



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**“PRODUCCIÓN DE HMF (Hidroxi Metil Furfural) MEDIANTE CATALIZADORES
ÁCIDOS SOPORTADOS EN SBA-15-ZrO₂”**

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Karen Athziri Meza Alcazar
G15070649
No. CVU de CONACyT 1152847

Director de Tesis
Dr. José Aarón Melo Banda
No. CVU de CONACyT 21838

Co-director de Tesis
Dr. Marco Antonio Coronel García

Ciudad Madero, Tamaulipas, **28/noviembre/2023**

Oficio No.: U-143/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. KAREN ATHZIRI MEZA ALCAZAR
No. DE CONTROL G15070649
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"PRODUCCIÓN DE HMF (Hidroxi Metil Furfural) MEDIANTE CATALIZADORES ÁCIDOS SOPORTADOS EN SBA-15-ZrO₂"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO:	DR.	MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
VOCAL:	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTOR:	DR.	MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



c.c.p. - Archivo
MACC'NPDZ'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel 01 (833) 357 48 20, ext 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Dedicatoria

Este trabajo quiero dedicarlo a todas aquellas personas que me han apoyado a cumplir esta meta, porque sin ellos no hubiese sido posible.

Agradezco a Dios que me puso con las personas correctas a lo largo de mi vida y en esta etapa que está por concluir, fueron de suma importancia para poder lograrlo.

El transcurso no fue fácil, porque hubo episodios que no fueron gratos, sin embargo, me ayudaron a aprender más allá de la materia.

A mis padres que siempre han estado conmigo a pesar de las circunstancias, que me han impulsado con sus enseñanzas y han hecho de mí la mujer que soy ahora. Gracias por confiar en mí, siempre haré que se sientan orgullosos y no me cansare de recompensarles todo lo que se merecen.

A mi hermana, que desde que llegaste, he puesto empeño en darte la mejor guía y motivación. Seguiré siendo tu sostén y por supuesto tú el mío. Gracias por darme ánimos y amor cada día.

A mi pareja, que siempre ha creído en mí, que me ha ayudado a ver siempre el lado positivo de la vida y sobre todo por demostrarme siempre su amor incondicional. Conquistemos nuestros sueños y disfrutemos juntos de la vida.

A mi mascota Bonnie, que siempre me acompaña a todos lados, y al hacer la tesis no fue la excepción. Eres mi rayito de sol.

Agradecimientos

Este apartado, lo realizo para agradecer a todas las personas e instituciones que fueron parte fundamental en mi desarrollo académico de la maestría.

“El agradecimiento es la memoria del corazón”

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por darme la oportunidad en este proyecto con el número de beca 804630.

Al Tecnológico Nacional de México y al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por brindarme su apoyo en todo lo necesario.

Al cuerpo docente que me instruyó para poder lograr este proyecto:

A mi director de tesis el Dr. José Aarón Melo Banda gracias por sus consejos llenos de conocimiento y experiencia. Por todo su apoyo para hacer posible este logro.

A mi co-director de tesis el Dr. Marco Antonio Coronel García por su monitoreo, apoyo y motivación. Gracias por todas sus consideraciones.

A mi tutora la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por estar al pendiente de mi avance en los reportes, por sus consejos para mi experimentación y presentaciones. Gracias por su colaboración en las pruebas de Fisisorción de Nitrógeno.

A la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz por ser parte de mi comité tutorial y guiarme para poder proporcionar la tesis de maestría.

A la Coordinadora, la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, muchas gracias por su colaboración en la técnica de caracterización de RMN, sus clases y consejos. Y por siempre estar al pendiente, gracias por todo.

Al MCIQ. Armando Balboa Palomino, por ser parte fundamental con sus consejos en la experimentación, por la colaboración en las pruebas de SAXS y brindarme parte de su experiencia con sus recomendaciones.

Al MCIQ. Robert Villanueva Silva, por su colaboración en la caracterización de espectrofotometría UV.

Al Dr. Ricardo García Alamilla muchas gracias por sus clases, sus consejos en la experimentación, por prestarme su laboratorio, equipos y reactivos necesarios.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta por su colaboración en las pruebas de Análisis Térmico.

A mis maestros, La Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, el Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar, la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda que también fueron parte de mis clases y aportaron de su conocimiento para poder realizar este proyecto.

A mis compañeros de generación, Eder, Guillermo, Verónica, Clara y Asael por compartir esta etapa y poder ayudarnos mutuamente para poder lograr nuestro grado.

A mis residentes, Amarilis y Xóchitl, gracias por su apoyo en la experimentación, no solo conocí a las próximas egresadas de ingeniería, si no, a unas grandes personas y sobre todo por hacer más ameno el trabajo en el laboratorio.

Por último y no menos importante a todo el personal de limpieza, mantenimiento y vigilancia de Campus 3 que desarrollan su trabajo con entusiasmo todos los días y siempre están disponibles para cualquier apoyo.

Índice

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	3
1.1 Biomasa	3
1.2 Carbohidratos	3
1.3 Deshidratación de Monosacáridos.....	5
1.4 Plataforma de azúcar	6
1.5 Catalizadores para la conversión de biomasa	6
1.5.1 Dióxido de Zirconia.....	7
1.5.2 Ácido Fosfotúngstico.....	8
1.6 SBA-15	9
1.7 5-Hidroximetilfurfural (HMF).....	10
1.7.1 Derivados del HMF	12
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	14
2. 1 Síntesis de SBA-15-ZrO ₂	15
2.2 Preparación de catalizadores de Ácido Fosfotúngstico	17
2.3 Evaluación Catalítica.....	19
2.4 Técnicas de caracterización	19
2.4.1 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	20
2.4.2 Dispersión de Rayos X de ángulo pequeño (SAXS).....	21
2.4.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).....	21
2.4.4 Difracción de rayos X.....	22
2.4.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	23
2.4.6 Microscopía electrónica de Transmisión (MET).....	23
2.4.7 Titulación potenciométrica con n-Butilamina (n-BTA)	24
2.4.8 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	25
2.4.9 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	26
2.4.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	27
CAPÍTULO 3. RESULTADOS	28
3.1 Caracterización del soporte SBA-15-ZrO ₂	28
3.1.1 Análisis Térmicos (TGA y DTA).....	28

3.1.2 Difracción de rayos X.....	29
3.1.3 Fisisorción de Nitrógeno (Método BET-BJH)	39
3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	45
3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	49
3.1.6 Titulación potenciométrica con n-Butilamina (n-BTA)	53
3.1.7 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	58
3.1.8 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	61
3.1.8.1 Espectroscopia por RMN de ¹ H.....	61
3.1.8.2 Espectroscopia por RMN de ¹³ C	66
3.1.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	70
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	72
4.1 Conclusiones.....	72
4.2 Recomendaciones	74
Referencias bibliográficas	75

Índice de Figuras

Figura 1.1 Clasificación de carbohidratos	4
Figura 1.2 Mecanismo de deshidratación de monosacáridos	5
Figura 1.3 Fases del dióxido de zirconia	8
Figura 1.4 Mecanismo de formación del SBA-15.....	10
Figura 1.5 Representación molecular del compuesto HMF.	11
Figura 1.6 Derivados del HMF.....	13
Figura 2.1 Desarrollo experimental	14
Figura 2.2 Diagrama de flujo de síntesis de SBA-15-ZrO ₂	17
Figura 2.3 Diagrama de flujo de síntesis del catalizador.....	18
Figura 2.4 Esquema de reacción.....	19
Figura 3.1 Termograma de la muestra ZS3 a) Perfil TG, b) Perfil DTA	29
Figura 3.2 Termograma de la muestra ZS4 a) Perfil TG, b) Perfil DTA	30
Figura 3.3 Difractograma de la muestra ZS3	31

Figura 3.4 Difractograma de la muestra ZS4	32
Figura 3.5 Difractograma de la muestra ZS5	33
Figura 3.6 Soporte ZS4 analizado en DRX.	34
Figura 3.7 Comparativa de SAXS y DRX en soporte ZS4 con ampliación en DRX.....	35
Figura 3.8 Comprobación de presencia de ZrO ₂	35
Figura 3.9 Difractograma de la muestra ZS4P20	36
Figura 3.10 Difractograma de la muestra ZS4P70	37
Figura 3.11 Isotherma de adsorción de la muestra ZS3	39
Figura 3.12 Isotherma de adsorción de la muestra ZS4	40
Figura 3.13 Isotherma de adsorción de la muestra ZS5	40
Figura 3.14 Distribución del diámetro de poro de la muestra ZS3	41
Figura 3.15 Distribución del diámetro de poro de la muestra ZS4	42
Figura 3.16 Distribución del diámetro de poro de la muestra ZS5	42
Figura 3.17 Micrografías MEB ZS4 a) 33,00 aumentos, b) 35,000 aumentos.....	46
Figura 3.18 Micrografías MEB ZS4P20 a) 4,300 aumentos, b) 30,000 aumentos.	47
Figura 3.19 Micrografías MEB ZS4P70 a) 65,000 aumentos, b) 40,000 aumentos.	48
Figura 3.20 Arreglo hexagonal de la muestra ZS4.....	49
Figura 3.21 Material mesoporoso SBA-15ZrO ₂	50
Figura 3.22 Imágenes MET de la muestra ZS4P20.....	51
Figura 3.23 Imágenes MET de la muestra ZS4P70.....	52
Figura 3.24 Perfil de neutralización de la muestra ZS4	54
Figura 3.25 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P20	55
Figura 3.26 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P30	55
Figura 3.27 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P50	55
Figura 3.28 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P70	56
Figura 3.29 Comparativa de perfiles de neutralización de los soportes	57
Figura 3.30 Curva de calibración HMF.....	58
Figura 3.31 Curva obtenida por UV	60
Figura 3.32 Conversión de HMF y otros compuestos	60
Figura 3.33 Espectro HMF puro.....	62
Figura 3.34 Espectro de la muestra ZS4P70.....	63
Figura 3.35 Comparativa de espectros de los soportes contra espectro de HMF puro	63

Figura 3.36 Análisis de espectro de la muestra ZS4P70 en CMC Assistant	64
Figura 3.37 Espectro protón ^1H de sacarosa.....	65
Figura 3.38 Consistencia de Sacarosa en muestra ZS4P70	66
Figura 3.39 Espectro ^{13}C de HMF puro.....	67
Figura 3.40 Espectro ^{13}C de sacarosa	67
Figura 3.41 Espectro ^{13}C de muestra ZS4P70	68
Figura 3.42 Comparativa de sacarosa con espectro ^{13}C	69
Figura 3.43 Comparativa de espectros IR de la muestra ZS4P70	71

Índice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades químicas del HMF.....	11
Tabla 2.1 Identificación de soportes.....	15
Tabla 2.2 Reactivos para preparar 1 g de SBA-15- ZrO_2	16
Tabla 2.3 Impregnación de soportes.....	18
Tabla 2.4 Clasificación de sitios ácidos.....	25
Tabla 3.1 Distancias interplanares de los soportes	38
Tabla 3.2 Propiedades texturales de los soportes	43
Tabla 3.3 Clasificación de sitios ácidos en los soportes.....	57
Tabla 3.4 Longitud de onda encontrado en ZS4P70	59

Resumen

Los conflictos ambientales debido a la refinación del petróleo y el proyectado agotamiento de las reservas de éste, han fomentado la búsqueda de nuevas fuentes de energía y precursores poliméricos que sean amigables con el medio ambiente.

Los carbohidratos son fuente primordial de interés en la investigación como desarrollo de fuente de energía, al ser el principal origen de carbono en la naturaleza.

El presente trabajo se desarrolla a partir de la biomasa, utilizando como materia prima la sacarosa, que es un disacárido constituido por glucosa y fructosa. Y con la aplicación de catalizadores ácidos soportado en un material mesoporoso.

Los catalizadores fueron impregnados con el heteropoliácido (HPA), ácido fosfotúngstico, en proporciones de 20, 30, 50 y 70 por ciento soportados en SBA-15-ZrO₂ mediante el método de Chen en una relación molar de Zr/Si = 0.06.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA), fisisorción de nitrógeno (BET), Difracción de Rayos X, Espectrofotometría de transmisión y barrido (SEM y TEM) y Titulación potenciométrica de n-BTA.

Los materiales fueron evaluados catalíticamente a las condiciones de: T = 100 °C P = atmosférica y un t= 180 min. Los productos de la reacción fueron analizados mediante Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para analizar la selectividad hacia el HMF. Teniendo como resultado la obtención del producto HMF en todas proporciones y una mejor selectividad a 70 por ciento de impregnación con el HPA, el cual fue calculado mediante el método de área bajo la curva. Mientras que para las muestras ZS4P20, ZS4P30 no pudo ser tangible por esta vía. Sin embargo, los rangos encontrados manifestaron la presencia de 5-HMF.

Abstract

Environmental conflicts due to oil refining and the projected depletion of oil reserves have encouraged the search for new energy sources and polymeric precursors that are friendly to the environment.

Carbohydrates are a primary source of interest in research as an energy source development, as they are the main source of carbon in nature.

The present work is developed from biomass, using sucrose as raw material, which is a disaccharide made up of glucose and fructose. And with the application of acid catalysts supported in a mesoporous material.

The catalysts were impregnated with the phosphotungstic heteropolyacid (HPA), in proportions of 20, 30, 50 and 70 percent supported in SBA-15-ZrO₂ using the method of Chen and collaborators in a molar ratio of Zr/Si = 0.06.

The synthesized catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen physisorption (BET), X-ray diffraction, scanning and transmission spectrophotometry (SEM and TEM) and potentiometric titration of n-BTA.

The materials were evaluated catalytically at the conditions of: T = 100 °C P = atmospheric and t = 180 min. The reaction products were analyzed by Ultraviolet Visible Spectrophotometry (UV), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to analyze the selectivity towards HMF. Resulting in obtaining the HMF product in all proportions and better selectivity at 70 percent impregnation with HPA, which was calculated using the area under the curve method. While for samples ZS4P20, ZS4P30 could not be tangible in this way. However, the ranges found showed the presence of 5-HMF.

Introducción

La mayor parte de generación de energía es a través de los combustibles fósiles, los cuales son recursos naturales limitados por sus condiciones de obtención. A pesar de ello es el componente de energía más utilizado, debido a la calidad de su poder calorífico y coste económico.

La sobrepoblación y la contaminación actual ha ido en aumento y como consecuencia, la necesidad de contar con alternativas sobre la forma de producir energía, dado la demanda existente. Esta necesidad de cambio del sector energético, se basa principalmente en dos razones fundamentales. La problemática global del medio ambiente y la sustentabilidad.

Hoy en día se utilizan diversas tecnologías para generar energía. La biomasa juega un papel importante por constituir la principal fuente de carbono como alternativa energética.^[1] Siendo una mezcla de polímeros de carbohidratos, se puede realizar una transformación química para producir productos químicos no derivados del petróleo.

Esta aplicación radica en deshidratar los carbohidratos, dando formación a compuestos de gran interés a nivel industrial, como los compuestos furánicos y ácidos orgánicos, especialmente ácido fórmico y ácido levulínico.

Los compuestos furánicos han sido cualificados por su alto potencial en la producción de combustibles y químicos refinados. El U.S. Department of Energy (DOE) sitúa a los compuestos furánicos, como el furfural, el ácido 2,5-furandicarboxílico y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) dentro de los 14 compuestos biológicos de mayor atracción.^[2]

El HMF ha causado relevancia, puesto que, es el principal producto en la deshidratación de hexosas como la glucosa y fructosa, como materias primas que se desarrollan de manera sustentable.

Mediante el proceso de deshidratación de hexosas, teniendo como fuente la sacarosa. Los carbohidratos podrán ser transformados en compuestos furánicos, como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), objetivo de este proyecto, como un precursor para una

infinidad de compuestos. Entre ellos, derivados del poliéster, amidas, acrílicos, entre otros. Que comúnmente son desarrollados a partir de fuentes del petróleo.

En la actualidad, existen diversos soportes que permiten optimizar la actividad catalítica, en virtud de su gran superficie específica y porosidad. El SBA-15 obtenido por la Universidad de Santa Barbara California. Mediante la incorporación de diferentes heteroátomos (Zr, Ti, Al) permiten mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, ácidas y ayudan en la dispersión de las fases activas. Es presentado como un material prometedor para ser usado como uno de los principales soportes en el desarrollo de nuevos procesos en la catálisis heterogénea.

Por lo cual fue impregnado con ZrO_2 y fue base para dicho proyecto con una relación molar Zr/Si de 0.06, el cual fue sintetizado con un catalizador super-ácido como el ácido fosfotúngstico.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Biomasa

Se designa biomasa a un conjunto heterogéneo de materias orgánicas, de acuerdo al origen, naturaleza y composición de ésta. La cual, puede ser empleada para obtener energía.

La naturaleza produce la gran cantidad de 170 mil millones de toneladas métricas de biomasa por año, por fotosíntesis, el 75% se asigna a los carbohidratos. Solo el 3-4% de estos compuestos son utilizados como alimento o con otros fines. Los carbohidratos disponibles en la biomasa son abundantes recursos renovables disponibles para generar nuevas formas de energía, y actualmente es considerada como la materia prima sustentable del futuro.

Hay dos tipos de azúcares presentes en la biomasa: hexosas (azúcares de seis carbonos) y pentosas (azúcares de cinco carbonos).

Las dos formas de transformar los azúcares en bioproductos son el proceso de fermentación y la transformación química.^[3]

La producción de recursos comerciales a partir de la biomasa, representa un desafío significativo en el desarrollo de procesos ambientalmente sostenibles. El HMF obtenido a partir de carbohidratos y biomasa lignocelulósica ha despertado la curiosidad en la industria química, por lo que se ha abierto camino a su investigación.

Se ha encontrado que los catalizadores ácidos han aportado rendimientos más favorables de HMF, por lo cual es indicio de poder utilizar biomasa comestible como materia prima.^[4]

1.2 Carbohidratos

Los carbohidratos son polihidroxicompuestos con una composición elemental general de $(\text{CH}_2\text{O})_n$, con un contenido de carbono de aproximadamente 40%. Siendo menor que la de

los hidrocarburos, pero la naturaleza de oxigenación de los carbohidratos proporciona propiedades químicas superiores para la conversión y utilización, y explica por qué son tan dominantes en la biota.

Los carbohidratos se pueden clasificar en tres grupos: monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos y polisacáridos. (Figura 1.1)



Figura 1.1 Clasificación de carbohidratos

Los monosacáridos, son formados como primer producto de la fotosíntesis y representan a los componentes básicos de todos los demás carbohidratos vegetales.

Los disacáridos están compuestos por dos unidades de monosacáridos. Sacarosa, un disacárido de α -D-glucopiranososa y β -D-fructofuranosa, es el disacárido más importante en las plantas, y ocupa gran parte del balance de masa en las materias primas de primera generación como caña de azúcar, remolacha azucarera y sorgo dulce. Debido a su gran abundancia en la biota, el disacárido Sacarosa será objetivo de estudio.

La gran mayoría de azúcares existen como constituyentes de polisacáridos. Los polisacáridos pueden ser componentes de la pared celular que proporcionan soporte estructural. [5]

1.3 Deshidratación de Monosacáridos

La deshidratación térmica de pentosas y hexosas en medios ácidos conducen a la formación de tres importantes productos químicos no derivados del petróleo: furfural (2-furancarboxaldehído) derivados de la deshidratación de pentosas, 5-hidroximetil furfural (HMF) derivados de la deshidratación de hexosas, y ácido levulínico procedente de la hidratación de HMF. ^[3] (Figura 1.2)

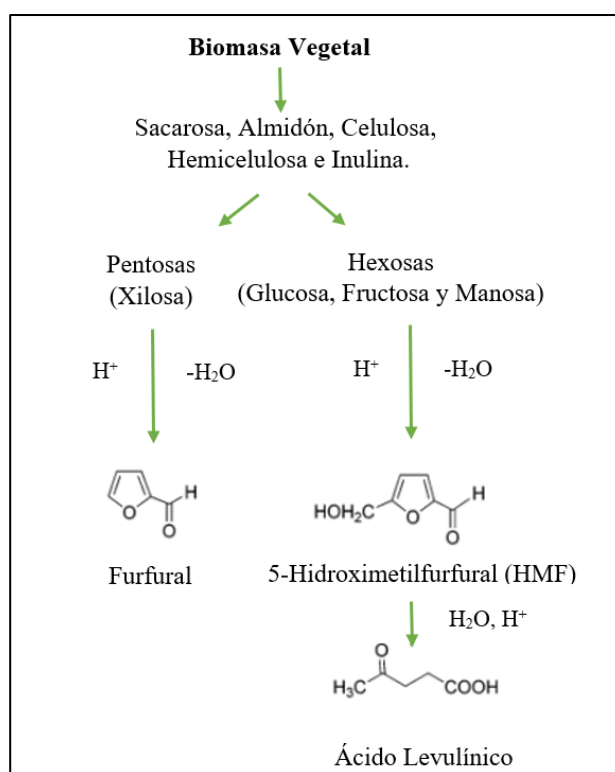


Figura 1.2 Mecanismo de deshidratación de monosacáridos. ^[3]

1.4 Plataforma de azúcar

La sacarosa o azúcar, es un compuesto orgánico puro que es producido en gran escala en el mundo. En la Reforma Fiscal de México se adiciono un impuesto especial sobre la producción y servicios, con tal de reducir el consumo de alimentos no básicos de alto contenido calórico que han afectado la salud pública. Dando como consecuencia que el uso del azúcar este disminuyendo considerablemente, permitiendo que sea empleado para producir productos de interés comercial derivados del petróleo. ^[6]

De igual forma dicha reforma adiciona un impuesto por el uso de contaminantes que dañan nuestro medio ambiente, induciendo al uso de tecnologías limpias y con el propósito de disminuir las emisiones de gases. En virtud de lo cual, la aplicación de la biomasa es la opción más prometedora.

El sector azucarero es una de las plataformas clave debido al volumen de obtención de productos químicos a base de biomasa.

El azúcar pertenece a un sinfín de procesos tradicionales de biorrefinería e industrias. Los procesos característicos están cimentados en la utilización de sacarosa, derivada de los cultivos de azúcar.

Los azúcares pueden ser la respuesta a los procesos químicos sustentables. Ya que, pueden lograr reacciones selectivas de deshidratación, hidrogenación y oxidación para generar productos ventajosos, como los furfurales.^[7]

1.5 Catalizadores para la conversión de biomasa

Numerosos estudios han verificado que los catalizadores sólidos ácidos como las zeolitas, zirconia sulfatada, resinas de intercambio iónico y los heteropoliácidos en la deshidratación de pentosas y hexosas, pueden obtener furfurales y HMF que manifiestan una elevada actividad, selectividad y estabilidad, así como, posibilitan la separación de los productos. ^{[8-}

12]

Estos son clasificados como catalizadores superácidos, debido a que la fuerza ácida alcanzada es semejante a la de los ácidos minerales, usados para este tipo de reacciones.

En relación a los catalizadores ácidos, los metales más habitados para aportar acidez son el aluminio, zirconio, molibdeno, tungsteno y estaño.

El uso de estos catalizadores catalogados como heterogéneos selectivos y el avance en los sistemas de reacción, han prosperado en la industria de la biorrefinería como una solución para conseguir productos de interés comercial a partir de la biomasa. ^[13]

Los retos para la transformación de biomasa incluyen reducir la temperatura, diseñar sistemas catalíticos en fase líquida, seleccionar catalizadores estables y activos. A parte de que sean regenerados y reutilizados. ^[14]

1.5.1 Dióxido de Zirconia

El Dióxido de Zirconia ha causado asombro en el avance científico en los últimos años, a causa de su estabilidad térmica, dureza, alta masa específica, propiedades ácido-base y su dispersión en metales activos sobre el soporte, entre otras. Dichos beneficios lo han hecho ser utilizado en múltiples investigaciones. ^{[15][16]}

Se debe el descubrimiento al químico alemán Martin Heinrich Klaproth quien aisló el dióxido de zirconia en 1798. Esta sustancia orgánica no metálica, es un material en forma cristalina y está presente en la naturaleza en su densidad más baja (fase monoclinica).

Tiene tres tipos de fases que dependen de la temperatura de transformación.

1. Fase Monoclinica
2. Fase Tetragonal
3. Fase Cúbica

A una temperatura de 1170°C, la fase monoclinica se convierte en fase tetragonal, está suministra propiedades mecánicas superiores, la fase tetragonal pasa a fase cúbica a

2370°C, teniendo propiedades mecánicas moderadas siendo estable hasta 2680°C hasta fundirse, el proceso mencionado se puede apreciar en la figura 1.3.

La transformación de la fase tetragonal a la monoclinica, ha sido controversial por la alteración en sus propiedades, llamada “transformación martensítica” y se caracteriza por un aumento en el volumen de 4%, que consecuentemente conlleva a una variación entre las fuerzas de tracción haciéndolas menos densas originando grietas estructurales dentro del materia.^[17]

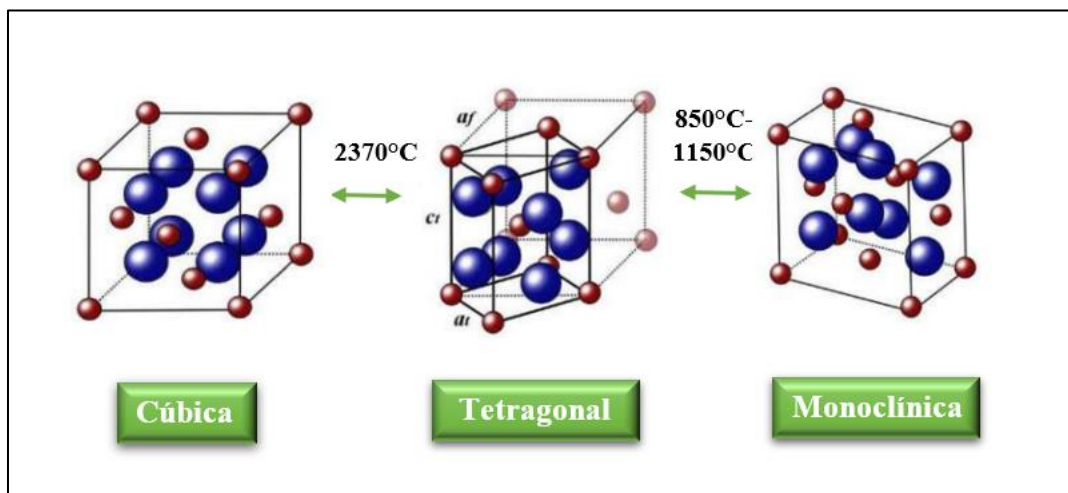


Figura 1.3 Fases del dióxido de zirconia.^[8]

1.5.2 Ácido Fosfotúngstico

El ácido fosfotúngstico es un heteropoliácido con fórmula H₃PW₁₂O₄₀, puede presentarse como un polvo blanco pálido o como un cristal fino amarillo claro. Posee una elevada acidez y es considerado como un superácido.

Se puede recurrir como catalizador multifuncional dado su uso en reacciones homogéneas y heterogéneas, catalizador de transferencia de fase y principalmente que se considera amigable con el medio ambiente.

Los HPA sólidos, como el ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) reportan una actividad significativa a pesar de su superficie que comprende entre 1-5 m^2/g . Es previsto que estas reacciones se promueven a través de la catálisis tipo I (pseudo-líquido) en la que todos los protones son parte en la catálisis ácida y el área superficial es un factor menor.

Los HPAs han sido soportados sobre diferentes materiales para mejorar su eficiencia y estabilidad.^[18] Se ha logrado aumentar el área superficial, volumen, diámetro de poro y adsorción.^[19]

1.6 SBA-15

El SBA-15 incumbe en la clasificación de los materiales mesoporosos. Tiene la ventaja de presentar mayor estabilidad térmica e hidrotérmica que otros soportes.

Es un copolímero tribloque de fórmula $EO_{20} PO_{70} EO_{20}$ basado en óxido de etileno y óxido de propileno. Presenta la característica de sintetizarse en medio ácido, dando lugar a mesofases hexagonales planas altamente ordenadas.

El tensoactivo aplicado es el Pluronic P123 que tiene como función organizar las especies de silicio en el proceso de polimerización.^[20] Véase figura 1.4.

Propiedades generales del SBA-15:

- Superficie específica: 600-1000 m^2/g
- Volumen de poro: 0.8-1.3 cm^3/g .
- Grosor de pared: 3 a 7 nm.

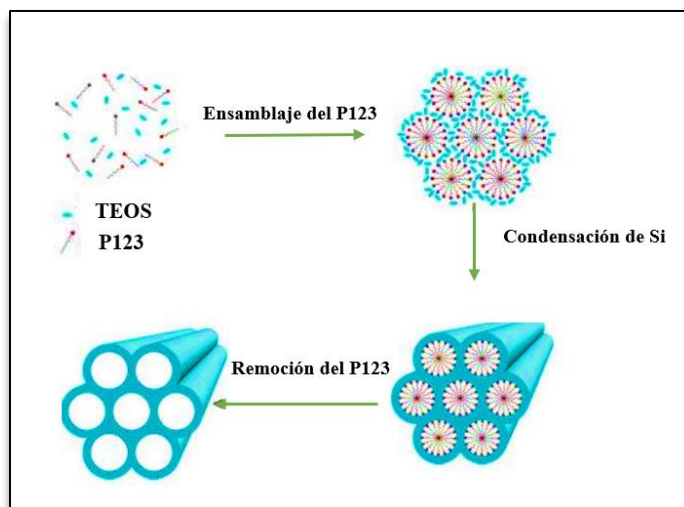


Figura 1.4 Mecanismo de formación del SBA-15.^[12]

El SBA-15 solo contiene grupos silanol en su superficie, convirtiéndose en un material con fuerza ácida débil y catalíticamente poco activo. Con el propósito de ser más activo, se pueden añadir diferentes átomos con valencia menor que el silicio como Al, Ti (IV), Sn (IV) y Zr (IV) obteniendo cargas negativas en su estructura para que puedan ser compensadas por protones, transformándolo a un material con mayor acidez.^[21]

Por lo tanto, el empleo de ZrO_2 sustenta la mejora de sus propiedades para dicha investigación.

1.7 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

El 5-hidroximetilfurfural es una molécula orgánica clasificada dentro de los compuestos furánicos. Este compuesto se distingue por un anillo de 4 carbonos y un oxígeno tipo éter, con dobles enlaces entre los carbonos 1-3 y 2-4. El anillo furánico tiene 4 electrones π en los carbonos y dos más libres sobre el átomo de oxígeno, por lo que los compuestos furánicos cumplen la regla de Hückel y son aromáticos, lo que les concede una amplia estabilidad. Véase figura 1.5.

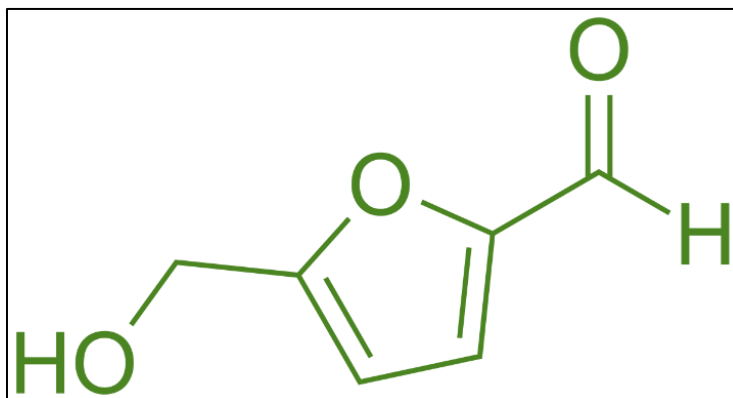


Figura 1.5 Representación molecular del compuesto HMF.

El HMF es un polvo color amarillo a temperatura ambiente, soluble en agua en gran medida y es percibido con un aroma semejante al de la manzanilla.

También es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos apolares, como éter y benceno. Al tener un punto de fusión bajo se puede usar en estado líquido y en los procesos industriales resulta una gran ventaja. ^[22]

A continuación, se enuncia la tabla 1.1 con sus propiedades generales.

Tabla 1.1 Propiedades químicas del HMF

PROPIEDAD	VALOR
Nombre Químico	5-Hidroximetilfurfural (HMF)
Formula Molecular	C ₆ H ₆ O ₃
Peso Molecular	126.11 g/mol
Apariencia Física	Polvo amarillo
Punto de Fusión	31.5 °C, 28-34°C
Solubilidad	Soluble en agua, metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, dimetilformamida, éter, benceno y cloroformo.
Densidad	1.243 a 25° C

Índice de refracción	1.5627 a 18° C
Punto de Inflamabilidad	79°C
Máxima absorción UV	283 nm

Actualmente, los derivados de los furanos pueden ser intermediarios químicos en la producción de polímeros, productos farmacéuticos y biocombustibles, por mencionar algunas aplicaciones, siendo relevantes a nivel industrial y comercial. Entre los muchos derivados del furano, la obtención de 5-Hidroximetilfurfural (HMF) es atractiva debido a su extensa plataforma de reacción.

1.7.1 Derivados del HMF

El HMF posee una demanda industrial potencial alta, y es llamado “el gigante dormido” y uno de los nuevos “productos petroquímicos fácilmente accesibles a partir de la regeneración recursos”.

A partir del HMF se puede transformar a diversos compuestos que logran reemplazar a monómeros de la industria petroquímica como el ácido 5-hidroximetilfuranoico, el ácido 2,5-furandicarboxílico, el 2,5-bis(hidroximetil)furano y el ácido 2,5-furandicarboxaldehído. (véase fig. 1.6). Por mencionar alguno, el ácido 2,5-furandicarboxílico puede reemplazar a los ácidos tereftálico, isoftálico y adípico en la fabricación de poliamidas, poliésteres y poliuretanos.

El ácido levulínico es un subproducto en la transformación del HMF, sin embargo, también tiene un potencial significativo como materia prima en la demanda actual, ya que, es útil como solvente, agente saborizante de alimentos y material de partida para la preparación de una amplia variedad de productos industriales y farmacéuticos.

El ácido ha sido promovido como un componente importante en las biorrefinerías debido a su alto rendimiento. El ácido levulínico abarca dos grupos funcionales reactivos que permiten un vasto número de transformaciones sintéticas.^[23]

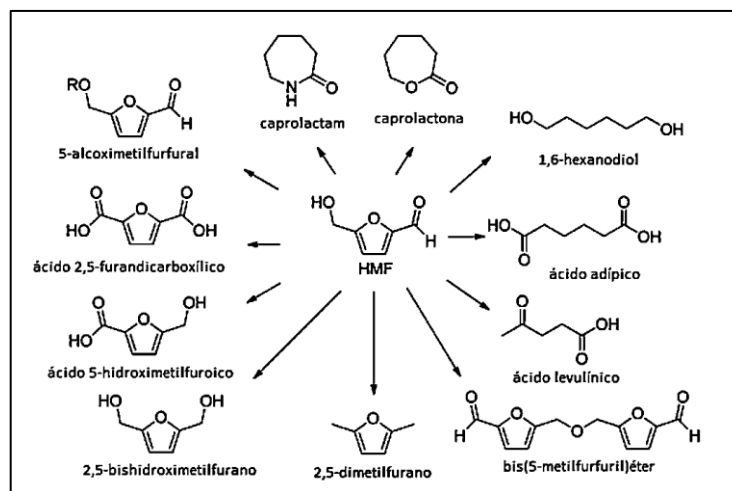


Figura 1.6 Derivados del HMF. ^[23]

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el desarrollo experimental utilizado. El proyecto consiste en realizar la deshidratación de hexosas presentes en la sacarosa en medio ácido con ayuda de un heteropoliácido llamado ácido fosfotúngstico soportado en SBA-15-ZrO₂ para producir 5-hidroximetilfurfural.

Con la ayuda de la figura 2.1 se puede observar el proceso general de obtención y caracterizaciones pertinentes.

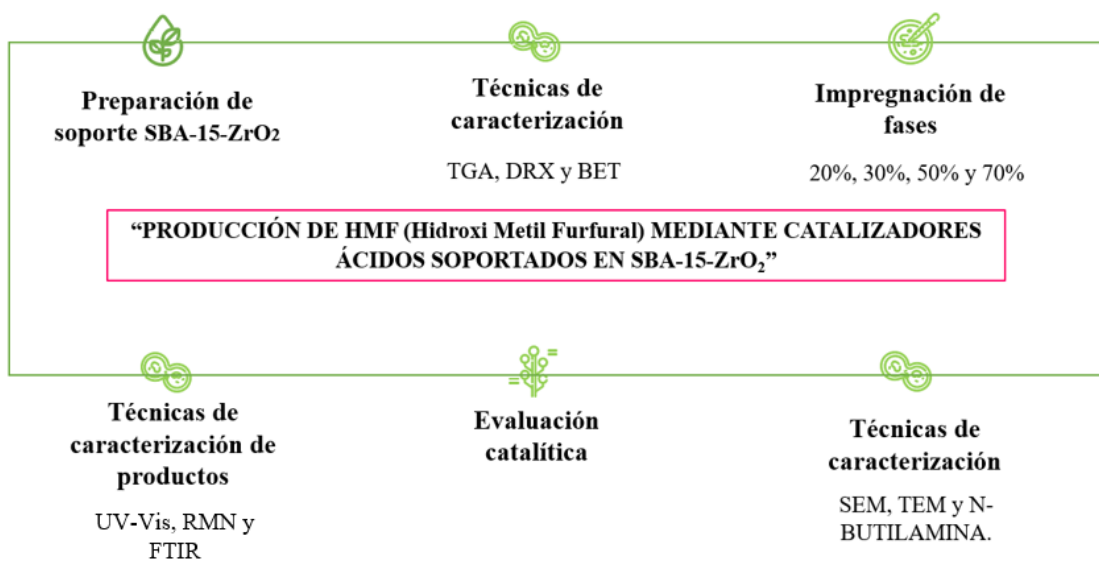


Figura 2.1 Desarrollo experimental

En la tabla 2.1, se enuncian los soportes con sus respectivas claves, nombradas en el proyecto para su identificación.

Tabla 2.1 Identificación de soportes

Clave	Soporte	Descripción
ZS3	SBA-15-ZrO ₂ (Zr/Si= 0.06)	Soporte SBA-15-ZrO ₂ con 6% mol de Zr.
ZS4	SBA-15-ZrO ₂ (Zr/Si= 0.06)	Soporte SBA-15-ZrO ₂ con 6% mol de Zr.
ZS5	SBA-15-ZrO ₂ (Zr/Si= 0.06)	Soporte SBA-15-ZrO ₂ con 6% mol de Zr.
ZS4P20	C ₆ H ₆ O ₃ /SBA-15-ZrO ₂ (HMF-20%)	Soporte SBA-15-ZrO ₂ impregnado al 20% con HMF.
ZS4P30	C ₆ H ₆ O ₃ /SBA-15-ZrO ₂ (HMF-30%)	Soporte SBA-15-ZrO ₂ impregnado al 30% con HMF.
ZS4P50	C ₆ H ₆ O ₃ /SBA-15-ZrO ₂ (HMF-50%)	Soporte SBA-15-ZrO ₂ impregnado al 50% con HMF.
ZS4P70	C ₆ H ₆ O ₃ /SBA-15-ZrO ₂ (HMF-70%)	Soporte SBA-15-ZrO ₂ impregnado al 70% con HMF.

2. 1 Síntesis de SBA-15-ZrO₂

La síntesis fue desarrollada según Chen y col. ^[24] En 2018, Balboa, A. sintetizó el SBA-15-ZrO₂ a una relación Zr/Si = 0.06, obteniendo propiedades texturales mejores y una interacción prometedora en los catalizadores en comparación a concentraciones menores, por lo que la síntesis será realizada bajo esa relación.

Los reactivos empleados son los siguientes:

- Agua desionizada
- Pluronic 123 (P-123, EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Aldrich)
- Ácido clorhídrico (HCl 1M, 37%, Aldrich)
- Tetraetilortosilicato (TEOS, C₈H₂₀O₄Si, 98% Aldrich)
- Propóxido de zirconia (IV) (70% p/p 1-propanol, Aldrich)
- Aire extraseco (Marca Praxair)

Se utilizaron las cantidades mostradas en la tabla 2.2 para producir 10 g de SBA-15-ZrO₂.

Esta cantidad se podrá replicar de acuerdo a los gramos deseados en la experimentación.

Tabla 2.2 Reactivos para preparar 1 g de SBA-15-ZrO₂

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	125 ml
Pluronic 123	17 g
HCl	500 ml
TEOS	35.5 ml
Propóxido de zirconia (IV)	2.5 ml (Si/Zr=0.06)

En primera instancia, se realizaron tres lotes de 10 g, con el fin de elegir el que reporte mejores propiedades en las técnicas de caracterización, ya que a diferentes condiciones experimentales como, el control de temperatura, agitación, secado y calcinación puede modificarlas.

La síntesis comienza utilizando el tensoactivo Pluronic P123 para que organice las especies de silicio en el proceso de polimerización, será necesario pesar la cantidad deseada en una balanza analítica, en consecuencia, se colocará en un vaso de precipitado para disolver con los mililitros establecidos de agua desionizada y ácido clorhídrico 1 M.

Para su completa disolución se dispone a agitar en una parrilla de agitación magnética a 700 rpm a 35° C por 4 horas.

Enseguida se adiciona el TEOS y el propóxido de zirconia (IV) en condiciones inertes, continuando con la misma agitación y temperatura por 24 horas.

Concluido el tiempo, se deposita en un frasco de polipropileno y se lleva a la estufa a una temperatura de 90° C por 24 horas.

Posteriormente se procede a filtrar a vacío para recuperar el producto. Se realizan lavados con agua desionizada hasta llegar al pH del agua.

Se coloca en la estufa para llevar a una temperatura constante de 80° C por 48 horas, con la finalidad de eliminar el agua.

Para eliminar el copolímero (Pluronic 123) de la estructura, se calcina el material con un flujo de aire de 1 L/h. Empleando una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Llegando a una temperatura de 550 °C. Se deja enfriar con el flujo de aire por 2 horas.

Terminado esto, se obtiene un polvo fino de color blanco, lo cual, hasta este punto es considerado la obtención del SBA-15 dopado con ZrO₂.

En la figura 2.2 se muestra un diagrama de flujo con el desarrollo experimental de la síntesis de SBA-15-ZrO₂.

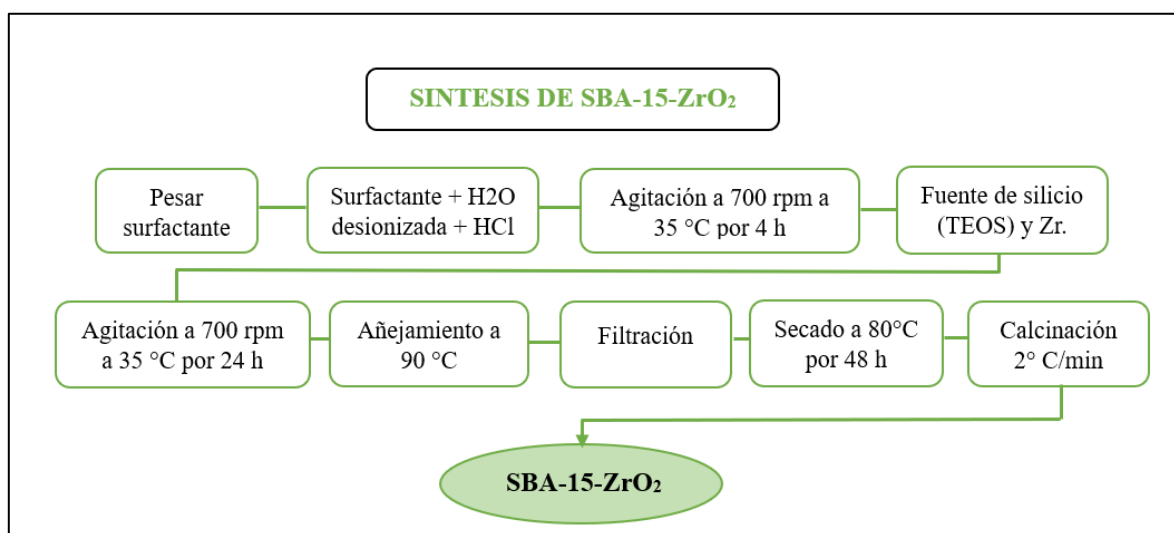


Figura 2.2 Diagrama de flujo de síntesis de SBA-15-ZrO₂

2.2 Preparación de catalizadores de Ácido Fosfotúngstico

La síntesis fue desarrollada según Gómez y col. ^[25] Los reactivos empleados para la impregnación son los siguientes:

- Ácido Fosfotúngstico (C₆H₆O₃, Aldrich)
- Soporte SBA-15-ZrO₂

- Etanol (C_2H_6O , $\geq 99,5\%$, Aldrich)

Las impregnaciones se realizaron en el soporte ZS4 (reportado más adelante con una mejora en las propiedades texturales) para obtener 20, 30, 50 y 70 por ciento. Como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Impregnación de soportes

Soporte	Concentración	Peso de soporte	Peso del HPA
ZS4P20	20%	3200 mg	800 mg
ZS4P30	30%	2800 mg	1200 mg
ZS4P50	50%	2000 mg	2000 mg
ZS4P70	70%	1200 mg	2800 mg

Se pesa la cantidad de soporte a la concentración deseada y se diluye con etanol hasta su disolución. Se agita a 400 rpm por 24 horas a temperatura ambiente. La muestra debe ser secada por 10 horas a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se calcina a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 14 horas. En la figura 2.3 se muestra un diagrama de flujo con el desarrollo experimental de la impregnación del catalizador.

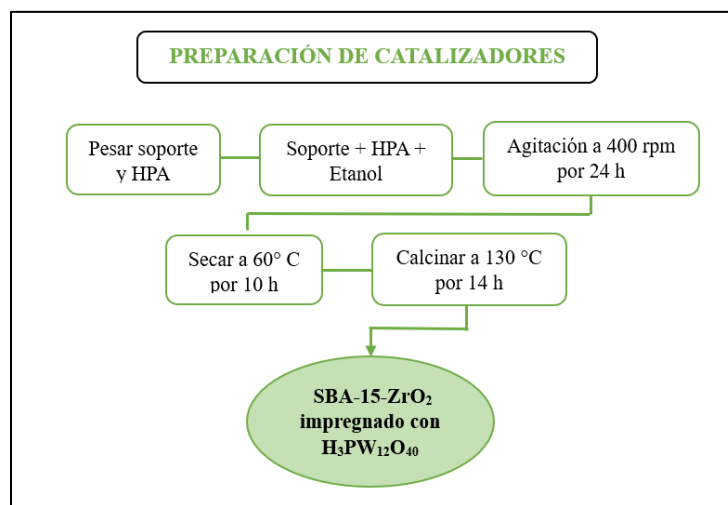


Figura 2.3 Diagrama de flujo de síntesis del catalizador

2.3 Evaluación Catalítica

Los estudios cinéticos de sacarosa para la conversión de HMF se realizan en un reactor tipo Batch, bajo condiciones de lote agitado a 100 °C. La reacción está dada por 2 g de reactivo (Sacarosa), 2 g de catalizador y 400 ml de agua desionizada a presión atmosférica. ^[26] Las condiciones de operación se describen en la figura 2.4.

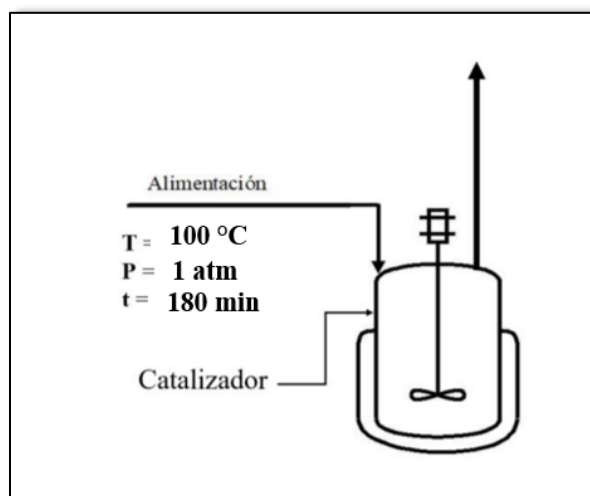


Figura 2.4 Esquema de reacción

El producto de reacción será caracterizado por medio de Espectrofotometría Ultravioleta-Visible, Radiación Magnética Nuclear y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para su identificación.

2.4 Técnicas de caracterización

La caracterización nos proporciona datos relevantes de las características del producto sujeto a investigación. En el área de catálisis heterogénea ofrece herramientas para conocer

sus propiedades físicas y químicas y con ello darnos un entendimiento en la correlación de la selectividad y actividad del material.

La caracterización se realizará mediante las técnicas de:

- Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)
- Dispersión de Rayos X de Ángulo Pequeño (SAXS)
- Fisisorción de Nitrógeno (Método BET-BJH)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)
- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)
- Titulación potenciométrica con n-Butilamina (n-BTA)
- Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).
- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

2.4.1 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en la medición del cambio en el peso de una muestra de acuerdo a la temperatura sometida o el tiempo. Este proceso se lleva a cabo a cabo en una atmósfera específica y es controlado en un programa.

Se coloca la muestra en una microbalanza de un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. La variación del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento.

Como resultado del TGA se obtienen los datos de la alteración en la masa con respecto a la temperatura o al tiempo con su respectivo termograma, el cual constituye las variaciones porcentuales de la masa en una gráfica ^[27]

2.4.2 Dispersión de Rayos X de ángulo pequeño (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS por sus siglas en inglés (Small Angle X-ray Scattering) es una técnica destinada para analizar la caracterización estructural de materiales nanométricos con aplicación de dispersión de rayos X en un material con el paso de un haz, a ángulos muy próximos a cero. La dispersión está caracterizada por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión.

La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra. Una parte de ellos manifestará radiación coherente. Cuando las ondas interfieren constructivamente se obtiene un máximo, motivo de la detección. El máximo de la intensidad estará en la escala de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia).^[28]

Esta técnica se aplica en partículas con un tamaño de entre 0.5 y 50 nm en materiales tales como: películas de polímeros, catalizadores, virus etc.

Este equipo presenta diferencias con un difractómetro convencional. Normalmente se trabaja en transmisión. Es necesario un haz de r-x muy fino de manera que pueda ser interceptado sin bloquear la intensidad dispersada, una mayor distancia de la muestra al detector permite que se separe el haz dispersado del incidente y disminuye el background y es empleado vacío desde la fuente de rayos X hasta el detector, además se utiliza un detector PSD.^[29]

2.4.3 Fisisorción de nitrógeno (BET)

La teoría BET se fundamenta en un modelo cinético del proceso de adsorción planteado en 1916 por Langmuir en el que la superficie del sólido se supone una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de creación de capas de fisisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. La adaptación al

descubrimiento de Langmuir lo otorgaron Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a su bien conocida ecuación BET simplificando el método. Admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permitiendo el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas.^[30]

Dicho de otra manera, estudia las cantidades de nitrógeno adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La fuente de información sobre textura de un sólido es obtenida por las isotermas de adsorción y el ciclo de histéresis. La IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller para calcular la superficie específica o área superficial BET.^[31]

2.4.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es un equipo que ayuda al entendimiento de minerales, compuestos y materiales en el área de las nanociencias se han descubierto nuevos fenómenos y propiedades gracias a esta caracterización. Proporciona un difractograma que ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material.

El difractograma está formado por “picos” que pertenecen a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos.

Los tipos de informe que pueden ser obtenidos son:

- La geometría de la celda y sus dimensiones, determinadas a partir de la posición de las reflexiones.
- La distribución de los átomos dentro de la celda unitaria y las cantidades de los compuestos.
- Determinación del tamaño de los cristales.
- Identificación de los componentes de una mezcla.^[32]

2.4.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento que actúa barriendo la superficie de una muestra, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (entre 4 nm y 200 nm), por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides.

Posteriormente de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se forman varios tipos de señales, las cuales son recaudadas por un detector específico para cada una de ellas.

Finalmente, se produce una imagen en el monitor que puede ser recopilada en una placa fotográfica o digitalmente.

El MEB ha proporcionado información morfológica, topográfica, química, cristalográfica, eléctrica y magnética de muestras másicas, contribuyendo a las propiedades físicas de la muestra en diferentes ámbitos.

El futuro de esta caracterización provee posibilidades en el desarrollo tecnológico por alcanzar una resolución de hasta 1 nm con tecnología de emisión de campo, trabajando a una presión controlada, lo cual facilita la observación de muestras húmedas evitándose así la necesidad de recubrirlas con materiales conductores. ^{[33][34]}

2.4.6 Microscopía electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica útil para la caracterización de materiales nanoestructurados. Provee información relevante acerca de la distribución de átomos en un material con alta resolución espacial y con sensibilidad a la naturaleza de los componentes, es decir, una resolución atómica.

Los electrones en su carácter de ondas pueden usarse para dar imágenes en el microscopio electrónico. Es ideal para capturar señales específicas muy rápido y con una gran área de visión.

El poder de resolución está sujeto a la longitud de onda y la calidad de las lentes del objetivo. En el mejor pronóstico se obtiene una resolución de 1.5 Å. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante).^[33]

MET tiene potencial para la resolución de la estructura de la materia y así determinar su composición química. Su objetivo consiste en determinar el arreglo de átomos en una muestra y la composición química que corresponde. Los parámetros importantes en esta técnica son la resolución espacial, la resolución analítica y la sensibilidad del método.^{[34][35]}

2.4.7 Titulación potenciométrica con n-Butilamina (n-BTA)

La titulación potenciométrica con n-Butilamina consiste como su nombre lo indica en realizar una titulación con n-Butilamina en acetonitrilo a determinada normalidad y medir con ayuda de un potenciómetro la muestra diluida en acetonitrilo.

Se considera una técnica de caracterización debido a que nos proporciona información de la muestra. En este caso nos permite conocer la acidez total y la máxima fuerza ácida.

Como criterio para interpretar los resultados obtenidos, se sugiere que el potencial inicial del electrodo indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales en un rango de meq de n-BTA/g-catalizador donde se alcanza la meseta que indica el número total de sitios ácidos. Conociendo el área específica de cada sólido, se puede calcular la densidad del sitio ácido.

La titulación continua hasta que se alcance el equilibrio y el punto final de la valoración indicará la concentración total de los sitios ácidos. Sin embargo, el punto final de la

titulación dado por el punto de inflexión de la curva que es una buena medida para realizar una comparación de la acidez de diferentes muestras. Por otra parte. La fuerza de estos sitios se puede clasificar como se muestra en la tabla 2.4. ^{[36],[37]}

Tabla 2.4 Clasificación de sitios ácidos

Potencial del electrodo	Sitios ácidos
$E > 100 \text{ mV}$	Muy fuertes
$0 < E < 100 \text{ mV}$	Fuertes
$-100 < E < 0 \text{ mV}$	Débiles
$E < -100 \text{ mV}$	Muy débiles

2.4.8 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

La espectrofotometría de absorción UV-VIS tiene como función medir la atenuación de un haz de luz después de su paso a través de una muestra. Esta técnica de caracterización es utilizada para detectar grupos funcionales, impurezas, etc.

El UV-VIS se fundamenta tras emitir la absorción de radiación de una frecuencia determinada en el rango de longitudes de onda de UV-VIS, realizada por una molécula para producir una transición de un nivel de baja energía a un nivel de mayor energía.

Teniendo como resultado bandas de absorción de todas las posibles transiciones de su(s) compuesto(s), que serán acordes a las posibles transiciones de los grupos funcionales de su molécula.

La absorbancia es la medida de la capacidad de una sustancia para absorber luz a una determinada longitud de onda. Es igual al logaritmo del inverso de la transmitancia de una muestra, proporcional al número de moléculas absorbentes en el haz de luz del espectrómetro (concentración molar de analito), acorde a la ley de Lambert-Beer. ^[38]

2.4.9 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La resonancia magnética nuclear es considerada una técnica de caracterización, ya que, consiste en una técnica espectral basada en las propiedades magnéticas de los núcleos. Los electrones producen modificaciones, y con ello da lugar a desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento. Mediante estas transiciones, se tiene la oportunidad de analizar la estructura electrónica de las moléculas. Siendo distinguido en el estudio de la química orgánica.

Un espectrómetro de RMN en pocas palabras, se basa en un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia.

Al contener núcleos una muestra, como lo son los protones, se coloca entre los dos polos del imán y se somete al campo de radiofrecuencia del emisor, entrando en resonancia, que es la absorción de energía.^[39]

Con el RMN se puede estudiar los siguientes núcleos ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P , entre otros. Los más utilizados en química orgánica son el (^1H) y el carbono-13 (^{13}C), principales componentes de las moléculas orgánicas.

Obteniendo los puntos más importantes, que son:

- Las absorciones diferentes que se encuentran, que son reflejadas en forma de señales o picos, con ello se determina el número de protones electrónicamente diferentes.
- El grado de apantallamiento de cada uno, precisar el entorno electrónico de cada protón teniendo en cuenta la intensidad de absorción.
- De acuerdo a la intensidad, conocer el número de protones de cada clase.
- Y por la multiplicidad se puede saber información sobre los protones del entorno.^[40]

2.4.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia IR tiene como fundamento el estudio de las moléculas, dado que éstas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias. Esta técnica está dada bajo el estudio de la absorción o emisión de energía radiante, que es originada entre la radiación electromagnética y el material a estudiar.

Existe un comportamiento típico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinados. Por lo que, en un espectro infrarrojo se pueden presentar bandas relacionadas para todos los compuestos moleculares.

Cada una de estas bandas corresponde a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Es por ello, que cada conjunto constituye su “huella dactilar del compuesto”. Llamada así debido a los espectros característicos detectados, cada compuesto tiene un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, con ello se demuestra la eficiencia de este método. ^[41]

Para analizar los espectros, la gráfica está dada por el eje vertical enunciado como transmitancia, lo que indica la intensidad que se absorbió la luz en cada frecuencia. La línea continua traza los valores del porcentaje de transmitancia para cada longitud de onda: los “picos hacia abajo” muestran las regiones de fuerte absorción.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización empleadas, para conocer las propiedades fisicoquímicas de las muestras.

3.1 Caracterización del soporte SBA-15-ZrO₂

3.1.1 Análisis Térmicos (TGA y DTA)

Los análisis térmicos se realizaron a dos diferentes muestras de soportes sin calcinar (ZS3 y ZS4) con la finalidad de analizar el comportamiento del proceso de oxidación mediante la calcinación y comprobar que la temperatura máxima final de 550 °C no provoque daños en la estructura del material. Dichos soportes fueron obtenidos en el análisis de TGA y DTA del Analizador Térmico Simultáneo de marca TA Instrument modelo Q600.

El soporte SBA-15-ZrO₂ promueve un aumento a la temperatura de descomposición del copolímero debido a la cantidad añadida de propóxido de zirconia (IV), ya que, existe una mayor interacción entre el copolímero y las especies de Zr, lo que genera una mejor estabilidad que el SBA-15 sin mezclar. La rampa de calentamiento utilizada fue de 10 °C a 800 °C en una atmósfera de nitrógeno.

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los termogramas obtenidos en el análisis, en las que se puede apreciar los ejes de temperatura (°C), peso (%) y derivada peso (%/°C) así como las señales de TG (a) y DTA (b).

La figura 3.1 representa al soporte ZS3 en la cual se proyecta un perfil a partir de ≈25 °C y 100 °C denominada como la primera fase y corresponde a la desorción del agua superficial.

[42]

La segunda fase se encuentra en el rango de 250 °C a 350 °C. La pérdida total de peso en este soporte es del 60 % referida a la descomposición de materia orgánica del tensoactivo Pluronic P123, y a la deshidroxilación de grupos silanol (Si-OH) de la superficie del material por el desglose de la red mesoporosa de la SBA-15. [43]

A partir de ello se refleja una tendencia lineal entre los perfiles de TG y DTG después de los 500° C, que indica que no existe una pérdida de peso considerable y la temperatura de 550° C no representa una amenaza hacia la destrucción de la estructura.

En la figura 3.2 se muestran los termogramas del soporte ZS4 en donde, la primera fase es reportada con la misma característica que en la figura 3.1, en cambio la segunda fase se encuentra en el rango de 220 °C y 400 °C con una pérdida similar del 60 %.

Ambas figuras revelan su perfil de DTG con un punto máximo de 311 °C, donde a partir de ello comienza un decremento hasta llegar a ser constante comprobando que la temperatura asignada es óptima para permitir la formación de las estructuras y fases y poder obtener propiedades características de estos materiales y aplicarlos como catalizadores.

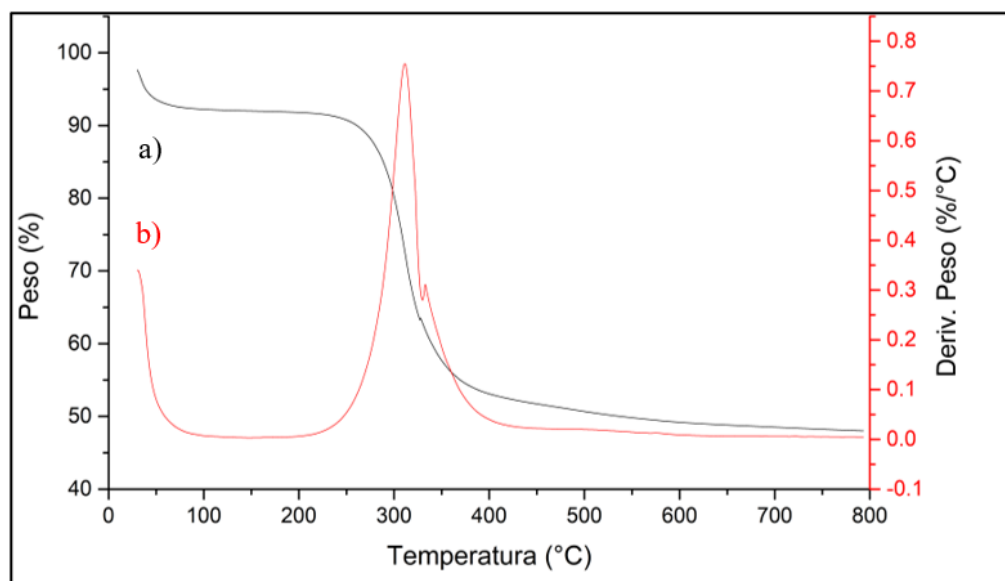


Figura 3.1 Termograma de la muestra ZS3 a) Perfil TG, b) Perfil DTA

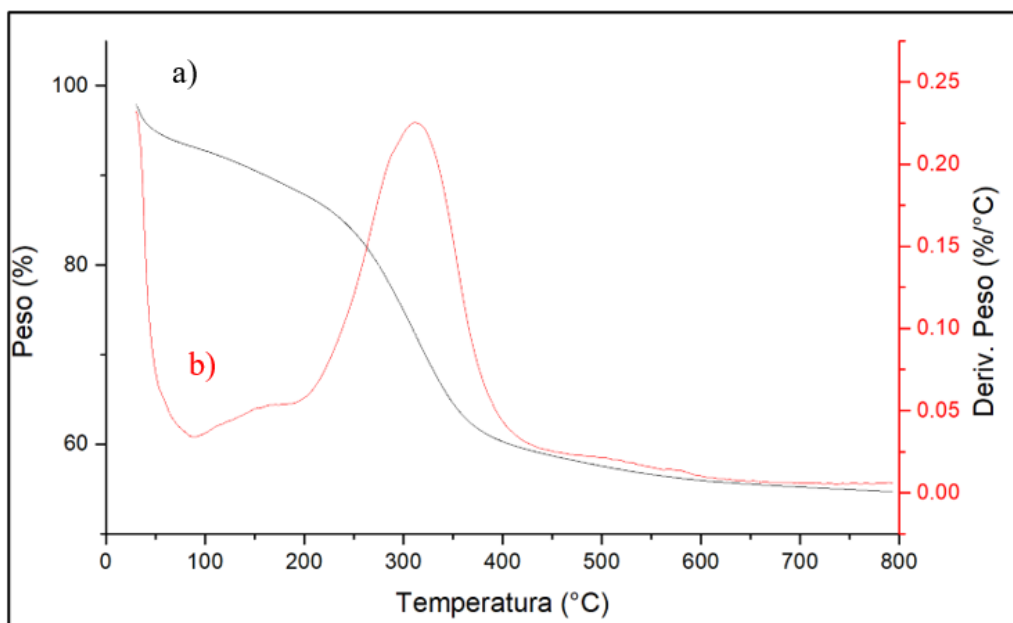


Figura 3.2 Termograma de la muestra ZS4 a) Perfil TG, b) Perfil DTA

3.1.2 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X fue realizada por dos vías. La aplicación de difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS) en el equipo Anton Paar SAXSess mc², Quantachrome instruments y Difracción de rayos X (DRX) en el difractómetro D8 Advanced Bruker operado a 40 kV y 40 mA. Para obtener los difractogramas se empleó radiación K α de Cu con una longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Esta técnica permitió confirmar la presencia de SBA-15 en el soporte SBA-15-ZrO₂ al analizar la estructura y simetría de los poros del soporte.

En la figura 3.3 se puede apreciar el difractograma del soporte ZS3 donde se pueden ver los tres picos característicos del SBA-15 obtenidos por Zhao y col. [44]

Los picos se distinguen en la escala de $q(\text{\AA}^{-1})$. El primer pico se observa representando el plano (1 0 0) siendo exclusivo de las estructuras mesoporosas con arreglo hexagonal de alta simetría. El segundo pico se caracteriza en el plano (1 1 0) demostrando el ordenamiento de los poros 2-D, y por último el tercer pico con el plano (2 0 0) que indica la periodicidad del ordenamiento de los poros. Estos picos describen una simetría $p6mm$ de una estructura hexagonal con poros ordenados.

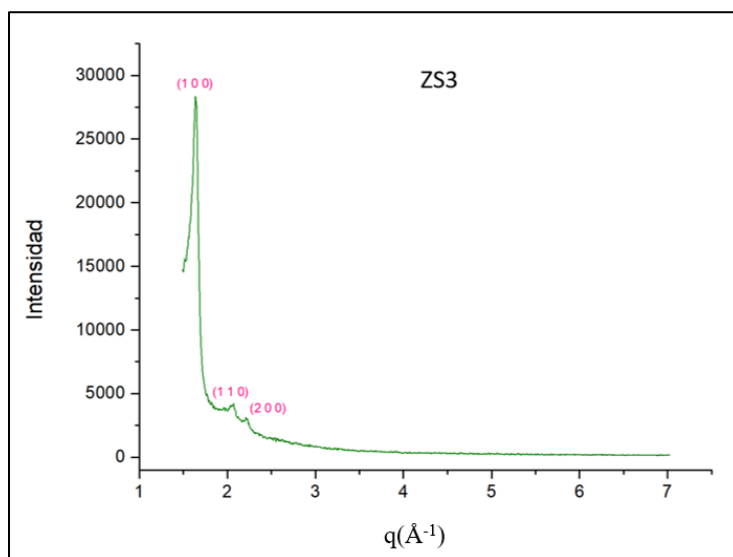


Figura 3.3 Difractograma de la muestra ZS3

En la figura 3.4 se puede observar el difractograma del soporte ZS4 repitiéndose los 3 picos característicos de la figura anterior. El primer pico está determinado al plano (1 0 0). El segundo pico se encuentra referente al plano (1 1 0) y el tercer pico correspondiente al plano (2 0 0).

El difractograma del soporte ZS5 mostrado en la figura 3.5, reinciden los 3 picos característicos mencionados anteriormente. El primer pico se presenta equivalente al plano (1 0 0). El segundo pico se encuentra proporcionado al plano (1 1 0) y el tercer pico demostrando al plano (2 0 0).

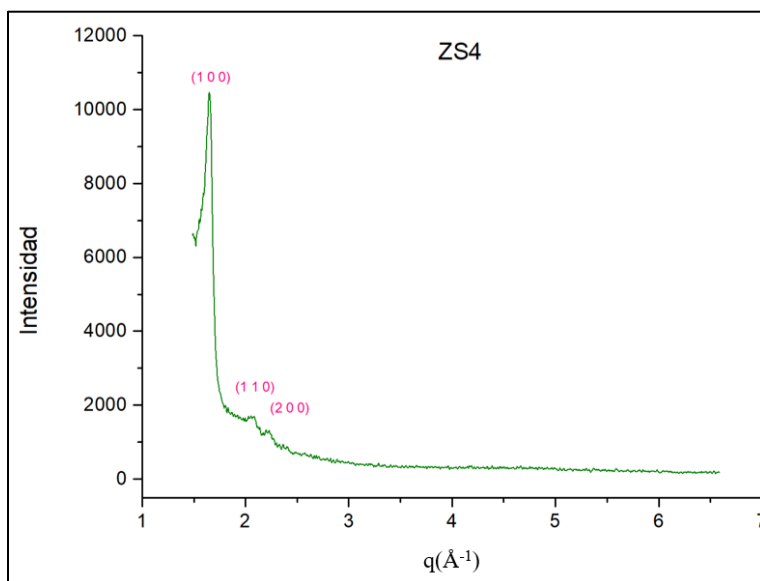


Figura 3.4 Difractograma de la muestra ZS4

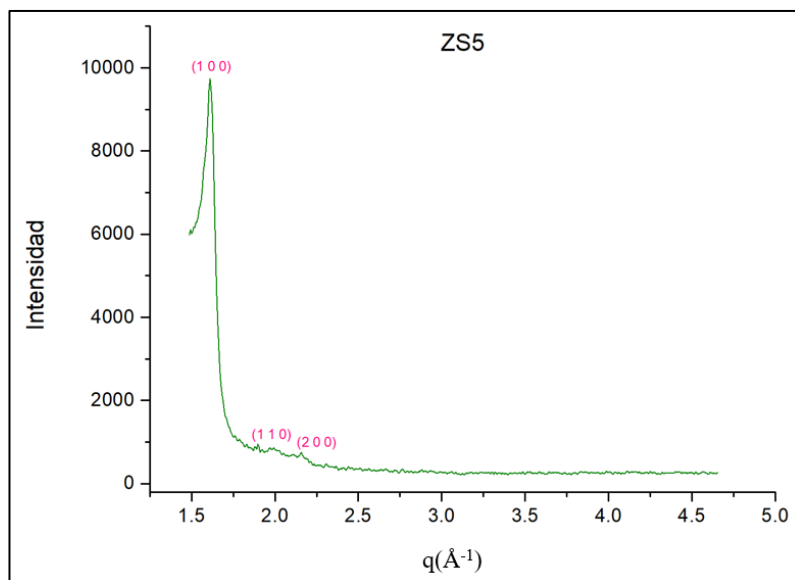


Figura 3.5 Difractograma de la muestra ZS5

Los resultados de dicho análisis muestran que los soportes analizados presentaron la estructura característica del SBA-15, un arreglo estructural ordenado, y se puede deducir que no influye la adición del propóxido de zirconia (IV), ya que sus desplazamientos moleculares presentaron las características típicas de los materiales mesoporosos. Lo que sugiere que se obtuvo una impregnación con buena dispersión de ZrO_2 , lo cual se comprueba por microscopía electrónica de barrido (MEB) posteriormente.^[45]

De las tres muestras analizadas, se eligió trabajar con el soporte ZS4 y comenzar su impregnación a diferentes concentraciones con ácido fosfotúngstico ($C_6H_6O_3$) debido a que el lote realizado de este soporte presentó un área específica y volumen de poro mayores que los otros dos soportes (ZS3 y ZS5) de acuerdo a la técnica de caracterización de fisisorción de nitrógeno, mostrada en la tabla 3.2.

La caracterización por DRX en ángulo amplio se realizó a la muestra ZS4 (elegida por sus propiedades sobresalientes) y a las muestras impregnadas con 20% y 70% (la menor y mayor concentración de $C_6H_6O_3$) para la ZS4 con motivo de comparación mediante la técnica SAXS y para las demás, para evaluar el comportamiento después de la adición del heteropoliácido e identificar si era visible el ZrO_2 , las cuales están exhibidas en las figuras 3.7 y 3.8.

El soporte ZS4 presentó diferencias en la representación de las distancias interplanares, ya que fueron menos notorias y la intensidad fue menor a comparación con la del SAXS, por lo que se realizó una ampliación que se detalla en la figura 3.6 para poder observar dichos picos característicos. Esta variación puede verse afectada por cuestiones experimentales, dada también la intensidad de las señales que sufren una disminución, teniendo como resultado una ligera pérdida en la periodicidad de largo plazo de los soportes al aumentar el contenido de óxidos metálicos. ^[46] Con la comprobación de MEB se demuestra que no hubo afectación en su estructura y simetría.

Por otro lado, se comprobó si el ZrO_2 era visto en un rango de hasta 80 en la escala de 2 theta (véase figura 3.7). En donde, no se apreció en la corrida realizada, demostrando que la concentración utilizada de 6% mol de Zr no permite que se refleje en DRX. Sin embargo, con el resultado del espesor de pared se confirma que el ZrO_2 se incorporó a la red del SiO_2-ZrO_2 .

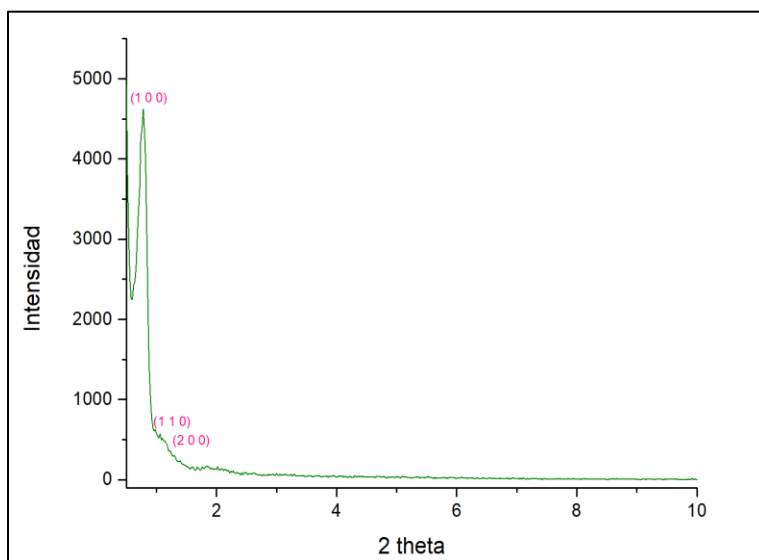


Figura 3.6 Soporte ZS4 analizado en DRX.

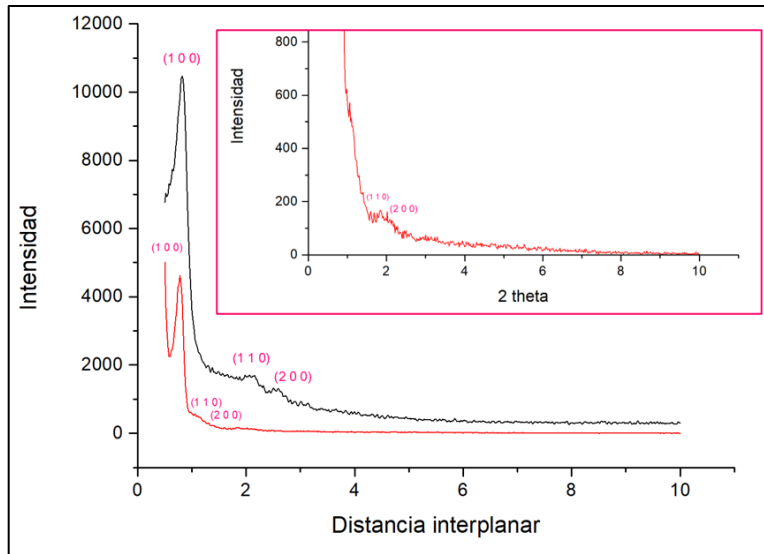


Figura 3.7 Comparativa de SAXS y DRX en soporte ZS4 con ampliación en DRX.

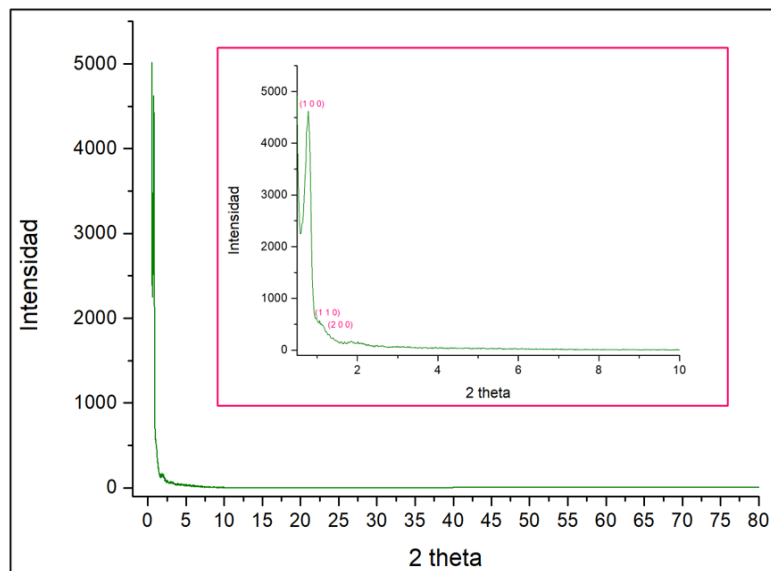


Figura 3.8 Comprobación de presencia de ZrO_2 .

Para los soportes ZSP20 y ZSP70 mostrados en las figuras 3.9 y 3.10 se mantienen los picos característicos de una estructura mesoporosa como el SBA-15, con la diferencia que

no fueron tan notorios como los que no fueron impregnados con el ácido fosfotúngstico. Además, la intensidad fue menor a medida de la concentración impregnada.

Esto puede ser previsto, debido a que durante el proceso de anclaje orgánico en los grupos silanol terminales Si-O-H, la estructura de SBA-15 se modifica debido a tensiones moleculares del anclaje del heteropoliácido generando deformaciones a lo largo de los planos moleculares característicos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), los cuales presentan menor intensidad con la funcionalización.

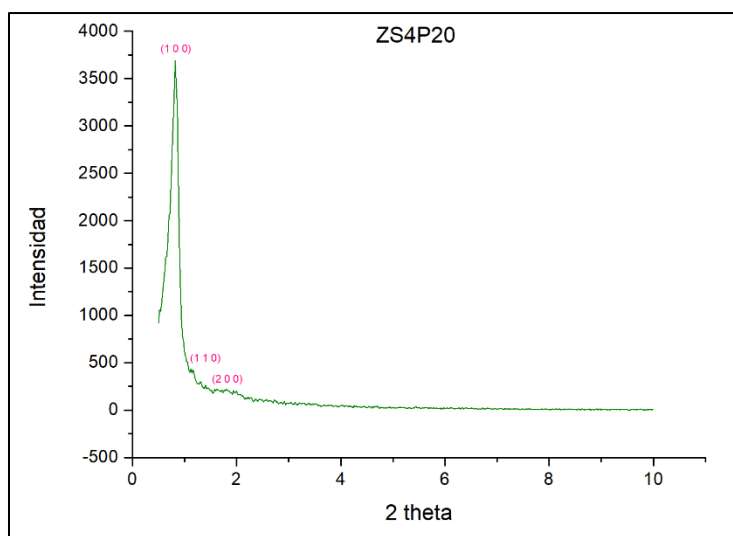


Figura 3.9 Difractograma de la muestra ZS4P20

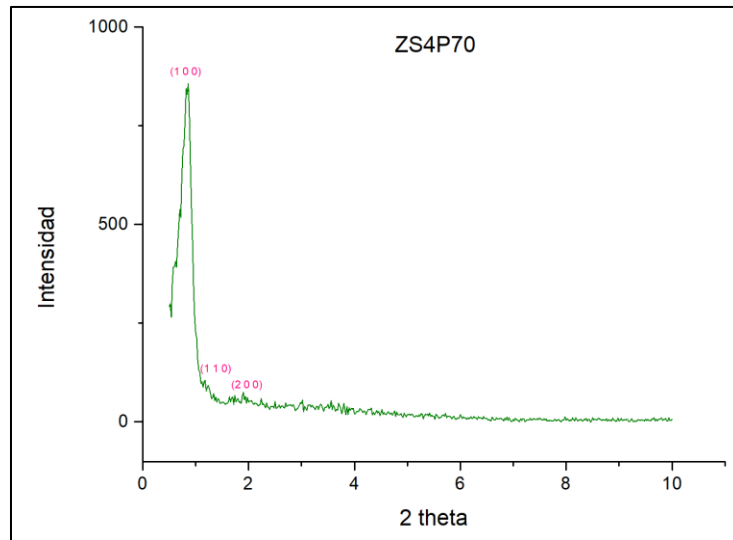


Figura 3.10 Difractograma de la muestra ZS4P70

En la tabla 3.1 se muestran los datos obtenidos de los soportes ZS4, ZS4P20 y ZS4P70. En donde se reportan las distancias interplanares en su plano correspondiente, deduciendo que esta diferencia, permitió que los grupos SiO_4 formaran defectos de conectividad produciendo grupos silanol (Si-OH) responsables de tener afinidad para fijar especies químicas en la superficie del material, influyendo notoriamente en la optimización de las propiedades. ^[47]

Tabla 3.1 Distancias interplanares de los soportes.

Soporte	Plano	Distancia interplanar “d” (Å)
ZS4	(1 0 0)	113
	(1 1 0)	53
	(2 0 0)	41
ZS4P20	(1 0 0)	108
	(1 1 0)	66
	(2 0 0)	50
ZS5P70	(1 0 0)	103
	(1 1 0)	67
	(2 0 0)	46

3.1.3 Fisisorción de Nitrógeno (Método BET-BJH)

La determinación de la superficie específica de los soportes fueron analizadas por esta técnica de caracterización, basándose en la adsorción de un gas inerte (N_2). Adquiriendo la información de las propiedades texturales como el área específica, diámetro de poro y volumen de poro.

Los soportes examinados fueron el ZS3, ZS4 y ZS5 y son mostrados en las siguientes figuras (3.11, 3.12 y 3.13) En donde se puede interpretar que estos catalizadores presentan isotermas de adsorción del tipo IV característico de los materiales mesoporosos de sílice.

En cuanto la histéresis fue del tipo H1 relacionada de igual forma a los materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño de poro bien definido. [48]

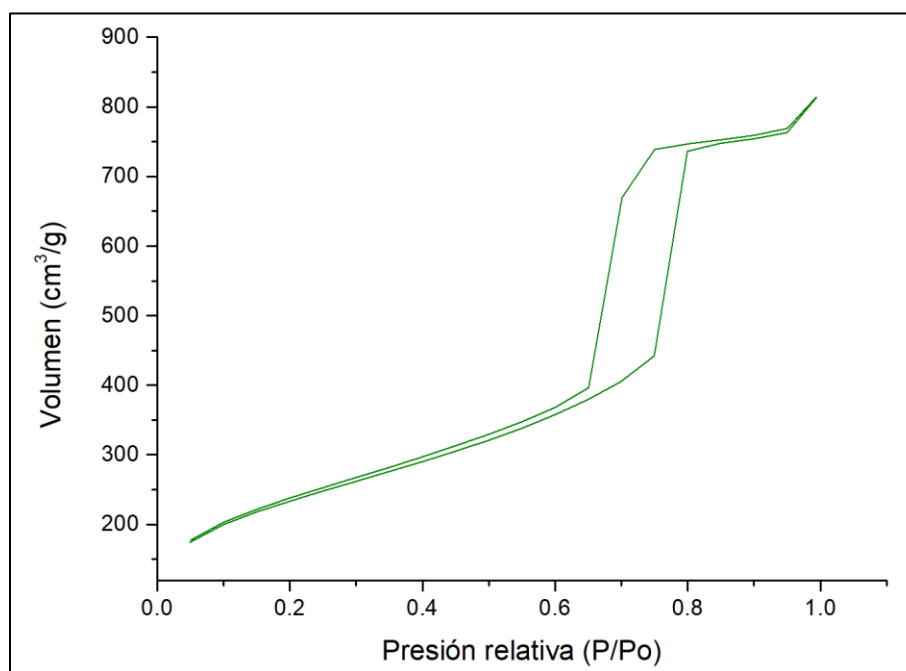


Figura 3.11 Isotherma de adsorción de la muestra ZS3

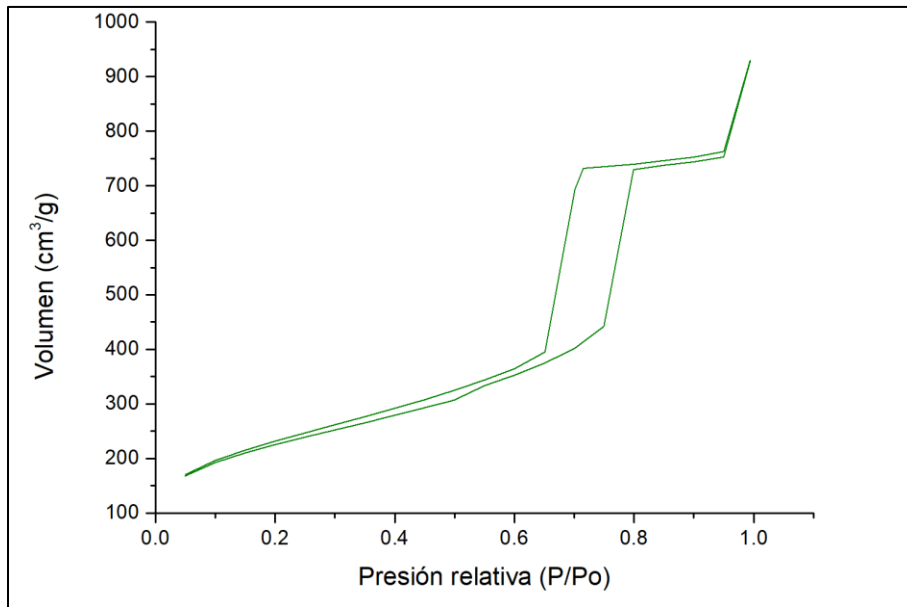


Figura 3.12 Isotherma de adsorción de la muestra ZS4

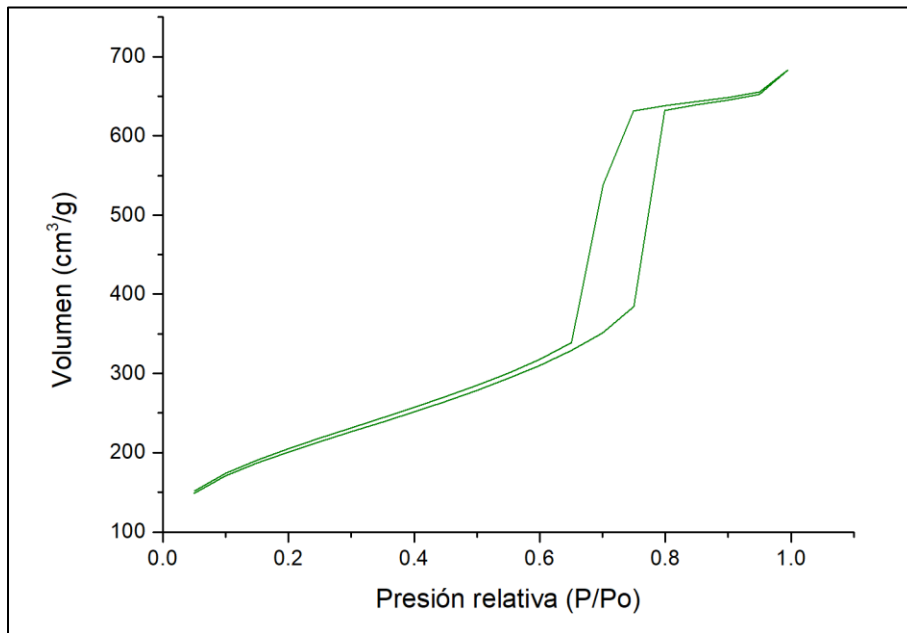


Figura 3.13 Isotherma de adsorción de la muestra ZS5

En las figuras 3.14, 3.15 y 3.16 se puede identificar la distribución del diámetro de poro, obtenidas por el método BJH, en las cuales, se tiene una distribución unimodal de hasta 96 Å. Según la IUPAC, es atribuido a la clasificación de un material mesoporoso, estando dentro del rango de 20 a 500 Å. [49] Esta característica señala un llenado de mesoporos uniformes y de geometría cilíndrica, el cual es típico de materiales con estructura hexagonal en dos dimensiones.

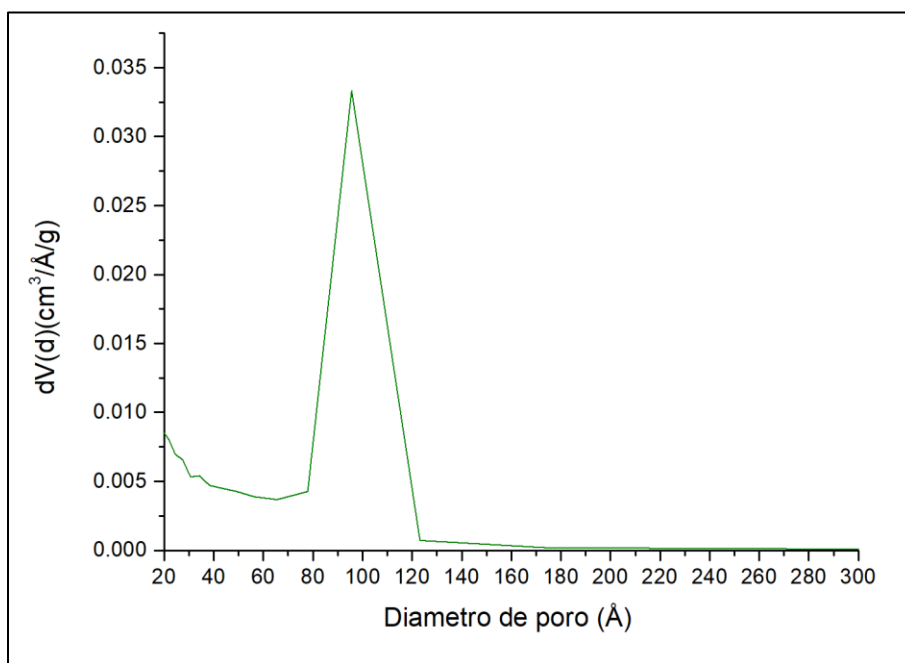


Figura 3.14 Distribución del diámetro de poro de la muestra ZS3

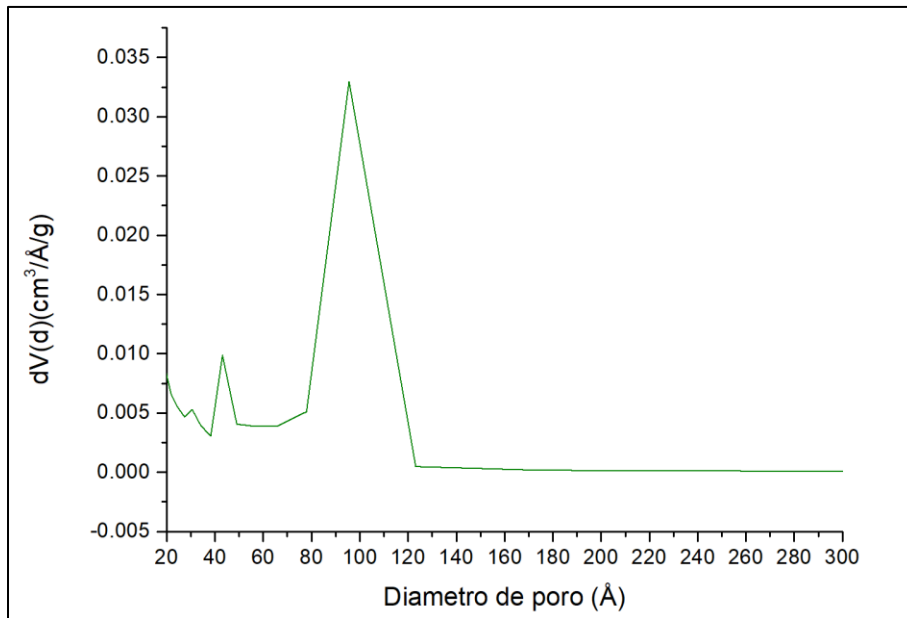


Figura 3.15 Distribución del diámetro de poro de la muestra ZS4

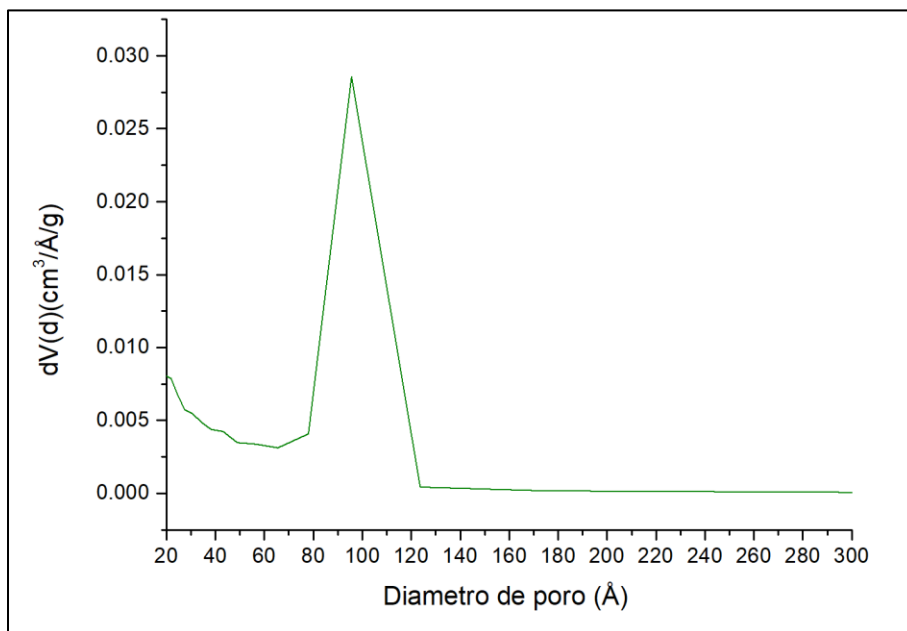


Figura 3.16 Distribución del diámetro de poro de la muestra ZS5

En la tabla 3.2 se distinguen las propiedades texturales de los soportes. Indicando el área específica (As), volumen de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp) por los métodos BET y BJH.

Las áreas específicas son menores en comparación de un SBA-15 por sí solo, debido a la impregnación de ZrO_2 y a su vez presentan un volumen de poro mayor, en cuanto al diámetro de poro no existe diferencia significativa en paralelo. Este decremento puede deberse al aumento de la densidad del material después de la incorporación de óxidos de Zr en la superficie. ^{[47],[51]}

Tabla 3.2 Propiedades texturales de los soportes

Clave de la muestra	BET	BJH	BET	BJH	BET	BJH
	As ($m^2/gcat$)	As ($m^2/gcat$)	Vp (cc/g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	Dp (Å)
ZS3	723	829	1.26	1.23	70	96
ZS4	693	810	1.44	1.41	83	96
ZS5	628	737	1.06	1.04	67	96

Espesor de pared

El espesor de pared se calculó para conocer la estructura interna de los poros del material ZS4 mediante los estudios reportados por Ciesla y col. ^[51] Están cimentados en el arreglo hexagonal (d_{100}) y el diámetro de poro (Dp) del material, mostrado en la tabla 3.2.

El arreglo hexagonal se obtuvo de la distancia interplanar por medio de la caracterización DRX, en el plano (1 0 0) y el diámetro de poro mediante el método BJH (Fisisorción de N_2) Con la aplicación de las ecuaciones siguientes, se obtuvo 35 Å.

$$\alpha_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$\delta = \alpha_0 - D_p \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Se puede atribuir que 35 Å demuestran que la Zr tuvo una incorporación completa en la estructura del SBA-15, puesto que estudios reportan que el espesor de pared sufre una pérdida debido a la modificación con Zr a comparación del espesor de pared del SBA-15.

La caracterización por medio de DRX confirma que ha sido impregnada correctamente debido a que no existieron señales referentes a la Zr con la concentración de 6% mol.

3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis fue realizado en el Microscopio Electronico de Barrido de marca JEOL JM-7600 F. Esta técnica de caracterización proporcionó información relevante acerca de la morfología de los soportes con Zr y los impregnados con ácido fosfotúngstico (20% y 70%).

En la figura se muestran las micrografías que corresponden al soporte ZS4, el cual contiene SBA-15-ZrO₂ (Si/Zr = 0.06) para poder analizar la textura del soporte al final de su preparación. Y evaluarse acorde a los reportes previos de distintos autores, así como, analizar que no sufra modificaciones importantes con la adición de la Zr.

Como se puede mostrar, este soporte contiene una estructura ordenada con la forma característica de lazo ^[52]. Las características presentes son similares a las reportadas por Macias y colaboradores en 2018. Donde se describe que este tipo de textura es consecuencia de las condiciones de síntesis durante la preparación.

Además, muestra un tamaño de 1µm y el arreglo tipo lazo está constituido de forma compacta que es atribuido a una morfología similar a la del SBA-15.^[53]

En la figura 3.17 se muestra el soporte a 3300 y 35,000 aumentos respectivamente en los cuales se puede apreciar pequeños cúmulos de extrudados del SBA-15 de alrededor de 5µm de espesor y hasta 20 µm de longitud, sin embargo, en la figura 3.13 a) los cúmulos contienen ramilletes de delgado extrudado de 500 nm de espesor y mismas longitudes.

En la figura 3.17 b) se observa que los extrudados tienen un breve rayado en su textura correspondiente a la pared externa de la estructura porosa del SBA-15.

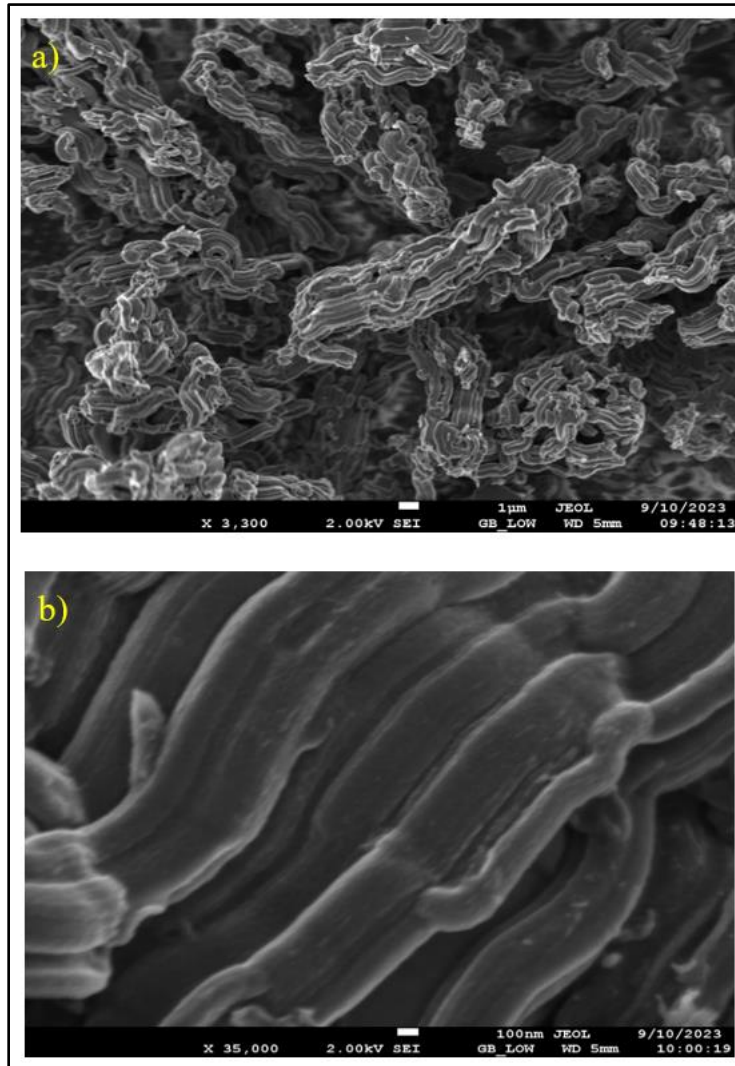


Figura 3.17 Micrografías MEB ZS4 a) 33,00 aumentos, b) 35,000 aumentos.

En las figuras posteriores 3.18 y 3.19 representan los soportes ZS4P20 y ZS4P70 en donde se puede percatar que el rayado es más persistente.

La figura 3.18 a) es correspondiente al soporte ZS4P20 mostrando el mismo tipo de textura que el material de origen, lo que demuestra que no existen cambios sustanciales en la estructura del catalizador final. Por otro lado, la figura 3.18 b) exhibe la misma muestra con aumentos de 30,000 notándose las caras hexagonales facetadas del SBA-15, como se observa con las flechas.

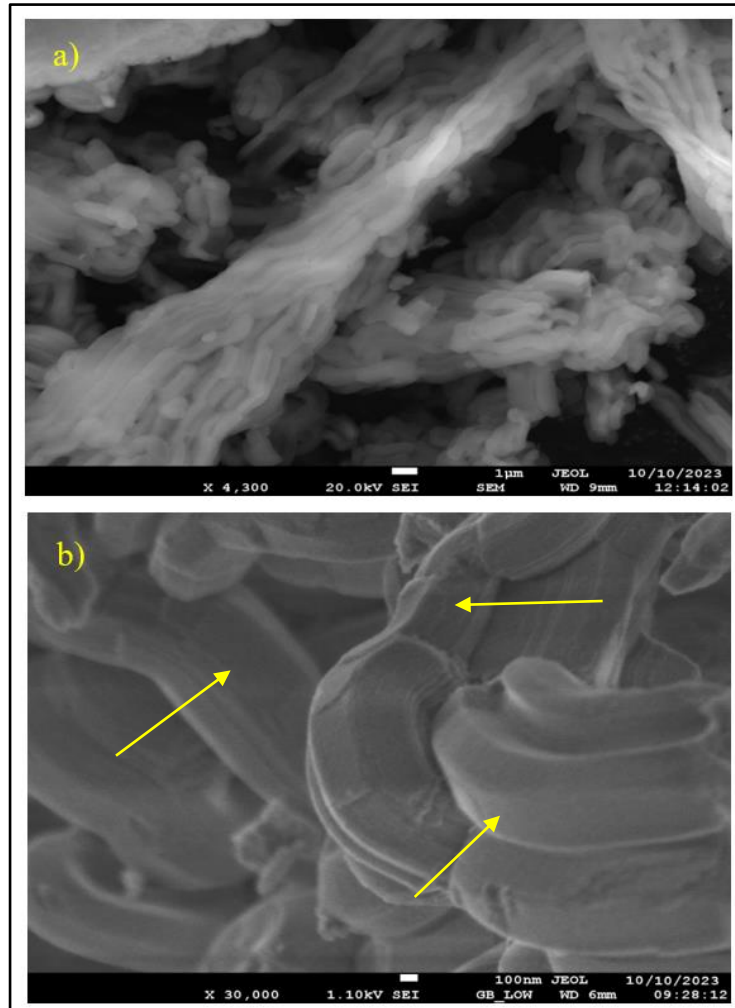


Figura 3.18 Micrografías MEB ZS4P20 a) 4,300 aumentos, b) 30,000 aumentos.

Las imágenes mostradas en la figura 3.19 a) y b) es correspondiente a la muestra de mayor concentración de HPA (70%) en donde, de igual forma, no se percibe daño en la textura del material, inclusive muestra una textura muy similar al soporte impregnado con 20% de HPA.

La figura 3.19 b) manifiesta caras hexagonales típicas de este soporte con caras hexagonales muy bien definidas.

En cuanto la figura 3.19 a) demuestra un rayado proporcional a la textura exterior de los cúmulos porosos del soporte.

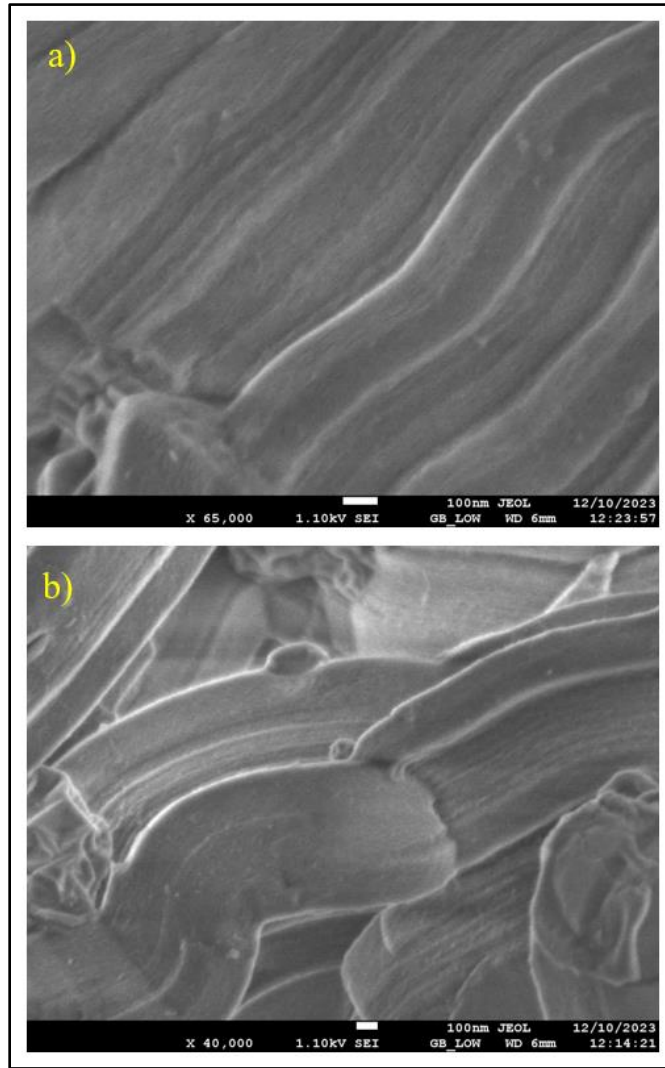


Figura 3.19 Micrografías MEB ZS4P70 a) 65,000 aumentos, b) 40,000 aumentos.

3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Los análisis de MET fueron llevados a cabo por el Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución de marca JEOL JEM-22000FS a 200 kV. En el cual, demostró a detalle la estructura hexagonal de los soportes. Las figuras 3.20 y 3.21 son correspondientes al soporte ZS4, la muestra fue analizada a 50 X en campo claro, en donde, se puede apreciar la presencia de un arreglo ordenado de forma hexagonal dando como referencia a un panal de abejas completamente simétrico, el cual, es característico de un material mesoporoso del SBA-15. Inclusive parte de esta estructura se muestra en el exterior de la partícula. Además, visto por la parte frontal se puede observar un ramillete de extrudados.

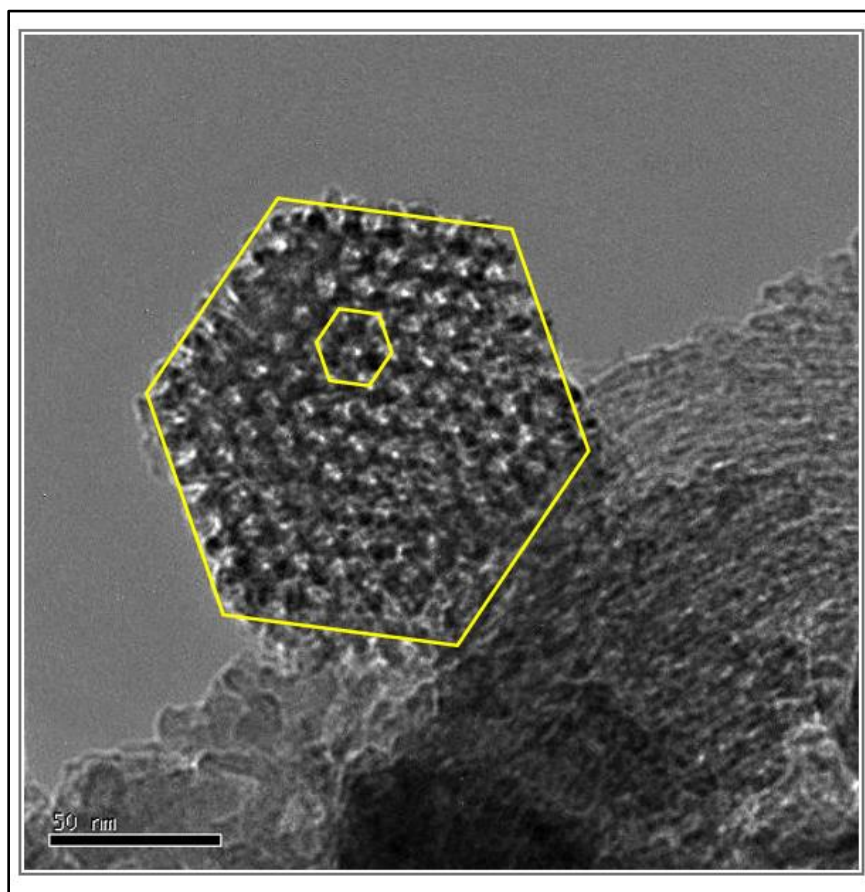


Figura 3.20 Arreglo hexagonal de la muestra ZS4.

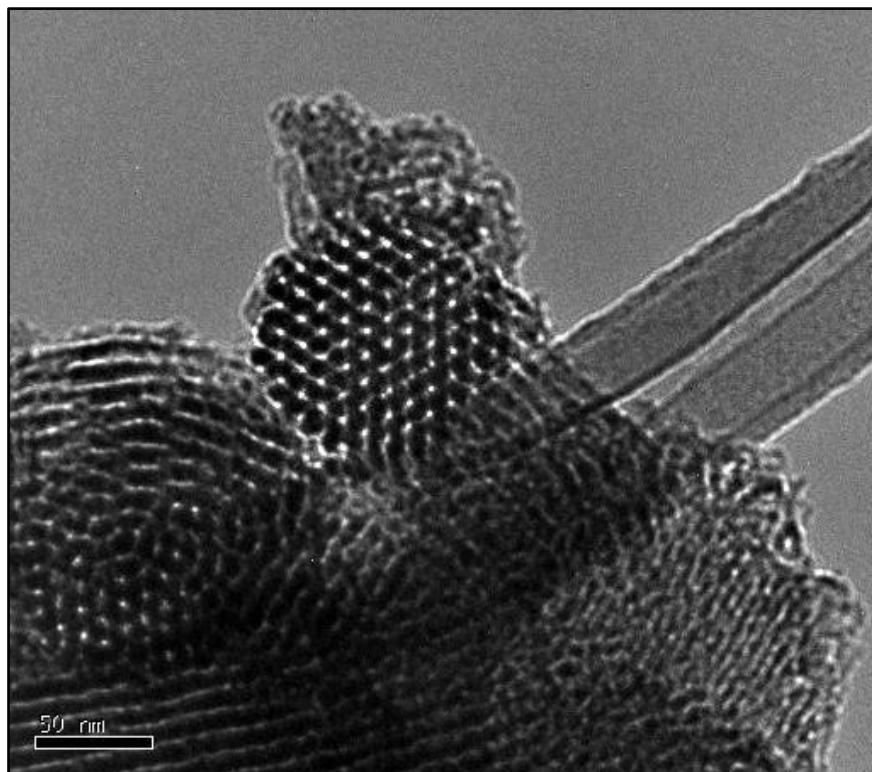


Figura 3.21 Material mesoporoso SBA-15ZrO₂

En las figuras 3.22 y 3.23 que se presentan a continuación son referentes a las impregnadas con ácido (ZS4P20 y ZS4P70), en las cuales, persiste el arreglo hexagonal ordenado, cuya dirección longitudinal es perpendicular al plano de la imagen, y se forman los canales, los cuales están distribuidos paralelamente entre sí.

La diferencia que se presenta es una “saturación” por lo que se aprecian zonas más oscuras que otras, lo cual es indicativo de unos poros ocupados por dicha impregnación, intuyendo que dichas impregnaciones se encuentran dispersas en la estructura. Las caracterizaciones de DRX y BET comprueban que la adición de Zr y ácido fosfotúngstico no colapsaron la estructura propia del SBA-15.

Las imágenes TEM muestran una punta de ramilletes con canales porosos del SBA-15, siendo características de un material mesoporoso ordenado, y con ello se corrobora la estructura hexagonal (p6mm) en dos dimensiones previamente reportada en la literatura. [54]

La figura 3.22 comprende diferentes ampliaciones. En el caso del a) muestra un conjunto de partículas de SBA con el característico ordenamiento hexagonal. Y en el b) se puede apreciar un rayado continuo de los poros del material con diámetros aproximados de 10 nm.

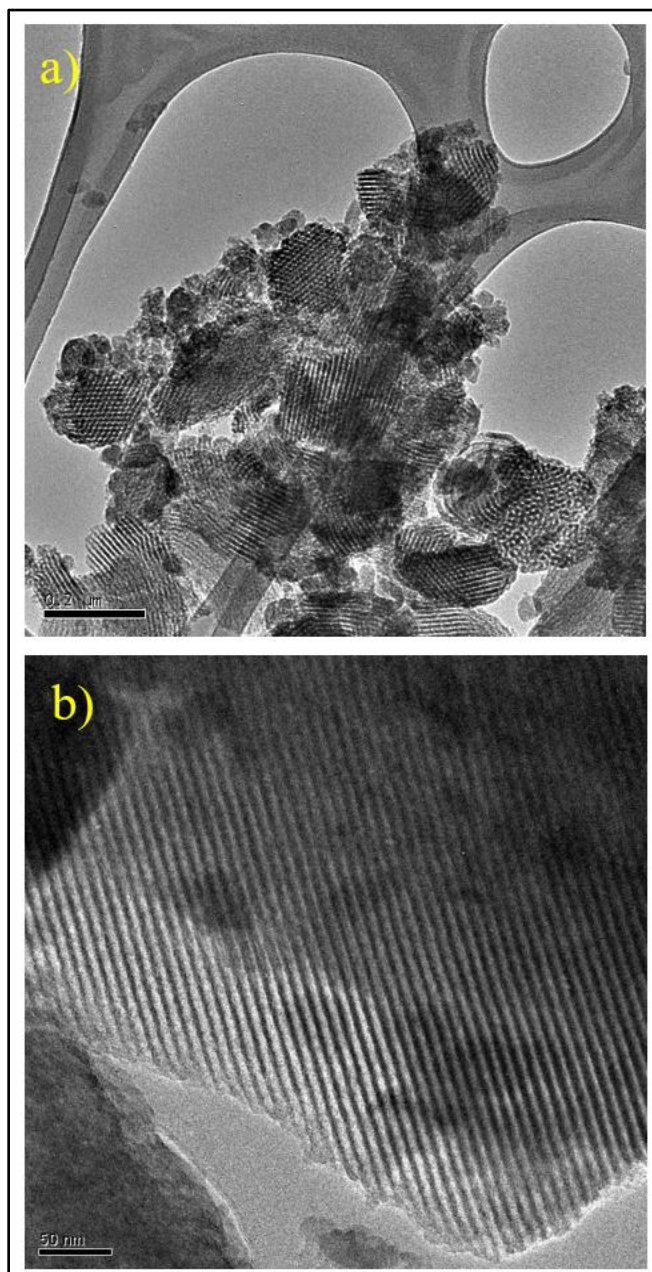


Figura 3.22 Imágenes MET de la muestra ZS4P20

La figura 3.23 evidencia al soporte ZS4P70 (carga máxima de HPA) que se pierde cristalográficamente en el ordenamiento basal del material, sin embargo, en el b) muestra otra zona que mantiene el arreglo característico de los canales o poros básicos del soporte.

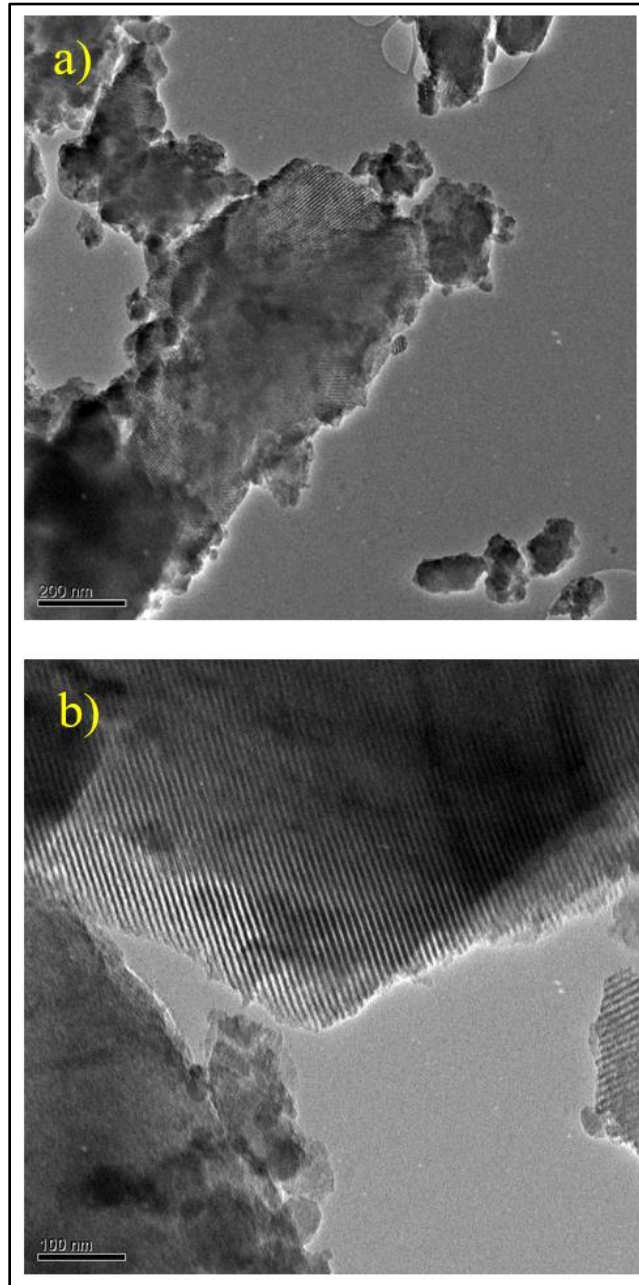


Figura 3.23 Imágenes MET de la muestra ZS4P70

3.1.6 Titulación potenciométrica con n-Butilamina (n-BTA)

La caracterización por medio de la titulación potenciométrica con n-butilamina proporciono datos acerca de la distribución de sitios ácidos, acidez total y la máxima fuerza ácida presente en los soportes impregnados con ácido fosfotúngstico a las concentraciones mencionadas en la tabla (2.3). Todas las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente y con una concentración de n-butilamina a 0.025 N.

Para llegar a la neutralización de los sitios ácidos en cada soporte impregnado, se adicionó 0.5 ml/min del titulante aproximadamente, hasta que no existiera variación significativa en la gráfica obtenida, lo cual sugiere que la neutralización ha concluido.

En las figuras (3.24-3.28) se muestra la tendencia de la acidez presente en cada uno de los soportes, reflejando que todos están arriba de 100 mV, indicativo de una acidez muy fuerte. Lo cual son los resultados esperados dado la adición de Zr y el ácido fosfotúngstico.

Las titulaciones tuvieron una diferencia notable en el tiempo de realización, cuanta más impregnación del ácido, por supuesto, cada muestra es más ácida y el punto de neutralización más lejano.

La adición de este ácido, presento una acidez exorbitante en comparación al SBA-15-ZrO₂ (ZS4), ya que es un heteropoliácido que fue seleccionado por ser el más representativo de la familia de los polioxometales debido a su fuerte acidez.

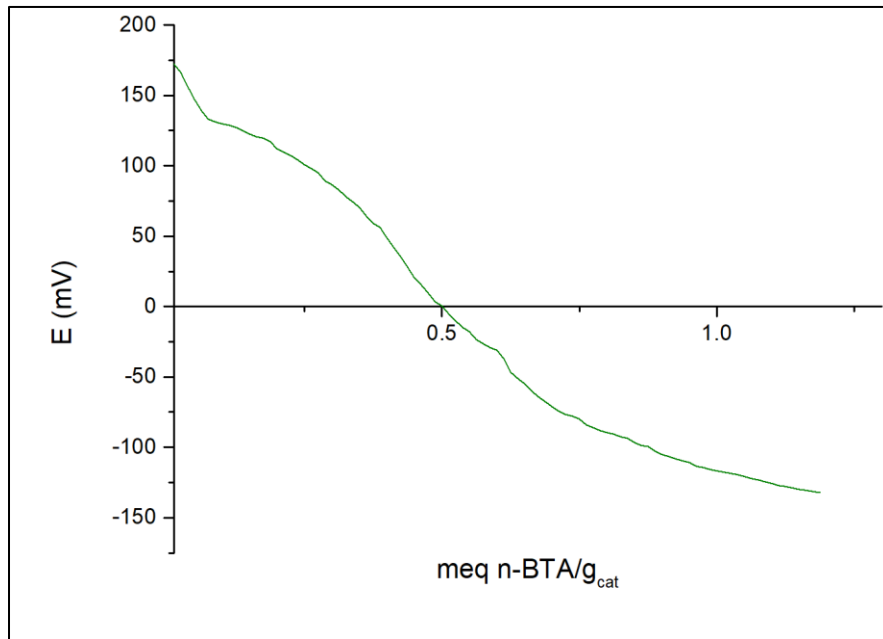


Figura 3.24 Perfil de neutralización de la muestra ZS4

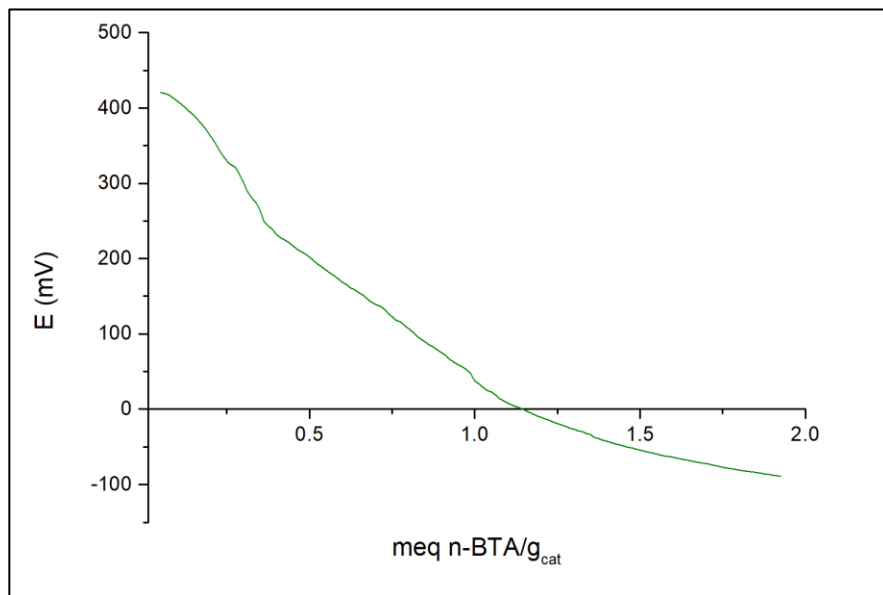


Figura 3.25 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P20

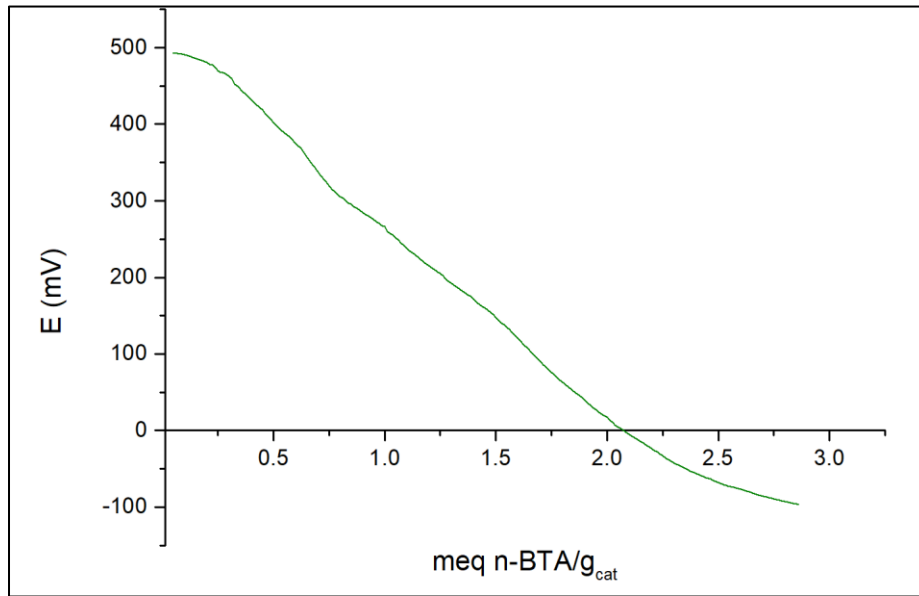


Figura 3.26 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P30

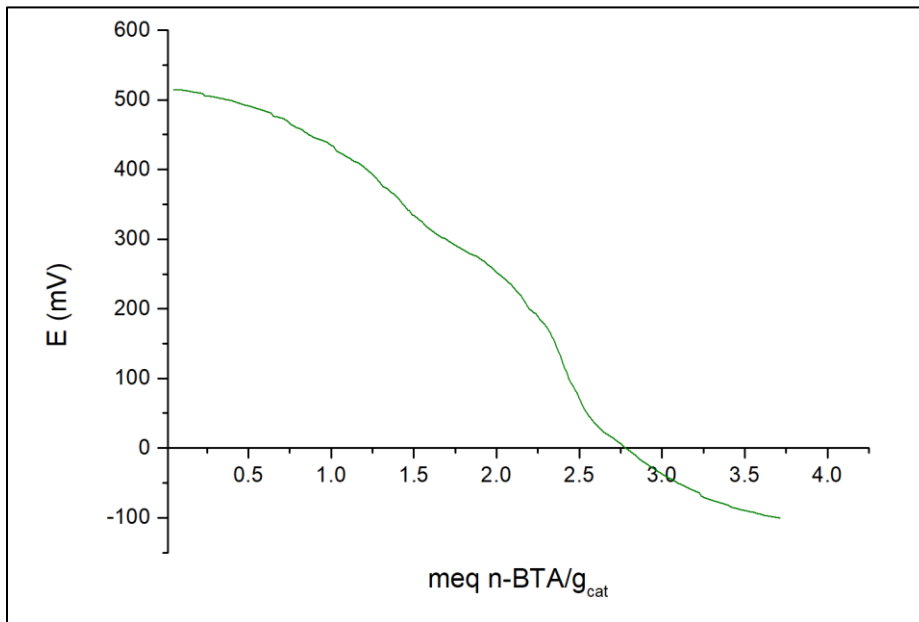


Figura 3.27 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P50

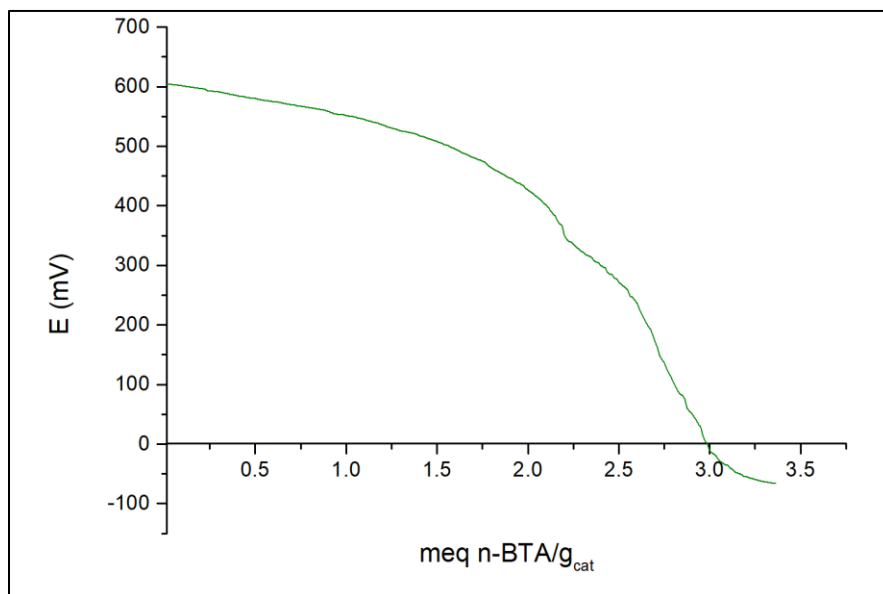


Figura 3.28 Perfil de neutralización de la muestra ZS4P70

La figura 3.29 muestra las diferentes tendencias de acidez en cada uno de los soportes, registrándola como comparativa entre ellas, concluyéndose que el Zr y el ácido fosfotúngstico promueven la acidez del SBA-15 y con ello el poder permitir catalizar selectivamente las reacciones hacia los productos isomerizados.

En la tabla 3.3 se clasifican la naturaleza de los sitios ácidos de acuerdo a la máxima fuerza ácida obtenida mediante la titulación potenciométrica con n-butilamina, siendo característica la acidez muy fuerte en todos los soportes, con su respectivo incremento del heteropoliácido.

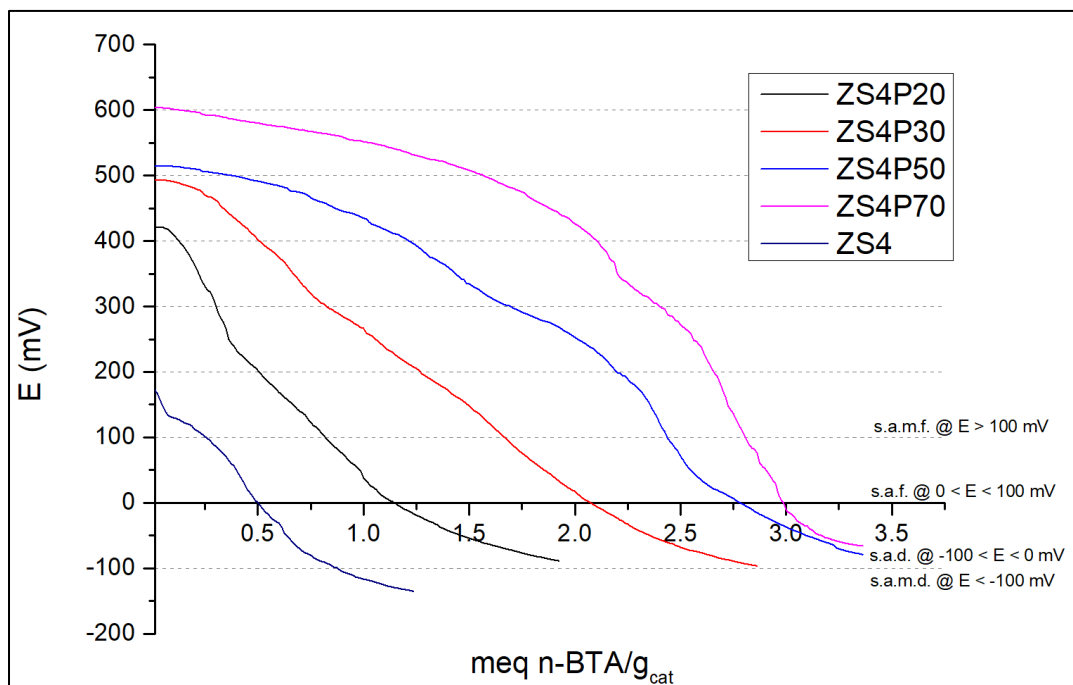


Figura 3.29 Comparativa de perfiles de neutralización de los soportes

Tabla 3.3 Clasificación de sitios ácidos en los soportes

Soporte	Muestra	Máxima fuerza ácida	Naturaleza de los sitios ácidos
ZS4	SBA-15-ZrO ₂	172.3 mV	Muy fuertes
ZS4P20	SBA-15-ZrO ₂ al 20%	420.6 mV	Muy fuertes
ZS4P30	SBA-15-ZrO ₂ al 30%	492.9 mV	Muy fuertes
ZS4P50	SBA-15-ZrO ₂ al 50%	514.7 mV	Muy fuertes
ZS4P70	SBA-15-ZrO ₂ al 70%	604.2 mV	Muy fuertes

3.1.7 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

La técnica UV-Vis se utilizó para obtener la caracterización de los productos de reacción a través de los rangos de longitud de onda típicos en los compuestos.

El rango de longitud de onda deseado para cumplir con el objetivo del proyecto, producir HMF (Hidroxi-Metil-Furfural) se encuentra en $284 \approx 285$ nm. [54]

Se realizó una curva de calibrado con el fin de evaluar la concentración del producto de reacción. Contiene cinco puntos 4, 8, 12, 16 y 20 ppm a la longitud de onda de 285 nm con resultado de $R^2 = 0.9999$ siendo característico de una buena linealidad, observándose en la figura 3.30.

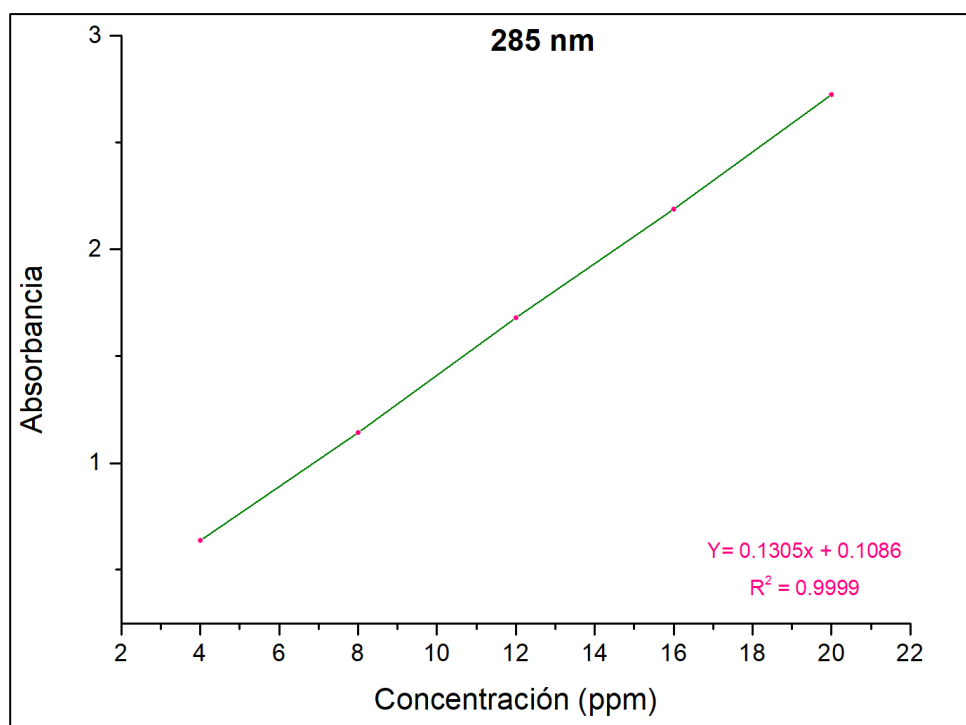


Figura 3.30 Curva de calibración HMF

Se comenzó a analizar en el equipo el producto de reacción a 70%, de acuerdo a la saturación de la muestra reflejada en el software, se realizaron diferentes diluciones hasta encontrar el perfil característico del HMF. Se encontró a 4 ml de solución en 200 ml de agua desionizada, los resultados se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Longitud de onda encontrado en ZS4P70

Longitud de onda	Absorbancia
285 nm	3,083
270 nm	10,000
240 nm	3,221
230 nm	3,020
210 nm	10,000

En la tabla 3.4 se aprecia la longitud de onda buscada, así como también rangos típicos de furfurales. Lo que indica que derivado de la reacción podemos encontrar más productos de interés comercial.

Para cuantificar la selectividad del compuesto deseado, se utilizó el método del área bajo la curva, la figura 3.31 muestra la gráfica representativa de las longitudes de onda obtenidas.

De acuerdo a la fórmula se calculó el porcentaje de selectividad.

$$\% S = \frac{\text{Área bajo la curva}}{\Sigma \text{ Total de área}} \times 100$$

De acuerdo a los datos reportados por Espectrofotometría UV, y con la aplicación de dicha fórmula, la selectividad fue de un 75%.

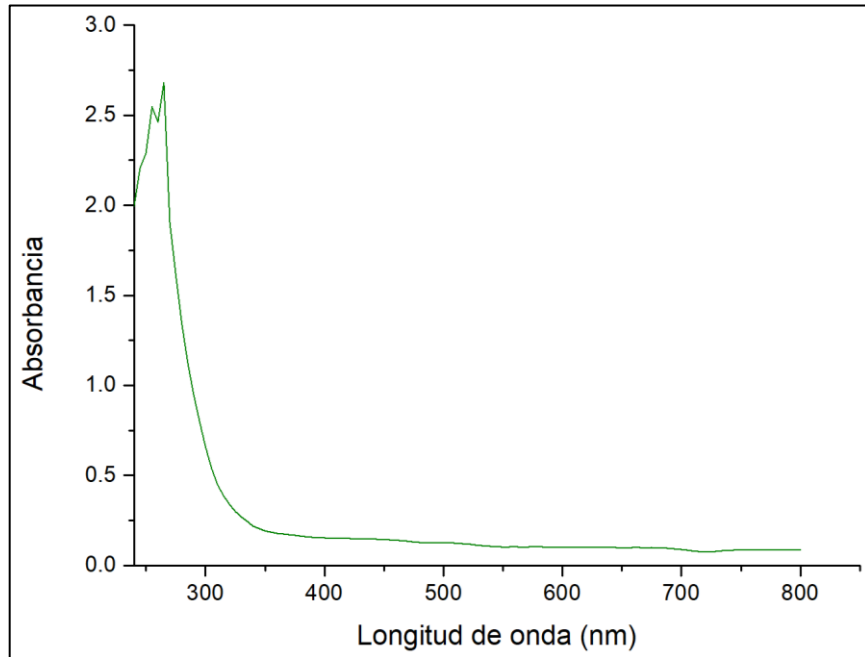


Figura 3.31 Curva obtenida por UV

La figura 3.32 expone la conversión de HMF (75%) y otros compuestos (25%).

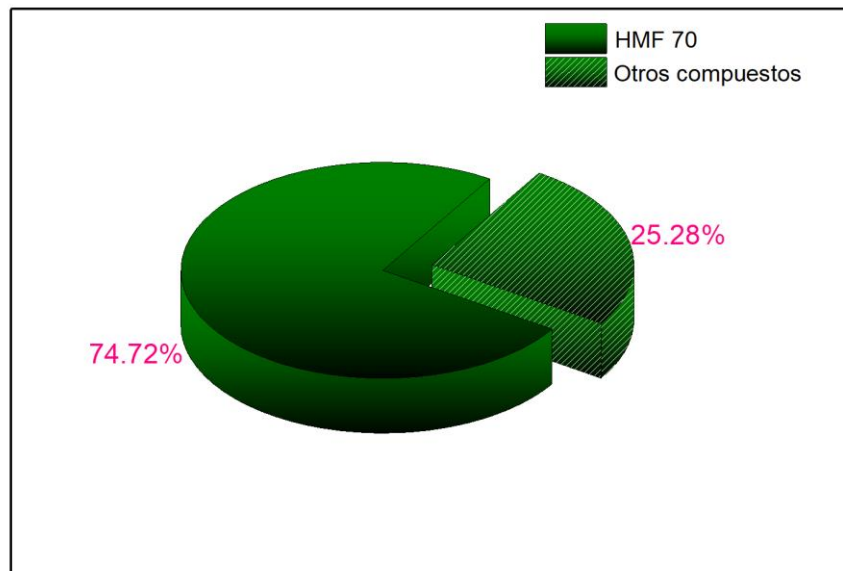


Figura 3.32 Conversión de HMF y otros compuestos

3.1.8 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Mediante este método se analizó la estructura molecular del producto de reacción como comparativa a la caracterización de la espectrofotometría UV.

La determinación será realizada mediante el equipo de resonancia magnética nuclear para dar lugar a espectros de átomos de hidrógeno ^1H y carbono ^{13}C .

3.1.8.1 Espectroscopia por RMN de ^1H .

En función del análisis de espectroscopia de ^1H se analizó el reactivo HMF con una pureza del $\geq 99\%$ para observar los desplazamientos químicos propios de dicho compuesto. Debido a que el 5-Hidroxi Metil Furfural es el objetivo de obtención.

A partir de ello, se prepara la muestra, y es necesario diluir en un solvente deuterado. Se utilizó como solvente el óxido de deuterio (D_2O) visto en un rango de 4.8 ppm aproximadamente.

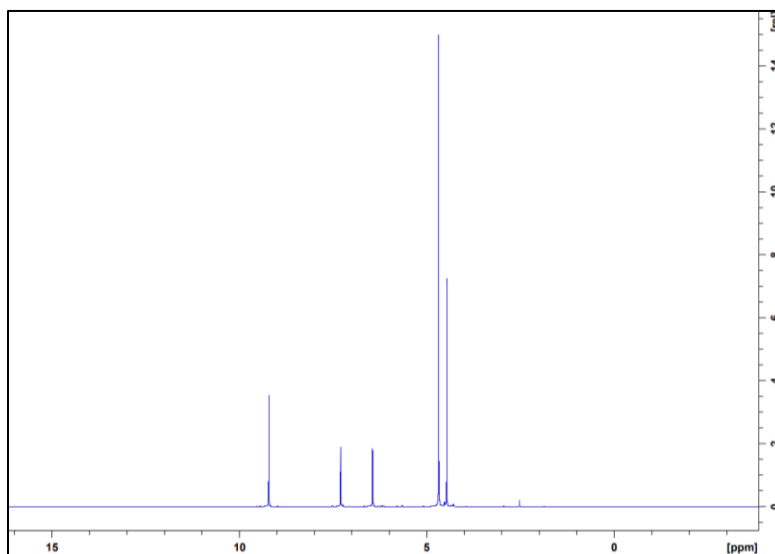


Figura 3.33 Espectro HMF puro

Con base en la figura 3.33 se compararán los espectros reflejados del HMF puro con el de los soportes impregnados para determinar la obtención de HMF en ellos.

En la figura 3.34 se muestra el análisis al soporte ZS4P70, reflejándose diferentes señales. En comparativa a los del HMF puro coincidieron los espectros en un rango de 5 a 10 ppm, concluyendo la obtención del HMF en dicho soporte.

Las señales tuvieron una intensidad más baja en correlación a la del solvente y el agua de reacción. Por lo que la imagen refleja una ampliación de las señales afirmadas.

Para el análisis de los siguientes soportes, se evidenció que las señales presentaban una disminución en las señales características de HMF, debido a que las concentraciones del heteropoliácido eran menores.

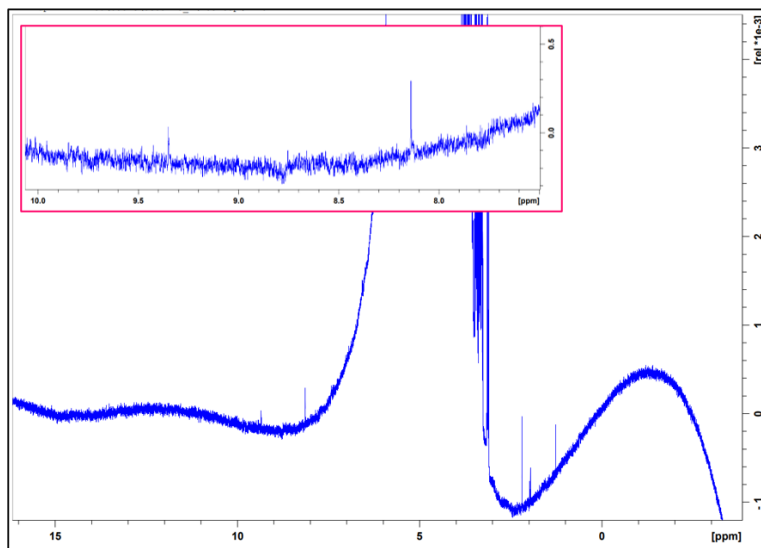


Figura 3.34 Espectro de la muestra ZS4P70

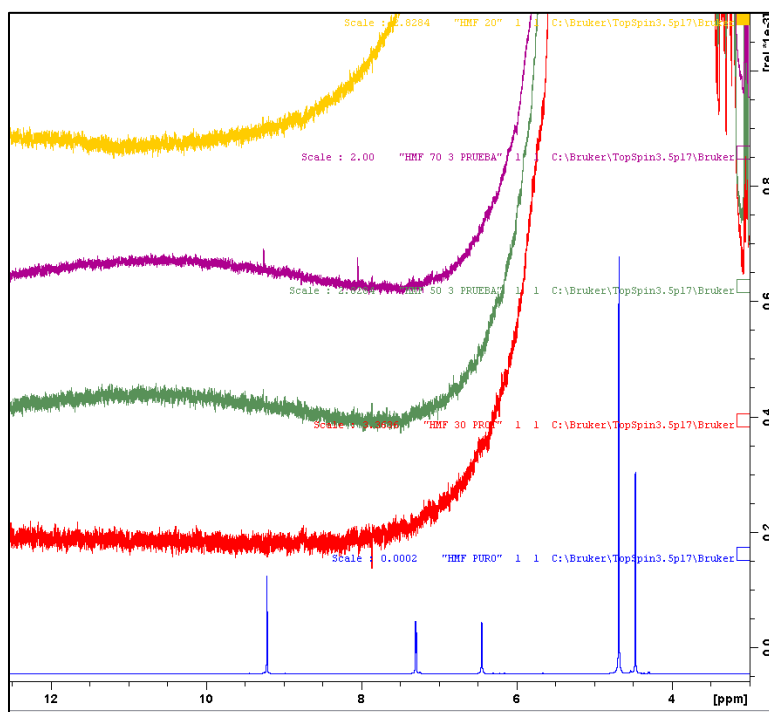


Figura 3.35 Comparativa de espectros de los soportes contra espectro de HMF puro

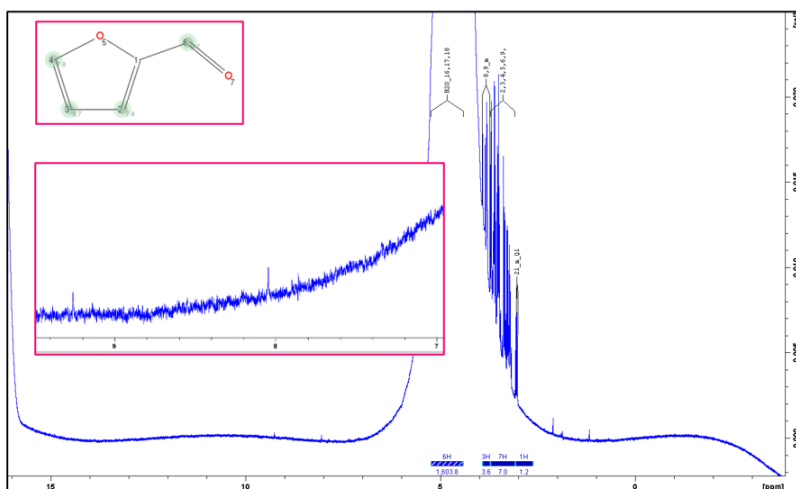


Figura 3.36 Análisis de espectro de la muestra ZS4P70 en CMC Assistant

Como confirmación adicional de los espectros, se analizó con la ayuda del software Complete Molecular Confident (CMC assistant), el cual, proporciona la consistencia de la estructura química de los compuestos.

Para el soporte ZS4P70 que es el que indica mayor intensidad en las señales, así como, la concordancia de los espectros con los del HMF puro, se sometió al software mencionado.

En la figura 3.36 se muestra que no determino la consistencia, debido a la disminución en sus señales, en comparación de las demás encontradas, que son más prominentes, produciendo un margen de error notable para corroborar el compuesto de 5-HMF.

Por otro lado, se logró identificar los hidrógenos presentes con excepción de los hidrógenos en el rango de 5 a 10 ppm, indicativo del compuesto aromático. Pero en base a la ampliación realizada en la imagen, se demuestra que tiene consistencia, pero no consigue identificar a esa intensidad, puesto que enmascara las señales producidas.

Además, se revisó por medio del mismo software si existían trazas de sacarosa presente en las muestras. Iniciando con la comparación se analizó el espectro protón ^1H de la sacarosa, mostrado en la figura 3.37 el cual refleja sus señales en un rango de 3 a 6 ppm (incluyendo a la del solvente).

CMC assistant determinó la consistencia de sacarosa en la muestra del soporte ZS4P70 mostrado en la figura 3.38. Sabiendo que en la muestra más concentrada del heteropoliácido (70%) se obtuvo la presencia de sacarosa, se concluye que no reacciono por completo en las muestras de menor concentración.

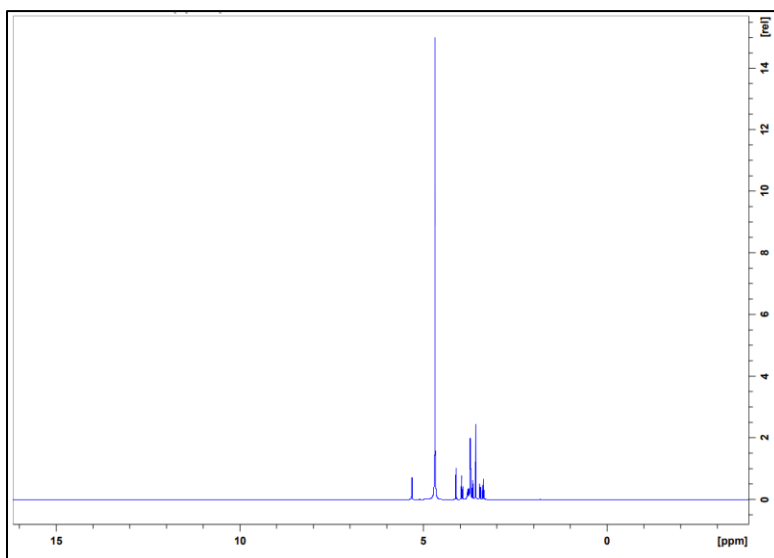


Figura 3.37 Espectro protón ¹H de sacarosa

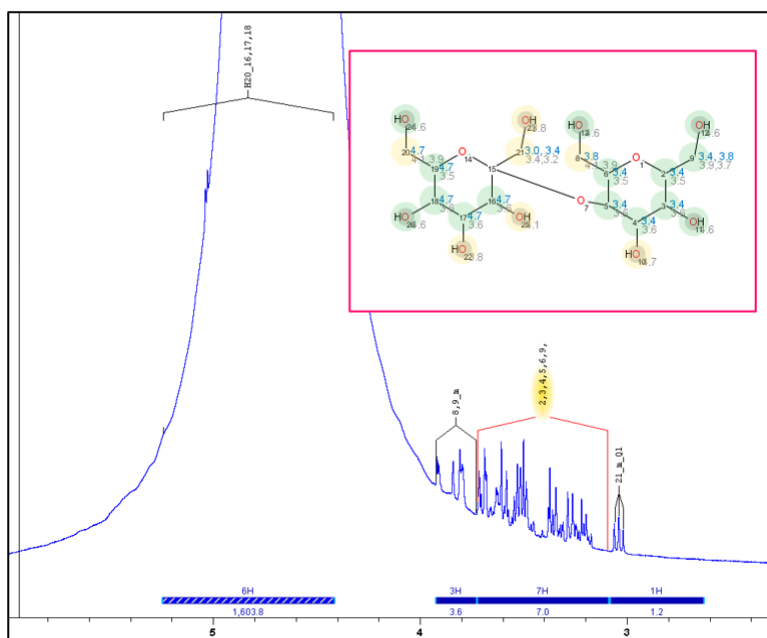


Figura 3.38 Consistencia de Sacarosa en muestra ZS4P70

3.1.8.2 Espectroscopia por RMN de ^{13}C

Mediante este método se obtendrán las señales de los carbonos presentes en las muestras, comparando con los reactivos puros, dará pie a determinar su presencia.

En las figuras 3.39 y 3.40 muestran los espectros de los reactivos de HMF puro y Sacarosa respectivamente, para de igual manera, comparar sus señales.

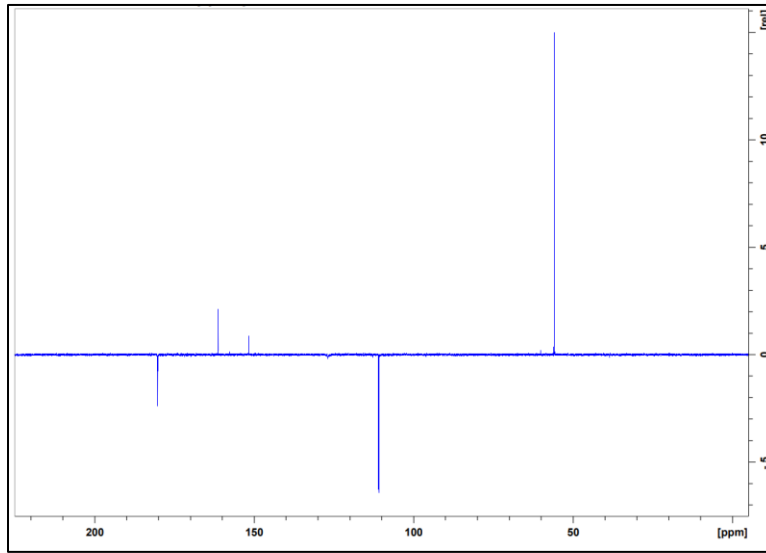


Figura 3.39 Espectro ^{13}C de HMF puro

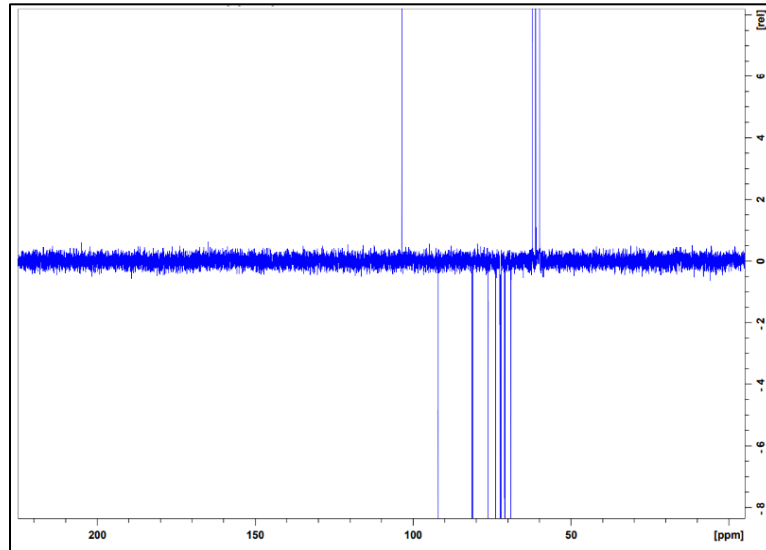


Figura 3.40 Espectro ^{13}C de sacarosa

El HMF puro reflejo 5 señales de carbono (56, 111, 151, 161 y 181 ppm) los cuales demuestran que coincide con su estructura. En cuanto a la sacarosa registro sus 11 señales de carbono (60, 61, 62, 69, 71, 72, 74, 76, 82, 92 y 104 ppm)

Para la muestra ZS4P70 se produjo el espectro siguiente (Fig.3.41) identificándose 13 señales prominentes (61, 64, 68, 69, 70, 72, 73, 74, 76, 92, 96, 98).

La comparativa de estas señales detectan coincidencia en la mayoría de los picos de la sacarosa (Fig. 3.42), las demás señales se desconoce su procedencia, por lo que se podría identificar por otra técnica de caracterización.

El “ruido” presente en la muestra y la presencia de sacarosa, de igual forma, impide la visualización de todas las señales de HMF, ya que estas se encuentran menos prominentes.

Cabe destacar que el análisis de afirmación del producto tuvo un periodo de espera considerable, por lo que se intuye que la sacarosa continuó con su oxidación y dio lugar a la disminución de la concentración vista por Espectrofotometría UV pudiendo comenzar a convertirse a otros compuestos, ya que, se reconocen las señales, pero son enmascaradas por las de más alta intensidad.

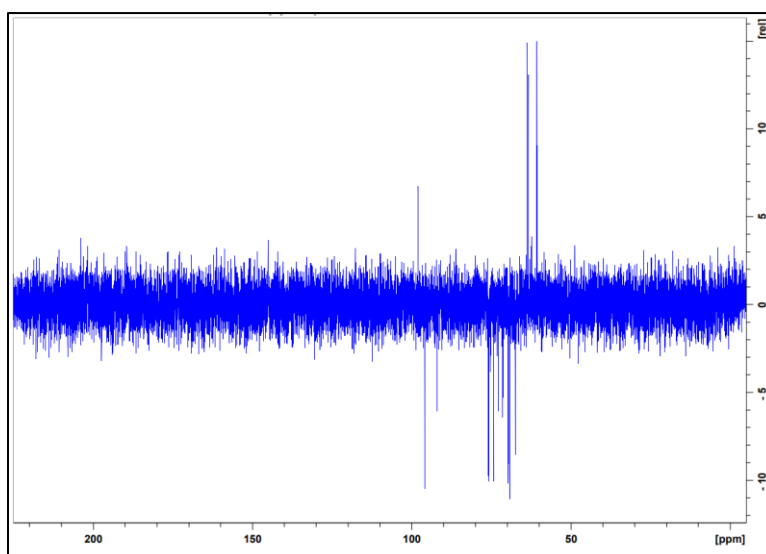


Figura 3.41 Espectro ^{13}C de muestra ZS4P70

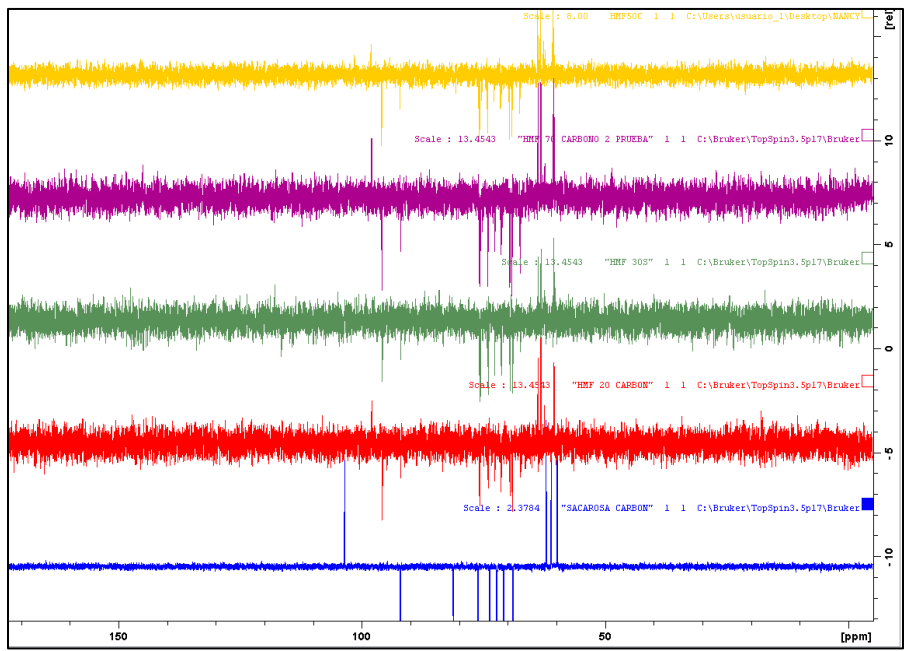


Figura 3.42 Comparativa de sacarosa con espectro ^{13}C

3.1.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La aplicación de esta técnica tiene lugar en la justificación de la obtención del compuesto HMF en su máxima concentración del heteropoliácido ácido fosfotúngstico (ZS4P70) correspondiente a lo encontrado en RMN.

La caracterización fue dada a través del espectrómetro de transformada de Fourier: Perkin Elmer Spectrum 100. Las mediciones se realizaron en el infrarrojo medio en el rango comprendido entre $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} .

La figura 3.43 muestra una comparativa de los espectros ZS4P70 como se obtuvo el producto de reacción y de forma seca a temperatura ambiente. Dichos espectros muestran una similitud, pero presentan ciertas diferencias.

El ZS4P70 como producto de reacción tiene un pico característico prominente en 3260 cm^{-1} indicativo de la relación con enlaces de estiramiento de O-H, siendo típica del agua debido a su banda amplia y alta. La presencia de esta banda puede ocultar la presencia de otras. ^[55]

La señal de vibración reflejada en 2225 cm^{-1} está asociada a un doble enlace. La región de la huella dactilar comprendida dentro de $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ presenta señales en 1079, 980 y 600 cm^{-1} .

Mediante el ZS4P70 (seco) presenta la banda del agua menos prominente a 3374 cm^{-1} , lo que se espera debido al estado de la muestra. Esto a su vez refleja picos más característicos de acuerdo al producto buscado como comparativa en la literatura. ^[56]

El doble enlace se detectó en 1635 cm^{-1} en la región de huella dactilar se presentaron las siguientes señales 1374, 1056, 995, 799, 628 y 559 cm^{-1} .

La sacarosa es un compuesto que se puede manifestar dado su implemento en la reacción por lo que de acuerdo a la literatura sus bandas significativas se encuentran entre $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Por lo que solo se reflejó una banda dentro de este rango.

Obteniendo así la identificación del compuesto de interés HMF en una concentración de 70% (ZS4P70).

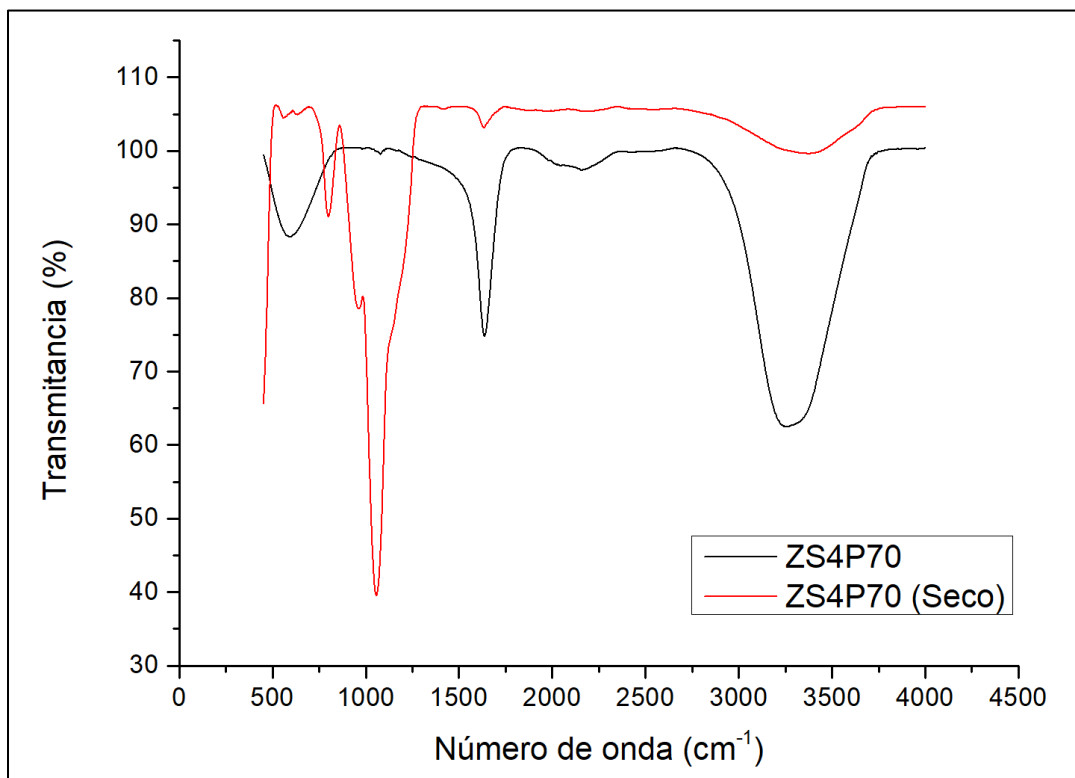


Figura 3.43 Comparativa de espectros IR de la muestra ZS4P70

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que se logró la producción de 5-Hidroxi Metil Furfural a partir de catalizadores ácidos como lo fue el ácido fosfotúngstico y siendo soportado en SBA-15-ZrO₂.

La síntesis de los catalizadores jugo un papel importante en la obtención dado las condiciones utilizadas, ya que, por medio de las caracterizaciones se pueden apreciar diferencias para un mismo soporte.

Los resultados de los catalizadores sintetizados mostraron lo siguiente:

En el análisis térmico se confirmó la estabilidad térmica con la adición de Zr. Además, que la temperatura de calcinación usada es óptima para no dañar la estructura del material.

Los difractogramas reflejaron los picos característicos del soporte SBA-15 (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) derivado de que la Zr, no modifico el soporte. En el cálculo de espesor de pared se demuestra la presencia de Zr en el material.

Mediante fisisorción de N₂ se seleccionó el soporte con las mejores propiedades texturales (ZS4) obteniendo un área específica de 693 m² y dado la elección, un alto volumen de poro (1.44 cm³/g) y diámetro de poro (83 Å), proporcionando una impregnación de HPA consistente.

Las micrografías de MEB en los soportes mostraron una morfología de lazo bien definido, inclusive en las muestras con HPA con la peculiaridad de caras hexagonales facetadas típicas del SBA-15.

Las imágenes MET detallaron el arreglo hexagonal de un material mesoporoso, y la saturación del HPA con un rayado continuo de poros básicos del soporte.

La aplicación de la titulación potenciométrica con n-BTA reflejo una acidez muy fuerte para todos los soportes, teniendo mejores cualidades para la evaluación catalítica.

Para las caracterizaciones de los productos de reacción, el análisis por Espectrofotometría UV manifestó el rango buscado (285 nm) para sustentar la obtención del 5-HMF y con ello evaluar la selectividad del producto, obteniendo un 75%.

Para las muestras ZS4P20, ZS4P30 y ZS4P50 no se cálculo la selectividad mediante el método del área bajo la curva debido a la saturación de las muestras en el análisis UV, por lo que no pudo ser tangible por esta vía. Sin embargo, los rangos encontrados manifestaron la presencia de 5-HMF. Por lo que se tendría que analizar mediante otro análisis pertinente.

Como confirmación de la obtención del producto, se analizó por medio de los métodos de protón ^1H y carbono ^{13}C en RMN y FTIR. A través del RMN se analizaron los compuestos puros de HMF y Sacarosa, para comparar la obtención del producto y trazas de sacarosa en las diferentes concentraciones. Obteniendo la consistencia en los dos métodos (con baja intensidad).

Mediante FTIR se obtuvieron las bandas características del HMF en la muestra ZS4P70 (seco). El doble enlace se detectó en 1635 cm^{-1} en la región de huella dactilar se presentaron las siguientes señales 1374 , 1056 , 995 , 799 , 628 y 559 cm^{-1} . Por lo que fue indicativo de su obtención.

4.2 Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos, se recomienda continuar con la investigación de precursores poliméricos a partir de fuentes naturales.

Los carbohidratos abarcan un porcentaje muy amplio en la biomasa y su disponibilidad es abundante para disponer de ellos. Pudiéndose utilizar para generar energías limpias y precursores industriales más amigables con el medio ambiente. Es por ello que se pueden tomar como una resolución en proyectos sustentables.

Los catalizadores y los soportes empleados nos pueden aportar distintos resultados según sus propiedades, por lo que la experimentación es muy vasta para desarrollar.

En este proyecto se da paso a realizar diferentes caracterizaciones para evaluar detalladamente el rendimiento de los productos de reacción. Debido a que la determinación por medio de la Espectrofotometría Ultravioleta-Visible, Resonancia Magnética Nuclear y FTIR nos ayudaron a identificar el compuesto producido, así como su selectividad. Teniendo la apertura de identificar su concentración por otro método debido a la saturación de las muestras.

Referencias bibliográficas

- [1] Merida Morales, S., García Sancho, C., Gines Molina, M., Cecilia, J., Moreno Tost, R., & Maireles Torres, P. (2017). Deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural mediante sílices mesoporosas dopadas con circonio. *Catálisis para el futuro. Avances en estructuras, procesos y aplicaciones*.
- [2] Bozell, J. J., & Petersen, G. (2010). *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates*. *Green Chemistry*, 12, 525–728
- [3] Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). *Transformation of Biomass into Chemicals*. 107, 2411–2502.
- [4] Li, H., Zhang, Q., Liu, X., Chang, F., Hu, D., Zhang, Y., . . . Yang, S. (2013). InCl₃-ionic liquid catalytic system for efficient and selective conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural. *RSC Advances*, 3, 3648-3654.
- [5] Triantafyllidis, K. S., Lappas, A. A., & Stocker, M. (2013). *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. El Sevier.
- [6] López Cárdenas, V. (2017). Química sostenible para la síntesis de compuestos furánicos derivados de la biomasa. *Investigación Joven*, 4 (1).
- [7] Jong, E. d., Stichnothe, H., Bell, G., & Jørgensen, H. (2020). *Bio-Based Chemicals*. IEA Bioenergy.
- [8] Elizalde Córtez, J., Silahua-Pavón, A., Córdova-Pérez, G., Arévalo Pérez J., y colaboradores (2020). *Production of 5-Hydroxymethylfurfural from glucose using Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂ ternary catalysts*. Manager and ProduXion Manager.
- [9] Ramos, D. A. (2021). *Estudio de catalizadores NiMoW/Zr-SBA-15 aplicados a hidrodeshidrosulfuración*.

- [10] Minh Do, D., Jaenicke, S., & Khuan Chuah, G. (2012). Mesoporous Zr-SBA-15 as a green solid acid catalyst for the Prins reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2, 1417–1424.
- [11] Ogura, M., Guillet-Nicolas, R., Brouri, D., Casale, S., Blanchard, J., Cychosz, K., . . . Thomas, C. (2016). Insights into the accessibility of Zr in Zr/SBA-15 mesoporous silica supports with increasing Zr loadings. *El Sevier*, 225, 440-449.
- [12] Palacios, E. X. (2017). *Estudio de sistemas bifuncionales para la obtención de 5-(hidroximetil)-2-furaldehído y ácido 5-(hidroximetil)furan2-carboxílico*.
- [13] Agirrezabal-Telleria, I., Gandarias, I., & Arias, P. (2013). Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. *El Sevier*, 234, 42-58.
- [14] Malaver, J. J., & Campos Rosario, A. (2017). Obtención de catalizadores ácidos a partir de la cascarilla de arroz. *Mutis*. Vol. 7 (2) pp. 33-43
- [15] FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M., & Whitney, R. (2010). A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials. *El Sevier*, 101, 8915-8922.
- [16] Maity, S., Rana, M., Srinivas, B., Bej, S., Murali Dhar, G., & Prasada Rao, T. (1999). Characterization and evaluation of ZrO supported hydrotreating catalysts. *El Sevier*, 153, 121-127.
- [17] Muñoz Tabares, J. (2021). Una visión general de los cerámicos de circonita – estructura, propiedades y aplicaciones. *Circuito de la Investigación Científica*.
- [18] Hernández, A., Noreña, L., Chen, L., Wang, J., & Aguilar, J. (2010). Refinery Oil Fraction Fuels Obtained From Polyethylene Catalytic Cracking Employing Heteropolyacid-MCM-41 Materials. *Advanced Materials Research*, 132, 236-245.

- [19] Marcelo, J., Gallet-Alfaro, G., Fernández-Jacinto, L., & Hinostroza-Noreña, D. (2020). Ciencia y evolución del dióxido de zirconio, de la prioridad mecánica a la necesidad estética. *Estomatol Herediana*.
- [20] Manríquez-Ramírez, M. E., Trejo Valdez, M., Espinosa Flores, R., & Ortiz Islas, E. (2022). 10. Desulfuración oxidativa catalítica de 2,4-dimetil dibenzotiofeno utilizando ácido fosfotúngstico soportado sobre óxidos de Al₂O₃, V₂O₅ y ZrO₂. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química*.
- [21] Ramírez Bocanegra, N., Rivera Dela Rosa, J., Lucio Ortiz, C., Cubillas González, P., Chris Greenwell, H., Vadillo Almaráz, V., . . . De Haro Del Río, D. (2019). Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over Pd-Ru/FAU zeolite catalysts. *El Sevier*, 360, 2-11.
- [22] Punzo, A. A. (2020). *Síntesis de catalizadores bifuncionales del tipo Sn-SBA15 para la generación de 5-HMF a partir de glucosa*.
- [23] Martínez, N. I. (2017). *Obtención de 5-Hidroximetilfurfural a partir de glucosa provenientes de licores de corteza de pino y eucalipto, utilizando catalizadores sólidos en medio acuoso*.
- [24] Chen, S. Y., Jang, L., & Cheng, S. (2004). Synthesis of Zr-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in a Self-generated Acidic Environment. *Chem. Mater.* 16, 4174-4180.
- [25] Gómez, R., Melo Banda, J. A., Ramos Gálvan, C. E., López, S. E., Silva R., R., Alamilla, R. I., & Domínguez, J. M. (2010). Alkylation of Benzene with Propylene over H₃PW₁₂O₄₀ Supported on MCM-41 and -48 type Mesoporous Materials. *Advanced Materials Research*. Vol. 132. 192-204.
- [26] Osatiashtiani, A., Lee, A., Granollers, M., Brown, D., Olivi, L., Morales, G., . . . Wilson, K. (2015). Hydrothermally Stable, Conformal, Sulfated Zirconia Monolayer Catalyst for Glucose Conversion to 5-HMF. *ACS Catalysis*. 5, 4345-4352.
- [27] Rodríguez, E., & Villegas, E. (2012). *Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico* (Volumen 2). Métodos y Materiales.

- [28] Socolovsky, L. M. (2001). *Apéndice B. Dispersión de rayos X a bajos ángulos*
- [29] Cartagena, U. P. (2010). *Aplicaciones de la Difracción de rayos X. Apuntes y ejercicios.*
- [30] CEDEX. (2018). *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental.*
- [31] Sing, K. S. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry.*
- [32] Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias. *Mundo Nano.*
- [33] Mancera, G. G., & Noguez Amaya, M. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica Característicos de Barrido y Microanálisis por Rayos X.*
- [34] Málaga, U. d. (2004). *Ampliación de Química Inorgánica.*
- [35] Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. *Mundo Nano.*
- [36] Cid, R., & Pecchi, G. (1985). Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. *El Sevier*, 14, 15-21.
- [37] Pizzio, L. R. (2006). Synthesis and characterization of trifluoromethanesulfonic acid supported on mesoporous Titania. *El Sevier*, 60, 3931–3935.
- [38] Cuéllar, C., Velandia Cabra, J. R., Ángel, G. C., Varela Martínez, D. A., & Ramírez Valencia, E. (2018). *Aplicaciones y generalidades de un espectrofotometro UV-Vis UV-1800.*
- [39] Elguero, J., & Alkorta, I. (1999). *Resonancia Magnética Nuclear de protón: Aplicaciones en química orgánica.*
- [40] Ganboa. (2017). *Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.*

- [41] Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y Cemento. Investigación y desarrollo*.
- [42] Hua, W., Yue, Y., & Zi, G. (2001). Acidity enhancement of SBA mesoporous molecular sieve by modification with SO₄. *El Sevier*, 170, 195–202.
- [43] Quintanilla, D. P., Del Hierro, I., Fajardo, M., & Sierra, I. (2005). Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption. *El Sevier*, 89, 58–68.
- [44] Zhao, D., Yang, P., Huo, Q., Chmelka, B., & Stucky, G. (1998). *Topological construction of mesoporous materials*.
- [45] Palomino, A. B. (2018). *Síntesis y caracterización de catalizadores NiMo/Zr-SBA-15. Efecto de la relación Zr/Si sobre las propiedades del SBA-15*.
- [46] Lizama, L., & Klimova, T. (2009). SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS. *Mesostructured Materials*, 44:6617–6628.
- [47] Imbert, F., Guerrero, Y., García, E., Rodríguez, P., Uzcátegui, Á., & Villaroel, M. (2009). Síntesis de SBA-15 y su modificación mediante incorporación de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS). *Faraute Ciens. y Tec.*
- [48] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *El Sevier*, 41, 207-219.
- [49] Soto, L. S., Rojas García, E., & Maubert Franco, M. (2016). Estudio comparativo de la síntesis y modificación con Fe de materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15, su caracterización y evaluación. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 29, 19-23.
- [50] Gutiérrez-Tinoco, O., Romero Moreno, K., Leocadio Cerón, E., Fuentes Zurita, G., & Klimova-Berestneva, T. (2006). Soportes SBA-15 modificados con Ti y Zr por injertado químico para catalizadores Ni/Mo de HDS profunda. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 5, No.3. 179-187.

- [51] Ciesla Ulrike, Schütha Ferdi, “Ordered mesoporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, (1999), 131-149.
- [52] Macias, D. F., Melo Banda, J. A., Silva Rodrigo, R., Lam Maldonado, M., Páramo García, U., Verde Gómez, J. Y., & Paz Del Ángel, V. (2018). Highly dispersed PtCo nanoparticles on micro/nano-structured pyrolytic carbon from refined sugar for methanol electro-oxidation in acid media. *El Sevier*, 349, 159-167.
- [53] Zhao, D., Yang, P., Huo, Q., Chmelka , B., & D Stucky, G. (1998). *Topological construction of mesoporous materials*.
- [54] Adu, J. K., K. Amengor, C., Orman, E., Mohammed Ibrahim, N., O. Ifunanya, M., & F. Arthur, D. (2019). Development and Validation of UV- Visible Spectrophotometric Method for Determination of 5-Hydroxymethyl Furfural Content in Canned Malt Drinks and Fruit Juices in Ghana. *Hindawi*.
- [55] Cortez, P. M. (2020). *Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas*.
- [56] *Chemical Book*. (s.f.). Obtenido de https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_67-47-0_IR1.html
- [57] Gupta, S., Imteyaz Alam, M., Suvra Khan, T., & Ali Haider, M. (2019). 41. Mechanistic Approaches toward Rational Design of a Heterogeneous Catalyst for Ring-Opening and Deoxygenation of Biomass-Derived Cyclic Compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 7, 10165-10181.

Reconocimiento derivado del tema de tesis.



La Red Prepa Anáhuac otorga el presente

Reconocimiento a: Ing. Karen Athziri Meza Alcazar

Por su valiosa participación como ponente en la
plática: Producción de HMF (hidroxi metil furfural) mediante
catalizadores ácidos soportados en SBA-15-ZrO₂

Altamira, Tamps., a 03 de Marzo de 2023

Dr. Samuel Zapién Castillo
Consultor Académico de Educación Media Superior