



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

---



**Propiedades ácidas de los materiales Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-  
PrSO<sub>3</sub>H y su efecto en la esterificación del ácido oleico**

TESIS presentada por:

**Edgar Tututi Ríos**

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química  
como requisito parcial para obtener el Grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director: Dr. Horacio González Rodríguez**

**Co-Asesor: Dr. José Luis Rico Cerda**

**Febrero 2020**

**Facultad de Ingeniería Química, Morelia, Michoacán, México**

---

## Resumen

### Propiedades ácidas de los materiales Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H y su efecto en la esterificación del ácido oleico

Edgar Tututi Ríos, Febrero 2020

Director: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-Asesor: José Luis Rico Cerda

En este trabajo se desarrolló una ruta de síntesis para materiales ácidos Sn-SBA-15 funcionalizados con grupos –PrSO<sub>3</sub>H. La síntesis de los catalizadores heterogéneos Sn-SBA-15, modificados con grupos –PrSO<sub>3</sub>H, se realizó por el método de sol-gel, lo cual permitió generar sitios ácidos tanto Brönsted como Lewis en la superficie del catalizador, los cuales son necesarios para llevar a cabo la conversión de ácidos grasos libres a ésteres. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores resultantes también se analizaron con detalle: estructura cristalina, estabilidad térmica, composición química, hidrofobicidad, morfología, estado del Sn y en particular sus propiedades ácidas y la relación que estas tienen con su actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol. El método de síntesis propuesto en esta tesis permitió la incorporación de Sn<sup>+4</sup> en la estructura del material SBA-15 el cual se efectúa por medio de la sustitución de iones Sn<sup>+4</sup> por Si<sup>+4</sup>, o bien, por la generación de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> polimérico en coordinación octaédrica, en la superficie del material y en la región de corona. La incorporación de grupos –PrSO<sub>3</sub>H al catalizador Sn-SBA-15, incrementa la concentración de sitios ácidos de Brönsted (y en menor proporción de Lewis) generando catalizadores con propiedades hidrofóbicas mejoradas y capaz de acelerar la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol, logrando conversiones que alcanzan 96 % a 100° C. Finalmente se comprobó que existe una buena correlación de la actividad catalítica con la concentración de sitios ácidos de Brönsted en el catalizador para la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol.

Palabras clave: Catálisis heterogénea; Materiales mesoporosos; Producción de Biodiésel; Conversión de ácidos grasos libres; Sitios ácidos de Brönsted y Lewis



## Abstract

### Acid Properties of Sn-SBA-15 and Sn-SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H materials and their role on esterification of oleic acid

Edgar Tututi Ríos, February 2020

Supervisor: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-advisor: Dr. José Luis Rico Cerda

In this work, a synthesis route for Sn-SBA-15 acid materials functionalized with –PrSO<sub>3</sub>H groups was developed. The synthesis of heterogeneous Sn-SBA-15 catalysts, modified with –PrSO<sub>3</sub>H groups, was performed by the sol-gel method, which allowed generating both Brønsted and Lewis acid sites on the catalyst surface, which are necessary to carry out the conversion of free fatty acids to esters. The physicochemical properties of the resulting catalysts were also analyzed in detail: crystalline structure, thermal stability, chemical composition, hydrophobicity, morphology, Sn state and in particular its acidic properties and the relationship that these have with their catalytic activity in the esterification reaction of oleic acid with methanol. The synthesis method proposed in this thesis allowed the incorporation of Sn<sup>+4</sup> into the structure of the SBA-15 material, which is carried out by means of the replacement of Sn<sup>4+</sup> ions by Si<sup>+4</sup>, or by the generation of polymeric SnO<sub>2</sub> nanoparticles in octahedral coordination, on the surface of the material and in the crown region. The incorporation of –PrSO<sub>3</sub>H groups to the Sn-SBA-15 catalyst increases the concentration of Brønsted acid sites (and to a lesser extent Lewis) generating catalysts with improved hydrophobic properties and capable of accelerating the esterification reaction of oleic acid with methanol, achieving conversions that reach 96% at 100 ° C. Finally, it was found that there is a good correlation of the catalytic activity with the concentration of Brønsted acid sites in the catalyst for the reaction of esterification of oleic acid with methanol.

Keywords: Heterogeneous Catalysis; Mesoporous Materials; Biodiesel production; Free fatty acids conversion; Brønsted & Lewis acid sites



## Índice general

Resumen .....	i
Abstract .....	iii
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tablas .....	ix
Nomenclatura .....	xi
I. Introducción.....	1
I.1. Generalidades .....	1
I.2. Justificación.....	2
I.3. Planteamiento del problema .....	3
I.4. Hipótesis.....	3
I.5. Objetivos .....	4
I.5.1. Objetivo general.....	4
I.5.2. Objetivos particulares .....	4
II. Marco Teórico.....	5
II.1. Antecedentes .....	5
II.2. Materia prima .....	6
II.2.1. Triglicéridos .....	6
II.2.2. Ácidos grasos libres .....	6
II.3. Reacciones involucradas en la producción de biodiésel .....	7
II.3.1. Reacción de transesterificación .....	7
II.3.2. Reacción de esterificación.....	7
II.4. Materiales del tipo SBA-15 .....	7
II.4.1. Iones metálicos tetravalentes $M^{+4}$ .....	8
II.4.2. Metales de transición ( $Al^{+3}$ , $Ti^{+4}$ o $Sn^{+4}$ ) incorporados al material SBA-15 .....	10
II.4.3. Grupos orgánicos incorporados al material SBA-15 .....	10
II.4.4. Región de corona .....	11
II.5. Técnica Sol-Gel.....	11
III. Metodología .....	13
III.1. Preparación de catalizadores.....	13

III.1.1. Síntesis de Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO <sub>3</sub> H.....	13
III.2. Caracterización .....	14
III.2.1. Difracción de rayos x de ángulo bajo (SAXRD).....	14
III.2.2. Adsorción de N <sub>2</sub> .....	14
III.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	14
III.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	14
III.2.5. Espectroscopía de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	15
III.2.6. Adsorción de piridina analizada por FT-IR .....	15
III.2.7. Análisis termogravimétrico (TGA).....	15
III.2.8. Afinidad de los materiales para la retención de agua (Análisis DRIFT).....	15
III.3. Estudio de la reacción.....	16
III.3.1. Actividad catalítica .....	16
III.3.2. Cálculo de parámetros cinéticos y termodinámicos.....	16
IV. Resultados y Discusión .....	17
IV.1. Caracterización .....	17
IV.1.1. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXRD) .....	17
IV.1.2. Fisorción de N <sub>2</sub> .....	18
IV.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	21
IV.1.4. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	23
IV.1.5. Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier .....	25
IV.1.6. Adsorción de piridina analizada por FT-IR .....	26
IV.1.7. Análisis Termogravimétrico .....	31
IV.1.8. Afinidad de los materiales para la retención de agua (Análisis DRIFT) .....	33
IV.2 Estudio de la reacción.....	34
IV.2.1 Actividad catalítica .....	34
IV.2.2. Determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos .....	34
IV. 3. Discusión general.....	38
V.- Conclusiones .....	44
VI. Recomendaciones para trabajo a futuro .....	45

---

Referencias Bibliográficas.....	47
Apéndice A: Espectros obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H.....	53
Apéndice B Factores de correlación y ajuste lineal para el cálculo de propiedades termodinámicas y cinéticas .....	57



## Índice de Figuras

Figura 1. Sitios ácidos de Lewis y Brönsted creados en el la Silicalita-1 dopada con iones $M^{+4}$ .....	8
Figura 2. Morfologías de estaño presentes en el material Sn-Beta de acuerdo a Bermejo y col. 2012 <sup>26</sup> . Arriba: Sitios ácidos de Lewis, Abajo: Sitios ácidos de Brönsted, Izquierda: Coordinación: Tetraédrica, Derecha: Coordinación Octaédrica. ....	9
Figura 3, Método de síntesis para la formación de sitios ácidos de Brönsted mediante el uso de cloruro de dimetil-estaño (IV) de acuerdo a Wang y col. 2014 <sup>28</sup> . ....	10
Figura 4. Patrones de difracción de los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	17
Figura 5. Isotermas de fisisorción de los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H.....	19
Figura 6. Distribución de diámetro de poro de los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H.....	20
Figura 7. Micrografías de los catalizadores (a) Sn-SBA-15, (b) Sn-SBA-15-PrSO <sub>3</sub> H, (c) Sn(A)-SBA-15(1.1). (d) Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO <sub>3</sub> H, (e) Sn(B)-SBA-15(0.07), (f) Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H, (g) Sn(A)-SBA-15(0.07) y (h) Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	22
Figura 8. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	23
Figura 9. Espectros FT-IR de los materiales Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H con KBr a temperatura ambiente.....	25
Figura 10. Espectros FT-IR para (a) SBA-15, (b) SBA-15-PrSO <sub>3</sub> H, (c) Sn(A)-SBA-15(1.1), (d) Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO <sub>3</sub> H, (e) Sn(B)-SBA-15(0.07), (f) Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H, (g) Sn(A)-SBA-15(0.07) y (h) Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H con piridina adsorbida a diferentes temperaturas de evacuación. H: Puentes de hidrógeno, L: LAS, B: BAS.....	27
Figura 11. Espectros FT-IR para los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)- SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H con piridina adsorbida evacuada a 100° C.....	28
Figura 12. Sitios ácidos de Lewis y Brönsted originados por el grupo -PrSO <sub>3</sub> H de acuerdo a Denis y col., 2018. <sup>9</sup> .....	29
Figura 13. Análisis termogravimétrico de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	31
Figura 14. Análisis térmico diferencial y derivada termogravimétrica del material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	32
Figura 15. Espectros DRIFT de los materiales SBA-15 SBA-15-PrSO <sub>3</sub> H con 1 Torr de vapor de H <sub>2</sub> O adsorbida a temperatura ambiente.....	33
Figura 16. Conversión de ácido oleico a 80° C y 1h con una relación M:AO de 15:1.....	34
Figura 17. Efecto de la temperatura de reacción en la esterificación de ácido oleico utilizando un 5% en masa respecto al AO de catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO <sub>3</sub> H y una relación M:AO de 15:1.....	35

Figura 18. Correlación entre la conversión de ácido oleico y la concentración de sitios ácidos de Brönsted para los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	42
Figura 19. Esquema de las propiedades más importantes para los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	43
Figura A. 1. EDS del material SBA-15. ....	53
Figura A. 2. EDS del material SBA-15-PrSO <sub>3</sub> H. ....	53
Figura A. 3. EDS del material Sn(A)-SBA-15(1.1). ....	54
Figura A. 4. EDS del material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	54
Figura A. 5. EDS del material Sn(B)-SBA-15(0.07). ....	55
Figura A. 6. EDS del material Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	55
Figura A. 7. EDS del material Sn(A)-SBA-15(0.07). ....	56
Figura A. 8. EDS del material Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	56
Figura B. 1. Ajuste lineal del modelo cinético a (a) 60° C, (b) 80° C y (c) 100° C. ....	57
Figura B. 2. Ajuste lineal para el cálculo de (a) parámetros cinéticos y (b) parámetros termodinámicos. ....	57

## Índice de Tablas

Tabla I Parámetro cristalográfico y propiedades texturales de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(B)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	18
Tabla II Propiedades ácidas de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	30
Tabla III Parámetros cinéticos y termodinámicos para la reacción de esterificación de ácido oleico sobre Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO <sub>3</sub> H. ....	36



## Nomenclatura

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>
(CH <sub>3</sub> )CO	Grupo Acetilo
3-MPTMSH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3-Mercaptopropil trimetoxisilano
A <sub>0</sub>	Ácido Oleico
Al <sup>+3</sup>	Ion de aluminio trivalente
AO	Ácido Oleico
BAS	Sitio ácido de Brönsted ( <i>Brönsted acid site</i> )
C	Concentración de piridina, (mmol/g)
C <sub>Brönsted</sub>	Concentración de sitios ácidos de Brönsted, μmol/g
-CH <sub>2</sub> -	Grupo metileno
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrilo
CH <sub>4</sub>	Metano
C <sub>HCl</sub>	Concentración de ácido clorhídrico, mol/L
C <sub>Lewis</sub>	Concentración de sitios ácidos de Lewis, μmol/g
C <sub>Total</sub>	Concentración de sitios ácidos Totales, μmol/g (C <sub>Brönsted</sub> + C <sub>Lewis</sub> )
d <sub>100</sub>	Distancia interplanar, Å
D <sub>BHJ</sub>	Diámetro de poro, Å
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva ( <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
FAAE	Alquil éster de ácido graso ( <i>Fatty Acid Alkyl Ester</i> )
FAME	Metil éster de ácido graso ( <i>Fatty Acid Methyl Ester</i> )
FFA	Ácidos grasos libres ( <i>Free Fatty Acids</i> )
FT-IR	Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrógeno
HCl	Ácido Clorhídrico
IA	Absorbancia integrada ( <i>Integrated Absorbance</i> )

IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
k	Coefficiente de velocidad de reacción, L <sup>2</sup> /(mol min gcat)
KBr	Bromuro de Potasio
K <sub>Eq</sub>	Constante de equilibrio
LAS	Sitio ácido de Lewis
M	Metanol, CH <sub>3</sub> OH
MCM-41	Materiales Cristalinos de Mobil 41 ( <i>Mobil Crystalline Materials</i> )
-Me	Grupo metilo, -CH <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
N <sub>0AO</sub>	Moles iniciales de ácido oleico
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
-OH	Grupo hidroxilo
-PrSO <sub>3</sub> H	Grupos propil sulfónicos, -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H
r	Radio de la pastilla de SBA-15
R	Constante de gas ideal
r <sub>AO</sub>	Rapidez de reacción con respecto al ácido oleico
R-OH	Alcohol
S	Azufre
SAXRD	Difracción de Rayos X de Ángulo Bajo ( <i>Small Angle X-Ray Diffraction</i> )
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
SBA-15-SO <sub>3</sub> H	Material SBA-15 y funcionalizado con ácido propilsulfónico
S <sub>BET</sub>	Área superficial específica
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido ( <i>Scanning Electric Microscopy</i> )
-SH	Grupo tiol
Si	Silicio
Si/S	Relación molar silicio/azufre
Si/Sn	Relación molar silicio/estaño
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silicio
Si-OH	Grupo silanol

Si-O-Si	Grupo siloxano
Sn	Estaño
Sn(x)-SBA-15(n)	Material SBA-15 modificado con estaño, donde x = SnCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O (A) o SnCl <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O (B) y n = 0.07 o 1.1 según corresponda a concentración del HCl en el gel de síntesis
Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO <sub>3</sub> H	Material SBA-15 modificado con estaño y funcionalizado con ácido propilsulfónico, donde x = SnCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O (A) o SnCl <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O (B) y n = 0.07 o 1.1 según corresponda a concentración del HCl en el gel de síntesis
Sn <sup>+4</sup>	Ion de estaño tetravalente
SnCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	Cloruro de Estaño (II) Di-hidratado
SnCl <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	Cloruro de Estaño (IV) Penta-hidratado
SnO <sub>2</sub>	Dióxido de estaño
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
S-Sn-Me	Material SBA-15 modificado con átomos de estaño ligados a grupos metilo
S-Sn-OH	Material SBA-15 modificado con átomos de estaño ligados a grupos hidroxilo
t	Tiempo de reacción, min
TAG	Triglicéridos
TEOS	Tetraetil Ortosilicato
TGA	Análisis Termogravimétrico ( <i>Termogravimetric Analysis</i> )
Ti <sup>+4</sup>	Ion de titanio tetravalente
UV-Vis DRS	Espectroscopía Ultravioleta-visible por Reflectancia Difusa ( <i>UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> )
W	Masa de catalizador, g
X <sub>AO</sub>	Conversión de ácido oleico en cualquier tiempo de reacción
X <sub>Eq</sub>	Conversión de ácido oleico en el equilibrio
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Calor de reacción
ΔS	Cambio de entropía

## I. Introducción

### I.1. Generalidades

La gran demanda de combustibles fósiles en el sector del transporte ha motivado la investigación de alternativas “amigables” con el medio ambiente. Entre éstas el uso de aceites vegetales y residuales o de grasas animales como materia prima para la producción de biodiésel (metil ésteres de ácidos grasos, *FAME's*) es considerado una alternativa sustentable debido a sus reducidas emisiones de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{CH}_4$ , en comparación con el diésel proveniente del petróleo.<sup>1,2</sup> No obstante, el alto precio del aceite vegetal virgen puede contribuir potencialmente con hasta el 70% del costo total del biodiésel. Por su parte, los aceites más económicos usualmente contienen grandes cantidades de ácidos grasos libres (*FFA's*) y agua, siendo inadecuados los procesos basados en catálisis alcalina. Por lo tanto, se han utilizado catalizadores ácidos homogéneos con el potencial de reemplazar los catalizadores alcalinos, típicamente ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; sin embargo, su uso involucra grandes desventajas como su difícil separación, corrosión en el reactor y la incapacidad de ser reutilizado.<sup>3</sup>

Debido a lo anterior, se han desarrollado una variedad de catalizadores ácidos heterogéneos como zeolitas, heteropoliácidos, resinas poliméricas, cuyas características como diámetro de poro, alta solubilidad en medios de reacción o baja estabilidad térmica, complican su uso y aplicación en la reacción de esterificación.<sup>4</sup>

Por su parte, el material basado en  $\text{SiO}_2$  denominado SBA-15 presenta estructura mesoporosa hexagonal bien ordenada; además de otras características como su gran área superficial y diámetro de poro amplio; alta estabilidad hidrotérmica; y a pesar de su pobre acidez superficial, es posible modificarla con metales de transición y funcionalizarla con grupos orgánicos, lo cual promueve la formación de nuevos sitios ácidos en la superficie del material. Dicha modificación puede ser realizada *in-situ* mediante la síntesis sol-gel.<sup>5</sup>

Investigaciones anteriores han reportado que la incorporación de metales de transición como  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  o  $\text{Ti}^{+4}$  y grupos funcionales como el  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$ , promueven la generación de sitios ácidos fuertes en la superficie del material SBA-15, necesarios para la reacción de esterificación e incluso de transesterificación.<sup>6-8</sup>

En un trabajo previo se estudió la acidez del material SBA-15 modificada con la incorporación de los cationes  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  y con grupos  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$  por medio del método sol-gel. Se sintetizaron materiales mesoporos con la típica estructura hexagonal de la SBA-15, gran área superficial y amplio diámetro de poro. La incorporación de los metales dirigió a la formación de ambos tipos de sitios ácidos, Brönsted y Lewis, y la funcionalización con grupos sulfónicos generó sitios ácidos de Brönsted preferentemente, además de proveer mayor hidrofobicidad al material con respecto a la SBA-15 sin modificar.<sup>9</sup>

Cabe destacar que el análisis del material Sn-SBA-15 funcionalizado con grupos sulfónicos es muy reciente, en la literatura sólo se encuentra un estudio previo sobre el efecto que tiene esta incorporación sobre la SBA-15. Por lo tanto, en este trabajo se estudiará la concentración y el tipo de sitios ácidos formados cuando se incorporan cationes  $\text{Sn}^{+4}$  y/o grupos  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$  en la estructura del material SBA-15 por el método de sol-gel. Además, se analizará cómo se ven afectadas sus propiedades fisicoquímicas, así como su actividad y selectividad en la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol. También se desarrollará un modelo cinético que describa los resultados experimentales.

## I.2. Justificación

La producción de combustibles provenientes de recursos fósiles ha tenido como consecuencia la alta generación de gases de efecto invernadero. Esto ha impulsado la búsqueda de combustibles renovables, como es el caso de la biomasa. El biodiésel, el cual es una mezcla de metil-ésteres de ácidos grasos, es un biocombustible obtenido a partir de la transesterificación de grasas y aceites comestibles o no comestibles y la esterificación de ácidos grasos libres, cuyas propiedades pueden contribuir a la reducción de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

El proceso típico de producción de biodiésel es la transesterificación de los aceites con catalizadores básicos. Sin embargo, la materia prima contiene ácidos grasos libres en su composición, cuya saponificación catalizada por el medio básico afecta el rendimiento de la reacción de producción del biocombustible, debido al aumento en la viscosidad de la solución y a la formación de geles, que interfieren con la separación de los productos y directamente con la velocidad de reacción. Con el fin de reducir este porcentaje de ácidos grasos libres, se ha propuesto un pretratamiento llamado esterificación, que es realizado



con ayuda de catalizadores con propiedades ácidas, el cual puede incrementar el rendimiento de biodiésel.

No obstante, el uso de catalizadores homogéneos para esta reacción, como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , genera otros problemas, como su difícil separación y recuperación, por esto se ha vuelto viable el uso de catalizadores heterogéneos, que pueden ser fácilmente recuperados y reutilizados. El material mesoporoso SBA-15 demuestra características atractivas para este fin, como lo son su amplio tamaño de poro, superficie hidrofóbica y buena estabilidad térmica y catalítica, pero carece de las propiedades ácidas necesarias para la reacción. Sin embargo, la característica más atractiva para el uso de este material es la posibilidad de modular su fuerza ácida e hidrofobicidad por medio de la incorporación de metales de transición como el estaño, y/o grupos orgánicos en su estructura como los grupos  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$ , propiedades necesarias para mejorar el rendimiento de la reacción de producción de biodiésel.

### I.3. Planteamiento del problema

Diseñar una ruta de síntesis de catalizadores funcionalizados Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15- $\text{PrSO}_3\text{H}$ , y analizar cómo sus propiedades fisicoquímicas, y sobre todo ácidas, modifican sus propiedades catalíticas en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres, utilizada en el proceso de obtención del biodiésel.

### I.4. Hipótesis

La incorporación de  $\text{Sn}^{+4}$  y grupos  $-\text{PrSO}_3\text{H}$  en la estructura del material mesoporoso SBA-15 modificará sus propiedades ácidas e hidrofóbicas, por lo tanto, los sitios ácidos generados catalizarán la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol y, además, el efecto hidrofóbico del material ayudará a repeler el agua generada como subproducto de la reacción.

## I.5. Objetivos

### I.5.1. Objetivo general

Diseñar catalizadores SBA-15 cuyas propiedades ácidas e hidrofóbicas sean modificadas por la incorporación de  $\text{Sn}^{+4}$ , y/o con grupos sulfónicos y relacionar sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas con su actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol.

### I.5.2. Objetivos particulares

1. Desarrollar un método de síntesis de materiales Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15- $\text{PrSO}_3\text{H}$  por el método de sol-gel.
2. Comparar las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de cada catalizador con la SBA-15 sin modificar, por medio de técnicas de caracterización de materiales (*SAXRD, Fisisorción de  $\text{N}_2$ , SEM, EDS, UV-Vis-DRS, FT-IR, análisis de adsorción de piridina por FT-IR, TGA y análisis DRIFT*).
3. Analizar actividad catalítica de Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15- $\text{PrSO}_3\text{H}$  en la reacción de esterificación del ácido oleico con metanol y relacionarlo con sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas.
4. Proponer un modelo de reacción que ajuste, satisfactoriamente, a los datos experimentales.

## II. Marco Teórico

### II.1. Antecedentes

Previamente se ha reportado en la literatura que la incorporación de cationes  $\text{Al}^{+3}$  dirige a la formación de sitios ácidos de Brönsted y Lewis independientemente del método de síntesis, ya sea *in-situ* o post síntesis.<sup>10</sup> Además, anteriormente se ha reportado la incorporación de cationes  $\text{Al}^{+3}$  y grupos  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$  en la superficie de la SBA-15 por el método de sol-gel.<sup>5</sup> Ambos trabajos estudian las propiedades texturales del material al igual que su actividad catalítica. La incorporación de grupos  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$  en la SBA-15 resulta en la formación de sitios ácidos de Brönsted, materiales que han sido previamente evaluados en la esterificación de ácidos grasos.<sup>11</sup>

Los métodos de síntesis de los materiales Ti-SBA-15 y Ti-SBA-15- $\text{SO}_3\text{H}$ , han sido reportados anteriormente, viéndose ambos beneficiados por el método de co-condensación, conservando tanto la estructura de la SBA-15 como una buena actividad catalítica, además, estos estudios exhiben la tendencia de los cationes de  $\text{Ti}^{+4}$  de generar sitios ácidos de Lewis en la superficie del material.<sup>7,12</sup>

El estudio de la acidez de los catalizadores antes mencionados y su comparación bajo las mismas condiciones de síntesis se realizó en un trabajo previo reportado en la literatura;<sup>9</sup> no obstante, la incorporación de estaño no fue contemplada, por lo cual resulta interesante complementar el trabajo con esta nueva tendencia de utilizar cationes  $\text{Sn}^{+4}$  junto con grupos orgánicos para modular la acidez de la SBA-15.

Anteriormente en la literatura se reportó la síntesis del material Sn-SBA-15 encontrándose que los cationes  $\text{Sn}^{+4}$  exhiben coordinaciones tetraédricas y octaédricas dependiendo de la localización de los iones en la superficie del material, además se analizó la influencia de la fuerza del medio ácido donde se realiza la síntesis y la relación molar Si/Sn sobre las especies formadas en sus materiales.<sup>13</sup> También, en la literatura se reportó previamente un estudio muy básico sobre la funcionalización de grupos  $-\text{PrSO}_3\text{H}$  sobre el material Sn-SBA-15 y su efecto en la esterificación de ácidos grasos libres, demostrando que tal modificación genera sitios ácidos de Brönsted y Lewis que resultan benéficos para el pretratamiento en el proceso de producción de biodiésel<sup>8</sup>. Sin embargo, dicho trabajo se centra en comparar los materiales sintetizados por los métodos post-síntesis e *in-situ*, sin

explicar a qué se debe la formación de los sitios ácidos ni como se ha incorporado el estaño en la superficie de la SBA-15. Por lo tanto, en este trabajo se analizarán las propiedades morfológicas, ácidas e hidrofóbicas de los catalizadores funcionalizados Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, y se explicará cómo estas propiedades se correlacionan con la actividad catalítica para la reacción de esterificación del ácido oleico.

## II.2. Materia prima

La materia prima para la producción de biodiésel puede ser categorizada como lípidos y alcoholes. Los lípidos incluyen aceites vegetales, grasas animales, aceites de desperdicio, y más recientemente otros organismos como microalgas y cianobacterias.<sup>14</sup> La composición general de los aceites vegetales consiste en gran medida de triglicéridos y un porcentaje menor de ácidos grasos libres. La selección de la materia prima más económica es un problema central para asegurar que la producción de biodiésel sea de bajo costo. En general, esta materia puede ser clasificada en cuatro grupos: (i) aceites comestibles, (ii) aceites no comestibles, (iii) aceites de desperdicio o de reciclaje y (iv) grasas animales.<sup>15</sup>

### II.2.1. Triglicéridos

El principal componente de los aceites vegetales son los triglicéridos, los cuales son moléculas compuestas por tres cadenas de ésteres de ácidos grasos (grupos acilo) unidos a un grupo llamado glicerol. Por lo general los aceites y grasas que se encuentran en la naturaleza, son mezclas de diferentes triglicéridos que contienen distintos grupos acilo saturados o poli-insaturados.<sup>1</sup>

Entre las tecnologías típicamente empleadas para la producción de biodiésel se encuentra la reacción de transesterificación, a través de la cual los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol (CH<sub>3</sub>OH), en presencia de un catalizador para producir metil ésteres de ácidos grasos y glicerina como subproducto.<sup>16</sup>

### II.2.2. Ácidos grasos libres

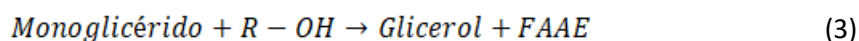
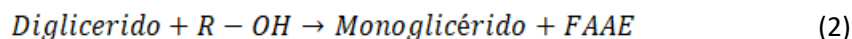
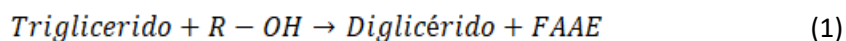
Los ácidos grasos libres (FFA's) son producto de la hidrólisis de los triglicéridos, reacción causada por la humedad en la materia prima fresca. Estos se encuentran abundantemente en las grasas animales y los aceites vegetales. Además están asociados con un sabor indeseable en la industria del procesamiento de aceites.<sup>17</sup>

La presencia de ácidos grasos libres es considerada un gran reto para la producción de biodiésel, ya que saponifican en presencia del medio básico en el que se realiza la reacción de transesterificación, aumentando el costo de producción por la disminución en su rendimiento, además de complicar la separación de los productos. Para llevar a cabo una transesterificación exitosa se requiere reducir la cantidad de ácidos grasos por debajo del 3%p. Debido a lo anterior, es necesario el pre-tratamiento en medio ácido llamado esterificación, reacción que se da entre los ácidos grasos y un alcohol, metanol para este caso, para producir metil ésteres de ácidos grasos y agua como producto secundario.<sup>18</sup>

### II.3. Reacciones involucradas en la producción de biodiésel

#### II.3.1. Reacción de transesterificación

La reacción dada entre un triglicérido y un alcohol, para producir alquil ésteres de ácidos grasos (FAAE's), es una reacción de tres pasos secuenciales:



El metanol es el alcohol más común en la producción de biodiésel debido a su costo relativamente bajo y a su alta reactividad. Además, el metanol no forma azeótropo con el agua, lo cual facilita su reutilización, en contraste con el etanol.<sup>19</sup>

#### II.3.2. Reacción de esterificación

La esterificación utilizada para la reducción de FFA's es una reacción de sustitución nucleofílica de un ácido carboxílico con un alcohol, la cual se lleva a cabo calentando un ácido carboxílico en una solución alcohólica en presencia de un catalizador con propiedades ácidas fuertes. La sustitución nucleofílica tiene efecto sobre el grupo acilo del ácido carboxílico, en donde su grupo hidroxilo (-OH) es sustituido por el grupo carboxilo (-OR) del alcohol. El éster resultante se denomina FAAE.<sup>20</sup>

### II.4. Materiales del tipo SBA-15

El SBA-15 es un material conformado por dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), que se caracteriza por exhibir estructura mesoporosa hexagonal, bidimensional, ordenada; además de gran área superficial, tamaño de poro, estabilidad hidrotérmica en comparación con otros materiales similares, como el MCM-41. Este tipo de materiales recientemente ha llamado la atención por su capacidad de incorporar grupos funcionales en su superficie, los cuales

mejoran sus propiedades catalíticas frente a otros catalizadores homogéneos y heterogéneos convencionales.<sup>21</sup> Sin embargo, el SBA-15 por sí mismo sufre de pobre acidez superficial, por lo que es primordial mejorar esta propiedad con la adición de metales de transición o grupos funcionales (sulfónicos), lo cual puede ser realizado por las técnicas de grafting o de sol-gel.<sup>6,22-24</sup>

#### II.4.1. Iones metálicos tetravalentes $M^{+4}$

En la literatura se puede encontrar gran número de investigaciones experimentales y teóricas que se han dedicado a estudiar la acidez de materiales modificados con iones trivalentes  $M^{+3}$ , como lo son las zeolitas, SBA-15, MCM-41, entre otros. Algunos de estos esfuerzos han llevado a demostrar que la acidez de tipo Brönsted se incrementa en el orden de  $B < Fe < Ga < Al$  para las zeolitas. Sin embargo, el estudio de la incorporación de iones tetravalentes ( $M^{+4}$ ) y su capacidad de generar ambos tipos de sitios ácidos, tanto Brönsted como Lewis (Figura 1) en estos materiales, se ha desarrollado lentamente en comparación con la incorporación de los iones  $M^{+3}$ . Algunos de los iones tetravalentes más estudiados son  $Ti^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ,  $Ge^{+4}$ ,  $Pb^{+4}$  y  $Sn^{+4}$ , de entre los cuales, se ha comprobado que el estaño forma sitios ácidos de Brönsted fuertes, aunque estos siempre tienen menor fuerza que la de los sitios generados por el  $Al^{+3}$ .<sup>25</sup>

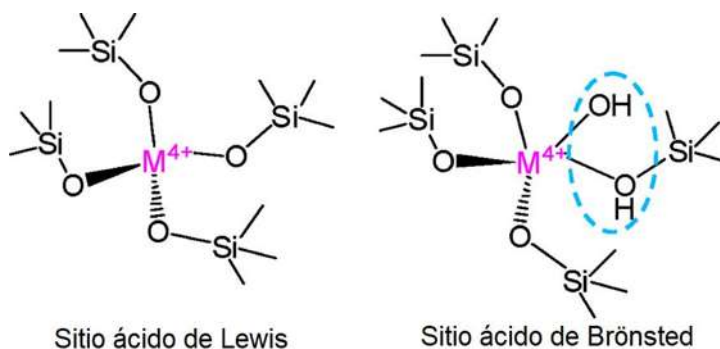


Figura 1. Sitios ácidos de Lewis y Brönsted creados en el la Silicalita-1 dopada con iones  $M^{+4}$ .

No obstante, las especies de  $Sn^{+4}$  van más allá de sólo formar sitios ácidos de Brönsted o de Lewis cuando se incorporan a alguna red de sílice, ya que para ambos tipos de sitios éste puede existir con dos diferentes morfologías, tetraédrica y octaédrica, dependiendo de si el átomo de estaño se encuentra hidratado o no (Figura 2).

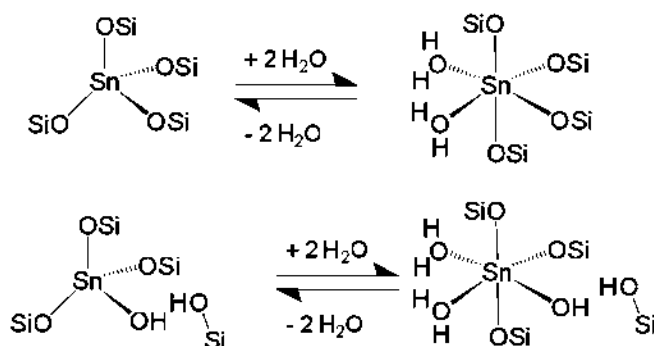


Figura 2. Morfologías de estaño presentes en el material Sn-Beta de acuerdo a Bermejo y col. 2012<sup>26</sup>. Arriba: Sitios ácidos de Lewis, Abajo: Sitios ácidos de Brønsted, Izquierda: Coordinación: Tetraédrica, Derecha: Coordinación Octaédrica.

Estas diferentes morfologías pueden ser localizadas en dos tipos diferentes de sitios, cerrados (sitios ácidos de Lewis) o abiertos (sitios ácidos de Brønsted), dependiendo de si los átomos de estaño están enlazados a los átomos de silicio en la estructura del material por medio de puentes de oxígeno, o bien, si los átomos de estaño tienen tres de estos enlaces, pero uno de ellos es hidrolizado para producir un silanol (Sn-OH) que permanece adyacente, por fuerzas débiles, a un grupo silanol enlazado.<sup>27</sup>

La generación de sitios ácidos tipo Brønsted en el material mesoporoso SBA-15 también ha sido estudiado previamente, ya que se quiere una metodología especial para lograr su formación, puesto que el estaño forma preferencialmente sitios ácidos de Lewis. El uso de precursores como el cloruro de dimetil-estaño (IV) dirige a la formación de grupos metilo (-Me) ligados a los átomos de estaño en la superficie del material meoporoso SBA-15 (material denominado S-Sn-Me), y su posterior calcinación creando grupos hidroxilo (-OH) ligados a los átomos de estaño (material denominado S-Sn-OH), siendo estos los responsables de la producción de sitios ácidos de Brønsted (Figura 3).



Figura 3, Método de síntesis para la formación de sitios ácidos de Brønsted mediante el uso de cloruro de dimetil-estaño (IV) de acuerdo a Wang y col. 2014<sup>28</sup>.

#### II.4.2. Metales de transición ( $\text{Al}^{+3}$ , $\text{Ti}^{+4}$ o $\text{Sn}^{+4}$ ) incorporados al material SBA-15

La estructura de carga eléctrica neutral de la sílice provee a los materiales SBA-15 de acidez débil causada por los grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) no condensados, localizados en las paredes de sus poros.<sup>29</sup> Anteriormente se reportó la síntesis de materiales SBA-15 funcionalizados con diferentes heteroátomos como el aluminio, titanio y zirconio, con el fin de incrementar su acidez, creando sitios ácidos de Lewis.<sup>6</sup> Trabajos previos han concluido que la incorporación de metales de transición, como  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Ti}^{+4}$ , incrementan la acidez superficial del material SBA-15, obteniendo catalizadores capaces de realizar incluso ambas reacciones, transesterificación y esterificación, con altos rendimientos.<sup>4,7</sup> Además, también se ha reportado que la incorporación de  $\text{Al}^{+3}$  abre paso a la formación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis;<sup>4-6,30</sup> por otra parte, si se añade  $\text{Ti}^{+4}$  al material, se obtienen sitios ácidos de Lewis, principalmente.<sup>7,12</sup> En la literatura, el estudio de la incorporación de  $\text{Sn}^{+4}$  en la estructura del material SBA-15, ha mostrado la presencia de ambos tipos de sitios ácidos, aunque la acidez de Lewis es la que se nota favorecida.<sup>8,13</sup>

#### II.4.3. Grupos orgánicos incorporados al material SBA-15

El grupo  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$  puede ser incorporado a la estructura del catalizador SBA-15 y su acidez puede ser modulada por la elección de diferentes precursores organosulfónicos. La literatura indica que la adición de éstos, y otros grupos orgánicos, promueve fuerte acidez superficial y mayor hidrofobicidad, características necesarias para ambas reacciones, esterificación y transesterificación.<sup>31</sup> La funcionalización con grupos sulfónicos  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$ , permite casi exclusivamente la formación de acidez del tipo Brønsted.<sup>30</sup>



#### II.4.4. Región de corona

Es conocido que el material SBA-15 presenta una región de baja densidad de sílice llamada “corona”, la cual se forma alrededor de agregados orgánicos. Durante la calcinación, la región de corona se hace microporosa, lo cual facilita la impregnación de iones metálicos. El origen de esta microporosidad puede ser adjudicada a las cadenas de poli-óxido de etileno (proveniente del surfactante Pluronic P123) que son atrapadas en la región microporosa de la sílice durante la síntesis. Además, en trabajos previos se ha reportado que durante la incorporación *in-situ* de estaño, en bajas relaciones molares Si/Sn, se facilita la localización de SnO<sub>2</sub> en grandes concentraciones en esta región.<sup>13,32</sup>

#### II.5. Técnica Sol-Gel

La técnica sol-gel para la síntesis de Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H consta de tres etapas básicas:

1. Preparación del sol, que es una suspensión estable de partículas coloidales en un medio líquido. Se define como coloide al sistema fisicoquímico formado por dos o más fases, una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas.
2. Gelación, es la generación de una red tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. En esta etapa la fase sólida se va interconectando entre sí hasta formar una red que inmoviliza a la fase líquida.
3. Remoción del solvente, que consta de la eliminación de residuos orgánicos provenientes de un surfactante, que es el medio fluido necesario para la formación de la red tridimensional.<sup>33</sup>



## III. Metodología

### III.1. Preparación de catalizadores

#### III.1.1. Síntesis de Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H

Los materiales fueron denominados Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H, donde x representa el tipo de sal precursora de estaño, SnCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O (x = A) o SnCl<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O (x = B), y, n representa la concentración molar de HCl en el gel de síntesis (n = 0.07 o 1.1).

Los materiales Sn(x)-SBA-15(n) se prepararon disolviendo Pluronic 123 (P123) y NaCl en una solución de HCl en diferentes concentraciones 0.07 M o 1.1 M, a 40° C. La solución se dejó agitando durante 2 h, después se agregó tetraetil ortosilicato (TEOS) gota a gota, posteriormente, se dejó prehidrolizar por 2 h más. Se disolvió el precursor de estaño, SnCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O o SnCl<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O, según sea el caso en relación molar Si/Sn = 40, en solución acuosa saturada. La solución se agregó gota a gota al gel de síntesis, la cual se dejó en agitación durante 24 h a 40° C. La etapa de madurado se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable con recubrimiento de teflón durante 24 h a 100° C.

La solución obtenida se filtró y lavó con agua destilada hasta ser neutralizada, el sólido se secó nuevamente a 100° C durante 12 h para luego ser calcinado a 550° C, siguiendo una rampa de 1° C/min.

Para los materiales Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H, se siguió el procedimiento anterior hasta antes de agregar el precursor de estaño, donde se incorporó gota a gota una mezcla de 3-mercaptopropil trimetoxisilano con peróxido de hidrógeno (3-MPTMS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La solución obtenida después del madurado se filtró y lavó con agua destilada hasta pH neutro, el sólido se secó a 100° C durante 12 h, para después ser sometido a dos lavados consecutivos de etanol a ebullición y reflujo, para retirar trazas del surfactante. Todos los catalizadores fueron secados a 100 ° C antes de ser utilizados en la reacción de esterificación. los materiales sintetizados se enlistan enseguida:

SBA-15, SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, Sn(A)-SBA-15(0.07), Sn(A)-SBA-15(1.1), Sn(B)-SBA-15(0.07), Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H, Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H.

## III.2. Caracterización

### III.2.1. Difracción de rayos x de ángulo bajo (*SAXRD*)

Con el fin de analizar si los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H siguen teniendo el arreglo cristalino hexagonal típico del material, todos los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X de Ángulo Bajo (*SAXRD*) en el intervalo  $0^\circ < 2\theta < 5^\circ$ , con tiempo de exposición de 5 min, en un equipo Anton Paar SAXSess mc<sup>2</sup>, ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila.

### III.2.2. Adsorción de N<sub>2</sub>

Para determinar el área superficial específica, por el método BET, y la distribución de tamaños de poros, por el modelo BJH, se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Las pruebas se realizaron en el equipo de fisisorción de N<sub>2</sub> Quantachrome Autosorb iQ instrument, ubicado en la División de Estudios de Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

### III.2.3. Microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y Espectroscopía de energía dispersiva (*EDS*)

La morfología de los materiales se estudió por medio de un microscopio electrónico de barrido. Se utilizó un microscopio JEOL JSM7-6400. El análisis cuantitativo de los contenidos de estaño y azufre en los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H se realizó con un detector de Rayos X Bruker QUANTAX EDS acoplado al mismo microscopio. Los análisis se realizaron en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

### III.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (*UV-Vis-DRS*)

Para estudiar la esfera de coordinación del estaño incorporado en los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H se realizó espectroscopía Ultravioleta-Visible, en la modalidad de análisis de sólidos (reflectancia difusa), con esfera de integración. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 200 nm a 1300 nm, en un espectrómetro Shimadzu Uv-2600, ubicado en el Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de Tabasco en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

### III.2.5. Espectroscopía de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier (*FTIR*)

La identificación de grupos funcionales presentes en los materiales fue realizada por medio del análisis *FT-IR*, utilizando pastillas de 1 cm de diámetro con dilución de 1:100 de muestra con KBr. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , con 100 barridos por espectro y resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Los análisis se realizaron en un espectrómetro Bruker tensor 27, ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

### III.2.6. Adsorción de piridina analizada por *FT-IR*

La acidez superficial de los catalizadores se estudió a través de experimentos de adsorción de piridina analizados por *FT-IR*. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  en un espectrómetro Nicolet 6700. Para cada muestra se obtuvo un espectro después de pretratarla a  $110^\circ\text{ C}$  durante 3 horas en vacío, después un espectro con piridina a temperatura ambiente sin evacuar, luego con piridina después de evacuación a temperatura ambiente,  $100^\circ\text{ C}$  y  $140^\circ\text{ C}$ . Los análisis se realizaron en UNICAT-Facultad de Química de la UNAM.

### III.2.7. Análisis termogravimétrico (*TGA*)

El análisis termogravimétrico de los materiales se realizó utilizando una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{ C/min}$ , de  $25^\circ\text{ C}$  a  $700^\circ\text{ C}$ , bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $22\text{ mL/min}$ ). Estos experimentos se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000, ubicado en la División de Estudios de Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

### III.2.8. Afinidad de los materiales para la retención de agua (Análisis *DRIFT*)

Para evaluar la hidrofobicidad de los catalizadores se llevaron a cabo experimentos *DRIFT in-situ* en un espectrómetro *FTIR* Nicolet 6700, con detector DTGS Thermo Fisher Scientific, con resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 300 escaneos por espectro. Las muestras SBA-15 y SBA-15- $\text{PrSO}_3\text{H}$  fueron introducidas en una cámara de vacío con ventanas de KBr y fueron desgasificadas a  $110^\circ\text{ C}$  durante 3 h. Después, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente, por último, se introdujo vapor de agua en la cámara hasta alcanzar 1 torr de presión. Los espectros *DRIFT* fueron obtenidos antes y después de introducir el vapor de agua. Los análisis se realizaron en la UNICAT-Facultad de Química de la UNAM.

### III.3. Estudio de la reacción

#### III.3.1. Actividad catalítica

Se utilizó un reactor por lotes cargado con 10 g de ácido oleico, 5%p de cada catalizador con respecto del ácido oleico, y relación de M/AO= 15:1; las reacciones fueron realizadas a 80° C. Todos los experimentos se mantuvieron en agitación constante a 600 RPM. Los materiales fueron separados usando una centrífuga, el metanol restante se evaporó a 70° C. Por otra parte, los productos obtenidos se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y después se filtraron. La conversión fue evaluada determinando el porcentaje de ácidos grasos libres por medio de titulación ácido/base con NaOH, usando como indicador fenolftaleína.

#### III.3.2. Cálculo de parámetros cinéticos y termodinámicos

Usando el catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H se realizaron reacciones a 0.5 h, 1 h, 2 h, 6 h y 10 h para estimar los parámetros cinéticos, considerando que la reacción sigue una cinética de pseudo-segundo orden. Además, se usaron tres diferentes temperaturas, 60° C, 80° C y 100° C, para determinar la energía de activación.

## IV. Resultados y Discusión

### IV.1. Caracterización

#### IV.1.1. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXRD)

En los patrones de difracción de rayos X de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) (Figura 4a) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H (Figura 4b), se observa un pico intenso alrededor de  $2\theta = 0.8^\circ$ , el cual es característico al plano (1 0 0) en el arreglo hexagonal típico de los materiales SBA-15 (PDF 58-0344). Los difractogramas también exhiben dos picos más débiles alrededor de  $2\theta = 1.4^\circ$  y  $2\theta = 1.7^\circ$ , correspondientes a las reflexiones de los planos (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente. La ausencia de los picos correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) está relacionada con el decremento en el espesor de pared ( $a_0 - D_{\text{BHI}}$ ), consecuencia de la destrucción parcial de la estructura porosa en los materiales Sn(A)-SBA-15(0.07) y Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H. La distancia interplanar fue calculada por medio de la ley de Bragg y el parámetro  $a_0$  (Tabla I) por medio de la fórmula  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ .<sup>9,29</sup>

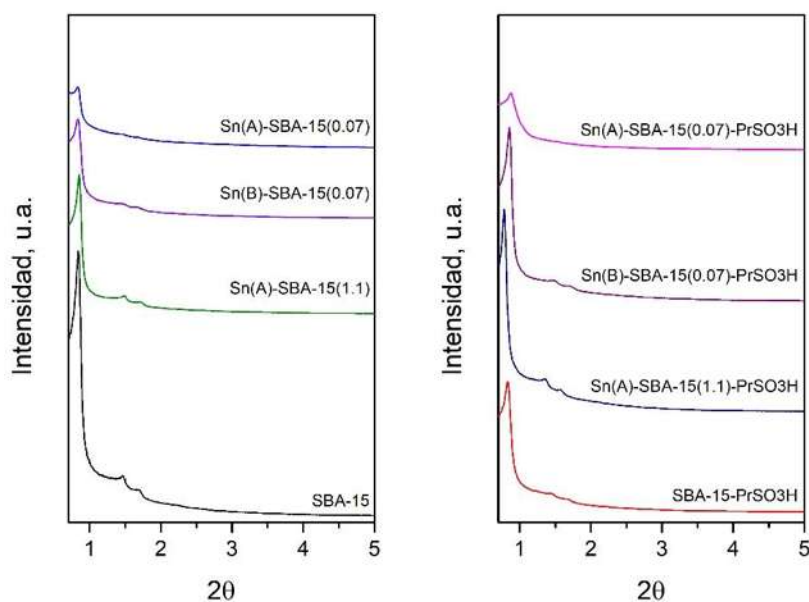


Figura 4. Patrones de difracción de los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H.

Tabla 1 Parámetro cristalográfico y propiedades texturales de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(B)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H

Catalizador	Parámetro a <sub>0</sub> (Å)	Espesor de pared (Å)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>BHJ</sub> (Å)	Si/Sn	Si/S
SBA-15	122	55	786	67	-	-
SBA-15-SO <sub>3</sub> H	122	65	571	57	-	37
Sn(A)-SBA-15(1.1)	120	54	761	66	304	-
Sn(A)-SBA-15(1.1)-SO <sub>3</sub> H	131	65	640	66	111	17
Sn(B)-SBA-15(0.07)	122	81/56	665	41/66	9	-
Sn(B)-SBA-15(0.07)-SO <sub>3</sub> H	120	63	630	57	48	28
Sn(A)-SBA-15(0.07)	122	84/56	760	38/66	66	-
Sn(A)-SBA-15(0.07)-SO <sub>3</sub> H	116	78/51	512	38/65	62	17

De acuerdo a la Tabla 1, el parámetro a<sub>0</sub> no presenta cambios significativos en la mayoría de los materiales, ya que permanece en el intervalo de 120 Å a 122 Å. Sin embargo, el material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, presenta un incremento hasta 131 Å, y el material Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H que exhibe una contracción hasta 116 Å. Esto puede ser debido a la reorganización de la región de corona en la red de sílice, provocada por los heteroátomos presentes en dicha región. De acuerdo a la literatura, la sustitución isomórfica de iones Si<sup>+4</sup> por Sn<sup>+4</sup> generaría un incremento en el valor del parámetro a<sub>0</sub>, debido a que el radio iónico del Sn<sup>+4</sup> (0.055 nm) es mayor que el del Si<sup>+4</sup> (0.026 nm). Así, para el material Sn(A)-SBA-15(0.07), las condiciones de baja acidez en el gel de síntesis y la naturaleza del precursor (A) facilitarían la localización de SnO<sub>2</sub> en concentraciones altas, dirigidas por la alta disposición de grupos –OH en la región de corona.<sup>13</sup>

#### IV.1.2. Fisisorción de N<sub>2</sub>

En la Figura 5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H. Todos los materiales presentan isotermas del tipo IV, características de materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.<sup>34</sup>

Con excepción de los materiales Sn(A)-SBA-15(0.07) y Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H, que completan su ciclo de histéresis en dos pasos (Histéresis tipo II), sugiriendo la presencia de mesoporos del tipo cuello de botella, el resto de los catalizadores presentan ciclos de histéresis del tipo I, correspondiente a mesoporos cilíndricos abiertos y cerrados.<sup>35,36</sup> Estos resultados son consistentes con los diagramas de distribución de tamaño de poro



presentados en la Figura 6, donde los catalizadores Sn(A)-SBA-15(0.07), Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H y Sn(B)-SBA-15(0.07) presentan una distribución bimodal de diámetro de poro.

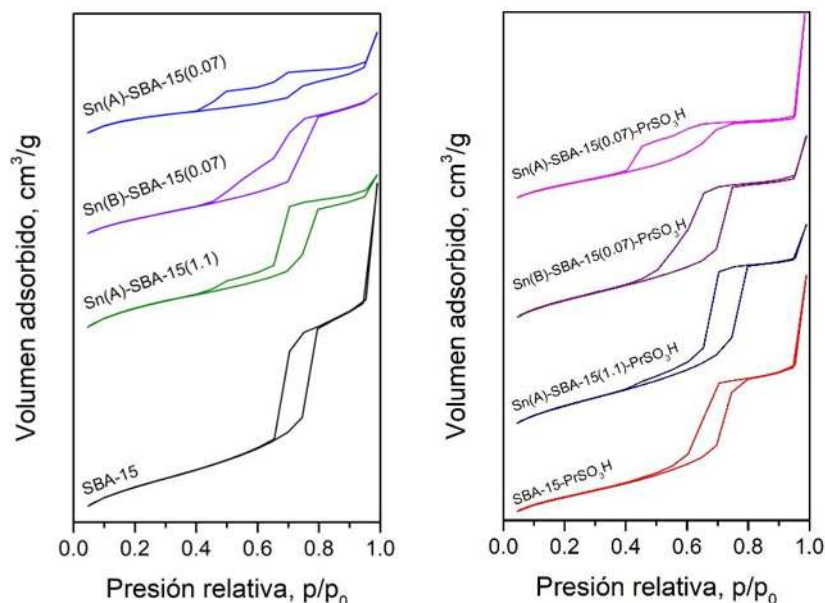


Figura 5. Isothermas de fisisorción de los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H.

En la Tabla 1 se presentan los valores de área superficial específica y los diámetros promedio de poros para los catalizadores sintetizados. Los materiales que mejor preservan las propiedades texturales originales de la SBA-15 ( $S_{\text{BET}} = 786 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $D_{\text{BHJ}} = 67 \text{ \AA}$ ), son Sn(A)-SBA-15(1.1) ( $S_{\text{BET}} = 761 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $D_{\text{BHJ}} = 66 \text{ \AA}$ ) y Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H ( $S_{\text{BET}} = 640 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $D_{\text{BHJ}} = 66 \text{ \AA}$ ). La reducción tanto del área superficial específica como del diámetro de poro en los materiales funcionalizados con grupos -PrSO<sub>3</sub>H indica que las condiciones implementadas en la preparación de los materiales permitieron su incorporación dentro de la red de sílice y sobre la superficie de esta. Esto también se infiere por el incremento en el espesor de pared resultante de la funcionalización con -PrSO<sub>3</sub>H, lo cual confiere a los materiales de mejor estabilidad con respecto a los que no fueron funcionalizados con estos grupos.<sup>36,37</sup> Por su parte, la incorporación de estaño puede dirigirse a la depositación de SnO<sub>2</sub>, tanto dentro de los poros como en la superficie del catalizador, reduciendo el diámetro de poro. Además, dicha reducción de tamaño de poro corresponde con el decremento de la intensidad de las reflexiones características de

la SBA-15, observadas en las Figuras 4(a y b), donde se nota la siguiente tendencia: Sn-SBA-15 > Sn(A)-SBA-15(1.1) > Sn(B)-SBA-15(0.07) > Sn(A)-SBA-15(0.07) y Sn-SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H > Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H > Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H > Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H. En general, este comportamiento puede ser observado cuando existe la presencia de algunos poros completa o parcialmente bloqueados a causa de la depositación de otras especies, modificando el típico arreglo hexagonal de los poros rectos y regulares.<sup>38</sup>

Se realizaron las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) (Figura 5a) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H (Figura 5b), notando que todos los materiales presentan isotermas del tipo IV, características de materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.<sup>34</sup>

Con excepción de los materiales Sn(A)-SBA-15(0.07) y Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H, que completan su ciclo de histéresis en dos pasos (Histéresis tipo II), sugiriendo la presencia de mesoporos del tipo cuello de botella, el resto de los catalizadores presentan ciclos de histéresis del tipo I, correspondiente a mesoporos cilíndricos abiertos y cerrados.<sup>35,36</sup> Estos resultados son consistentes con los diagramas de distribución de tamaño de poro presentados en las Figuras 6(a y b), donde los catalizadores Sn(A)-SBA-15(0.07), Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H y Sn(B)-SBA-15(0.07) exhiben distribuciones de tipo bimodal de diámetro de poros.

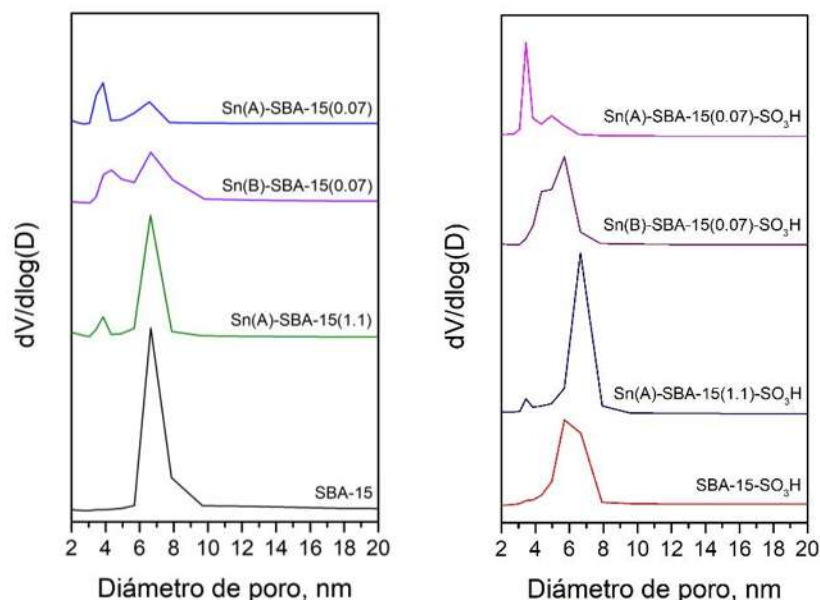


Figura 6. Distribución de diámetro de poro de los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H.

#### IV.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El análisis de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (Figura 7) mostraron que, en general, los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H poseen estructuras en forma de barras redondeadas;<sup>6</sup> sin embargo la muestra Sn(A)-SBA-15(0.07) constituye de partículas esféricas y de menor tamaño que el resto de los materiales. Además, es interesante notar que no se observa gran cambio en la morfología y tamaño de las partículas de los catalizadores que se correlacione con la cantidad de estaño incorporado.

La Tabla I presenta las relaciones molares Si/Sn obtenidas por EDS (ver los espectros en el Apéndice A), las cuales indican que la incorporación de Sn es menor a la esperada en todos los materiales (Si/Sn = 40); esto podría deberse a la solubilización de este metal en el medio ácido.<sup>35,39</sup> Los de EDS para los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H se presentan en. Además, la relación (Si/Sn) es menor para los materiales sintetizados a mayor acidez, C<sub>HCl</sub> = 1.1 M, que para los sintetizados a C<sub>HCl</sub> = 0.07 M, indicando mejor incorporación de estaño a bajas concentraciones de HCl en el gel de síntesis. Además, la Tabla 1 también muestra la relación molar Si/S de las muestras preparadas con -PrSO<sub>3</sub>H, donde se observa que esta relación también disminuye con respecto a la esperada; sin embargo, la relación Si/S resultó mayor en los materiales Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H comparada con el material SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H.

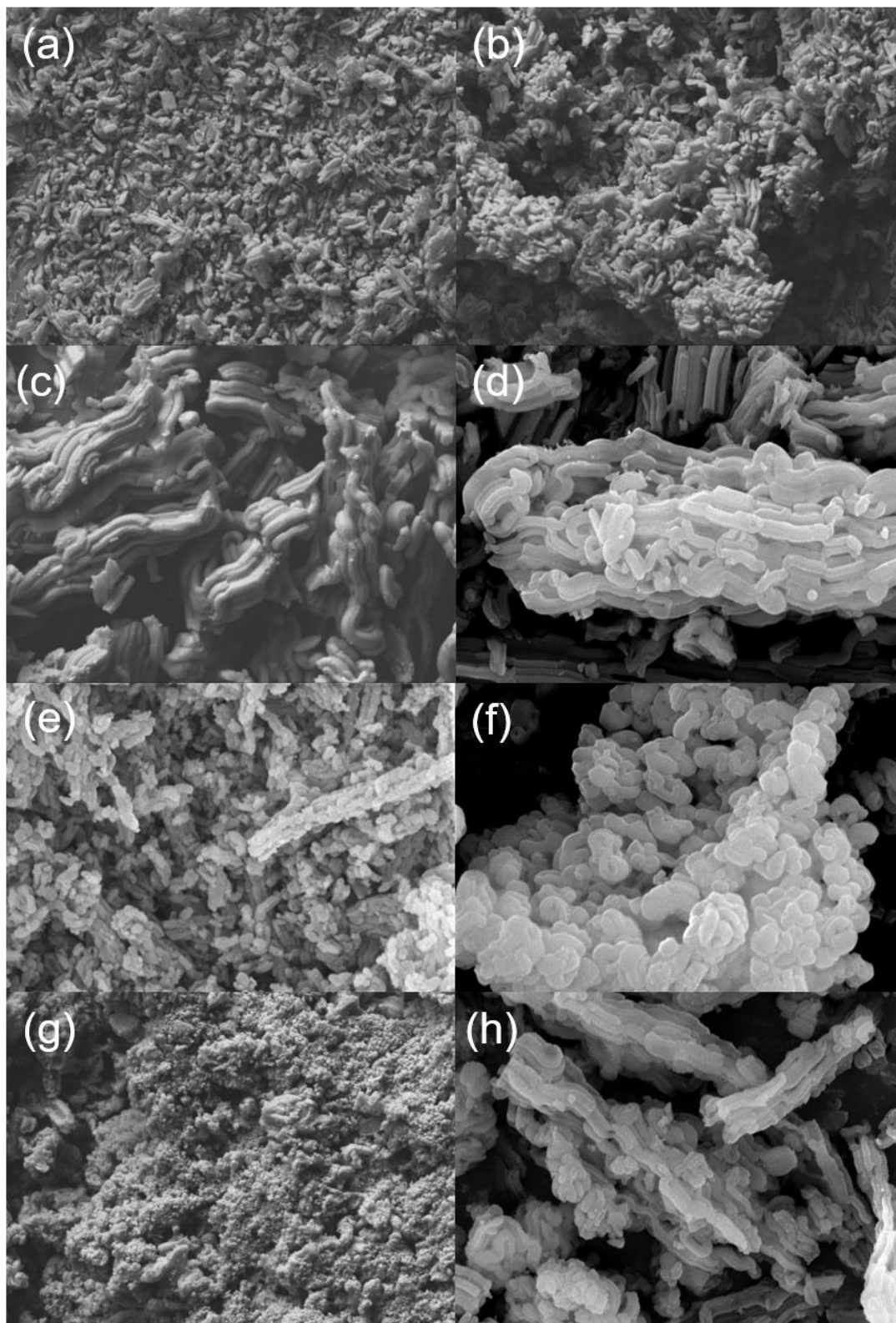


Figura 7. Micrografías de los catalizadores (a) Sn-SBA-15, (b) Sn-SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, (c) Sn(A)-SBA-15(1.1), (d) Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, (e) Sn(B)-SBA-15(0.07), (f) Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H, (g) Sn(A)-SBA-15(0.07) y (h) Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H.

#### IV.1.4. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (*UV-Vis-DRS*)

Esta técnica es utilizada comúnmente para estudiar la esfera de coordinación de iones metálicos incorporados dentro de la red de sílice.<sup>13</sup> En este caso, la técnica fue utilizada para caracterizar la naturaleza química y la esfera de coordinación de las diferentes especies de estaño presentes en la SBA-15 (Figura 8). Típicamente, una banda ubicada alrededor de 210 nm sugiere la presencia de estaño tetraivalente ( $\text{Sn}^{+4}$ ) con coordinación tetraédrica dentro de la red de sílice.<sup>37</sup> Cuando estos sitios son hidratados por una o dos moléculas de agua, o bien interactúan con otras moléculas básicas ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), aparecen especies de estaño penta- y hexa-coordinados en las bandas localizadas a 220 nm y 250 nm, respectivamente, siendo la segunda la que se encuentra en coordinación octaédrica;<sup>40</sup> estas tres especies exhiben acidez de Lewis.<sup>37</sup> También puede ser identificada la presencia de especies de  $\text{SnO}_2$  polimérico hexa-coordinado fuera de la red de sílice por la banda a 280 nm, esta especie no funciona como sitio ácido activo.<sup>41</sup>

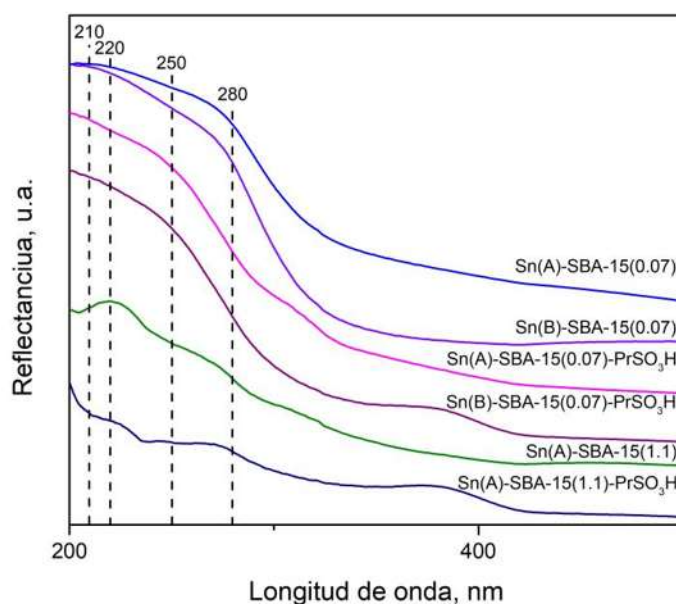


Figura 8. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales  $\text{Sn}(x)\text{-SBA-15}(n)$  y  $\text{Sn}(x)\text{-SBA-15}(n)\text{-PrSO}_3\text{H}$ .

En el catalizador  $\text{Sn}(\text{A})\text{-SBA-15}(1.1)\text{-PrSO}_3\text{H}$  se observa una banda de más intensidad a 210 nm (Figura 8), indicando la formación preferencial de especies tetraédricas de estaño, o

bien, sitios ácidos de Lewis en este material (Figura 2); sin embargo, es más común que estos sitios se encuentren hidratados.<sup>25</sup> La banda utilizada para identificar estaño octaédrico como sitios ácidos de Brönsted se encuentra entre 250 nm-255 nm, sin embargo, para lograr la formación de estas especies es necesario el uso de otros precursores, como el cloruro de dimetil-estaño (IV), el cual dirige a la formación de grupos hidroxilo (-OH) ligados al metal, siendo estos los responsables de la producción de sitios ácidos de Brönsted (Figura 3).<sup>28</sup>

En todos los materiales se observa la formación de SnO<sub>2</sub>, siendo más abundante su presencia en aquellos que fueron sintetizados a bajas concentraciones de HCl en el gel de síntesis (C<sub>HCL</sub> = 0.07 M). Esto último corresponde con el bloqueo parcial y completo de la boca de los poros observada por la disminución de intensidad en los picos de SAXRD correspondientes al plano (1 0 0) para los mismos materiales, a la vez que esto se correlaciona con la amplia distribución de tamaños de poro que presentan. También reafirma el posible colapso de los catalizadores Sn(A)-SBA-15(0.07) y Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H debido a la acumulación de SnO<sub>2</sub> en la región de corona de la red de sílice, reduciendo el espesor de pared (Tabla I) y con ello la estabilidad de la estructura.

## IV.1.5. Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros *FT-IR* de los materiales Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H (Figura 9) exhiben bandas a aproximadamente 1630 cm<sup>-1</sup> y 3400 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a agua fisisorbida y a puentes de hidrógeno entre moléculas de agua. La banda que aparece alrededor de 2920 cm<sup>-1</sup> es asociada a las vibraciones de tensión del enlace carbono hidrógeno (C-H) de los grupos propilo resultantes de la incorporación de grupos sulfónicos. La incorporación apropiada del grupo -PrSO<sub>3</sub>H en las muestras se evidencia por la presencia de las bandas a 1052 cm<sup>-1</sup> y 1140 cm<sup>-1</sup>, asignadas a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo -SO<sub>3</sub>H. Las bandas ubicadas en 470 cm<sup>-1</sup> y 1090 cm<sup>-1</sup> son relacionadas a las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas del grupo siloxano (Si-O-Si); y la banda cercana a 960 cm<sup>-1</sup> es asociada con los grupos silanol (Si-OH) no condensados.<sup>42,43</sup> Además, la ausencia de la banda asignada a los grupos -SH (2400 cm<sup>-1</sup>) indica la oxidación completa de los grupos tiol presentes en el 3-MPTMS, utilizado como precursor de los grupos propilsulfónicos.<sup>44</sup>

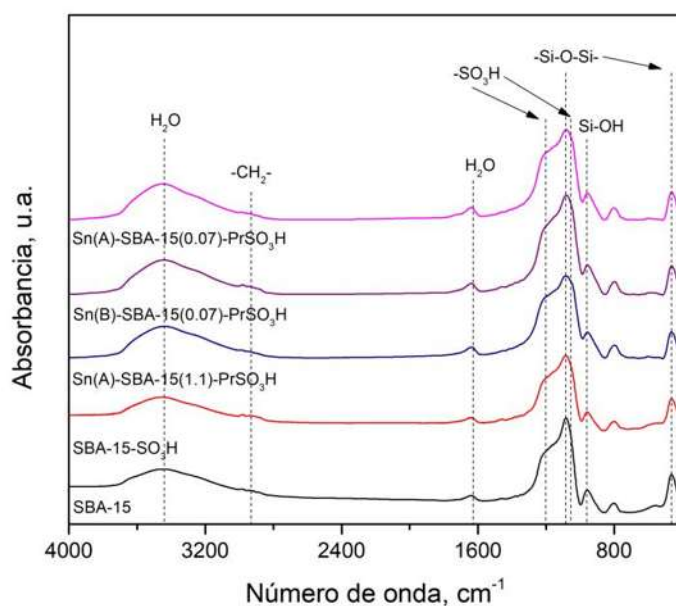


Figura 9. Espectros *FT-IR* de los materiales Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H con KBr a temperatura ambiente.

#### IV.1.6. Adsorción de piridina analizada por *FT-IR*

La acidez superficial de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H fue determinada por medio de adsorción de piridina analizados por *FT-IR* (Figura 10). Para el material SBA-15 original (Figura 10a) sólo se observaron sitios relacionados con la interacción entre la piridina y los grupos silanol presentes en la superficie del material alrededor, de 1444 cm<sup>-1</sup> y 1595 cm<sup>-1</sup>. Además, estas bandas desaparecen conforme aumenta la temperatura de evacuación, indicando que la SBA-15 por sí sola no cuenta con sitios ácidos fuertes.<sup>46</sup> La interacción entre los grupos silanol y la piridina antes mencionada y su disminución de intensidad conforme aumenta la temperatura de evacuación en los experimentos también son apreciables en el resto de los catalizadores.

La incorporación de estaño en la red de sílice incrementa la intensidad de las bandas correspondientes a sitios ácidos de Lewis (1454 cm<sup>-1</sup> y 1616 cm<sup>-1</sup>) en un arreglo tetragonal de Sn<sup>+4</sup> coordinado con cuatro átomos de oxígeno (Figura 6), esto es más claro en los espectros del material Sn(B)-SBA-15(0.07) (Figura 10e), en los que se observa la reducción de intensidad de la banda a 1444 cm<sup>-1</sup> correspondiente a puentes de hidrógeno, conforme aumenta la temperatura de evacuación. Simultáneamente, la intensidad de la banda a 1454 cm<sup>-1</sup> se preserva, indicando la presencia de piridina fuertemente adsorbida mediante un enlace coordinado a los sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie del material.<sup>28</sup>

Por otra parte, en el material Sn(A)-SBA-15(1.1) la banda a 1444 cm<sup>-1</sup> puede encontrarse sobrepuesta con la correspondiente a los sitios ácidos de Lewis, provocando que esta sea difícil de identificar, no obstante, el análisis *UV-Vis-DRS* confirma la presencia de estos sitios. Los espectros del catalizador Sn(A)-SBA-15(0.07) (Figura 10g) exhiben la mayor pérdida de piridina después de la evacuación a 140° C, ya que a estas condiciones no se aprecia banda alguna, lo cual indica que la fuerza de sitios ácidos en su superficie, si los hay, es generalmente débil. Esto está de acuerdo nuevamente con el análisis *UV-Vis-DRS*, ya que en este material es más abundante la presencia de SnO<sub>2</sub> polimérico en arreglo octaédrico, el cual no es considerado como sitio ácido activo.<sup>41</sup>



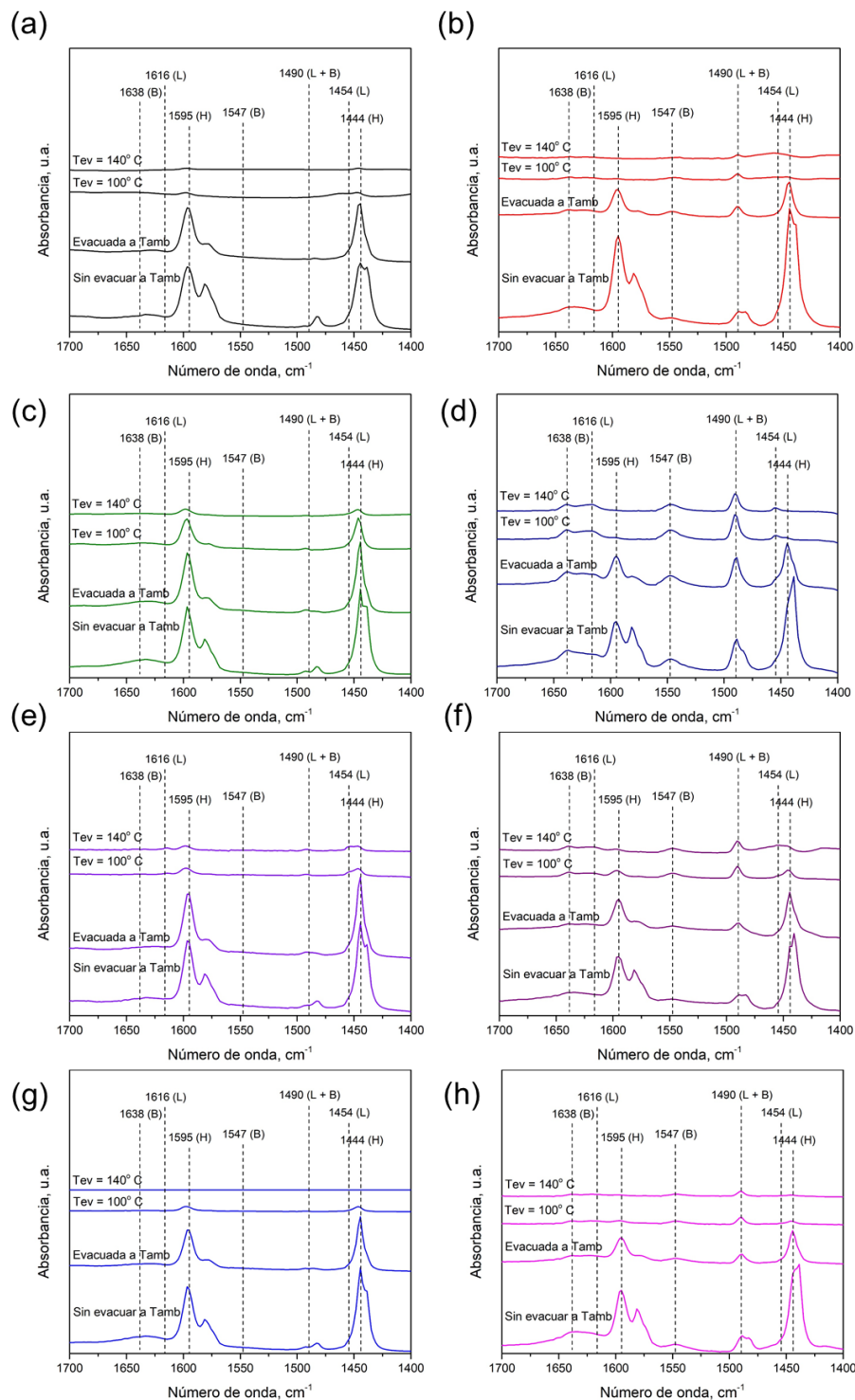


Figura 10. Espectros FT-IR para (a) SBA-15, (b) SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, (c) Sn(A)-SBA-15(1.1), (d) Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, (e) Sn(B)-SBA-15(0.07), (f) Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H, (g) Sn(A)-SBA-15(0.07) y (h) Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H con piridina adsorbida a diferentes temperaturas de evacuación. H: Puentes de hidrógeno, L: LAS, B: BAS.

Los sitios ácidos de Brönsted se originan cuando un oxígeno ligado al centro de estaño en un sitio ácido de Lewis es hidrolizado produciendo un grupo Sn-OH y un grupo Si-OH (silanol) adyacente.<sup>26</sup> La intensidad de la banda IR originada por el enlace iónico del ion piridinio en estos sitios es identificada por la banda alrededor de  $1547\text{ cm}^{-1}$ , cuyo incremento de intensidad en las muestras Sn(x)-SBA-15(n) en comparación con la SBA-15, es apenas apreciable (Figura 11a).

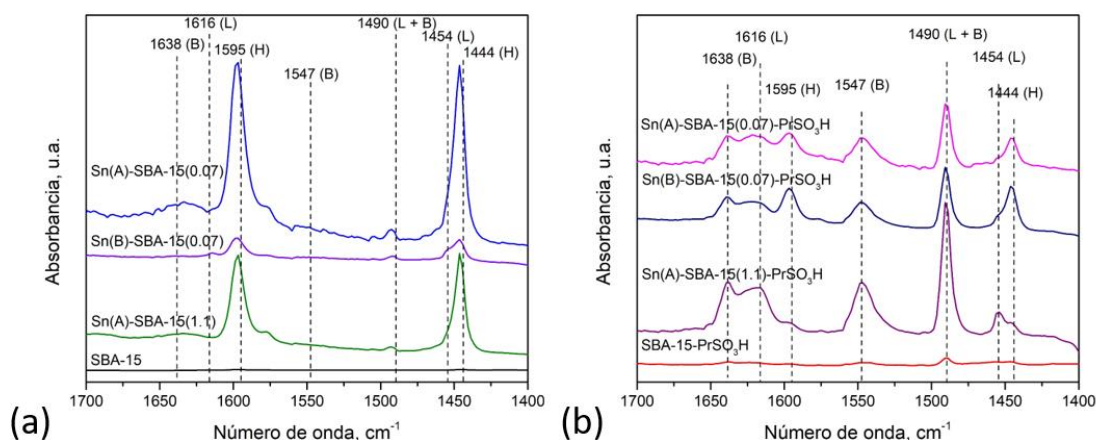


Figura 11. Espectros FT-IR para los materiales (a) Sn(x)-SBA-15(n) y (b) Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H con piridina adsorbida evacuada a 100° C.

La incorporación de grupos  $-\text{PrSO}_3\text{H}$  resultó en un incremento en la concentración de sitios ácidos de Brönsted para todas las muestras (Figura 11b). El catalizador SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H exhibe bandas relacionadas con la presencia de sitios ácidos tanto de Brönsted como de Lewis (Figura 12), aunque la formación de sitios de Brönsted es la predominante. La formación de los sitios ácidos de Lewis puede explicarse por la presencia de sitios del tipo puente de siloxano (Si-O-Si) formado por la deshidroxilación de sílice superficial. Para este caso, la alta electronegatividad de los oxígenos en los grupos  $-\text{PrSO}_3\text{H}$ , enlazados a los átomos de silicio en la estructura de la SBA-15, genera un efecto inductivo dando lugar a átomos de silicio más ácidos, y con esto, sitios ácidos de Lewis.<sup>9,29,47</sup>

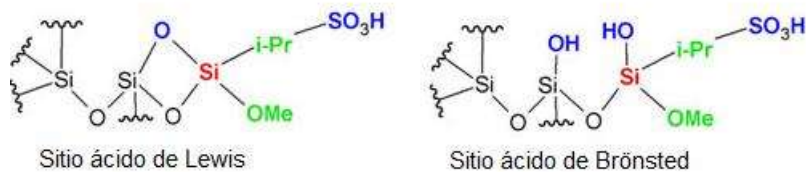


Figura 12. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted originados por el grupo  $-PrSO_3H$  de acuerdo a Denis y col., 2018.<sup>9</sup>

En el resto de los materiales Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H la concentración de sitios ácidos de Brønsted (Tabla II) correspondiente a la banda ubicada en 1547 cm<sup>-1</sup> se incrementa debido posiblemente a la mayor incorporación de azufre que exhiben estas muestras (Tabla I). Para el caso del catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, la concentración de sitios ácidos de ambos tipos se incrementa de forma significativa (Tabla II). La presencia de sitios ácidos de Lewis esto se explica debido a la formación preferencial de Sn<sup>+4</sup> tetraédrico a las condiciones en las que se sintetizó este material (Figura 8). Estos sitios actúan como ácidos de Lewis y se adicionan a los sitios ácidos de Lewis aportados por los grupos – PrSO<sub>3</sub>H. Los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H preservan ambos tipos de sitios conforme aumenta la temperatura de evacuación (Figura n1 (b), (d), (f) y (h)), dando una idea de la fuerza de dichos sitios, con excepción de la muestra Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H desorbe en su totalidad la piridina de los sitios ácidos de Lewis a 140° C.

La cantidad de piridina adsorbida por gramo de catalizador (C), después de ser evacuada a 100° C, da información sobre la disponibilidad de sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis en la superficie del material, y puede calcularse por medio de las siguientes ecuaciones:

$$C(\text{piridina en sitios de Brønsted}) = \frac{IA(BAS)}{1.67} * \frac{\pi r^2}{w}$$

$$C(\text{piridina en sitios de Lewis}) = \frac{IA(LAS)}{2.22} * \frac{\pi r^2}{w}$$

Donde:

C = concentración (mmol de piridina/ g de catalizador);

IA (BAS, LAS) = Absorbancia integrada en la banda BAS o LAS (cm<sup>-1</sup>);

r = radio de la pastilla de catalizador (cm);

w = peso de la pastilla (mg).

Las absorbancias integradas, empleadas para los cálculos, se localizan en los intervalos de 1515-1565  $\text{cm}^{-1}$  (BAS) y 1435-1470  $\text{cm}^{-1}$  (LAS), para esta última se realizó una deconvolución para poder determinar el área integrada asociada exclusivamente a la banda IR de sitios ácidos de Lewis. Los cálculos se realizaron en los espectros de piridina evacuada a 100° C (Figura 10).<sup>9,45</sup> La Tabla II resume los resultados de la cuantificación.

*Tabla II Propiedades ácidas de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H*

Catalizador	C <sub>Brönsted</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	C <sub>Lewis</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	C <sub>Total</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	Relación BAS/LAS
SBA-15-PrSO <sub>3</sub> H	48	14	61	3.5
Sn(A)-SBA-15(1.1)	0	7	7	0.0
Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO <sub>3</sub> H	200	30	231	6.6
Sn(A)-SBA-15(0.07)	12	39	51	0.3
Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H	70	9	79	7.9
Sn(B)-SBA-15(0.07)	7	24	31	0.3
Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO <sub>3</sub> H	100	23	123	4.4

## IV.1.7. Análisis Termogravimétrico

En los análisis termogravimétricos hechos a los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H (Figura 13) se identificaron tres pérdidas de peso:

- La primera, en el intervalo entre 25° C y 100° C, fue asociada con la desorción de agua fisisorbida. Los perfiles muestran pérdidas de peso entre 4 % y 15 % para los materiales SBA-15 y SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, el resto de las muestras se mantienen dentro de este intervalo, ordenados de mayor porcentaje de pérdidas en peso a menor son: Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H > Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H > Sn(A)-SBA-15(1.1) > Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H > Sn(B)-SBA-15(0.07) > Sn(A)-SBA-15(0.07).
- La segunda pérdida de peso fue atribuida la descomposición de las trazas del surfactante P123, y se localiza en el intervalo de 100° C a 400° C aproximadamente. Como se observa en la Figura 13 la pendiente ubicada en este intervalo es más pronunciada para los materiales funcionalizados con -PrSO<sub>3</sub>H debido a que estas muestras no fueron calcinadas.
- La tercera pérdida de peso ocurre de 400° C a 700° C y fue asignada a la descomposición de materia orgánica.<sup>48</sup>

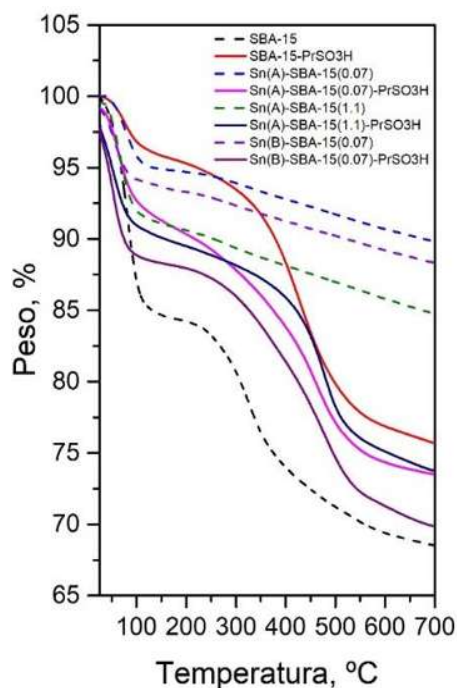


Figura 13. Análisis termogravimétrico de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H.

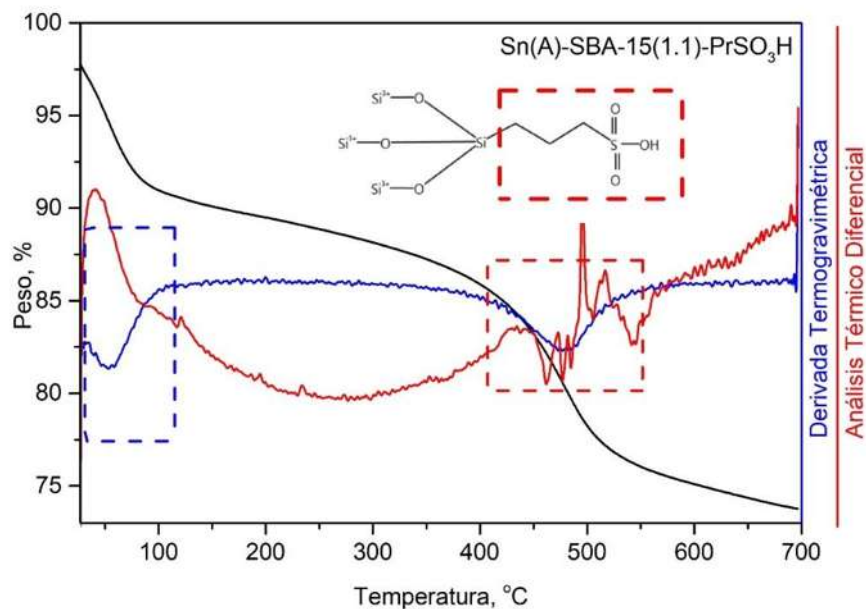


Figura 14. Análisis térmico diferencial y derivada termogravimétrica del material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H.

Al realizar el análisis térmico diferencial para el catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, el cual exhibe un pico endotérmico en esta región (Figura 14) se aprecia un aumento del flujo de calor, asignado al necesario para evaporar el agua fisisorbida.

IV.1.8. Afinidad de los materiales para la retención de agua (Análisis *DRIFT*)

A fin de comparar la capacidad de adsorber agua de las muestras SBA-15 y SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, se obtuvieron los espectros *DRIFT* (Figura 15) La adsorción de agua está claramente identificada por la banda cercana a 1630 cm<sup>-1</sup>, cuya intensidad de está correlacionada con la afinidad que tienen estos materiales para la retención de agua.<sup>49</sup> El material que resulta más hidrofóbico es el SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, como se había observado en el análisis termogravimétrico.

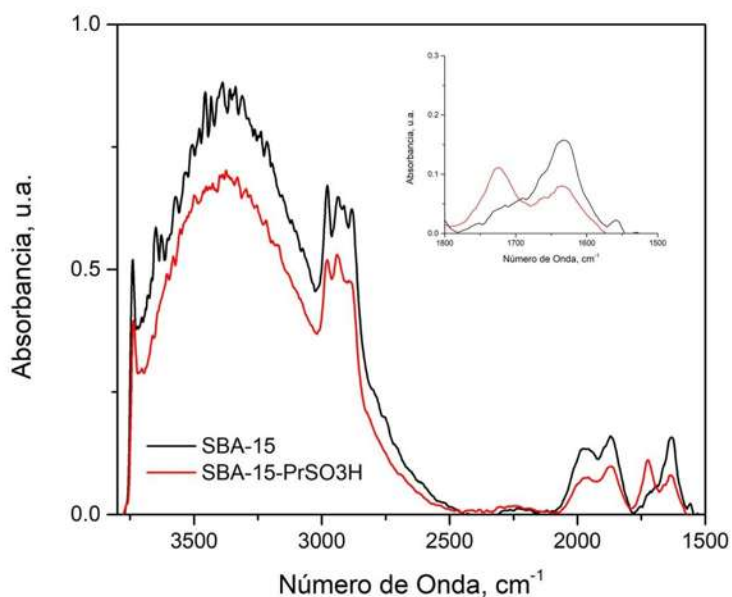


Figura 15. Espectros *DRIFT* de los materiales SBA-15 SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H con 1 Torr de vapor de H<sub>2</sub>O adsorbida a temperatura ambiente.

## IV.2 Estudio de la reacción

### IV.2.1 Actividad catalítica

Para analizar el efecto de las propiedades ácidas de los catalizadores Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H en la reacción de esterificación de ácido oleico, se realizaron experimentos a 80° C y 1 h (Figura 16). La mayor conversión alcanzada a estas condiciones fue utilizando el material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H (56.5 %), esto puede ser relacionado con la alta concentración de sitios ácidos totales presentes en el catalizador, que es incluso mayor a la presente en el material SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H (32.3 %) (Tabla II).<sup>8</sup> Si bien las muestras Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H (18.2 %) y Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H (22.1 %) también exhiben alta concentración de sitios ácidos totales, y para el caso específico del material Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H que tiene una relación BAS/LAS = 8.1 superior a la del Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H (BAS/LAS = 6.5), estos cuentan con menor área superficial específica y con menor diámetro de poro. Para el caso de las muestras Sn(x)-SBA-15(n), sólo se observa el efecto de la temperatura sobre la reacción.

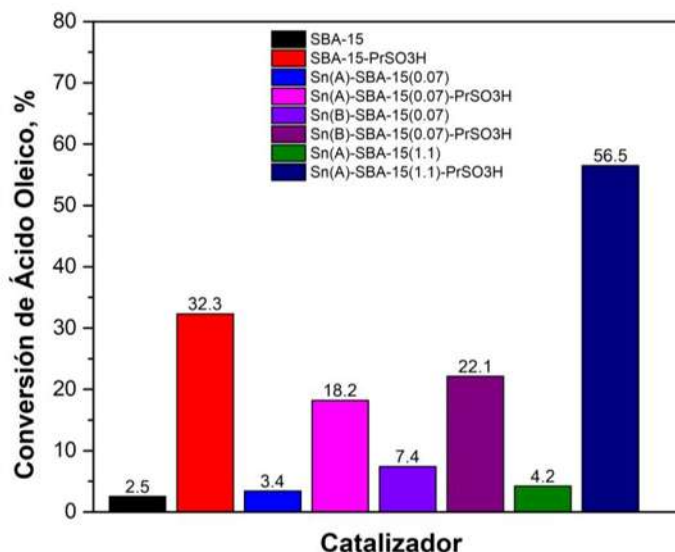


Figura 16. Conversión de ácido oleico a 80° C y 1h con una relación M:AO de 15:1

### IV.2.2. Determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos

Entre los catalizadores estudiados, el material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H fue el que demostró la mayor actividad en la reacción de esterificación del ácido oleico. Este comportamiento correlaciona con la mayor concentración de sitios ácidos totales, la



elevada área superficial específica, el amplio diámetro de poro, y que se conservó el arreglo hexagonal típico de la SBA-15. Por lo mismo, este catalizador fue usado en el estudio de la cinética de la reacción, a tres temperaturas, 60° C, 80° C y 100° C, durante 1 h (Figura 17).

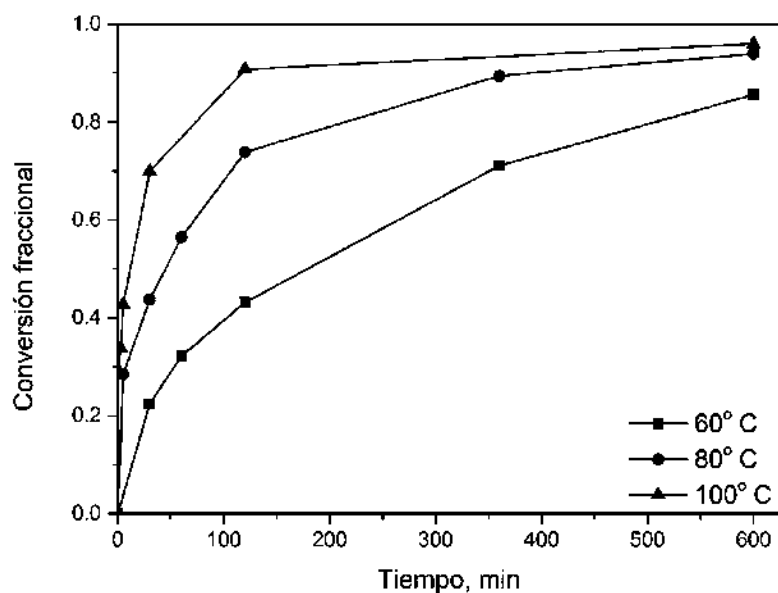


Figura 17. Efecto de la temperatura de reacción en la esterificación de ácido oleico utilizando un 5% en masa respecto al AO de catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H y una relación M:AO de 15:1.

Las curvas exhiben comportamiento asintótico, típico de reacciones reversibles, observándose que el equilibrio es desplazado hacia productos al aumentar la temperatura, típico de reacciones endotérmicas. El tiempo aproximado para alcanzar equilibrio es 120 min @ 60° C, 360 @ 80° C y 1200 min @ 100° C.

Debido a que las reacciones se llevaron a cabo con exceso de metanol (relación molar Metanol/Ac. Oleico = 15) fue posible simplificar el modelo cinético de la esterificación de ácido oleico a uno irreversible. Sin embargo, los datos experimentales ajustaron mejor a un modelo de segundo orden con respecto al ácido oleico:

$$-r_{AO} = kC_{AO}^2$$

O bien, para un reactor por lotes:

$$\frac{N_{AO_0}}{W} \left( \frac{dX_{OA}}{dt} \right) = k C_{AO_0}^2 (1 - X_{AO})^2$$

Donde:

W = masa de catalizador en g;

t = tiempo de reacción en min;

$N_{AO_0}$  = número de moles iniciales de ácido oleico;

k = coeficiente de velocidad de reacción en  $L^2/mol \cdot min \cdot g$  de catalizador, y

$X_{AO}$  = conversión fraccional de ácido oleico en cualquier tiempo de reacción.

A partir de los datos experimentales de la Figura 17 se calcularon los coeficientes de velocidad de reacción (Tabla III), donde se observa el aumento del coeficiente de velocidad de reacción conforme aumenta la temperatura.

*Tabla III Parámetros cinéticos y termodinámicos para la reacción de esterificación de ácido oleico sobre Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H*

Temperatura, °C	k, L <sup>2</sup> /mol g <sub>cat</sub> min	X <sub>Eq</sub>	K <sub>Eq</sub>	ΔG, kJ/mol
60	3.76 x 10 <sup>-4</sup>	0.91	0.63	1.29
80	1.33 x 10 <sup>-3</sup>	0.95	1.04	-0.12
100	4.85 x 10 <sup>-3</sup>	0.96	1.64	-1.53

Los coeficientes de velocidad de reacción fueron utilizados para calcular la energía de activación por medio de la ecuación de Arrhenius, dando como resultado una energía de activación de 35.33 kJ/mol, lo que corresponde con valores previamente reportados (los factores de correlación y los ajustes lineales pueden encontrarse en el Apéndice B).<sup>9</sup> Para calcular el calor de reacción y la entropía se utilizó la ecuación linealizada de Van't Hoff:

$$\ln K_{Eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Donde:

K<sub>Eq</sub> = constante de equilibrio;

R = constante de gas ideal;

T = temperatura absoluta;

$\Delta H$  = calor de reacción, y

$\Delta S$  = cambio de entropía.

Los valores experimentales de  $K_{Eq}$  se calcularon llevando a cabo reacciones a 10 h, a 60° C, 80° C y 100° C. Los parámetros termodinámicos obtenidos son  $\Delta H = 24.73$  kJ/mol y  $\Delta S = 70.36$  kJ/(mol K), indicando que la reacción de esterificación de ácido oleico es endotérmica, como se observó previamente (Figura 17) y que está de acuerdo con lo reportado previamente.<sup>9</sup> El análisis de la energía libre de Gibbs, utilizando la fórmula siguiente, reveló que la reacción es espontánea a partir de los 80° C (Tabla III).

$$\Delta G = -RT \ln K_{Eq}$$

### IV. 3. Discusión general

Se sintetizó el material mesoporoso SBA-15 con estructura hexagonal bien definida (Figura 4(a)), tamaño de poro amplio (Tabla I) y uniforme (Figura 5(a)), pero con propiedades ácidas muy limitadas, a pesar de que el material contiene grupos ácidos superficiales (silanol), estos son considerados como sitios ácidos débiles,<sup>46</sup> como se infiere de la Figura 10(a), donde se observa que la intensidad de las bandas a  $1444\text{ cm}^{-1}$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las interacciones entre la piridina y los grupos silanol, es reducida conforme aumenta la temperatura de evacuación. Debido a lo anterior, este material muestra poca actividad catalítica en la esterificación de ácido oleico (Figura 16).

Debido a la naturaleza de esta reacción, es necesario proporcionarle propiedades ácidas fuertes a la SBA-15,<sup>20</sup> lo cual se analizará en primera instancia mediante la incorporación de Sn en el material mesoporoso. Para esto se utilizó un procedimiento in-situ por el método sol-gel con dos precursores de estaño,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A) y  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (B), y dos concentraciones de ácido clorhídrico en el gel de síntesis ( $C_{\text{HCl}} = 0.07\text{ M}$  y  $1.1\text{ M}$ ). Los tres materiales sintetizados fueron denominados:

- Sn(A)-SBA-15(1.1)
- Sn(B)-SBA-15(0.07)
- Sn(A)-SBA-15(0.07)

La relación molar Si/Sn medida por *EDS* es mostrada en la Tabla I, donde se observa para todos los casos que la cantidad de estaño presente en los materiales es menor a la esperada ( $\text{Si/Sn} = 40$ ), con excepción de la muestra Sn(B)-SBA-15(0.07), que exhibe una relación molar atípica de  $\text{Si/Sn} = 9$ , lo que podría explicarse por el hecho de que la espectroscopía de energía dispersiva es un análisis puntual, por lo tanto, la medición pudo ser realizada en una región de alta densidad de estaño. De acuerdo a la literatura, mientras mayor es la relación molar Si/Sn, mayor es la probabilidad de que se depositen nanopartículas de estaño octaédrico polimérico ( $\text{SnO}_2$ ) en la superficie y en la región de corona de la SBA-15,<sup>13</sup> lo cual puede comprobarse por medio del análisis UV-Vis de reflectancia difusa. En la Figura 8, la banda a  $280\text{ nm}$  sugiere que los catalizadores Sn(A)-SBA-15(0.07) y Sn(B)-SBA-15(0.07) presentan la mayor formación de  $\text{SnO}_2$ , mientras que el catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1), con una relación molar  $\text{Si/Sn} = 304$ , exhibe la presencia de

estaño tetraédrico (210 nm) y estaño tetraédrico hidratado (250 nm) de forma preferencial en una sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Sn}^{+4}$  dentro de la estructura de la SBA-15, responsables de la formación de sitios ácidos de Lewis.<sup>26,37</sup> Debido a que en esta investigación no se utilizaron diferentes relaciones molares Si/Sn en las síntesis de los materiales, la cantidad de estaño que logró incorporarse a la SBA-15 está directamente relacionada con la concentración de HCl en el gel de síntesis.

De acuerdo a los difractogramas de rayos X (Figura 4a), el material Sn(A)-SBA-15(0.07), también exhibe una reducción de intensidad en el pico correspondiente al plano (1 0 0), esto indica la presencia de poros completa o parcialmente bloqueados por nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  (Figura 6a),<sup>38</sup> además, la ausencia de las reflexiones correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) está relacionada con el decremento en el espesor de pared (Tabla I) originado por el reordenamiento en la región de corona provocado por la presencia de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ , el cual resulta en la destrucción parcial de la estructura porosa del material.<sup>13</sup> El material Sn(B)-SBA-15(0.07) también presenta menor intensidad en los picos correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0), aunque en menor medida que el material Sn(A)-SBA-15(0.07), esto puede deberse a que el estaño en el precursor A ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) primero debe presentar una etapa de oxidación ( $\text{Sn}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+4}$ ) antes de incorporarse en la estructura de la SBA-15. Además, la baja concentración de HCl en el gel en el que se sintetizó este material ( $C_{\text{HCl}} = 0.07 \text{ M}$ ) dirige a una menor rapidez de polimerización en comparación con el material Sn(A)-SBA-15(1.1), cuya estructura resultó ser hexagonal bien ordenada.<sup>13</sup>

El catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1) presenta distribución de diámetro de poro uniforme (Figura 6a) con promedio de 66 Å (Tabla I), muy similar al diámetro de poro exhibido por la SBA-15 (67 Å). Mientras que los catalizadores Sn(A)-SBA-15(0.07) y Sn(B)-SBA-15(0.07) presenta una distribución de carácter bimodal, nuevamente, se infiere que esto es provocado por la presencia de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  como se explicó anteriormente.

La concentración de sitios ácidos de Brönsted y de Lewis para los materiales Sn(A)-SBA-15(1.1), Sn(B)-SBA-15(0.07) y Sn(A)-SBA-15(0.07) se presenta en la Tabla II, donde se observa que el catalizador Sn(B)-SBA-15(0.07) es el que contiene mayor concentración de sitios ácidos tanto de Brönsted como de Lewis, lo cual corresponde con la Figura 8, donde los materiales Sn(B)-SBA-15(0.07) y Sn(A)-SBA-15(0.07), muestran bandas a 210, 220 y 250

nm, correspondientes a especies de estaño tetraédricas, hidratadas y di-hidratadas respectivamente, especies que tienen acidez de Lewis,<sup>37</sup> sin embargo, en el intervalo de 250-255 nm, también puede estar presente la especie de estaño octaédrico responsable de la formación de sitios ácidos de Brønsted.<sup>25,26,28</sup> No obstante, los sitios ácidos presentes en el material Sn(A)-SBA-15(0.07) no pueden considerarse fuertes, debido a que las bandas correspondientes a las interacciones entre la piridina y estos sitios en la Figura 10(g) desaparecen en su totalidad cuando se utilizan temperaturas de evacuación de 140° C. Por último, el material Sn(A)-SBA-15(1.1), dirige casi exclusivamente a la formación de sitios ácidos de Lewis, como se observó anteriormente en la Figura 8, aunque debido a que este material contiene muy poco estaño, la concentración de estos sitios ácidos también es muy pequeña en comparación con los otros dos materiales. El material que presenta mayor concentración de sitios ácidos totales, el Sn(B)-SBA-15(0.07) es también el que presenta mayor actividad catalítica (Figura 16).

Debido a que, como se comprobó anteriormente, la incorporación de estaño en la SBA-15 dirige principalmente a la formación de sitios ácidos de Lewis, también se exploró la incorporación de grupos sulfónicos (-PrSO<sub>3</sub>H) a los materiales con la intención de proporcionarles acidez del tipo Brønsted principalmente. Para esto, primero se sintetizó un material funcionalizado únicamente con grupos propilsulfónicos y fue denominado SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H. Nuevamente, como muestra en la Tabla I, el material que se sintetizó con una mayor concentración de HCl, el Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, fue el que sufrió la menor incorporación de estaño y a su vez, es el que sufre menor deformación en su estructura (Figura 4(b)) y en su distribución de tamaño de poro (Figura 6b), la cual sigue siendo uniforme después de que se incorporaron los grupos sulfónicos, sin embargo, junto con el material Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H, el material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H es el que exhibe la mayor relación Si/S. No obstante, la incorporación de grupos sulfónicos en el material Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H no mejoró su estructura, incluso, la empeoró, ya que este material presenta una contracción en el parámetro  $a_0$  (Tabla I).<sup>13</sup>

Por otra parte, el material Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H mejoró en cuanto a su distribución de tamaño de poro, aunque esta sigue sin poder ser llamada uniforme. En general, el área específica de los materiales funcionalizados con grupos sulfónicos fue reducida, lo cual indica que dichos grupos se localizaron tanto dentro de la estructura de la red de sílice como en su superficie, incrementando el espesor de pared y confiriendo a los materiales

con una mejor estabilidad con respecto a los materiales que no fueron funcionalizados con estos grupos, lo cual coincide con lo reportado previamente en la literatura por Jeepadiphat y col.<sup>36</sup>

Las condiciones a las que se sintetizó el material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H siguen siendo favorables para la formación de estaño en coordinación tetraédrica dentro de la estructura de la SBA-15 (Figura 8), incluso resultan más favorables que para el material Sn(A)-SBA-15(1.1) ya que en el catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H no son tan abundantes las especies hidratadas y di-hidratadas. Sin embargo, los materiales Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H y Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H siguen exhibiendo la presencia de estaño polimérico hexa-coordinado, es decir, nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Ambos tipos de sitios, tanto Brönsted como Lewis, se incrementan después de la incorporación de grupos sulfónicos para los tres materiales funcionalizados (Tabla II), además la incorporación de dichos grupos ácidos también reduce la afinidad de los materiales para la retención de agua, como se puede observar en la Figura 14.

El material con la mayor concentración de sitios ácidos totales, el Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H, presentó mejores propiedades cristalográficas y texturales, y es el que exhibe una escasa presencia de SnO<sub>2</sub>, también es el que exhibe mayor actividad catalítica en la esterificación de ácido oleico (56.5 %) a 80° C y 1 h (Figura 16), seguido del material SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H (32.3 %). A pesar de que los materiales Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H y Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H poseen una concentración de sitios ácidos totales mayor que la del SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H, tanto su pobre estructura porosa como su amplia distribución de tamaño de poro afectan la difusión de reactivos y productos en su interior, lo cual reduce su actividad catalítica.

Debido a lo anterior, se determinaron los parámetros cinéticos y termodinámicos únicamente para el material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H. Los datos experimentales obtenidos a 60° C, 80° C y 100° C se ajustaron correctamente a un modelo irreversible de segundo orden, los resultados se muestran en la Tabla III donde se observa el incremento del coeficiente de velocidad de reacción conforme aumenta la temperatura. La energía de activación, que se calculó a partir de la ecuación de Arrhenius, dio un resultado de 35.33 kJ/mol, lo que corresponde con valores previamente reportados en la literatura.<sup>9</sup> Además, el cálculo de la energía libre de Gibbs (Tabla III) a las tres temperaturas previamente

mencionadas revela que la reacción de esterificación de ácido oleico con el catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H es espontánea a partir de los 80° C, y por medio de los parámetros termodinámicos  $\Delta H = 50.63$  kJ/mol y  $\Delta S = 141.14$  kJ/(mol K) se nota que la reacción es endotérmica, de acuerdo a lo observado en los estudios cinéticos y lo previamente disponible en literatura.

En la Figura 19 se graficaron los resultados de conversión de ácido oleico a 80° C y 1 h contra la concentración de sitios ácidos de Brönsted para los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H para encontrar una correlación entre ambas variables. Los datos se ajustaron razonablemente a un modelo lineal, el cual exhibe que a mayor concentración de sitios ácidos de Brönsted, mayor es la conversión de ácido oleico en la reacción de esterificación. En la Figura 19 se presenta un esquema de las propiedades más importantes para cada material.

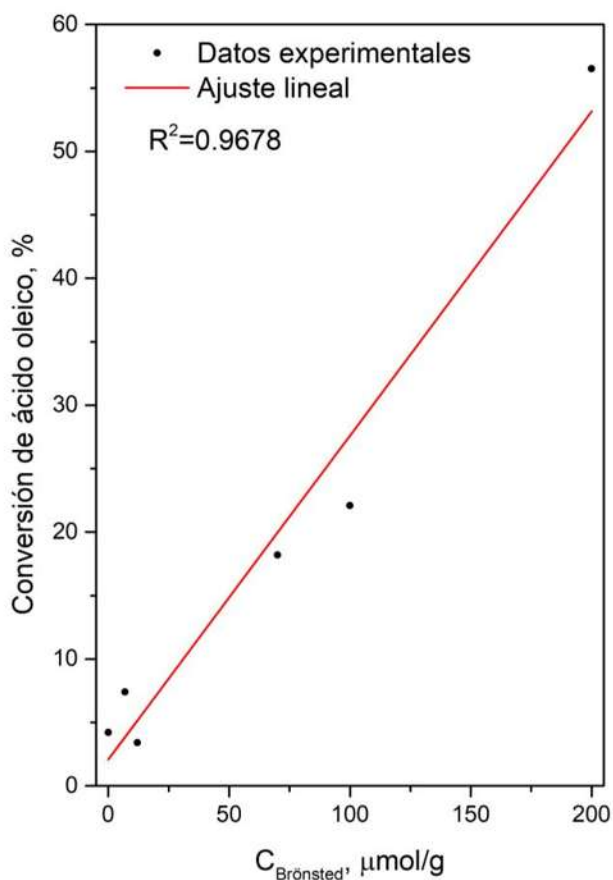


Figura 18. Correlación entre la conversión de ácido oleico y la concentración de sitios ácidos de Brönsted para los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H.



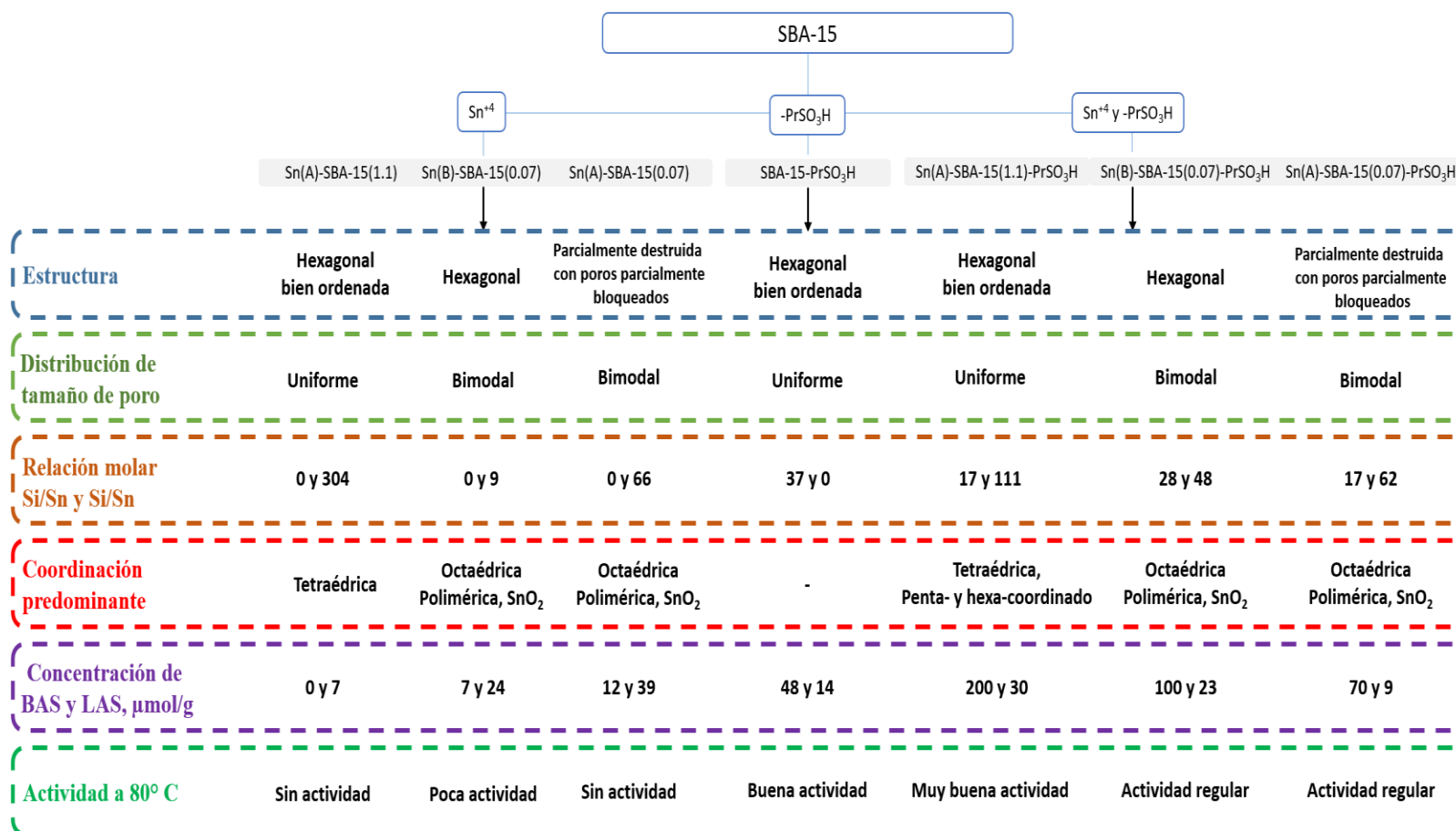


Figura 19. Esquema de las propiedades más importantes para los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H.

## V.- Conclusiones

- El método de síntesis propuesto en esta tesis, para la incorporación in-situ de estaño vía la ruta de sol-gel, permitió la incorporación de  $\text{Sn}^{4+}$  en la estructura del material SBA-15 el cual se efectúa de dos formas, i) por medio de la sustitución de iones  $\text{Sn}^{4+}$  por  $\text{Si}^{4+}$ , o bien, ii) por la generación de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  polimérico en una coordinación octaédrica adheridas en la superficie del material y en la región de corona.
- La presencia de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  es la responsable de la reducción en el ordenamiento poroso hexagonal, área superficial y tamaño de poro típicos del material SBA-15. No obstante, la incorporación preferencial de  $\text{Sn}^{4+}$  tetraédrico (penta- y hexacoordinado), especies químicas relacionadas con la presencia de sitios ácidos de Lewis, fue posible en las condiciones de síntesis del material Sn(A)-SBA-15(1.1)- $\text{PrSO}_3\text{H}$  sin reducir las propiedades cristalográficas y texturales típicas de la SBA-15.
- La incorporación de grupos  $-\text{PrSO}_3\text{H}$ , además, incrementa la concentración de sitios ácidos de Brønsted (y en menor proporción de Lewis) generando un catalizador con la capacidad de acelerar la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol. También se ven mejoradas las propiedades hidrofóbicas en comparación del material SBA-15.
- Debido a su alta concentración de sitios ácidos totales y a la preservación de las propiedades cristalográficas y texturales típicas del material SBA-15, el catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)- $\text{PrSO}_3\text{H}$  fue el que presentó la mayor actividad catalítica alcanzando casi el 60 % de conversión a  $80^\circ\text{C}$  y 60 min, alcanzando el equilibrio en 120 minutos a  $100^\circ\text{C}$ .
- El estudio cinético del catalizador Sn(A)-SBA-15(1.1)- $\text{PrSO}_3\text{H}$  mostró un ajuste razonable a un modelo cinético irreversible de segundo orden con una energía de activación de 35.33 kJ/mol, similar a resultados previamente reportados. Además, el análisis termodinámico reveló que el proceso catalítico fue espontáneo a partir de los  $80^\circ\text{C}$  y que la reacción fue endotérmica.
- Finalmente, se encontró por medio de un ajuste lineal que la actividad de los catalizadores en la reacción de esterificación de ácido oleico a  $80^\circ\text{C}$  y 1h es directamente proporcional a su concentración de sitios ácidos de Brønsted.

## VI. Recomendaciones para trabajo a futuro

- Debido a que la espectroscopía de energía dispersiva (*EDS*) es un análisis puntual y superficial se recomienda realizar experimentos de absorción atómica para estaño y análisis elemental de azufre para determinar las relaciones molares Si/Sn y Si/S respectivamente en los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H.
- Para complementar el análisis *UV-Vis-DRS* y conocer con mayor precisión el ambiente químico del estaño y el estado de oxidación de sus diferentes especies sería de utilidad realizar estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y resonancia magnética nuclear.
- Para la obtención de un modelo cinético más robusto, se recomienda realizar un balance de sitios ácidos por el método de Langmuir-Hinselwood-Hougen-Waton (LHHW), lo cual requiere un mayor número de pruebas de reacción.



## Referencias Bibliográficas

- (1) Chu, S.; Majumdar, A. Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future. *Perspective* **2012**, *488*, 294–303.
- (2) Babajide, O.; Musyoka, N.; Petrik, L.; Ameer, F. Novel Zeolite Na-X Synthesized from Fly Ash as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production. *Catal Today* **2012**, *190*, 54–60.
- (3) Xie, W.; Wang, H.; Hui, L. Silica-Supported Tin Oxides as Heterogeneous Acid Catalysts for Transesterification of Soybean Oil with Methanol. *Ind Eng Chem Res* **2012**, *51*, 225–231.
- (4) Cabrera-Munguia, D. A.; González, H.; Guitierrez-Alejandre, A.; Rico, J. L.; Huirache-Acuña, R.; Maya-Yescas, R.; E. del Río, R. Heterogeneous Acid Conversion of a Tricaprylin-Palmitic Acid Mixture over Al-SBA-15 Catalysts: Reaction Study for Biodiesel Synthesis. *Catal Today* **2016**, *282*, 195–203.
- (5) Li, W.; Xu, K.; Xu, L.; Hu, J.; Ma, F.; Guo, Y. Preparation of Highly Ordered Mesoporous AlSBA-15-SO<sub>3</sub>H Hybrid Material for the Catalytic Synthesis of Chalcone under Solvent-Free Condition. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3183–3190.
- (6) Liang, C.; Wei, M.-C.; Tseng, H.-H.; Shu, E.-C. Synthesis and Characterization of the Acidic Properties and Pore Texture of Al-SBA-15 Supports for the Canola Oil Transesterification. *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 785–794.
- (7) Sory Léon, C. I.; Song, D.; Su, F.; An, S.; Liu, H.; Gao, J.; Guo, Y.; Leng, J. Propylsulfonic Acid and Methyl Bifunctionalized Ti-SBA-15 Silica as an Efficient Heterogeneous Acid Catalyst for Esterification and Transesterification. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *204*, 218–225.
- (8) Zhang, P.; Wu, H.; Fan, M.; Sun, W.; Jiang, P.; Dong, Y. Direct and Postsynthesis of Tin-Incorporated SBA-15 Functionalized with Sulfonic Acid for Efficient Biodiesel Production. *Fuel* **2019**, *235*, 426–432.
- (9) Cabrera-Munguia, D. A.; González, H.; Tututi-Ríos, E.; Guitierrez-Alejandre, A.; Rico, J. L. Acid Properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO<sub>3</sub>H (M = Al, Ti) Materials and Their Role on Esterification of Oleic Acid. *J Mater Res* **2018**, *33*, 3634–3645.
- (10) Chung, K.-H.; Park, B.-G. Esterification of Oleic Acid in Soybean Oil on Zeolite Catalysts with Different Acidity. *J. Ind. Eng. Chem.* **2009**, *15*, 388–392.

- (11) Mbaraka, I. K.; Radu, D. R.; Lin, V. S.-Y.; Shanks, B. H. Organosulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. *J. Catal.* **2003**, *219*, 329–336.
- (12) Chen, S.-Y.; Mochizuki, T.; Abe, Y.; Toba, M.; Yoshimura, Y. Ti-Incorporated SBA-15 Mesoporous Silica as an Efficient and Robust Lewis Solid Acid Catalyst for the Production of High-Quality Biodiesel Fuels. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 344–356.
- (13) Shah, P.; Ramaswamy, A. V.; Lazar, K.; Ramaswamy, V. Direct Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Sn-SBA-15 Materials under Weak Acidic Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 210–226.
- (14) Issariyakul, T.; Dalai, A. K. Biodiesel from Vegetable Oils. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *31*, 446–471.
- (15) Bhuiya, M. M. K.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K.; Ashwath, N.; Azad, A. K. Prospects of 2nd Generation Biodiesel as a Sustainable Fuel—Part: 1 Selection of Feedstocks, Oil Extraction Techniques and Conversion Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *55*, 1109–1128.
- (16) Musa, I. A. The Effects of Alcohol to Oil Molar Ratios and the Type of Alcohol on Biodiesel Production Using Transesterification Process. *Egypt. Pet. Res. Inst.* **2016**, *25*, 21–31.
- (17) Barthet, V. J.; Gordon, V.; Daun, J. K. Evaluation of a Colorimetric Method for Measuring the Content of FFA in Marine and Vegetable Oils. *Food Chem.* **2008**, *111*, 1064–1068.
- (18) Ajala, E. O.; Aberuagba, F.; Olaniyan, A. M.; Ajala, M. A.; Sunmonu, M. O. Optimization of a Two Stage Process for Biodiesel Production from Shea Butter Using Response Surface Methodology. *Egypt. Pet. Res. Inst.* **2017**, *26*, 943–955.
- (19) Meher, L. C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S. N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248–268.
- (20) McMurry, J. Derivados de los ácidos carboxílicos: reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo. In *Química Orgánica*; CENGAGE Learning, 2008; pp 785–840.
- (21) Ziarani, G. M.; Lashgari, N.; Badiei, A. Sulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica (SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H) as Solid Acid Catalyst in Organic Reactions. *J. Mol. Catal. Chem.* **2015**, *397*, 166–191.

- (22) Gutiérrez, O. Y.; Fuentes, G. A.; Salcedo, C.; Klimova, T. SBA-15 Supports Modified by Ti and Zr Grafting for NiMo Hydrodesulfurization Catalysts. *Catal Today* **2006**, *116*, 485–497.
- (23) Lualdi, M.; Di Carlo, G.; Lögdberg, S.; Järas, S.; Boutonnet, M.; La Parola, V.; Liotta, L. F.; Ingo, G. M.; Venezia, A. M. Effect of Ti and Al Addition via Direct Synthesis to SBA-15 as Support for Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2012**, *443–444*, 76–86.
- (24) Basaldella, E. I.; Legnoverde, M. S.; Jiménez-Morales, I.; Rodríguez-Castellón, E.; Dalla Costa, B. O.; Querini, C. A. Preparation, Characterization and Catalytic Activity towards Green Reactions of Sulfonic Functionalized SBA-15. *Adsorption* **2011**, *17*, 631–641.
- (25) Yang, G.; Xiuwen, H. Lewis and Brønsted Acidic Sites in M<sup>4+</sup>-Doped Zeolites (M = Ti, Zr, Ge, Sn, Pb) as Well as Interactions with Probe Molecules: A DFT Study. *J. Mol. Catal. Chem.* **2012**, *363–364*, 371–379.
- (26) Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Hwang, S.-J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; et al. Metalloenzyme-like Catalyzed Isomerizations of Sugars by Lewis Acid Zeolites. *PNAS* **2012**, *109*, 9727–9732.
- (27) Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Renz, M.; Valencia, S. Determination of the Catalytically Active Oxidation Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites, and Their Optimisation by the Combination of Theoretical and Experimental Studies. *J Catal* **2005**, *234*, 111–118.
- (28) Wang, L.; Zhang, J.; Wang, X.; Zhang, B.; Ji, W.; Meng, X.; Li, J.; Su, D. S.; Bao, X.; Xiao, F.-S. Creation of Brønsted Acid Sites on Sn-Based Solid Catalysts for the Conversion of Biomass. *J Mater Chem A* **2** (2014), 3725–3729.
- (29) Cabrera-Munguia, D. A.; Tututi-Ríos, E.; Guitiérrez-Alejandre, A.; Rico, J. L.; González, H. Reaction Study for the Esterification of Oleic Acid over M-SBA-15- SO<sub>3</sub>H (M=Al, Ti) Catalysts. *Energy Procedia* **2017**, *142*, 590–596.
- (30) Chen, S.-Y.; Yokoi, T.; Tang, C.-Y.; Jang, L.-Y.; Tatsumi, T.; Chan, J. C. C.; Cheng, S. Sulfonic Acid-Functionalized Platelet SBA-15 Materials as Efficient Catalyst for Biodiesel Synthesis. *Green Chem* **2011**, *13*, 2920–2930.
- (31) Manayil, J. C.; dos Santos, V. C.; Jentoft, F. C.; Mesa, M. G.; Lee, A. F.; Wilson, K. Octyl Co-Grafted PrSO<sub>3</sub>H/SBA-15: Tunable Hydrophobic Solid Acid Catalysts for Acetic Acid Esterification. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2231–2238.

- (32) Impéror-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 11925–11933.
- (33) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem Rev* **1990**, *90*, 33–72.
- (34) AlOthman, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **2012**, *5*, 2874–2902.
- (35) Chen, Y.; Huang, Y.; Jinghai, X.; Xiuwen, H.; Xinhe, B. Direct Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Titanium-Substituted SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *273*, 185–191.
- (36) Jeenpadiphat, S.; Björk, E. M.; Odén, M.; Tungasmita, D. N. Propylsulfonic Acid Functionalized Mesoporous Silica Catalysts for Esterification of Fatty Acids. *J. Mol. Catal. Chem.* **2015**, *410*, 253–259.
- (37) Lorenti, J. P.; Scolari, E.; Albuquerque, E. M.; Fraga, M. A.; Gallo, J. M. R. Tailoring Sn-SBA-15 Properties for Catalytic Isomerization of Glucose. *Appl. Catal. Gen.* **2019**, *581*, 37–42.
- (38) Calzada, L. A.; Castellanos, R.; García, L. A.; Klimova, T. E. TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO Catalysts Supported on Mesoporous SBA-15 versus Unsupported Nanopowders in Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *285*, 247–258.
- (39) Zheng, Y.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. One-Pot Synthesis of Mesostructured AISBA-15-SO<sub>3</sub>H Effective Catalysts for the Esterification of Salicylic Acid with Dimethyl Carbonate. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *92*, 195–200.
- (40) Bermejo-Deval, R.; Gounder, R.; Davis, M. E. Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal* **2012**, *2*, 2705–2713.
- (41) Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V. Oxidation of Ethylbenzene over Ti-, V- and Sn-Containing Silicalites with MFI Structure. *Appl. Catal. Gen.* **1996**, *143*, 75–85.
- (42) Citak, A.; Erdem, B.; Erdem, S.; Öksüzoglu, R. M. Synthesis, Characterization and Catalytic Behavior of Functionalized Mesoporous SBA-15 with Various Organosilanes. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369*, 160–163.
- (43) Dalla Costa, B. O.; Legnoverde, M. S.; Lago, C.; Decolatti, H. P.; Querini, C. A. Sulfonic Functionalized SBA-15 Catalysts in the Gas Phase Glycerol Dehydration. Thermal Stability and Catalyst Deactivation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *230*, 66–75.



- 
- (44) Lourenco, J. P.; Macedo, M. I.; Fernandes, A. Sulfonic-Functionalized SBA-15 as an Active Catalyst for the Gas-Phase Dehydration of Glycerol. *Catal. Commun.* **2012**, *19*, 105–109.
- (45) Emeis, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.* **1993**, *141*, 347–354.
- (46) Parry, E. P. An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity. *J. Catal.* **1963**, *2*, 371–379.
- (47) Morrow, B. A.; Cody, I. A. Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces. 5. Lewis Acid Sites on Dehydroxylated Silica. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1995–1998.
- (48) Rahmat, M.; Sadon, N.; Yusof, A. Thermogravimetric Analysis (TGA) Profile at Different Calcination Conditions for Synthesis of PTES-SBA-15. *Am J Appl Sci* **2017**, *14*, 938.
- (49) Pires, J.; Pinto, M.; Estella, J.; Echeverría, J. C. Characterization of the Hydrophobicity of Mesoporous Silicas and Clays with Silica Pillars by Water Adsorption and DRIFT. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 206–213.



Apéndice A: Espectros obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva de los materiales Sn(x)-SBA-15(n) y Sn(x)-SBA-15(n)-PrSO<sub>3</sub>H

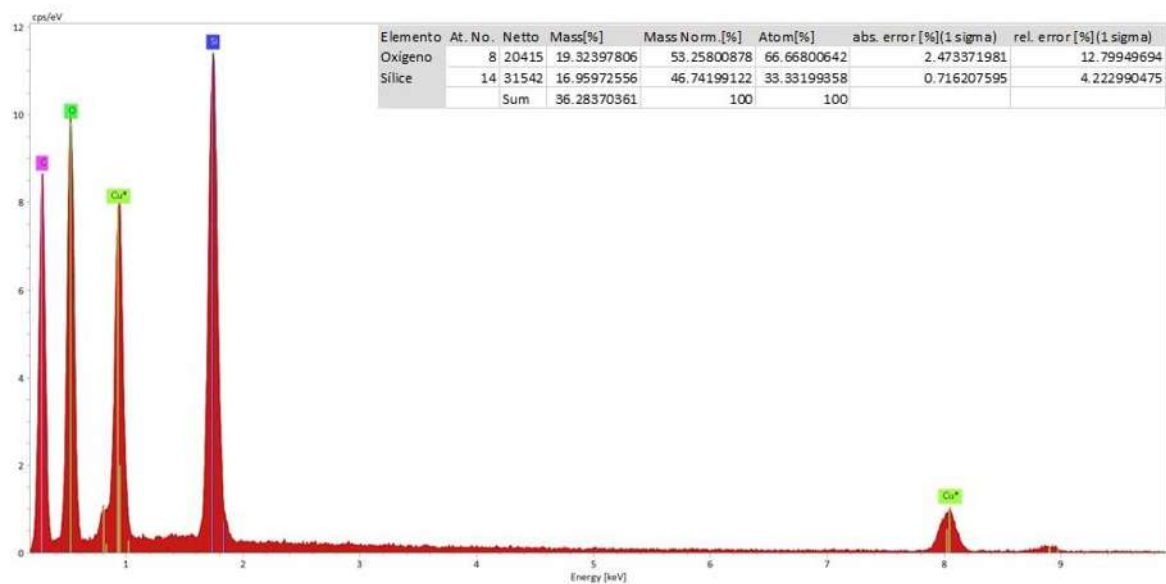


Figura A. 1. EDS del material SBA-15.

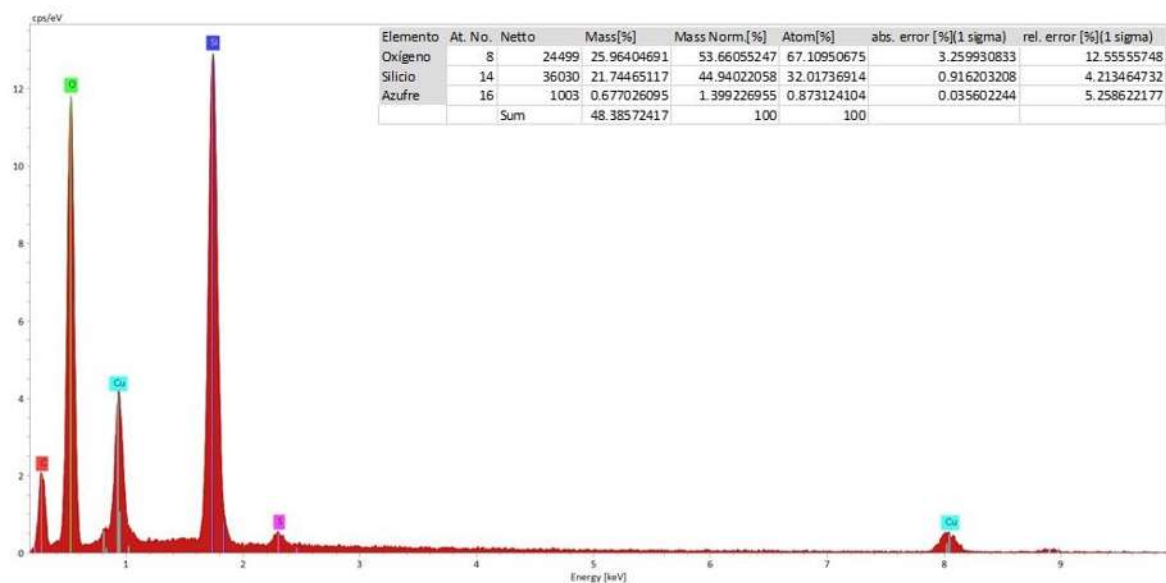


Figura A. 2. EDS del material SBA-15-PrSO<sub>3</sub>H.

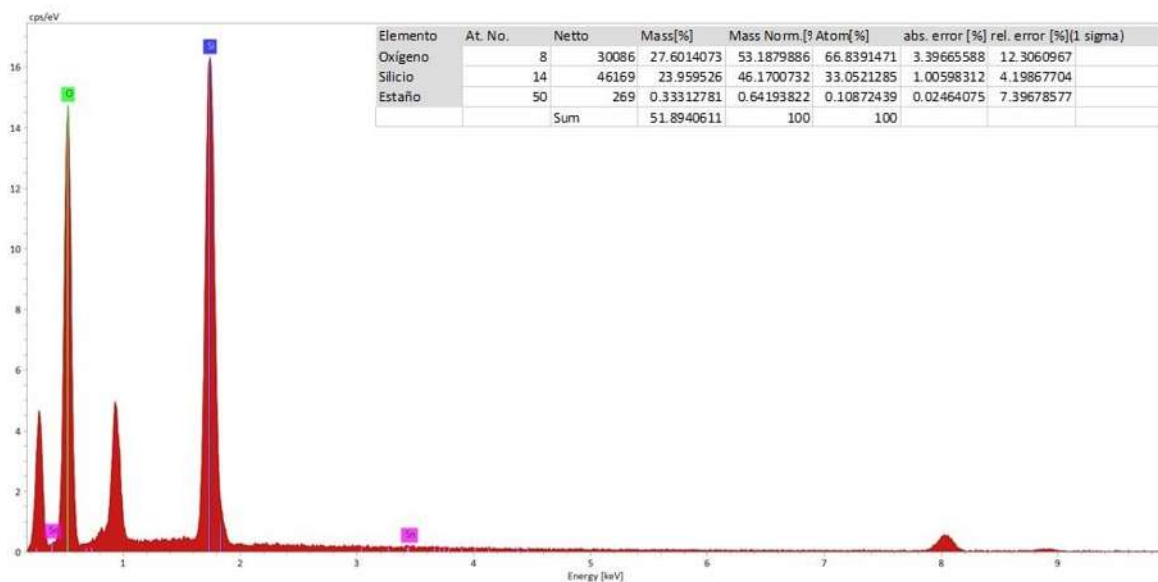


Figura A. 3. EDS del material Sn(A)-SBA-15(1.1).

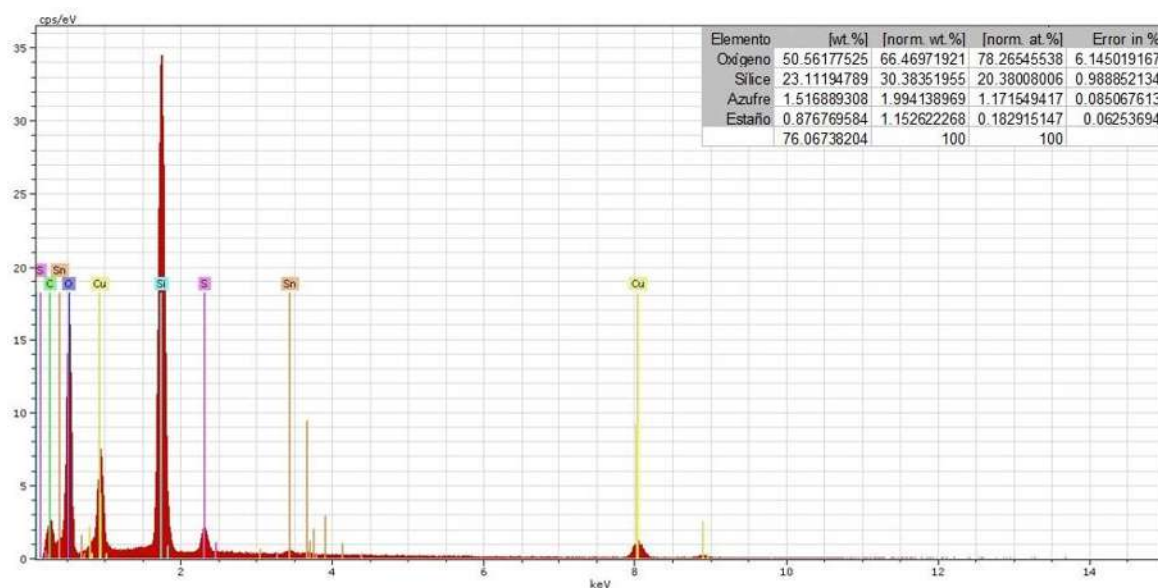


Figura A. 4. EDS del material Sn(A)-SBA-15(1.1)-PrSO<sub>3</sub>H.

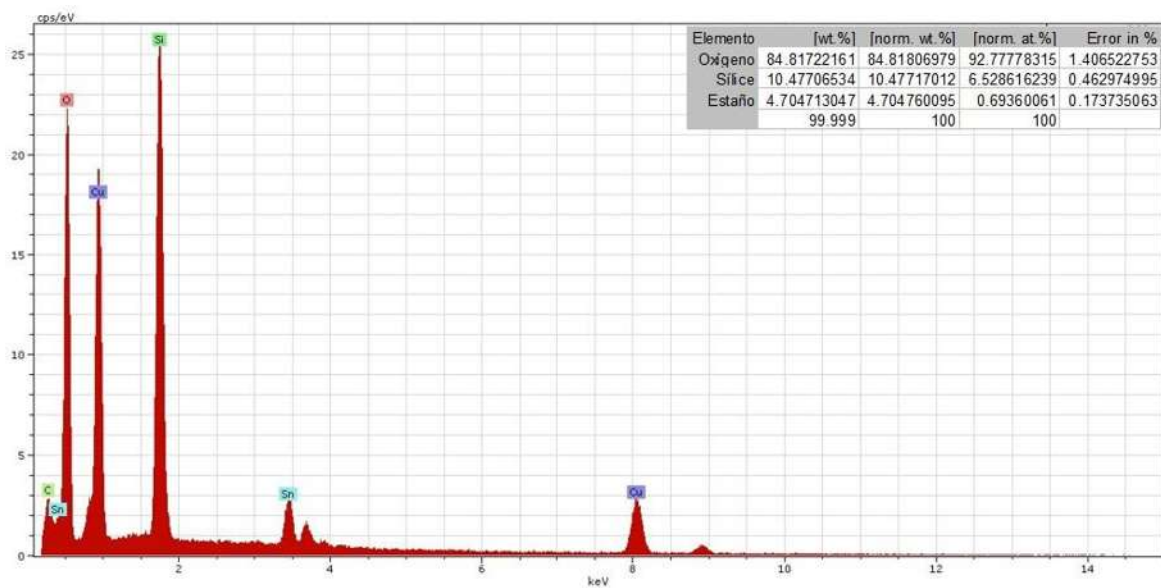


Figura A. 5. EDS del material Sn(B)-SBA-15(0.07).

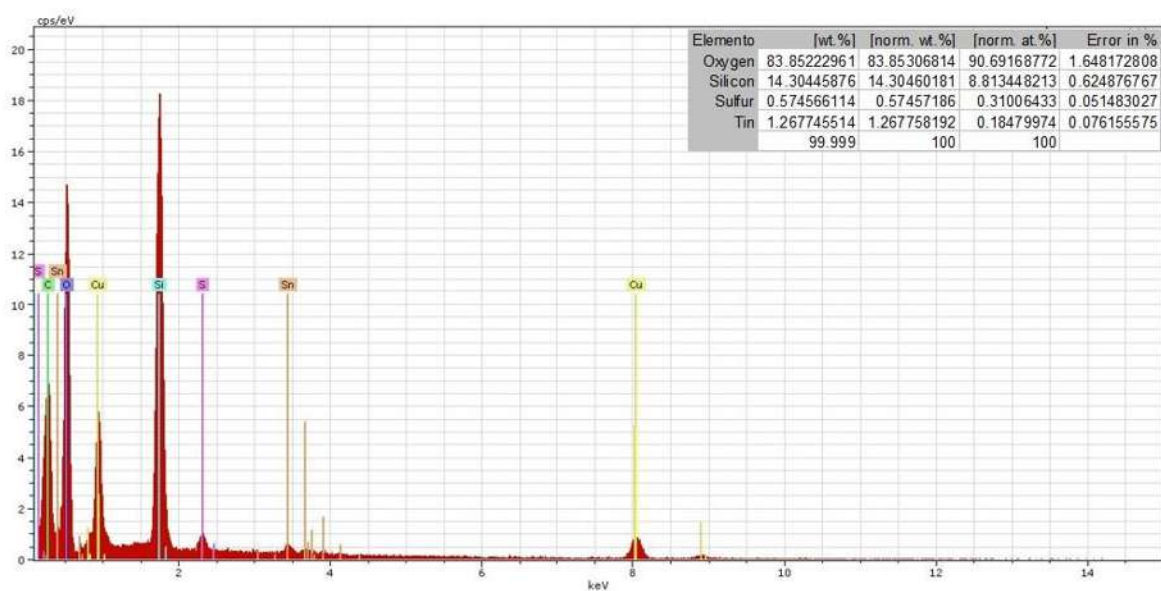


Figura A. 6. EDS del material Sn(B)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H.

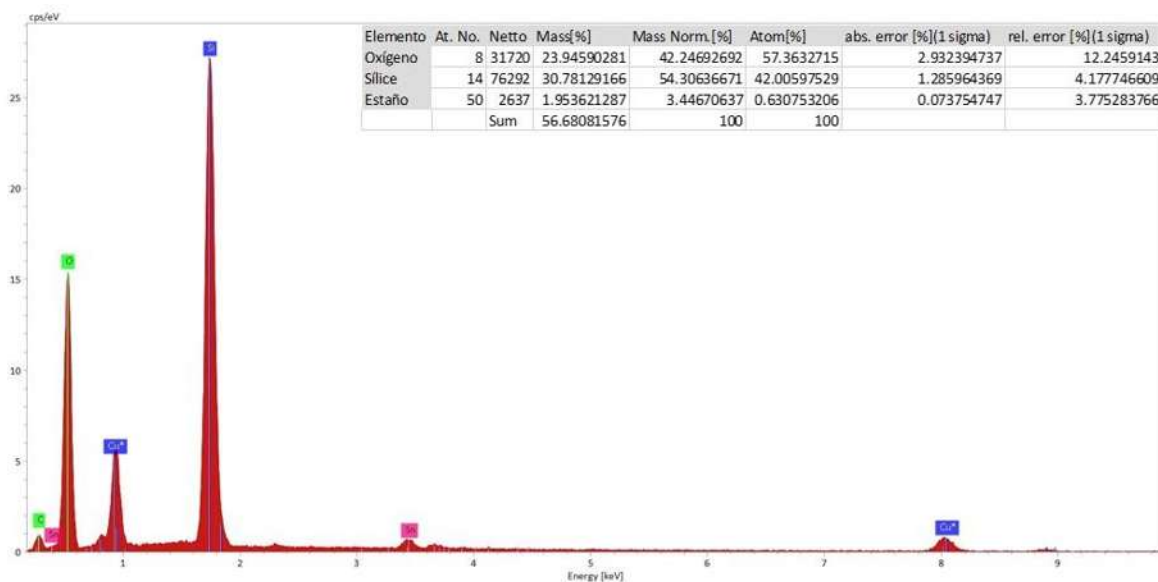


Figura A. 7. EDS del material Sn(A)-SBA-15(0.07).

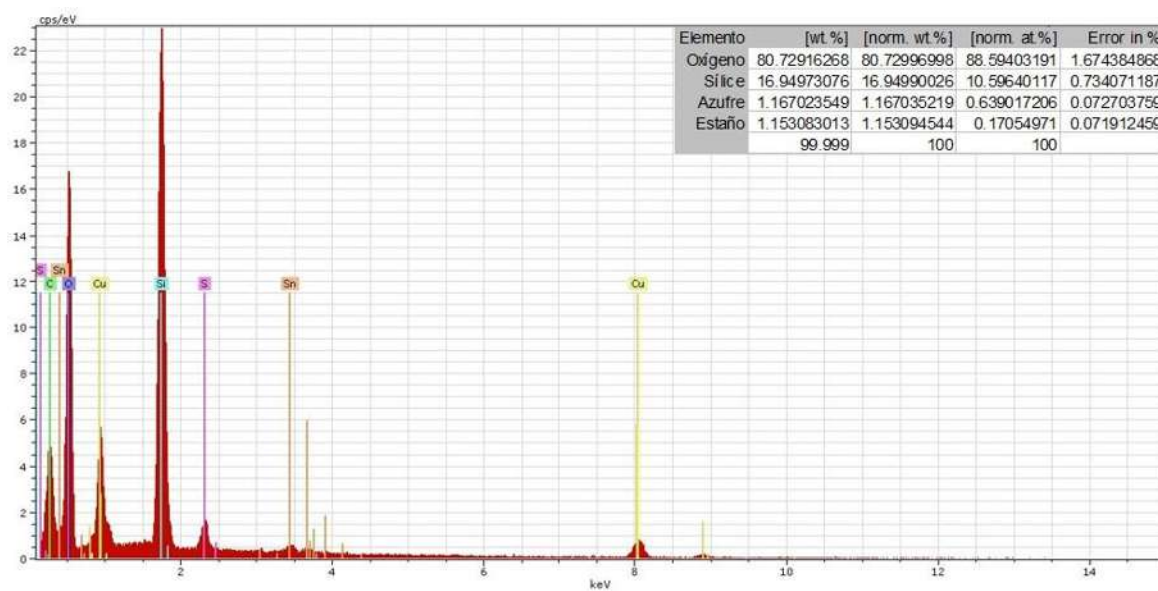


Figura A. 8. EDS del material Sn(A)-SBA-15(0.07)-PrSO<sub>3</sub>H.

## Apéndice B Factores de correlación y ajuste lineal para el cálculo de propiedades termodinámicas y cinéticas

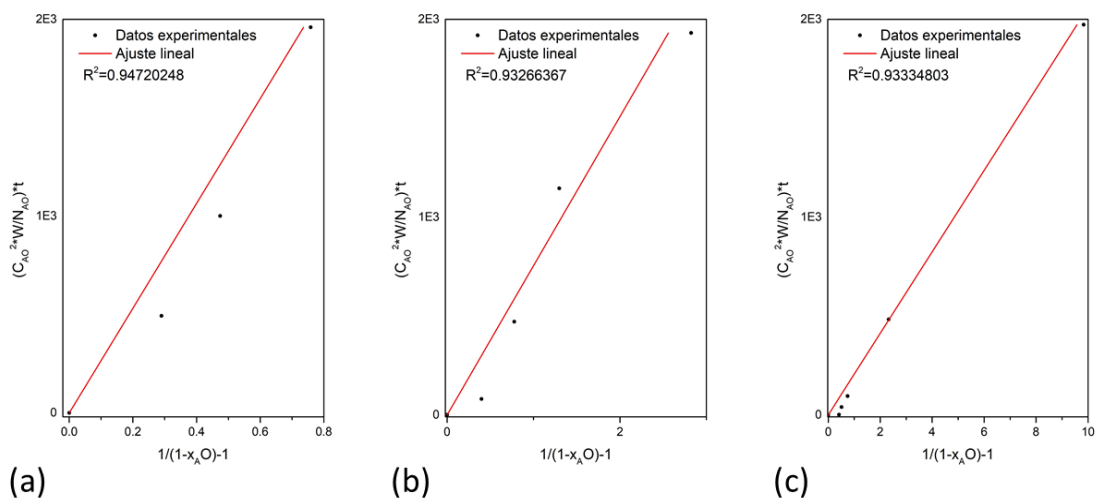


Figura B. 1. Ajuste lineal del modelo cinético a (a) 60° C, (b) 80° C y (c) 100° C.

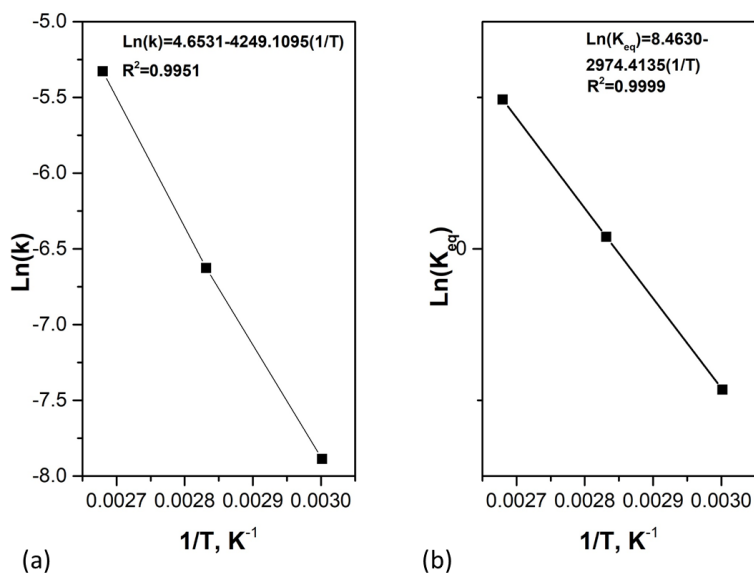


Figura B. 2. Ajuste lineal para el cálculo de (a) parámetros cinéticos y (b) parámetros termodinámicos.