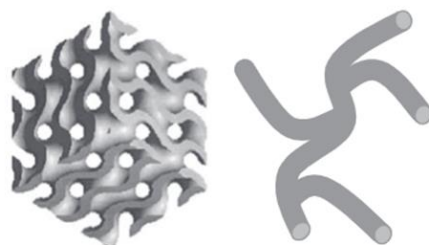


Figura 3.1. Estructura de la sílice KIT-6 (izquierda) y sistema poroso característico (derecha) [21].

3.2. Resultados

3.2.1. Caracterización de los catalizadores

Se sintetizó la sílice mesoporosa KIT-6 utilizando las condiciones descritas en el Capítulo 2 (Sección 2.1.1 y 2.2). Las muestras se modificaron con 10 y 15% de grupos sulfónicos (relación molar %S/Si) mediante tres métodos de síntesis: grafting (catalizadores G) y co-condensación (catalizadores C1 y C2). En el método de grafting, se sintetizó primero la sílice KIT-6, luego se incorporó el precursor organosilano ($-SH$) y posteriormente se oxidó a grupos sulfónicos ($-SO_3H$). En el método C1, se incorporó el precursor con grupos tiol durante la síntesis de la sílice, y la oxidación a $-SO_3H$ se realizó en una etapa posterior. En el método C2, la oxidación se realizó de manera simultánea a la co-condensación, mediante la adición del agente oxidante durante la formación del material.

3.2.1.1. Estudio de las propiedades estructurales

3.2.1.1.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

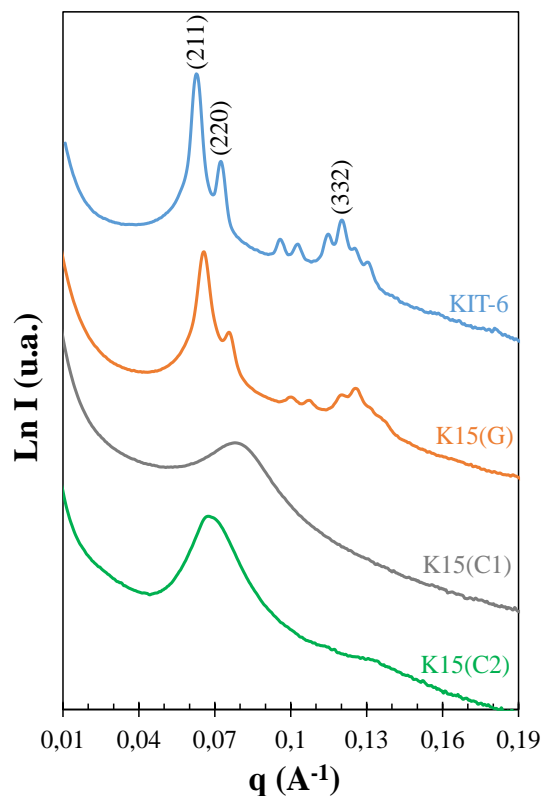


Figura 3.2. Patrones SAXS de sílice KIT-6 y KIT-6 funcionalizada con grupos sulfónicos mediante grafting y co-condensación.

Se utilizó la técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) para estudiar la estructura formada en los materiales mesoporosos sintetizados. Esta técnica proporciona información sobre la simetría, parámetros de red y el grado de orden mesoestructural. A partir de la posición y la intensidad de los patrones, fue posible determinar la conservación de la estructura característica y evaluar las modificaciones estructurales derivadas de la funcionalización.

En la Figura 3.2 se presentan los patrones de las sílices KIT-6 sin funcionalizar y funcionalizadas con los tres métodos de síntesis. Los tres picos de dispersión más importantes del material KIT-6 corresponden a los planos (2 1 1), (2 2 0) y (3 3 2), los cuales se atribuyen a una mesoestructura bicontinua cúbica centrada en el cuerpo, con grupo espacial $Ia3d$ [1, 22].

La incorporación de grupos propilsulfónicos mediante el método de grafting (G) sobre el soporte KIT-6 modificó levemente su estructura ordenada, como lo evidencia el patrón SAXS, donde se observa un pequeño desplazamiento a mayor valor del vector de dispersión (q), respecto a la sílice sin modificar. También se observa que los picos de dispersión de rayos X fueron menos definidos en la muestra sintetizada por grafting, lo cual refleja cierta pérdida de regularidad de los mesoporos. Wawrzynczack et al. [21] reportaron que los materiales mesoporosos con grupos sulfonados introducidos por grafting presentan una estructura ordenada con simetría Ia3d, característica de los sólidos tipo KIT-6. De este modo, la síntesis mediante grafting permite anclar grupos sulfónicos sin comprometer significativamente el grado de orden estructural.

Por otro lado, la estructura de KIT-6 resultó considerablemente alterada cuando fue modificada por co-condensación con grupos sulfónicos, independientemente del método empleado (C1 o C2). En la Figura 3.2 se puede observar que el pico principal del patrón de SAXS, correspondiente al plano (2 1 1), disminuyó en intensidad y se desplazó hacia valores de q mayores. Además, los picos correspondientes a los planos de reflexión (2 2 0) y (3 3 2) desaparecieron. Por lo tanto, la estructura fue menos ordenada, lo que indica que la formación de poros se dificultó por la presencia del grupo tiol (-SH) durante la etapa de maduración en la síntesis [17].

En la Tabla 3.1 se presentan las cuantificaciones de los parámetros de red determinados a partir de la posición del pico principal correspondiente al plano 211.

Tabla 3.1. Parámetros de red calculados a partir de los resultados de SAXS: distancias entre planos reticulares (d_{211}) y entre centros de mesoporos adyacentes (a_0) para los catalizadores funcionalizados con 15 %S/Si.

Catalizador	d_{211}^* (nm)	a_0^* (nm)
KIT-6	9,86	24,17
K15(G)	9,39	23,00
K15(C1)	8,41	20,59
K15(C2)	9,18	22,48

*Para los cálculos realizados se utilizaron las siguientes ecuaciones [21]:

$$d_{211} = 2\pi/q \quad a_0 = d_{211}x\sqrt{6}$$

Comparando los parámetros de red de los materiales KIT-6 y K15(G), se observa un pequeño desplazamiento en d_{211} , de 9,86 a 9,39 nm, mientras que a_0 cambia de 24,17

a 23,00 nm. Por lo tanto, se puede concluir que la incorporación de grupos tiol a través del MPTMS en la superficie de la sílice KIT-6 utilizando el método de grafting y su posterior oxidación a grupos sulfónicos, no afectaron significativamente los parámetros de la celda unitaria característicos de este material con simetría Ia3d. Por otro lado, los valores de d_{211} y a_0 obtenidos para las muestras C1 y C2 confirman, nuevamente, que ambas metodologías de co-condensación modificaron fuertemente la estructura mesoporosa ordenada del material de partida KIT-6, lo cual se atribuye a la presencia del precursor de azufre durante las etapas de formación del material.

3.2.1.2. Estudio de las propiedades texturales

3.2.1.2.1. Sortimetría de N_2

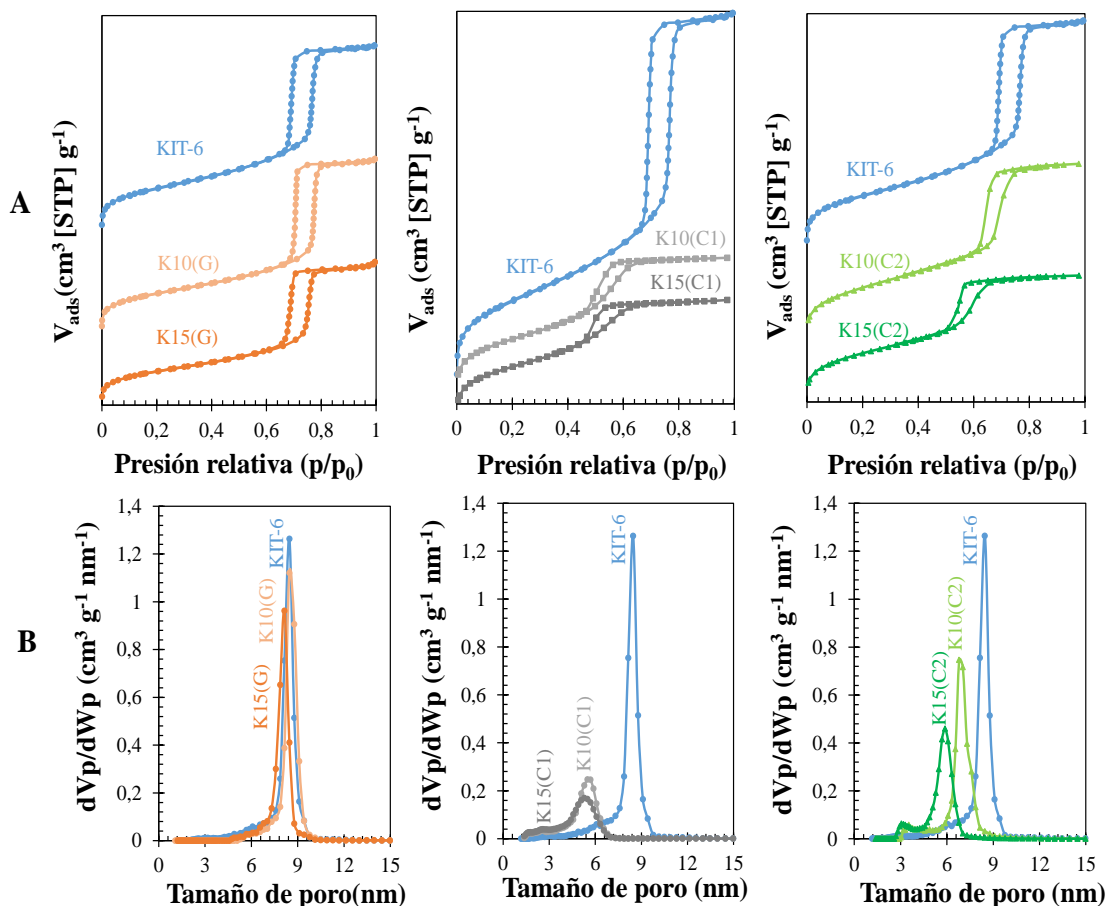


Figura 3.3. (A) Isothermas de adsorción y desorción de N_2 y (B) distribución de tamaño de poros de los catalizadores preparados. Las isothermas se desplazaron en el eje del volumen adsorbido (y) para una mejor comparación.

Los parámetros texturales de la sílice KIT-6 y de los catalizadores funcionalizados, se evaluaron mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Esta técnica se utilizó para determinar cuantitativamente las propiedades texturales como área específica superficial, volúmenes de poros y diámetros de poros. El análisis se llevó a cabo con el fin de evaluar y comparar las posibles modificaciones respecto a las muestras sin funcionalizar. La técnica se complementa con los análisis de SAXS ya que la combinación de ambas, permite correlacionar las propiedades estructurales y texturales obtenidas en los materiales sintetizados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.3.A. La sílice KIT-6 sin grupos sulfónicos y los materiales K(G) exhibieron isothermas del tipo IV(a), según la clasificación de la IUPAC [23]. Este tipo de sólidos mesoporosos se caracteriza por un marcado aumento en el volumen adsorbido a altas presiones relativas (correspondiente a la condensación capilar) y por la presencia de histéresis. Una pendiente elevada en la zona de condensación capilar indica una distribución estrecha del tamaño de poro. El bucle de histéresis visible en el rango de presión relativa $p/p_0 = 0,6-0,8$ puede asignarse al tipo H1, lo cual implica que los mesoporos presentan forma cilíndrica.

Los tamaños de poro calculados por el método DFT se presentan en la Figura 3.3.B, confirmando una distribución estrecha del tamaño de poro. Este resultado es consistente con el estudio de Kleitz et al. [1], quienes hallaron un tamaño de poro promedio de 8,5 nm para KIT-6, muy similar al encontrado en este trabajo. La Tabla 3.2 presenta las cuantificaciones de las propiedades texturales de los diferentes materiales: área superficial específica (S_{BET}) y volumen total de poros (V_{TP}). Puede observarse que los materiales K(G) con diferentes contenidos %S/Si nominal, retienen las características texturales del sólido mesoporoso KIT-6. Es evidente que la funcionalización por grafting no modificó considerablemente las propiedades texturales ni la distribución del tamaño de poro (Figura 3.3.B) de la sílice. Esto indica que los grupos funcionales introducidos no bloquearon las entradas a los mesoporos, lo cual es un efecto secundario bastante común durante la modificación superficial de materiales [22].

Las isothermas de adsorción y desorción de los materiales KIT-6 sintetizados por co-condensación confirman que la cantidad de nitrógeno adsorbido está correlacionada con la cantidad de grupos funcionales introducidos durante la síntesis, como se evidenció en la disminución del área superficial específica y del volumen total de poros a medida que aumenta el contenido de %S/Si nominal (Tabla 3.2).

Es evidente que la funcionalización por co-condensación con grupos sulfónicos en la sílice KIT-6, produce materiales con mayor alteración de la forma de las isothermas, especialmente cuando se introducen mayores cantidades del grupo funcional. Este efecto es más pronunciado en las muestras C1, donde los grupos tiol (-SH) se introducen durante la síntesis y la oxidación a sulfónicos (-SO₃H) ocurre en una etapa posterior.

Tabla 3.2. Resultados de caracterización de materiales KIT-6 modificados con grupos sulfónicos introducidos por grafting o co-condensación.

Catalizador	Sortometría de N ₂			FRX	
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	dp ^a (nm)	%S/Si molar	E ^b (mol mol ⁻¹)
KIT-6	700	1,20	8,46	-	-
K10(G)	650	1,10	8,46	7,60	0,76
K15(G)	620	0,88	8,14	8,50	0,57
K10(C1)	470	0,46	5,70	9,87	0,99
K15(C1)	455	0,40	5,48	14,76	0,98
K10(C2)	665	0,92	6,79	9,02	0,90
K15(C2)	600	0,65	5,88	14,86	0,99

Catalizador	XPS	Tit. Pot	
	Relación atómica -SO ₃ H/-SH	SA (mmol g ⁻¹)	E ^{0c} (mV)
K10(G)	-	0,33	560
K15(G)	1,29	0,51	560
K10(C1)	-	0,41	530
K15(C1)	1,20	0,62	530
K10(C2)	-	0,47	520
K15(C2)	3,92	0,69	560

^a El diámetro de poro (dp) reportado en la tabla, es el valor máximo de la distribución de tamaño de poros correspondiente a cada material.

^b E se calculó como la relación entre el S/Si medido (FRX) y el nominal (10 o 15 según corresponda).

^cE⁰ corresponde al valor inicial de potencial (mV) derivado de la titulación potenciométrica.

Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que durante la síntesis de las muestras C1, la mezcla del precursor de silicio (TEOS) con el de azufre (MPTMS), afectó la formación de una estructura porosa ordenada [16]. En la muestra C2, se incorporó simultáneamente peróxido de hidrógeno al medio de síntesis, lo que puede dar lugar a una oxidación in situ de los grupos $-SH$ a $-SO_3H$. Esta oxidación favorecería la coexistencia entre los precursores facilitando el proceso de co-condensación C2, permitiendo mantener en mayor medida el carácter mesoporoso característico de la sílice KIT-6.

3.2.1.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El objetivo del uso de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) será analizar la estructura interna del material, observando visualmente el grado de ordenamiento de la red mesoporosa y, evaluar la preservación de la mesoestructura cuando fueron funcionalizados los materiales. En conjunto, las caracterizaciones de TEM, SAXS y Sortometría de N_2 permiten realizar un estudio integral del ordenamiento mesoporoso, estructura y las propiedades texturales del material mesoporoso, observando

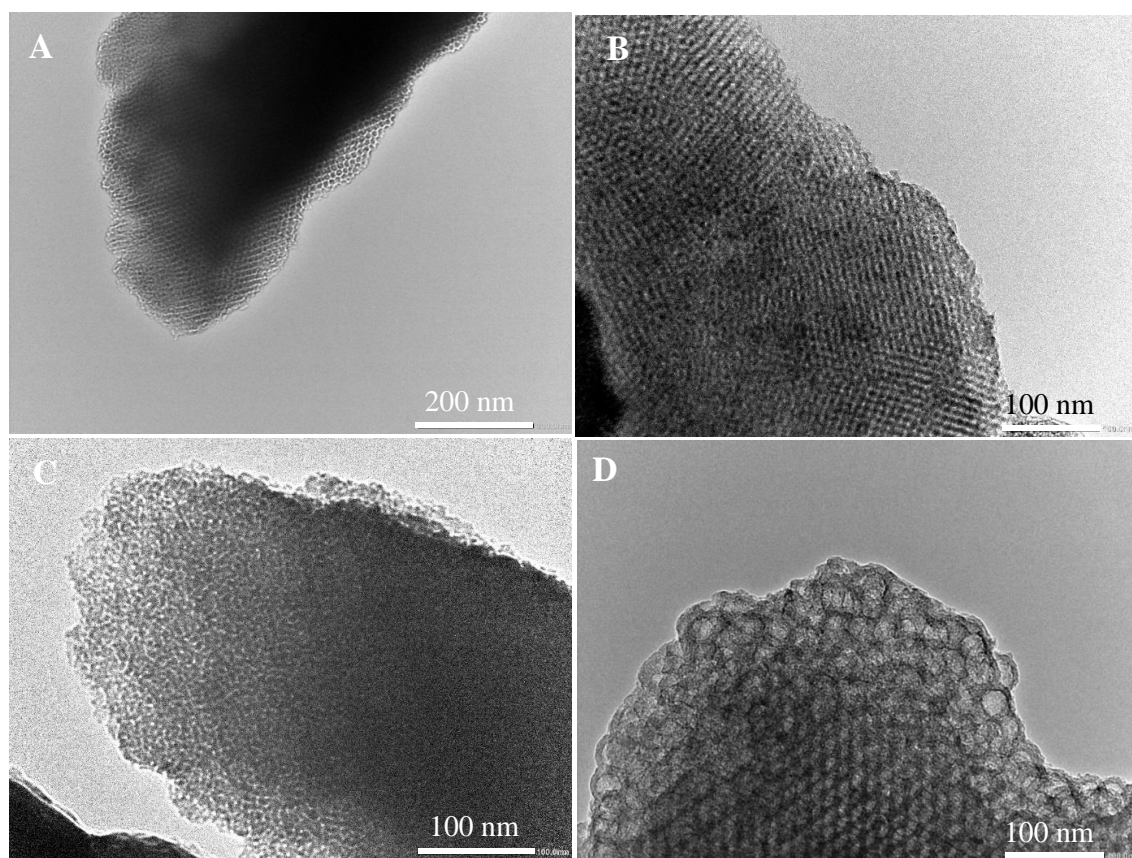


Figura 3.4. Imágenes de TEM. (A) KIT-6, (B) K15(G), (C) K15(C1), (D) K15(C2).

e interpretando si hubiese alteraciones entre catalizadores sintetizados por diferentes métodos.

Se observaron los materiales sintetizados sin grupos sulfónicos y con 15 %S/Si por TEM. Las imágenes de KIT-6 y de los catalizadores K15 obtenidos por grafting y co-condensación se presentan en la Figura 3.4 La sílice sin modificar (Figura 3.4.A) exhibió una mesoestructura uniforme y bien definida. El material funcionalizado por grafting (K15(G)), Figura 3.4.B) mantuvo la estructura mesoporosa ordenada típica del soporte KIT-6. Esto sugiere que la introducción de MPTMS y la posterior oxidación no alteraron la estructura ordenada del material KIT-6 original. Las imágenes TEM evidencian el impacto de las síntesis por co-condensación sobre el grado del orden estructural, mostrando una pérdida significativa de estructura en la muestra C1 (Figura 3.4.C). En el catalizador K15(C2), la imagen de TEM (Figura 3.4.D) reveló un mayor grado de preservación estructural.

De esta manera, las caracterizaciones realizadas por TEM, SAXS y adsorción-desorción de N₂ resultaron consistentes entre sí, confirmando de forma complementaria que la síntesis por grafting no alteró la estructura de la sílice KIT-6 y, la pérdida de orden estructural observada en las muestras preparadas por co-condensación.

3.2.1.3. Estudio de las propiedades morfológicas

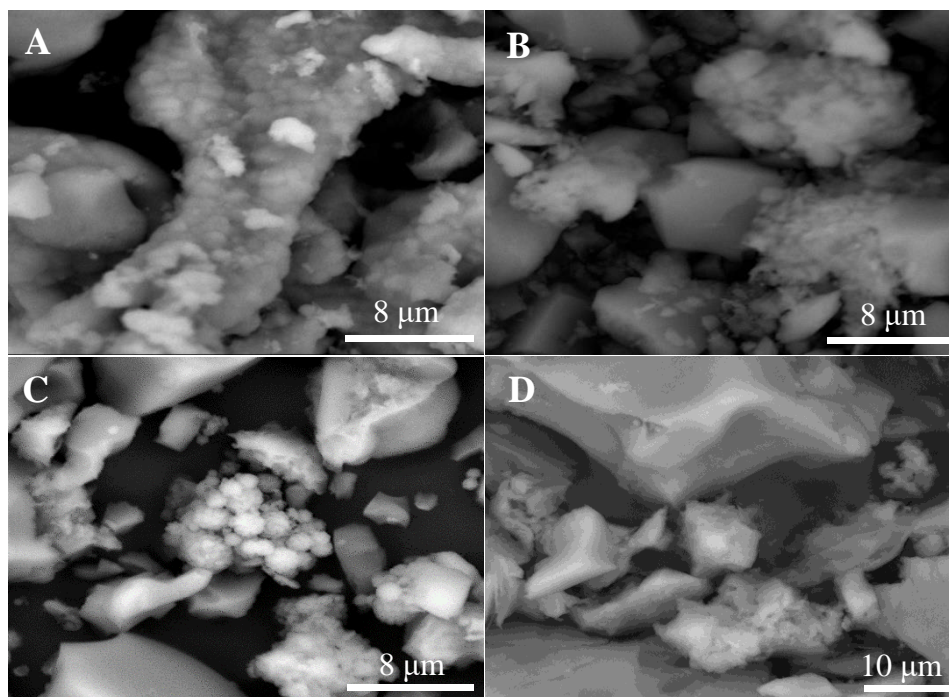


Figura 3.5. Imágenes de SEM. (A) KIT-6, (B) K15(G), (C) K15(C1), (D) K15(C2).

3.2.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología externa de los catalizadores fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de microscopía de KIT-6 y de los catalizadores sintetizados por grafting y co-condensación con 15 %S/Si, se muestran en la Figura 3.5, y permiten realizar una evaluación cualitativa de los cambios morfológicos introducidos por la funcionalización con grupos sulfónicos según el tipo de método utilizado. La imagen correspondiente a KIT-6 (Figura 3.5.A) reveló que las partículas son principalmente fibras tipo esponja, porosas y de aspecto irregular. La morfología externa se conserva en la muestra sintetizada por grafting (Figura 3.5.B), mientras que la funcionalización por co-condensación C1 (Figura 3.5.C) generó una morfología más granular y menos densa. Para el caso de la co-condensación C2 (Figura 3.5.D) se observó que la morfología es similar a las anteriores pero con los arreglos porosos algo más desordenados.

3.2.1.4. Estudio de las propiedades ácidas

3.2.1.4.1. Titulación potenciométrica

Se empleó la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina para el estudio de las propiedades ácidas de los catalizadores funcionalizados con grupos

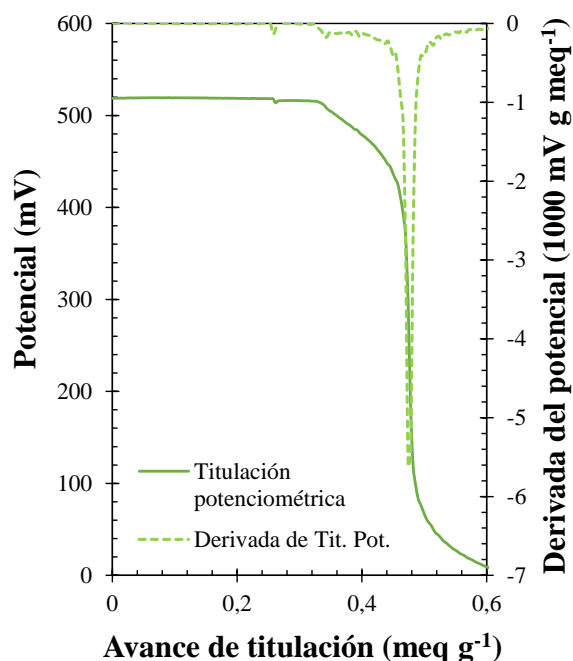


Figura 3.6. Titulación potenciométrica con n-butilamina del catalizador K10(C2).

sulfónicos. Esta caracterización permitió determinar la cantidad total de sitios ácidos (SA) y su fuerza ácida. La cuantificación de SA se obtuvo a partir del volumen gastado de titulante, mientras que la fuerza ácida se evaluó mediante el potencial inicial máximo (E^0) registrado durante la titulación.

En la Tabla 3.2 se encuentran los valores de la cantidad total de sitios ácidos de todos los materiales. En la Figura 3.6 se muestra a modo de ejemplo, el resultado obtenido para el catalizador K10(C2), ya que para todas las muestras se procedió de la misma manera. El potencial inicial de la curva de titulación (línea llena) para la muestra de ejemplo, fue de 520 mV, y el número correspondiente de sitios ácidos calculado a partir de ese dato fue de $0,47 \text{ mmol g}^{-1}$. La derivada de la curva de titulación (línea de puntos) presentó un pico negativo pronunciado, indicando uniformidad en las propiedades ácidas de los sitios propilsulfónicos. Es decir, que todos los sitios catalíticos presentes en este material se pueden considerar sitios con la misma fuerza ácida. Comparando los valores de SA (Tabla 3.2) obtenidos para el mismo método de preparación, se puede concluir que, a medida que aumentó el contenido teórico de grupos funcionales, la cantidad de sitios ácidos de los catalizadores también aumentó proporcionalmente. Sin embargo, el potencial inicial (E^0) de todas las muestras presentó valores en el rango de 520-560 mV, indicando que la fuerza ácida de los sitios de todos los materiales era similar. No obstante, los catalizadores funcionalizados por co-condensación reportaron mayor cantidad de SA, lo que sugiere una mayor incorporación de grupos funcionales o una oxidación más eficiente a grupos sulfónicos. En cambio, los catalizadores sintetizados por grafting mostraron menor cantidad de sitios ácidos. Estos resultados fueron consistentes con lo reportado bibliografía para materiales similares [24–26], donde los contenidos de sitios ácidos se encuentran en el mismo orden. De este modo, se evidenció que la técnica de grafting, aunque ampliamente utilizada, resultó menos eficiente que la de co-condensación para generar materiales ácidos.

3.2.1.5. Estudio de la composición elemental

3.2.1.5.1. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

El análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) permitió determinar la composición elemental superficial de los catalizadores obtenidos. Esta

técnica se empleó para corroborar la presencia de azufre, incorporado a través del precursor MPTMS, así como de silicio y oxígeno, constituyentes de la matriz de SiO₂.

En la Figura 3.7, se observa que las muestras presentaron señales de silicio (Si) y oxígeno (O) principalmente, esperable dado por el soporte de sílice. En los espectros de la Figura 3.7.B-D, aparece adicionalmente el elemento azufre (S), indicando la presencia del grupo funcional. Sin embargo, a partir de ésta técnica no es posible determinar si dicho azufre se encuentra de manera totalmente oxidado (como grupo sulfónico propiamente dicho, -SO₃H) o en forma de grupo tiol (-SH).

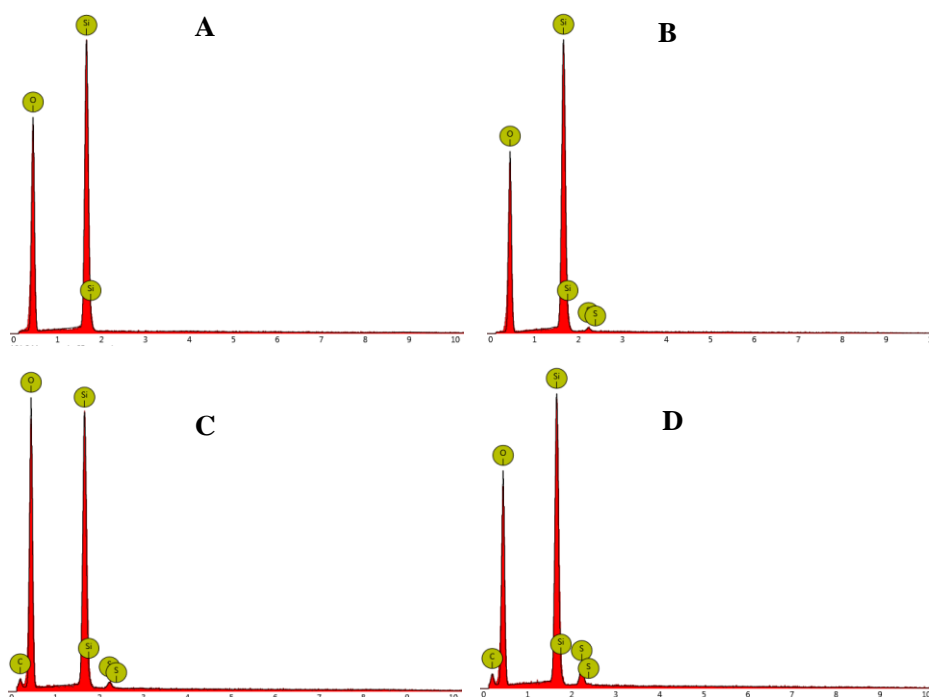


Figura 3.7 Espectros EDS. (A) KIT-6, (B) K15(G), (C) K15(C1), (D) K15(C2).

3.2.1.5.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Los contenidos de S y Si en los catalizadores preparados fueron cuantificados mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). Esta caracterización es cuantitativa, lo que permite determinar el contenido real de S y Si presente en la muestra. De este modo, se logró obtener el porcentaje real molar de S/Si en cada catalizador sintetizado, permitiendo verificar el contenido efectivo de azufre fijado en el material. Además, se calculó un factor de efectividad (E), definido como la razón entre la relación S/Si real (medido por FRX) y la nominal (10 o 15% molar). Los resultados de E son indicativos de la eficacia de los distintos métodos de preparación, para la introducción de grupos funcionales utilizando MPTMS como precursor. Se debe recordar que el MPTMS

permite la introducción directa de grupos $-SH$, mientras que el proceso de oxidación permite su conversión en sitios catalíticamente activos $-SO_3H$. Las medidas por ésta técnica darán como resultado un contenido de azufre que no distinguirá el grupo tiol del grupo sulfónico. Estos valores, como así también la efectividad calculada, se resumen en la Tabla 3.2. Comparando los valores obtenidos por FRX, se observó que las relaciones molares S/Si de las muestras C1 y C2 son más cercanas a los valores nominales que las correspondientes a los materiales obtenidos por grafting (G). Por lo tanto, los métodos en los que los grupos funcionales mercaptopropilo se incorporaron simultáneamente con la formación de la estructura silíceo resultaron más eficaces en la *fijación* del azufre, en concordancia con reportes previos [22]. De esta manera, existe un límite en la capacidad del método de grafting, ya que las relaciones molares de S/Si no aumentaron significativamente al pasar de un contenido nominal del 10 al 15 % S/Si. La efectividad disminuyó de $E=0,76$ para K10(G) a $E=0,56$ para K15(G), lo que confirma que la incorporación de grupos sulfónicos fue menos eficiente al utilizar mayor contenido del precursor. Asimismo, al comparar catalizadores con el mismo contenido nominal de S/Si molar preparados por diferentes métodos, se observa que la efectividad en las síntesis realizadas por co-condensación fue siempre mayor, con valores cercanos a 1.

3.2.1.6. Estudio de la oxidación de los grupos sulfónicos

3.2.1.6.1. Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG)

La efectiva funcionalización y oxidación, así como la estabilidad térmica de los grupos propilsulfónicos introducidos en los catalizadores sintetizados por los tres métodos fueron estudiadas mediante análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica se empleó para cuantificar el contenido real de grupos $-SH$ y $-SO_3H$ presentes en las muestras, a partir de las pérdidas de masa asociadas a cada descomposición térmica y, de esa manera, evaluar la efectividad del proceso de oxidación. Los resultados obtenidos permitieron comparar el contenido del precursor de S (presente como tiol o sulfónico) con el contenido total de azufre medido por FRX. Asimismo, esta técnica permitió correlacionar el contenido real de grupos ácidos con el desempeño catalítico de los materiales.

La Figura 3.8 muestra los termogramas (arriba) obtenidos con los catalizadores con 10 y 15 %S/Si y las correspondientes derivadas (DTG, abajo). Se ha demostrado

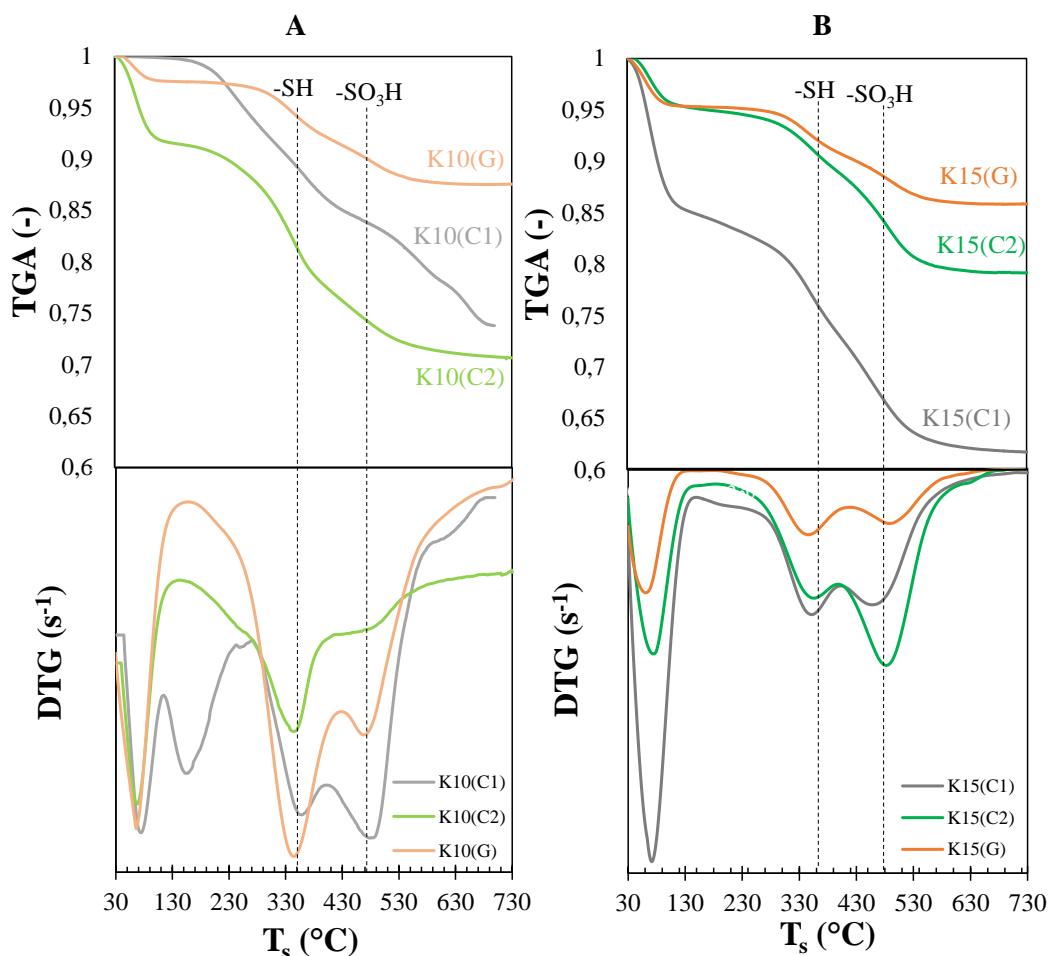


Figura 3.8. Perfiles de análisis termogravimétrico y curvas DTG de las muestras con (A) 10 %S/Si y (B) 15 %S/Si, para los tres métodos de síntesis. Todas las curvas fueron normalizadas por la masa de sólido seco.

previamente que los grupos mercaptopropilo sin oxidar unidos a materiales mesoporosos se descomponen a aproximadamente 350 °C [27], mientras que el grupo sulfónico es estable hasta aproximadamente 450 °C, donde comienza a descomponerse [28]. En las curvas DTG de los catalizadores soportados en KIT-6, se observa que los materiales presentaron picos representativos de la desorción del agua alrededor de 100 °C, luego en el rango de 320 °C a 350 °C debido a la descomposición de grupos tiol (-SH) lo cual confirma la existencia de precursor de azufre que no se oxidó completamente; y el pico entre 450 °C y 500 °C correspondiente a la descomposición de los grupos sulfónicos (-SO₃H). Solamente para la muestra K10(C1), se observó una descomposición adicional a los 160 °C aproximadamente, atribuido a la presencia de tensioactivo (Pluronic P123), confirmando que el proceso de extracción por solvente de este material no fue completo. Este análisis se continuará en la sección 3.2.10.

En la Tabla 3.3., en general, se observa que ninguno de los catalizadores alcanzó una oxidación completa, ya que en todos los casos la fracción de grupos tiol se mantuvo entre 5 y 7 %p/p, con excepción del catalizador K10(C2), que presentó un contenido de –SH de 13,54 %p/p. Simultáneamente, este catalizador exhibió el mayor contenido de grupos –SO₃H (7,93 %p/p) dentro de la serie 10 %S/Si nominal.

Tabla 3.3. Cuantificación de las curvas DTG.

Catalizador	%p/p -SH	%p/p –SO₃H
K10(G)	5,18	3,97
K15(G)	5,16	5,56
K10(C1)	4,87	6,18
K15(C1)	7,54	7,25
K10(C2)	13,54	7,93
K15(C2)	5,64	9,86

Este resultado resulta inconsistente, ya que la concentración total de azufre determinada por TGA (7,9 %p/p) supera el valor de azufre incorporado teóricamente (6,2 %p/p). Esta discrepancia sugiere la posible existencia de un error experimental en la medición correspondiente al catalizador K10(C2). No obstante, los resultados de titulación potenciométrica indican que este material presenta la mayor cantidad de sitios ácidos dentro de la serie al 10 % S/Si nominal, lo cual es coherente con los ensayos catalíticos (Sección 3.2.2.1.1), donde se observa una actividad destacada. En función de estas inconsistencias, el resultado deberá ser verificado experimentalmente y no será considerado en las discusiones posteriores.

Por su parte, en la serie de catalizadores con 15 %S/Si nominal, la muestra K15(C2) fue la que incorporó la mayor cantidad de grupos sulfónicos (9,86 %p/p). Esto sugiere nuevamente que la composición observada en K10(C2) sería errónea y que la vía de co-condensación tipo C2 sería la más efectiva tanto en la incorporación como en la oxidación de los grupos funcionales, seguida por la co-condensación C1, que mostró valores intermedios del grupo sulfónico (7,25 %p/p para K15(C1)).

Finalmente, los catalizadores sintetizados por el método de grafting fueron los menos eficientes en la oxidación, evidenciando bajo contenido de grupos oxidados (sulfónicos).

Con respecto a la etapa de oxidación, se debe recordar que para los catalizadores sintetizados con los métodos C1 y G, la oxidación se llevó a cabo post-síntesis del material mesoporoso y a temperatura ambiente, mientras que para el método C2 las condiciones de oxidación fueron más severas, ya que el agua oxigenada utilizada como agente oxidante se agregó a la mezcla durante la etapa de maduración, antes del tratamiento hidrotermal, lo cual se podría asociar a la mayor oxidación de los grupos ácidos. Sin embargo, cabe destacar que, bajo las condiciones ensayadas hasta el momento, no se logró una oxidación completa en ninguno de los catalizadores KIT-6, evidenciado por la descomposición observada en TGA a 350 °C aproximadamente (-SH). Como se discutió y demostró en las caracterizaciones anteriores, la estructura ordenada mesoporosa de la sílice KIT-6 se vio afectada por la incorporación de grupos propilsulfónicos, especialmente en las muestras obtenidas por co-condensación. Por lo tanto, la oxidación incompleta podría atribuirse a la inaccesibilidad del peróxido de hidrógeno para oxidar los grupos -SH que quedaron atrapados cuando la estructura porosa se deterioró durante la síntesis. Tonutti et al. [29] utilizaron el mismo método de síntesis para funcionalizar sílice SBA-15 con grupos sulfónicos y obtuvieron una oxidación completa del precursor -SH. Esto sugiere que la formación de la estructura de la sílice KIT-6 es más sensible a la presencia de grupos funcionales y que esto también influye en la eficiencia de oxidación de estos grupos a -SO₃H.

3.2.1.6.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se empleó como técnica complementaria para determinar el estado de oxidación de las especies de azufre presentes en los catalizadores funcionalizados. Dado su carácter superficial, el análisis XPS proporciona información sobre la composición de los elementos en superficie del material. Esta técnica permitió diferenciar cualitativamente las especies -SH y -SO₃H a partir de sus energías de enlace características y, de esa manera, calcular la relación atómica -SO₃H/-SH con el fin de cuantificar la proporción de especies oxidadas en la superficie. Los resultados obtenidos se correlacionaron con los datos de TGA-DTG, posibilitando la comparación del contenido de grupos no oxidados y oxidados mediante diferentes análisis.

La Figura 3.9 presenta los espectros obtenidos en la región S 2p para las muestras K15 con los tres métodos de síntesis. Todos los catalizadores presentaron dos señales en

la región de S 2p correspondientes a los grupos sulfónicos (energías de enlace aproximadamente de 168 eV), así como al S 2p de los grupos tiol (energía de enlace alrededor de 164 eV) [30]. La muestra K15(G) (Figura 3.9.A), presentó un corrimiento del pico asociado a la especie –SH, hacia una energía de enlace 163 eV, y una separación en energía de enlace de 5,5 eV entre ambas señales. Esta variación se puede atribuir a un posible desajuste en la calibración del equipo o variaciones instrumentales.

De este modo, los resultados del análisis XPS confirmaron que ninguno de los métodos de síntesis permitió una oxidación completa a grupos sulfónicos, igual que lo demostró la técnica de termogravimetría. Además, los datos de XPS se utilizaron para

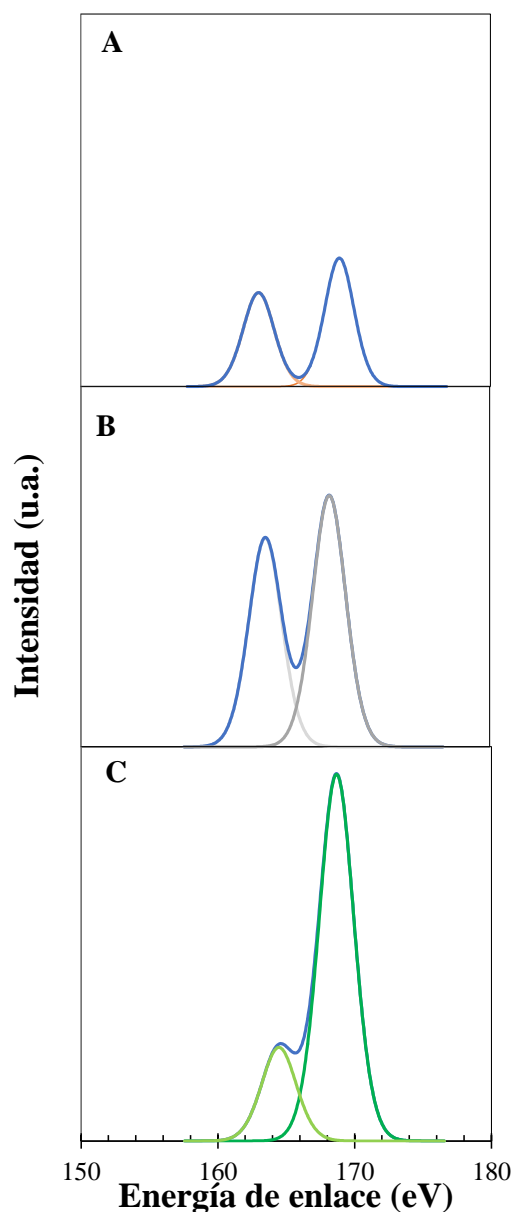


Figura 3.9. Espectros de XPS en la región S 2p. (A) K15(G), (B) K15(C1), (C) K15(C2).

calcular las relaciones atómicas $-\text{SO}_3\text{H}/-\text{SH}$: 1,29, 1,20 y 3,92 para K15(G), K15(C1) y K15(C2) respectivamente, demostrando que la mayor cantidad de especies oxidadas se obtuvo en la muestra K15(C2).

Cabe señalar que, aunque la tendencia es similar que en los resultados obtenidos por TGA-DTG, donde predomina la relación de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ respecto a los $-\text{SH}$ en el catalizador sintetizado por el método de co-condensación 2 (C2), hay que tener en cuenta que la técnica de XPS determina la cantidad de especies presentes sólo en la superficie del catalizador. Además, estos resultados son coherentes con la cantidad de SA presentes en los catalizadores medidos por titulación potenciométrica, ya que a mayor contenido de grupos oxidados, mayor fue la cantidad total de sitios ácidos en las muestras.

3.2.1.7. Estudio de la remoción del template Pluronic P123

3.2.1.7.1. Stripping de Nitrógeno a temperatura programada (TPS)

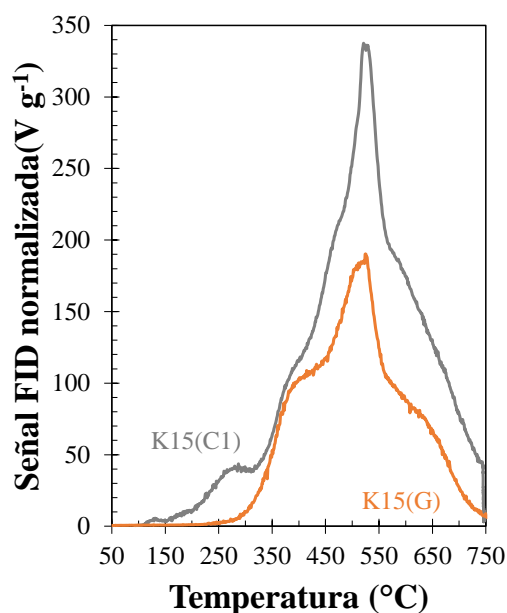


Figura 3.10. Perfiles de Stripping de N_2 para K15(C1) y K15(G).

Se utilizó la técnica de stripping de nitrógeno a temperatura programada (TPS) para estudiar y corroborar la efectividad en la remoción del surfactante (Pluronic P123) mediante los diferentes métodos utilizados (calcineración y extracción con solvente). Además, la técnica fue de interés para corroborar y completar con los resultados obtenidos de la caracterización de TGA-DTG, dado que con el análisis de TPS también es posible observar las descomposiciones de los grupos tiol y sulfónicos.

En la Figura 3.10 se encuentran los perfiles de stripping para dos materiales KIT-6 funcionalizados con grupos propilsulfónicos: el catalizador K15(C1), que fue extraído con etanol acidificado con HCl al 1 % v/v, y la muestra K15(G), que fue calcinada para la remoción del template. En los perfiles de las muestras analizadas, se distinguen tres descomposiciones importantes: en el rango de 150-300 °C atribuido al surfactante P123, en el rango de 300-450 °C asociado a los grupos -SH y entre 450- 600 °C a los -SO₃H. Esta técnica permite complementar el análisis previamente realizado por TGA-DTG, confirmando la presencia de dichas descomposiciones térmicas en las muestras. En ambos materiales se detecta la señal correspondiente a los grupos -SH, lo que indica que la oxidación de -SH a -SO₃H no fue completa, independientemente del método de funcionalización y del tratamiento de remoción empleado. Sin embargo, se observa una diferencia significativa entre ambas muestras. En K15(G) no se registró señal en el rango de 150-300 °C, lo que se asocia con la remoción completa del surfactante, mientras que en el catalizador extraído con solvente se encuentra presente un pequeño pico en ese rango de temperatura. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Tonutti et al. [29] para materiales SBA-15 con grupos sulfónicos, quienes demostraron que el método de extracción utilizando etanol con HCl eliminó casi el 90 % del surfactante, quedando un remanente que solamente se puede eliminar mediante calcinación.

Asimismo, se analizó por stripping de N₂, la muestra KIT-6 sin funcionalizar. En ella, no se registraron señales en el perfil, lo que se atribuye a la ausencia tanto de grupos funcionales como de surfactante residual, debido a que el material fue previamente calcinado y eliminando el surfactante de manera completa.

3.2.2. Reacción de Esterificación de glicerina con ácidos grasos

Se evaluaron los catalizadores KIT-6 funcionalizados con grupos sulfónicos en la esterificación de glicerina con ácidos grasos, para la obtención de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. La reacción es consecutiva y de equilibrio y debe ser catalizada por sitios ácidos. No solo se analizó la conversión, sino también la distribución de productos, que resultó ser un aspecto importante en la investigación.

En las secciones 3.2.2.1 “Efecto del tipo de catalizador”, 3.2.2.2 “Distribución de productos” y 3.2.2.3 “Estudio de productos secundarios”, las reacciones se ensayaron utilizando una relación molar ácidos grasos:glicerina de 1:1, 160 °C y 1,4 %p/p de carga de catalizador. Condiciones adoptadas debido a que se encontraban optimizadas por el

grupo de trabajo al comienzo del doctorado. Para estudiar el “Efecto de las condiciones de reacción” en la sección 3.2.2.4, se estudiaron diferentes condiciones de temperatura, relaciones molares de ácidos grasos:glicerina y concentración de catalizador, utilizando el catalizador K15(G). Todas las pruebas se realizaron con la eliminación continua del agua en el sistema de reacción, con el fin de desplazar el equilibrio hacia los productos.

El objetivo de los ensayos catalíticos fue maximizar la conversión de ácidos grasos para obtener un aceite con la menor acidez posible. Esto resulta fundamental considerando una posible aplicación industrial, ya que el aceite producido debe presentar baja acidez para poder ser utilizado en la etapa posterior de transesterificación destinada a la producción de biodiesel de segunda generación.

Adicionalmente, se buscó alcanzar una alta selectividad hacia los productos deseados, favoreciendo la calidad del aceite obtenido y disminuir la concentración de productos indeseados que se produzcan en la reacción.

3.2.2.1. Efecto del tipo de catalizador

Para evaluar los materiales sintetizados, se analizaron los efectos de dos variables: el *método de síntesis de los catalizadores* y el *contenido molar nominal de S/Si*. Los experimentos se llevaron a cabo a 160 °C, con una relación molar FFA:GOH= 1:1 y una concentración de catalizador del 1,4 % p/p (calculada respecto a la masa total de los

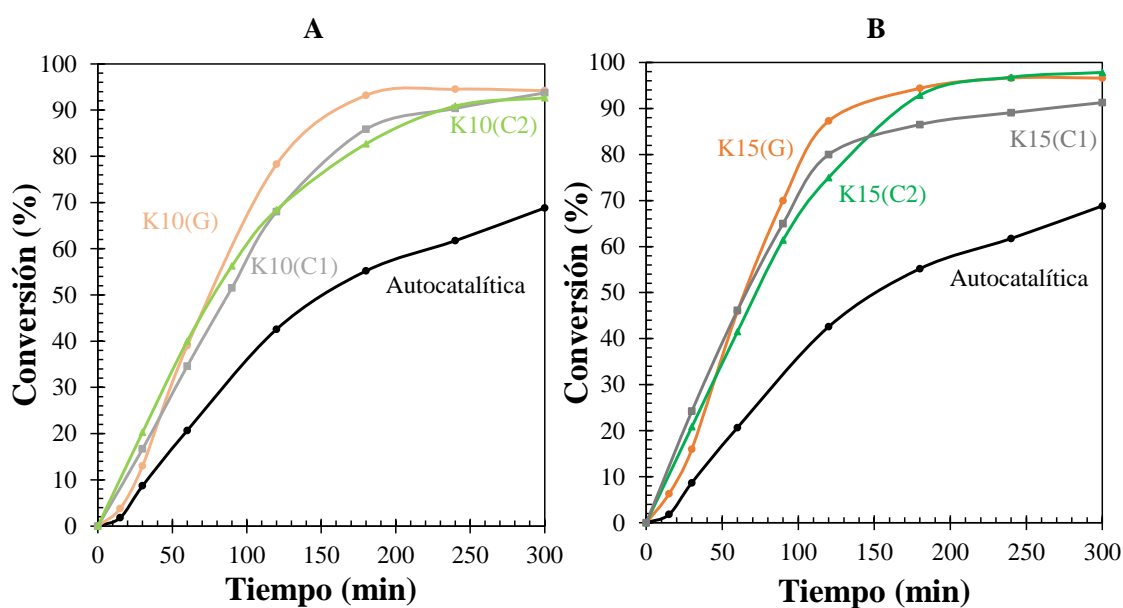


Figura 3.11. Conversión de FFA en función del tiempo. (A) Catalizadores con 10 %S/Si.

(B) Catalizadores con 15 %S/Si.

reactivos). Para eliminar el agua generada durante la reacción, se aplicó un vacío de 500 mm Hg durante 2 horas, y luego se aumentó a 700 mm Hg hasta finalizar la reacción. Esta rampa se realizó con el objetivo de evitar una formación excesiva de espuma al inicio de la reacción, causada por la rápida generación de agua propia de la reacción.

3.2.2.1.1. Efecto del método de síntesis

En esta sección se estudia el efecto del método de síntesis (grafting y co-condensación). En la Figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos de conversión en función del tiempo, para las reacciones utilizando los catalizadores con 10 y 15 % S/Si nominal, comparando los tres métodos de síntesis. En ambas gráficas, se incluye a modo de comparación, la reacción autocatalítica que es debida a que los sitios ácidos propios de los ácidos grasos utilizados como reactivos, catalizan la reacción. La acidez de los ácidos grasos logró una conversión del 54 % en 180 min de reacción. Las reacciones catalizadas presentan una velocidad de reacción mucho mayor, alcanzando conversiones superiores al 82 % en 180 min. A tiempos prolongados de reacción (300 min), los catalizadores con 10 % S/Si mostraron niveles de conversión similares, llegando al 93 %. Este mismo comportamiento se observó con los catalizadores de 15 % S/Si. Por esta razón, es importante analizar el comportamiento en tiempos relativamente más cortos, es decir al comienzo de la reacción.

La reacción de autocatálisis y las realizadas utilizando los catalizadores K10(G) y K15(G) presentaron un *período de inducción* durante los primeros 30 min, asociado a la formación de monoglicéridos. Este efecto se debe a que, al formarse este primer producto de reacción, la tensión superficial de la mezcla de reacción disminuye por el carácter emulsionante de los monoglicéridos [31]. Como consecuencia, una vez formado este compuesto, el área interfacial de la reacción aumenta, lo que resulta en el aumento de la conversión. Con los catalizadores sintetizados por co-condensación C1 y C2, este período de inducción no se observó experimentalmente, ya que la velocidad de reacción fue mayor, y por lo tanto, la formación de monoglicéridos también fue más rápida.

Si se comparan los resultados de conversión obtenidos con los catalizadores de 10 % S/Si, se observa que el catalizador K10(G) a 120 min de reacción, superó en un 10% aproximadamente a los catalizadores sintetizados por co-condensación (78,2 % de conversión para K10(G) y, 68,4 % para K10(C1) y K10(C2)). Además, con el catalizador K15(G) se logró una conversión del 70 % a los 90 min, superando los resultados obtenidos

con los catalizadores sintetizados por co-condensación (K15(C1) y K15(C2)), que alcanzaron un 60 % de conversión de ácidos grasos.

Tabla 3.4. TOF (h^{-1}) para los diferentes catalizadores obtenidos por grafting y co-condensación, con 10 y 15% S/Si nominal.

Catalizador	TOF a 30 min (h^{-1})	TOF a 120 min (h^{-1})
K10(G)	337	309
K15(G)	190	236
K10(C1)	214	175
K15(C1)	183	149
K10(C2)	226	191
K15(C2)	173	154

Para evaluar el rendimiento de los catalizadores se calculó el TOF (Turnover Frequency), utilizando la Ecuación 2.3 del Capítulo 2. La Tabla 3.4 presenta los valores de TOF para las seis reacciones comparando los tres métodos de síntesis con las relaciones S/Si de 10 y 15 %, calculado a los 30 y 120 min de reacción. Cabe aclarar que se trata de un TOF promedio y aparente, comparable únicamente bajo las condiciones de reacción de este trabajo.

Si bien los catalizadores K(G) presentaron el menor número de sitios ácidos medidos por titulación potenciométrica (mmol g^{-1}) entre los tres métodos de síntesis, exhibieron los valores de TOF más alto, tanto a los 30 min como a los 120 min. Esto se atribuye a que, en estas muestras, los grupos funcionales se encontrarían preferentemente localizados en la superficie del catalizador [30], lo cual podría favorecer el acceso de los reactivos a los sitios activos. Este resultado se correlaciona con los análisis de XPS vistos previamente, donde se evidenció que los grupos funcionales se concentran en la superficie del material. Por lo tanto, la mayor actividad catalítica obtenida con los catalizadores K(G), se puede atribuir a su alta densidad de sitios activos en la superficie, lo que favorece la accesibilidad de reactivos y la consecuente conversión de ácidos grasos.

Además, la menor actividad (y TOF) de las muestras obtenidas por co-condensación podría atribuirse a que las propiedades texturales de las muestras disminuyeron respecto a la sílice sin funcionalizar (ver Tabla 3.2) debido a la pérdida de orden estructural del catalizador. Esto dificultó o no permitió que los reactivos, tanto

glicerina como ácidos grasos que son moléculas relativamente grandes, tengan acceso a un sitio ácido donde se produce la reacción.

3.2.2.1.2. Efecto del contenido molar nominal de S/Si

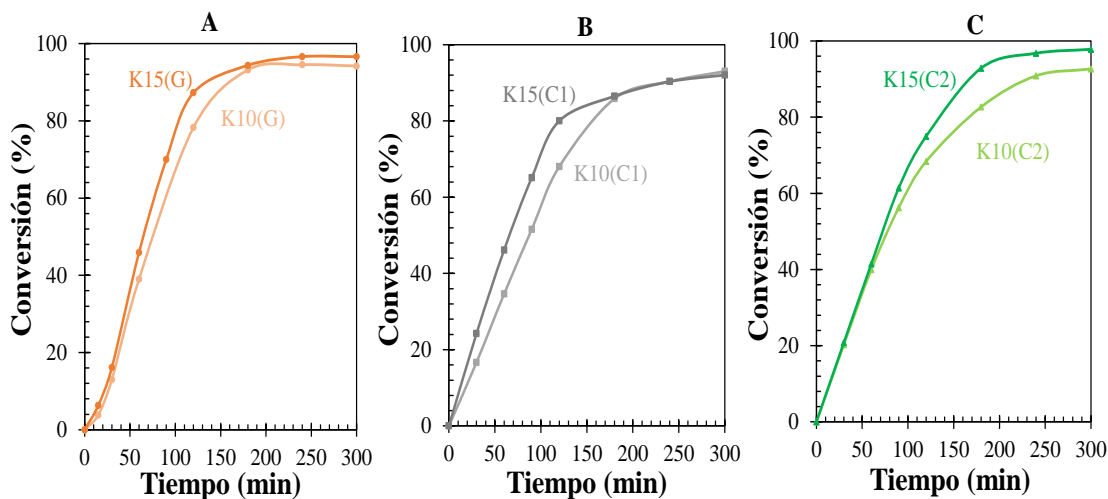


Figura 3.12. Conversión de FFA en función del tiempo (A) K(G), (B) K(C1), (C) K(C2).

Asimismo, se analizó el efecto del contenido molar nominal de S/Si. Para ello, se compararon los catalizadores funcionalizados por los diferentes métodos de síntesis por separado con 10 y 15 %S/Si nominal. La Figura 3.12 muestra los resultados obtenidos de conversión en función del tiempo. Se observa que, a mayor contenido nominal de S/Si, mayor conversión para las tres metodologías de síntesis. En general, a los 120 min, la conversión de ácidos grasos es mayor en los catalizadores con un 15 %S/Si teórico, en comparación con aquellos con 10 %S/Si teórico. A los 180 min, se alcanzó una conversión del 87 % para el catalizador K15(C1), mientras que para el catalizador sintetizado por grafting con el mismo contenido de S/Si molar nominal (K15(G)), la conversión fue del 94 %. No obstante, el contenido real de S/Si determinado por la técnica FRX evidenció diferencias significativas entre ambos materiales: K15(C1) presentó una relación S/Si de 14,76 %, mientras que K15(G) de 8,50 %. Este resultado indica que, a pesar de incorporar una mayor cantidad de azufre, el catalizador obtenido por co-condensación (C1) no logró la mayor conversión. En cambio, el material sintetizado por grafting, con menor contenido real de S/Si, exhibió un mejor desempeño catalítico. Esto sugiere que la actividad no depende únicamente de la cantidad total de azufre

incorporado, sino de la naturaleza, y de la accesibilidad hacia los sitios ácidos como discutió en el apartado 3.2.2.1.1.

En todos los casos para catalizadores de 10 %S/Si nominal, el TOF fue mayor que para los funcionalizados con 15 %S/Si nominal (Tabla 3.4). El valor más alto se obtuvo con el catalizador K10(G), independientemente del tiempo de reacción. Esto se atribuye a que la estructura tridimensional de la sílice KIT-6 se conservó en mayor medida al funcionalizar los materiales mediante grafting con el menor contenido nominal de % S/Si, lo cual resultó en una mejora de la difusividad y el acceso a los sitios activos de las especies en el sistema de reacción, comparando con las muestras sintetizadas por co-condensación. Por otro lado, K15(C1) presentó el valor más bajo de TOF a los 120 min de reacción, resultado que se relaciona con el menor diámetro y volumen de poro que presentó la muestra, en comparación con el resto de los catalizadores, lo que disminuye la velocidad global de reacción debido a limitaciones difusionales internas y las dificultades para poder acceder a los sitios activos.

3.2.2.2. Distribución de productos

La Figura 3.13 muestra la evolución típica de los productos de reacción correspondiente a un mecanismo secuencial. Se representa la concentración (en % p/p) de mono-, di- y triglicéridos, así como la acidez de los ácidos grasos libres (FFA) en función del tiempo. Los monoglicéridos (MG) son los productos primarios, mientras que los diglicéridos (DG) y triglicéridos (TG) se forman en una segunda y tercera etapa de reacción, respectivamente. Por esta razón, se observa una concentración máxima de MG, y luego, a medida que avanza la reacción, aparece el máximo de DG, dado que ambos son productos intermedios de reacción. Los TG aumentan con el transcurso de la reacción y aparecen en concentraciones apreciables después de los 120 min. Es importante tener en cuenta que la relación de ácidos grasos a glicerina es 1:1, por lo tanto, se espera obtener una baja concentración de TG.

En las gráficas de la Figura 3.13, se observa que el máximo de concentración de MG está bien definido en todos los casos. Sin embargo, para los DG, la concentración máxima se observa en los catalizadores K10(C2) y K15(C2) a los 180 min. Con el resto de los catalizadores este máximo no aparece porque, probablemente, ocurre en tiempos superiores a los 180 min, que fue la duración máxima de las reacciones en estos experimentos. Todos los materiales KIT-6 modificados con diferentes cantidades de

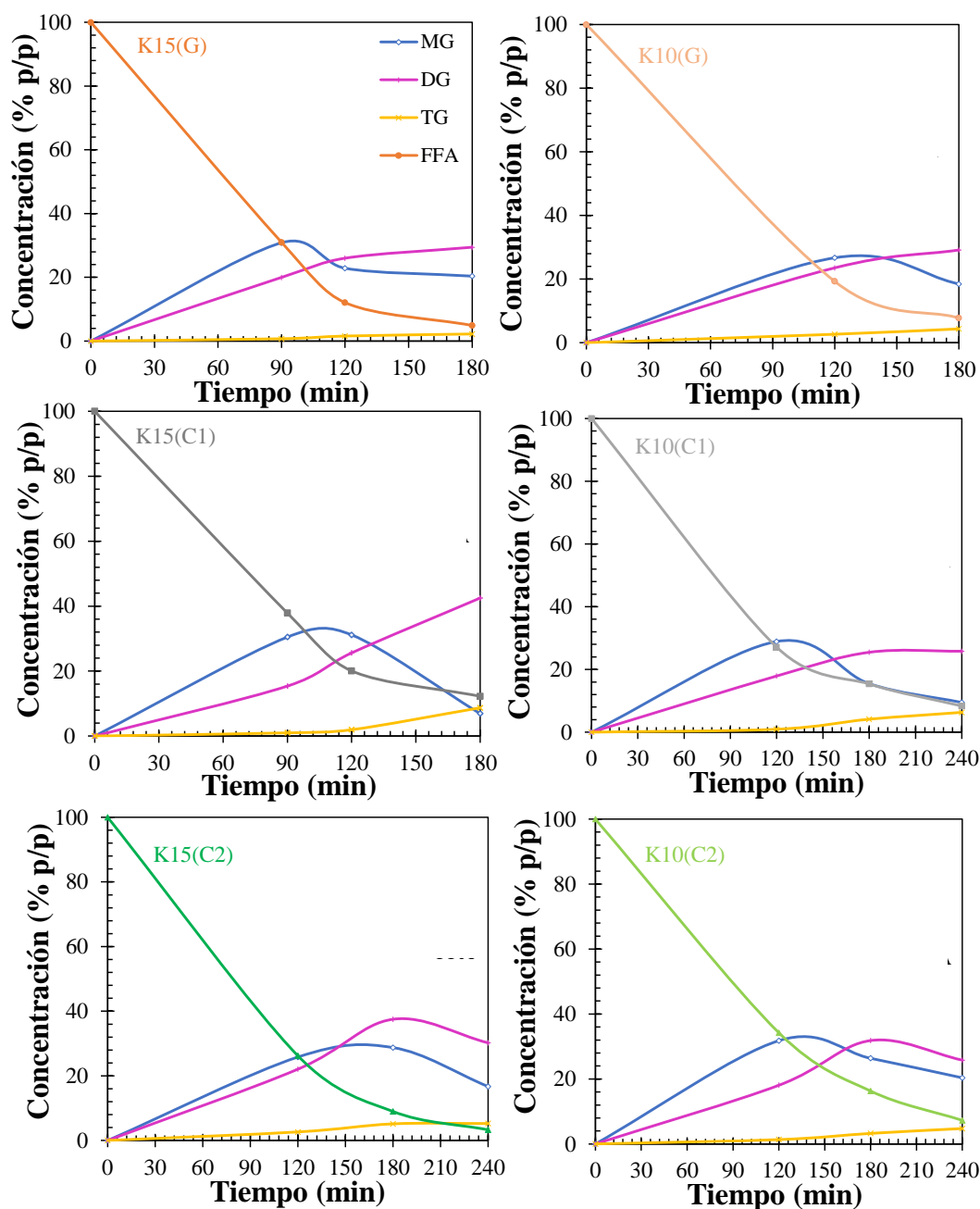


Figura 3.13. Distribución de productos deseados obtenidos con los diferentes catalizadores.

%S/Si mostraron una conversión de ácidos grasos superior al 90 %. A los 120 min se observó que con todos los catalizadores hubo formación de los tres productos deseados de reacción: mono-, di- y triglicéridos.

En la Tabla 3.5 se presentan todos los resultados obtenidos en las reacciones a diferentes tiempos, con su conversión y la correspondiente concentración de productos obtenida. A 180 min, la reacción catalizada con K15(G) mostró la mayor conversión de ácidos grasos (94 %), con una concentración de productos deseados de 52 % (MG + DG

+ TG), mientras que al catalizar con K15(C2) se obtuvo un 71 % de la sumatoria de los productos deseados. A una conversión de aproximadamente 90-96 %, con todos los catalizadores ensayados, el principal producto de reacción fue el DG, con una concentración variable que depende del catalizador utilizado, destacándose el rendimiento alcanzado con el catalizador K15(C1), que obtuvo un 42 % p/p de DG a los 180 min. Es importante destacar que el objetivo de la reacción tal como se plantea en este trabajo es obtener una mezcla de MG, DG y TG, sin importar cuál de ellos sea el compuesto mayoritario.

Tabla 3.5. Comparación de conversión, concentraciones de MG, DG, TG y PS obtenidas con los diferentes catalizadores.

Catalizador	Tiempo (min)	Conversión (%)	(%p/p) [MG+DG+TG]	(%p/p) MG	(%p/p) DG	(%p/p) TG	(%p/p) PS
K15(G)	90	69,90	51,56	30,84	19,98	0,73	17,45
	120	87,27	50,42	22,84	25,99	1,58	37,51
	180	94,37	52,03	20,37	29,44	2,22	43,46
K10(G)	120	78,68	52,87	26,69	23,53	2,67	27,83
	180	93,31	51,97	18,47	29,14	4,36	40,88
K15(C1)	90	62,75	46,84	30,48	15,38	0,97	15,30
	120	79,24	58,68	31,14	25,59	1,94	21,27
	180	86,50	58,01	6,89	42,49	8,69	29,68
K10(C1)	120	69,80	47,75	28,91	17,90	0,93	25,14
	180	85,85	45,05	15,45	25,47	4,14	41,03
	240	90,35	41,59	9,45	25,82	6,32	50,08
K15(C2)	120	74,70	50,54	25,82	22,07	2,65	23,25
	180	93,00	71,40	28,74	37,51	5,15	21,14
	240	96,80	52,15	16,69	30,21	5,25	44,55
K10(C2)	120	68,99	51,19	31,79	18,06	1,34	15,69
	180	83,00	61,44	26,36	31,83	3,25	22,27
	240	91,03	50,89	20,35	25,80	4,75	41,85

3.2.2.3. Estudio de productos secundarios

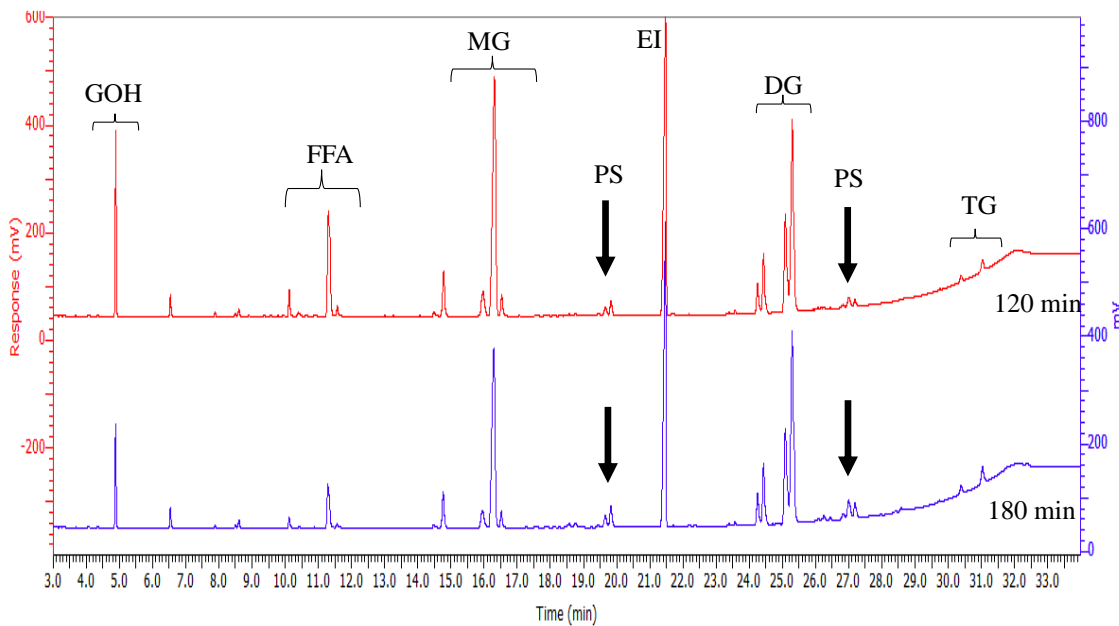
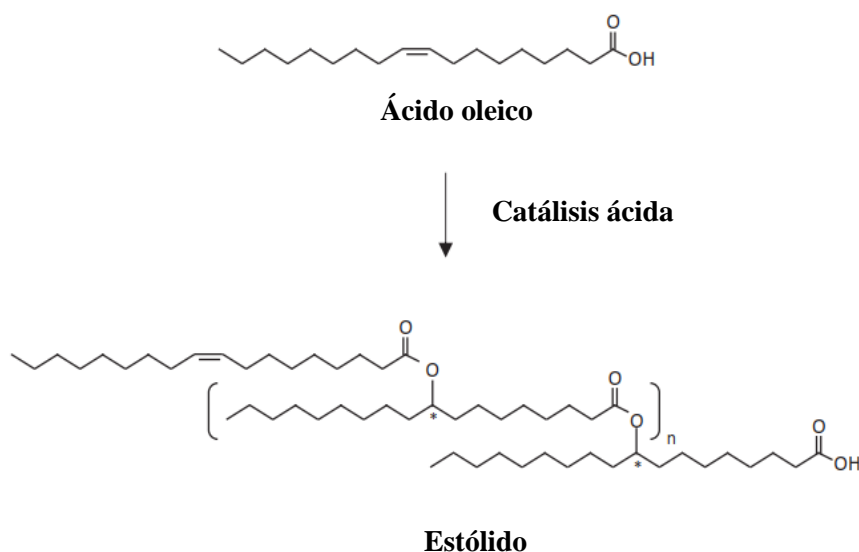


Figura 3.14. Cromatogramas obtenidos para la reacción con K15(G) a 120 y 180 min.

Si bien la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos produce MG, DG y TG, se observó la formación de productos secundarios, evidenciada principalmente por la disminución en el contenido de MG, DG y TG durante el transcurso de la reacción. Además, experimentalmente, la formación de estos productos secundarios se observó en un cambio de color y viscosidad de la mezcla de reacción. Al inicio de la reacción, el color de la muestra era marrón anaranjado claro, similar al aceite de soja, alcanzando un marrón oscuro a los 300 min de reacción. En la Figura 3.14 se presentan los cromatogramas de la reacción con K15(G) a 120 y 180 min. Se observó que junto a cada pico principal correspondiente a los glicéridos, había presentes picos adicionales que no fueron identificados, los cuales se infiere que corresponden a productos secundarios.

Se ha demostrado que los ácidos grasos pueden condensarse formando estólidos, compuestos oscuros en función de las condiciones de reacción, tal como se observa en estos experimentos. Ákerman et al. [32] pusieron en contacto ácido oleico con un catalizador de sílice impregnado con ácido sulfúrico y encontraron que a 70 °C la mezcla se oscurecía. Los autores verificaron la presencia de derivados de condensación diméricos y triméricos del ácido oleico con estructura de estólido.

Los estóolidos son ésteres de aceites vegetales, que se forman cuando el ácido carboxílico de un ácido graso reacciona en el sitio de insaturación de otro ácido graso para formar un enlace éster [33]. Este proceso de polimerización puede continuar, dando lugar a compuestos oligoméricos voluminosos [34]. Estos enlaces se utilizan para caracterizar la estructura del estólido, ya que el número de estólido (EN) se define como el número promedio de ácidos grasos añadidos a un ácido graso básico (Esquema 3.1, $EN = n + 1$). Sin embargo, cuando se utilizan ácidos grasos saturados, la polimerización no ocurriría, ya que estos no poseen sitios reactivos para la oligomerización [35].



Esquema 3.1. Mecanismo de formación de estóolidos a partir de ácido oleico.

Se realizó un experimento para confirmar la hipótesis de formación de estóolidos como productos secundarios. Con este objetivo, los ácidos grasos derivados del aceite de soja producidos en el laboratorio, fueron hidrogenados como se describe en la Sección 3.2.5 del Capítulo 2. El resultado fue una materia prima con cadenas completamente saturadas. Ésta se utilizó luego como reactivo en la reacción de esterificación con glicerina, bajo las mismas condiciones que en la esterificación convencional, utilizando el catalizador K15(G). Experimentalmente, se observó que el color y la viscosidad de la mezcla de reacción se mantuvieron constantes durante todo el proceso.

A los 300 min se logró una conversión del 80 % y una selectividad hacia los compuestos conocidos del 100 %p/p (MG=5 %, DG=37 %, TG=29 %, y el resto corresponde a ácidos grasos sin convertir). Cabe destacar que, en este caso, no hubo presencia de picos no identificados por cromatografía de gases (Figura 3.15). Por lo tanto,

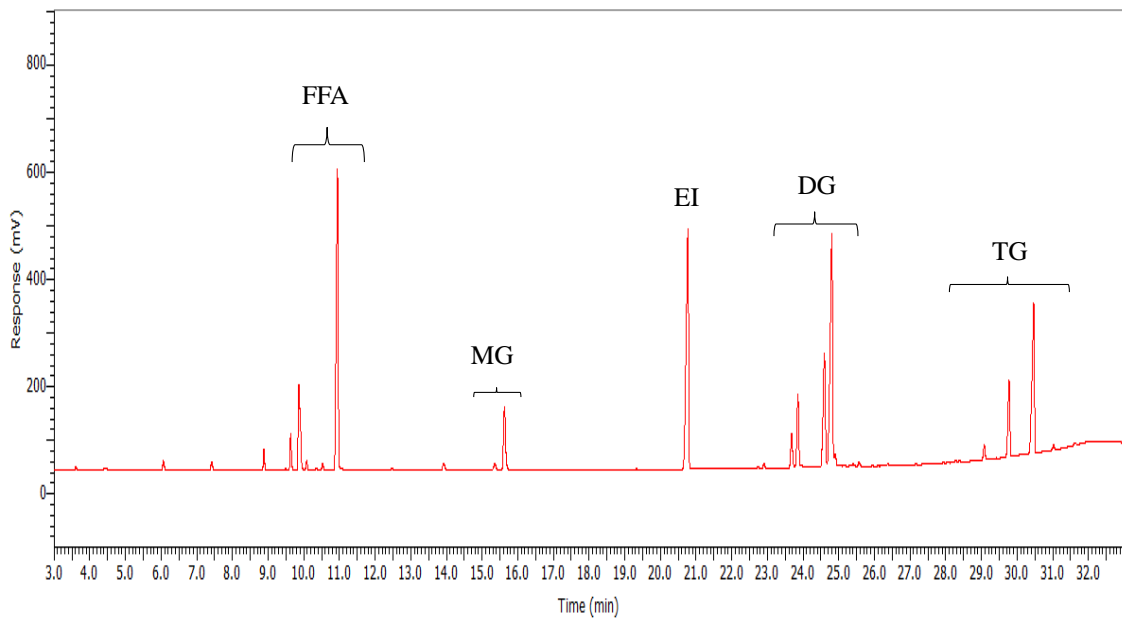


Figura 3.15. Cromatograma obtenido para la reacción con ácidos grasos hidrogenados utilizando el catalizador K15(G) a los 300 min.

se postula que los productos secundarios formados en la reacción de esterificación de glicerina con ácidos grasos a partir del biodiesel de soja, son estólidos, y que su formación se debe a la presencia de los enlaces insaturados en las cadenas de los ácidos grasos utilizados como reactivo. En el trabajo publicado por Maquirriain et. al. [36], los autores concluyeron por resultados de GC-MS que los productos secundarios podrían ser estólidos con diferentes grados de condensación, lo que provocó una disminución en el

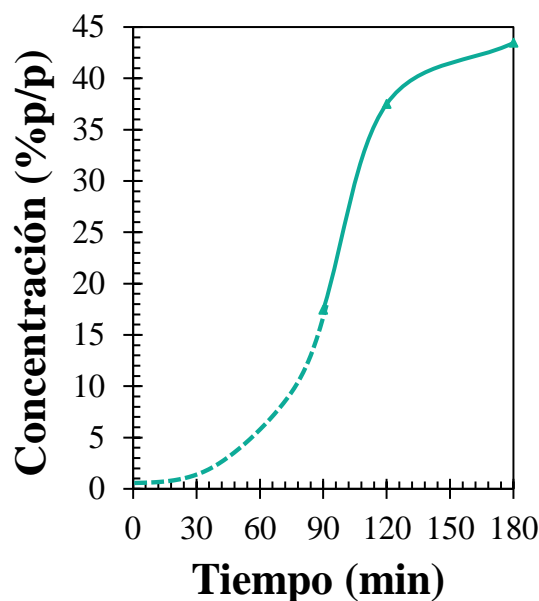


Figura 3.16. Evolución de los productos secundarios en función del tiempo.

rendimiento de la reacción de esterificación utilizando catalizadores SBA-15 funcionalizados con grupos propilsulfónicos.

Adicionalmente a este estudio, se observó que la concentración de productos secundarios aumentó en función del tiempo, tal como se muestra en la Figura 3.16. Este comportamiento es similar al de la conversión de ácidos grasos, lo que indicaría que la esterificación de glicerina con ácidos grasos libres, bajo las condiciones de este estudio, es una reacción competitiva entre la formación de mono-, di- y triglicéridos, y la formación de los productos secundarios. Además, en el crecimiento de estos productos se observa una pendiente pronunciada entre 90 y 120 min, lo que implica que existía cantidad suficiente de ácidos grasos para la formación de productos secundarios en ese intervalo de tiempo. En los cromatogramas de la Figura 3.14, también se observa que los picos atribuidos a productos secundarios aumentaron con el tiempo de reacción.

3.2.2.4. Efecto de las condiciones de reacción

Hasta el momento se realizó un *screening* de todos los catalizadores sintetizados bajo las mismas condiciones de reacción, con el objetivo de identificar aquel que presentara el mejor desempeño catalítico en una única condición operativa. A partir de estos resultados, en las secciones 3.2.2.4.1, 3.2.2.4.2 y 3.2.2.4.3 se evaluarán el comportamiento del catalizador seleccionado bajo diferentes condiciones operativas de reacción.

Se seleccionó el catalizador K15(G), debido a que fue el catalizador con el que se logró mayor conversión en los ensayos catalíticos evaluando el efecto del tipo de catalizador (sección 3.2.2.1) y, además, fue el empleado en el estudio de los productos secundarios. Se realizaron experimentos variando la temperatura, las relaciones molares de reactivos y la concentración de catalizador.

3.2.2.4.1. Efecto de la temperatura de reacción

Para evaluar la influencia de la temperatura de reacción, se realizaron experimentos a 140 °C y 160 °C, con una relación molar ácidos grasos: glicerina= 1:1 utilizando el catalizador K15(G) con 1,4 %p/p referido al total de reactivos. La Figura 3.17.A muestra las conversiones obtenidas en función del tiempo, comparando las reacciones autocatalíticas y con catalizador a cada temperatura. El aumento de

temperatura favorece la velocidad de reacción, logrando una mayor conversión tanto en presencia del catalizador como en la reacción autocatalítica.

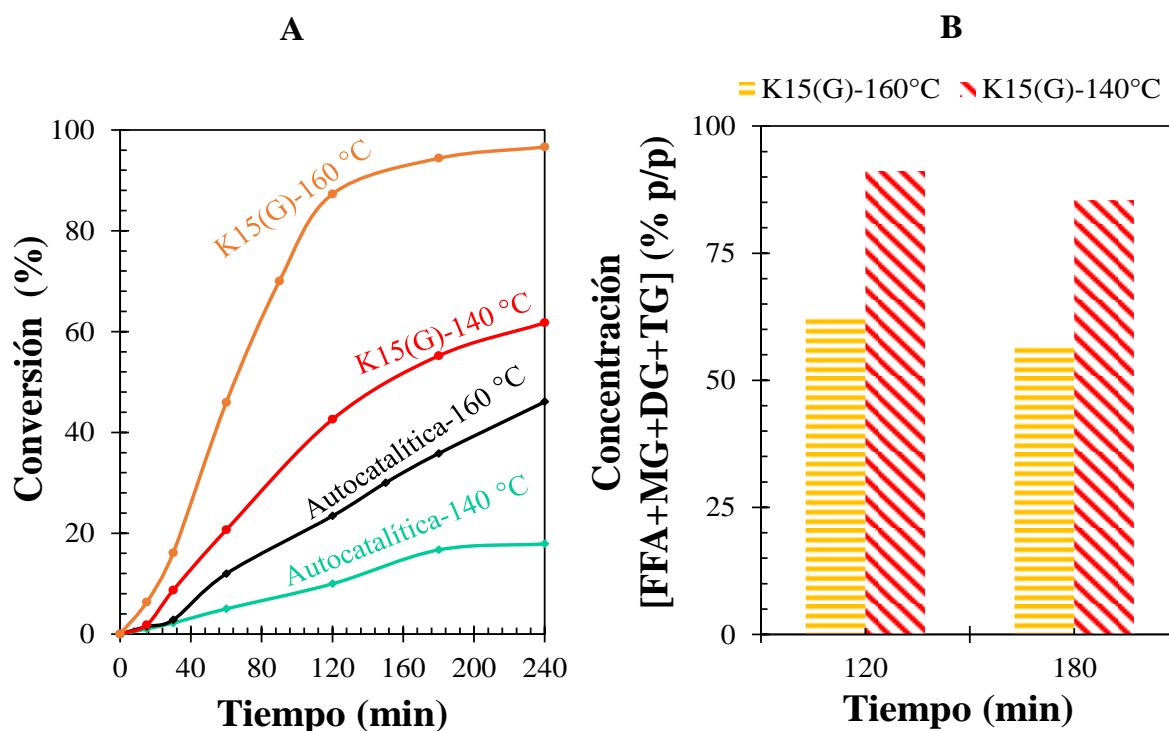


Figura 3.17. Efecto de la temperatura. (A) Conversión de FFA en función del tiempo. (B) Concentración de (FFA + MG + DG + TG) en la fase oleosa variando temperatura.

En la Figura 3.17.B se comparan la concentración de (FFA + MG + DG + TG) en las reacciones con K15(G) a 140 °C y 160 °C. A 120 min y con la menor temperatura de reacción, se obtuvo un 92 %p/p de los compuestos conocidos, lo que indica que solamente se formó un 8 %p/p de productos indeseados. En cambio, a 160 °C, estos últimos aumentaron al 37 %, demostrando que la *temperatura* es una variable crítica en este tipo de reacciones. Si bien al incrementar la temperatura se lograron altas conversiones, también fueron favorecidas las reacciones secundarias, con la consecuente disminución del contenido de glicéridos formados y aumento en la formación de productos no deseados. En este contexto, considerando como objetivo un escalado del proceso a nivel industrial, el interés principal es la disminución de la acidez de los ácidos grasos más que la selectividad hacia mono, di y triglicéridos. Por lo tanto, la temperatura de 160 °C sería la condición más adecuada para llevar a cabo la reacción, debido a que la baja conversión de ácidos grasos obtenida a 140 °C no aplicaría con el objetivo de un proceso industrial.

Cabe destacar que, en la industria, comúnmente se emplean procesos térmicos para este tipo de reacciones, alcanzando selectividades del orden del 60 % hacia MG, DG y TG, lo que refuerza la opción de llevar a cabo la reacción a 160 °C.

3.2.2.4.2. Efecto de la relación molar de ácidos grasos:glicerina

Se realizaron experimentos variando la relación molar FFA:GOH, utilizando las relaciones de 3:1, 1:1 y 0,33:1. La Figura 3.18 muestra la conversión en función del tiempo para estas tres diferentes condiciones. Se observa que con la relación FFA:GOH=3:1 se obtuvo la menor conversión comparando las tres opciones. En este caso, el contenido inicial de glicerina está en proporciones estequiométricas con los ácidos grasos para formar triglicéridos, por lo que se observó una conversión rápida en los primeros minutos (0-30 min) debido a la rápida formación de monoglicéridos, pero al disminuir la concentración de ácidos grasos, la conversión de ellos se acerca a una meseta de 70 % a los 300 min.

La esterificación de glicerina con ácidos grasos es una reacción consecutiva, que ocurre principalmente en la fase orgánica, donde hay alta concentración de ácidos grasos. La fase rica en glicerina ayuda a extraer el agua formada en la reacción [37]. Por lo tanto,

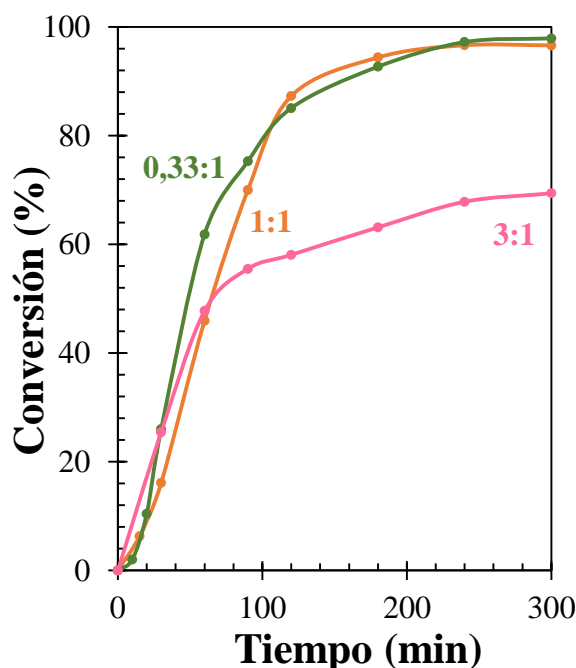


Figura 3.18. Efecto de la relación molar de reactivos. Conversión de FFA en función del tiempo con el catalizador K15(G).

se espera que un aumento en la concentración de glicerina desplace la reacción hacia los

productos, aumentando la conversión de FFA. Esto se evidencia en la Figura 3.18, donde al aumentar la proporción de glicerina respecto a FFA (1:1 y 0.33:1), se observa un incremento notable en la conversión, alcanzando un 97 % en 240 min.

Se calculó la selectividad a los productos con la Ecuación 2.1 presentada en el Capítulo 2, para las tres reacciones a los 120 min, determinada por cromatografía de gases. Esta comparación se hace a 120 min ya que, bajo las tres relaciones molares utilizadas, el sistema se encuentra cercano a la meseta en la curva de conversión. Dado que el objetivo es maximizar la concentración de glicéridos obtenidos, se analizó la selectividad hacia cada producto en ese tiempo.

En el gráfico de barras de la Figura 3.19 se comparan las selectividades hacia MG, DG, TG y productos secundarios, obtenidas con las tres relaciones molares evaluadas. En el caso de la relación 3:1 (estequiométrica a la formación de TG), el producto con mayor selectividad dentro de los deseados fue DG, ya que al momento del muestreo (58 % de conversión), la reacción aún no había alcanzado su conversión final del 70 %. Sin embargo, con esta condición de reacción, se alcanzó la mayor selectividad a TG. Cuando existe exceso de ácidos grasos en el medio de reacción, es más probable que ocurra el último paso de la reacción consecutiva, es decir, la conversión de DG a TG. Además, esta reacción presentó la menor selectividad a MG (6,6 %), lo que indica una alta formación de monoglicéridos al inicio de reacción, que luego se convierten en diglicéridos.

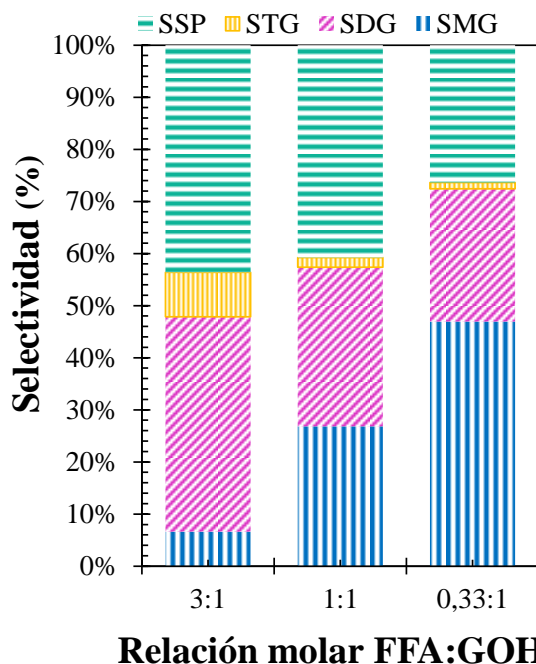


Figura 3.19. Selectividad a MG (SMG), DG (SDG), TG (STG) y productos secundarios (SPS). Efecto de la relación molar de reactivos.

Para la relación FFA:GOH= 1:1, con 87 % de conversión en 120 min, el DG fue el compuesto mayoritario, indicando alta velocidad de reacción hasta 120 min, mientras que la selectividad a MG fue de 26,8 % y el compuestos menos selectivo fue el TG con 1,85 %. Cuando se ensayó con la relación FFA:GOH= 0,33:1 y, con 85 % de conversión, el producto principal fue MG, ya que el contenido de ácidos grasos respecto al glicerol era limitado para la formación de di y triglicéridos, explicando la baja concentración de TG obtenida, de aproximadamente 1 %p/p.

Estos resultados demuestran que la reacción de esterificación ofrece gran flexibilidad para ajustar las proporciones molares de los reactivos y adaptar el proceso según los requerimientos de la biorrefinería.

3.2.2.4.3. Efecto de la carga másica de catalizador

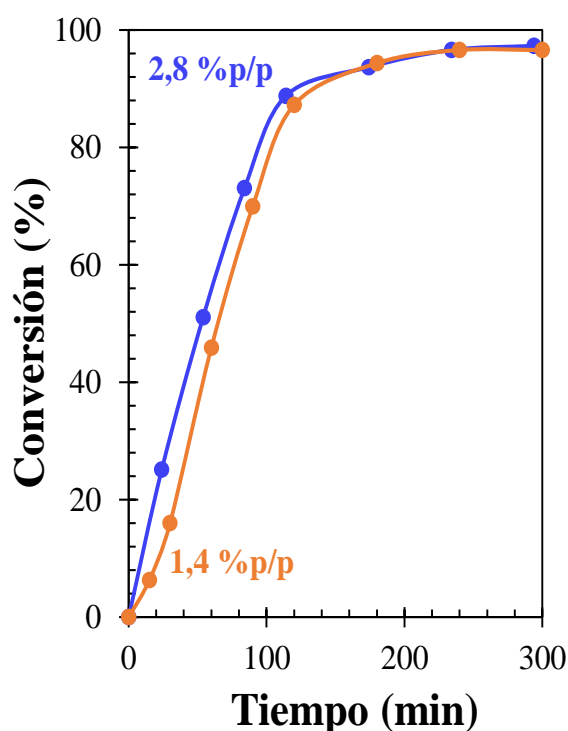


Figura 3.20. Conversión de FFA en función del tiempo. Efecto de la concentración del catalizador.

Para estudiar el efecto de la concentración de catalizador, se utilizó el catalizador K15(G). El estudio se realizó con concentraciones de 1,4 % y 2,8 %p/p (respecto al total de los reactivos), manteniendo constantes las demás condiciones de reacción (160 °C, FFA:GOH= 1:1).

Como se muestra en la Figura 3.20, la conversión de FFA aumentó al incrementar la concentración de catalizador. Se obtuvo una conversión del 15 % a los 30 min de reacción con la menor carga de catalizador, mientras que al aumentar la carga, se alcanzó una conversión del 32 %. En ambos casos, la conversión final se alcanzó aproximadamente a los 140 min y fue superior al 80 %.

Tabla 3.6. Selectividad obtenida a 120 min de reacción y 88 % de conversión, utilizando el catalizador K15(G).

Selectividad (%)	1,4 %p/p	2,8 %p/p
MG+DG+TG	59	70
Productos secundarios (PS)	41	30

En la Tabla 3.6 se comparan las selectividades de los productos obtenidos a isoconversión de 88 %, alcanzada en ambas reacciones en 120 min. Con 2,8 %p/p de catalizador, se obtuvo una selectividad de productos deseados (MG+DG+TG) del 70%, y se redujeron los productos secundarios Este resultado es relevante, ya que, si bien el objetivo principal es maximizar la conversión de ácidos grasos, alcanzar una elevada selectividad hacia los productos deseados resulta igualmente favorable, debido a que mejora la calidad del producto obtenido. Cabe destacar que los productos principales obtenidos en la reacción con un 2,8 % p/p de catalizador, fueron los diglicéridos (DG) (26 % p/p), debido a la alta velocidad de reacción en los primeros minutos. En este caso, la formación de productos secundarios fue más lenta, debido a la menor disponibilidad de ácidos grasos para polimerizar, responsables de la formación de estóolidos (Esquema 3.1). Por otro lado, cuando se analizan los resultados de la reacción con un 1,4 % p/p de catalizador, la conversión de los ácidos grasos en glicéridos fue más lenta, lo que favoreció la acumulación de ácidos grasos libres y, en consecuencia, las reacciones de polimerización. Como se explicó en la sección 3.2.2.3, este proceso ocurre cuando el grupo carboxílico de un ácido graso reacciona con la insaturación de otro, generando enlaces éster que conducen a estructuras oligoméricas características de los estóolidos.

Desde el punto de vista del objetivo del proceso, se debe considerar que la producción del catalizador implica un costo elevado, por lo que resulta conveniente seleccionar la menor carga másica posible que permita lograr maximizar conversiones deseadas de ácidos grasos. En este sentido, si bien el uso de 2,8 % p/p mejora la selectividad hacia glicéridos, la conversión de ácidos grasos no mostró diferencias

significativas respecto a la obtenida con 1,4 % p/p como para justificar su elección. Por lo tanto, priorizando la reducción de costos asociados al catalizador, por sobre una mejora en la selectividad a productos de interés, la carga másica de 1,4 % p/p se considera la opción más conveniente de utilizar.

3.2.2.5. Estudio de reutilización de los catalizadores

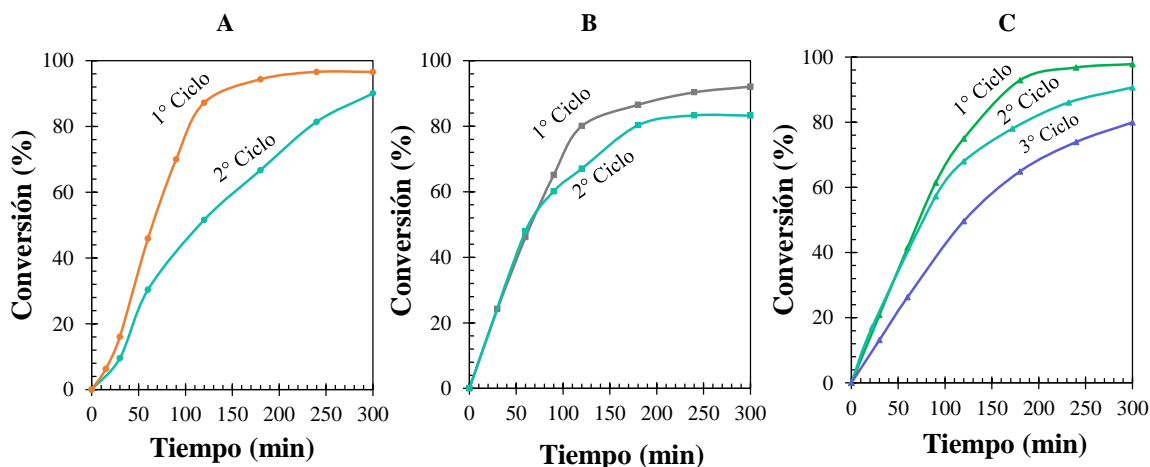


Figura 3.21. Reutilización de los catalizadores. Conversión de ácidos grasos en función del tiempo, en ciclos de reacción sucesivos. (A) K15(G), (B) K15(C1), (C) K15(C2).

Tabla 3.7. Resultados de caracterizaciones de los catalizadores usados.

Catalizador usado	Tit. Pot.	FRX	Sortimetría de N ₂	
	SA (mmol g ⁻¹)	%S/Si molar	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)
K15(G)U	0,10	8,48	30	0,04
K15(C1)U	0,41	14,64	300	0,33
K15(C2)U	0,13	14,75	12	0,02

Se realizaron ensayos de reutilización de los catalizadores con 15 %S/Si para los tres métodos de síntesis: K15(G), K15(C1) y K15(C2), tal como se describe en la Sección 2.6.1 del Capítulo 2. Cabe aclarar que el número de ciclos de reuso estuvo limitado por la masa de catalizador recuperada, ya que durante los procesos de centrifugación, lavado y secado se producen pérdidas inevitables de material, lo que reduce la cantidad disponible para ensayos posteriores.

En la Figura 3.21 se presentan los resultados de las curvas de conversión en función del tiempo para los tres catalizadores ensayados y, en la Tabla 3.7, los valores de cantidad de sitios ácidos, área superficial y volumen total de poros de los catalizadores usados, luego del primer ciclo de reacción. En la Figura 3.21.A se observan dos ciclos de reacción consecutivos obtenidos con el catalizador sintetizado por grafting, K15(G). El catalizador mostró una pérdida de actividad después del primer ciclo. Se observa además que el comportamiento del período de inducción del segundo ciclo fue similar al de la muestra fresca. A tiempos de reacción prolongados, tanto el catalizador fresco como el usado alcanzaron conversiones finales de aproximadamente 90 % a los 300 min. Respecto a las caracterizaciones, el catalizador K15(G) fresco presentaba un contenido de SA inicial de $0,51 \text{ mmol g}^{-1}$ (Tabla 3.2), mientras que luego de ser usado en reacción, se redujo a $0,10 \text{ mmol g}^{-1}$, lo que representó un remanente de sólo 19 % de los sitios ácidos originales. Por lo tanto, la menor actividad del segundo ciclo de reacción, se atribuye principalmente a la disminución de la cantidad de SA presentes en el catalizador.

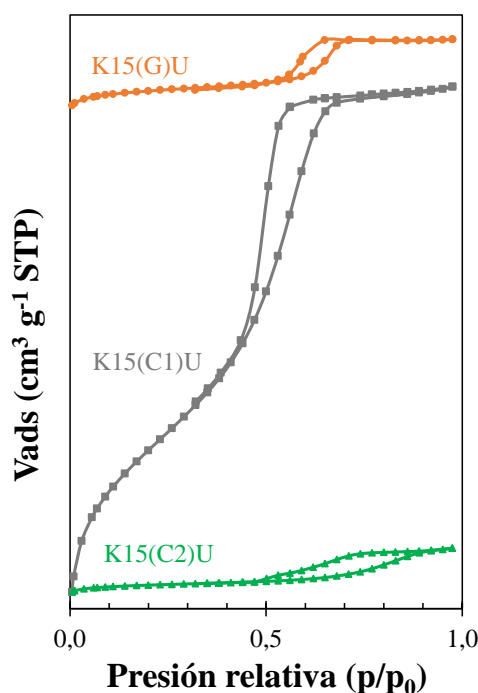


Figura 3.22. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores usados en 180 min de reacción. Las isotermas se desplazan en el eje del volumen adsorbido (y) para una mejor comparación.

En la Figura 3.21.B, se presentan los dos ciclos consecutivos de reacción con el catalizador sintetizado por co-condensación 1 (K15(C1)). Este catalizador mostró una

leve pérdida de actividad después del segundo ciclo a partir de 90 min de reacción llegando a una conversión del 80 % en 180 min. El contenido de SA para el primer ciclo fue de 0,62 mmol g⁻¹, obteniendo un 0,41 mmol g⁻¹ en el catalizador usado, lo que significa que se conservaron un 66 % de los SA tras la finalización del primer ciclo.

Finalmente, la Figura 3.21.C presenta las conversiones de FFA obtenidas con el catalizador K15(C2) a lo largo de tres ciclos consecutivos. Si bien el catalizador mantuvo su actividad, la conversión disminuyó alrededor de un 12 % en cada ciclo. En el tercer ciclo, K15(C2) mostró una cantidad de SA de 0,13 mmol g⁻¹, representando una pérdida del 81 % de sus sitios activos en comparación con la muestra fresca.

Para evaluar una posible lixiviación de los grupos funcionales, se determinó el contenido de azufre mediante FRX en los catalizadores recuperados tras el último ciclo de reacción (K15(G), K15(C1) y K15(C2)). Los resultados, presentados en la Tabla 3.7, mostraron que las relaciones molares S/Si se mantuvieron prácticamente inalterados respecto a las muestras frescas (8,5 % para K15(G), 14,76 % para K15(C1) y 14,86 % para K15(C2)), confirmando que no hubo lixiviación significativa de azufre durante los ciclos consecutivos de reacción.

Las isotermas de adsorción y desorción de N₂ de los catalizadores usados mostraron una disminución del área superficial (Tabla 3.7) respecto a los valores reportados en la Tabla 3.2 con los resultados de las muestras frescas. Esta disminución, junto con la reducción de los sitios ácidos en el catalizador usado, podría atribuirse a la obstrucción de los sitios activos, lo que impediría el acceso de la butilamina utilizada en la titulación, así como también la entrada de las moléculas de nitrógeno utilizadas para determinar el área superficial (ver Figura 3.22). Este resultado sugiere que la desactivación del catalizador podría deberse al ensuciamiento del sólido, producido por la acumulación de subproductos orgánicos pesados. De manera general, la muestra K15(C1) fue la menos afectada tanto en sus propiedades ácidas como texturales, lo cual explica el buen rendimiento de este catalizador en el segundo ciclo de reacción (Figura 3.21.B).

Por lo tanto, los resultados de reutilización de los catalizadores de KIT-6 funcionalizada con grupos sulfónicos, mostraron la importancia de desarrollar estrategias de regeneración después de cada ciclo de reacción, para lo cual es fundamental estudiar las causas de la desactivación del catalizador.

3.2.3. Incorporación de grupos hidrofóbicos

Con el objetivo de mejorar el rendimiento de la reacción de esterificación, se sintetizaron catalizadores co-funcionalizados con grupos hidrofóbicos y sulfónicos, los cuales fueron evaluados en la esterificación de glicerina con ácidos grasos. Dado que la reacción genera agua como subproducto, la presencia de grupos hidrofóbicos mejoraría el desempeño catalítico, desplazando el equilibrio hacia la formación de ésteres.

En primer lugar, la co-funcionalización contribuye a mejorar la accesibilidad de los sustratos orgánicos en los sitios ácidos. En la esterificación de glicerina con ácidos grasos participan como reactivos moléculas de distinta polaridad: mientras la glicerina es polar, los ácidos grasos son apolares. Un catalizador de sílice presenta grupos silanol (Si-OH) que le confieren carácter hidrofílico y alta afinidad por el agua, lo que dificulta la interacción con moléculas orgánicas apolares como los ácidos grasos. Al introducir grupos hidrofóbicos, se reduce esta afinidad por el agua y se genera un entorno superficial más compatible con los reactivos orgánicos, favoreciendo su adsorción y difusión hacia los sitios ácidos activos. Por otro lado, los grupos hidrofóbicos ayudan a desplazar el equilibrio de la reacción, ya que la esterificación genera agua como subproducto. En un material hidrofílico, el agua se adsorbe fuertemente en la superficie, bloqueando sitios ácidos y favoreciendo la reacción inversa. La modificación hidrofóbica mitiga este efecto, promoviendo la desorción del agua y permitiendo que la reacción avance hacia la formación de ésteres.

La co-funcionalización también tiene implicancias en la estabilidad del catalizador. La presencia de agua en el medio puede inducir la hidrólisis de los enlaces Si-O-Si de la sílice y la lixiviación de los grupos ácidos, disminuyendo la vida útil del material. La introducción de funciones hidrofóbicas reduce la interacción con el agua, protegiendo tanto la estructura de la sílice como los grupos sulfónicos [38].

Para la síntesis de catalizadores hidrofóbicos se combinó el precursor de grupos sulfónicos ((3-mercaptopropil)trimetoxisilano: MPTMS, Figura 3.23.A) con un precursor hidrofóbico (metoxitrimetilsilano: MTS, Figura 3.23.B) como se describe en la Sección 2.2.4 del Capítulo 2.

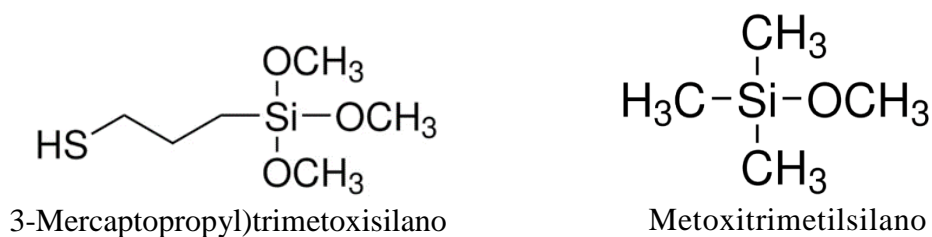


Figura 3.23. Estructuras químicas de los precursores funcionales empleados: (A) (3-mercaptopropil)trimetoxisilano; (B) metoxitrimetilsilano.

Se realizó la síntesis de las sílices KIT-6 funcionalizadas por co-condensación 1 y 2 (agregando juntos los precursores de grupos sulfónicos y del grupo hidrofóbico), pero no hubo formación de gel al finalizar la etapa hidrotermal. Este comportamiento podría atribuirse a la complejidad del sistema, ya que se incorporaron simultáneamente los precursores de silicio, azufre y del grupo hidrofóbico en la mezcla de síntesis. La presencia conjunta de estos tres reactivos puede haber interferido en el proceso de condensación de la sílice, dificultando la formación de la estructura mesoporosa ordenada. Los grupos funcionales hidrofóbicos pueden desestabilizar el ensamblaje micelar necesario para la formación de la red mesoporosa [39], mientras que la incorporación de grupos sulfónicos en etapas tempranas podría afectar la cinética de polimerización del silicio, provocando la inhibición de la formación del gel [40] Estas consideraciones teóricas y experimentales, llevaron a descartar este tipo de síntesis en la modificación con grupos hidrofóbicos.

Se ensayó la incorporación de ambos grupos en simultáneo vía grafting. Para ello, se llevó la sílice KIT-6 calcinada sin funcionalizar a reflujo con una mezcla de ambos precursores (MPTMS y MTS) disueltos en tolueno. En este caso, la cantidad de SA que se obtuvo fue muy baja (0,019 mmol g⁻¹ para la sílice KIT-6 funcionalizada con 15 %S/Si). Por lo tanto, esta síntesis también se descartó ya que los precursores en conjunto, no se incorporaron eficientemente al material.

Los resultados anteriormente mencionados, llevaron a realizar las modificaciones con grupos hidrofóbicos, caracterizaciones y respectivas pruebas en reacción, como se detalla a continuación. Se eligieron los catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos vía co-condensación 2 (C2, por tratarse del método más simple de síntesis) con 10 y 15 %S/Si y fueron funcionalizados con grupos hidrofóbicos vía grafting. La

introducción de los grupos hidrofóbicos no garantiza inequívocamente el control total de la hidrofobicidad. Por lo tanto, fue necesaria una caracterización exhaustiva para proporcionar una visión completa de la interacción entre la superficie del catalizador, su estructura y morfología, junto con su comportamiento en reacción. La incorporación de los grupos hidrofóbicos fue evaluada mediante diferentes caracterizaciones. Se utilizó la técnica de sortimetría de N_2 para estudiar sus propiedades texturales, y la titulación potenciométrica para medir la cantidad de los sitios ácidos. Para conocer la efectiva hidrofobicidad de los catalizadores, se calculó el ángulo de contacto de los materiales con una gota de agua y, para evaluar los posibles cambios estructurales en el catalizador tras la modificación hidrofóbica con MTS, se realizaron observaciones de las muestras mediante TEM y SEM. Además, se estudió la descomposición de grupos hidrofóbicos con termogravimetría.

3.2.3.1. Resultados de caracterización

3.2.3.1.1 Estudio de las propiedades ácidas y texturales: titulación potenciométrica y sortimetría de N_2

Al comparar los catalizadores funcionalizados únicamente con grupos sulfónicos (K10(C2) y K15(C2)) con aquellos que además contienen grupos hidrofóbicos (K10HF y K15HF), se observó una disminución del área superficial específica y del volumen total de poros en las muestras con grupos hidrofóbicos comparando con las muestras sin la modificación con grupos hidrofóbicos (ver Tabla 3.8). Este comportamiento puede atribuirse a que el funcionalizante forma capas sobre la superficie del poro y en consecuencia disminuyeron las propiedades texturales, causado por la modificación mediante grafting con grupos hidrofóbicos, ya que las cadenas alquilo del precursor MTS podrían ocupar parte del espacio interno, obstruyendo parcialmente los canales mesoporosos. Esta obstrucción se atribuye al llenado de algunos poros con fracciones orgánicas introducidas. Según Leonova et al. [41], a mayor cantidad del precursor hidrofóbico, más significativa será la disminución del área BET y del volumen total de poros, tal como se observa en los resultados mostrados en la Tabla 3.8.

La incorporación de grupos hidrofóbicos no generó un aumento en la cantidad de sitios ácidos medida por titulación potenciométrica. Esto puede explicarse por el hecho

de que dichos grupos no contienen funciones ácidas como $-\text{SO}_3\text{H}$ y, por lo tanto, no aportan nuevos sitios activos.

Tabla 3.8. Propiedades de las muestras funcionalizadas con grupos hidrofóbicos y su comparación sin grupos hidrofóbicos.

Catalizador	Sortometría de N ₂			Tit. Pot.	Ángulo de contacto	
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MP} (cm ³ g ⁻¹)	SA (mmol g ⁻¹)	Áng. (grados)	Densidad ácida* (sitio nm ⁻²)
K10(C2)	665	0,92	0,88	0,47	19,7	0,43
K15(C2)	600	0,65	0,65	0,69	24	0,69
K10HF	550	0,90	0,90	0,44	21	0,48
K15HF	440	0,5	0,50	0,70	28	0,96

$$*Densidad\ ácida = \frac{SA}{S_{BET}} \times N_A \text{ en unidades compatibles.}$$

Además, su presencia en la superficie del sólido podría dificultar parcialmente el acceso del reactivo de titulación (butilamina) a los sitios ácidos ya existentes, debido a un efecto de bloqueo superficial. Este fenómeno ha sido reportado en materiales mesoporosos funcionalizados mediante grafting con cadenas alquilo como propilo u octilo, donde la ocupación parcial de poros reduce el área superficial accesible sin modificar significativamente la cantidad real de grupos ácidos. Asimismo, cuando estas cadenas se distribuyen densamente sobre la superficie, pueden obstaculizar físicamente la entrada del titulante, disminuyendo la medición de la cantidad de SA detectada experimentalmente, a pesar de que los sitios $-\text{SO}_3\text{H}$ estén presentes [19]. Sin embargo, este comportamiento no fue observado en los materiales sintetizados en este trabajo, ya que la cantidad de SA, se mantuvo prácticamente constante.

3.2.3.1.2. Estudio de hidrofobicidad mediante ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto en las muestras funcionalizadas con grupos sulfónicos e hidrofóbicos con el objetivo de evaluar el grado de hidrofobicidad alcanzado, y compararlo con el de las muestras sin modificación hidrofóbica [20, 42, 43]. En la Tabla

3.8 se presentan los valores del ángulo de contacto para las muestras con y sin modificación hidrofóbica con 10 y 15% S/Si. La comparación de estos valores revela que la incorporación del precursor trimetilmtoxosilano (MTS) condujo a un aumento del ángulo de contacto en ambos casos, lo que indica un aumento de la hidrofobicidad del catalizador. Aunque los ángulos de contacto medidos no indican una hidrofobicidad completa, los resultados confirman una reducción de la hidrofiliidad tras la modificación con el precursor hidrofóbico. La cantidad de MTS introducida fue la misma en todos los casos (5,65 % mol MTS/TEOS), independientemente del contenido de grupos sulfónicos. Por lo tanto, se esperarían cambios similares en la hidrofobicidad superficial tanto para K15HF como para K10HF. La Figura 3.24 presenta imágenes de una gota de agua sobre una película prensada de catalizador con 10 y 15 %S/Si, con y sin incorporación de grupos hidrofóbicos. Se observa que en las muestras K10HF y K15HF, funcionalizadas con grupos hidrofóbicos, la gota de agua mantiene su forma esférica sobre la superficie del sólido, indicando un carácter más hidrofóbico. En contraste, en las muestras sin grupos hidrofóbicos K10(C2) y K15(C2), la gota de agua se encuentra más absorbida, evidenciando una mayor afinidad del sólido por el agua y, por tanto, un comportamiento más hidrofílico.

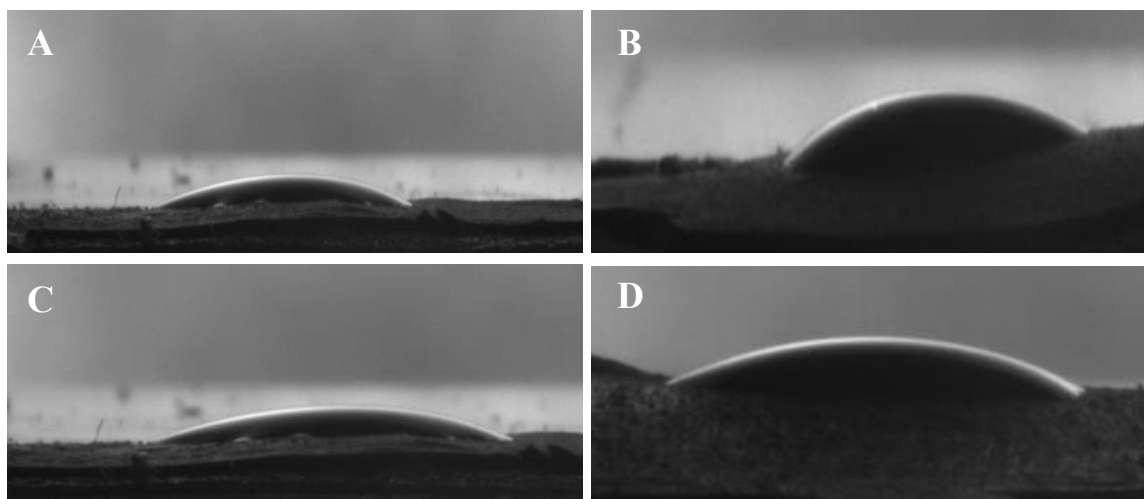


Figura 3.24. Imágenes de una gota de agua en contacto con una película de catalizador. (A) K10(C2), (B) K10HF, (C) K15(C2), (D) K15HF.

3.2.3.1.3 Estudio estructural y morfológico: TEM y SEM

Las imágenes TEM de las muestras K15(C2) y K15HF se muestran en la Figura 3.25.A y Figura 3.25.B respectivamente. En el caso de K15(C2), se observa una estructura mesoporosa bien organizada, con disposición regular de los canales, lo que confirma que la funcionalización con grupos sulfónicos no afectó significativamente el orden estructural del material. En contraste, la muestra K15HF, funcionalizada adicionalmente con grupos hidrofóbicos, presenta una organización menos ordenada. Si bien la textura mesoporosa sigue presente, se observa una pérdida parcial de orden, atribuible a la incorporación de los grupos hidrofóbicos mediante *grafting*.

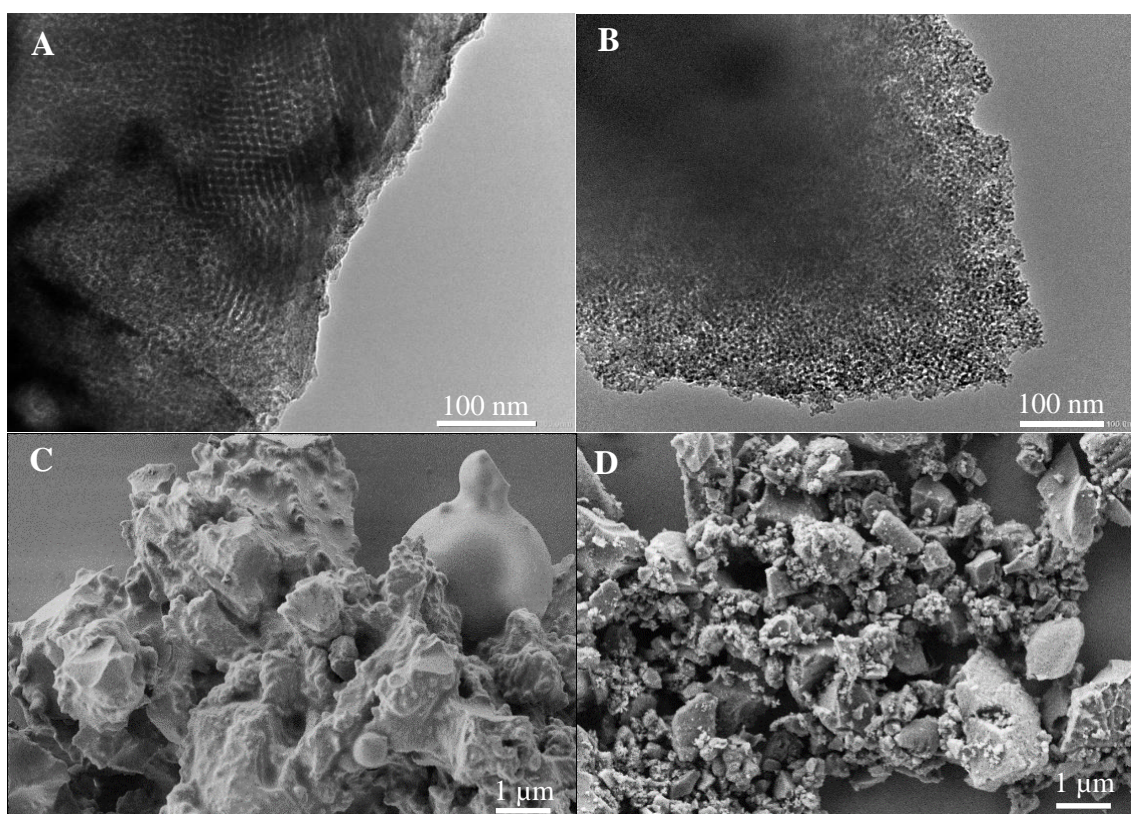


Figura 3.25. Imágenes (A) TEM y (C) SEM del catalizador funcionalizado con grupos sulfónicos (K15(C2)). Imágenes (B) TEM y (D) SEM del catalizador funcionalizado con grupos sulfónicos e hidrofóbicos (K15HF) (MTS/TEOS= 5,65).

Las micrografías SEM de los catalizadores K15(C2) y K15HF (Figura 3.25.C y Figura 3.25.D) muestran algunas diferencias morfológicas. Se observa que K15(C2) presentó partículas de mayor tamaño y superficie relativamente compacta, con

morfología rugosa de la sílice KIT-6, tipo fibra esponjosa con formas irregulares. Por su parte, K15HF, modificada con grupos hidrofóbicos, exhibió una textura más fragmentada y menos uniforme comparada con la anterior. Se aprecian agregados más pequeños con forma granular, lo que sugiere que la incorporación de un precursor extra (MTS) modificó la integración de las partículas, posiblemente debido a cambios en la interacción superficial durante la modificación por grafting. Estos leves cambios morfológicos coinciden con estudios en los que sílices mesoporosas modificadas con grupos alquilo mediante grafting muestran una reducción del tamaño de partícula y una textura más disgregada o granular, atribuible a la presencia de grupos orgánicos en la superficie que afectan la cohesión entre partículas [44]. Sin embargo, se puede concluir que la introducción de grupos hidrófobos en las muestras con grupos sulfónicos no alteró significativamente la morfología externa de los catalizadores.

3.2.3.1.4. Estudio de la descomposición de grupos hidrofóbicos: Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

En la Figura 3.26 se presentan los perfiles de termogravimetría (TGA) y sus respectivas derivadas (DTG) para las muestras modificadas con grupos hidrofóbicos, con relaciones S/Si de 10 % y 15 %. El análisis térmico reveló tres regiones principales de pérdida de masa: una por debajo de 230 °C, otra entre 250 y 435 °C, y una tercera entre 435 y 550 °C. La primera descomposición se atribuye a la eliminación de agua adsorbida, mientras que las dos últimas están relacionadas con la descomposición de los grupos funcionales incorporados al sólido [28, 44]. Tal como se discutió en la Sección 3.2.1.6., los grupos tiol (-SH) se descomponen alrededor de 350 °C, mientras que los grupos sulfónicos (-SO₃H) lo hacen a temperaturas cercanas a 450 °C. En este sentido, el pico amplio observado en la segunda región puede asociarse tanto a la descomposición de grupos y tiol remanentes como a la degradación térmica de los grupos sulfónicos e hidrofóbicos introducidos. En ambos catalizadores, los picos característicos asociados a los grupos -SH y -SO₃H aparecen notablemente ensanchados, lo cual indica la superposición de eventos térmicos. Este solapamiento dificulta la cuantificación precisa de cada funcionalidad por separado; sin embargo, permite confirmar la presencia de diferentes grupos funcionales en los materiales.

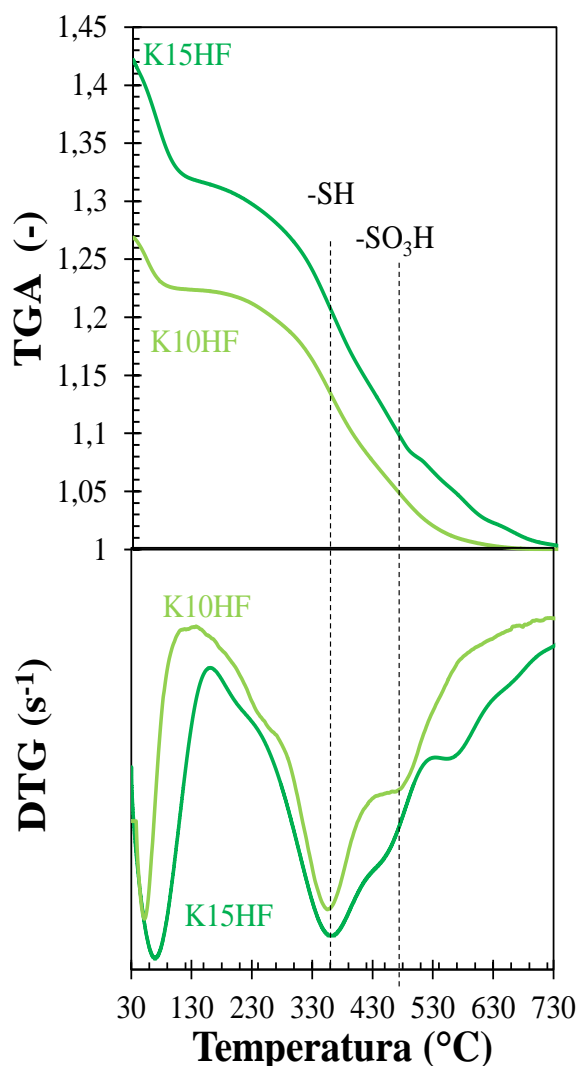


Figura 3.26. Perfiles TGA y curvas DTG de las muestras con 10 %S/Si y 15 %S/Si para los catalizadores funcionalizados con grupos hidrofóbicos. Todas las curvas fueron normalizadas por la masa de sólido seco.

3.2.3.2. Resultados de actividad catalítica

La Figura 3.27 presenta la conversión de los ácidos grasos libres (FFA) en función del tiempo de reacción, comparando los catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos, con y sin modificación hidrofóbica. Se incluye como referencia la reacción autocatalítica, con la cual se obtuvo una conversión de 65 % a los 300 min. Las reacciones con catalizadores mostraron conversiones significativamente superiores respecto a la reacción autocatalítica, alcanzando valores por encima del 90 % en 180 min. En particular, los sólidos con mayor contenido de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ (K15(C2) y K15HF)

presentaron el mejor desempeño catalítico, atribuido a su mayor densidad de sitios ácidos (ver Tabla 3.8) comparado con los de menor contenido de %S/Si nominal.

Al comparar los pares de materiales con y sin modificación hidrofóbica, es decir K10(C2) vs. K10HF y K15(C2) vs. K15HF, no se observó una mejora en la conversión. Este comportamiento podría atribuirse a que la adición del grupo hidrofóbico generó una formación de capas sobre la superficie del poro que limitó la entrada de los reactivos a los sitios ácidos, especialmente si estos son voluminosos o si la funcionalización se realiza con altas cargas de grupos hidrofóbicos. Además, como se demostró anteriormente, la modificación con MTS ocasionó una pérdida del orden mesoestructural y una reducción de los parámetros texturales, repercutiendo negativamente sobre la actividad catalítica.

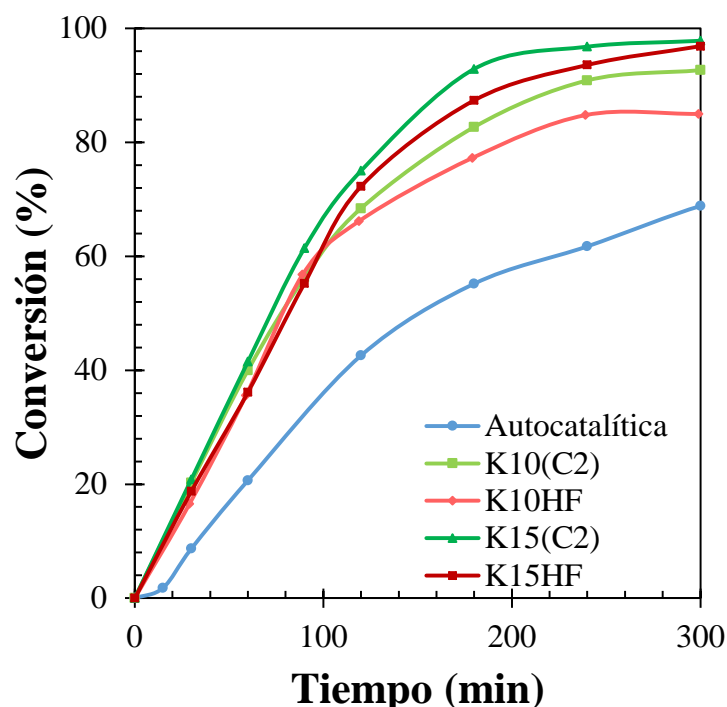


Figura 3.27. Conversión de FFA en función del tiempo comparando los catalizadores con grupos sulfónicos y con grupos hidrofóbicos.

3.3. Conclusión

La sílice KIT-6 fue funcionalizada con grupos propilsulfónicos mediante métodos de grafting y co-condensación, con el objetivo de obtener catalizadores ácidos mesoporosos. Se encontró que los catalizadores funcionalizados post-síntesis de la estructura mesoporosa, conservaron mejor las propiedades texturales del soporte KIT-6.

Sin embargo, el método de grafting resultó menos eficiente para la incorporación de grupos –SH al material de partida. En las muestras obtenidas por co-condensación, la presencia de grupos funcionales –SH durante la formación de la sílice KIT-6 afectó negativamente la formación de la estructura mesoporosa ordenada, pero, por otro lado, impactó de forma positiva en la eficiencia de la oxidación de estos grupos a –SO₃H, ya que la oxidación mejoró en el caso de la síntesis C2.

Todos los catalizadores preparados fueron activos para la reacción de glicerólisis de ácidos grasos derivados del biodiesel, bajo las condiciones de este estudio. Se destaca el desempeño del catalizador K15(G), que alcanzó una conversión superior al 94 % en 180 min de reacción, con una concentración de productos identificados (FFA + MG + DG + TG) del 60 % p/p. Esto se atribuye a que en este método de funcionalización, los grupos ácidos se localizan preferentemente en la superficie del catalizador, lo cual podría favorecer la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos y en consecuencia, el incremento de la conversión de ácidos grasos.

En todos los casos se detectó la formación de una cantidad importante de productos indeseados o secundarios. Estas reacciones secundarias fueron atribuidas a la presencia de insaturaciones en la cadena carbonada de los ácidos grasos utilizados como reactivos, formando estóolidos como productos secundarios, lo cual fue confirmado experimentalmente. La minimización de estas reacciones secundarias es un aspecto crucial a tener en cuenta al analizar el comportamiento de los catalizadores en esta reacción en particular.

Por otro lado, la comparación de materiales con y sin modificación hidrofóbica demostró que la incorporación de estos grupos funcionales no mejora la conversión de la reacción. Este comportamiento se podría atribuir a una formación de capas del precursor MTS sobre la superficie de los poros generado, lo cual limitó el acceso de los reactivos a los sitios ácidos y produjo, además, una pérdida de orden mesoestructural y una reducción de las propiedades texturales. En consecuencia, si bien la hidrofobicidad se planteó como una estrategia prometedora para evitar una adsorción de agua, en este caso particular su implementación resultó desfavorable para la actividad catalítica global.

3.4. Referencias

[1] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* 17 (2003) 2136–2137.

- [2] V. Alfredsson, M.W. Anderson, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1141–1146,
- [3] D.D. Eslek Koyuncu, *Sakarya University J. of Sci.* 25 (1) (2021) 240–251.
- [4] W. Wang, R. Qi, W. Shan, X. Wang, Q. Jia, J. Zhao, C. Zhang, H. Ru, *Microporous Mesoporous Mater.* 194 (2014) 167–173.
- [5] S. Chirra, S. Siliveri, A.K. Adepu, S. Goskula, S.R. Gujjula, V. Narayanan, *J. Porous Mater.* 26 (2019) 1667–1677.
- [6] S.J. Reich, A. Svidrytski, A. Holtzel, J. Florek, F. Kleitz, W. Wang, C. Kübel, D. Hlushkou, U. Tallarek, *J. Phys. Chem.* 122 (2018) 12350–12361.
- [7] A.N. Chermahini, N. Andisheh, A. Teimouri, *J. Iran. Chem. Soc.* 15 (2018) 831–838.
- [8] M. Darabi, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, *RSC Adv.* 13 (2023) 12572–12588.
- [9] M. Darabi, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Appl. Organomet. Chem.* 38 (4) (2024) e7392.
- [10] M. Akbari, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Appl. Organomet. Chem.* 38 (1) (2024) e7317.
- [11] M. Akbari, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, *Inorg. Chem. Commun.* 160 (2024) 111852.
- [12] E. Tututi-Ríos, H. González, A. Gutiérrez-Alejandre, J.L. Rico, *Microporous Mesoporous Mater.* 370 (2024) 113051.
- [13] M. Akbari, A. Ghorbani-Choghamarani, H. Aghavandi, M. Nikoorazm, B. Tahmasbi, *J. Phys. Chem. Solid.* 189 (2024) 111976.
- [14] T.T.V. Tran, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, *Mol. Catal.* 484 (2020) 110724.
- [15] A.N. Chermahini, M. Assar, *J. Iran. Chem. Soc.* 16 (2019) 2045–2053.
- [16] T.T.V. Tran, M. Obpirompoo, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, *Carbon Resour. Convers.* 3 (2020) 182–189.
- [17] T.T.V. Tran, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, *Fuel*, 236 (2019) 1156–1163.
- [18] H. Hafizi, A.N. Chermahini, M. Saraji, G. Mohammadnezhad, *Chem. Eng. J.* 294 (2016) 380–388.
- [19] C. E. Pyo, J. H. Chang, *ACS Omega* 6 (2021) 16100-16109.
- [20] L.G. Tonutti, M.A. Maquirriain, C.A. Querini, M.L. Pisarello, B.O. Dalla Costa, *Appl. Catal. A Gen.* 692 (2025) 120115.
- [21] A. Wawrzynczak, S. Jarmolinska, I. Nowak, *Catal. Today* 397–399 (2022) 526–539.

- [22] S. Liu, J. Chen, Y. Peng, F. Hu, K. Li, H. Song, X. Li, Y. Zhang, J. Li, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 191–197.
- [23] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [24] J.P. Dacquin, H.E. Cross, D.R. Brown, T. Düren, J.J. Williams, A.F. Lee, K. Wilson, *Green Chem.* 12 (2010) 1383–1391.
- [25] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *J. Appl. Sci.* 10 (2010) 3199–3206.
- [26] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 668–676.
- [27] D. Das, J.F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.* 223 (2004) 152–160.
- [28] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448–2459.
- [29] L.G. Tonutti, M.A. Maquiritiain, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, *J. Porous Mater.* 30 (2023) 33–42.
- [30] M.L. Testa, V. La Parola, *Catalysts* 11 (2021) 1143.
- [31] M.A. Maquiritiain, C.A. Querini, M.L. Pisarello, *Chem. Eng. Res. Des.* 171 (2021) 86–99.
- [32] C.O. Ákerman, Y. Gaber, N.A. Ghani, M. Lamsa, R. Hatti-Kaul, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 72 (2011) 263–269.
- [33] S. C. Cermak, T. A. Isbell, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 557–565.
- [34] T.A. Isbell, R. Kleiman, B.A. Plattner, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 (1994) 169–174.
- [35] S.C. Cermak, T.A. Isbell, R.L. Evangelista, B.L. Johnson, *Ind. Crops Prod.* 33 (2011) 132–139.
- [36] M.A. Maquiritiain, L.G. Tonutti, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, M.L. Pisarello, *Appl. Catal. A* 650 (2022) 119014.
- [37] D. Singh, P. Patidar, A. Ganesh, S. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (42) (2013) 14776–14786.
- [38] T. V. Bui, S. J. Umbarila, B. Wang, T. Sooknoi, G. Li, B. Chen, D. E. Resasco, *Langmuir* 35 (21) (2019) 6838–6852.
- [39] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* 102 (11) (2002) 4093–4138.
- [40] J. A. Melero, G. D. Stucky, R.van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1664–1670.
- [41] L. Leonova, Z. Moravec, P. Sazama, J. Pastvova, L. Kobera, J. Brus, A. Styskalik, *Chem. Cat. Chem.* 15 (2023) e202300449.

- [42] M. Allasia, M.C.G. Passeggi, L.M. Gugliotta, R.J. Minari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 21070–21079.
- [43] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 397 (2025) 113747.
- [44] H. Zhang, X. Zhou, H. Guo, Y. Zhang, D. Li, F. Ye, Y. Tong, Z. Wang, *Ceram. Int.* 12 (50) (2024) 21511-21518.
- [44] N. García, E. Benito, J. Guzmán, P. Tiemblo, V. Morales, R.A. García, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 129–139.

Capítulo 4

Catalizadores soportados en sílice FDU-12



Resumen

En este capítulo se abordará el estudio de la sílice mesoporosa ordenada FDU-12, describiendo sus principales características. Se examinará cómo los distintos métodos de incorporación de grupos sulfónicos afectan sus propiedades estructurales, texturales y morfológicas, y su relación con el desempeño catalítico en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico.

4.1. Introducción

La *sílice mesoporosa FDU-12* es una mesofase cúbica centrada en las caras con simetría $Fm\bar{3}m$, en la que no se observa inter crecimiento hexagonal [1]. Su estructura tridimensional se caracteriza por un sistema de poros interconectados con disposición cúbica, con grandes poros esféricos de tamaños típicos entre 10 y 45 nm. (Figura 4.1)



Figura 4.1. Estructura tridimensional de la sílice FDU-12 [2].

Este material es de gran relevancia debido a su robustez estructural [3-5], sus características de porosidad [4, 6-11], así como su capacidad de funcionalización. Estas propiedades han posicionado a la sílice FDU-12 a la vanguardia del desarrollo de materiales mesoporosos, ya que permite la obtención de estructuras altamente ordenadas [5-7] lo que la convierte en un excelente material para aplicaciones en catálisis, adsorción y en campos tan diversos como la medicina, la biotecnología, la energía, la química y la ingeniería. [7, 12, 13].

En la literatura se han reportado diversas modificaciones de los métodos de síntesis de sílice FDU-12 con el objetivo de optimizar sus propiedades texturales y estructurales. Se trata de una síntesis en medio ácido que puede ajustarse mediante distintos parámetros, tales como la variación de la temperatura de síntesis entre 12 y 40 °C, observándose que a menor temperatura se obtiene un mayor tamaño de poro. Asimismo, el diámetro de las ventanas puede incrementarse al modificar la temperatura y el tiempo del tratamiento hidrotermal (100–220 °C, durante 1-3 días). Otros factores relevantes incluyen la velocidad de agitación, que puede variar entre 100 y 1000 rpm, y la incorporación de sales inorgánicas, como KCl, las cuales promueven la formación de sólidos con poros de gran diámetro y facilitan el ensamblaje entre precursores inorgánicos y surfactantes. Además, se ha explorado en profundidad el empleo de

agentes de hinchamiento orgánicos, como 1, 3, 5-trimetilbenceno, xileno y tolueno, que permiten ajustar el tamaño de poro en un rango de 12 a 60 nm [9, 13-19].

Estas estrategias reflejan la versatilidad de la sílice FDU-12 y su potencial para adaptarse a necesidades específicas según su aplicación. Las características típicas de la sílice FDU-12 son, a priori, adecuadas para considerar su funcionalización con grupos propilsulfónicos, para ser empleada en catálisis ácida heterogénea. Los grandes diámetros de poro permitirían la difusión de moléculas de reactivos y productos relativamente grandes. Además, la incorporación de grupos funcionales como los sulfónicos, permite ajustar el contenido de sitios ácidos del catalizador según la necesidad de la reacción. Actualmente, no se han encontrado referencias específicas en la literatura sobre la funcionalización de la sílice mesoporosa FDU-12 con grupos sulfónicos. Aunque la FDU-12 se ha modificado con (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) [20], no se ha descrito la etapa de oxidación, por lo que los grupos funcionales permanecieron en forma de tiol. Por el contrario, varios estudios han demostrado que la oxidación del mismo precursor azufrado en otras sílices mesoporosas, como SBA-15, MCM-41 [21-24] y KIT-6 [25-28], produce grupos de ácido sulfónico estables con un buen rendimiento catalítico. Estas investigaciones, junto con las de Hartono et al. [20], sugieren que la funcionalización con grupos sulfónicos a la sílice mesoporosa FDU-12 es factible y le podría conferir propiedades catalíticas útiles. Si bien no hay estudios específicos sobre la funcionalización de FDU-12 con MPTMS seguida de oxidación, es razonable suponer que podrían aplicarse técnicas similares para introducir grupos sulfónicos en su estructura, dado el comportamiento comparable al de otras sílices mesoporosas. Por lo tanto, la investigación realizada es particularmente novedosa en síntesis de materiales y en su aplicación en catálisis.

En la presente tesis doctoral, la sílice FDU-12 se sintetizó con el surfactante Pluronic F127, que es un copolímero de bloques no iónicos, con una fracción dominante de bloques hidrófilos largos. Éste se combinó con un agente hinchante micelar, tolueno, que se solubiliza fuertemente en las micelas del surfactante exhibiendo versatilidad como plantilla para la formación de poros grandes (diámetro de poro mayor a 12 nm), lo que permite obtener sílices FDU-12 ordenadas con poros esféricos [15].

Se estudiaron dos métodos de síntesis: *grafting* y *co-condensación*. En el método de *grafting*, el sólido de partida es un material mesoporoso de sílice en el cual se ha eliminado previamente el surfactante mediante calcinación. Este proceso se basa en la reacción entre los grupos silanol superficiales (Si-OH) de las paredes del material

mesoporoso y los grupos metoxi ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) de las moléculas precursoras del grupo funcional, específicamente MPTMS, mediante reacciones de silanización [29, 30]. En los catalizadores sintetizados bajo este método, la estructura silícea generalmente permanece inalterada, excepto por una modificación en sus propiedades texturales [31, 32]. Por lo tanto, es esencial utilizar un material con poros suficientemente grandes para asegurar que, una vez anclados los grupos funcionales, el diámetro de poro permanezca inalterado.

Los métodos de *co-condensación* se basan en la condensación simultánea del precursor de sílice (TEOS) y los precursores de grupos funcionales correspondientes (en este caso, MPTMS) que contienen al menos un enlace Si-C, en presencia de surfactante [29, 30, 33]. El material mesoestructurado funcionalizado se obtiene después de la extracción del surfactante. Debido a la inestabilidad térmica de las moléculas orgánicas incorporadas, el surfactante no puede eliminarse por calcinación. La principal ventaja de este método frente al de grafting, es que elimina la necesidad de múltiples etapas, además de garantizar una distribución más homogénea de los grupos orgánicos incorporados en la superficie del material mesoporoso. Sin embargo, el diámetro de poro es más complejo de controlar y la mesoestructura final puede estar menos ordenada, ya que el grado de ordenamiento disminuye al aumentar la concentración del precursor del grupo funcional en la mezcla de síntesis [29].

En este capítulo, se estudian los catalizadores de FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos en la reacción de *esterificación de glicerina con ácido esteárico*. Se seleccionó el ácido esteárico como reactivo modelo para evitar la influencia de las insaturaciones provenientes de los ácidos grasos que componen el aceite de soja y minimizar la aparición de productos secundarios asociados con el doble enlace C=C. La glicerólisis del ácido esteárico, es una reacción en la que éste reacciona con el glicerol para formar monoésteres, diésteres y triésteres de glicerina (monoestearato, diestearato y triestearato de glicerilo; frecuentemente denominados glicéridos de ácidos grasos). Esta reacción, generalmente implica el uso de catalizadores químicos homogéneos como H_2SO_4 , ácido p-toluenosulfónico, HCl o H_3PO_4 [34]. Sin embargo, varios estudios han señalado que estos catalizadores tienen desventajas significativas como corrosividad, problemas de separación, necesidad de múltiples pasos de purificación, obtención de productos con color oscuro y quemado de reactivos y productos [35, 36]. En particular, se han publicado algunos estudios sobre la glicerólisis del ácido esteárico para producir ésteres de glicerol, mediante diversos enfoques catalíticos.

Diversos estudios han abordado la esterificación de glicerina con ácido esteárico empleando distintos tipos de catalizadores. Rosdiani et al. [37] utilizaron HCl concentrado a 120–160 °C para la síntesis de monoglicéridos. Mehejabeen Kotwal et al. [38] emplearon un complejo bimetalico Fe–Zn (DMC) a 180 °C. Aisha et al. [39] aplicaron un catalizador sustentable, tipo NADES, logrando altas conversiones. Rosdiana et al. [40], por su parte, realizaron la esterificación enzimática a una temperatura de 45 °C. Sin embargo, no se han encontrado en la literatura estudios empleando catalizadores basados en sílices mesoporosas para esta reacción.

El objetivo de este capítulo es mostrar el comportamiento de la sílice FDU-12 funcionalizada con grupos sulfónicos con distintos métodos y concentraciones, y evaluarlos en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico. Se evaluará la influencia de los grupos funcionales y las propiedades texturales, estructurales, ácidas y catalíticas de los materiales sintetizados.

4.2. Resultados

4.2.1. Caracterización de los catalizadores

4.2.1.1. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Se analizaron mediante la técnica de dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) tanto la sílice sin funcionalizar FDU-12 como las funcionalizadas con un 15 %S/Si. Los patrones de cada muestra, se presentan en la Figura 4.2. La sílice FDU-12 sin funcionalizar y el catalizador funcionalizado mediante grafting con 15 %S/Si nominal, F15(G), presentaron los picos principales con índices de Miller (111) y (311) bien resueltos [14] asociados a una mesoestructura cúbica centrada en las caras (fcc) con simetría Fm3m. Sin embargo, se observa que los patrones entre 0,06 y 0,16 q(A⁻¹) fueron menos ordenados en la muestra (G), lo que refleja cierta pérdida de regularidad en los mesoporos.

Los resultados se encuentran en la Tabla 4.1 y, se observa que el parámetro de celda a_0 , disminuyó en el material sintetizado por grafting, en consistencia con la pérdida de regularidad de los picos característicos del material.

Tabla 4.1. Resultados de los parámetros de red de las muestras FDU-12 y F15(G).

Catalizador	$d_{311}(\text{nm})$	$a_0(\text{nm})$	$d_{111}(\text{nm})$	$a_0(\text{nm})$
FDU-12	13,34	44,24	23,88	41,22
F15(G)	13,21	43,80	23,56	40,81

*Para los cálculos se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$a_0 = d_{111} \times \sqrt{3} \quad a_0 = d_{311} \times \sqrt{11}$$

Por otro lado, la estructura de la sílice mesoporosa se modificó considerablemente cuando los catalizadores se sintetizaron por co-condensación (C1 y C2). Como se observa en la Figura 4.2, los picos característicos de la sílice FDU-12 desaparecieron o sus intensidades se redujeron considerablemente. Por lo tanto, se afirma que la estructura de los catalizadores sintetizados por co-condensación fue menos ordenada, sugiriendo que la presencia del grupo propilsulfónico en la formación de la estructura mesoporosa, influyó en el ordenamiento del material.

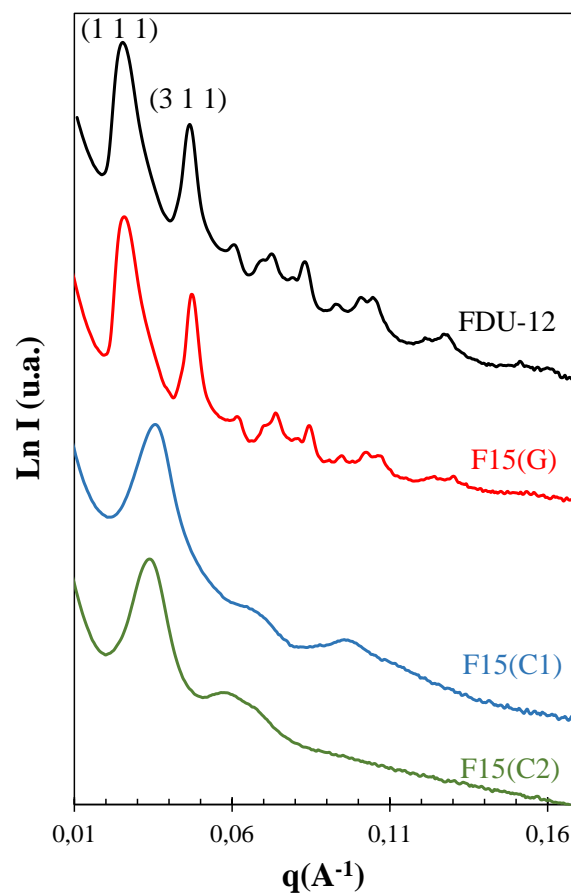


Figura 4.2. Patrones SAXS de las muestras FDU-12, F15(G), F15(C1) y F15(C2).

4.2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

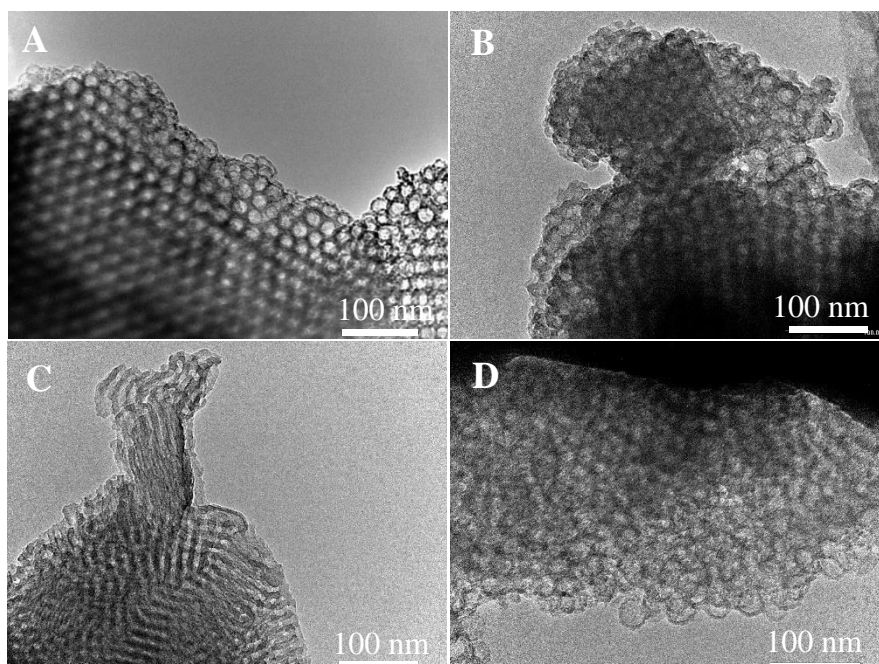


Figura 4.3. Imágenes TEM de (A) FDU-12, (B) F15(G), (C) F15(C1) y (D) F15(C2).

En la Figura 4.3 se presentan las imágenes de TEM obtenidas para los diferentes materiales sintetizados: sílice FDU-12 sin funcionalizar y funcionalizadas con 15 %S/Si. La imagen de la sílice sin funcionalizar (Figura 4.3.A) muestra poros esféricos, ordenados y alineados, lo que confirma su mesoestructura uniforme y bien definida. El material sintetizado por grafting (F15(G), Figura 4.3.B) mostró que la organización mesoporosa característica de la sílice se conservó con la incorporación del precursor de azufre y su posterior oxidación, lo que indica que este procedimiento no afectó significativamente la estructura ordenada del material de partida, resultado consistente con los discutidos en la sección anterior de la caracterización por SAXS.

Por otro lado, los materiales sintetizados mediante co-condensación (Figuras 4.3 C y D) evidencian una pérdida de orden estructural respecto a la sílice de partida. En particular, en la muestra preparada por el método C2, donde la oxidación ocurre de manera simultánea a la funcionalización, se distinguen regiones con un arreglo menos definido y mayor grado de desorden en los poros. De esta manera, el análisis por TEM confirma las conclusiones derivadas de la caracterización por SAXS (Figura 4.2).

4.2.1.3. Sortimetría de N_2

Los parámetros texturales de los catalizadores de sílice sin funcionalizar y funcionalizados con grupos sulfónicos se estudiaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂. En la Figura 4.4 se encuentran las isothermas de los catalizadores con 10 %S/Si (Figura 4.4.A) y 15 %S/Si (Figura 4.4.B). Los materiales de sílice FDU-12 presentaron isothermas de tipo IV características de un material mesoporoso, con un gran bucle de histéresis tipo H2, indicando tamaños de poro muy grandes (>10 nm) [14]. En este estudio, la sílice base FDU-12 y sus funcionalizaciones (10 y 15 %S/Si) presentaron la forma de una isoterma característica atribuida a

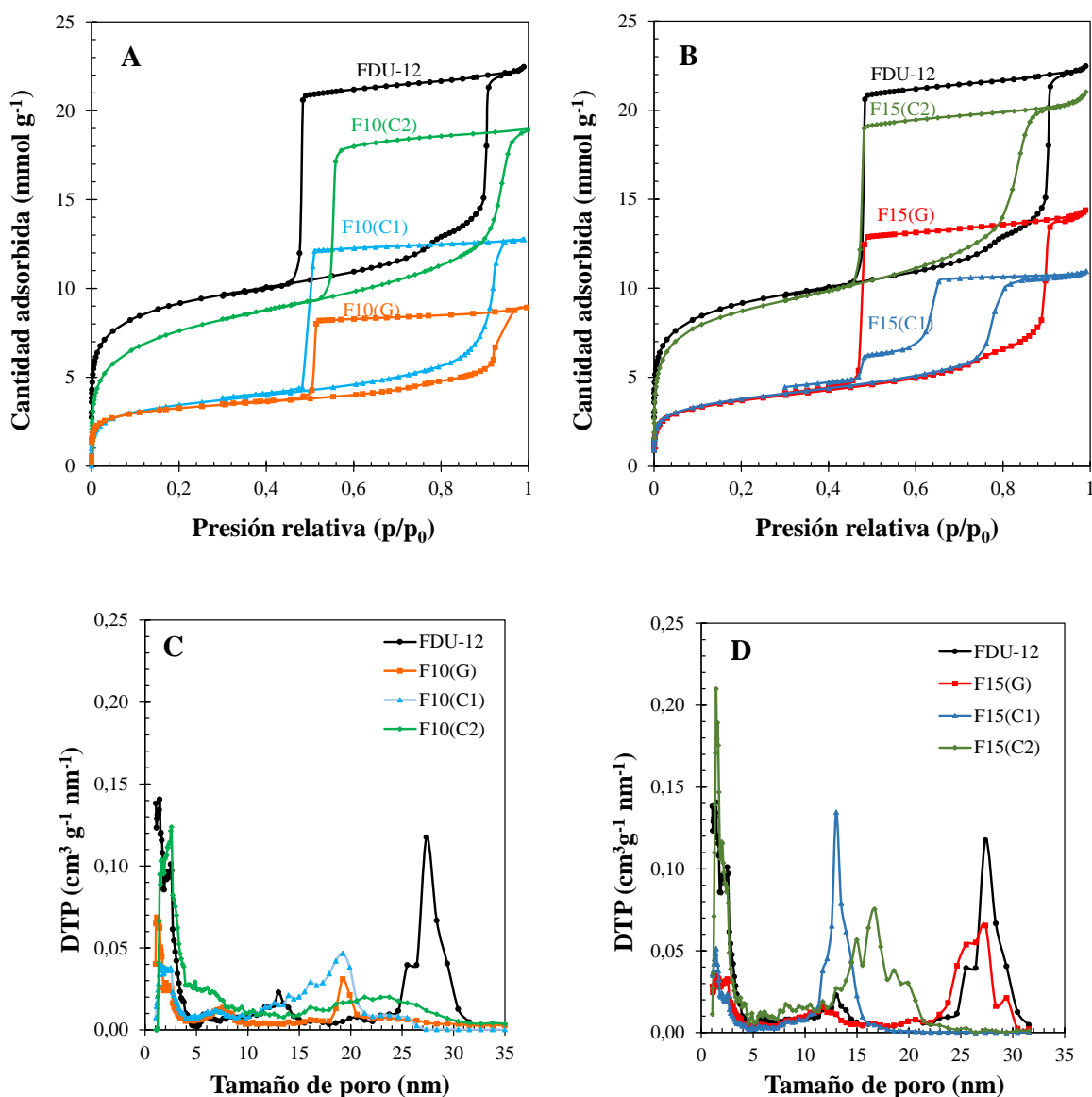


Figura 4.4. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de los catalizadores: (A) con 10 %S/Si y (B) con 15 %S/Si. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores (C) con 10 %S/Si y (D) con 15 %S/Si.

estructuras mesoporosas tipo jaula con el bucle de histéresis agrandado, asignado a la formación de grandes mesoporos interconectados a través de ventanas de poro más pequeñas que el tamaño de las cavidades esféricas [18].

Según los resultados de SAXS y TEM vistos en las secciones anteriores, es evidente que la estructura del material FDU-12 se vio afectada por la incorporación de grupos propilsulfónicos, especialmente en las muestras funcionalizadas por co-condensación. Esta diferencia también se observa en las isothermas de adsorción y desorción de N₂. Especialmente en el caso de F15(C1), existe un bucle de histéresis con un escalón alrededor de la presión relativa $p/p_0 = 0,65$, indicando la presencia de poros menos uniformes y una histéresis que no se encuentra completamente cerrada, lo cual podría estar asociado con una interacción desfavorable entre las moléculas del grupo funcional del material y el gas utilizado en la medición [41].

Tabla 4.2. Propiedades texturales para los catalizadores sintetizados.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	dp ^a (nm)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{μP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{PMP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{SMP} (cm ³ g ⁻¹)
FDU-12	760	27,37	0,77	0,13	0,61	0,03
F10(G)	270	19,23	0,31	0,05	*	*
F15(G)	300	27,37	0,49	0,03	0,35	0,11
F10(C1)	280	19,23	0,39	0,03	*	*
F15(C1)	310	13,00	0,42	0,04	0,32	0,06
F10(C2)	620	22,90	0,70	0,09	*	*
F15(C2)	720	16,68	0,72	0,11	0,53	0,08

^a El diámetro de poro (dp) reportado en la tabla, es el valor máximo de la amplia distribución de tamaño de poros correspondiente a cada material.

V_{TP} (cm³ g⁻¹) volumen total de poros, V_{μP} (cm³ g⁻¹) volumen de microporos, V_{PMP} (cm³ g⁻¹) volumen de mesoporos primarios y V_{SMP} (cm³ g⁻¹) volumen de mesoporos secundarios.

Los valores calculados de las propiedades texturales se presentan en la Tabla 4.2. Se reporta el área superficial específica, el volumen total de poros, volumen de microporos, volumen de mesoporos primarios y mesoporos secundarios. De estos dos últimos se calculó solamente el de las muestras con 15 %S/Si, ya que para las muestras con 10 %S/Si, no se logró convergencia durante el procesamiento de datos. La incorporación del precursor de azufre para obtener sólidos funcionalizados con grupos

sulfónicos provocó una disminución del área superficial y del volumen de poro en comparación con el material no funcionalizado. Se ha reportado ampliamente en la literatura que la incorporación de grupos funcionales en diferentes proporciones interfiere con las micelas de surfactante (Pluronic F127 en este caso) [42], dando lugar a materiales menos ordenados, y reduciendo el volumen y el diámetro de los poros, debido a que los grupos funcionales ocupan espacio dentro de la red mesoporosa [42, 43].

Las áreas superficiales BET de las muestras obtenidas por grafting (G) y co-condensación 1 (C1) mostraron una marcada disminución en comparación con la sílice FDU-12, lo que evidencia un desorden en la disposición mesoporosa [44]. Esta reducción podría asociarse a la formación de capas del funcionalizante sobre la superficie del poro y, en consecuencia disminuyen las propiedades texturales.

En cambio, las elevadas áreas superficiales, similares a la de la muestra sin funcionalizar, observadas en las muestras preparadas por co-condensación 2 (C2) se atribuyen a su mayor contribución de volumen microporoso. El análisis de los volúmenes de poro demuestra que la sílice FDU-12 presenta un volumen total de poros de $0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, con una marcada contribución de los mesoporos primarios y una porción de microporos aceptable debido a la estructura tridimensional de la sílice. Además, posee una pequeña fracción de volumen de mesoporos secundarios. Estos parámetros confirman que su estructura fue bien ordenada y con alta porosidad. Al funcionalizar por grafting, los catalizadores F10(G) y F15(G) evidenciaron una gran disminución de las propiedades: el volumen total de poros disminuyó a 0,31 y a 0,49 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente, atribuido al bloqueo parcial de los poros y a la pérdida de microporosidad. Además, se observó un aumento de la mesoporosidad secundaria en el catalizador F15(G). En contraste, los materiales obtenidos por co-condensación C1 conservaron un volumen total de poros intermedio ($0,39\text{--}0,42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), aunque con una menor contribución de mesoporos secundarios respecto a la muestra sintetizada por grafting.

Finalmente, los materiales sintetizados mediante co-condensación C2 mantuvieron los valores más cercanos de volumen total de poros, al soporte sin funcionalizar ($0,70\text{--}0,72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para F10(C2) y F15(C2) respectivamente), indicando que este método favoreció la preservación de la porosidad, lo cual favorecería la accesibilidad a los sitios activos.

Las distribuciones de tamaño de poro (Figuras 4.4.C y D) derivadas de las isotermas, demuestran la presencia de microporos y una distribución multimodal con tamaños promedio de mesoporos en torno a 28 y 13 nm para los catalizadores basados en FDU-12. Los métodos de co-condensación (C1) y (C2), respectivamente, redujeron entre un 39 % y un 53 % el tamaño promedio de los mesoporos de FDU-12, produciendo distribuciones multimodales con un tamaño promedio en torno a 17 y 13 nm. El método de síntesis (C2) demostró un incremento del 18 % en la microporosidad y amplió la distribución con el aumento de la relación S/Si del 10 % al 15 %. La muestra F15(G) mostró una distribución del tamaño de poro similar a la de la sílice sin funcionalizar, en torno a 28 nm.

4.2.1.4. Titulación potenciométrica

Tabla 4.3. Cantidad de sitios ácidos (mmol g^{-1}) medida por titulación potenciométrica y FTIR con adsorción de piridina, de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Tit. Pot.		FTIR			
	SA (mmol g^{-1})	E^0 (mV)	Total	SA (mmol g^{-1}) 80 °C	100 °C	120 °C
F10 (G)	0,36	460	0,41	0,24	0,17	-
F15 (G)	0,50	470	0,49	0,28	0,15	0,06
F10 (C1)	0,40	480	0,44	0,13	0,21	0,10
F15 (C1)	0,75	530	0,82	0,82	-	-
F10 (C2)	0,80	550	0,57	0,25	0,32	-
F15 (C2)	1,10	510	1,08	0,60	0,21	0,26

Se utilizó la titulación potenciométrica con n-butilamina para estimar cuantitativamente los sitios ácidos (SA) en catalizadores mesoporosos funcionalizados con grupos propilsulfónicos. En la Tabla 4.3, se reportan los valores de cantidad de SA y el potencial inicial (E^0) para las muestras sintetizadas. Al comparar los resultados obtenidos mediante el mismo método de preparación, se observa que al aumentar el contenido nominal S/Si de 10 a 15 % también se incrementó la cantidad de SA de los catalizadores. El catalizador que mostró el mayor número de sitios ácidos disponibles, medidos por titulación, fue el F15(C2), con un total de SA de $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$.

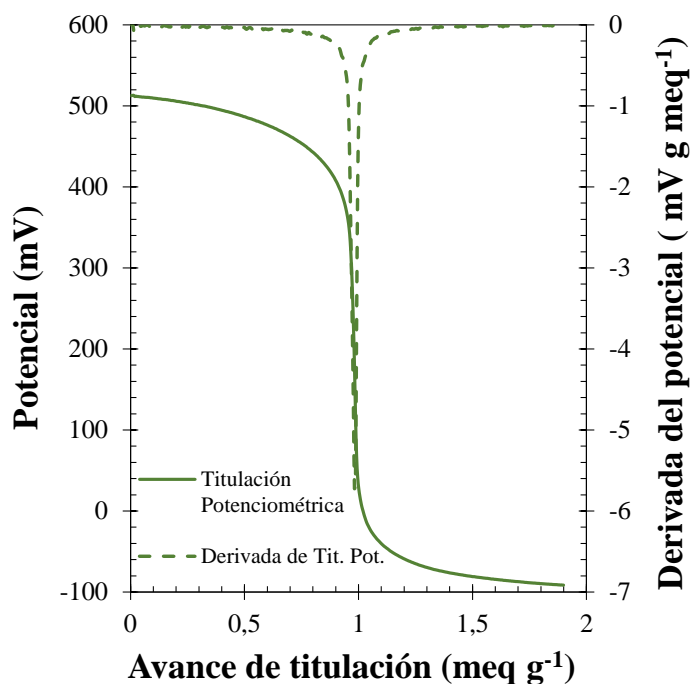


Figura 4.5. Titulación potenciométrica de F15(C2).

Se muestra a modo de ejemplo las curvas obtenidas para la muestra F15(C2) (Figura 4.5). El potencial inicial (E^0) en todas las titulaciones fue de alrededor de 460-550 mV, sin una tendencia clara entre las muestras con diferente cantidad de sitios, lo que indicaría una fuerza ácida de sitios, similar en todos los casos [23]. La curva de la primera derivada del potencial mostró un pico bien definido, lo que sugiere una distribución relativamente homogénea de fuerza ácida. Este comportamiento es coherente con la presencia de grupos funcionales químicamente idénticos en la superficie. No obstante, la influencia de la densidad superficial de sitios ácidos requeriría un análisis comparativo adicional.

4.2.1.5. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con adsorción de piridina

Se utilizó el análisis FTIR con adsorción de piridina, para evaluar la naturaleza, concentración y fuerza de los SA en las muestras FDU-12 funcionalizadas, empleando piridina como molécula sonda. Los espectros se recogieron después de tres pasos sucesivos de desgasificación a 80, 100 y 120 °C. Cabe aclarar que la elección de las temperaturas de desorción se realizó debido a un ensayo preliminar a 150 °C, observándose la eliminación completa de la piridina adsorbida. El rango estrecho de

temperaturas, se eligió con el objetivo de diferenciar pequeñas variaciones en la fuerza ácida entre los distintos sitios presentes. Después de la primera desgasificación a 80 °C, las señales de la piridina adsorbida representaron el número total de sitios ácidos. La desorción posterior a 100 °C eliminó la piridina unida a sitios ácidos de menor fuerza ácida dejando señales correspondientes a sitios con mayor fuerza ácida respecto a los anteriores. Una desorción final a 120 °C eliminó aún más la piridina, dejando sólo especies asociadas con sitios ácidos de fuerza ácida ligeramente superior en comparación con los observados a menores temperaturas de desorción [45]. La cantidad de SA de cada fuerza relativa de acuerdo a las temperaturas de desorción, se determinó restando los valores correspondientes de cada etapa de desorción. Las Figuras 4.6.A y B muestran los espectros para las muestras F10(C2) y F15(C2) a las tres temperaturas. Para todas las muestras de FDU-12 funcionalizadas, las señales se analizaron en la región de 1700 a 1400 cm^{-1} , como se ilustra en la Figura 4.6.C. Esta ventana espectral permitió la identificación de los sitios ácidos de Brønsted (B) y Lewis (L). La banda observada en 1540 a 1550 cm^{-1} es característica de la formación del ion piridinio, lo que indica la interacción con los sitios de Brønsted, mientras que la adsorción de piridina en los sitios de Lewis se corresponde con una banda en la región de 1440 a 1450 cm^{-1} [46, 47].

La adsorción de piridina en todos los catalizadores FDU-12 funcionalizados resultó en la aparición de bandas a 1446, 1489, 1545, 1597, 1629 y 1636 cm^{-1} . La señal cerca de 1446 cm^{-1} puede atribuirse a la piridina adsorbida químicamente en sitios ácidos de Lewis o a la piridina fisisorbida. Para aclarar esto, se midió una muestra de FDU-12 sin funcionalizar (véase la Figura 4.6.D). El estudio de cantidad de SA superficial FTIR de esta muestra reveló dos señales a 1446 y 1597 cm^{-1} . Por lo tanto, las señales idénticas observadas en algunas muestras funcionalizadas (Figura 4.6.C, curvas c y d) se atribuyeron a la piridina fisisorbida en lugar de a los sitios de ácido de Lewis. Esta asignación se validó aún más comparando los espectros de la muestra F10(C2) a dos temperaturas diferentes (Figura 4.6.A). Se examinó la intensidad de las señales de 1489 y 1544 cm^{-1} a 80 y 100 °C. Se reporta que la banda a 1489 cm^{-1} resulta de las contribuciones combinadas de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted, mientras que la banda a 1545 cm^{-1} se atribuye únicamente a los sitios Brønsted. El análisis de estas señales a ambas temperaturas reveló que la razón de área calculada para la señal de 1545 cm^{-1} ($1545_{80}/1545_{100}$) coincidía con la razón para la señal de 1489 cm^{-1} ($1489_{80}/1489_{100}$), lo que indica que sólo se encontraron sitios ácidos de Brønsted, y

ningún sitio Lewis, en la muestra F10(C2). Por lo tanto, se demuestra que las señales a 1446 y 1597 cm^{-1} en las muestras de FDU-12 funcionalizadas corresponden a piridina fisisorbida y no a sitios ácidos de Lewis. Esta conclusión se ve reforzada por la ausencia de estas señales a temperaturas superiores a 80 °C (Figura 4.6.A) [48, 49].

Finalmente, la concentración de sitios ácidos de Brønsted se estimó a partir de la

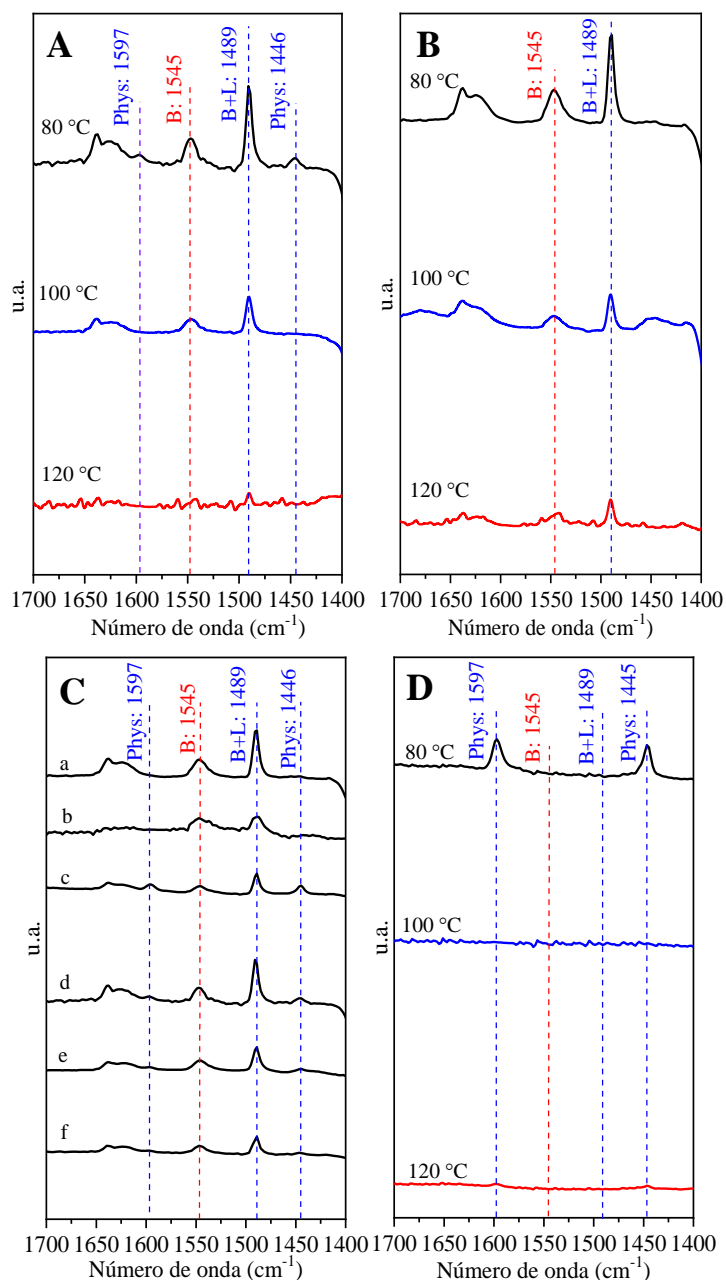


Figura 4.6. Espectros FTIR en la región de adsorción de piridina para los catalizadores: (A) F10(C2) a temperatura de desorción de 80, 100 y 120 °C, (B) F15(C2) a 80, 100 y 120 °C, (C) Todos los catalizadores a 80 °C: a - F15(C2), b- F15(C1), c- F15(G), d- F10(C2), e- F10(C1) y f- F10(G), (D) FDU-12 sin funcionalizar a 80, 100 y 120 °C de temperatura de desorción.

intensidad de la banda a 1544 cm^{-1} , siguiendo el procedimiento descrito por C.A. Emeis [50]. Las concentraciones de sitios ácidos determinadas mediante la desorción de piridina a diferentes temperaturas se detallan en la Tabla 4.3 para todas las muestras. Por ejemplo, a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, la concentración fue de $1,08\text{ mmol g}^{-1}$ para el catalizador F15(C2) y de $0,57\text{ mmol g}^{-1}$ para el catalizador F10(C2). En la muestra F15(C2), la cantidad de SA total determinada por FTIR con adsorción de piridina, concordó con los resultados obtenidos por titulación potenciométrica, lo que indica una mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted.

La variación de la concentración de sitios con la temperatura de desorción de piridina se presenta en la Tabla 4.3. Estos valores son indicativos de la fuerza ácida de los sitios Brønsted. La cantidad de sitios de distinta fuerza se obtuvo por diferencia entre las áreas de los picos registrados a cada temperatura de desorción. Los sitios fuertes se asociaron con las señales que permanecieron luego de la desorción a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, los medios con las que persisten hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pero se pierden a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, y los débiles con aquellas que desaparecen luego de la primera desgasificación ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.2.1.6. Fluorescencia de rayos X (FRX)

El contenido total de azufre y silicio en los materiales funcionalizados se cuantificó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). La funcionalización con MPTMS implica la introducción directa de grupos tiol ($-\text{SH}$), mientras que el proceso de oxidación transforma estos grupos en sitios catalíticos activos, es decir, en grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$). La Tabla 4.4 presenta los resultados de la relación porcentual molar S/Si calculada para los catalizadores con los tres métodos de síntesis, para 10 y 15 %S/Si nominal. Estos valores están relacionados con la efectividad de la incorporación de grupos tiol utilizando MPTMS como precursor de azufre. Los métodos de co-condensación C1 y C2 fueron más efectivos en la fijación de azufre ya que las relaciones molares S/Si de las muestras de 10 y 15 %S/Si fueron más cercanas a los valores nominales, en comparación con las relaciones molares medidas para los materiales sintetizados por grafting (G). Por ejemplo, se obtuvo 14,93 %S/Si para la muestra F15(C1) y 10,91 %S/Si para F15(C2), mientras que para F15(G) este valor fue 7,40 %S/Si, lo que significa que la efectividad en la fijación de grupos ácidos disminuyó casi un 50 % utilizando el método de grafting. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos para la sílice KIT-6 presentados en el capítulo

anterior, y con lo reportado por otros autores, quienes han señalado la baja eficiencia del método de grafting para la funcionalización de sílices mesoporosas [51, 52]. Dicha limitación se atribuye a la baja densidad de grupos silanol disponibles, que restringe la cantidad de grupos funcionales anclados en la superficie. Además, pueden ocurrir procesos de reticulación entre los grupos funcionales y los silanoles superficiales, que dificultarían la distribución uniforme de los grupos funcionales en el material.

4.2.1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG)

La Figura 4.7 muestra la primera derivada (DTG) de las curvas de pérdida de masa obtenidas por TGA para los catalizadores funcionalizados con 10 y 15 %S/Si. El pico alrededor de 80 °C corresponde al agua adsorbida y al etanol residual que podría haber quedado después del proceso de extracción o secado de las muestras. El pico alrededor de 350 °C se atribuye a la presencia de grupos mercaptanos (-SH), lo que

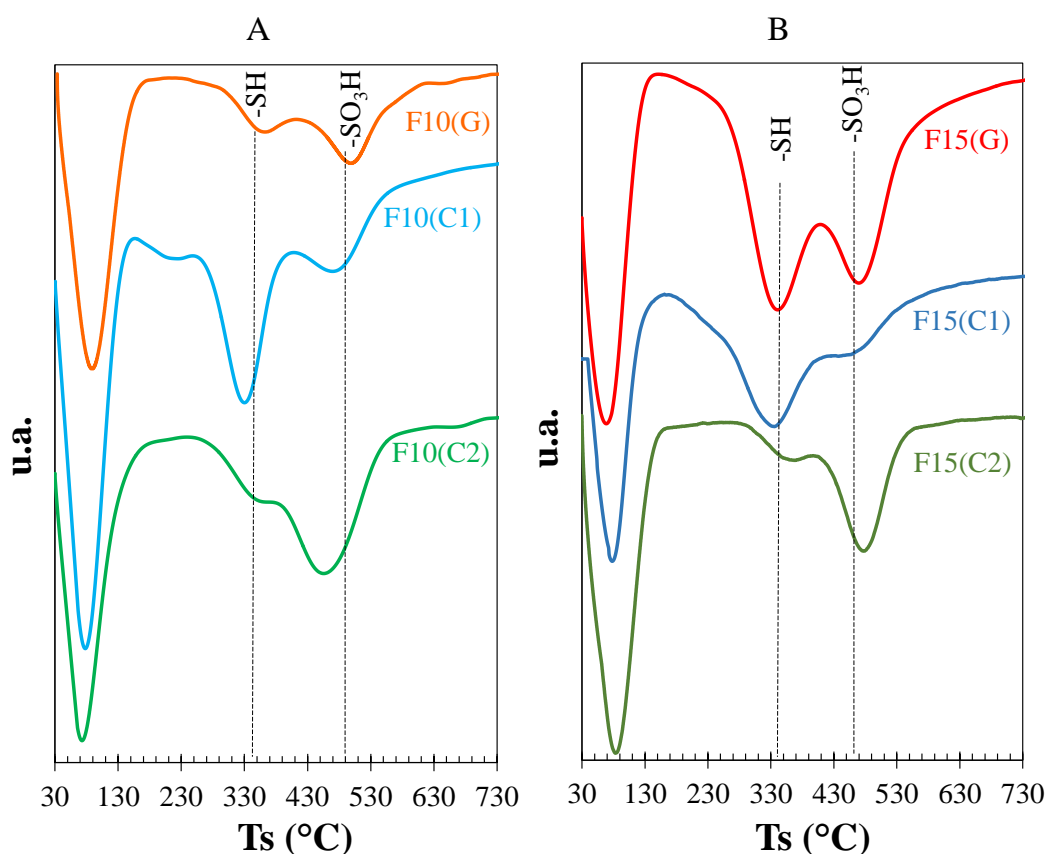


Figura 4.7. Derivadas del termograma de las muestras sintetizadas con (A) 10 %S/Si y (B) 15 %S/Si para los tres métodos de síntesis.

indica que parte del precursor permaneció sin oxidar. Finalmente, el tercer pico a 450 °C - 500 °C se debe a la descomposición de grupos sulfónicos (-SO₃H).

Tabla 4.4. Cuantificaciones de las caracterizaciones de FRX, TGA-DTG y XPS de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	FRX		TGA-DTG			XPS
	%mol S/Si	%p/p -SH	%p/p -SO ₃ H	%mol -SO ₃ H/Si	%mol S/Si	Relación atómica -SO ₃ H/-SH
F10(G)	4,58	3,23	5,50	2,67	5,25	2,29
F15(G)	7,40	5,01	7,41	3,61	7,62	-
F10(C1)	8,77	7,27	4,44	2,15	7,96	2,76
F15(C1)	14,93	9,55	5,60	2,73	10,37	-
F10(C2)	8,67	2,70	9,74	4,75	6,91	4,26
F15(C2)	10,91	3,15	11,50	5,61	8,13	-

En la Tabla 4.4 se presentan las cuantificaciones realizadas a partir de los picos de las curvas DTG para las seis muestras estudiadas. Se expresa el porcentaje másico de grupos no oxidados (tiol), (%p/p -SH), y el de grupos oxidados (%p/p -SO₃H). Además, se reporta la relación molar de grupos sulfónicos respecto al silicio (%mol -SO₃H/Si) utilizando sólo el contenido de grupo sulfónico calculado, mientras que la relación molar S/Si (%mol S/Si) representa la relación molar total de azufre (suma de los grupos -SH y -SO₃H) con respecto al silicio. Comparando los tres métodos de síntesis, se observó que los catalizadores preparados por el método C2 (F10(C2) y F15(C2)) presentaron los mayores valores de %mol SO₃H (9,74 % y 11,50 %, respectivamente) y, al mismo tiempo, los menores valores de contenido de grupos -SH (2,70 % y 3,15 %), indicando una mayor eficiencia en la oxidación de grupos tiol. Adicionalmente, se observa que el %SO₃H/Si reportó los mayores valores de grupos sulfónicos oxidados con respecto al silicio en las muestras C2. Este resultado se atribuye a las severas condiciones de oxidación empleadas en este método (100 °C en autoclave, ya que el agente oxidante se agregó junto con el precursor de azufre), representando una diferencia significativa con respecto a los catalizadores obtenidos por los métodos C1 y G, en los cuales la oxidación se realizó a temperatura ambiente y después de la síntesis del material mesoporoso. Las muestras obtenidas por el método de grafting (G)

presentaron un menor grado de oxidación: F10(G) obtuvo 2,67 %mol SO₃H/Si y un contenido considerable de –SH (3,23 %). Por otro lado, las muestras sintetizadas por condensación C1 presentaron valores intermedios respecto a los otros dos métodos: F10(C1) con 2,15 %mol SO₃H/Si y F15(C1) con 2,73 %. Aunque la muestra F15(C1) presentó un mayor contenido molar %S/Si que la F15(C2) tanto por TGA-DTG como por FRX, esto no condujo a un mayor grado de oxidación. De hecho, la F15(C2) mostró un mayor contenido de grupos sulfónicos (%p/p –SO₃H) y una menor proporción de grupos tiol (%p/p –SH), lo que indicó una oxidación más eficiente. Esto sugiere que, si bien el método C1 permitió una mayor incorporación total de azufre, una fracción considerable permaneció sin oxidar, probablemente debido a las condiciones de oxidación más suaves empleadas. En este caso, la oxidación se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando una solución de peróxido de hidrógeno en metanol, bajo mismas condiciones de oxidación aplicadas en el método G. No obstante, aunque los catalizadores sintetizados por el método G presentaron una menor efectividad en la fijación de grupos ácidos, lograron una mayor oxidación a –SO₃H. Esto se atribuye a que, en el método de grafting, los grupos funcionales se anclan preferentemente en la superficie del material y en regiones próximas a la entrada de los poros por lo que, los grupos ácidos fijados presentan mayor accesibilidad para el agente oxidante, favoreciendo una oxidación de los grupos mercaptano más eficiente. En cambio, en el método C1, los grupos funcionales se incorporan durante la formación de la mesoestructura, quedando mayormente distribuidos en el interior de los poros, lo que dificulta la accesibilidad del agente oxidante y limita su oxidación.

A diferencia de los catalizadores sintetizados por estos métodos, en los materiales obtenidos mediante el método C2, la oxidación tuvo lugar en condiciones más severas, ya que ocurrió simultáneamente con la formación de la estructura mesoporosa, a 12 °C, y posteriormente durante el tratamiento hidrotermal a 100 °C, realizado en autoclave. De acuerdo a los resultados, el método C2 favoreció una transformación más efectiva de los grupos –SH en –SO₃H, aun cuando la cantidad total de azufre incorporada fue menor.

4.2.1.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se utilizó la técnica de XPS para estudiar el estado de oxidación de las especies de azufre superficiales. La Figura 4.8 muestra la región S2p de las muestras funcionalizadas con 10 %S/Si utilizando los tres métodos de síntesis. Cabe destacar que el análisis XPS no se realizó en las muestras con 15 %S/Si debido al mayor contenido de precursor (MPTMS) que, bajo las condiciones empleadas, podría liberar subproductos que comprometan la integridad del equipo utilizado. Los catalizadores presentan dos picos, correspondientes a la señal S2p de los grupos sulfónicos (energía de enlace alrededor de 168 eV) y al S2p de los grupos tiol (E.E. alrededor de 164 eV). Debido a la presencia de éste último, los resultados de XPS confirman que ninguno de los tres métodos de síntesis permitió la oxidación completa de grupos tiol a sulfónicos, en las muestras con 10 %S/Si nominal.

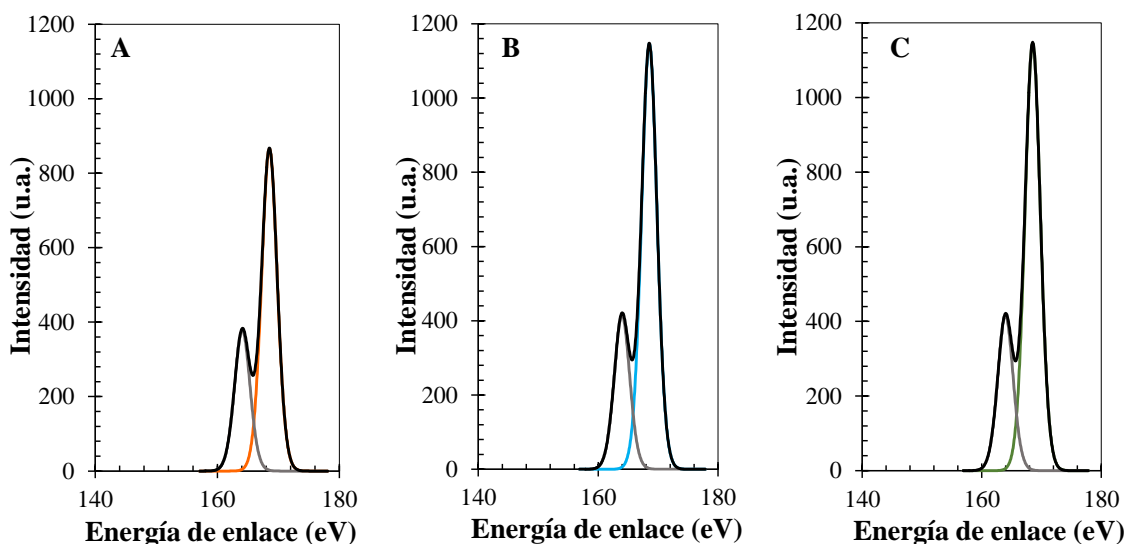
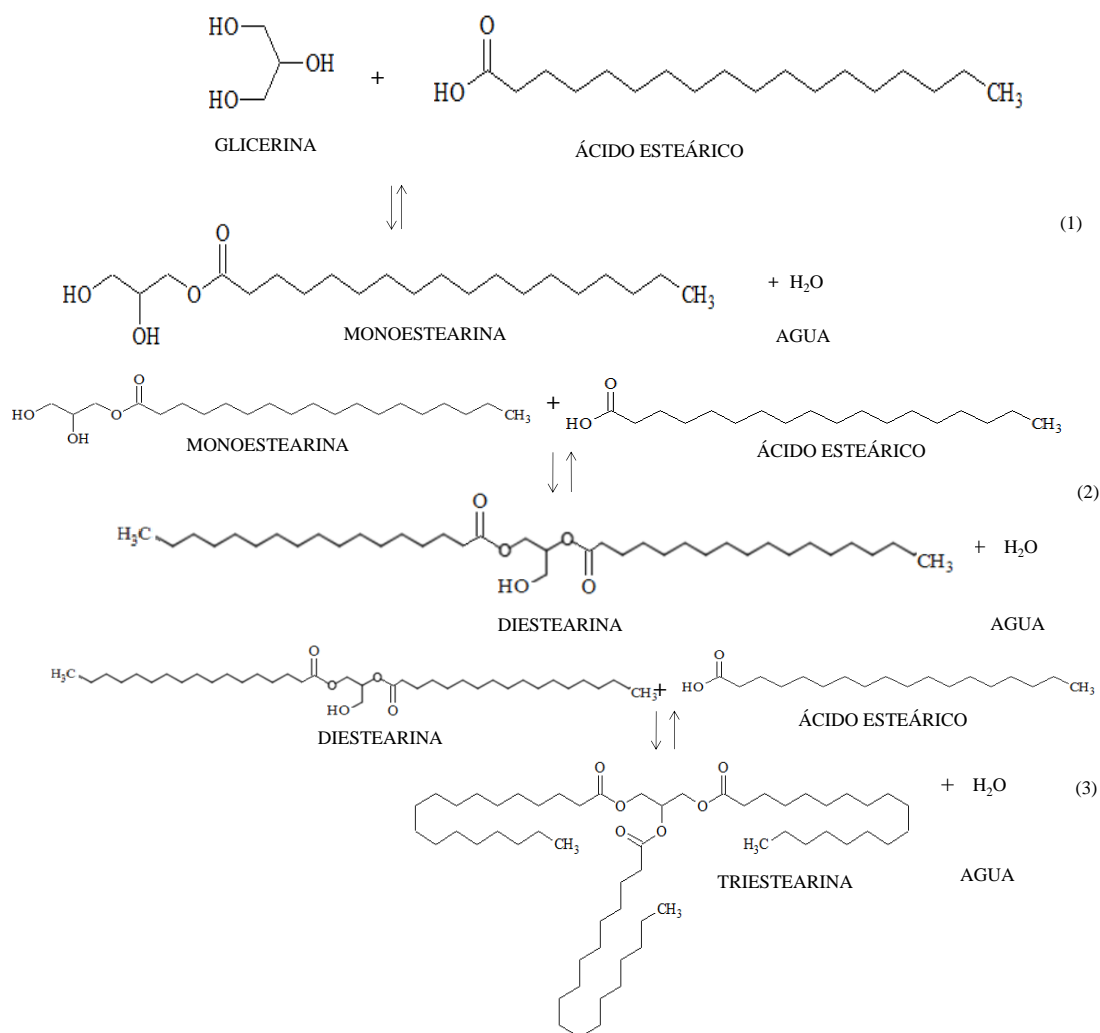


Figura 4.8. Espectros de XPS en la región S 2p. (A) F10(G), (B) F10(C1), (C) F10(C2).

Con los datos proporcionados por la técnica, se cuantificaron las relaciones atómicas $\text{-SO}_3\text{H}/\text{-SH}$ (ver Tabla 4.4), donde la mayor relación se obtuvo con el catalizador F10(C2). Este resultado es consistente con los resultados de TGA, concluyendo que la mayor cantidad de especies oxidadas ($\text{-SO}_3\text{H}$) fue para las muestras sintetizadas mediante el método de co-condensación C2. Este estudio nuevamente resalta que el método C2 fue más efectivo en la oxidación a grupos sulfónicos, en comparación con los métodos C1 y G, donde la oxidación se realizó en etapas posteriores a la incorporación del precursor de azufre. Cabe destacar que, si bien la tendencia es similar, según los resultados de XPS, el predominio de los grupos $\text{-SO}_3\text{H}$

con respecto a los grupos -SH en el catalizador F10(C2), fue mayor en la *superficie* del material. Sin embargo, debe remarcarse que los resultados de termogravimetría corresponden a resultados en el volumen total del material, mientras que XPS analiza la superficie del catalizador.

4.2.2. Actividad catalítica en la glicerólisis de ácido esteárico



Esquema 4.1. Reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico.

La esterificación de glicerina con ácido esteárico es una reacción reversible catalizada por sitios ácidos que produce una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos (ver Esquema 4.1). Los catalizadores sintetizados se utilizaron en esta reacción, enfocándose en estudiar los efectos producidos al variar los métodos de síntesis y la relación molar %S/Si. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando una

relación molar de ácido esteárico/glicerol de 1:1, una concentración de catalizador del 1,4 %p/p respecto al total de reactivos y una temperatura de 160 °C. Se utilizó un vacío constante de 300 mmHg, teniendo en cuenta que con un vacío mayor (760 mmHg), se observó una evaporación significativa tanto del ácido esteárico como de la glicerina en el sistema de reacción. La reacción se llevó a cabo con agitación vigorosa durante 150 min. El comportamiento de los catalizadores se evaluó en base a la conversión calculada con la acidez del ácido esteárico, y la distribución de los productos se estudió mediante cromatografía gaseosa. Las condiciones de operación elegidas en esta sección, se seleccionaron en base a los resultados previos obtenidos con la sílice KIT-6 (Capítulo 4) en la esterificación de glicerina con ácidos grasos.

4.2.2.1. Influencia del método de síntesis: grafting y co-condensación

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos con los catalizadores sintetizados mediante los métodos de grafting y co-condensación en la reacción de glicerólisis del ácido esteárico. El objetivo fue evaluar cómo el método de síntesis influye en las propiedades de los materiales y ellas, en su influencia en el desempeño catalítico.

La Figura 4.9 muestra los resultados de conversión a lo largo del tiempo para los catalizadores sintetizados con 10 %S/Si (Figura 4.9.A) y con 15 %S/Si (Figura 4.9.B). En ambas gráficas se comparan los resultados con los de la reacción autocatalítica. La

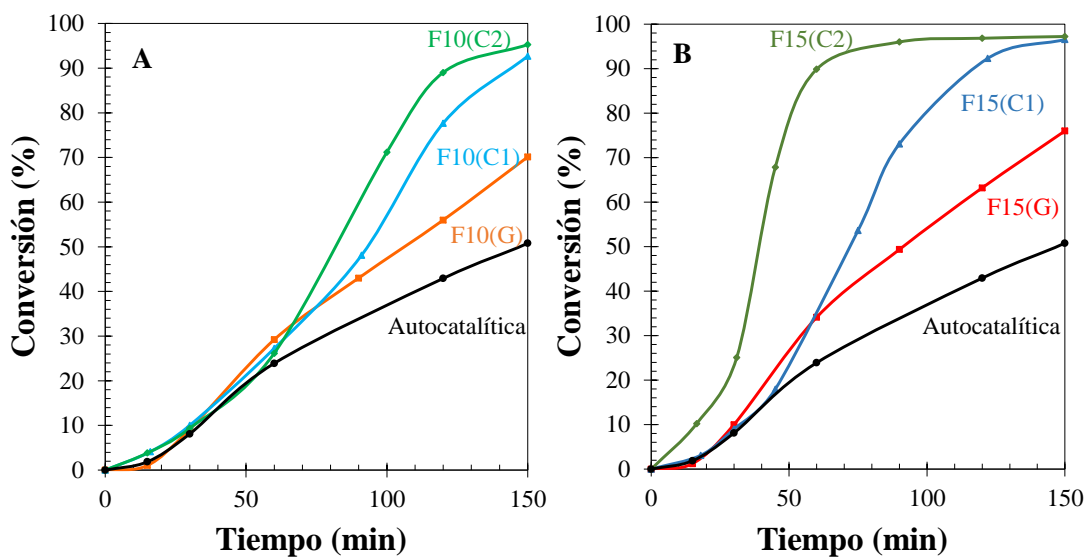


Figura 4.9. Conversión de ácido esteárico en función del tiempo. Catalizadores con (A) 10 %S/Si y (B) con 15 %S/Si.

esterificación de un ácido graso (en este caso, ácido esteárico) con glicerol implica sustituciones acilo nucleófilas, donde el glicerol ataca los grupos carbonilo del ácido graso para producir ésteres de glicerol. Por lo tanto, la glicerolisis de ácidos grasos en ausencia de catalizadores también puede ocurrir debido a la autocatálisis. En este trabajo, se logró una conversión moderada de ácido esteárico (50,8 %) en 150 min, en ausencia de catalizador. Dado que la glicerina actúa como un nucleófilo débil al atacar los grupos carbonilo de los ácidos grasos, se requiere un catalizador ácido para mejorar el desempeño de la conversión y facilitar la transferencia de protones [36, 39]. Tanto en las reacciones autocatalíticas como en las realizadas con muestras funcionalizadas con 10 y 15 %S/Si (Figuras 4.9.A y B), se observó un período de inducción a tiempos de reacción cortos, asociado con la formación de monoglicéridos. Este efecto se debe a que la naturaleza emulsionante de los monoglicéridos reduce la tensión superficial de la mezcla de reacción, aumentando el área interfacial y mejorando la conversión una vez formados los monoglicéridos [26]. Al superar este período de inducción, las reacciones catalizadas superaron la conversión de la reacción autocatalítica, respaldando la idea de que se requiere un catalizador ácido para mejorar el desempeño catalítico general.

Analizando las reacciones en las que se utilizaron los catalizadores con 10 %S/Si (Figura 4.9.A), se puede observar que con el catalizador F10(G) se mantuvo una actividad catalítica moderada hasta el final de la reacción, alcanzando una conversión del 70 % en 150 min. Por otro lado, con los catalizadores F10(C1) y F10(C2) se aceleraron considerablemente las conversiones después de 60 min de reacción.

Tabla 4.5. Resultados de densidad ácida y TOF para los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Densidad ácida* (sitios nm⁻²)	TOF (h⁻¹)
F10(G)	0,80	203
F15(G)	1,00	170
F10(C1)	0,86	173
F15(C1)	1,46	52
F10(C2)	0,78	82
F15(C2)	0,92	204

$$*Densidad\ ácida = \frac{SA}{S_{BET}} \times N_A \text{ en unidades compatibles.}$$

El catalizador F10(C2) mostró la actividad más alta, alcanzando casi el 95 % de conversión a los 150 min, seguido por F10(C1) con una conversión cercana al 90 %. En la Tabla 4.5 se presentan los valores calculados de la densidad de sitios ácidos para cada material. El catalizador F10(C1) mostró una densidad de sitios levemente mayor a F10(C2) (0,86 sitios nm^{-2} y 0,78 sitios nm^{-2} respectivamente), sin embargo, F10(C2) reportó un área superficial significativamente mayor (620 vs. 280 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y el doble de cantidad de SA por gramo de sólido (0,8 vs 0,4 mmol g^{-1}) en comparación con F10(C1), lo que explica su mejor desempeño catalítico.

Además, para evaluar la actividad intrínseca de los catalizadores, se calculó el TOF (Turnover frequency) a 60 min de reacción (ver Tabla 4.5). Este parámetro normaliza la actividad con respecto al número de sitios ácidos presentes. El catalizador F10(G) obtuvo el valor de TOF más alto de la serie de catalizadores 10 %S/Si (pero presentó el menor número de sitios totales, 0,36 mmol g^{-1} medidos por titulación potenciométrica). Este comportamiento podría atribuirse al hecho de que con el método de grafting, los grupos funcionales resultan más accesibles para los reactivos ya que se ubicarían preferentemente en la superficie externa del catalizador o en áreas cercanas a la entrada del poro. Como resultado, las moléculas grandes de reactivo podrían acceder más fácilmente a los sitios activos, sin necesidad de difundir profundamente en las cavidades internas de los poros para alcanzar un sitio ácido. Estos resultados son consistentes con los reportados utilizando los catalizadores soportados en sílice KIT-6, presentados en el capítulo anterior.

El catalizador F10(C1) presentó un TOF superior al de F10(C2) (173 h^{-1} vs. 82 h^{-1}), lo que sugiere una mejor accesibilidad de sus sitios ácidos. Sin embargo, su menor número total de sitios explica la menor conversión obtenida respecto a F10(C2). En cambio, el sólido obtenido por co-condensación (C2), con un mayor contenido de SA total, alcanzó el equilibrio más rápidamente y mostró una actividad catalítica superior. En los catalizadores con una relación S/Si del 15 % (Figura 4.9.B), F15(C2) mostró la mayor actividad catalítica, alcanzando un 90 % de conversión en 60 min y un 97 % en 150 min. En cambio, F15(C1) presentó una menor velocidad de reacción, logrando un 92 % de conversión en 120 min. Aunque este último exhibió la mayor densidad de sitios ácidos (1,46 sitios nm^{-2}), su cantidad de SA total fue inferior a la de F15(C2) (0,75 vs. 1,10 mmol g^{-1}). Esto indica que, pese a tener una mayor concentración de sitios ácidos, el número total de sitios accesibles fue menor, lo que limitó su actividad catalítica.

Por su parte, F15(G) presentó una densidad ácida ligeramente superior a la de F15(C2) (1,00 vs. 0,92 sitios nm^{-2}), pero con un área superficial mucho menor (300 vs. 720 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Por lo tanto, la combinación de alto contenido de sitios ácidos total y gran área superficial en F15(C2) resultó determinante para su mayor desempeño catalítico.

En consecuencia, con la misma proporción de S/Si nominal (10 o 15 %S/Si), el método de síntesis ejerció una influencia determinante en la actividad catalítica, siendo el método de co-condensación C2 el más efectivo para sintetizar materiales con sitios ácidos accesibles para la reacción de glicerólisis. Además, los resultados que se obtuvieron con el catalizador F15(C2) resultan de interés en la esterificación de glicerina con ácido esteárico, ya que representa una mejora con respecto a informes previos de la literatura. Aisha et al. [39], por ejemplo, probaron la glicerólisis con ácido esteárico utilizando solventes eutécticos profundos naturales (NADES) como catalizador y lograron un nivel similar de conversión en 180 min bajo condiciones de reacción mucho más severas (180 °C y 5 % de concentración de catalizador, relación molar de reactivos 1:6). Roosdiana et al. [40] exploraron la esterificación enzimática utilizando lipasa inmovilizada en una matriz de quitosano, obteniendo un rendimiento de solo 41,04 %, en un tiempo de reacción de 24 h, temperatura de 45 °C y una relación molar ácido esteárico:glicerina de 1:2. Mehejabeen Kotwal et al. [38] trabajaron en la esterificación de glicerina con ácido esteárico utilizando un complejo de cianuro bimetalico Fe-Zn (DMC) como catalizador sólido, logrando una conversión de 62,2 % de ácido esteárico a 180 °C y presión atmosférica con 5 % p/p del catalizador y una relación molar ácido esteárico:glicerina de 1:1.

4.2.2.2. Influencia de la variación de la relación molar S/Si: 10 y 15 %S/Si

En esta sección, se analizarán los resultados obtenidos al variar el contenido nominal de S/Si en cada método de funcionalización, en términos de conversión y selectividad a los productos formados. En la Figura 4.10 se presentan las evoluciones de la conversión en función del tiempo obtenidas en las reacciones utilizando los catalizadores sintetizados por los tres métodos. En la Figura 4.11 se agregó un gráfico de barras comparativo de las selectividades para los productos deseados (como la suma de MG+DG+TG) y de los productos no deseados (secundarios). Las selectividades reportadas se calcularon a una conversión del 70 % en todos los casos.

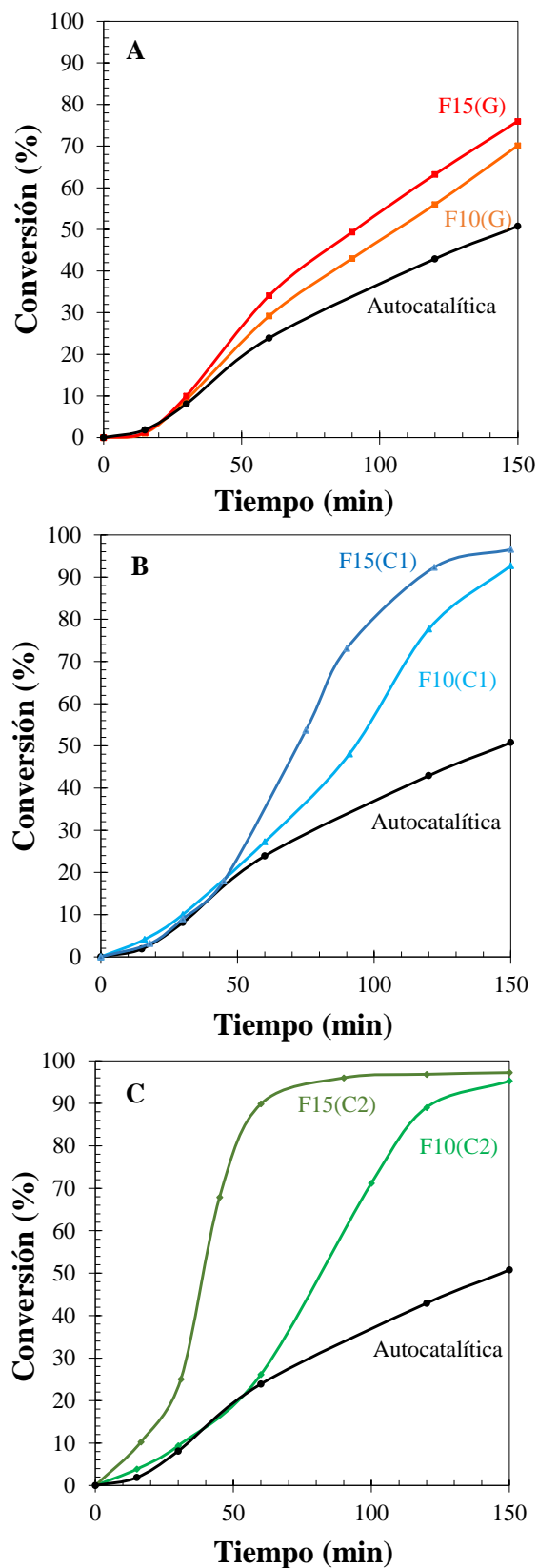


Figura 4.10. Conversión de ácido esteárico en función del tiempo. Catalizadores funcionalizados mediante (A) grafting (G), (B) co-condensación 1 (C1) y (C) co-condensación 2 (C2).

En la Figura 4.10, se observa que un mayor contenido molar nominal de S/Si incrementó la conversión de ácido esteárico, independientemente del método de síntesis. Para las muestras sintetizadas mediante el método de grafting (G) (Figura 4.10.A), transcurrido el tiempo de inducción, se observó una diferencia casi constante en la conversión a lo largo del tiempo, de aproximadamente el 10 %, comparando F15(G) y F10(G). Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en la selectividad a los productos deseados obtenidos se utilizaron estos dos catalizadores (Figura 4.11).

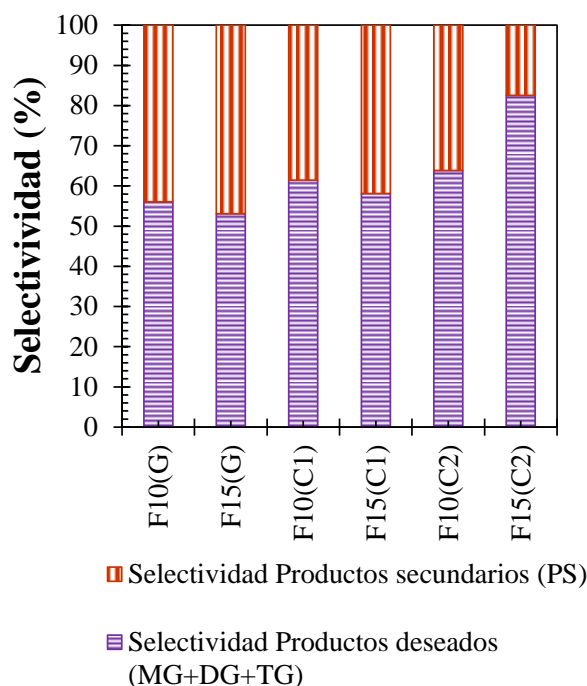


Figura 4.11. Selectividad a productos deseados (MG+DG+TG) y a productos secundarios con los diferentes catalizadores.

Aunque el catalizador F10(G) obtuvo una cantidad y densidad de sitios ácidos menor que F15(G) (Tablas 4.3 y 4.5), ambos alcanzaron conversiones similares en 150 min, de 70 % y 76 % respectivamente, con una selectividad comparable hacia MG + DG + TG (56 % para F10(G) y 53 % para F15(G)). Cabe destacar que, aun cuando el contenido molar real de S/Si (Tabla 4.4) en F15(G) fue superior (7,40 % frente a 4,58 % en F10(G)), el incremento en la conversión no fue de la misma proporción. Este análisis sugiere que, para este método de síntesis, aumentar la concentración del %S/Si, no mejoró significativamente la selectividad y solamente produce una mejora marginal en la conversión.

En el estudio de catalizadores funcionalizados mediante C1 (Figura 4.10.B), después del período de inducción, F10(C1) alcanzó una conversión de 48 % a los 90 min, mientras que F15(C1) alcanzó 73 % en las mismas condiciones y aumentó aún más a 96,5 % en 120 min. Este comportamiento se puede atribuir al mayor número de sitios ácidos totales presentes en F15(C1) y al incremento del contenido real de S/Si al pasar 8,77 %S/Si en la muestra F10(C1) a 14,93 %S/Si en F15(C1), lo que explica el aumento en la actividad observada entre ambas muestras. Sin embargo, esto no se tradujo en una mayor selectividad hacia los productos deseados: la selectividad a MG + DG + TG obtenida con F15(C1) fue de 58 %, similar a la obtenida con F10(C1) (61 %), ambas medidas a una conversión del 70 %.

Para los catalizadores sintetizados por el método C2 (Figura 4.10.C), tanto F10(C2) como F15(C2) alcanzaron conversiones cercanas al 100 % en 150 min. Sin embargo, el catalizador con el mayor contenido nominal de %S/Si logró alcanzar el equilibrio en un menor tiempo: en 60 min logró una conversión del 90 %, mientras que F10(C2) requirió una hora adicional para alcanzar el mismo nivel de conversión. Además, F15(C2) presentó la mayor selectividad hacia los productos deseados con 82 % (MG+DG+TG) frente a 64 % obtenido con el F10(C2) (para la misma conversión, del 70 %). En este caso, si bien el contenido real de S/Si medido por FRX, aumentó de 8,67 % en F10(C2) a 10,91 % en F15(C2), la diferencia no fue tan pronunciada como en los catalizadores sintetizados por C1. No obstante, el incremento en conversión de ácido esteárico y selectividad fue significativo. Esto sugiere que la actividad catalítica no depende sólo de la cantidad de azufre incorporado, sino también mejora con la eficiencia en la oxidación a grupos $-SO_3H$. De hecho, la muestra F15(C2) reportó el mayor contenido de grupos sulfónicos incorporados y oxidados, según los resultados de TGA-DTG (Tabla 4.4), lo que explica la mayor conversión y selectividad obtenida.

Finalmente, al comparar los seis catalizadores sintetizados y considerando una conversión de aproximadamente el 70 %, se concluyó que F15(C2) alcanzó esta conversión en un tiempo significativamente menor (45 min), y logró una selectividad a productos deseados del 82 %, lo que demuestra su mayor rendimiento catalítico.

4.2.2.3. Reutilización de catalizadores en la esterificación de glicerina con ácidos grasos de biodiesel de soja

Si bien el ácido esteárico se utilizó como compuesto modelo para la evaluación preliminar en la glicerólisis, los experimentos de reutilización se llevaron a cabo con ácidos grasos derivados del biodiesel de soja, ya que representan una materia prima de relevancia industrial y además, se evitan las dificultades experimentales asociadas al bajo punto de fusión del ácido esteárico, que complican fundamentalmente las etapas de recuperación y lavado del catalizador, luego de cada ciclo de reacción. Se seleccionó el catalizador F15(C2) para las pruebas de reutilización porque, considerando una posible aplicación a gran escala, el método de síntesis de C2 (co-condensación en un solo paso) es el más sencillo de implementar entre los ensayados. Además, con esta muestra se obtuvo la mayor conversión y selectividad hacia los productos de interés, en la reacción con ácido esteárico.

La reutilización del catalizador F15(C2) se estudió durante tres ciclos consecutivos. Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones de esterificación estándar (1,4 % p/p de catalizador, 160 °C, 1800 rpm durante 150 min). Al final de cada ciclo, el catalizador se separó y recuperó como se describe en la Sección 2.6 del Capítulo 2 y se reutilizó en el siguiente ciclo bajo las mismas condiciones de operación.

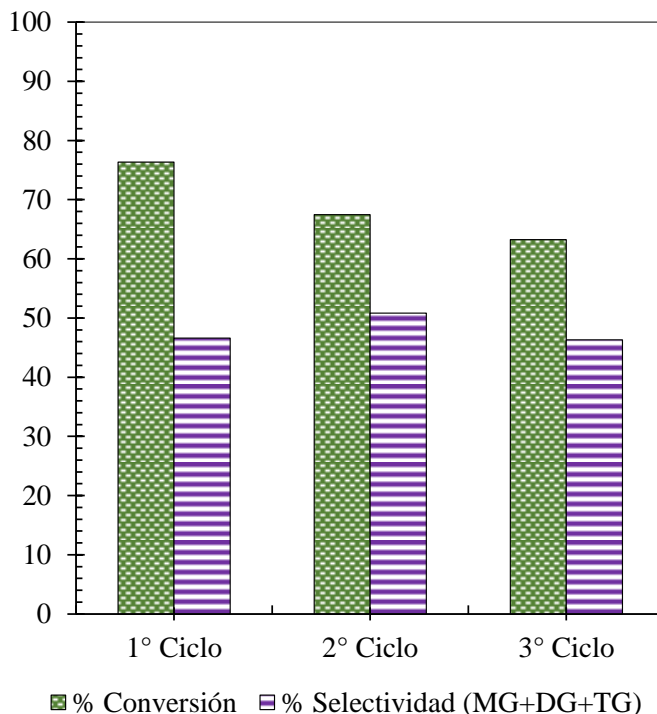


Figura 4.12. Estudio de reutilización del catalizador F15(C2). Conversión y selectividad a (MG+DG+TG) obtenida al finalizar cada ciclo de reacción (150 min).

La Figura 4.12 resume los resultados de conversión y selectividad a MG+DG+TG obtenidos al final de cada ciclo de reacción (150 min). En el primer ciclo, se logró una conversión de ácidos grasos del 76 %, con una selectividad del 62 % a MG+DG+TG. Sin embargo, el catalizador mostró una pérdida progresiva de actividad, alcanzando una conversión del 67 % en el segundo ciclo y disminuyendo al 63 % en el tercer ciclo. La muestra de catalizador obtenida después del tercer ciclo de reacción se caracterizó por diferentes técnicas y se comparó con la muestra fresca:

- La titulación potenciométrica mostró una reducción en la concentración de sitios ácidos activos a lo largo de los ciclos. El catalizador fresco, utilizado en el primer ciclo, presentó una cantidad de SA inicial de $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$, que disminuyó a $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$ al final del primer ciclo, y posteriormente a $0,65 \text{ mmol g}^{-1}$ después del tercer ciclo. Esto representa una reducción total del 41 % en la cantidad de SA activos.
- El área superficial específica después de tres ciclos de reutilización disminuyó considerablemente ($190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en comparación con la muestra fresca ($720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), y el volumen total de poros también disminuyó a más de la mitad (de $0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Esta reducción significativa en el área BET indicaría la presencia de una gran cantidad de moléculas de reactivo y/o producto adsorbidas. Sin embargo, aunque el área específica disminuyó significativamente, la actividad no cayó proporcionalmente.
- Luego, los resultados de fluorescencia de rayos X (FRX) confirmaron la preservación del contenido de azufre en el catalizador usado: de 10,91 %S/Si contenido en la muestra fresca a 9,4 %S/Si en la muestra usada, por lo que se descarta que la pérdida de actividad se deba al leaching de los grupos funcionales azufrados. Por lo tanto, la desactivación podría deberse al ensuciamiento del catalizador, causado por la acumulación de subproductos de alto peso molecular.
- El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) respalda la hipótesis del ensuciamiento del catalizador. En la Figura 4.13, se presentan las imágenes de SEM de la muestra fresca y del catalizador usado al finalizar el tercer ciclo de reacción. Si bien la morfología general parece mantenerse, es decir que no se

evidencia ninguna alteración de la estructura externa, se observaron diferentes características superficiales. En la imagen del catalizador fresco (Figura 4.13.A), las partículas presentan una textura bien definida y homogénea, con una superficie rugosa uniformemente distribuida. Por el contrario, la imagen del catalizador usado (Figura 4.13.B) muestra áreas más oscuras, como capas más densas y áreas compactas, posiblemente debido a la acumulación de subproductos de alto peso molecular.

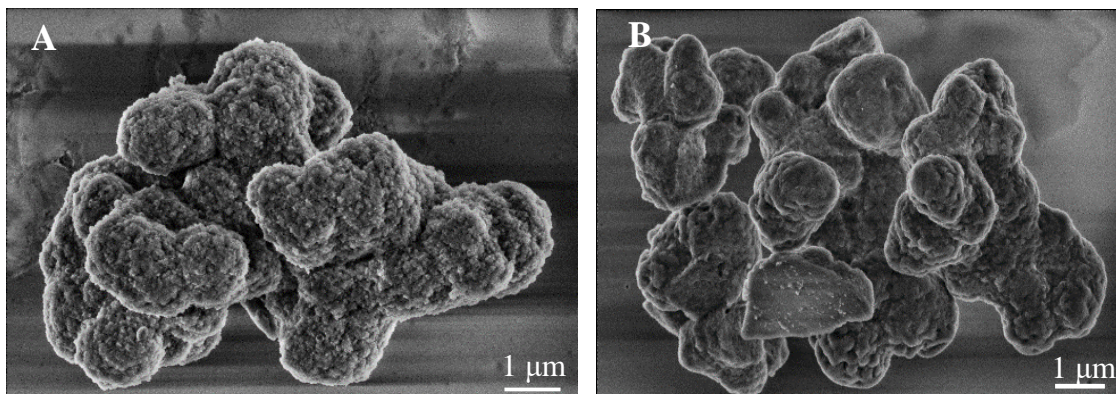


Figura 4.13. (A) Imágenes SEM del catalizador F15(C2) fresco y (B) usado por tres ciclos.

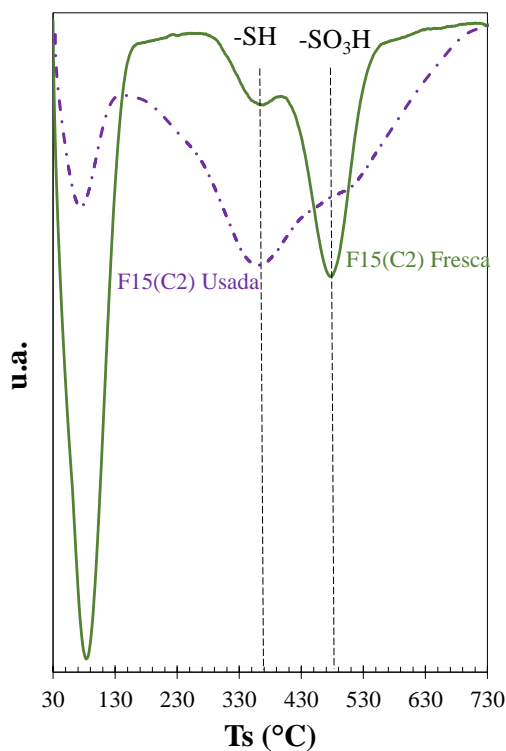


Figura 4.14. Perfiles de DTG de la muestra F15(C2) fresca y usada en tres ciclos de reacción.

- Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA/DTG) (Figura 4.14) muestran los perfiles derivados del termograma de ambas muestras. Comparando el catalizador fresco y usado, se revela un marcado aumento de compuestos residuales tras el tercer ciclo de reutilización, evidenciado por un pico amplio en el mismo rango de temperatura donde aparecen las descomposiciones de los grupos $-SH$ ($350\text{ }^{\circ}C$) y $-SO_3H$ ($450\text{ }^{\circ}C$) del catalizador fresco. Esto respalda la hipótesis del ensuciamiento del catalizador, ya que probablemente el pico amplio estaría asociado con depósitos de subproductos que estaban ausentes en el material fresco. Por lo tanto, estos resultados confirman que la desactivación del catalizador se debe principalmente al ensuciamiento por acumulación de subproductos de alto peso molecular más que a la lixiviación de sitios ácidos activos.

4.3. Conclusión

Los materiales mesoporosos FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos se sintetizaron mediante tres métodos diferentes: grafting y co-condensación (C1 y C2), con 10 y 15 %S/Si. El análisis estructural mostró que los catalizadores sintetizados por grafting conservaron la mesoestructura tridimensional, pero resultaron en una menor incorporación de grupos $-SH$ y oxidación a grupos $-SO_3H$, mientras que los métodos de co-condensación mejoraron la fijación del azufre a expensas de perder parcialmente el orden estructural. Los catalizadores sintetizados por co-condensación 2 (C2) mostraron una mayor fijación del azufre, con relaciones molares S/Si cercanas a los valores nominales. En particular, F15(C2) presentó el contenido de SA más alto, con una mayor densidad de sitios Brønsted, confirmada por titulación potenciométrica y FTIR con adsorción de piridina.

En la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico, todos los catalizadores fueron activos en las condiciones ensayadas, aunque con marcadas diferencias en conversión y selectividad, según el método de síntesis. El F15(C2) mostró el mejor desempeño catalítico, alcanzando conversión cercana al 100 % en 150 min con una selectividad del 82 % a productos deseados (MG+DG+TG) cuando había convertido el 70 % de ácido esteárico. Finalmente, su reutilización se confirmó en ciclos

de esterificación con ácidos grasos derivados del biodiesel, manteniendo una actividad y selectividad significativas durante tres ciclos consecutivos.

En conclusión, los resultados obtenidos demuestran que el método de co-condensación C2, con un 15 %S/Si, ofrece una estrategia eficaz para obtener catalizadores a partir de la sílice tridimensional FDU-12, con alta cantidad de sitios ácidos, estables y selectivos, demostrando su potencial para aplicaciones prácticas e industriales.

4.4. Referencias

- [1] J. Fan, C. Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B. Z. Tian, L. M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D. Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 27 (2003) 3146-3150.
- [2] S. Savic, K. Vojisavljevic, M. Počuča-Nešić, K. Zivojevic, M. Mladenovic, N. Knezevic, *Metall. Mater. Eng.* 24(4) (2018) 225-241.
- [3] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 24 (1998) 6024–6036.
- [4] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J Shin, R. Ryoo, *Nature* 408 (2000) 449-453.
- [5] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nat. Mater.* 2 (2003) 801-805.
- [6] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* 42, 27 (2003) 2136–2137.
- [7] J. Fan, C. Z. Yu, J. Lei, Q. Zhang, T. C. Li, B. Tu, W. Z. Zhou, D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10794- 10795.
- [6] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D. S. Su, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25908-25915.
- [8] L. Cao, T. Man, M. Kruk, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1144-1153.
- [9] L. Huang, X. Yan, M. Kruk, *Langmuir* 26 (2010) 14871-14878.
- [10] T. W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki, *J. Phys. Chem. B* 108, 31 (2004) 11480- 11489.
- [11] M. Kruk, C. M. Hui, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5 (2008) 1528–1529.
- [12] M. Davis, *Nature* 417 (2002) 813–821.
- [13] J. Fan, C. Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B. Z. Tian, L. M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D. Y. Zhao, *Chem. Int. Ed.* 42, 27 (2003) 3146-3150.

- [14] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013. Boschstr.
- [15] L. Huang, M. Kruk, *Chem. Mater.* 27, 3 (2015) 679–689.
- [16] S. Meoto, N. Kent, M. M. Nigra b, M. O. Coppens, *Microporous Mesoporous Mater.* 249 (2017) 61-66.
- [17] Q. Wu, Y. Li, Z. Hou, J. Xin, Q. Meng, L.Han, C. Xiao, D. Hu, A. Duan, D. Xu, *Fuel Process. Technol.* 172 (2018) 55-64.
- [18] D. Carmona, F. Balas, J. Santamaría, *Mater. Res. Bull.* 59 (2014) 311-322.
- [19] T. Yu, H. Zhang, X. Yan, Z. Chen, X. Zou, P. Oleynikov, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 110, 43 (2006) 21467–21472.
- [20] S.B. Hartono, S.Z. Qiao, J. Liu, K. Jack, B.P. Ladewig, Z. Hao, G.Q.M. Lu, J. *Phys. Chem.* 114, 18 (2010) 8353–8362.
- [21] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448–2459.
- [22] P. Sriratchachawan, S. Eaimsumang, S. Meejoo Smith, S. Boonyuen, C. Ngamcharussrivichai, A. Luengnaruemitchai, *Heliyon* 10 (2024) e41044.
- [23] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, G. Mendow, G.L. Pestana, N.S. Veizaga, J.M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 343 (2022) 112145.
- [24] M.L. Testa, V. La Parola, *Catalysts* 11 (2021) 1143.
- [25] A. Wawrzynczak, S. Jarmolinska, I. Nowak, *Catal. Today* 397–399 (2022) 526–539.
- [26] L. Vergara, M.A. Maquirriain, M.L. Pisarello, C.A. Querini, G. Mendow, B. S. Sánchez, *Microporous Mesoporous Mater.* 381 (2025) 113318.
- [27] T.T.V. Tran, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, *Fuel* 236 (2019) 1156–1163.
- [28] N. Baingam, L. Y. Wang, S. Y. Chen, F. Hardhana, C. K. Chang, H. Tateno, T. Mochizuki, C. M. Yang, A. Luengnaruemitchai, *ChemCatChem.* (2025) e00808.
- [29] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1403-1419.
- [30] A. Vinu, K.Z. Hossain, K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 347-371.
- [31] A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessière, *Chem. Mater.* 14, 6 (2002) 2757-2766.
- [32] A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.* 15, 11 (2003) 2161-2173.
- [33] M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* 11, 11 (1999) 3285-3295.

- [34] K. Mamtani, K. Shahbaz, M.M. Farid, *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 137 (2021), 110501.
- [35] N.R. Rarokar, S. Menghani, D. Kerzare, P.B. Khedekar, *J. Exp. Food Chem.* 3, 3 (2017).
- [36] S.T. Williamson, K. Shahbaz, F.S. Mjalli, I.M. AlNashef, M.M. Farid, *Renew. Energy* 114 (2017) 480–488.
- [37] I. Rosdiani, S. Atun, *Journal Penelitian Saintek.* 20 (2015) 61–66.
- [38] M. Kotwal, S.S. Deshpande, D. Srinivas, *Catalysis Communications* 12, 14 (2011) 1302-1306.
- [39] F. Aisha, I. Zahrina, Sunarno, *Mater. Today Proc.* 87, 2 (2023) 303-310.
- [40] A. Roosdiana, C. Mahdi, Sutrisno, Z. F. Rahma, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1665 (2020) 012021.
- [41] D. Villarroel-Rocha, J. Villarroel-Rocha, S. Amaya-Roncancio, C. Garcia-Carvajal, D.A. Barrera, J. Arroyo-Gomez, D.A. Torres-Ceron, E. Restrepo-Parra, K. Sapag, *ACS Omega* 9 (2024) 21930–21938.
- [42] H. Chaudhuri, S. Dash, A. Sarkar *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 11 (2017) 2943–2957.
- [43] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219-229.
- [44] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 397 (2025) 113747.
- [45] L. Vergara, H.P. Decolatti, G. Mendow, B.S. Sánchez, *Microporous Mesoporous Mater.* 401 (2026) 113957.
- [46] E.P. Parry, *J. Catal.* 2, 5 (1963) 371-379.
- [47] J. Lercher, A. Jentys, Chapter 13 - Infrared and Raman spectroscopy for characterizing zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168 (2007) 435-476.
- [48] M. Castellà-Ventura, Y. Akacem, E. Kassab, *J. Phys. Chem C.* 112 (2008) 19045–19054.
- [49] G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191–206.
- [50] C.A. Emeis, *Journal of Catal.* 141 (1993) 347-354.
- [51] S. Liu, J. Chen, Y. Peng, F. Hu, K. Li, H. Song, X. Li, Y. Zhang, J. Li, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 191–197.
- [52] S. Soltani, N. Khanian, U. Rashid, T. S. Y. Choong, *s, RSC Adv.* 10 (2020) 16431-16456.

Capítulo 5

Catalizadores soportados en Nanotubos de sílice y SBA-15 large pore



Resumen

En este capítulo se presentará el estudio de materiales novedosos de sílice mesoporosa, específicamente nanotubos de sílice y SBA-15 large pore. Se describirán sus principales características estructurales y texturales, y se analizarán los diferentes métodos de síntesis y sus modificaciones. Se discutirá cómo la incorporación de grupos sulfónicos modificaron las propiedades texturales, ácidas y morfológicas de los

materiales y, finalmente, se evaluará el comportamiento de éstas sílices en la esterificación de glicerina con ácido esteárico.

5.1. Introducción

A partir de las condiciones de síntesis de la sílice FDU-12 y, mediante variaciones relativamente simples en parámetros como la temperatura de síntesis o del tratamiento hidrotérmal, la velocidad de agitación, la relación molar de los reactivos, la adición de agentes de hinchamiento o el empleo de diferentes disolventes, es posible ajustar simultáneamente el tamaño de poro, el ordenamiento de los canales y la morfología final de los sólidos mesoporosos preparados bajo condiciones ácidas. Con la modificación de algunas de las condiciones de síntesis, se han desarrollado estructuras alternativas como *nanoesferas de sílice*, *nanotubos de sílice*, *SBA-15 de gran tamaño de poro (SBA-15 large pore)* y *FDU-12 con poros ultra grandes*. Todos estos materiales, si bien comparten precursores, presentan diferencias estructurales significativas [1].

Existe un creciente interés en el estudio de los nanotubos de sílice (NTS) ya que constituyen materiales de morfología tubular con paredes delgadas de estructura hueca con posibles aplicaciones en catálisis, adsorción, sensores y electrónica [2-8]. Aunque se han descrito nanotubos de diversos materiales inorgánicos, como los nanotubos metálicos [9,10], nanotubos de sílice [2, 11-14] y los nanotubos de carbono [14-17], la formación controlada de una nanoestructura tubular con diversas composiciones químicas continúa siendo una tarea compleja en la síntesis de nanomateriales [18]. Varios autores informaron sobre la síntesis de nanotubos mediante el método soft-template [19-22] ofreciendo una atractiva vía para la obtención de estos materiales [23-26]. Huang et al. lograron sintetizar NTS utilizando fibras de crecimiento dinámico de aminoácidos anfifílicos como plantilla [22]. Adachi informó sobre la síntesis nanotubular utilizando clorhidrato de laurilamina [27]. Hartgerink y Yuwono los obtuvieron con dimensiones ajustables mediante la condensación de TEOS en plantillas de nanofibras peptídicas-anfifílicas [28]. Ding et al. y Yu et al. sintetizaron nanotubos mediante el autoensamblaje de surfactante y silicatos inorgánicos [29,30]. Todos los estudios anteriores se centraron en la síntesis de nanotubos de sílice y, en general, se necesitaron plantillas o ácidos muy específicos. Por lo que, se ha evidenciado que la utilización de surfactantes de copolímeros en bloque (comúnmente Pluronic), con

micelas individuales también pueden moldear partículas discretas con mesoporos individuales, ya sean esféricos [2, 31-33] o cilíndricos [2, 18, 30], facilitando la formación de nanoesferas huecas y nanotubos [34]. En condiciones apropiadas, una plantilla surfactante común basada en PEO, Pluronic P123 (EO20PO70EO20), resultó adecuada para la síntesis de nanotubos de sílice [18,3 3, 35], pero estos presentaban alta curvatura, agregación y agrupamiento [36]. Otro surfactante común es el Pluronic F127 (EO106PO70EO106), con bloques largos de PEO, que generalmente forma micelas esféricas [37] y puede ser aceptado como molde micelar para nanotubos al combinarlo con un agente de hinchamiento adecuado. Sin embargo, la tendencia de Pluronic F127 a moldear nanoesferas es significativa, y puede provocar la contaminación de los nanotubos con las nanoesferas [2]. En particular, se demostró que el aumento de la longitud de la cadena del surfactante o la adición de un expansor micelar (agente de hinchamiento) son eficaces para el control del tamaño de poro en sílices con matrices hexagonales bidimensionales (2-D) de poros cilíndricos. El uso de expansores micelares es particularmente conveniente, ya que, idealmente, se puede aumentar de manera continua el diámetro de poro incrementando la cantidad de agente de hinchamiento utilizado [33].

En este trabajo, se identificó un par tensioactivo/agente de hinchamiento adecuado para sintetizar sílices mesoporosas de poros grandes bien definidos. Estos son: un surfactante de copolímero en bloque (Pluronic F127, EO 106 PO 70 EO 106) y un agente de hinchamiento (tolueno) que se solubiliza fuertemente en micelas de la familia de tensioactivos PEO-PPO-PEO. Tal combinación proporciona plantillas micelares para mesoporos tanto esféricos como cilíndricos. En condiciones de baja temperatura (11–12 °C), se produce nanotubos de sílice y SBA-15 de poro grande (SBA-15 LP) de estructura hexagonal bidimensional con mesoporos cilíndricos [2].

Los nanotubos de sílice se sintetizaron empleando Pluronic F127 como surfactante copolimérico, fuente de silicio de tetraetilortosilicato (TEOS) y tolueno utilizado como expansor de micelas, obteniéndose una estructura unidimensional de canales huecos, con tamaños controlables según las condiciones de síntesis.

La sílice SBA-15 large pore sintetizada en este trabajo se obtuvo a partir de modificaciones en las condiciones de síntesis utilizadas para nanotubos de sílice. La SBA-15 convencional, que usualmente se prepara usando el surfactante Pluronic P123 y TEOS como fuente de sílice, tiene canales hexagonales ordenados, con un tamaño medio de 5 a 10 nm. En cambio, la SBA-15 LP utiliza Pluronic F127, temperaturas de

síntesis más bajas y tolueno como aditivo orgánico, y el tratamiento hidrotermal es más prolongado que el de la sílice SBA-15 convencional. Esto permite formar mesoporos cilíndricos más grandes, de entre 15 y 30 nm, pero manteniendo el ordenamiento típico de la SBA-15 [2, 38, 39]. Las características mencionadas hacen especialmente atractiva a la sílice para reacciones que involucran moléculas voluminosas, donde un mayor diámetro de poro mejora la accesibilidad hacia los sitios catalíticos.

El objetivo de este capítulo fue estudiar nanotubos de sílice y sílice SBA-15 large pore, siguiendo la misma estrategia planteada en los capítulos anteriores: introducir sitios ácidos Brønsted en la estructura mesoporosa mediante la incorporación de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ y conservar la estructura de referencia de las sílices sin funcionalizar. En los nanotubos de sílice, se considera como hipótesis que la incorporación de los grupos funcionales sea principalmente en la superficie externa de los nanotubos y no en el interior de los poros, ya que esto favorecería la accesibilidad de los reactivos.

Cabe destacar que no se encontraron reportes de éstos materiales tal como se sintetizaron en este trabajo, es decir, modificados con grupos sulfónicos. De esta manera, se evaluará el efecto de la incorporación de los grupos funcionales sobre las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los materiales.

5.2. Resultados

5.2.1. Nanotubos de sílice

Se sintetizaron nanotubos de sílice (NTS) sin grupos funcionales, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.1.3 del Capítulo 2. También se funcionalizó mediante los tres métodos de síntesis: grafting y co-condensación 1 y 2, incorporando relaciones molares de 10 y 15 %S/Si (metodología detallada en la Sección 2.2 del Capítulo 2).

Particularmente, en la síntesis de NTS funcionalizado mediante el método C2, donde el TEOS, el tolueno (utilizado como agente expansor de micelas), el precursor de azufre para funcionalizar (MPTMS) y el peróxido de hidrógeno para oxidar, se adicionaron simultáneamente, no se observó la formación de gel al finalizar la etapa hidrotermal. Este resultado podría atribuirse a que la incorporación conjunta de los precursores en las condiciones típicas de síntesis de NTS (11 °C, agitación suave),

alteraron el proceso normal de condensación de la sílice, desestabilizando el sistema surfactante-sílice, e interfiriendo en la formación del orden mesoporoso [40-12]. La síntesis se intentó con ambas relaciones molares S/Si por duplicado y, en todos los casos, se obtuvo el mismo efecto. En función de estos resultados experimentales, la funcionalización de los nanotubos de sílice, solo fue posible con los métodos de grafting y co-condensación 1.

5.2.1.1. Estudio de las condiciones de síntesis

Dado que los nanotubos de sílice (NTS) representan una clase de materiales mesoporosos novedosos y poco explorados en la literatura, especialmente en lo que respecta a su funcionalización con grupos sulfónicos, el primer estudio fue abordar la síntesis de la sílice sin funcionalizar (NTS). Para ello, se siguió el procedimiento reportado en la bibliografía [2]. Esta síntesis presenta la particularidad de que, al finalizar el tratamiento hidrotermal, resulta en un gel en lugar de un precipitado como ocurre en las sílices mesoporosas convencionales (SBA-15, KIT-6, FDU-12, MCM-41, etc.). El gel debe someterse a un secado bajo flujo de aire comprimido hasta reducir su volumen en unas 3-4 veces, seguido de un secado adicional en horno de vacío a 60 °C.

Considerando que el método de secado utilizado en bibliografía es de mucha duración, costoso y que no todas las condiciones experimentales están reportadas, en el presente trabajo se adoptó una estrategia alternativa, en la que el gel obtenido al finalizar el tratamiento hidrotermal, se sometió directamente a secado en estufa de vacío a 60 °C (sin lavado previo), hasta obtener un sólido completamente seco. Las etapas finales de calcinación para eliminar el surfactante, y secado, se mantuvieron de acuerdo con lo descrito en la Sección 2.1.3 del Capítulo 2.

Una vez obtenido el material, se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), lo que permitió observar la morfología general del sólido, y microscopía electrónica de transmisión (TEM), que brindó información más detallada de la estructura interna y porosa del material, con el objetivo de corroborar la formación nanotubular típica de estos materiales.

En las imágenes de SEM (Figuras 5.1.A) se observa la morfología externa del sólido, mostrando estructuras alargadas con forma tubular, propias de los nanotubos de sílice, con paredes mesoporosas delgadas. Se distinguen claramente los poros cilíndricos asociados a nanotubos individuales, lo que confirma la correcta formación de

este tipo de materiales [34], aunque se aprecia que son de mayor tamaño que los nanotubos reportados en [2]. Se sugiere que el tamaño observado en éstas imágenes SEM, está asociado a la presencia de ácido clorhídrico (HCl) durante el tratamiento hidrotérmal en la síntesis de sílices mesoporosas y en la etapa del secado (que se realizó sin lavado previo), ya que una mayor concentración de HCl puede conducir a partículas más grandes y uniformes, debido a que la polimerización de la sílice es más lenta y se da preferentemente sobre las micelas ya formadas. En condiciones menos ácidas, la nucleación descontrolada produce partículas pequeñas y menos uniformes [43, 44]. Se

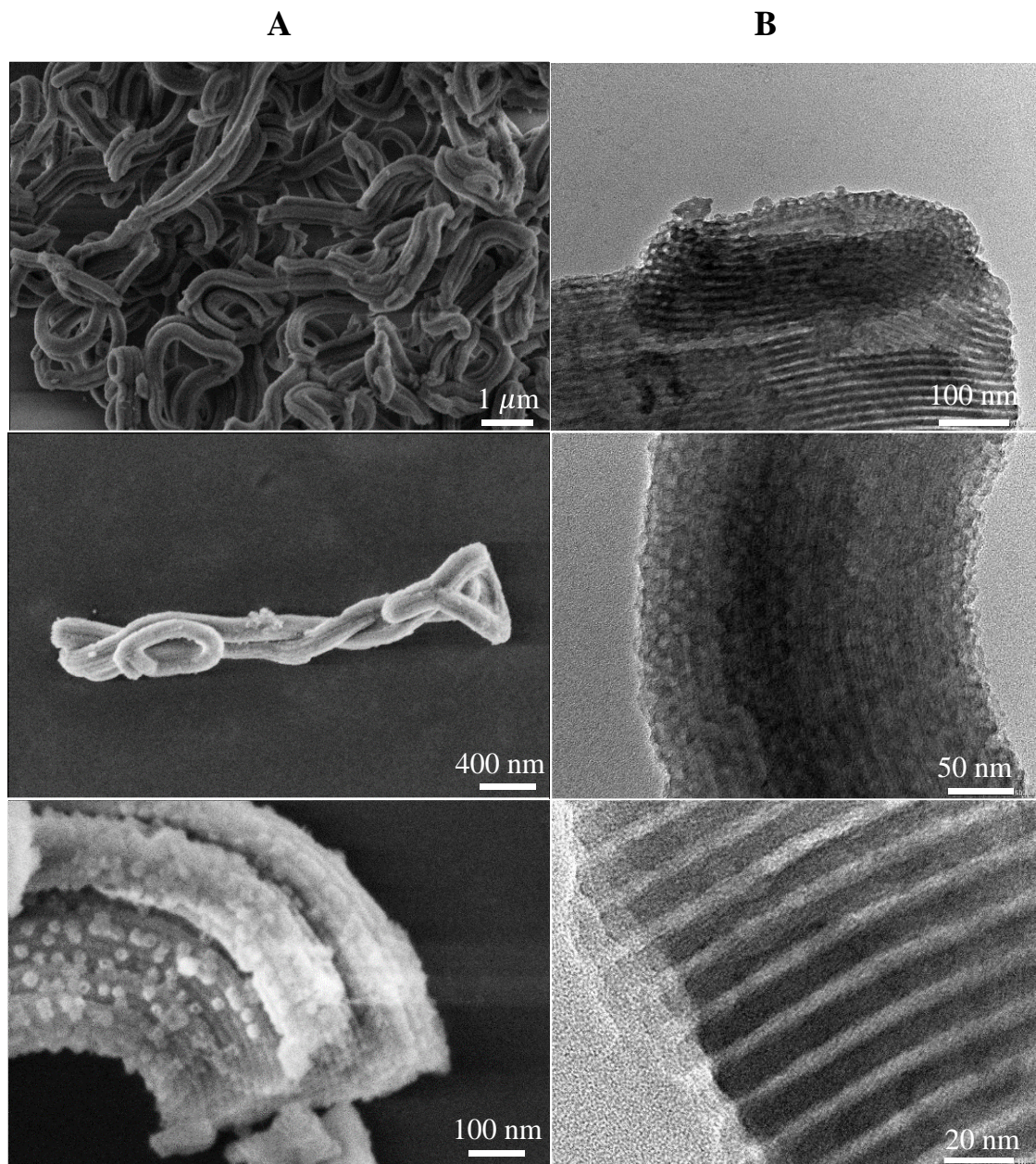


Figura 5.1. (A) Imágenes de SEM, (B) Imágenes de TEM, de la muestra NTS sintetizada bajo condiciones de síntesis originales [2].

observó que las partículas tienden a formarse con longitudes variables (de hasta varios micrómetros) y aglomerados, aunque en algunos casos se fragmentaron en secciones más cortas, probablemente como consecuencia de la calcinación o del tratamiento de sonicación aplicado durante la preparación de la muestra [2]. Resulta interesante observar que existen fracciones de nanoesferas huecas (Figura 5.1.A con 100 nm), cuya presencia podría atribuirse a un proceso de gemación, como ha sido reportado en la literatura para sistemas similares [45, 46]. Este proceso conduce a la fragmentación parcial de los nanotubos y a la aparición de estructuras esféricas. También cabe señalar que, en la bibliografía de base para este estudio [2] la formación de nanoesferas huecas fue obtenida al modificar condiciones de síntesis tales como la agitación y el tiempo de reacción, por lo que no resulta inesperado que en este trabajo se hayan formado, al menos en pequeñas proporciones.

Las imágenes de TEM (Figura 5.1.B) aportan evidencia directa de la estructura interna del material. Se distinguen cavidades huecas bien definidas, que confirman la formación de la estructura nanotubular ordenada esperada. Además, los tubos presentan diámetros y canales homogéneos, demostrando la correcta organización de la mesoestructura.

La combinación de las caracterizaciones por imágenes SEM y TEM confirma que el procedimiento de síntesis empleado permitió obtener con éxito la morfología tubular característica de los NTS. En este contexto, el anclaje de los grupos funcionales se produciría en la superficie externa de los nanotubos, facilitando la accesibilidad de las moléculas reactivas durante las aplicaciones catalíticas.

El material obtenido anteriormente fue el esperado. Sin embargo, no resultó viable experimentalmente continuar con la metodología propuesta por Huang y Kruk [2], debido a que, en la etapa de secado de la muestra, el elevado contenido de ácido clorhídrico utilizado en la formación del gel (que no fue lavado antes del secado), provocó problemas de corrosión tanto en la estufa como en la bomba de vacío. Esto obligó a explorar alternativas para el secado de las muestras: (i) una de ellas consistió en lavar el gel obtenido y luego de ello, llevar la muestra a calcinación, sin secado previo. (ii) Otra de las alternativas consistió en lavar el gel con abundante agua destilada, secar en estufa (sin sistema de vacío) a 60 °C y finalmente calcinar. Para determinar qué estructuras se formaron en ambas alternativas, se realizó la caracterización por SEM. En la Figura 5.2 se comparan las micrografías de los materiales obtenidos, evidenciando las diferencias morfológicas resultantes del cambio en la etapa de secado.

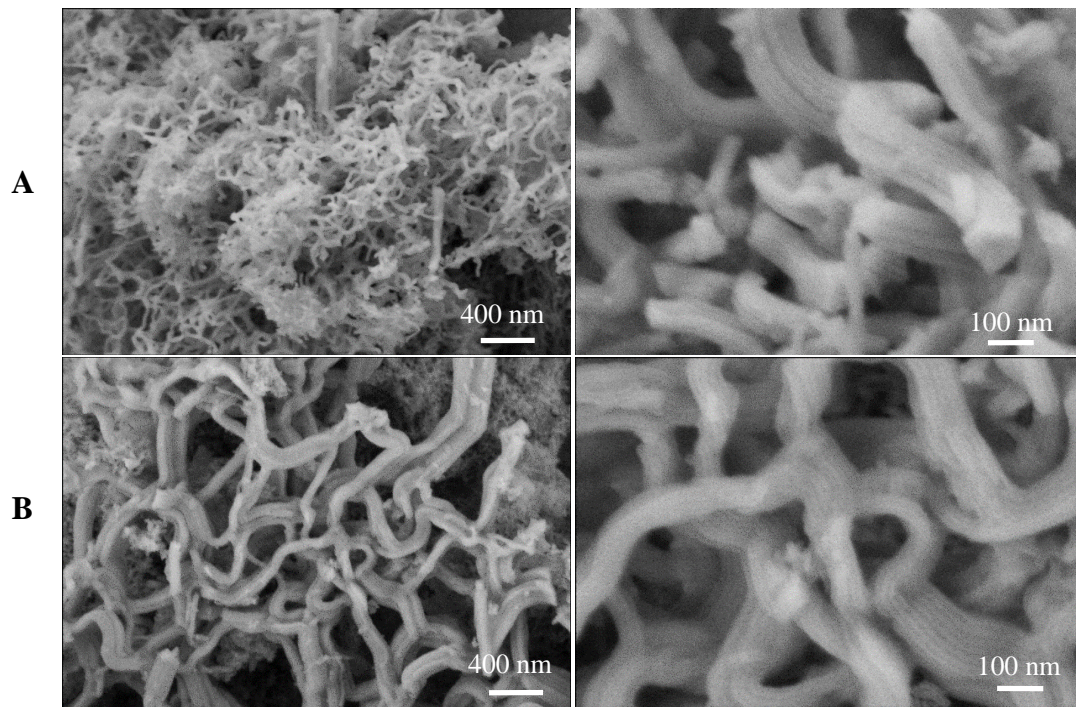


Figura 5.2. Imágenes SEM de (A) NTS sin secar y luego calcinado, (B) NTS secado a 60 °C y luego calcinado.

En la Figura 5.2.A se presentan las micrografías SEM de la alternativa (i), donde la muestra NTS fue lavada y posteriormente calcinada sin etapa de secado, mientras que la Figura 5.2.B corresponde a la opción (ii), donde la muestra se lavó y se secó a 60 °C y luego se calcinó. En ambos casos si bien no se alcanzó la misma homogeneidad en la morfología tubular mesoporosa que en la síntesis original con secado en vacío, se evidenció la formación de nanotubos de sílice, aunque de menor tamaño. La diferencia de tamaño podría estar relacionada con el procedimiento realizado: en estas muestras se realizó un lavado con agua destilada previo al secado, a diferencia de la muestra NTS de la Figura 5.1, que se llevó directamente a la etapa de secado sin lavado del HCl. Como se mencionó anteriormente, la concentración de HCl durante la síntesis influye en la formación de la estructura y en el tamaño de la sílice obtenida. En este caso, al disminuir el contenido ácido en la etapa de secado, la formación de nanotubos de gran tamaño se vio limitada, dando lugar a estructuras nanotubulares más pequeñas y con menor uniformidad [43, 46]. En la muestra de la Figura 5.2.A se observan nanotubos de sílice entrelazados, finos y fragmentados, probablemente debido a rupturas durante alguna etapa de la síntesis o bien por el proceso de sonicación previo a la observación por microscopía. La superficie externa presenta paredes lisas y se identifican canales tubulares bien definidos, semejantes a los obtenidos en la síntesis de referencia.

En la Figura 5.2.B, los nanotubos fueron estables durante la observación y se observaron más definidos. La muestra presentó nanotubos más largos, continuos y unidos entre sí, formando ramilletes o una red tridimensional, sugerida por la disposición que presentan los nanotubos. Algunos NTS aparecen doblados o curvados, pero manteniendo la estructura sin romperse.

Con los resultados obtenidos, se puede confirmar que la estructura de nanotubos de sílice se logró formar incluso sin recurrir al secado en estufa de vacío, realizando un lavado del gel para eliminar el exceso de HCl, previo a la calcinación. Esto permite plantear una alternativa en el procedimiento de síntesis, garantizando la preservación de la morfología buscada y con la posibilidad de continuar con las etapas de funcionalización y evaluación catalítica.

5.2.1.2. Métodos de funcionalización

Se funcionalizó el material NTS mediante los métodos de grafting y co-condensación 1 (C1) con las dos relaciones molares (10 y 15 %S/Si). En esta sección se estudiarán las modificaciones realizadas en cada método.

5.2.1.2.1. Funcionalización por Grafting

Se sintetizaron las muestras N10(G) y N15(G). Para ello, se obtuvo en primer lugar la sílice sin grupos sulfónicos mediante el método original; es decir, sin lavado de gel, con etapa de secado en estufa de vacío a 60 °C y al final, calcinación. Luego de obtener los NTS, se realizó la funcionalización por grafting utilizando MPTMS, como se describe en la Sección 2.2.1 del Capítulo 2.

Con el fin de evaluar si el método de funcionalización permitió conservar la

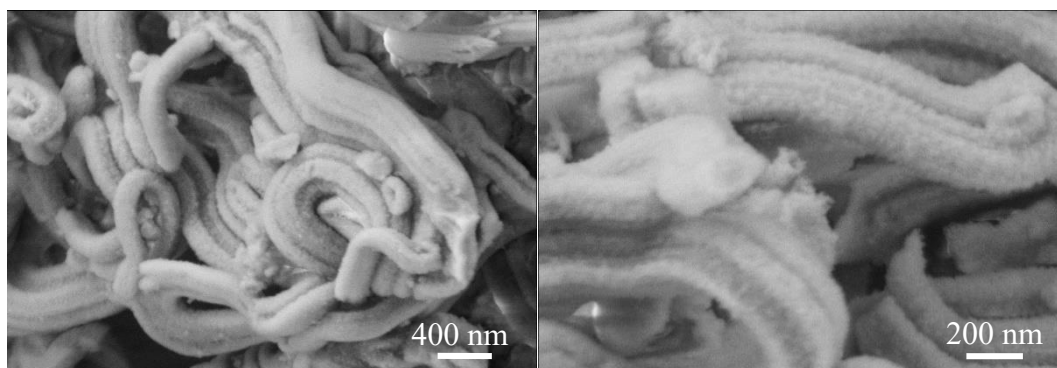


Figura 5.3. Imágenes SEM de N15(G), funcionalizadas por método grafting.

morfología y estructura tubular característica de los nanotubos de sílice, se analizó la muestra N15(G) por SEM (Figura 5.3). En las micrografías obtenidas se distinguen los canales nanotubulares típicos, junto con la textura porosa y las paredes lisas que los caracterizan. Asimismo, las partículas presentaron un tamaño similar al observado en la muestra original NTS (Figura 5.1). Estos resultados permiten concluir que la incorporación de grupos sulfónicos por grafting no alteró la morfología de partida, dando lugar a nanotubos funcionalizados que mantienen su estructura cilíndrico-tubular.

5.2.1.2.2. Funcionalización por co-condensación C1

Se prepararon las muestras N10(C1) y N15(C1). En esta sección se presentará el estudio realizado con la muestra funcionalizada con 15 %S/Si. En este procedimiento, el precursor de azufre se incorporó junto con la fuente de silicio durante la síntesis, y en una etapa posterior se llevó a cabo la oxidación para generar los grupos sulfónicos. En este caso, el secado se realizó en estufa de vacío a 60 °C y la muestra fue extraída con solvente para eliminar los restos del surfactante. Mediante distintas técnicas de caracterización, se buscó comprobar si con el método C1 para obtener una sílice funcionalizada, permitía conservar la morfología tubular característica de los nanotubos de sílice.

La primera técnica utilizada fue micrografía SEM, para corroborar la morfología que obtuvo la muestra funcionalizada N15(C1). En la Figura 5.4.A se observa que no hubo presencia de la morfología cilíndrica tubular esperada como en los NTS sin funcionalizar visto en la Figura 5.2. Debido a que en la muestra fueron llevadas a cabo todas las etapas de síntesis (tratamiento hidrotermal, secado, extracción y oxidación), y, que no presentó la morfología tubular esperada, se consideraron tres factores claves que podrían haber afectado la formación de los nanotubos: (i) la incorporación del precursor de azufre (MPTMS) podría interferir en la autoorganización micelar impidiendo el desarrollo de la estructura, (ii) el método de secado del gel al finalizar el tratamiento hidrotermal podría perjudicar en la formación de nanotubos debido a la incorporación de los grupos ácidos o (iii) la extracción con solvente del surfactante alteró la estructura nanotubular.

Experimentalmente, y con el objetivo de profundizar en la síntesis de nanotubos funcionalizados, se buscó descartar los puntos (ii) y (iii) mediante un estudio del secado y extracción del material. Si bien la estructura desordenada podría atribuirse al punto (i)

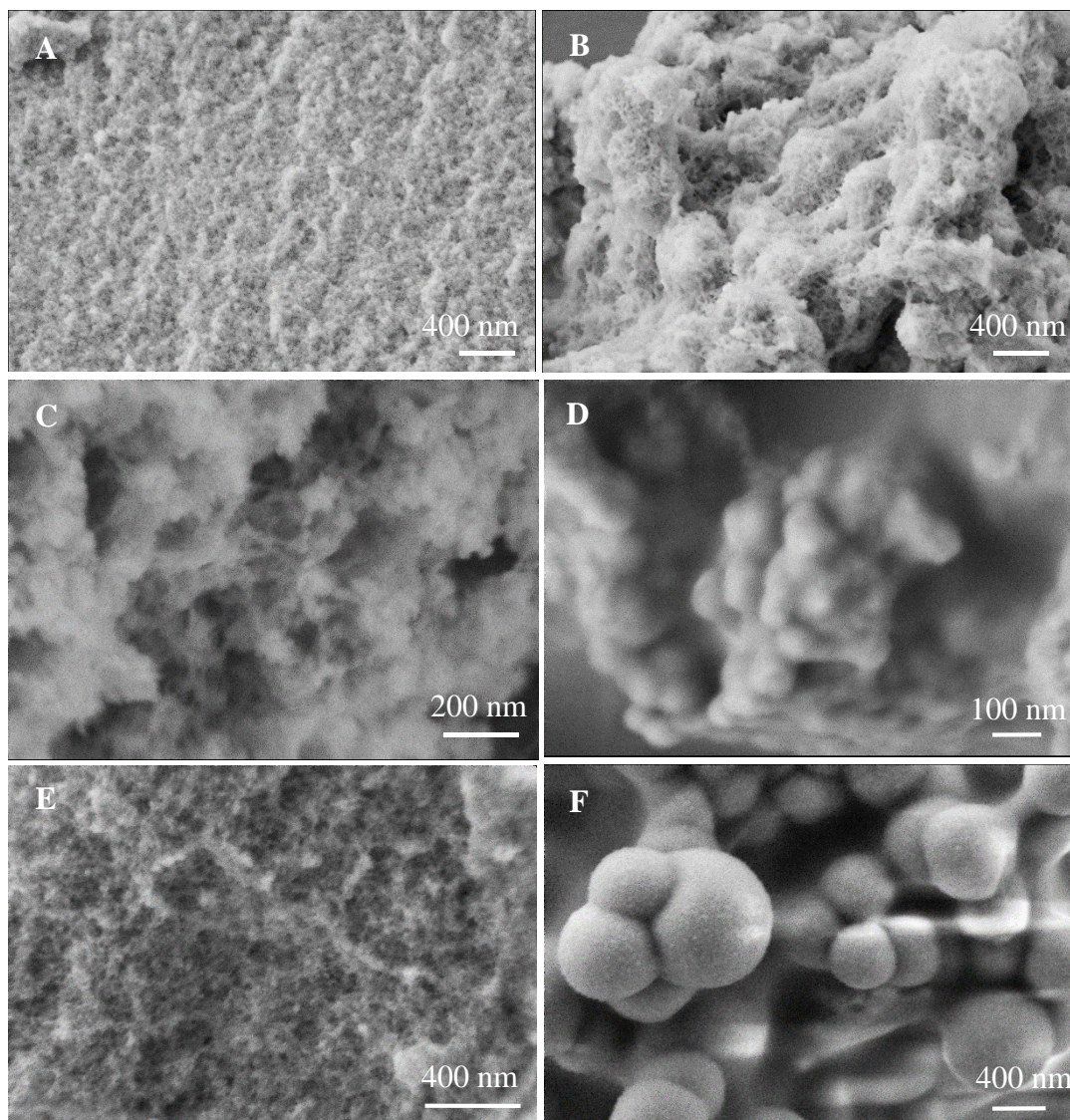


Figura 5.4. (A) N15(C1), (B) Secado a 60°C con sistema de vacío y extracción con solvente, (C) Secado a 80 °C con sistema de vacío sin extracción, (D) Secado a 80 °C en estufa convencional sin extracción, (E) Secado a 100 °C con sistema de vacío sin extracción, (F) Secado a 100 °C y calcinado.

dado por el agregado conjunto de precursores, como ocurre en los casos de KIT-6 y FDU-12, en que la estructura de partida también se vio afectada al utilizar el método de síntesis C1, se consideró pertinente explorar otras alternativas antes de sugerirlo como conclusión.

De manera complementaria, se empleó la técnica de titulación potenciométrica para medir la cantidad de sitios ácidos (SA) en la muestra N15(C1). El resultado de SA totales fue de 0,25 mmol g⁻¹. Este valor resulta más bajo de lo esperado, teniendo en cuenta que otros materiales estudiados como KIT-6 o FDU-12 funcionalizados por el

mismo método, reportaron un valor promedio de $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$. Es por ello que se sugirió una baja eficiencia en la oxidación en N15(C1) y también se realizó un estudio detallado de esta variable, presentada en la siguiente sección.

5.2.1.2.2.1. Estudio de secado de N15(C1)

Dado que el secado en vacío convencional fue un punto que se planteó como posible causa de la no formación de la estructura tubular para el material N15(C1), y que, por otro lado, el secado en estufa tradicional (sin conexión a la bomba de vacío) con grandes cantidades de muestra ácidas generaría también problemas de corrosión, se diseñó un sistema alternativo de secado empleando equipos de vidrio: el sistema fue el mismo que se utilizó en las reacciones catalíticas, y consistió en un baño termostatzado con un balón de 100 mL conectado a un sistema de vacío con una presión máxima de 400 mmHg.

Para realizar las pruebas se sintetizó nuevamente la muestra N15(C1), pero a diferencia del anterior, el gel resultante al finalizar el tratamiento hidrotermal, se dividió en cuatro partes, que fueron sometidas a diferentes condiciones de secado:

- a) Una fracción de muestra se secó en el sistema de vacío a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener un sólido completamente seco (40 h), y luego se realizó la extracción con solvente (24 h).
- b) Otra fracción de muestra se secó en el sistema de vacío a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener un sólido completamente seco (24 h), para disminuir el tiempo de secado. En este caso, no se realizó la extracción del surfactante para independizarse de otras posibles variables que afecten al material.
- c) Una pequeña fracción se secó en una estufa convencional a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de comparar el efecto de este procedimiento más simple, con el anterior. En este caso, tampoco se realizó la extracción del surfactante.
- d) La última fracción de gel, se secó en el sistema de vacío a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que permitió acortar el proceso a 8 h hasta obtener un sólido seco.

Para verificar la morfología formada de las cuatro alternativas, se utilizó la técnica de caracterización por SEM. En la Figura 5.4.B-E, se presentan las micrografías resultantes de las opciones a-d respectivamente.

En la Figura 5.4.B se observa que las estructuras de los nanotubos son alargadas y finas, con una morfología similar a fibras, entrelazadas entre sí y formando una red

densa y aglomerada en forma de ramilletes. Es posible que durante las etapas de secado en vacío a 60 °C o la extracción, los nanotubos se aglomeraron perdiendo el ordenamiento de los canales tubulares, pero manteniendo en partes el aspecto de fibras. Por lo tanto, el material no presentó un ordenamiento de nanotubos bien definidos, pero sí sugiere que la tendencia a formar una estructura tubular está presente pero de menor tamaño. Esta morfología observada expone una mayor superficie con los grupos ácidos anclados, favoreciendo la accesibilidad para las moléculas reactivas.

En la Figura 5.4.C se observan partículas sin morfología definida, con superficies irregulares. No se distingue la formación de nanotubos bien definidos, sino más bien aglomerados amorfos, y con presencia de pequeñas esferas dispersas. Esto sugiere que, bajo estas condiciones de secado a mayor temperatura (80 °C), la estructura tubular no logró desarrollarse adecuadamente, dando lugar a un sólido sin orden aparente.

En la Figura 5.4.D se visualiza una morfología heterogénea, con gran cantidad de partículas esféricas, indicando una pérdida total de la morfología tubular.

Por último, para verificar el comportamiento del secado, se incrementó la temperatura del baño termostático a 100 °C con el fin de reducir el tiempo de permanencia del gel en el sistema de vacío. De esta manera, el aumento de temperatura permitió acortar el proceso de secado. En la Figura 5.4.E se observa que tampoco se distinguen nanotubos definidos, sino una morfología sin definir con apariencia de textura granular con presencia de partículas esféricas. El aumento de la temperatura de secado podría haber favorecido la formación de estructuras menos porosas, lo que sugiere que el procedimiento acelerado para el sistema de vacío, afectó negativamente a la formación de los nanotubos.

Por lo tanto, en ninguna de las condiciones de secado evaluadas se logró reproducir la morfología tubular característica de los NTS funcionalizados. En todas las muestras se evidenció una tendencia hacia la formación de partículas irregulares, e incluso esféricas en algunos casos, lo que confirma que el método de secado resulta un factor crítico para mantener la estructura tubular. No obstante, puede concluirse que el secado mediante el sistema de vacío propuesto a 60 °C (alternativa a, Figura 5.4.B) fue la condición que más se aproximó a la obtención de la morfología deseada de nanotubos, y la elegida para realizar las siguientes preparaciones.

5.2.1.2.2.2. Estudio de eliminación del surfactante

El método de secado seleccionado fue el de la alternativa (a), previamente explicado, donde el gel se secó en el sistema de vacío a 60 °C y posteriormente fue sometido a extracción con solvente para eliminar el surfactante. Esta condición se tomó como referencia para verificar si la etapa de extracción fue responsable de las modificaciones morfológicas del material; dado que no se realizó el estudio de la muestra únicamente seca mediante el método de sistema de vacío propuesto (sin extracción) que permita eliminar esa variable.

En las demás alternativas no se eliminó el surfactante, y se eligió a la muestra seca a 100 °C para calcinar, con el objetivo de evaluar los cambios ocurridos entre las etapas de secado y extracción. En este caso, la calcinación se aplicó únicamente de manera comparativa para eliminar completamente el surfactante, aunque lo más adecuado es realizar la extracción, a fin de preservar los grupos ácidos presentes en el material. El único objetivo fue confirmar la morfología resultante por SEM (Figura 5.4.F). En este caso, la estructura obtenida mostró aglomeraciones esféricas bien definidas, presentes también en la muestra con surfactante, pero se eliminaron los grandes bloques porosos que había presentes en ella.

Por lo tanto, la ausencia de la morfología cilíndrico tubular, no se debe a la etapa de extracción (ni calcinación), ya que cuando la muestra fue extraída (Figura 5.4.B), se obtuvo la estructura fibrosa, similar a los NTS. Mientras que cuando la muestra se calcinó (Figura 5.4.F), se observó una morfología comparable a la muestra sin eliminación de surfactante. Entonces, se comprobó que ni la etapa de secado ni la de extracción fueron las que produjeron cambios en la morfología nanotubular.

Finalmente, luego de analizar las diferentes estrategias para la síntesis mediante el método de co-condensación C1, se confirma que con ninguna modificación se logró obtener la estructura típica observada en los NTS sin funcionalizar. Esto sugiere entonces, que la principal limitación para la formación de nanotubos fue por la incorporación del precursor de azufre durante la etapa de formación de la estructura mesoporosa. Tal como se ha reportado extensamente en la bibliografía [47-49], y verificado en el presente trabajo, el método de co-condensación puede inducir al colapso de la estructura mesoporosa, impidiendo la formación de una mesoestructura ordenada.

En conclusión, se determinó que la temperatura de secado óptima para preservar una morfología similar a los NTS en los materiales sintetizados por co-condensación 1, es 60 °C, aun cuando el proceso demande tiempos prolongados. Si bien bajo estas condiciones, no se obtuvieron nanotubos perfectamente definidos, sí se generaron estructuras fibrosas que representan lo más cercano a la morfología tubular original en ausencia de grupos ácidos. Este estudio continúa en desarrollo, dado que el objetivo es alcanzar la obtención de estructuras nanotubulares con la incorporación de grupos sulfónicos en la superficie del material.

5.2.1.2.2.3. Estudio de oxidación de $-SH$ a $-SO_3H$

La muestra original de N15(C1) (Figura 5.4.A) fue caracterizada mediante titulación potenciométrica, obteniéndose un valor de cantidad de sitios ácidos de 0,25 mmol g⁻¹. Este resultado se considera moderado-bajo, especialmente si se compara con las sílices mesoporosas KIT-6 y FDU-12, sintetizadas previamente bajo el mismo método C1, que alcanzaron valores promedios a 0,5 mmol g⁻¹. Se planteó la hipótesis de que el bajo contenido de SA podría estar asociado a la etapa de oxidación de los grupos tiol ($-SH$) a grupos sulfónicos ($-SO_3H$) ya que la misma se llevó a cabo post-síntesis de la estructura mesoporosa, es decir, una vez extraído el surfactante del material y en condiciones de temperatura ambiente con disolución de metanol (más detalles en Sección 2.2.2 del Capítulo 2).

Con el objetivo de corroborar la hipótesis propuesta, se implementaron dos alternativas de re-oxidación del catalizador, lo que permitió evaluar comparativamente la eficiencia del procedimiento y la cantidad de SA total del material. Para ello, la masa de catalizador disponible se dividió en dos fracciones para realizar el siguiente estudio:

- 1) *Re-oxidación por el método de Bossaert* (N15(C1)OXBOSS): El catalizador N15(C1) fue sometido nuevamente al procedimiento de oxidación descrito por Bossaert et al.[50]. Para ello, la masa de catalizador disponible se dispersó en una solución de metanol con la cantidad adecuada de peróxido de hidrógeno, manteniendo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente.
- 2) *Re-oxidación en autoclave* (N15(C1)OXAT): En este caso, la masa de catalizador se mezcló con una disolución de HCl y peróxido de hidrógeno, dentro de un autoclave. El tratamiento se llevó a cabo en una estufa a 100 °C

durante 24 h. Esta opción buscó simular las condiciones de oxidación del método de co-condensación C2 (no logrado en nanotubos de sílice), caracterizado por una oxidación más severa y eficiente debido a la combinación de medio ácido, agente oxidante y tratamiento hidrotermal.

Tabla 5.1. Resultados de cantidad de sitios ácidos (SA) determinados por titulación potenciométrica y %p/p de -SH y -SO₃H derivados de la termogravimetría, para la muestra N15(C1) original y sus alternativas re-oxidadas.

Catalizador	Tit. Pot.	Termogravimetría	
	SA (mmol g⁻¹)	-SH %p/p	-SO₃H %p/p
N15(C1)	0,25	16,10	2,12
N15(C1) OXBOS	0,37	7,14	6,68
N15(C1)OXAT	0,34	6,56	5,20

Al finalizar cada tratamiento se caracterizaron las muestras mediante titulación potenciométrica y mediante análisis termogravimétrico (TGA/DTG). Los resultados de la cantidad de sitios ácidos obtenidos se resumen en la Tabla 5.1. Se evidencia que con ambas alternativas, el contenido de SA aumentó respecto a la muestra original, aproximadamente un 48 % para la re-oxidación Bossaert y 36 % para la re-oxidación en autoclave. Estos valores confirman que la re-oxidación permitió incrementar EL número de sitios ácidos disponibles.

Las tres muestras se analizaron mediante termogravimetría (TGA) con el objetivo de comprobar la hipótesis de una oxidación incompleta de los grupos funcionales y corroborar los grupos verdaderamente anclados en el material. La Figura 5.5 muestra las derivadas de los termogramas correspondientes a la muestra N15(C1) y a la misma después de ser sometidas a re-oxidación por los métodos de Bossaert (N15(C1)OXBOS) y autoclave (N15(C1)OXAT). Además, en la Tabla 5.1 se presentan las cuantificaciones realizadas a los DTG.

En el material original N15(C1) se observa un pico bien definido alrededor de 350 °C, asignado a la descomposición de los -SH, mientras que la señal asociada a los grupos -SO₃H en torno a 550 °C es poco intensa. Esto confirma que la muestra inicial se encontraba escasamente oxidada, en concordancia con el bajo valor de SA total

obtenido por titulación potenciométrica y con el contenido cuantificado de grupos funcionales (2,12 %p/p).

Cuando se compara con las muestras re-oxidadas, se observa un incremento en la intensidad del pico correspondiente a la descomposición de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, evidenciándose la efectiva incorporación y oxidación de estos grupos ácidos en la estructura. Esta tendencia también fue observada en los valores de cantidad de SA determinados. Además, el contenido de $-\text{SH}$ disminuyó respecto de la muestra original (16,10 %p/p), alcanzando valores del 7 %p/p al finalizar la re-oxidación. Por su parte, el contenido de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ mostró un aumento con el valor más alto en la muestra N15(C1)OXBOSS (6,68 %p/p), lo que confirma que este método de re-oxidación resultó el más eficiente para la incorporación y oxidación de sitios ácidos sulfónicos en los materiales de nanotubos funcionalizados por co-condensación 1.

Finalmente, es importante considerar que, tanto el secado posterior al tratamiento hidrotermal como la oxidación de los grupos $-\text{SH}$ a $-\text{SO}_3\text{H}$ son etapas determinantes en la funcionalización de los nanotubos por co-condensación 1. Luego del estudio integral realizado sobre el secado del gel al finalizar el tratamiento hidrotermal, la extracción para eliminación del surfactante y la oxidación, se concluyó que el secado debe efectuarse a 60 °C y que la oxidación resulta más adecuada mediante el método convencional empleado en las síntesis por co-condensación (C1), utilizando las cantidades apropiadas de peróxido de hidrógeno. Asimismo, la extracción con solvente debe llevarse a cabo bajo condiciones controladas a fin de asegurar la obtención de los materiales nanotubulares funcionalizados con grupos sulfónicos.

5.2.1.3. Caracterización de los catalizadores

5.2.1.3.1. Titulación potenciométrica

En la Tabla 5.2 se presentan los resultados de cantidad de sitios ácidos (SA) y potencial inicial (E0) correspondientes a los cuatro materiales obtenidos mediante los métodos de grafting y co-condensación (C1). Para los catalizadores sintetizados bajo el mismo método de síntesis, se observa que el incremento en el contenido teórico de grupos funcionales se tradujo en un aumento del contenido total de SA presente en los catalizadores. No obstante, los materiales preparados por co-condensación (C1) presentaron un mayor número de sitios ácidos, lo que sugiere una mayor incorporación

de los grupos funcionales o una oxidación más eficiente a grupos sulfónicos. Cabe aclarar que el valor reportado para la muestra N15(C1) (0,54 mmol g⁻¹) corresponde a una partida de síntesis distinta a la analizada de la Sección 5.2.1.2.2.3. Este comportamiento continúa en estudio debido a las diferencias observadas entre los distintos lotes de síntesis.

Tabla 5.2. Resultados de cantidad de sitios ácidos de nanotubos funcionalizados.

Catalizador	SA (mmol g⁻¹)	E⁰ (mV)
N10(G)	0,22	520
N15(G)	0,30	550
N10(C1)	0,34	530
N15(C1)	0,54	560

En contraste, los catalizadores sintetizados por grafting mostraron una menor cantidad de sitios ácidos totales. Estos resultados son consistentes con los reportados previamente para materiales similares [48, 51-53] y con lo observado en las sílices KIT-6 y FDU-12 y discutidas en capítulos anteriores, donde la técnica de grafting se evidenció menos eficiente que la de co-condensación para la incorporación de sitios ácidos en estos materiales.

Finalmente, los catalizadores sintetizados por ambos métodos mostraron una fuerza ácida de sitios comparables, determinados a partir del potencial inicial de la curva de titulación, debido a que todos se encuentran en el rango de 520–560 mV., sugiriendo a una alta fuerza de sitios en estos materiales.

5.2.1.3.2. Sortometría de N₂

Los parámetros texturales de la sílice NTS y de los catalizadores funcionalizados, se estudiaron mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.5 y las respectivas cuantificaciones en la Tabla 5.3. Todas las muestras presentaron isothermas de tipo IV según la IUPAC [54], pero con grandes diferencias en el bucle de histéresis. NTS, es decir la muestra de nanotubos sin funcionalizar, presentó un bucle de histéresis visible en el rango de

presión relativa entre $p/p_0 = 0,4-0,8$, asignado al tipo H2 e indicando que los mesoporos presentan gran tamaño. Sin embargo, se observa que el bucle de histéresis no se encuentra completamente cerrado, lo cual podría estar asociado a fenómenos de desorción no completamente reversibles, efectos de cavitación en poros tipo botella, interconectividad de red porosa o a presencia de microporos [54].

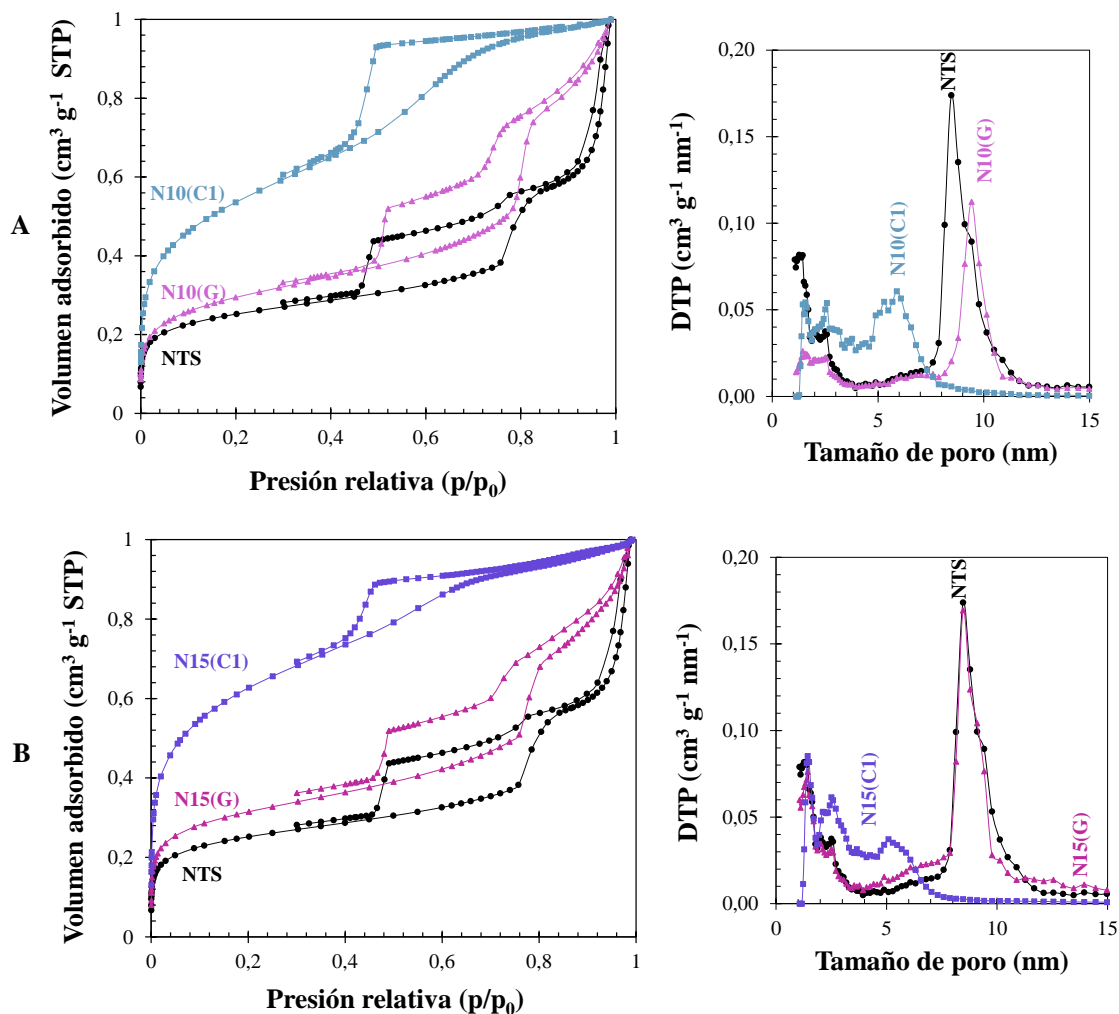


Figura 5.5. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 y DTP de los catalizadores preparados con (A) 10 %S/Si y (B) 15 %S/Si.

La muestra NTS, además, presentó una adsorción significativa de nitrógeno cerca de la presión de saturación, dando lugar a un segundo bucle de histéresis entre $p/p_0 = 0,8-0,99$, que puede atribuirse a la condensación capilar entre nanotubos dispuestos de manera poco compacta [2], es decir que ese aumento es debido al nitrógeno condensado en los espacios (intersticios o cavidades) que quedaron entre los nanotubos

(posiblemente macroporos), ya que no se encuentran empaquetados de forma densa. Otra hipótesis de la presencia de los dos bucles de histéresis postulada por Deboos et al

Tabla 5.3. Resultados de las propiedades texturales de los materiales NTS y sus funcionalizaciones.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	dp ^a (nm)	V _{μP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{PMP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{SMP} (cm ³ g ⁻¹)
NTS	480	0,73	8,46	0,08	*	*
N10(G)	230	0,32	9,40	0,02	0,16	0,14
N15(G)	430	0,55	8,46	0,05	0,23	0,27
N10(C1)	340	0,27	5,88	0,01	0,25	0,01
N15(C1)	350	0,24	5,30	0,03	0,16	0,05

^aEl diámetro de poro (dp) reportado en la tabla, es el valor máximo de la amplia distribución de tamaño de poros correspondiente a cada material.

V_{TP} (cm³ g⁻¹) volumen total de poros, V_{μP} (cm³ g⁻¹) volumen de microporos, V_{PMP} (cm³ g⁻¹) volumen de mesoporos primarios y V_{SMP} (cm³ g⁻¹) volumen de mesoporos secundarios.

[55], es que el segundo bucle estaría asociado al espacio vacío entre los nanotubos, y el del rango de $p/p_0 = 0,4-0,80$, es correspondiente a los canales huecos de los nanotubos, típico de éste tipo de material [56]. Una última hipótesis es que el segundo bucle de histéresis, podría asociarse a una mesoporosidad secundaria e interpartículas del material [57]. La muestra NTS presentó una distribución de tamaño de poros relativamente estrecha, centrada entre 8 y 12 nm, lo que corresponde a mesoporos grandes. Además, se observa una fracción de mesoporos más pequeños, en el rango de 2–3 nm.

En las muestras funcionalizadas por grafting, N10(G) y N15(G), el segundo bucle de histéresis ($p/p_0 = 0,8-0,99$) permaneció abierto, es decir que la desorción no fue completa. Este comportamiento puede atribuirse a efectos de *pore-blocking*, es decir que la desorción quedó retardada ya que el nitrógeno se encuentra atrapado en las cavidades, y la evaporación se produce solo cuando la presión es muy baja. Este comportamiento mantiene la histéresis abierta hasta p/p_0 cercanas a la saturación [58, 59]. También puede deberse a una conectividad porosa reducida que impida la

desorción del gas [60]. Las DTP de los materiales N(G) presentaron una distribución estrecha, centrada entre 8 y 11 nm, lo que indica la presencia de mesoporos en este rango de tamaños; resultado comparable con el obtenido para la muestra NTS, que también exhibió una distribución principal de mesoporos de tamaño similar.

Los materiales funcionalizados por co-condensación (N10(C1) y N15(C1)) presentaron isothermas totalmente diferentes a las de las muestras anteriores, con un único bucle de histéresis tipo H2 en el rango de $p/p_0 = 0,4-0,7$, típico de materiales con amplia distribución de tamaños de poro. Esta característica se corroboró mediante las curvas de DTP, ya que en ambas muestras se evidenció una distribución multimodal, con poros en el rango de 2 a 6 nm y un máximo centrado en torno a 5 nm. En consecuencia, la síntesis del material NTS mediante co-condensación produjo una modificación notable en sus propiedades texturales respecto del material de partida.

Los nanotubos de sílice sin funcionalizar, presentaron un área superficial específica de $480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen total de poros de $0,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de microporos de $0,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Los valores de los volúmenes de mesoporos primarios y secundarios no pudieron determinarse en esta muestra debido a la falta de puntos experimentales en la región correspondiente de la isoterma. Si bien los valores de las propiedades son relativamente menores que las obtenidas por Huang et. al [2], estas diferencias son atribuibles a las modificaciones en la síntesis que se realizaron en este trabajo (lavado y secado de las muestras).

En las muestras modificadas con grupos sulfónicos (G) y (C1), se observó una disminución del área superficial BET y de los volúmenes de poro en comparación con la sílice NTS. Esta tendencia infiere un desorden estructural en la disposición mesoporosa, asociada a la formación que va formando el funcionalizante sobre la superficie del poro y, en consecuencia disminuyeron las propiedades texturales [49]. En los materiales obtenidos por grafting, N10(G) y N15(G), se observó una clara dependencia con el contenido nominal de S/Si ya que el área superficial y el volumen total de poros fueron mayores con el catalizador de mayor relación molar S/Si, sugiriendo que, a mayor grado de funcionalización, se lograrían propiedades texturales más conservadas respecto al sólido de partida (resultado consistente con la sílice FDU-12 en el Capítulo 4). Cabe destacar que N15(G) fue el material que mostró propiedades texturales más cercanas a las del soporte sin funcionalizar, dentro de los cuatro catalizadores funcionalizados estudiados. En cambio, los materiales preparados por co-condensación (N10(C1) y N15(C1)) presentaron áreas superficiales intermedias pero con los volúmenes totales de

poro menores de toda la serie ($0,24\text{--}0,27\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). En la Tabla 5.3 se observa que gran parte de la pérdida de volumen se concentró en la región de mesoporos, lo que refleja una mayor desorganización mesoestructural y posible colapso parcial del material durante la síntesis, resultado consistente con los resultados de SEM que se analizaron en la Sección 5.2.1.2.2.

5.2.1.3.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Tabla 5.4. Cuantificaciones de FRX y TGA-DTG.

Catalizador	FRX		TGA-DTG		
	%mol S/Si	%p/p -SH	%p/p -SO ₃ H	%mol-SO ₃ H/Si	%mol S/Si
N10(G)	3,76	2,45	4,35	2,70	5,06
N15(G)	4,81	4,39	6,26	3,57	6,47
N10(C1)	11,18	8,22	8,65	4,25	10,62
N15(C1)	14,44	5,54	11,54	6,63	14,06

Se cuantificaron los contenidos de azufre (S) y silicio (Si) en los catalizadores preparados mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) y se calculó la relación molar real S/Si (Tabla 5.4). Los resultados indicaron que las relaciones molares S/Si de las muestras funcionalizadas por co-condensación fueron semejantes a los valores nominales. Sin embargo, las relaciones que se obtuvieron con ésta técnica para los catalizadores sintetizados por grafting (G) fueron mucho menores al contenido nominal (3,76 %S/Si para N10(G) y, 4,81 % para N15(G)). Si bien en la muestra con 15 %S/Si nominal se obtuvo mayor fijación del azufre, con el método de grafting podría existir un límite en la incorporación de grupos ácidos, ya que las relaciones molares de %S/Si no aumentaron significativamente al pasar de un contenido nominal del 10 al 15 %. Por otro lado, el método de co-condensación resultó más eficaz en la fijación del azufre, en concordancia con reportes previos [61], y con los resultados obtenidos para las otras sílices mesoporosas estudiadas en este trabajo (FDU-12, KIT-6) en capítulos anteriores.

5.2.1.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG)

Se empleó la técnica de termogravimetría para analizar la descomposición de los grupos incorporados en las muestras funcionalizadas con 10 y 15 %S/Si, y de este modo, diferenciar el contenido presente de grupos no oxidados del correspondiente a los grupos oxidados. En las curvas de TGA se observaron las inflexiones características: a 130 °C asociada al agua adsorbida y al etanol residual, a 350 °C atribuido a la presencia de grupos mercaptanos (-SH), y a 450 °C debido a la descomposición de grupos sulfónicos (-SO₃H). En la Tabla 5.4 se muestran las cuantificaciones realizadas a partir de los picos de las curvas DTG para las cuatro muestras estudiadas. Se expresa el porcentaje másico de grupos no oxidados (%p/p -SH), y el de grupos oxidados (%p/p -SO₃H). Además, se reporta la relación molar de grupos sulfónicos respecto al silicio (%mol -SO₃H/Si) utilizando sólo el contenido de grupo sulfónico calculado, mientras que la relación %mol S/Si representa la relación molar total de azufre (suma de los grupos -SH y -SO₃H) con respecto al silicio.

Se realizó un análisis comparativo de los catalizadores en función del contenido nominal de azufre y del método de síntesis empleado. Para los materiales sintetizados por grafting (N10(G) y N15(G)), la relación S/Si mostró valores bajos (en relación al nominal) y no aumentan proporcionalmente al incrementar el contenido teórico de S/Si, lo que indica una baja tasa de incorporación del precursor MPTMS. Sin embargo, el %p/p -SO₃H aumentó de 4,35 %p/p en N10(G) a 6,26 %p/p en N15(G), lo que sugiere que, aunque la cantidad total de grupos incorporados fue limitada, la oxidación a sulfónicos resultó más efectiva en N15(G). En coincidencia con esto, se observa que la relación molar %SO₃H/Si también se mantuvo baja, así como la relación molar S/Si, cuyos valores de 5,06 y 6,47 % resultan bastante alejados de los nominales, aunque consistentes con los valores medidos por FRX, confirmando la limitada incorporación del precursor de azufre en los catalizadores funcionalizados por grafting. Estos resultados coinciden con los observados previamente en materiales mesoporosos KIT-6 y FDU-12, y discutidos en capítulos anteriores.

En el caso de los catalizadores sintetizados por co-condensación (C1) (N10(C1) y N15(C1)), se obtuvieron concentraciones mayores tanto de %p/p -SO₃H (8,65 y 11,54 %p/p) como de relaciones S/Si (10,62 y 14,06 %S/Si, respectivamente) respecto a las muestras (G). Sin embargo, en ambos catalizadores se detectó un porcentaje de -SH sin oxidar. Entre ellas, N15(C1) alcanzó el mayor contenido de -SO₃H (11,54 %p/p), con una relación %mol SO₃H/Si de 5,63, lo que evidenció una incorporación más eficiente de los grupos funcionales al material.

Estos resultados indican que con el método de co-condensación la incorporación de los grupos ácidos es más efectiva, mientras que con el método de grafting, se ve reducida tanto la cantidad de azufre anclado como su oxidación a grupos sulfónicos. Sin embargo, debe considerarse que en ninguno de los dos métodos se logró una oxidación completa de los grupos tioles a sulfónicos.

5.2.1.4. Actividad catalítica

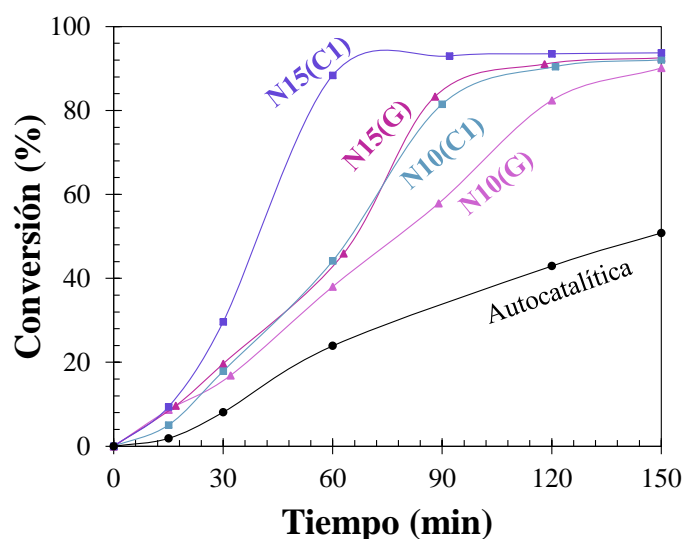


Figura 5.6. Conversión de ácido esteárico en función del tiempo. Catalizadores con (A) 10 %S/Si y (B) 15 %S/Si.

Con el fin de evaluar el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados, se utilizaron en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico, para la formación de mono, di y triglicéridos (en este caso los glicéridos del ácido esteárico son mono, di y triestearina). Se realizó un estudio comparativo de los efectos que produce el método de síntesis y la relación molar %S/Si. Las reacciones se llevaron a cabo durante 150 min, utilizando una relación molar de ácido esteárico/glicerol de 1:1, concentración de catalizador del 1,4 %p/p respecto al total de reactivos y una temperatura de 160 °C, con vacío constante de 300 mmHg. El comportamiento de los catalizadores se evaluó en base a la conversión, calculada con la acidez del ácido esteárico, y la distribución de los productos se analizó mediante cromatografía gaseosa.

En la Figura 5.6 se muestra la evolución de la conversión de ácido esteárico en función del tiempo. Se observa que los catalizadores presentaron una actividad significativamente superior a la reacción autocatalítica (en 60 min alcanzó una

conversión del 24 %), confirmando el requerimiento de catalizador ácido para mejorar la conversión.

El catalizador N10(G) alcanzó una conversión del 38 % a los 60 min, mientras que el material sintetizado por co-condensación, N10(C1), incrementó dicho valor hasta el 44 % al mismo tiempo de reacción. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor incorporación de grupos ácidos obtenida mediante el método de co-condensación (ver Tabla 5.4), correlacionado con la superior cantidad total de SA determinada por titulación potenciométrica (ver Tabla 5.2). Si bien N10(C1) exhibió una mayor velocidad de reacción en comparación con N10(G), ambos materiales alcanzaron la conversión de equilibrio (90 %), a los 120 min en el caso de N10(C1) y a los 150 min para N10(G).

Para la serie con 15 %S/Si, se observaron diferencias significativas: a los 60 min, con el catalizador N15(C1) se alcanzó la conversión de equilibrio (90 %), atribuible a su velocidad de reacción más rápida. Mientras que con el catalizador N15(G) apenas se logró 46 % de conversión en el mismo tiempo. Esta diferencia puede explicarse por la mayor densidad ácida calculada en N15(C1) (0,93 sitios nm⁻²) respecto de N15(G) (0,42 sitios nm⁻²), como consecuencia de la mayor incorporación de grupos sulfónicos en el material sintetizado por co-condensación 1. La baja incorporación de grupos sulfónicos en el material N15(G) se tradujo en una menor cantidad de SA, lo que resulta en un menor desempeño catalítico.

Los resultados sugieren que el método de síntesis influye en la actividad catalítica. En particular, las muestras obtenidas por co-condensación (C1) presentarían una distribución de los grupos ácidos más uniforme, posiblemente localizados en las paredes de los poros, que favoreció la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos, explicando la mayor conversión de ácido esteárico observada durante el transcurso de la reacción. Se realizó el análisis de variación del contenido nominal de grupos funcionales (10 y 15 %S/Si) con cada método de funcionalización. En la Figura 5.6, se observa que con 15 %S/Si, independientemente del método de síntesis, se incrementó la conversión de ácido esteárico. Este resultado es consistente con las caracterizaciones discutidas previamente: los catalizadores con 15 %S/Si presentaron mayor área superficial, así como mayor concentración de -SO₃H, traducida en una mayor cantidad de sitios ácidos que favoreció la conversión en la reacción. En los materiales obtenidos por grafting, el catalizador N15(G) alcanzó rápidamente una conversión del 82 % en 90 min, mientras que N10(G) mostró un comportamiento más

lento, con un 58 % de conversión en 90 min. Esta diferencia confirma que, aunque el método de grafting presentó limitaciones en la incorporación de grupos sulfónicos, el aumento del contenido nominal S/Si mejoró el desempeño catalítico, posiblemente debido a la mayor fracción de grupos oxidados (activos) en el catalizador N15(G) (ver Tabla 5.4). Por otra parte, los catalizadores sintetizados por co-condensación evidenciaron un desempeño aún más notorio. N15(C1) alcanzó 93 % de conversión en apenas 90 min, superando a N10(C1), que si bien también mostró buena actividad (81% de conversión en 90 min), presentó una velocidad de reacción más lenta.

En la Figura 5.7 se representan las concentraciones (%p/p) de los productos obtenidos cuando todos los catalizadores alcanzaron aproximadamente el 90 % de conversión y, en la Tabla 5.5 se reportan sus valores numéricos. La concentración de productos varía significativamente en función del método de síntesis y del contenido nominal de S/Si.

Para los catalizadores obtenidos por grafting, la concentración de productos mostró una elevada proporción de diglicéridos (DG), monoglicéridos (MG) y una fracción más pequeña de triglicéridos (TG). En ambos catalizadores, las

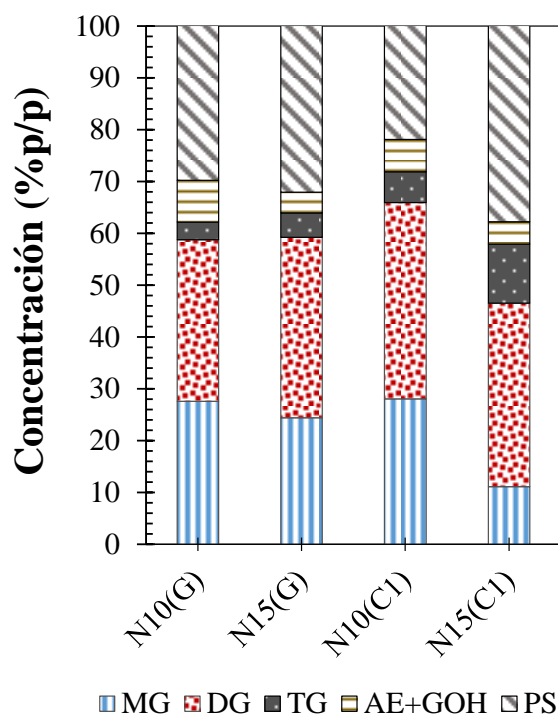


Figura 5.7. Concentraciones (%p/p) de los productos obtenidos con los diferentes catalizadores. MG (monoglicéridos), DG (diglicéridos), TG (triglicéridos), AE+GOH (ácido esteárico y glicerina) y PS (productos secundarios).

concentraciones fueron similares. En particular, N15(G) mostró una disminución del contenido de reactivos (AE+GOH) lo que es atribuible a su mayor velocidad de reacción respecto a N10(G).

Para los catalizadores funcionalizados por co-condensación (N10(C1) y N15(C1)), se observó que el producto mayoritario fue el DG, con una disminución de MG al aumentar el contenido nominal de S/Si (N15(C1)). También se incrementó la proporción de TG, indicando que la mayor velocidad de reacción, promovió las reacciones consecutivas al producto más sustituido.

En todos los casos, además de los glicéridos de interés, se detectó la formación de productos secundarios cuya naturaleza aún se encuentra en estudio, ya que no se han podido identificar de manera concluyente. Trabajos previos sobre catalizadores ácidos de sílice han demostrado que una mayor densidad y accesibilidad de sitios ácidos tiende a acelerar la conversión, reduciendo la acumulación de glicerina libre, pero al mismo tiempo incrementa la probabilidad de reacciones sucesivas hacia DG y TG, así como a productos no deseados. En contraste, materiales con sitios ácidos menos accesibles favorecen una mayor proporción de MG y DG, limitando también las reacciones paralelas o secundarias [62, 63].

Tabla 5.5. Valores numéricos de concentraciones (%p/p) correspondientes a la Figura 5.7.

Concentración (%p/p)	Catalizador			
	N10(G)	N15(G)	N10(C1)	N15(C1)
MG	27,57	24,40	28,05	11,10
DG	31,20	34,84	37,90	35,44
TG	3,44	4,70	5,92	11,38
AE+GOH	8,06	4,00	6,27	4,30
PS	33,01	33,88	24,53	38,10

En resumen, la distribución de productos obtenida en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico no depende solo de la conversión alcanzada, sino también de las propiedades ácidas de los catalizadores, la densidad de

sitios activos y la eficacia en la incorporación de grupos sulfónicos de cada método de síntesis.

5.2.2. Sílice SBA-15 large pore

Para la síntesis de la sílice SBA-15 large pore (SBA-15 LP), se emplearon condiciones muy similares a las utilizadas para los nanotubos de sílice, pero variando la proporción de TEOS a Pluronic F127, y las condiciones del tratamiento hidrotermal. El procedimiento se describió en la sección Sección 2.1.4 del Capítulo 2. Para los pasos críticos de esta síntesis (etapa de lavado del gel formado, secado del mismo y oxidación de grupos tiol), se tuvieron en cuenta los resultados previamente obtenidos con NTS. Los métodos de funcionalización explorados fueron los mismos que en los casos anteriores: grafting (G) y co-condensación 1 y 2 (C1 y C2).

5.2.2.1. Caracterizaciones de los catalizadores

5.2.2.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 5.8 se presentan las imágenes de TEM obtenidas de la sílice sin modificaciones (SBA-15 LP) y funcionalizada con 15 %S/Si para los tres métodos de síntesis. Las micrografías de la sílice sin funcionalizar (Figura 5.8.A-B) muestran una estructura ordenada del material, con canales porosos cilíndricos y alineados, confirmando la mesoestructura uniforme, bidimensional (2-D) hexagonal y bien definida, característica del material. Cabe señalar que las imágenes sugieren una ligera contaminación del material con esferas huecas o nanotubos (individuales o en grupos, ya sean ordenados o desordenados), especialmente en los extremos, debido a que, como se mencionó anteriormente, las condiciones de síntesis son muy similares. De esta manera, es altamente probable la co-existencia de diferentes estructuras en bajas proporciones [2].

El material sintetizado por grafting (S15(G), Figura 5.8.C-D) mostró que la organización mesoporosa característica de la sílice se conservó totalmente al incorporarse el precursor de grupos ácidos mediante ésta técnica. Se observa en las imágenes TEM (Figura 5.8.C) la huella típica de una sílice SBA-15 con canales cilíndricos abiertos a lo largo de la dirección principal en una disposición hexagonal

[64]. En la Figura 5.8.D se presenta la micrografía TEM de la muestra a mayor resolución, evidenciándose la disposición ordenada de poros cilíndricos propia de la sílice mesoporosa SBA-15. Este resultado indica que el método empleado para funcionalizar no afectó la estructura ordenada del material de partida.

Por otro lado, el material sintetizado mediante co-condensación 1 (Figuras 5.8.E-F), en el cual la incorporación del precursor de azufre se realizó durante la formación de la mesoestructura y posteriormente se oxidó a grupos sulfónicos, evidenció una pérdida significativa del orden estructural en comparación con la sílice de

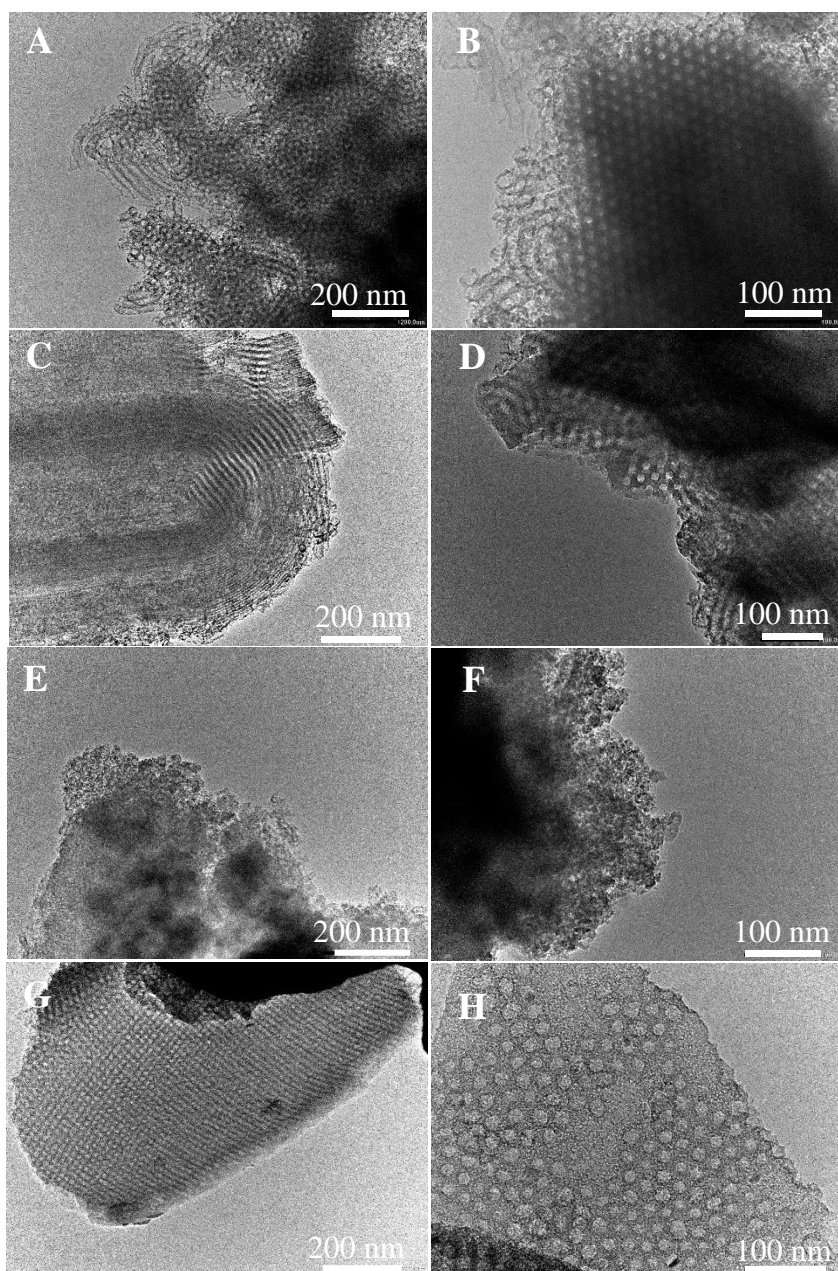


Figura 5.8. Imágenes TEM de (A-B) SBA-15 large pore sin funcionalizar, (C-D) S15(G), (E-F) S15(C1) y (G-H) S15(C2).

partida, ya que no se observó un ordenamiento de mesoporos. Este resultado es consistente con los presentados anteriormente para las otras sílices estudiadas en esta tesis, y con los reportados en bibliografía, donde se indica que con los métodos de co-condensación es más difícil mantener la estructura de la sílice original [48, 49, 65, 66].

Sin embargo, el sólido sintetizado según el método de co-condensación 2 (Figuras 5.8.G-H), donde la incorporación del precursor de grupo ácido y el agente oxidante se agregaron durante la formación de la estructura, mantuvo la estructura característica de la sílice, y se evidenció orden hexagonal, indicando que la incorporación de grupos funcionales con ésta técnica, no destruyó completamente el ordenamiento mesoporoso cilíndrico de la sílice SBA-15 large pore.

5.2.2.1.2. Sortometría de N_2

Los parámetros texturales de la sílice sin funcionalizar (SBA-15 LP) y de los catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos se estudiaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . En la Figura 5.9 se muestran las isotermas de los catalizadores con 10 %S/Si (A) y 15 %S/Si (B). Estas isotermas proporcionaron información sobre las áreas superficiales específicas, los volúmenes de poro y la distribución de tamaño de poro de las muestras mediante el procesamiento correspondiente de los datos, y los resultados se presentan en la Tabla 5.6.

En la Figura 5.9 se puede observar que se obtuvieron isotermas típicas de materiales mesoporosos, de tipo IV según la clasificación de la IUPAC [59]. Los bucles de histéresis que presentaron las muestras fueron diferentes, y dependientes del método que se utilizó para preparar las muestras funcionalizadas.

En la sílice sin funcionalizar, se observó un material mesoporoso con un ciclo de histéresis estrecho, que, si bien no fue completamente vertical al eje de presión relativa, mostró la forma característica del tipo H1, indicando que SBA-15 LP posee una estructura porosa altamente ordenada [67]. Además, el escalón en aproximadamente $p/p_0=0,6-0,8$, sugiere una distribución de tamaño de poros amplia, que se verificó en la distribución de tamaños de poros de la muestra. El tipo de isoterma de adsorción y desorción de N_2 obtenida, sugiere que el tratamiento hidrotermal que se realiza a la sílice, bajo condiciones severas (130 °C durante 48 h) permitió obtener una estructura ordenada con DTP amplia y de gran tamaño, con promedio cercano a los 12 nm.

Al funcionalizar la muestra mediante el método de grafting (S15(G), S10(G)), la forma general de la isoterma se conservó. Sin embargo, el bucle de histéresis se redujo, y el escalón presente en SBA-15 LP se volvió menos pronunciado. Esto sugiere que hubo una ocupación parcial de los poros debido a la incorporación de grupos sulfónicos.

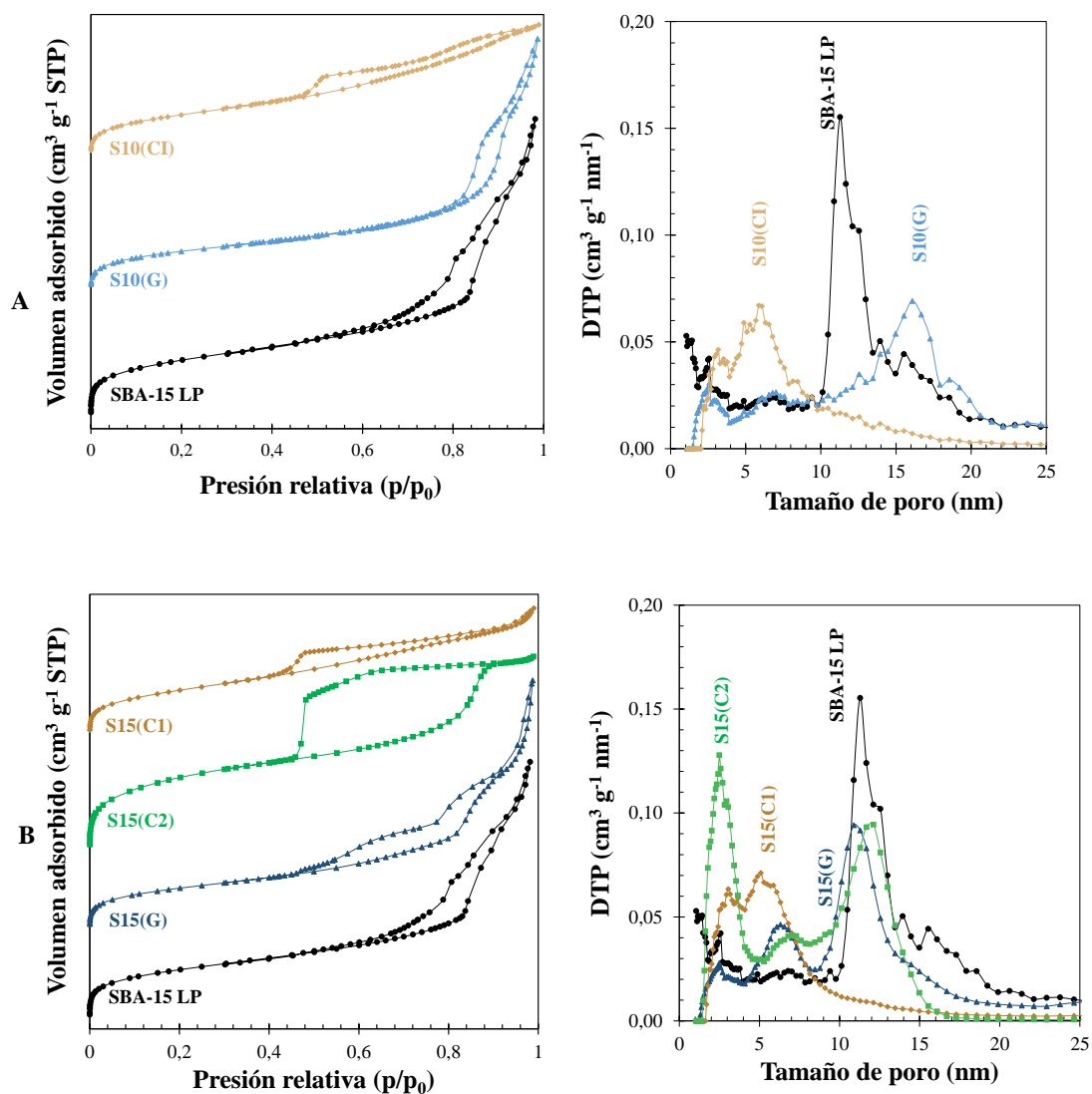


Figura 5.9. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ y DTP de los catalizadores preparados con (A) 10 %S/Si y (B) 15 %S/Si. Las isothermas se desplazaron en el eje del volumen adsorbido (y) para una mejor comparación

El análisis de la DTP evidenció la presencia de poros de distintos tamaños. En la muestra con menor relación molar nominal S/Si, se observó que la mayor parte de los poros presentan un tamaño promedio de 16 nm. En el caso de S15(G), la DTP mostró

tamaños similares al obtenido para la SBA-15 LP sin modificaciones (promedio cercano a 12 nm).

Tabla 5.6. Resultados de las propiedades texturales de los materiales SBA-15 LP y sus funcionalizaciones.

Catalizador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{TP} ($cm^3 g^{-1}$)	dp^a (nm)	$V_{\mu P}$ ($cm^3 g^{-1}$)	V_{PMP} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{SMP} ($cm^3 g^{-1}$)
SBA-15 LP	550	1,06	11,28	0,04	*	*
S10(G)	350	0,82	16,08	0	0,13	0,69
S15(G)	410	0,87	10,88	0	*	*
S10(C1)	360	0,45	5,88	0	0,37	0,08
S15(C1)	450	0,49	4,88	0	0,32	0,17
S15(C2)	720	0,78	12,12	0	0,73	0,05

^a El diámetro de poro (dp) reportado en la tabla, es el valor máximo de la amplia distribución de tamaño de poros correspondiente a cada material.

V_{TP} ($cm^3 g^{-1}$) volumen total de poros, $V_{\mu P}$ ($cm^3 g^{-1}$) volumen de microporos, V_{PMP} ($cm^3 g^{-1}$) volumen de mesoporos primarios y V_{SMP} ($cm^3 g^{-1}$) volumen de mesoporos secundarios.

En las muestras preparadas por co-condensación C1 (S10(C1) y S15(C1)) se observa la desaparición del escalón de condensación capilar y la aparición de un bucle de histéresis totalmente diferente, que podría estar asociado a un tipo H4. Este comportamiento sugiere un mayor grado de desorden estructural y/o la obstrucción parcial de los canales mesoporosos durante la síntesis. Este estudio es consistente con el análisis de TEM presentado en la sección anterior, donde el sólido sintetizado por C1 mostró micrografías con un gran desorden estructural. En las muestras S10(C1) y S15(C1), la distribución de tamaño de poro reveló un perfil multimodal, con un ensanchamiento notable en la región de 5–6 nm, donde se concentra la mayor fracción de poros y también se observa una fracción de poros más pequeños.

En la muestra sintetizada mediante el método de co-condensación C2 (S15(C2)), se observó un amplio bucle de histéresis tipo H2, y, la desorción se terminó de producir principalmente en el límite inferior de la histéresis de adsorción-desorción (presión relativa cercana a 0,50). Este comportamiento sugiere que las entradas a los mesoporos

cilíndricos presentan diámetros menores a 5 nm [68]. Además, la histéresis H2 es indicativa de la presencia de poros de gran tamaño en materiales mesoporosos [69]. La DTP mostró una distribución multimodal, con una fracción importante de mesoporos pequeños (diámetro promedio cercano a 3 nm) y otra fracción importante de poros de aproximadamente 12 nm, similar a la obtenida en las muestras preparadas mediante los otros métodos de síntesis.

Es evidente que la funcionalización de la sílice mediante co-condensación con grupos sulfónicos provoca alteraciones de la isoterma de referencia. En las muestras obtenidas por el método C1, los grupos tiol ($-SH$) se incorporaron durante la síntesis y se oxidaron posteriormente a grupos sulfónicos ($-SO_3H$). Las alteraciones estructurales observadas en estas muestras pueden atribuirse al hecho de que, durante la síntesis, la mezcla del precursor de silicio (TEOS) con el de azufre (MPTMS), impidió la formación de una estructura porosa ordenada [70]. Sin embargo, en la muestra C2, se incorporó simultáneamente peróxido de hidrógeno al medio de síntesis, lo que puede dar lugar a una oxidación in situ de los grupos $-SH$ a $-SO_3H$. Esta oxidación favorecería la coexistencia entre los precursores facilitando el proceso de co-condensación C2, permitiendo obtener una isoterma con bucle de histéresis amplio, característico de estos materiales. Cabe destacar que la sílice obtenida por el método C2, (S15(C2)) mostró una isoterma similar a las reportadas para materiales basados en sílice FDU-12 (Capítulo 4). Este comportamiento podía surgir debido a las condiciones de síntesis semejantes entre ambos materiales, ya que, como se mencionó anteriormente, ajustando de manera controlada ciertos parámetros, se generan diferentes estructuras mesoporosas (FDU-12, nanotubos de sílice, esferas huecas y SBA-15 large pore) [2].

En la Tabla 5.6 se presenta un resumen de las propiedades texturales de los diferentes materiales: área superficial específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_{TP}), volumen de microporos ($V_{\mu P}$), volumen de mesoporos primarios y secundarios (V_{PMP} V_{SMP}). El material de referencia SBA-15 LP, reportó un área superficial de $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de poros de gran tamaño de $1,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Además, muestra una pequeña fracción de microporos ($0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), coherente con la DTP. Al funcionalizar la SBA-15 LP mediante el método de grafting, los materiales S10(G) y S15(G) mostraron una disminución del área superficial y del volumen total de poros respecto a la sílice sin modificar. Este efecto se atribuye principalmente a la desaparición de la fracción de microporos, probablemente porque los grupos sulfónicos que se anclaron en la superficie del material, bloquean o dificultan el acceso de la molécula de nitrógeno a

los poros más estrechos [61]. De este modo, el volumen de poros se concentró en los mesoporos primarios y secundarios, evidenciando que la incorporación de grupos ácidos reduce el área y el volumen de poros, pero manteniendo el orden mesoestructural de la sílice de partida. En el caso de S10(G), la disminución de las propiedades texturales fue más pronunciada, lo que probablemente se deba a la desaparición de los microporos o a una menor accesibilidad a los mesoporos causada por la funcionalización por grafting. En S15(G), a pesar de presentar un mayor contenido nominal de S/Si, se mantuvo el volumen total de poros, aunque no fue posible diferenciar el aporte de mesoporos primarios y secundarios. Estos resultados confirman que con el método de grafting los grupos sulfónicos se anclan en la superficie del material sin destruir la estructura mesoporosa característica del sólido, pero con una disminución de área superficial específica y del volumen de poros total.

El método de co-condensación C1 provocó una marcada disminución del volumen total de poros en los catalizadores y reportó menores áreas superficiales que la sílice sin funcionalizar. Se observa que el volumen total de poros correspondería principalmente a mesoporos primarios, con una fracción muy reducida de mesoporos secundarios, lo que sugiere una incorporación de los grupos sulfónicos dentro de la red mesoporosa. Las áreas superficiales específicas de los materiales funcionalizados por G y C1 fueron menores que las del SBA-15 LP y aumentaron con el aumento de las relaciones de %S/Si [67]. Esto se atribuye principalmente a la pérdida de los microporos existentes a bajas concentraciones de grupo funcional [71].

A diferencia de las muestras anteriores, la síntesis mediante el método de co-condensación 2 produjo una mejora en las propiedades texturales. La muestra S15(C2) reportó alta área superficial ($720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, incluso mayor que SBA-15 LP) y volumen total de poros ($0,78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), que está mayormente compuesto por mesoporos primarios ($0,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) de diferentes tamaño, como se observó en la DTP. Esto confirma que la oxidación temprana de los grupos tiol mejoró la capacidad de incorporación de los grupos oxidados en la red mesoporosa.

Los resultados de las propiedades texturales de S15(C2), así como las características de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , se asemejan a los resultados discutido en detalle en el Capítulo 4 para la sílice FDU-12. Es importante considerar que las síntesis de SBA-15 LP y FDU-12 son similares, por lo que una pequeña variación experimental durante la preparación de cualquiera de ellas puede conducir a la formación de otro tipo de material mesoporoso. Por lo tanto, se continúa

con la investigación en la preparación y caracterización de catalizadores basados en sílice SBA-15 LP obtenidos mediante el método de co-condensación 2.

5.2.2.1.3. Titulación potenciométrica

Tabla 5.7. Resultados de cantidad de sitios ácidos en los materiales basados en SBA-15 LP.

Catalizador	SA (mmol g ⁻¹)	E ⁰ (mV)
S10(G)	0,20	470
S15(G)	0,32	560
S10(C1)	0,03	320
S15(C1)	0,077	200
S15(C2)	1,04	600

En la Tabla 5.7 se presentan los resultados obtenidos para los cinco materiales preparados por grafting y co-condensación (C1 y C2), reportando la cantidad de sitios ácidos (SA) y el potencial inicial (E⁰). Los valores de la cantidad total de sitios ácidos correspondientes a un mismo método de síntesis aumentaron con el incremento del contenido nominal de S/Si, según lo esperado. Sin embargo, los materiales obtenidos por co-condensación (C1) presentaron la menor cantidad de SA, con valores extremadamente bajos. Cabe aclarar que el ensayo se realizó por duplicado, obteniéndose valores muy similares en ambas repeticiones. Para investigar si había ocurrido algún error durante la síntesis, se prepararon nuevas muestras (dos muestras con 10 %S/Si y dos con 15 %S/Si), sin observarse mejoras en los resultados de cantidad de SA, que permaneció próxima a cero. Además, el potencial inicial de la curva de titulación indica que la fuerza ácida de los sitios de estos materiales, es menor en comparación con los sintetizados mediante los métodos G o C2.

Frente a este resultado, se ensayó un tratamiento adicional de re-oxidación, que fue previamente ensayado en nanotubos de sílice (N15(C1)). Se sometió la muestra S15(C1) a una re-oxidación bajo condiciones severas en autoclave: el sólido se mezcló con una disolución de HCl y peróxido de hidrógeno, y se mantuvo en estufa a 130 °C durante 48 h. Luego del lavado y secado del sólido, se midió la cantidad de SA, que aumentó a 0,55 mmol g⁻¹ (siendo el valor original de 0,077 mmol g⁻¹). A pesar de haber

obtenido un resultado esperable, la alternativa de re-oxidación implica una etapa más de síntesis.

Los catalizadores preparados por grafting mostraron un contenido de SA significativamente mayor respecto a las muestras S(C1). Sin embargo, no alcanzaron los valores del sólido S15(C2), que resultó ser el catalizador con mayor cantidad de sitios y de mayor fuerza ácida, dado por el mayor valor de E^0 , en la serie SBA-15 LP. Este resultado es consistente con lo reportado en la literatura para materiales similares [51-53] y con lo observado en las sílices KIT-6 y FDU-12 discutidas en los capítulos anteriores, donde el método de co-condensación (particularmente C2) se destacó sobre el grafting y co-condensación 1 en la obtención de sólidos con mayor cantidad de sitios ácidos totales.

5.2.2.1.4. Fluorescencia de rayos X y Termogravimetría (TGA-DTG)

Tabla 5.8. Cuantificaciones de FRX y TGA-DTG.

Catalizador	FRX		TGA-DTG		
	%mol S/Si	%p/p -SH	%p/p -SO₃H	%mol-SO₃H/Si	%mol S/Si
S10(G)	3,79	2,46	3,88	1,89	3,86
S15(G)	5,66	5,42	4,88	2,38	6,72
S10(C1)	10,03	11,50	2,01	0,98	10,16
S15(C1)	14,62	15,12	3,18	1,55	13,64
S15(C2)	13,45	5,01	19,00	9,27	13,27

En la Tabla 5.8 se presentan las cuantificaciones de la relación molar S/Si medida por fluorescencia de rayos X (FRX) en los catalizadores. Los resultados indicaron que las relaciones molares S/Si de las muestras funcionalizadas por co-condensación, tanto en el método C1 y C2, se acercaron al valor nominal: para el catalizador S10(C1) se obtuvo precisamente 10,03 %S/Si, mientras que para S15(C1) y S15(C2) los valores obtenidos fueron 14,62 %S/Si y 13,45 %S/Si, respectivamente. Resulta importante remarcar que ésta técnica no permite diferenciar entre azufre en forma de tiol o de sulfónico, de modo que el contenido de S medido refleja la suma de ambos. Sin embargo, las relaciones que se obtuvieron con ésta técnica para los catalizadores sintetizados por grafting (G) fueron menores al contenido nominal y muy bajos (3,79 % para S10(G) y 5,66 % para S15(G)). Estos resultados coinciden con lo

previamente observado en las otras sílices estudiadas (Nanotubos de sílice, FDU-12 y KIT-6), donde el método de co-condensación también mostró ser más eficiente que el grafting en la fijación del azufre [61]. Por lo tanto, para catalizadores basados en sílice SBA-15 large pore, los métodos de co-condensación C1 y C2, es decir cuando los grupos funcionales mercaptopropilo se incorporaron simultáneamente con la formación de la estructura silícea, resultaron más eficaces en la fijación del azufre.

La técnica de termogravimetría se empleó como complemento al análisis por FRX, ya que permite diferenciar entre el contenido de grupos sulfónicos propiamente dichos (grupos oxidados) y el de grupos no oxidados (tioles). En la Tabla 5.8 se presentan las cuantificaciones realizadas a partir del procesamiento de los datos. Para los catalizadores funcionalizados por grafting (S10(G) y S15(G)), las concentraciones máxicas de grupos -SH fueron de 2,46 y 5,42 %p/p, respectivamente, confirmando la efectiva incorporación del precursor MPTMS a medida que aumentó la relación molar S/Si nominal. Asimismo, la concentración máxica de grupos sulfónicos (%p/p -SO₃H) también se incrementó con la mayor incorporación de grupos ácidos.

Sin embargo, la relación molar %mol -SO₃H/Si se mantuvo baja, lo que evidencia que el método de grafting presentó un límite o cierta ineficiencia en la incorporación de grupos ácidos. De manera similar, la relación molar S/Si obtenida por esta técnica también resultó baja, ya que no alcanzó valores comparables al contenido nominal de S/Si que se intentó introducir; no obstante, estos resultados son consistentes con los valores medidos por FRX. Estos resultados coinciden con lo previamente observado en materiales mesoporosos nanotubulares, KIT-6 y FDU-12 (Capítulo 3 y 4 respectivamente), confirmando que la funcionalización por el método de grafting exhibe un comportamiento similar independientemente de la sílice mesoporosa empleada.

En los catalizadores sintetizados por co-condensación (C1) (S10(C1) y S15(C1)), al aumentar la relación nominal de 10 a 15 %S/Si se observó un incremento en el contenido de los grupos analizados. Se registraron altas concentraciones de grupos -SH (11,50 y 15,12 %p/p) y bajas concentraciones de grupos -SO₃H (2,01 y 3,18 %p/p). Estos resultados son consistentes con la ausencia de contenido de sitios ácidos detectada por titulación potenciométrica, y confirman que no se produjo la oxidación efectiva de los grupos tiol a grupos sulfónicos. En consecuencia, las relaciones molares -SO₃H/Si resultaron muy bajas en estos materiales. Las relaciones molares S/Si obtenidas por esta técnica se aproximaron a los valores medidos por FRX, lo que indica

que la incorporación de azufre a los sólidos se logró, aunque sin su oxidación a grupos sulfónicos.

Para el catalizador S15(C2), los resultados obtenidos fueron consistentes con la mayor cantidad de SA medida por titulación potenciométrica. La concentración de grupos sulfónicos determinada por termogravimetría fue de 19 %p/p, lo que corresponde en una relación molar de 9,27 % $-\text{SO}_3\text{H}/\text{Si}$, valor que representa la cantidad molar de grupos sulfónicos. Asimismo, la relación molar S/Si resultó comparable con el medido por FRX. Sin embargo, la muestra no se oxidó por completo, ya que se detectó un 5 %p/p de grupos sin oxidar.

Finalmente, los resultados demostraron que el método de co-condensación C2 fue el más eficiente para la incorporación y fijación de los grupos ácidos en los materiales de SBA-15 LP. Mediante el método C1 se logró incorporar azufre, pero no su efectiva oxidación. Con el método de grafting la incorporación de precursor resultó más limitada que con los métodos de co-condensación; no obstante, al aumentar el contenido nominal de azufre se observó un incremento tanto en la cantidad de grupos $-\text{SH}$ como en su posterior oxidación a $-\text{SO}_3\text{H}$.

5.2.2.2. Actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico en las siguientes condiciones: relación molar de ácido esteárico/glicerol de 1:1, concentración de catalizador del 1,4 %p/p respecto al total de reactivos y una temperatura de 160 °C, con vacío constante de 300 mmHg por 150 min. Cabe destacar que los catalizadores funcionalizados por el método de co-condensación C1 no fueron ensayados en la reacción, dado que presentaron un contenido de SA prácticamente nulo.

En la Figura 5.10.A se muestra la evolución de la conversión de ácido esteárico en función del tiempo y en el gráfico de barras de la Figura 5.10.B las selectividades calculadas a los productos obtenidos con una conversión aproximada de 90 %, en todos los casos. Los tres catalizadores funcionalizados superaron ampliamente la reacción autocatalítica. Entre ellos, los materiales funcionalizados por grafting (S10(G) y S15(G)) alcanzaron elevadas conversiones, siendo S15(G) el más activo entre los dos, con un 90 % de conversión en 90 min, mientras que S10(G) requirió aproximadamente 130 min para lograr la misma conversión. Este comportamiento puede atribuirse a la

mayor densidad de sitios ácidos en el catalizador con mayor contenido nominal S/Si, ya que S10(G) presentó 0,34 sitios nm⁻², mientras que la densidad ácida de S15(G) fue de 0,47 sitios nm⁻², lo que implica una mayor disponibilidad de sitios activos en el catalizador y, en consecuencia, una mayor velocidad de reacción. Además, con el catalizador S15(G) se obtuvo buena selectividad a los productos deseados (MG + DG + TG del 70 %) y, si bien S10(G) mantuvo menor actividad catalítica, su selectividad a MG+DG+TG fue similar (68 %).

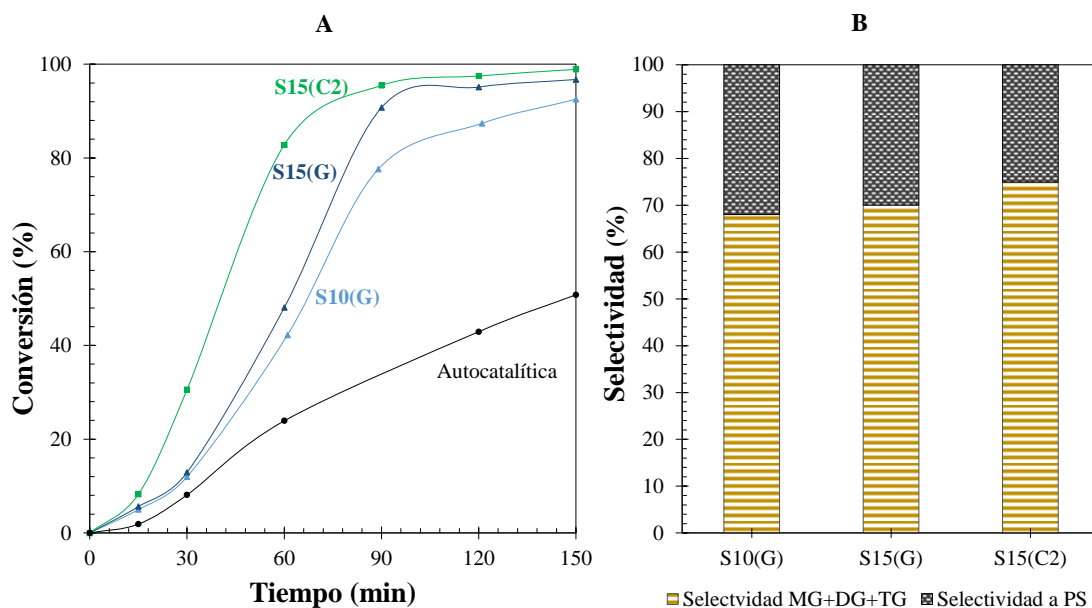


Figura 5.10. (A) Conversión en función del tiempo de los catalizadores basados en SBA-15 LP (B) Selectividad a (MG+DG+TG) y productos secundarios (PS).

El catalizador sintetizado mediante el método de co-condensación 2 (S15(C2)), presentó la mayor actividad catalítica, alcanzando la conversión de equilibrio en 90 min con 95 % hasta llegar a un 99 % de conversión al finalizar la reacción (150 min). Este comportamiento es consistente con los resultados de caracterización, que evidenciaron alta cantidad de SA y densidad ácida, amplia distribución de tamaño de poros, elevada área superficial y mayor proporción de grupos oxidados. Todas estas propiedades favorecen el desempeño del catalizador, logrando una alta conversión en menores tiempos de reacción, en comparación con el comportamiento de los catalizadores funcionalizados por grafting. En el estudio de selectividad, S15(C2) se destacó por lograr 75 % de productos deseados (MG + DG + TG) (con una conversión del 90 %) atribuibles a su rápida velocidad de reacción, que favoreció que la reacción de

esterificación consecutiva se dirija hacia los productos principales antes de que ocurran reacciones paralelas que reduzcan la selectividad. Sin embargo, en todos los casos se detectó la formación de productos secundarios cuyo estudio sigue vigente, pero que probablemente estén asociados a reacciones de deshidratación o polimerización [62, 63].

5.3. Conclusión

Se sintetizaron materiales basados en nanotubos de sílice y SBA-15 large pore y se funcionalizaron con grupos sulfónicos mediante las técnicas de grafting y co-condensación, con el objetivo de obtener catalizadores con estructuras novedosas y de poros grandes, para ser utilizados en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico.

Para la obtención de los nanotubos de sílice se implementaron modificaciones en diferentes etapas de la síntesis, tales como el lavado, secado y oxidación de las muestras, hasta lograr estructuras nanotubulares con la incorporación de MPTMS.

Los catalizadores de nanotubos funcionalizados por grafting (N(G)) conservaron la morfología tubular de la sílice de partida; sin embargo, mostraron una eficiencia limitada en la incorporación de grupos $-SH$, aun incrementando la relación molar nominal S/Si. En las muestras obtenidas por co-condensación (C1), la presencia de grupos $-SH$ durante la formación de la sílice y las posteriores etapas de síntesis resultaron críticas para obtener un sólido con la estructura buscada. Estas muestras mostraron un impacto positivo en la eficiencia de oxidación a grupos $-SO_3H$, superando en este aspecto a los catalizadores sintetizados por grafting. Asimismo, alcanzaron la mayor cantidad de SA medida por titulación potenciométrica y reportaron propiedades texturales adecuadas según las isothermas adquiridas, aunque con una modificación en la forma de las mismas, probablemente debida a la incorporación del precursor de azufre durante la formación de la estructura. Dichos materiales demostraron elevada actividad catalítica en la esterificación de glicerina con ácido esteárico. En particular, un mayor contenido nominal S/Si se correlacionó con conversiones más altas. El método de co-condensación 2 no pudo ser implementado para los materiales NTS.

En la síntesis de la sílice SBA-15 large pore, se obtuvo una estructura mesoporosa ordenada, con canales cilíndricos y de gran tamaño. Al funcionalizar este

material mediante grafting, la estructura se conservó, aunque se obtuvo un bajo contenido de SA debido a la limitada incorporación de grupos tiol. En cambio, la co-condensación 1 (C1) produjo un desorden estructural en los catalizadores, con distribución multimodal de poros y cantidad de SA prácticamente nula, ya que, aunque se logró incorporar grupos –SH, no se consiguió una oxidación eficiente a –SO₃H.

Por su parte, el catalizador sintetizado por co-condensación 2 (S15(C2)) se destacó por su desempeño, logrando una conversión del 95 % en 90 min y una selectividad del 75 % hacia productos deseados, asociado a sus propiedades texturales obtenidas semejantes a la sílice FDU-12 (alta superficie específica, amplia DTP), que junto con la eficiente incorporación y oxidación de los grupos sulfónicos y de su estructura bien definida, permitieron obtener una aceptable densidad de sitios ácidos, logrando alta conversión.

5.4. Referencias

- [1] J. Fan, C. Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B. Z. Tian, L. M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D. Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 27 (2003) 3146-3150.
- [2] L. Huang, M. Kruk, *Chem. Mater.* 27 (2015) 679–689.
- [3] M. B. Dickerson, K. H. Sandhage, R. R. Naik, *Chem. Rev.* 108 (2008) 4935-4978.
- [4] J. H. Jung, M. Park, S. Shinkai, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4286-4302.
- [5] D. R. Bae, S. J. Lee, S. W. Han, J. M. Lim, D. M. Kang, J. H. Jung, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3809-3813.
- [6] K. Okamoto, C. J. Shook, L. Bivona, S. B. Lee, D. S. English, *Nano Lett.* 4 (2004) 233-239.
- [7] J. Yu, X. Bai, J. Suh, S. B. Lee, S. J. Son, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (43) (2009) 15574–15575
- [8] A. Zhang, K. Hou, L. Gu, C. Dai, M. Liu, C. Song, X. Guo, *Chem. Mater.* 24 (6) (2012) 1005–1010
- [9] M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim, J. A. Dumesic, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (9) (2004) 1140-1142.
- [10] A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun.* 35 (2008) 4171-4173.
- [11] H. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (9) 1995 2651–2652.

- [12] K. Y. Choi, J. J. Han, B. He, S. B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (12) (2008) 3920-3926.
- [13] J. H. Yoon, W. S. Chae, H. M. Cho, M. G. Choi and Y. R. Kim, *Mater. Res. Bull.* 41 (9) (2006) 1657-1663.
- [14] L. Mahendran, A. Ravichandran, A. M. Ballamurugan. *Appl Biochem Biotechnol.* 194 (1) (2022) 167-175.
- [15] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [16] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F. X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 3295-3346.
- [17] X. Ren, M. I. Hussain, Y. Chang, C. Ge, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 17239.
- [18] X. Liu, X. Li, Z. Guan, J. Liu, J. Zhao, Y. Yang, Q. Yang, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8073–8075.
- [19] M. Harada, M. Adachi, *Adv. Mater.* 12 (2000) 839-841.
- [20] S. Y. Kim, J. W. Lee, J. H. Jung, J. K. Kang, *Chem. Mater.* 19 (2007) 135-137.
- [21] Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Commun.* 14 (1998) 1477-1478.
- [22] S. Lei, J. Zhang, J. R. Wang and J. B. Huang, *Langmuir* 26 (2010) 4288-4295.
- [23] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schueth, G.D. Stucky, *Nature* 368 (1994) 317–321.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [25] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821–2860.
- [26] M. Kruk, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 1678–1687.
- [27] M. Adachi, *Colloid Polym. Sci.* 281 (2003) 370-385.
- [28] V. M. Yuwono, J. D. Hartgerink, *Langmuir* 23 (2007) 5033-5038.
- [29] S. L. Ding, N. Liu, X. W. Li, L. M. Peng, X. F. Guo, W. P. Ding, *Langmuir*, 26 (2010) 4572-4575.
- [30] L. Wang, S. Tomura, F. Ohashi, M. Maeda, M. Suzuki, K. Inukai. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1465-1468.
- [31] J. Tang, X. Zhou, D. Zhao, G.Q. Lu, J. Zou, C. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9044–9048.
- [32] J. Liu, Q. Yang, L. Zhang, H. Yang, J. Gao, C. Li, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4268–4275.
- [33] M. Mandal, M. Kruk, *Chem. Mater.* 24 (2012) 123–132.

- [34] G. Farid, P. G. Roy, M. Kruk, *Microporous Mesoporous Mater.* 293 (2020) 109760.
- [35] H. Wang, Y. Wang, X. Zhou, L. Zhou, J. Tang, J. Lei, C. Yu, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 613–617.
- [36] O. Oredipea, S. Zhanga, G. Farida, M. Kruk, *Microporous Mesoporous Mater* 278 (2019) 340-347.
- [37] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [38] L. Cao, T. Man, M. Kruk, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1144–1153.
- [39] S. Mohammadnasabomran, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente, A. Martínez. *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 4245-4258.
- [40] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 77 (2005) 1-45.
- [41] A. M. Putz, L. Almásy, A. Len, C. Ianăși. *Nanotube Carbon Nanostruct.* 27 (4) (2018) 323-332.
- [42] M. Kruk, T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3452-3457.
- [43] S. Kang, Y. B. Chae, J. S. Yu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (1) (2009) 527-532.
- [44] E. M. Johansson Mohamed A. Ballem, J. M. Córdoba, M. Odén, *Langmuir* 27 (8) (2011) 4994–4999.
- [45] Y. Geng, D. E. J. Discher, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12780-12781.
- [46] S. M. Loverde, V. Ortiz, R. D. Kamien, M. L. Klein, D. E. Discher, *Soft Matter* 6 (2010) 1419–1425.
- [47] M. L. Testa, V. La Parola, *Catalysts* 11 (10) (2021) 1143.
- [48] L. Vergara, M.A. Maquirriain, M.L. Pisarello, C.A. Querini, G. Mendow, B. S. Sánchez, *Microporous Mesoporous Mater.* 381 (2025) 113318.
- [49] G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 397 (2025) 113747.
- [50] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, et al.; *J. Catal.* 182 (1999) 156-164.
- [51] J.P. Dacquin, H.E. Cross, D.R. Brown, T. Düren, J.J. Williams, A.F. Lee, K. Wilson, *Green Chem.* 12 (2010) 1383-1391.
- [52] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *J. Appl. Sci.* 10 (2010) 3199-3206.
- [53] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 668-676.

- [54] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [55] V. Deboos, C. Calabrese, J. M. Giraudon, R. Morent, N. De Geyter, L. F. Liotta, L. F. Lamonier, *Nanomaterials* 13 (2023) 2202.
- [56] M. Y. Y. Dong, X. Hu, X. Feng, A. Jia, G. Xie, G. Hu, J. Lu, M. Luo, M. Fan, *Energy Fuels* 27 (12) (2013) 7673–7680.
- [57] C. F. Toncón-Leal, J. Villarroel-Rocha, M. T. P. Silva, T. P. Braga, K. Sapag *Adsorption* 27 (2021) 1109–1122.
- [58] Z. Chen, M. Lin, W. Jiang, G. Cao, *Energies* 16 (24) (2023) 8066.
- [59] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark. *Langmuir* 22 (2) (2006) 756–764.
- [60] P. T.M. Nguyen, D.D. Do, D. Nicholson, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 437 (20) (2013) 56-68.
- [61] S. Liu, J. Chen, Y. Peng, F. Hu, K. Li, H. Song, X. Li, Y. Zhang, J. Li, 6, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 191–197.
- [62] J. Keogh, P. Inirai, N. Artioli, H. Manyar, *Nanomaterials* 14 (7) (2024) 615.
- [63] M. R. M. Radzi, M. Yusoff, N. Azmi, M. R. Anuar, *ChemBioEng Reviews.* 10 (2023) 22-36.
- [64] L. G. Tonutti, M. A. Maquirriain, C. A. Querini, B. O. Dalla Costa, *J. Porous Mater.* 30 (2023) 33-42.
- [65] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 20 (2006) 3216-3251.
- [66] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* 11 (11) (1999) 3285–3295.
- [67] S. Xing, P. Lv, J. Fu, J. Wang, P. Fan, L. Yang, Z. Yuan, *Microporous Mesoporous Mater.* 239 (2017) 316-327.
- [68] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 15 (15) (2003) 2942-2949.
- [69] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013. Boschstr.
- [70] T.T.V. Tran, M. Obpirompoo, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, *Carbon Resour. Convers.* 3 (2020) 182–189.
- [71] J. Liu, X. Zhang, Y. Han, F.S. Xiao, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 2536-2540.

Capítulo 6

Aplicación de los catalizadores en otras reacciones de valorización de biomasa



Resumen

En este capítulo se presentarán tres reacciones diferentes, que requieren el empleo de catalizadores ácidos, en las cuales fueron evaluados algunos de los

materiales mesoporosos funcionalizados sintetizados en este trabajo. Estas experiencias se llevaron a cabo en colaboración con distintos grupos de investigación, y permitieron explorar aplicaciones variadas de los catalizadores y contrastar su desempeño bajo condiciones de reacción diversas. A lo largo del capítulo se incluye una breve introducción de cada reacción, junto con los principales resultados obtenidos en cada caso.

En primer lugar, se describe la esterificación de glicerina con ácido acético (acetilación), una reacción de gran interés debido al aprovechamiento de la glicerina como subproducto de la industria del biodiesel. Este estudio fue realizado en colaboración con el Dr. Hernán Decolatti. En segundo lugar, se aborda la producción de 5-(etoximetil)furfural (EMF) a partir de la alcoholisis de fructosa, llevada a cabo en conjunto con el Dr. Javier Grau y el Ing. Gabriel Pestana, cuyo objetivo se vincula con la generación de moléculas plataforma para biocombustibles avanzados. Finalmente, se presentará la reacción de hidroxialquilación/alquilación (HAA), que constituye un proceso para la producción de precursores de combustible de aviación a partir de derivados de biomasa; estudios desarrollados en colaboración con la Dra. M. Soledad Zanuttini y la Dra. Claudia Neyertz.

De esta manera, este capítulo no solo expone los resultados obtenidos en cada reacción, sino que también permite analizar comparativamente la versatilidad y desempeño de los catalizadores ácidos desarrollados, evaluados en distintas reacciones representativas de la transformación de biomasa.

6.1. Reacción de esterificación de glicerina con ácido acético

6.1.1. Introducción

En la actualidad, la producción de biodiesel como combustible sustituyente del diesel de petróleo tradicional, presenta inconvenientes relacionados con su rentabilidad. Para poder resolver dicho problema, es necesario plantear diferentes procesos alternativos, como por ejemplo el uso de materias primas de menor costo, la revalorización de corrientes del proceso y la transformación de glicerol (subproducto de la reacción) en productos de alto valor agregado [1-4]. En este último caso, la

acetilación de glicerol con ácido acético para dar acetilglicerol (mono-, di-, o triacetilglicerol) es una opción atractiva pues los mismos tienen variadas aplicaciones, incluyendo la mejora de la viscosidad y el rendimiento a baja temperatura de los combustibles derivados del petróleo y el biodiesel. El triacetilglicerol (TA) también puede servir como aditivo antidetonante para la gasolina [5] y puede mejorar la viscosidad al tiempo que cumple con las normas EN14214 y ASTM D6751 para el punto de inflamación y la estabilidad a la oxidación [6-8]. Además, el uso de TA como aditivo para combustibles está asociado con beneficios ambientales y económicos [9].

Esta reacción de esterificación requiere de un catalizador ácido tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. Actualmente, esta reacción se realiza industrialmente sin catalizadores o con catalizadores ácidos líquidos homogéneos como el ácido p-toluenosulfónico (PTSA), H_2SO_4 y HCl [10].

Los ácidos homogéneos causan problemas como la corrosión del reactor, la generación de residuos nocivos y la pérdida de catalizador debido a una separación incompleta. Para mitigar estos problemas, se han explorado diversos catalizadores ácidos heterogéneos, incluyendo la SBA-15 funcionalizada con ácido alquilsulfónico, resinas comerciales, sólidos mesoestructurados funcionalizados y catalizadores basados en carbono [11-19].

En revisiones exhaustivas recientes realizadas por Hameed et al. [20] y Pérès et al. [21] se ha evaluado el estado de la acetilación catalítica del glicerol. Estos trabajos enfatizan la necesidad continua de nuevos sólidos catalíticos y estudios más detallados, debido a desafíos como la formación de subproductos, los problemas derivados de canales porosos mal estructurados, la desactivación o degradación térmica del catalizador y la lixiviación de grupos funcionales.

La catálisis heterogénea utilizando sólidos ácidos es una alternativa vigente, y es por ello que se seleccionaron para estudiar en esta reacción los catalizadores FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos, sintetizados en la presente tesis doctoral.

6.1.2. Resultados

Se evaluaron los catalizadores FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos mediante los tres métodos de síntesis, con 10 y 15 %S/Si, en la esterificación de glicerina con ácido acético (acetilación), para la obtención de monoacetina (MA), diacetina (DA) y triacetina (TA). La reacción es reversible y consecutiva, y debe ser

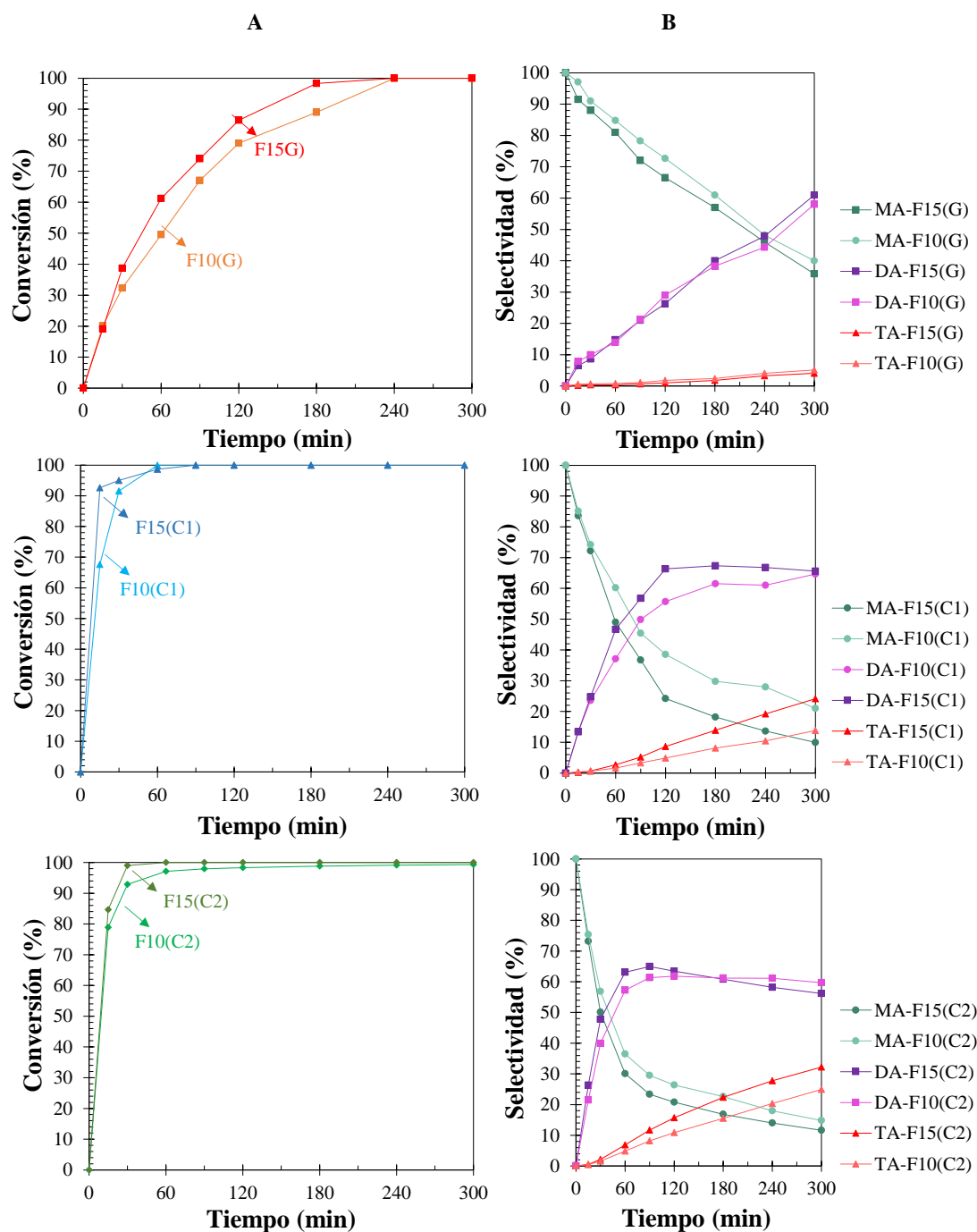


Figura 6.1. (A) Conversiones de glicerina en reacción de acetilación. (B) Selectividad a los productos MA, DA y TA.

catalizada por sitios ácidos. Se estudió tanto la conversión de glicerina como la distribución de productos.

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando una relación molar ácido acético:glicerina de 6:1, con 30 mg de catalizador y, manteniendo la temperatura en 120 °C a presión atmosférica. Se analizó el comportamiento de los seis catalizadores ácidos

y se comparó su actividad catalítica en relación al método de síntesis y a la relación molar S/Si.

Tabla 6.1. Resumen de propiedades ácidas de los catalizadores funcionalizados FDU-12.

Catalizador	Densidad ácida* (sitios nm ⁻²)	Tit. Pot. SA (mmol g ⁻¹)
F10(G)	0,80	0,36
F15(G)	1,00	0,50
F10(C1)	0,86	0,40
F15(C1)	1,46	0,75
F10(C2)	0,78	0,80
F15(C2)	0,92	1,10

$$*Densidad\ ácida = \frac{SA}{S_{BET}} \times N_A \text{ en unidades compatibles.}$$

En la Figura 6.1.A se muestran las conversiones de glicerina obtenidas en la reacción de acetilación empleando los catalizadores sintetizados por los tres métodos, comparando el efecto del contenido de S/Si. Cabe señalar que en la reacción autocatalítica, es decir, en ausencia de catalizador, el ácido acético actuó como donador del protón necesario para que ocurriera la acetilación, alcanzándose una conversión del 83 % en 300 min bajo las mismas condiciones (resultados no mostrados). Al incorporar catalizadores a la reacción, se observó un incremento significativo en la conversión respecto a la autocatálisis, logrando el 100 % con todos los materiales evaluados. Asimismo, un mayor contenido molar de S/Si se tradujo en una conversión más elevada de glicerina.

Los materiales obtenidos por grafting exhibieron alta actividad catalítica, alcanzando conversiones cercanas al 100 % en 180 min. Dentro de esta serie, F15(G) mostró mayor actividad que F10(G), lo que se asocia directamente con su mayor densidad de sitios ácidos y cantidad de sitios ácidos totales (Tabla 6.1), favoreciendo así la conversión de glicerina. Sin embargo, este método resultó ser menos eficiente en comparación con C1 y C2, teniendo en cuenta la conversión obtenida.

Con el uso de los catalizadores preparados por la ruta de co-condensación C1, se lograron conversiones muy elevadas, llegando a 100 % en 60 min, superando así a los

materiales obtenidos por grafting. Se observó además una diferencia en la actividad de los catalizadores en los primeros minutos de reacción, derivando en que F15(C1) logró una conversión del 93 % en 15 min, mientras que F10(C1) alcanzó sólo el 68 % en este mismo tiempo. Este comportamiento se atribuye a la mayor densidad ácida de F15(C1). No obstante, ambos materiales alcanzaron conversiones similares a partir de los 60 min de reacción. Estos resultados indican que mediante el método C1, se generaron sitios ácidos accesibles y activos para los reactivos, que favorecen la reacción de acetilación.

Finalmente, los catalizadores sintetizados por co-condensación C2 también mostraron una elevada actividad. F15(C2) alcanzó 99 % de conversión en apenas 30 min, mientras que F10(C2) requirió 180 min para llegar al mismo valor. Este comportamiento confirma que la sílice funcionalizada F15(C2) constituye un material con un alto potencial catalítico en reacciones de esterificación, asociado principalmente a su mayor cantidad de SA determinada tanto por titulación como por análisis de Py-FTIR (vistos en el Capítulo 4).

La evolución de la selectividad a los distintos productos (Figura 6.1.B) permitió complementar el análisis del desempeño catalítico. En general, se observó una tendencia clara correspondiente a una reacción secuencial, donde inicialmente predomina la monoacetina (MA), que luego se convierte en diacetina (DA) y, finalmente en triacetina (TA). Al final de la reacción, la mayor proporción corresponde a TA y DA, con bajas fracciones de MA.

Con los catalizadores preparados por grafting, la distribución de productos mostró un contenido significativo de DA, del 60 % en 300 min de reacción, acompañado por fracciones muy pequeñas de TA (5 %). La baja proporción de TA y moderada de MA (40 % en 300 min), indica que el avance hacia la acetilación no fue completa. En consecuencia, los sólidos obtenidos por grafting resultan menos eficientes para procesos en los que se quieran maximizar la formación de triacetina, aunque sí favorecen la obtención de DA como producto mayoritario. Los materiales obtenidos por co-condensación C1 fueron más selectivos a la DA (67 % en 120 min), particularmente para el sólido con mayor carga ácida (F15(C1)), con un incremento de selectividad a TA del 8,6 %, lo que evidencia un avance de reacción mayor que con los catalizadores sintetizados por grafting. Finalmente, los catalizadores de co-condensación C2 alcanzaron la selectividad más alta hacia TA, con un 32 % en 300 min (F15(C2)), confirmando que este catalizador no solo favoreció una rápida conversión, sino también una mayor selectividad al producto deseado, triacetina. Estos resultados sugieren que el

avance en la secuencia MA-DA-TA, depende directamente del contenido de sitios ácidos del catalizador y de la accesibilidad de los sitios ácidos, siendo el método C2 el más efectivo para promover la formación de triacetina.

Los resultados obtenidos hasta el momento con los catalizadores FDU-12 en la reacción de acetilación se comparan con los reportados recientemente por Decolatti et al. [22], quienes estudiaron catalizadores ácidos microporosos, como las zeolitas CBV720 y CBV300, junto con una resina de intercambio iónico (Amberlita). En particular, la Amberlita alcanzó una conversión cercana al 100 % en 200 min, atribuida a sus elevadas propiedades ácidas. En el caso de la zeolita CBV720, se obtuvo un 90 % de conversión en 400 min, a pesar de presentar menor acidez que la zeolita CBV300, con la cual se alcanzó un 85 % de conversión en el mismo tiempo. Este comportamiento se asocia a la presencia de mesoporos en la CBV720, los cuales reducen las limitaciones difusionales.

Los resultados obtenidos corroboran la mejora en el desempeño catalítico con los materiales FDU-12 en la reacción de acetilación. El catalizador F15(C2) alcanzó el mismo grado de conversión que la Amberlita en apenas 30 min, como consecuencia de la combinación entre su elevada cantidad de y la accesibilidad proporcionada por su estructura mesoporosa.

6.2. Alcohólisis de fructosa para producción de 5-(etoximetil)furfural (EMF)

6.2.1. Introducción

Los biocombustibles basados en éteres furánicos provenientes de biomasa lignocelulósica tienen gran interés en investigación debido a sus propiedades energéticas. Estos compuestos tienen aplicación como elevadores de cetanos [23] y se pueden utilizar como aditivos o como remplazo del diesel fósil, contribuyendo con la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero.

El etoximetilfurfural (EMF) es un biocombustible líquido obtenido a partir de la eterificación de hidroximetilfurfural (HMF) en presencia de etanol y un catalizador ácido. El HMF puede obtenerse fácilmente por deshidratación de fructosa. Sin embargo,

aún existen algunos inconvenientes como: baja conversión, rendimiento y selectividad por el remanente de reactivo no reaccionado y la formación de productos secundarios que requieren mayor esfuerzo en la separación del producto [24]. Esta necesidad induce a desarrollar catalizadores más eficientes para mejorar el desempeño en la reacción consecutiva de deshidratación de fructosa y eterificación de HMF, para obtener mayor rentabilidad en la industria de combustibles renovables.

Se han reportado diversos estudios sobre la producción de EMF en los que se comparan catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos. Entre ellos se incluyen materiales con soportes silíceos, tales como SBA-15 y MCM-41 [25-27] que reportaron rendimientos hasta 76 % [25-28].

Si bien gran parte de la investigación se ha centrado en materiales orgánicos con poros cilíndricos y simetría hexagonal bidimensional (p. ej., SBA-15 y MCM-41), estudios recientes se han orientado hacia sílices con conectividad de mesoporos tridimensional para mejorar la transferencia de masa. Con KIT-6, se ha demostrado un rendimiento superior en la síntesis de HMF debido a sus mejores características de difusión. Hafizi et al. [29] y Jiang et al. [30] obtuvieron rendimientos de HMF del 84 % y el 35 % a partir de fructosa y glucosa, respectivamente, utilizando catalizadores de SO₃H/KIT-6 y Zr/KIT-6. Posteriormente, Hafizi et al. [31] reportaron un rendimiento de EMF del 90 % a partir de HMF utilizando un catalizador híbrido SO₄²⁻/Al-Zr/KIT-6, observando un efecto sinérgico entre los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. FDU-12 es otra sílice mesoporosa tridimensional con simetría cúbica centrada en las caras (Fm3m), que presenta una arquitectura de poros tipo caja y ventana y proporciona un empaquetado compacto con mayor conectividad, lo que ofrece ventajas para el diseño de catalizadores [32-34]. Aún no se ha reportado el uso de FDU-12 en la producción de EMF a partir de fructosa.

Por lo tanto, existe una tendencia a evaluar materiales silíceos como soporte ya que ofrecen buenas propiedades texturales y pueden funcionalizarse para proporcionar sitios ácidos activos de forma regulada. Además, son materiales que disponen configuraciones de canales y conexiones con tamaños de poros bien definidos, en donde se pueden distribuir grupos sulfónicos que favorecen la reactividad de la fructosa y el HMF para obtener selectivamente productos de eterificación.

En esta sección se resumen los resultados más relevantes del trabajo “Furanic diesel additives via fructose alcoholysis in one-pot reactor using sulfonic/hydrophobic functionalized three-dimensional ordered mesoporous silica catalysts” [35], donde se

evaluaron materiales ácidos con estructura tridimensional, tales como son los catalizadores mesoporosos KIT-6 y FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos incorporados por grafting y co-condensación. También se ensayaron catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos e hidrofóbicos, incorporados por grafting.

6.2.2. Resultados

6.2.2.1. Actividad catalítica con catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos

Se evaluaron los catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados con grupos sulfónicos, en un sistema discontinuo para la producción de EMF a partir de fructosa. Las caracterizaciones correspondientes a todos los catalizadores evaluados se resumen en la Tabla 6.2.

La reacción transcurre mediante la deshidratación de fructosa para producir HMF, sobre sitios ácidos de Brønsted, paso limitante del proceso, seguida de la eterificación del HMF con etanol para formar EMF. Como reacciones secundarias se producen levulinato y formiato de etilo a partir de la degradación del HMF, y huminas, pero el contenido de estas últimas resultó menor al 5 %p/p bajo las condiciones de reacción. Finalmente, el análisis de la fase gaseosa mostró sólo trazas de CO₂ y etanol. Los resultados obtenidos al transcurrir 3 h de reacción se resumen en la Figura 6.2. Los resultados de las pruebas catalíticas se muestran en conversión de fructosa (X_F), selectividad al HMF intermedio (S_{HMF}) y al producto final EMF (S_{EMF}), en la Figura 6.2.A y rendimiento de productos líquidos (Y_i) en la Figura 6.2.B.

Para todos los catalizadores, se obtuvo una alta conversión de fructosa, en el rango de 78-98 %. Analizando el comportamiento obtenido con los catalizadores soportados en KIT-6, se observa que para los funcionalizados con el método de co-condensación 1 (C1), al aumentar la relación S/Si del 10 al 15 % la conversión de fructosa aumentó del 78 al 87 %, pero disminuyó del 87 al 85 % y del 95 al 84 % para los catalizadores funcionalizados mediante los métodos de co-condensación 2 (C2) y grafting (G), respectivamente. Estos resultados muestran que un aumento de la carga de grupo ácido, no necesariamente mejora la selectividad a EMF. Además, para todas las muestras, la selectividad a EMF fue mayor que la selectividad hacia HMF, excepto para el catalizador K10(G), a pesar de haber obtenido una conversión de fructosa más alta

(95%). Dentro de esta serie, el mejor desempeño catalítico se logró con K10(C2) ya que permitió obtener alta conversión y selectividad a EMF.

Tabla 6.2. Resumen de resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas en los catalizadores sintetizados.

Técnica	TGA/DTG		FRX	Tit. Pot.	Sortometría de N ₂			
	% SH	% HSO ₃			%S/Si molar	SA (mmol g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)
KIT- 6	-	-	-	-	690	1,20	-	1,04
K10(G)	5,18	3,97	7,60	0,33	650	1,10	-	1,02
K15(G)	5,16	5,56	8,50	0,51	620	0,88	-	0,81
K10(C1)	4,87	6,18	9,87	0,41	470	0,46	-	0,44
K15(C1)	7,54	7,25	14,76	0,62	455	0,40	-	0,37
K10(C2)	4,54	7,75	9,02	0,47	665	0,92	-	0,88
K15(C2)	5,64	9,86	14,86	0,69	600	0,65	-	0,65
K10HF	-	-	-	0,44	550	0,90	-	0,90
K15HF	-	-	-	0,10	440	0,50	-	0,50
FDU-12	-	-	-	-	760	0,77	0,13	0,61
F10(G)			7,40	0,36	270	0,31	0,05	-
F15(G)	5,01	7,41	8,77	0,50	300	0,49	0,03	0,35
F10(C1)	7,27	4,44	8,87	0,34	280	0,39	0,03	-
F15(C1)	9,55	5,60	14,93	0,75	310	0,42	0,04	0,32
F10(C2)	2,70	9,74	9,68	0,80	620	0,70	0,09	-
F15(C2)	0,00	13,89	11,58	1,10	720	0,72	0,11	0,53
F10HF	-	-	-	0,80	560	0,68	0,02	-
F15HF	-	-	-	1,03	550	0,52	0,05	-

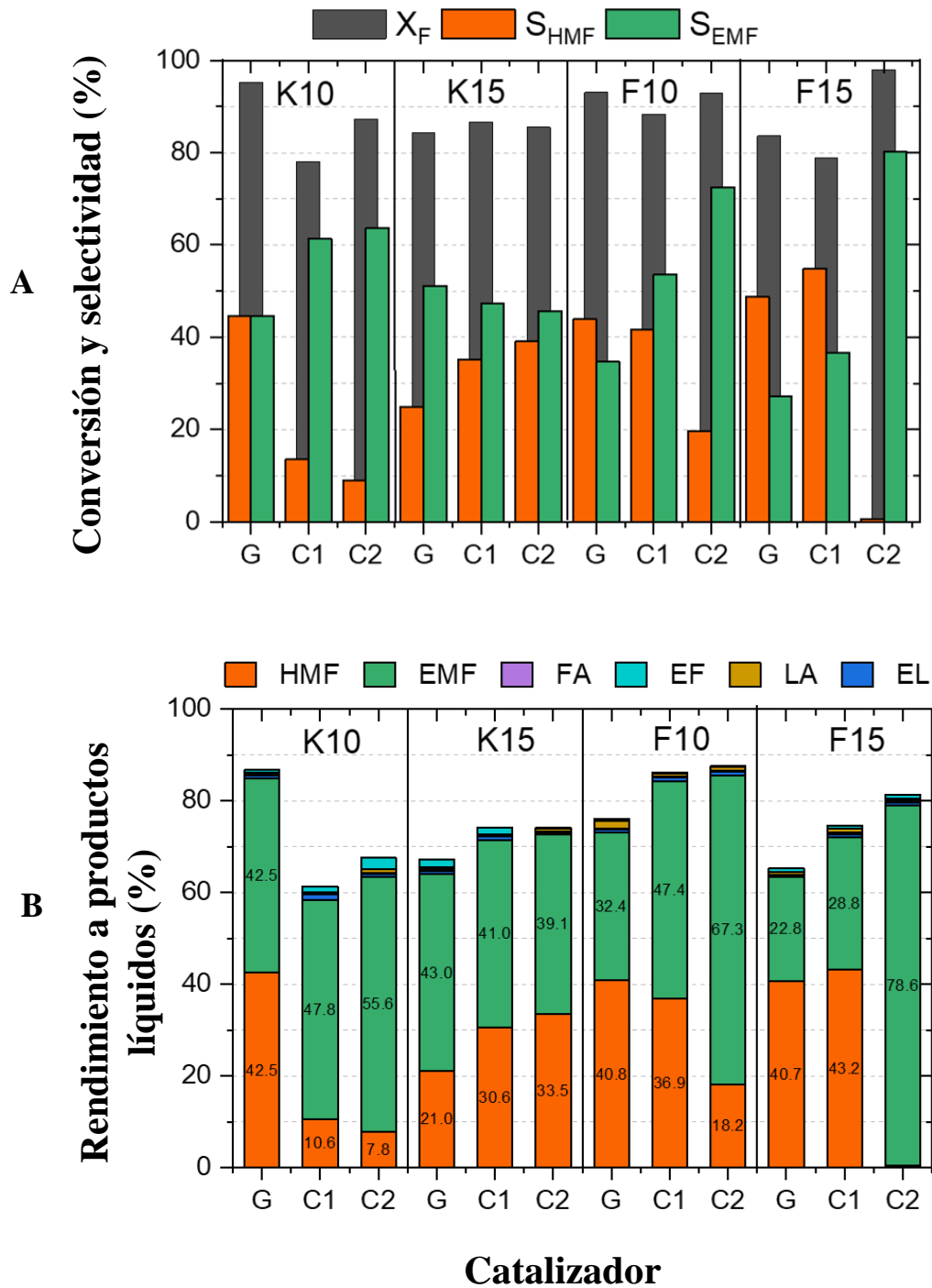


Figura 6.2. Rendimiento catalítico de los catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados. (A) Conversión de fructosa y selectividad a HMF y EMF, (B) Rendimiento de productos líquidos.

Por otro lado, la serie de catalizadores FDU-12 presentó una tendencia diferente: la conversión de fructosa disminuyó con el aumento de la relación S/Si del 10 al 15 % para los catalizadores F(G) y F(C1), del 93 % al 84 % y del 88 % al 79 %,

respectivamente. Sin embargo, la conversión aumentó cuando se evaluaron los F(C2) (del 92 % al 98 %). Los catalizadores F10(G), F15(G) y F15(C1) mostraron mayor selectividad hacia HMF, mientras que los catalizadores F10(C1), F10(C2) y F15(C2) presentaron mayor selectividad a EMF, siendo el F15(C2) el catalizador con mejor desempeño de todas las series de catalizadores funcionalizados, con una conversión de fructosa del 98 %, rendimiento de EMF de 78 % y selectividad a este producto del 80 %.

El comportamiento catalítico de las sílices funcionalizadas descrito anteriormente se puede correlacionar con las propiedades texturales, la cantidad total de sitios ácidos, su distribución y su disponibilidad, todos ellos directamente relacionados con el procedimiento de síntesis. La eficiencia de cada metodología influyó en el número total de sitios ácidos, su posición y su accesibilidad dentro de la estructura de la sílice [36-38]. Según algunos autores, se requiere una cantidad de SA adecuada en la superficie y dentro de la estructura porosa para promover eficazmente las reacciones deseadas en la compleja vía de reacción [39-40] evitando al mismo tiempo la formación de productos indeseables debido a reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento general de EMF [41].

Se estudió la relación entre la densidad de sitios ácidos y el rendimiento al producto EMF. En la serie de catalizadores KIT-6, los catalizadores K10(C1) y K10(C2) reportaron densidades ácidas de 0,71 y 0,87 $\mu\text{mol m}^{-2}$, lo que podría explicar su rendimiento similar a EMF. A pesar de las diferencias en los métodos de síntesis y en las relaciones S/Si empleadas, las muestras presentaron densidades ácidas comparables a la del catalizador K15(G). Sin embargo, la incorporación de grupos mercaptopropilo durante la síntesis (métodos C1 y C2), especialmente en las etapas de precipitación del gel y formación de los mesoporos, provocó una pérdida parcial de la estructura mesoporosa.

Los catalizadores basados en FDU-12, F10(C2) y F15(C2) presentaron mayores densidades de sitios ácidos (1,12 y 1,60 $\mu\text{mol m}^{-2}$, respectivamente) y un mejor desempeño catalítico en comparación con los materiales derivados de KIT-6. Este comportamiento podría atribuirse a la estructura más ordenada y estable de los catalizadores FDU-12, junto con una distribución más homogénea de los sitios ácidos y propiedades texturales. En particular, el catalizador F15(C2) mostró los valores más altos de rendimiento y selectividad hacia EMF, posiblemente como resultado de su

elevada cantidad de SA y de una mejor accesibilidad a los sitios activos, respaldado por los análisis de FRX y TGA presentados en el Capítulo 4 y resumidos en la Tabla 6.2.

La estructura tridimensional de la sílice, con canales cilíndricos en KIT-6 y jaulas interconectadas en FDU-12, tuvo una influencia determinante en el comportamiento catalítico. En el caso de FDU-12, su elevada estabilidad estructural favoreció la oxidación de los grupos $-SH$ a $-SO_3H$ y mejoró la accesibilidad de los reactivos [36]. En contraste, en KIT-6 se observaron bloqueos de poros y una disminución del área superficial durante la funcionalización (resultados detallados en el Capítulo 3 y resumidos en la Tabla 6.2). El análisis de los resultados evidenció que el rendimiento hacia EMF no depende únicamente de la densidad ácida, sino también de la distribución y accesibilidad de los sitios ácidos anclados en los catalizadores, parámetros que a su vez están determinados por la mesoestructura y la estabilidad de la matriz durante la funcionalización. En este sentido, los catalizadores FDU-12 mostraron un desempeño superior al de los KIT-6 funcionalizados, confirmando que la combinación de una estructura 3D ordenada con grupos sulfónicos bien distribuidos constituye un factor clave para maximizar la actividad catalítica [42].

Respecto a los subproductos obtenidos, los principales fueron formiato y levulinato de etilo (0,6–2,4 %), con rendimientos totales inferiores al 4 %, además de trazas de ácidos levulínico y fórmico (menores al 1,9 %). Estos compuestos poseen interés como biocombustibles debido a su alta densidad energética [43] y a su potencial uso en mezclas con diésel o en la síntesis de aditivos oxigenados [44, 45].

6.2.2.2. Actividad catalítica con catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos e hidrofóbicos

La producción de EMF a partir de fructosa se ve limitada por la alta reactividad del HMF en presencia de agua. Durante la deshidratación, el agua generada interfiere en los sitios ácidos, dificulta la eterificación y favorece reacciones de rehidratación que forman subproductos [46]. Para mitigar este efecto, se han desarrollado estrategias basadas en la modificación de propiedades anfifílicas, que facilitan la adsorción de reactivos y la eliminación del agua producida, protegiendo así al HMF de su degradación [47-49].

Para analizar este comportamiento, se prepararon catalizadores basados en KIT-6 y FDU-12 modificadas con grupos sulfónicos e hidrofóbicos, con relaciones molares

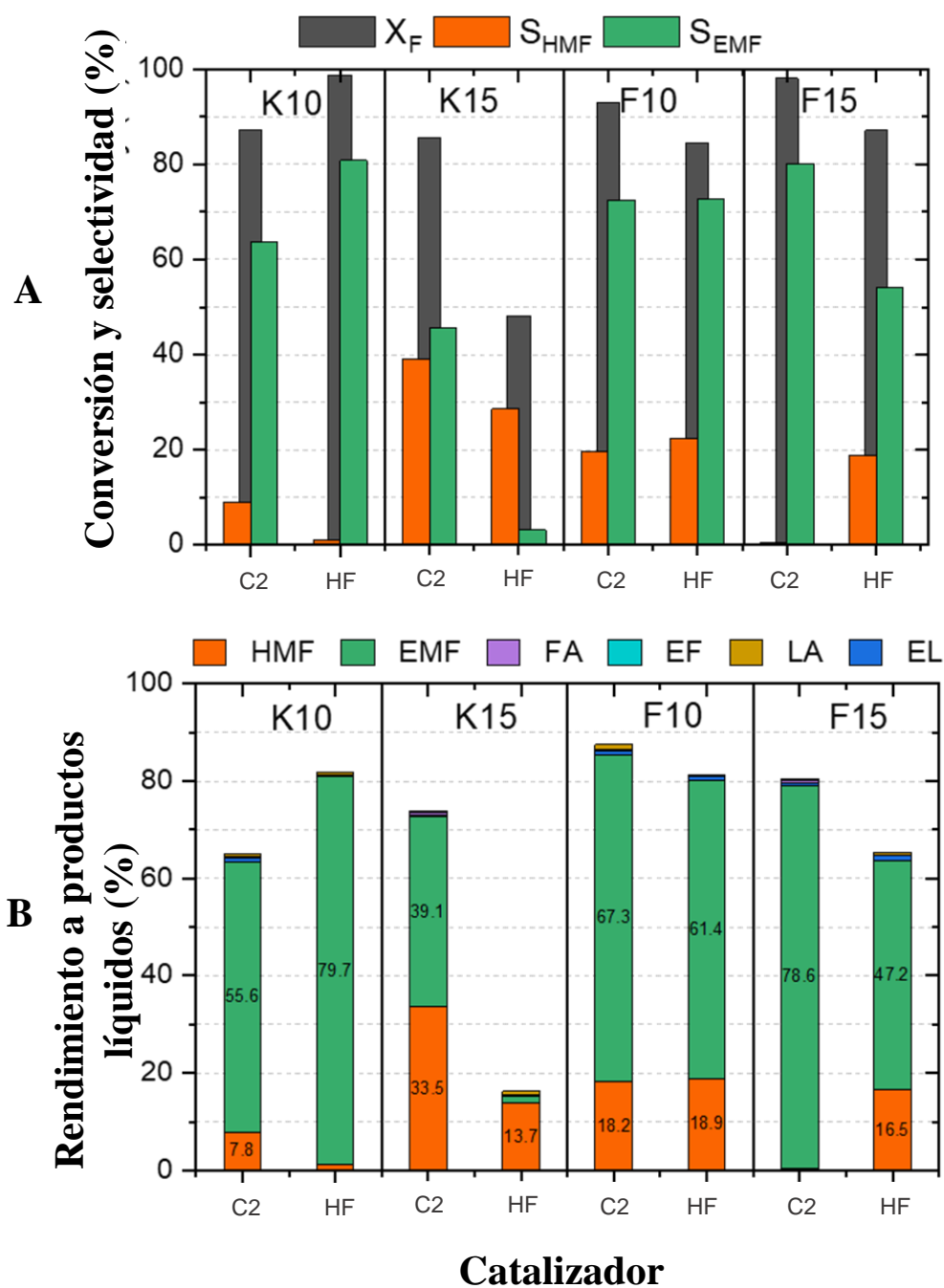


Figura 6.3. Rendimiento catalítico de KIT-6 y FDU-12 funcionalizadas con el método C2 y sus homólogos hidrofóbicos. (A) Conversión de fructosa y selectividad a HMF y EMF; (B) Rendimiento de productos líquidos.

de 10 y 15 % S/Si y una proporción MTS/TEOS de 5,65 % (la metodología de síntesis se detalló en el Capítulo 2, Sección 2.2.4). Las caracterizaciones de los catalizadores KIT-6 con grupos hidrofóbicos se presentaron en el Capítulo 3, Sección 3.2.3.1, mientras que las correspondientes a los materiales FDU-12 se incluyen en el Anexo, Sección A.1. Ambas se resumieron en la Tabla 6.2.

La Figura 6.3 muestra la conversión de fructosa y los rendimientos de productos líquidos obtenidos con los catalizadores KIT-6 y FDU-12 preparados mediante el método C2 y sus homólogos modificados con grupos hidrofóbicos. Los resultados demuestran que la incorporación de MTS impacta en el rendimiento catalítico general, y este comportamiento puede depender de la geometría estructural y del contenido de SA de los catalizadores después de la modificación. Con el catalizador hidrofóbico K10HF, hubo un aumento en la conversión de fructosa (98,7 %), en el rendimiento a EMF (79,8 %) y en la selectividad (80,8 %), en comparación con su par no hidrofóbico. Además, con esta muestra se produjo una disminución significativa en el rendimiento total de subproductos del 4,1 % al 1,6 % (con respecto a LA, FA, EL y EF). Lo contrario ocurrió con el catalizador K15HF; la incorporación de grupos hidrófobos no mejoró la deshidratación de fructosa ni la eterificación del HMF, lo que redujo significativamente el rendimiento del EMF del 39 % al 1,5 % y la selectividad del 46 % al 3,1 %. Con los catalizadores hidrófobos FDU-12, se observó un efecto negativo tanto para F10HF como para F15HF, ya que con su utilización, se disminuyó el rendimiento de la deshidratación de la fructosa y la eterificación del HMF y la selectividad del EMF.

Los resultados indican que la modificación con MTS mejoró el desempeño catalítico de K10HF. Este efecto positivo se atribuye a la sustitución de grupos –OH por cadenas hidrofóbicas, que limitaron la rehidratación del HMF en la superficie, reduciendo la formación de subproductos y favoreciendo la accesibilidad de fructosa a los sitios ácidos, sin afectar de manera significativa las propiedades texturales o ácidas del catalizador de base (ver Tabla 6.2). Así, el método de funcionalización mediante grafting para incorporar MTS, se presenta como una estrategia eficiente de modificación anfifílica, en contraste con estudios previos donde la incorporación de grupos hidrofóbicos por co-condensación generó pérdidas en la cantidad total de sitios ácidos o en la estructura [48].

En los catalizadores FDU-12 con grupos hidrofóbicos, la conversión de fructosa y los rendimientos a EMF no mejoraron respecto a los no modificados. La modificación afectó principalmente la selectividad, disminuyendo la producción de EMF y favoreciendo la formación de HMF y subproductos, especialmente en F15(C2). Esto se relaciona con la reducción de las propiedades texturales, más marcada al aumentar el contenido de S/Si, mientras que el contenido de SA no varió significativamente (ver Tabla 6.2). La mayor densidad ácida resultante ($1,87 \mu\text{mol m}^{-2}$) puede acelerar la

reacción, pero también favorecer la desactivación y la formación de huminas, lo que repercute negativamente en el rendimiento.

En conclusión, los resultados muestran que las modificaciones hidrofóbicas afectaron en mayor medida las propiedades texturales de las sílices basadas en FDU-12 que a las basadas en KIT-6. En catalizadores con alta carga de S/Si, la caída del

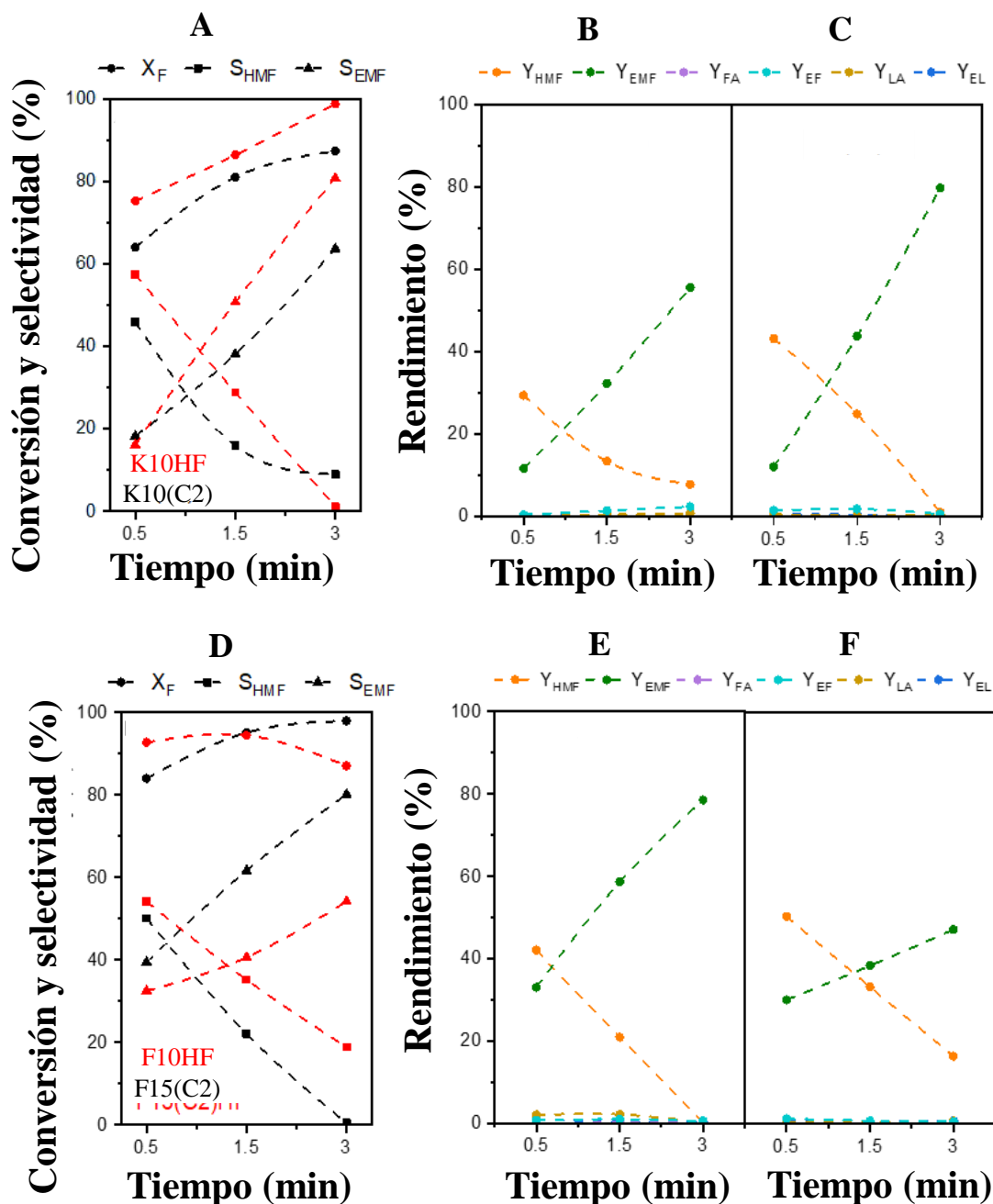


Figura 6.4. Conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo, en un reactor discontinuo. Catalizadores evaluados (A, B, C): K10(C2) y K10HF, (D, E, F): F15(C2) y F15HF.

rendimiento se asocia a la menor accesibilidad hacia los sitios ácidos dado por la funcionalización con grupos hidrofóbicos. En KIT-6 con menor proporción de S/Si (10 %), la hidrofobicidad mejoró la tolerancia al agua y favoreció el rendimiento, mientras que en FDU-12 este efecto fue menor, ya que a pesar de sus propiedades hidrofóbicas no ayudó a mejorar el rendimiento de la reacción. Por lo tanto, los catalizadores más eficientes para la producción de EMF fueron K10HF y F15(C2).

6.2.2.3. Efecto del tiempo de reacción sobre el comportamiento catalítico en reactor batch

Se estudió el efecto del tiempo de reacción sobre la deshidratación de fructosa y la eterificación consecutiva de HMF con etanol para determinar la evolución de los productos durante la reacción. La Figura 6.4 muestra los resultados obtenidos con los catalizadores K10(C2), K10HF, F15(C2) y F15HF. Se observa que se deshidrató fructosa con gran eficiencia, alcanzando conversiones superiores al 65–80 % en los primeros 30 min. El rendimiento de HMF alcanzó un máximo inicial y luego disminuyó rápidamente por su transformación en EMF o subproductos, mientras que la producción de EMF aumentó con el tiempo hasta estabilizarse después de 3 h.

Entre los catalizadores evaluados, K10HF y F15(C2) lograron conversiones cercanas al 100 % y altos rendimientos de EMF (80 %), con tasas similares de producción de 11,8–11,9 g L⁻¹ h⁻¹. La mejora observada en K10HF se atribuye a la hidrofobicidad introducida por MTS, que favoreció la eliminación de agua y la selectividad hacia EMF, aunque en K15HF la disminución de área superficial y volumen total de poro, redujeron su eficiencia. En FDU-12, la modificación con grupos hidrofóbicos no mejoró el desempeño catalítico. Cabe destacar que el catalizador F15(C2) tuvo un rendimiento comparable al de K10HF con una ruta de síntesis más simple, ya que se prescinde de un paso adicional de funcionalización.

6.3. Reacción de hidroxialquilación - alquilación (HAA) de furfural y 2-metilfurano

6.3.1. Introducción

Se estudió la reacción de hidroxialquilación/alquilación (HAA), orientada a promover el acoplamiento C–C para la obtención de compuestos de origen renovable con potencial para sustituir los *jetfuels*, combustibles fósiles empleados en aviación [50]. Este campo de investigación ha adquirido especial relevancia en el contexto de la valorización de la biomasa lignocelulósica proveniente de residuos agrícolas, subproductos forestales y cultivos energéticos. Dicha biomasa constituye una fuente renovable, abundante y económicamente viable, con baja competencia frente a los sistemas alimentarios. Su conversión en combustibles sostenibles representa uno de los principales desafíos tecnológicos en la transición hacia una economía baja en carbono. Particularmente, el sector de la aviación se considera difícil de descarbonizar debido a su alta dependencia de los hidrocarburos líquidos. Se estima que para el año 2028 la demanda global de combustible para aviación y querosén aumentará en casi dos millones de barriles diarios, impulsada por el crecimiento del transporte aéreo de larga distancia, especialmente en países de ingresos medios [51, 52]. En este contexto, los combustibles sostenibles de aviación (SAF, *Sustainable Aviation Fuels*) han emergido como una alternativa estratégica para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero del sector.

Para la producción de SAF a partir de biomasa lignocelulósica, el primer paso consiste en la despolimerización de los biopolímeros estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) con el fin de obtener compuestos de menor peso molecular, para que posteriormente puedan transformarse en moléculas de mayor número de carbono. En particular, la fracción hemicelulósica está constituida principalmente por azúcares pentosas (C₅), como xilosa y arabinosa, los cuales mediante hidrólisis ácida y posterior deshidratación generan furfural (FAL). A su vez, el 2-metilfurano (2MF) puede obtenerse a partir del furfural mediante hidrodesoxigenación selectiva (HDO) [53]. Ambos procesos han sido ampliamente estudiados y se encuentran disponibles a escala industrial [54]. La conversión de estos compuestos en moléculas compatibles con el combustible de aviación presenta el desafío de incrementar el peso molecular de los intermediarios oxigenados derivados de la fracción lignocelulósica. Por lo tanto, las reacciones de acoplamiento carbono-carbono (C–C) resultan esenciales, ya que permiten la construcción de cadenas más largas a partir de compuestos ligeros.

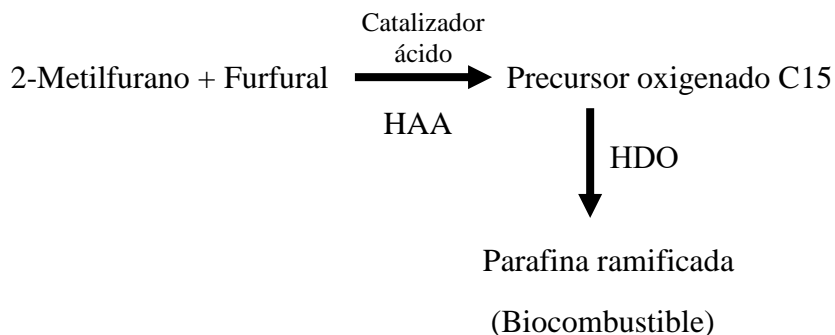


Figura 6.5. Esquema de reacción para la obtención de compuestos C₁₂-C₁₅ a partir de FAL y 2MF.

La reacción de hidroxialquilación–alquilación (HAA) posibilita la formación controlada de compuestos con cadenas carbonadas en el rango C₁₀-C₁₅. Estos productos actúan como intermediarios oxigenados en la síntesis de hidrocarburos de mayor peso molecular. Posteriormente, dichos intermediarios pueden someterse a procesos de hidredesoxigenación e hidrogenación, conduciendo a la obtención de parafinas ramificadas con propiedades fisicoquímicas compatibles con los combustibles de aviación sostenibles (ver esquema de reacción en la Figura 6.5).

Las reacciones catalíticas constituyen un aspecto clave para avanzar en la ruta de conversión, ya que aumentan las velocidades de reacción, mantienen alta selectividad y minimizan la formación de subproductos no deseados. En el caso particular de la reacción HAA entre FAL y 2MF, se ha estudiado previamente el empleo de sílices mesoporosas tipo SBA-15 conteniendo grupos ácidos propilsulfónicos e hidrofóbicos, con resultados interesantes en cuanto a conversión y selectividad [50].

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos en la reacción de HAA, ensayada con las sílices FDU-12 y KIT-6 funcionalizadas mediante los tres métodos de síntesis, con el objetivo de aumentar el rendimiento a C₁₅. En primer lugar, se compara la actividad en la reacción con ambos materiales, de acuerdo a los métodos de preparación (detallados en Capítulo 2, Sección 2.2) con el fin de seleccionar la muestra de mejor rendimiento. Posteriormente, se comparan las muestras de FDU-12 y KIT-6 de mejor rendimiento y se analizan las características texturales y ácidas, sobre la eficiencia y estabilidad catalítica. Finalmente, se analiza el efecto de la inserción de grupos hidrofóbicos en los sólidos.

6.3.2. Resultados

6.3.2.1. Selección de la muestra FDU-12 y KIT-6 de acuerdo a su método de preparación

En esta sección, se compara la actividad de las sílices FDU-12 y KIT-6 modificadas con grupos sulfónicos. Las mismas fueron sintetizadas con 15 %S/Si, mediante los tres métodos: dos por co-condensación (C1, C2) y uno por grafting (G).

6.3.2.1.1. Estudio con catalizadores funcionalizados FDU-12

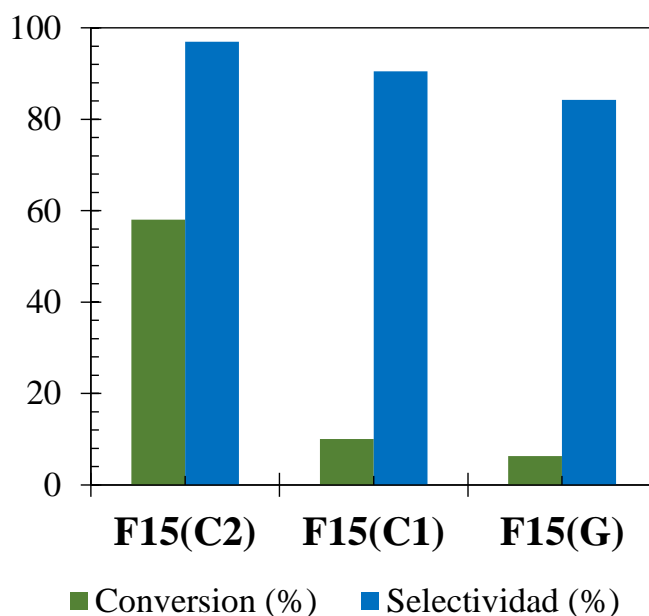


Figura 6.6. Conversión de FAL (verde) y Selectividad a C₁₅ (azul) para las FDU-12 funcionalizadas con grupos sulfónicos.

La Figura 6.6 muestra los resultados de conversión de FAL (X) y selectividad (S) al producto deseado, el trímero C₁₅, utilizando los tres catalizadores (F15(C1), (F15(C2) y F15(G)). Se observa que con los catalizadores F15(C1) y F15(G) se lograron bajas conversiones de furfural (10 y 6 %, respectivamente), aunque mantuvieron altos niveles de selectividad hacia C₁₅ (90 y 84 %, respectivamente). En contraste, con el catalizador F15(C2) se logró una conversión significativamente mayor (60 %) y una selectividad elevada (97 %). Se observa que se obtuvieron menores

conversiones con los catalizadores cuyos grupos ácidos se oxidaron posteriormente a la formación del material, y que presentaron menor eficiencia en la oxidación (resultado de oxidación, analizado en el Capítulo 4). Los resultados de reacción se correlacionan perfectamente con los valores de la cantidad de SA de las muestras, ya que es consistente con el hecho de que F15(C2) presentó el mayor contenido de SA de los tres catalizadores ($1,10 \text{ mmol g}^{-1}$), explicando la mayor conversión de FAL obtenida.

Durante la reacción, también se generó como producto intermedio (no mostrado) el dímero C_{10} y subproductos en muy baja proporción. Entre estos últimos, se identificaron furanos ligeros como furano y 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) y compuestos de menor peso molecular (C_4 o inferiores), tales como butanol. Mediante el análisis por GC-MS se detectaron compuestos minoritarios, incluyendo alquilfurfurales (como 1-(2-furil)-etanona y 2-(5-metil)-furancarboxaldehído), dímeros alquilados como 2-(2-furilmetil)-5metil-furan y 2,2-etilidenbis(5-metilfuran).

En función de los resultados obtenidos, se eligió al catalizador F15(C2) para profundizar el estudio en la reacción y analizar el efecto de las distintas variables.

6.3.2.1.2. Estudio con catalizadores funcionalizados KIT-6

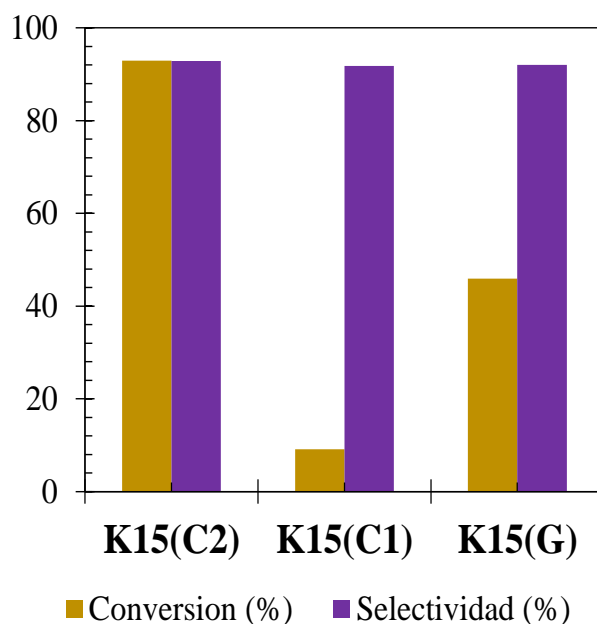


Figura 6.7. Conversión de FAL y Selectividad a C_{15} para los catalizadores KIT-6 funcionalizadas con grupos sulfónicos.

En el caso de los catalizadores funcionalizados KIT-6, en la Figura 6.7 se observa que K15(G) y K15(C1) presentan bajas conversiones de FAL (46 y 9 % respectivamente), mientras que con K15(C2) fue del 93 %, atribuido a su mayor cantidad de SA medida por titulación potenciométrica ($0,69 \text{ mmol g}^{-1}$) y mayor contenido de grupos oxidados (ver Capítulo 3). Por otro lado, con los tres catalizadores se obtuvo una selectividad a C_{15} alta, del 92 %. Los estudios de los productos por GC-MS determinaron la formación de los mismos productos intermedios y subproductos mencionados en la sección 6.3.2.1.1.

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador K15(C2) para profundizar el estudio y analizar el efecto de las distintas variables en reacción.

6.3.2.2. Estudio comparativo de los catalizadores FDU-12 y KIT-6 sintetizados mediante el método C2

Las muestras K15(C2) y F15(C2) se caracterizaron por ser de elevadas áreas superficiales (600 y $620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente) y de aceptable mesoporosidad ($0,65$ y $0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), propiedades que favorecerían la reacción de HAA. Si bien estas sílices fueron preparadas con una relación molar nominal de 15 %S/Si, la titulación potenciométrica determinó distintos valores de SA. Esto indica que el método de preparación de co-condensación y la estructura de cada sólido afectarían la inserción, fijación y oxidación de los grupos mercaptanos (-SH) a propilsulfónicos (-SO₃H) en los poros.

Con los catalizadores K15(C2) y F15(C2), se estudió la reacción variando la temperatura, la relación molar entre reactivos 2MF/FAL, el tiempo de reacción y la relación molar de sitios ácidos/FAL (mmoles SA/mol FAL).

- Estudio de la temperatura

La Figura 6.8 muestra las conversiones y selectividades obtenidas cuando se varió la temperatura, fijando la relación molar mmoles SA/mol FAL en 1,4 para K15(C2) y 1,2 para F15(C2). Las muestras alcanzaron una conversión máxima de FAL a 60 °C, con valores de 32 % para F15(C2) y 93 % para K15(C2). En este último caso, el máximo de conversión se mantiene incluso hasta 65 °C. Se observa que el mayor valor de la cantidad de SA reportado para F15(C2) no se tradujo en una conversión

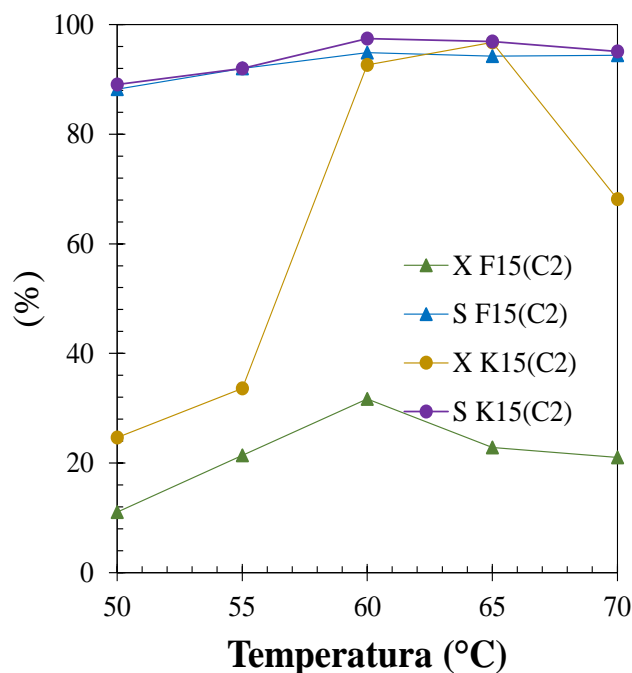


Figura 6.8. Conversión de FAL y Selectividad a C₁₅ a distintas temperaturas.

Mmoles SA/mol FAL: 1,4 para K15(C2) y 1,2 para F15(C2). Relación 2MF/FAL=2.

superior en comparación con el sólido funcionalizado de KIT-6. Esto indica que, para esta reacción, no sólo es relevante la cantidad de sitios ácidos, sino también su accesibilidad y distribución dentro de la sílice. En consecuencia, la estructura y porosidad del soporte ejercen un efecto determinante que explica la mayor conversión obtenida con K15(C2). El marcado decaimiento a partir de 65 °C observado para K15(C2) podría deberse a la polimerización de FAL por hidrólisis, dando lugar a la formación de huminas, que son polímeros de alta viscosidad, y podrían ser responsables de la caída de conversión debido a la obstrucción de los canales y/o cubrimiento de los sitios ácidos [55]. Este efecto también se observa en F15(C2), pero en menor proporción. En ambos casos, la selectividad se encuentra en aproximadamente 90 %, con un ligero incremento hasta el máximo de conversión y sin afectar la caída de la misma. Es decir, las huminas afectan la actividad pero no así la selectividad a C₁₅.

- Estudio de la relación molar entre reactivos 2MF/FAL

El estudio de conversión a diferentes relaciones 2MF/FAL se analiza en la Figura 6.9 para K15(C2) y F15(C2) con relación molar SA/FAL de 1,0 y 1,2, a 60 °C y 2 h de reacción. Se observa que con ambos catalizadores, e independientemente de la

relación 2MF/FAL, la conversión se mantuvo alrededor del 90 %. Sin embargo, la selectividad disminuyó en ambos casos al aumentar la concentración de 2MF, debido a la polimerización de este compuesto entre sí [50]. Por lo tanto, se concluye que en exceso de 2MF se favorecen reacciones indeseadas de acoplamiento C-C entre 2 moléculas de 2MF.

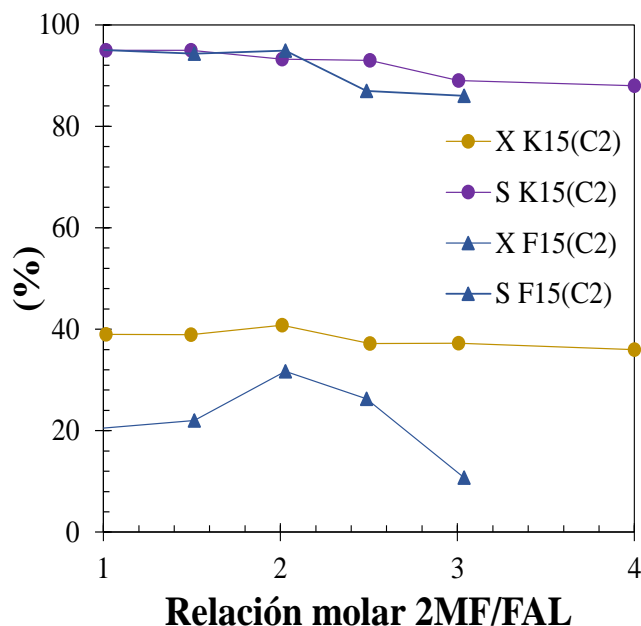


Figura 6.9. Conversión de FAL y Selectividad a C₁₅ a diferentes relaciones 2MF/FAL y 60 °C.

- Estudio del tiempo de reacción

El estudio de la reacción HAA en función del tiempo se presenta en la Figura 6.10. En este caso, no se analizaron a igual relación molar SA/FAL para ambos catalizadores, debido a la diferencia de actividad entre ellos. Se evaluaron en condiciones similares de conversión (60 °C y 2MF/FAL=2, relación SA/FAL= 0,7 para K15(C2) y 1,8 para F15(C2)) El estudio determinó un máximo de conversión a los 120 min para ambos catalizadores.

- Estudio de relación molar SA/FAL

Se estudió la conversión y la selectividad variando la relación molar de SA/FAL (Figura 6.11). El resto de las condiciones se mantuvieron constantes: 60 °C, 120 min y relación molar 2MF/FAL=2 (estequiométrica). Este estudio evidenció que la muestra

K15(C2) presentó la mayor actividad en la reacción de HAA en el rango de 10-60 mmol de SA.

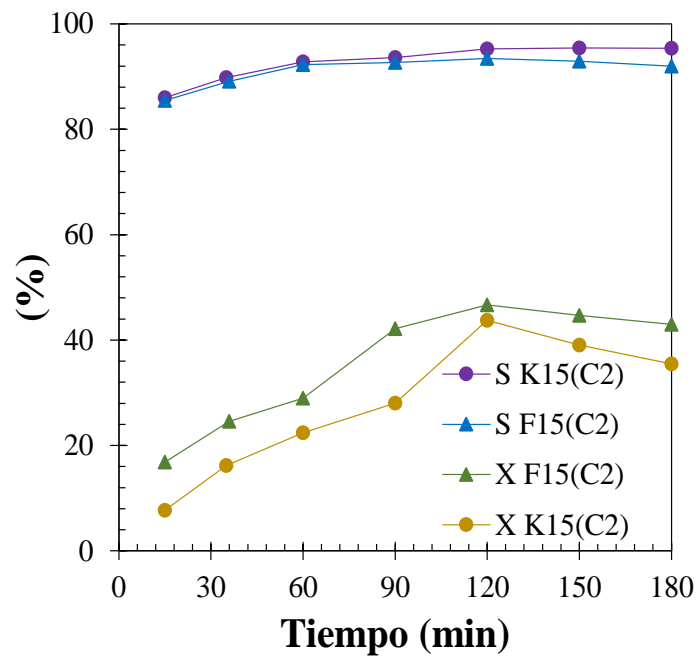


Figura 6.10. Conversión de FAL y Selectividad a C15 a diferentes tiempos de reacción, a 60 °C, y relación molar 2MF/FAL=2.

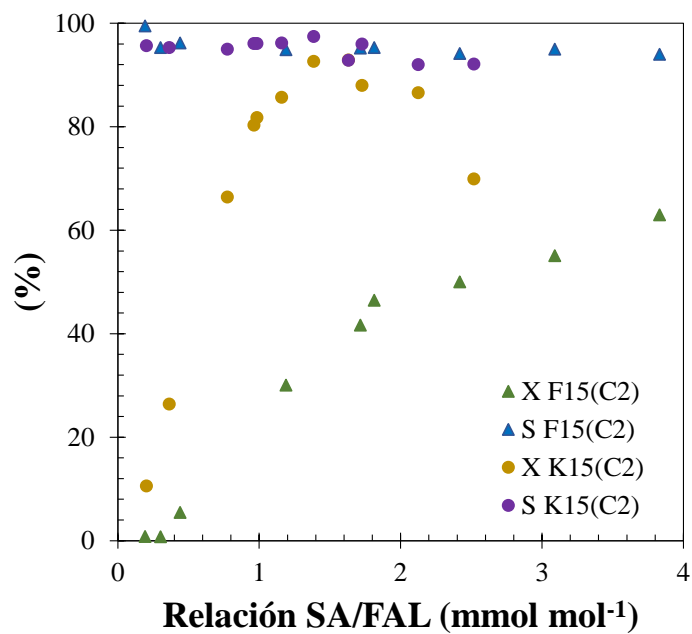


Figura 6.11. Conversión de FAL y Selectividad a C15 a diferentes relaciones molares SA/FAL.

La conversión de FAL alcanzó un 93 % entre 23 y 26 mmol de SA. En contraste, el catalizador F15(C2) logró una conversión máxima de 94 %, pero únicamente con 49 mmol de sitios ácidos. Se observó que, para ambos catalizadores, al aumentar el número de sitios ácidos, la conversión ascendió hasta un valor máximo y luego disminuyó. Como se mencionó previamente, esta caída podría deberse a que a altas conversiones, se formaron especies de tipo polimérico que obstruyeron el acceso a los sitios activos del catalizador. La selectividad se mantuvo prácticamente constante en un valor de 95 % en todo el rango evaluado, para ambas muestras.

En conjunto, estos resultados indicaron que las condiciones óptimas de reacción para K15(C2) y F15(C2) fueron comparables a las determinadas para la SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos de referencia [50] (60 °C, 120 min, relación estequiométrica 2MF/FAL), siendo la sílice K15(C2) la que exhibió mejor actividad catalítica. No obstante, un incremento excesivo en el número de sitios ácidos afectó negativamente el rendimiento debido a la formación de huminas asociada a altas conversiones.

6.3.2.3. Estudio comparativo de actividad en la reacción HAA para catalizadores FDU-12 y KIT-6 ácidos modificados con grupos hidrofóbicos

En esta sección se comparan los resultados obtenidos en la reacción HAA utilizando los catalizadores K15(C2) y F15(C2) modificados con grupos hidrofóbicos vía grafting (K15HF y F15HF) (ver Capítulo 2, Sección 2.2.4).

Los valores de la cantidad de SA en ambos materiales difirieron significativamente: 0,69 y 0,10 mmol g⁻¹, respectivamente. La marcada disminución medida por titulación potenciométrica para la muestra modificada con grupos hidrofóbicos, se atribuyó a que la incorporación de estos grupos posteriormente a la de los grupos ácidos, limitó el acceso a los sitios activos. Como consecuencia, algunos sitios podrían haberse quedado bloqueados o incluso perderse durante el tratamiento de grafting. Estos efectos redujeron la cantidad de sitios ácidos accesibles necesarios para catalizar la reacción de HAA.

En la Figura 6.12.A, se presenta la evolución del rendimiento en función de la relación molar SA/FAL para los catalizadores basados en KIT-6. A igual relación molar SA/FAL la conversión y el rendimiento obtenido con el catalizador K15HF fue

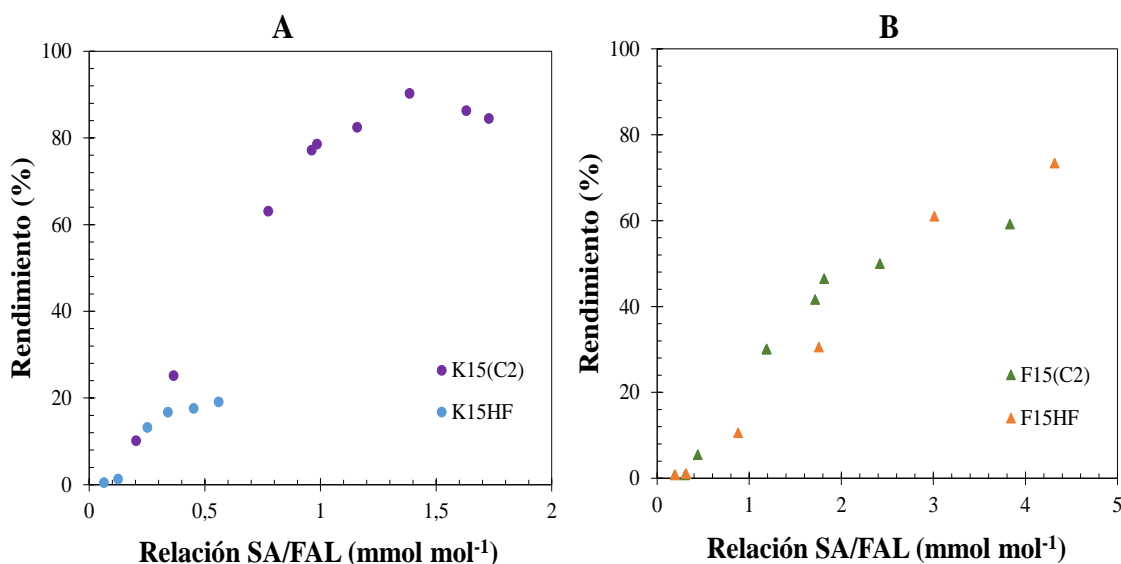


Figura 6.12. Rendimiento a C15 para K15(C2) y K15HF variando la relación SA:FAL.

considerablemente menor. Por lo tanto, la incorporación de grupos hidrofóbicos no mejoró el desempeño catalítico. Esto no se debió a que el carácter anfifílico de la superficie resultara desfavorable para la reacción, sino a la restricción en el acceso a los sitios ácidos, originada por la modificación de las propiedades texturales durante la incorporación por grafting de los grupos hidrofóbicos.

La Figura 6.12.B compara los resultados de rendimiento para los catalizadores F15(C2) y F15HF. Los resultados del contenido de SA total, para estos materiales fueron 1,1 y 1,03 mmol g⁻¹, respectivamente. En la Figura 6.12.B se observa que no existieron diferencias significativas en los rendimientos obtenidos. La selectividad se mantuvo en todos los casos en valores similares, entre 93 % y 95 %, indicando que la modificación estructural o superficial de los materiales no afectó de manera sustancial la ruta de reacción ni la distribución de productos. Estos resultados pueden compararse con los obtenidos en la Sección 6.2.2.2 para la conversión de fructosa utilizando los mismos catalizadores, donde la modificación hidrofóbica tampoco mejoró el desempeño global de la reacción, afectando principalmente la selectividad [35]. Evidentemente hay un deterioro de las propiedades ácidas y texturales respecto del material no modificado, que impide la mejora en el rendimiento.

El análisis de los resultados evidenció que la relación entre los grupos funcionales incorporados y las propiedades texturales del soporte constituyó un factor crítico. Una elevada densidad de grupos ácidos o hidrofóbicos tendió a modificar el

orden estructural, el tamaño de poro y la superficie específica, comprometiendo potencialmente el desempeño catalítico. En este sentido, fue necesario establecer una relación de compromiso entre el grado de funcionalización y la preservación de la estructura mesoporosa ordenada.

6.4. Conclusión

El estudio de la aplicación de los catalizadores mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos en distintas reacciones de valorización de biomasa permitió demostrar su versatilidad y eficiencia como sólidos ácidos heterogéneos. Los resultados obtenidos evidenciaron que las propiedades texturales, el tipo de funcionalización y sus propiedades ácidas son factores determinantes en el desempeño catalítico, condicionando tanto la actividad como la selectividad hacia los productos.

En la reacción de esterificación de glicerina con ácido acético, los catalizadores FDU-12 funcionalizados mostraron relación entre la cantidad de SA del material y la conversión. El catalizador preparado por co-condensación C2 (F15(C2)), logró una conversión completa en tiempos significativamente menores (99 % en 30 min), respecto a los materiales microporosos comparados en la literatura. Este comportamiento se atribuyó a su elevada cantidad de SA reportada y, a la accesibilidad de los sitios ácidos para los reactivos.

En la alcoholólisis de fructosa para la obtención de 5-(etoximetil)furfural (EMF), el catalizador F15(C2), mostró un rendimiento de EMF del 78,6 %. Este comportamiento se atribuyó a su morfología ordenada y estructura porosa tridimensional, que facilitó la difusión de los reactivos y el acceso a los sitios activos ácidos. En cambio, para las muestras soportadas en KIT-6, el mejor rendimiento se obtuvo con el catalizador K10(C2), pero solo alcanzó un rendimiento de 55,6 %. La modificación de los catalizadores para aumentar la hidrofobicidad mejoró el rendimiento hasta el 79,7 % con K10(C2)HF, aunque disminuyó para la serie de sílice FDU-12 (47,2 % con F15(C2)HF), dado por el cambio que se produjo en las propiedades texturales del material y la accesibilidad a los sitios ácidos.

Finalmente, en la reacción de acoplamiento por hidroxialquilación/alquilación de furfural con 2-metilfurano, se evaluaron las sílices ácidas mesoporosas KIT-6 y FDU-12 funcionalizadas por co-condensación 2 (C2) con 15 %S/Si. Ambos sólidos mostraron

comportamientos catalíticos diferentes debido a la estructura del soporte y a la concentración de sitios ácidos. K15(C2) exhibió el mejor desempeño, alcanzando conversiones y selectividades superiores al 90 %. En ambos materiales se identificó un número óptimo de sitios ácidos, a partir del cual la formación de huminas obstruyó los poros y provocó una disminución de la conversión. La incorporación de grupos hidrofóbicos no mejoró la actividad catalítica y, en el caso de KIT-6, incluso redujo notablemente la conversión debido a la obstrucción adicional de los poros. El sólido FDU-12 co-funcionalizado con grupos hidrofóbicos, alcanzó desempeños comparables a los de F15(C2). No obstante, su obtención requirió un mayor consumo de reactivos y la incorporación de una etapa adicional de síntesis destinada a ajustar la hidrofobicidad superficial. Por lo tanto, resulta más conveniente optar por un sistema catalítico más simple, que reduzca las etapas de síntesis y los costos de producción. En conjunto, los resultados destacaron el fuerte impacto de la estructura y de las características texturales del soporte en la reacción de HAA.

6.5. Referencias

- [1] A. Sakthivel, R. Nakamura, K. Komura, Y. Sugi. *J. Supercrit. Fluids* 42 (2007) 219–225.
- [2] S. Bagheri, M.N. Julkapli, W. A. Yehye. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 113–127.
- [3] S. S. Konstantinović, B. R. Danilović, J. T. Ćirić, S. B. Ilić, D. S. Savić, V. B. Veljković, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 22 (2016) 461–489.
- [4] S. Bagheri, N. Julkapli, W. Dabdawb, N. Mansouri, *Handbook of Composites from Renewable Materials*, 1st ed., M. K. Thakur, M. R. Kessler, Eds. John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, USA 3 (2017) 309–365.
- [5] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010) 987–1000.
- [6] E. Garcia, M. Laca, E. Perez, A. Garrido, J. Peinado, *Energy Fuels* 22 (2008) 4274–4280.
- [7] EN 14214: Automotive Fuels - Fatty acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines - Requirements and Test Methods. European Committee for Standardization (CEN): Brussels, Belgium, 2019.

- [8] ASTM D6751: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM): West Conshohocken, PA, USA, 2001.
- [9] P. Mukhopadhyay, R. Chakraborty, S. Singh, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 1193–1224.
- [10] M. Khramov, Process for Production and Purification of Triacetin. US Patent 5777157, 7 July 1998.
- [11] J. Melero, R. van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, *Energy Fuels* 21 (2007) 1782–1791.
- [12] X. Liao, Y. Zhu, S. G. Wang, Y. Li, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 988–993.
- [13] E. De Canck, I. Dosuna-Rodríguez, E.M. Gaigneaux, P. Van Der Voort, *Materials* 6 (2013) 3556–3570.
- [14] K. Ghoreishi, N. Asim, M. Yarmo, M. M. Samsudin, *Chem. Pap.* 68 (2014) 1194–1204.
- [15] M. Chamack, A. Mahjoub, A. Akbari, *Catal. Commun.* 110 (2018) 1–4.
- [16] M.S. Khayoon, B.H. Hameed, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9229–9235.
- [17] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro. *Catal. Commun.* 10 (2009) 481–484.
- [18] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Catal. Commun.* 12 (2011) 573–576.
- [19] A. Malaika, M. Kozłowski, *Fuel Process. Technol.* 184 (2019) 19–26.
- [20] P. Okoye, A. Abdullah, B. Hameed, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 74 (2017) 387–401.
- [21] A. Malaika, M. Kozłowski, *Fuel Process. Technol.* 184 (2019) 19–26.
- [22] L. G. Tonutti, L. Vergara, N. Linares Pérez, E. de Oliveira Jardim, B. O. Dalla Costa, H. P. Decolatti, *Processes* 13 (10) (2025) 3231.
- [23] P. Kumari, B. Rao, D. Padmakar, N. Pasha, N. Lingaiah, *Molec Cat* 448 (2018) 108-115.
- [24] G. Morales, M. Paniagua, J. A. Melero, J. Iglesias, *Catal. Today* 279 (2017) 305-316.
- [25] A. Liu, Z. Zehui, Z. Fang, B. Liu, K. Huang, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1977–1984.
- [26] C. R. Patil, C. V. Rode, *Fuel* 217 (2018) 38–44.
- [27] L. G. Tonutti, B. O. Dalla Costa, G. Mendow, G. L. Pestana, N. S. Veizaga, J. M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 343 (2022) 112145.

- [28] S. Alipour, H. Omidvarborna, D.S. Kim, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 908–926.
- [29] H. Hafizi, A. Najafi Chermahini, M. Saraji, G. Mohammadnezhad, *Chem. Eng. J.* 294 (2016) 380–388.
- [30] C. Jiang, J. Zhu, B. Wang, L. Li, H. Zhong, *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 1270–1277.
- [31] H. Hafizi, G. Walker, J. Iqbal, J. J. Leahy, M. N. Collins, *Mol. Catal.* 496 (2020) 111176.
- [32] R. Guillet-Nicolas, R. Ahmad, K.A. Cychosz, F. Kleitz, M. Thommes *New J. Chem.* 40 (2016) 4351–4360.
- [33] S. Meoto, N. Kent, M.M. Nigra, M.O. Coppens, *Microporous Mesoporous Mater.* 249 (2017) 61–66.
- [34] T. Yu, H. Zhang, X. Yan, Z. Chen, X. Zou, P. Oleynikov, D. Zhao, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21467–21472.
- [35] G .L. Pestana, L. Vergara, B. S. Sánchez, G. Mendow, J. M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 397 (2025) 113747.
- [36] X. Ge, H. Li, M. Liu, Z. Zhao, X. Jin, X. Fan, X. Gao, *Fuel Process. Technol.* 233 (2022) 107305.
- [37] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251.
- [38] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. of Mater.* 11 (1999) 3285–3295.
- [39] B. Torres-Olea, A. Pérez-Merchán, P. Díaz-Maizkurrena, J.M. Requies, R. Moreno-Tost, A. Cecilia, C. García-Sancho, P. Maireles-Torres, *Catal. Today* 427 (2024) 114439.
- [40] T. Dowaki, H. Guo, R.L. Smith, *Renew. Energy* 217 (2023) 119204.
- [41] Y. Xiang, S. Wen, Y. Tian, K. Zhao, D. Guo, F. Cheng, Q. Xu, X. Liu, D. Yin, *RSC Adv.* 11 (2021) 3585–3595.
- [42] P. Yan, H. Wang, Y. Liao, C. Wang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 178 (2023) 113219.
- [43] Z. Du, F. Li, R. Yang, Q. Cao, D. Yang, J. Dai, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 18 (2023) 256–267.
- [44] M. A. Harun, A. S. M. Yusoff, S. K. Kamarudin, M. A. A. Aziz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 131 (2020) 110033.
- [45] R. J. West, J. J. Naughton, R. A. Britton, *Fuel* 285 (2021) 119170.

- [46] S. Wang, Y. Chen, Y. Jia, C. Wang, G. Xu, Y. Jiao, C. He, C. Chang, Q. Guo, *Fuel* 326 (2022) 125075.
- [47] P. Manjunathan, P. P. Upare, M. Lee, D.W. Hwang, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 5816–5826.
- [48] J. C. Manayil, A. F. Lee, K. Wilson, *Molecules* 24 (2019) 239.
- [49] Y. Yin, Y. Qi, C. Ma, W. Li, S. Luo, S. Liu, *Fuel Process. Technol.* 245 (2023) 107752.
- [50] M. S. Zanuttini, L. G. Tonutti, C. A. Neyertz, C. Ferretti, B. S. Sanchez, B. O. Dalla Costa, C. A. Querini, *Appl. Catal. A: Gen.* 665 (2023) 119383.
- [51] L. Cozzi, T. Gould, IEA, *World Energy Outlook 2024*.
- [52] H. Bahar, IEA, *Renewables 2023*.
- [53] Z. Zhang, J. Song, B. Han, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 6834-6880.
- [54] M. Balakrishnan, E. R. Sacia, A. T. Bell, *ChemSusChem.* 7 (2014) 14078-1085.
- [55] W. Wang, X. Ji, H. Ge, Z. Li, G. Tian, X. Shao, Q. Zhang, *RSC Adv.* 7 (2017) 16901-16907.

Capítulo 7

Conclusiones generales



Resumen

En este capítulo se resumirán las conclusiones generales de la tesis y se presentarán las actividades futuras.

7.1. Conclusiones generales

Se sintetizaron distintos tipos de sílices mesoporosas con estructuras tridimensionales (KIT-6 y FDU-12) y bidimensionales (nanotubos de sílice y SBA-15 large pore), que se funcionalizaron mediante tres métodos diferentes: uno de grafting y dos de co-condensación. El estudio exhaustivo de los catalizadores mediante distintas técnicas de caracterización permitió establecer condiciones de síntesis, conocer el grado de incorporación y oxidación de los grupos $-SH$ a $-SO_3H$, las propiedades texturales resultantes y finalmente, correlacionar estos parámetros con la actividad catalítica.

En general, los cuatro materiales funcionalizados mediante el *método de grafting* (G) mostraron una mejor conservación del orden mesoestructural de la sílice de partida y de sus propiedades texturales, aunque con menor eficiencia en la incorporación de azufre y, por tanto, una cantidad de sitios ácidos inferior. En cambio, los catalizadores sintetizados mediante los *métodos de co-condensación* (C1 y C2), promovieron una incorporación más efectiva del azufre y una oxidación más completa a grupos sulfónicos, derivado en un aumento de la cantidad de sitios ácidos, pero a expensas de una pérdida parcial del orden estructural. En particular, los catalizadores sintetizados mediante C2, resultaron ser los de mayor contenido total de sitios ácidos en toda la serie de cada material y con mayor densidad de sitios ácidos Brønsted.

Los estudios catalíticos de la sílice KIT-6 funcionalizada con grupos sulfónicos, confirmaron que todos los sólidos fueron activos para la *esterificación de glicerina con ácidos grasos derivados del biodiesel*, aunque la producción de reacciones secundarias en particular, la formación de estólidos por la presencia de insaturaciones en ácidos grasos, constituye un aspecto crítico a optimizar en futuras investigaciones. Asimismo, se comprobó que la modificación de la hidrofobicidad en este tipo de sílice, no mejoró la conversión ni la selectividad de la reacción. Por el contrario, la incorporación de grupos hidrofóbicos generó un bloqueo parcial de los poros y una disminución del área superficial, lo que limitó el acceso de los reactivos a los sitios activos. Estos resultados evidenciaron que el control de la estructura mesoporosa y la accesibilidad de los sitios ácidos resultaron factores más determinantes para el desempeño catalítico que la modificación de la polaridad superficial.

Entre los distintos materiales que se ensayaron en la *esterificación de glicerina con ácido esteárico* (FDU-12, NTS y SBA-15 LP), los materiales basados en FDU-12 y SBA-15 large pore preparados por co-condensación C2 con una relación molar del 15 %S/Si demostraron los mejores desempeños catalíticos, alcanzando conversiones cercanas al 100 % y elevada selectividad hacia mono-, di- y triglicéridos. En particular, el catalizador F15(C2) se destacó por sus excelentes propiedades ácidas, estructurales y texturales, manteniendo su actividad catalítica en ciclos consecutivos de reutilización.

Además, con este catalizador se demostró que se logra obtener conversión completa en bajos tiempos de reacción en la *esterificación de glicerina con ácidos*

acético, superando ampliamente a catalizadores microporosos. En la *alcoholólisis de fructosa*, el mismo catalizador mostró un rendimiento de EMF del 78,6 %, atribuido a su estructura porosa tridimensional y propiedades ácidas. En contraste, los materiales basados en KIT-6 alcanzaron menores rendimientos, que solo mejoraron tras la modificación hidrofóbica, con rendimiento del 80 %.

Por otro lado, en la reacción de *hidroxialquilación - alquilación (HAA) de furfural y 2-metilfurano*, los catalizadores KIT-6 y FDU-12 funcionalizados por el método de co-condensación C2, demostraron que tanto la estructura del soporte como la cantidad de sitios ácidos, determinan el desempeño en la reacción de HAA. El catalizador K15(C2) fue el más eficiente de los sólidos ensayados, alcanzando 90 % de conversión y selectividad.

Se concluye que los resultados obtenidos demostraron que el método de síntesis de *co-condensación C2* constituye una estrategia versátil y efectiva para la obtención de catalizadores mesoporosos ácidos, activos, estables y selectivos, con potencial aplicación en procesos de valorización de biomasa y, especialmente en la producción de biocombustibles de segunda generación, dando lugar al desarrollo de tecnologías más sostenibles ambientalmente.

7.2. Actividades futuras

Como proyección de este trabajo, se propone continuar con el estudio detallado de la síntesis de materiales basados en Nanotubos de sílice y en sílice SBA-15 large pore, con el objetivo de optimizar las condiciones experimentales que permitan obtener estructuras con un mayor grado de orden mesoestructural y mejorar la eficiencia y estabilidad en la incorporación de grupos funcionales.

Los sólidos preparados se continuarán ensayando en la esterificación de glicerina con ácidos grasos, profundizando en el estudio de los productos secundarios. Asimismo, se evaluará la estabilidad estructural y catalítica de los materiales bajo las condiciones de reacción.

Además, en colaboración con otros grupos de trabajo, los materiales se analizarán en otras reacciones como la acetilación, la alcoholólisis de fructosa para producción de 5-

(etoximetil)furfural (EMF) y en hidroxialquilación/alquilación (HAA), reacciones que requieren elevada cantidad de sitios ácidos.

Finalmente, se continúa trabajando en colaboración con otro grupo de investigación en el estudio de la sílice FDU-12, profundizando en el análisis de sus propiedades texturales. Este material presenta una elevada área superficial y un característico bucle de histéresis, lo que lo convierte en un sistema adecuado para realizar un estudio sistemático de los ciclados de isothermas de adsorción y desorción con diferentes gases (N₂ y Ar) y bajo distintas condiciones de temperatura. Dichos ensayos se llevarán a cabo tanto sobre el catalizador fresco como sobre el usado.

7.3. Publicaciones científicas

A continuación se listan las publicaciones científicas que se realizaron en el marco de la presente tesis doctoral.

- L. Vergara, H.P. Decolatti, G. Mendow, B.S. Sánchez, FDU-12 silica functionalized with sulfonic groups for esterification of glycerin with stearic acid, *Microporous Mesoporous Mater.* 401 (2026) 113957. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113957>.
- G.L. Pestana, L. Vergara, B.S. Sánchez, G. Mendow, J.M. Grau, Furanic diesel additives via fructose alcoholysis in one-pot reactor using sulfonic/hydrophobic functionalized three-dimensional ordered mesoporous silica catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* 397 (2025) 113747. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113747>.
- L. Vergara, M.A. Maquirriain, M.L. Pisarello, C.A. Querini, G. Mendow, B. S. Sánchez, KIT-6 sulfonic catalysts for glycerolysis reaction. Influence of the preparation method, *Microporous Mesoporous Mater.* 381 (2025) 113318. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113318>.

Anexo

A.1. Caracterización de las sílices mesoporosas FDU-12 con grupos sulfónicos e hidrofóbicos

A.1.1. Estudio de las propiedades ácidas y texturales: titulación potenciométrica y sortimetría de N₂

Tabla A.1. Propiedades de las muestras funcionalizadas con grupos sulfónicos y con grupos hidrofóbicos.

Catalizador	Tit. Pot.	Sortimetría de N ₂			Ángulo de contacto
	SA (mmol g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	V _{μP} (cm ³ g ⁻¹)	Áng. (grados)
F10(C2)	0,80	620	0,70	0,09	11,0
F15(C2)	1,10	720	0,72	0,11	10,5
F10(C2)HF	0,80	560	0,68	0,02	17,2
F15(C2)HF	1,03	550	0,52	0,05	16,8

En la Tabla A.1, se presentan los resultados de cantidad de sitios ácidos (SA) y propiedades texturales de los catalizadores funcionalizados únicamente con grupos sulfónicos (F10(C2) y F15(C2)) y de las muestras en las que además se incorporaron grupos hidrofóbicos (F10HF y F15HF). Se observó una reducción tanto en el área superficial específica como en el volumen total de poro en las muestras modificadas con

ambos grupos. Este efecto puede atribuirse al bloqueo parcial de los canales mesoporosos ocasionado por la funcionalización por grafting con grupos hidrofóbicos, ya que las cadenas alquilo provenientes del precursor MTS ocupan parte del espacio interno. De acuerdo con lo reportado en la literatura [1], cuanto mayor es la cantidad de precursor hidrofóbico, más notoria resultará la disminución del área BET y del volumen de poro.

La incorporación de grupos hidrofóbicos no produjo un incremento en la cantidad de SA determinada por titulación potenciométrica, manteniéndose en valores similares a los de las muestras sin funcionalizar. Esto se explica porque estos grupos carecen de funciones ácidas, como $-\text{SO}_3\text{H}$, y por lo tanto no generan nuevos sitios activos. Este comportamiento ha sido previamente señalado para materiales mesoporosos modificados por grafting con cadenas alquilo (propilo u octilo), donde la ocupación parcial de los poros reduce el área accesible sin alterar significativamente la cantidad real de sitios ácidos. Asimismo, cuando las cadenas se encuentran distribuidas en la superficie, pueden obstaculizar físicamente la entrada del titulante y hasta disminuir el contenido total de SA medido experimentalmente, aun cuando los grupos propil sulfónicos estén presentes [2].

A.1.2. Estudio de hidrofobicidad mediante ángulo de contacto

Se realizó la medición del ángulo de contacto en los sólidos funcionalizados con grupos sulfónicos e hidrofóbicos, con el fin de determinar el grado de hidrofobicidad alcanzado y contrastarlo con el de las muestras sin modificación hidrofóbica [3-5].

En la Tabla A.1 se resumen los valores obtenidos para ambas series de materiales, con relaciones S/Si de 10 y 15 %. Se evidenció que la introducción del precursor trimetilmtoxosilano (MTS) provocó un incremento en el ángulo de contacto en ambos casos, reflejando una mayor hidrofobicidad en los catalizadores modificados. Si bien los valores alcanzados no corresponden a una superficie completamente hidrofóbica, los resultados confirman una disminución de la hidrofiliidad con la incorporación del precursor MTS. Cabe señalar que la cantidad de MTS añadida fue la misma en todas las muestras (5,65 %mol MTS/TEOS), sin depender de la proporción de grupos sulfónicos, por lo que se esperarían variaciones comparables en la hidrofobicidad superficial de F15HF y F10HF.

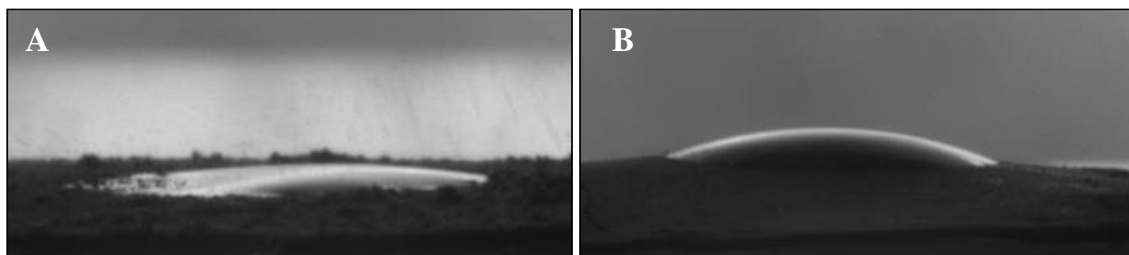


Figura A.1. Imágenes de una gota de agua en contacto con una película de catalizador funcionalizado. (A) Con grupos sulfónicos (F15(C2)). (B) Con grupos sulfónicos e hidrofóbicos (F15HF).

La Figura A.1 muestra las imágenes del comportamiento de una gota de agua sobre películas prensadas de los catalizadores con 15 %S/Si, comparando la muestra con y sin incorporación de grupos hidrofóbicos. En el caso de F15HF (Figura A.1.B), modificada con grupos hidrofóbicos, la gota conservó en mayor medida su forma esférica sobre la superficie, lo que refleja un carácter más hidrofóbico, aunque no completamente. En contraste, en la muestra F15(C2) (Figura A.1.A), sin grupos hidrofóbicos, la gota se encuentra prácticamente absorbida por la superficie, evidenciando una mayor afinidad por el agua y, por lo tanto, un comportamiento claramente más hidrofílico.

A.1.3. Estudio estructural y morfológico: TEM y SEM

Las micrografías TEM de las muestras F10HF y F15HF (Figura A.2) evidencian que, a pesar de la incorporación de grupos hidrofóbicos mediante la adición de MTS, la estructura mesoporosa ordenada característica del material FDU-12 se mantuvo casi sin

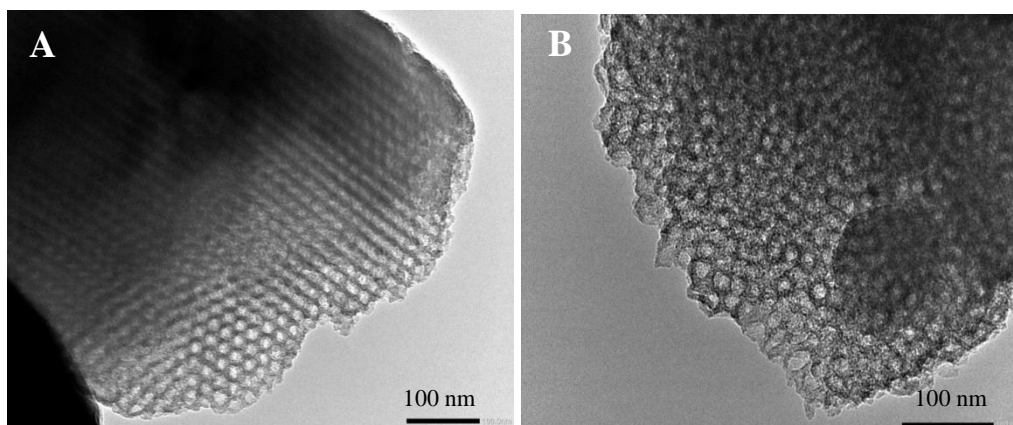


Figura A.2. Imágenes TEM del catalizador funcionalizado con grupos sulfónicos e hidrofóbicos (MTS/TEOS = 5,65). (A) F10HF, (B) F15HF.

modificaciones. En ambas imágenes se distingue claramente la disposición regular de los canales mesoporosos, lo que indica que la funcionalización por grafting con los grupos hidrofóbicos no provocó pérdida significativa del orden estructural. Esto corrobora que la introducción simultánea de grupos sulfónicos e hidrofóbicos no comprometió la integridad de la red mesoestructural del sólido de partida (F15(C2)).

Las micrografías SEM de los catalizadores F15(C2) y F15HF, se presentan en la Figura A.3. Se observa que ambas conservan la morfología típica de partículas esféricas aglomeradas, característica de la sílice mesoporosa FDU-12. En la muestra F15(C2) (A), las partículas presentan una superficie relativamente homogénea y bien definida, mientras que en F15HF (B), tras la incorporación de grupos hidrofóbicos, la textura superficial aparece algo más rugosa y con un aspecto menos uniforme. Estos resultados sugieren que la modificación con grupos hidrofóbicos no altera de manera significativa la morfología global del sólido, aunque sí parece inducir leves cambios en la superficie externa.

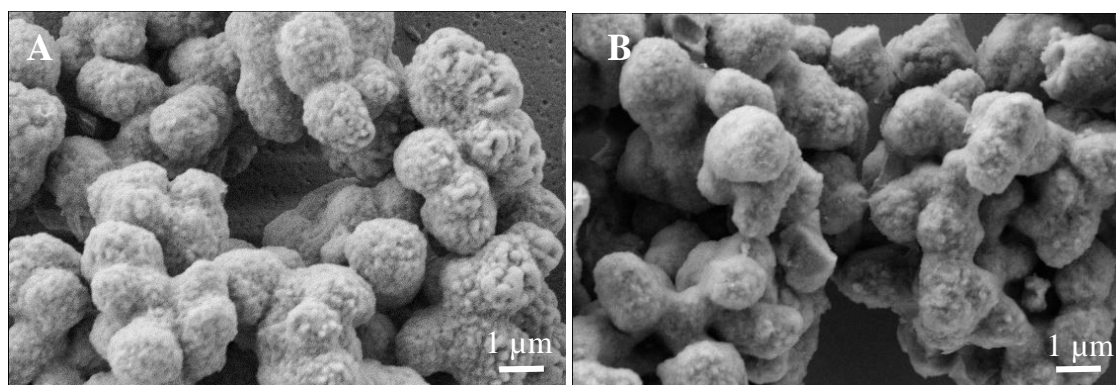


Figura A.3. Imágenes SEM de (A) catalizador funcionalizado con grupos sulfónicos (F15(C2)) y (B) catalizador con grupos hidrofóbicos (F15HF) (MTS/TEOS = 5,65).

A.2. Referencias

- [1] L. Leonová, Z. Moravec, P. Sázama, J. Pastvová, L. Kobera, J. Brus, A. Stýskalík *ChemCatChem*, 15(13) (2023), e202300449.
- [2] C. E. Pyo, J. H. Chang, *ACS Omega*, 6(24) (2021) 16100-16109.
- [3] M. Allasia, M. C. G. Passeggi, L. M. Gugliotta, R. J. Minari, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 21070–21079

[4] L. G. Tonutti, M. A. Maquirriain, C. A. Querini, M. L. Pisarello, B. O. Dalla Costa, *Appl. Catal. A: Gen.* 692 (2025) 120115.

[5] G. L. Pestana, L. Vergara, B. S. Sánchez, G. Mendow, J. M. Grau, *Microporous Mesoporous Mater.* 397 (2025) 113747.