



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Diseño de catalizadores ácidos bifuncionales Brønsted-Lewis del tipo
M-KIT-6-PrSO₃H (M=Sn o Ti) para el procesamiento de compuestos
derivados de la biomasa**

Tesis presentada por:

M. en C. ROSALÍA CORTÉS CERÓN

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

DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor: **Dr. Horacio González Rodríguez**

Co-asesora: **Dra. Aída Gutiérrez Alejandre**

Morelia, Mich.

Febrero 2026

CONTENIDO

Resumen	4
Abstract.....	6
Índice de figuras.....	8
Índice de tablas.....	12
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Generalidades.....	13
1.2. Justificación del estudio	16
1.3. Planteamiento del problema.....	17
1.4. Hipótesis	18
1.5. Objetivos	18
1.5.1. Objetivo general.....	18
1.5.2. Objetivos particulares	18
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	20
2.1. Importancia de la biomasa lignocelulósica	20
2.1.1. Composición y fraccionamiento	21
2.1.2. Químicos de plataforma de interés industrial.....	22
2.2. Conversión química de carbohidratos C6 y C5.....	23
2.2.1. Rutas de obtención de HMF.....	24
2.2.2. Obtención de levulinato de etilo	25
2.3. Acidez de Lewis y Brønsted en la conversión de Biomasa	26
2.4. Materiales mesoporosos ordenados	29
2.4.1. Materiales mesoporosos tipo KIT-6.....	32
2.4.2. Incorporación de metales tetravalentes (Sn, Ti).....	33
2.4.3. Funcionalización con grupos -PrSO ₃ H	34
2.5. Estado del arte.....	35
2.5.1. Estudios previos de deshidratación de fructosa	35
2.5.2. Estudios previos de la etanolisis de alcohol furfurílico	36
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1. Reactivos y materiales utilizados	39
3.2. Síntesis de los catalizadores.....	39
3.2.1. Síntesis de Sn-KIT-6 (relaciones molares de Si/Sn = 80, 60 y 40).....	39

3.2.2. Síntesis de Ti-KIT-6 (relaciones molares de Si/Ti = 60 y 40)	40
3.2.3. Síntesis de KIT-6-PrSO ₃ H (relaciones molares de Si/S = 40 y 20)	40
3.2.4. Síntesis de Ti-KIT-6-PrSO ₃ H (Si/Ti = 60 y Si/S = 20).....	41
3.3. Técnicas de caracterización	41
3.3.1. Difracción de Rayos X de ángulo bajo (LAXRD).....	41
3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	42
3.3.3. Fisisorción de N ₂	42
3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
3.3.5. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	42
3.3.6. Espectroscopia de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES).....	43
3.3.7. Análisis Elemental de azufre por Combustión.....	43
3.3.8. Adsorción de pivalonitrilo y piridina analizada por espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	43
3.3.9. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	44
3.3.10. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	44
3.4. Evaluación catalítica	45
3.4.1. Reacción de deshidratación de fructosa hacia HMF	45
3.4.2. Reacción de etanolisis de alcohol furfurílico	46
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1. Conversión de fructosa sobre catalizadores ácidos Sn-KIT-6 con diferente relación molar Si/Sn..	49
4.1.1. Resultados y discusión de la caracterización de catalizadores Sn-KIT-6 (x)	50
4.1.1.1. Difracción de rayos X de ángulo bajo (LAXRD)	50
4.1.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	51
4.1.1.3. Fisisorción de N ₂	54
4.1.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
4.1.1.5. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	57
4.1.1.6. Espectroscopia de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES)	59
4.1.1.7. Adsorción de pivalonitrilo y su análisis por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier.....	59
4.1.1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	63
4.1.1.9. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).....	65
4.1.2. Actividad catalítica de catalizadores Sn-KIT-6 (x).....	66
4.1.3. Estudio de reusabilidad	73
4.2. Conversión de alcohol furfurílico sobre catalizadores bifuncionales Brønsted-Lewis Ti-KIT-6-PrSO ₃ H.....	75

4.2.1. Resultados y discusión de la caracterización de catalizadores Ti-KIT-6-PrSO ₃ H.....	75
4.2.1.1. Difracción de rayos X de ángulo bajo LAXRD	76
4.2.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	78
4.2.1.3. Fisisorción de N ₂	79
4.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	81
4.2.1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	81
4.2.1.6. Espectroscopía de emisión atómica de plasma por microondas MP-AES.....	84
4.2.1.7. Adsorción de piridina analizada por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier....	84
4.2.1.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	86
4.2.2. Comparación catalítica de catalizadores KIT-6-PrSO ₃ H y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H	89
4.2.2.1. Identificación y análisis de productos resultantes de la conversión de FA	90
4.2.2.2. Principales vías de reacción durante la conversión de FA sobre el catalizador Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20)	92
4.2.2.3. Estudio cinético sobre la conversión selectiva de FA a EL	94
4.2.3. Estudio de reusabilidad del catalizador Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20)	97
4.3. Discusión general de resultados	98
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	100
REFERENCIAS	102
APÉNDICE	116
Apéndice A.1 Comparación de materiales Sn-KIT-6(x) y Ti-KIT-6(x) en la reacción de deshidratación de fructosa.....	116
Apéndice A.2 Deconvolución de bandas correspondientes a grupos hidroxilo	117
Apéndice A.3 Constantes de equilibrio.....	120
Apéndice B.1 Ensayos preliminares del efecto de la variación de la cantidad de metal (Ti y S) en la estructura del KIT-6 y la reacción de etanólisis del alcohol furfurílico.....	121
Apéndice B.2 Región O1s de la KIT-6	124
Apéndice B.3 Concentración de los productos de reacción en la reacción de etanólisis de FA	126

Resumen

Diseño de catalizadores ácidos bifuncionales Brønsted-Lewis del tipo M-KIT-6-PrSO₃H (M=Sn o Ti) para el procesamiento de compuestos derivados de la biomasa

Rosalía Cortés Cerón, diciembre 2025
Director: Dr. Horacio González Rodríguez
Co-asesor: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

El procesamiento de la biomasa lignocelulósica mediante catálisis heterogénea constituye una estrategia clave para el desarrollo de rutas sostenibles orientadas a la obtención de productos químicos de alto valor agregado. De particular interés resulta el diseño de catalizadores sólidos con propiedades ácidas balanceadas, capaces de promover, de forma selectiva, reacciones en cascada de diversos productos de la biomasa, dando como resultado productos valiosos, útiles como intermediarios en la industria farmacéutica, de polímeros, alimenticia o bien como combustibles o aditivos de combustibles, entre otras aplicaciones. Sin embargo, este enfoque enfrenta diversos retos, como la dificultad para lograr un balance adecuado en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, en particular de sus propiedades ácidas (tipo de sitios, concentración, y fuerza de los sitios ácidos) y además de poder establecer la relación que guardan estas propiedades con su comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad del catalizador) durante la conversión de productos de la biomasa. En este contexto, el presente proyecto de tesis se centra en el diseño de catalizadores bifuncionales ácidos, constituidos por una matriz de sílice mesoporosa con estructura cúbica del tipo KIT-6 y modificados con Ti, Sn y/o -PrSO₃H, con el propósito de modular de manera controlada su acidez (Lewis y Brønsted), una característica determinante en la conversión selectiva de compuestos derivados de la biomasa. Los materiales sintetizados fueron evaluados en rutas catalíticas de relevancia estratégica para la valorización de carbohidratos C6 y C5: la deshidratación de fructosa para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF), y la etanolisis de alcohol furfurílico (FA) para la producción de levulinato de etilo (EL). Para la reacción de deshidratación de fructosa, se sintetizaron y evaluaron los materiales Sn-KIT-6 (x) y Ti-KIT-6 (x) ya que mostraron propiedades ácidas bifuncionales, con predominancia de la acidez de tipo Lewis sobre la de Brønsted. Sin embargo, las pruebas preliminares de reacción mostraron que los materiales con Sn presentan una actividad catalítica superior en dicha reacción. Los catalizadores Sn-KIT-6(x) conservaron la estructura cúbica *1a3d*

característica del KIT-6 al incrementar la relación molar de Sn hasta Si/Sn=40, obteniéndose áreas específicas entre 715 y 746 m²/g, diámetros de poro de hasta 7.8 nm y volúmenes de poro cercanos a 1.4 cm³/g. A mayores contenidos de Sn, en particular con Sn-KIT-6(60) y Sn-KIT-6(40), se observó la formación de nanopartículas de SnO₂. Sin embargo, en todas las muestras se observó una formación preferencial de especies tetraédricas de estaño, asociada a los sitios ácidos de Lewis. El incremento del contenido de Sn impactó principalmente en las propiedades ácidas y, en consecuencia, en su actividad catalítica en la conversión de fructosa, destacándose el material Sn-KIT-6 (40) por la mayor producción de HMF. El modelo cinético propuesto describió adecuadamente la conversión y selectividad de la fructosa bajo las condiciones experimentales evaluadas. La conversión de alcohol furfurílico generalmente se lleva a cabo con catalizadores con acidez predominante de tipo Brønsted, sin embargo, se ha reportado que catalizadores bifuncionales con ambos tipos de acidez (Brønsted y Lewis) tienen un desempeño sobresaliente en este tipo de reacciones. Por lo tanto, en esta tesis se propuso estudiar el desempeño de catalizadores del tipo Ti-KIT-6-PrSO₃H en esta reacción. La funcionalización de los materiales Ti-KIT-6 con grupos propilsulfónicos se planteó como una estrategia viable para dotarlos de acidez bifuncional Lewis-Brønsted. La caracterización estructural permitió verificar la conservación de la estructura cúbica *Ia3d* típica del KIT-6. Las propiedades texturales evidenciaron cambios en el área específica, el volumen y el diámetro de poro, atribuibles a la funcionalización de las paredes del material, sin comprometer críticamente la accesibilidad de los poros. Las técnicas espectroscópicas evidenciaron la coexistencia de sitios ácidos de Lewis asociados a las especies Ti⁴⁺ en coordinación tetraédrica y sitios ácidos de Brønsted fuertes derivados de los grupos -SO₃H, lo que confirma la formación de un sistema bifuncional. Los resultados catalíticos sugieren un efecto sinérgico entre la acidez de Lewis y de Brønsted, logrando conversiones totales de FA y selectividades de hasta 96 % hacia EL, lo cual puede asociarse a la estabilización y transformación eficientes de intermediarios clave como la β-angélica lactona y el 2,3-pentadienoato de etilo. También se propuso un modelo de ley de potencia para el análisis cinético, que describe adecuadamente la evolución de los reactivos y productos, lo que confirma su uso potencial como herramienta fiable para describir y controlar la etanolisis de FA.

Palabras clave: Biomasa, materiales mesoporosos, sol-gel, 5-hidroximetilfurfural, alcohol furfurílico

Abstract

Design of bifunctional Brønsted-Lewis acid catalyst of the M-KIT-6-PrSO₃H type (M=Sn o Ti) for the processing of biomass-derived compounds

Rosalía Cortés Cerón, diciembre 2025

Director: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-asesor: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

The processing of lignocellulosic biomass using heterogeneous catalysis is a key strategy for the development of sustainable routes aimed at obtaining high value-added chemical products. Of particular interest is the design of solid catalysts with balanced acidic properties, capable of selectively promoting cascade reactions of various biomass products, resulting in valuable products that are useful as intermediates in the pharmaceutical, polymer, and food industries, or as fuels or fuel additives, among other applications. However, this approach faces several challenges, such as the difficulty of achieving an adequate balance in the physicochemical properties of catalysts, particularly their acidic properties (type of sites, concentration, and strength of acidic sites), as well as establishing the relationship between these properties and their catalytic behavior (activity, selectivity, and stability of the catalyst) during the conversion of biomass products. In this context, this thesis project focuses on the design of bifunctional acid catalysts, consisting of a mesoporous silica matrix with a cubic structure of the KIT-6 type and modified with Ti, Sn, and/or -PrSO₃H, with the aim of modulating their acidity (Lewis and Brønsted) in a controlled manner, a determining factor in the selective conversion of biomass-derived compounds. The synthesized materials were evaluated in catalytic routes of strategic relevance for the valorization of C6 and C5 carbohydrates: the dehydration of fructose to obtain 5-hydroxymethylfurfural (HMF), and the ethanolysis of furfuryl alcohol (FA) for the production of ethyl levulinate (EL).

For the fructose dehydration reaction, Sn-KIT-6(x) and Ti-KIT-6(x) materials were synthesized and evaluated as they exhibited bifunctional acidic properties, with Lewis acidity predominating over Brønsted acidity. However, preliminary reaction tests showed that Sn-containing materials exhibit superior catalytic activity in this reaction. The Sn-KIT-6(x) catalysts retained the characteristic cubic Ia3d structure of KIT-6 when the molar ratio of Sn to Si was increased to Si/Sn=40, yielding specific areas between 715 and 746 m²/g, pore diameters of up to 7.8 nm, and pore volumes close to 1.4 cm³/g. At higher Sn contents, particularly with Sn-KIT-6(60) and Sn-

KIT-6(40), the formation of SnO₂ nanoparticles was observed. However, in all samples, a preferential formation of tetrahedral tin species associated with Lewis acid sites was observed. The increase in Sn content mainly impacted the acidic properties and, consequently, its catalytic activity in the conversion of fructose, with the Sn-KIT-6 (40) material standing out for its higher HMF production. The proposed kinetic model adequately described the conversion and selectivity of fructose under the experimental conditions evaluated.

The conversion of furfuryl alcohol is generally carried out with catalysts with predominant Brønsted acidity; however, it has been reported that bifunctional catalysts with both types of acidity (Brønsted and Lewis) perform exceptionally well in this type of reaction. Therefore, this thesis proposed studying the performance of Ti-KIT-6-PrSO₃H catalysts in this reaction. The functionalization of Ti-KIT-6 materials with propylsulfonic groups was proposed as a viable strategy to endow them with bifunctional Lewis-Brønsted acidity. Structural characterization verified the preservation of the typical *Ia3d* cubic structure of KIT-6. Textural properties showed changes in specific area, volume, and pore diameter attributable to the functionalization of the material walls, without critically compromising pore accessibility. Spectroscopic techniques revealed the coexistence of Lewis acid sites associated with Ti⁴⁺ species in tetrahedral coordination and strong Brønsted acid sites derived from –SO₃H groups, confirming the formation of a bifunctional system. The catalytic results suggest a synergistic effect between Lewis and Brønsted acidity, achieving total FA conversions and selectivities of up to 96% toward EL, which may be associated with the efficient stabilization and transformation of key intermediates such as β-angelic lactone and ethyl 2,3-pentadienoate. A power law model was also proposed for kinetic analysis, which adequately describes the evolution of reactants and products, confirming its potential use as a reliable tool for describing and controlling FA ethanolysis.

Keywords: biomass, mesoporous materials, sol-gel, 5-hydroxymethylfurfural, furfuryl alcohol

Índice de figuras

Figura 1.1	Rutas de conversión de fracciones lignocelulósicas hacia moléculas de plataforma: Formación de HMF y levulinatos como intermediarios clave.	14
Figura 2.1	Estructura y componentes principales de la biomasa lignocelulósica.	22
Figura 2.2	Productos de plataforma derivados de la celulosa y hemicelulosa.	23
Figura 2.3	Rutas de reacción para la deshidratación de glucosa/fructosa catalizada por ácidos sólidos.	25
Figura 2.4	Ruta catalítica para la obtención de levulinato de etilo y ácido levulínico a partir de alcohol furfurílico.	26
Figura 2.5	Configuraciones de centros metálicos ácidos de Lewis.	27
Figura 2.6	Modelo esquemático para la formación del material mesoporoso a partir de kanemita.	30
Figura 2.7	Ruta de síntesis del SBA-15.	31
Figura 2.8	Diagrama de fases de las estructuras mesofásicas en relación con el precursor de Si (TEOS) y Butanol (BuOH).	33
Figura 2.9	Grupos de ácido sulfónico utilizados para la funcionalización de materiales mesoporosos de (órgano)sílice.	35
Figura 4.1	Catalizadores sintetizados y su elección para las reacciones de deshidratación de fructosa y etanólisis de alcohol furfurílico.	49
Figura 4.2	Patrones de difracción LAXRD de catalizadores Sn-KIT-6(x) con diferentes relaciones molares Si/Sn.	51
Figura 4.3	Micrografías HRTEM de los catalizadores: a) KIT-6, b) Sn-KIT-6 (80), c) Sn-KIT-6 (60) y d) Sn-KIT-6 (40).	53
Figura 4.4	Imágenes STEM de contraste Z de los catalizadores: a) Sn-KIT-6 (80) y b) Sn-KIT-6 (40).	54
Figura 4.5	a) Isotermas de fisisorción de nitrógeno y b) distribución del tamaño de poro de muestras de Sn-KIT-6(x).	55
Figura 4.6	Micrografías SEM de a) KIT-6, b) Sn-KIT-6 (80), c) Sn-KIT-6 (60) y d) Sn-KIT-6 (40).	56

Figura 4.7	Deconvolución de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores Sn-KIT-6(x).	58
Figura 4.8	Espectros FT-IR de muestras de Sn-KIT-6 (x) activadas a 450 °C y en contacto con vapor de PN.	60
Figura 4.9	Espectros FT-IR resta de los catalizadores en la región de estiramiento OH/CN después del contacto con vapor de pivalonitrilo (en PN) y de la desgasificación a temperatura ambiente (PN ev. a temperatura ambiente).	61
Figura 4.10	Espectros FT-IR resta para la región de vibración de estiramiento de $C\equiv N$, tras la desgasificación a temperatura ambiente. También se presentan las curvas deconvolucionadas de los espectros.	62
Figura 4.11	Espectros XPS de Sn 3d y O 1s de los catalizadores Sn-KIT-6(x).	65
Figura 4.12	Espectros de RMN de ^{29}Si de las muestras KIT-6 y Sn-KIT-6 (40).	66
Figura 4.13	Distribución de productos durante la conversión de fructosa sobre catalizadores Sn-KIT-6(x). Condiciones de reacción: 1.5 g de fructosa, 50 mg de catalizador y 180 °C.	68
Figura 4.14	Rutas de reacción propuestas para la conversión de fructosa en catalizadores Sn-KIT-6(x).	69
Figura 4.15	Gráfico de paridad entre las concentraciones experimentales y calculadas de HMF.	72
Figura 4.16	Rendimiento de HMF y ácido fórmico en función de la conversión de fructosa, calculado con el modelo en un reactor discontinuo ideal para el sistema agua-MIBK.	73
Figura 4.17	Reusabilidad del catalizador Sn-KIT-6 (40). Condiciones de reacción: tiempo de reacción: 0.5 h y temperatura de reacción: 180 °C.	74
Figura 4.18	Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales investigados en este estudio.	77
Figura 4.19	Imágenes TEM de alta resolución de materiales KIT-6, Ti-KIT-6(60), KIT-6- $PrSO_3H(20)$ y Ti-KIT-6- $PrSO_3H(60,20)$.	79
Figura 4.20	(a) Isotermas de adsorción/desorción de N_2 , y (b) distribución del tamaño de poro de las muestras.	80
Figura 4.21	Imágenes SEM que muestran las diferencias en la morfología y el mapeo EDS de los materiales sintetizados.	81

Figura 4.22	(a) Espectros UV-Vis-DRS normalizados de todas las muestras y (b) deconvoluciones de los materiales Ti-KIT-6 (60) y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20).	83
Figura 4.23	Espectros FT-IR de piridina adsorbida en catalizadores: a) KIT-6, b) Ti-KIT-6(60), c) KIT-6-PrSO ₃ H(20) y d) Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20) desgasificados a temperatura ambiente y a 110 °C.	85
Figura 4.24	Espectros XPS de O 1s, Ti 2p y S 2p de los catalizadores Ti-KIT-6(60) y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20).	88
Figura 4.25	Conversión de FA (X_{FA}) y selectividad de EL (S_{EL}) en KIT-6-PrSO ₃ H (20) y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H (60,20). Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C.	89
Figura 4.26	Cromatograma de gases típico para la conversión de FA. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C y tiempo de reacción: 3 h.	92
Figura 4.27	Esquema simplificado de posibles vías de reacción para la síntesis de levulinato de etilo a partir de alcohol furfurílico sobre catalizadores de Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20).	93
Figura 4.28	Conversión de FA sobre catalizadores KIT-6-PrSO ₃ H(20) y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20). Distribución de productos a diferentes temperaturas, perfiles de concentración experimentales (puntos) y calculados (líneas).	96
Figura 4.29	Energías de activación aparentes (E_a) para las constantes cinéticas k_1 - k_5 , calculadas a partir de gráficos de Arrhenius en el rango 343-383 K.	97
Figura 4.30	Reciclabilidad del catalizador Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20). Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C, tiempo: 7 h.	98
Figura A.1	Conversión de fructosa y selectividad de HMF sobre catalizadores con diferentes contenidos de Sn y Ti	116
Figura A.2	Segundas derivadas de los espectros de muestras activadas a 450 °C.	117
Figura A.3	Deconvolución de bandas de la región OH de los materiales KIT-6 y Sn-KIT-6 tras la adsorción de PN.	119

Figura B.1	Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de materiales KIT-6 sintetizados con diferentes relaciones molares Si/Ti (40 y 60) y Si/S (40 y 20).	122
Figura B.2	Conversión de FA y selectividad de EL sobre catalizadores con diferentes contenidos de Ti y S. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C y tiempo de reacción: 2 h.	123
Figura B.3	Espectros XPS de O 1s y C 1s para el material KIT-6.	124
Figura B.4	XPS de Si 2p de KIT-6, Ti-KIT-6(60), KIT-6-PrSO ₃ H(20) y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20).	125

Índice de tablas

Tabla 3.1	Reactivos y materiales utilizados	39
Tabla 4.1	Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores Sn-KIT-6 (x).	51
Tabla 4.2	Resultados de caracterización de los catalizadores Sn-KIT-6 (x). UV-Vis-DRS, MP-AES y propiedades ácidas (adsorción de PN analizada por FT-IR).	58
Tabla 4.3	Parámetros cinéticos y de transporte para la conversión de fructosa utilizando catalizadores Sn-KIT-6(x).	72
Tabla 4.4	Parámetros estructurales y texturales de los catalizadores sintetizados.	77
Tabla 4.5	Titanio tetraédrico determinado por UV-Vis-DRS y composición química de catalizadores.	83
Tabla 4.6	Propiedades ácidas determinadas por adsorción de piridina para los catalizadores preparados.	86
Tabla 4.7	Productos identificados por GC-MS para la reacción de FA con etanol en presencia de KIT-6-PrSO ₃ H(20) y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20) a 110 °C después de 1 h de reacción.	91
Tabla 4.8	Constantes cinéticas (k_i) a diferentes temperaturas de la reacción de etanólisis modelada en presencia de KIT-6-PrSO ₃ H(20) y Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20).	95
Tabla A.1	Constantes de equilibrio calculadas.	120
Tabla B.1	Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria calculados a partir de patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de catalizadores con diferentes cargas de Ti y S.	123
Tabla B.2	Distribución de productos identificados en la reacción de etanólisis de FA a 110 °C.	126

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

En la actualidad, los recursos fósiles (carbón, petróleo y gas natural) constituyen la principal fuente de materias primas para la producción de combustibles y la síntesis de compuestos químicos empleados en la industria farmacéutica, la de pigmentos y la de polímeros, entre otras. No obstante, esta dependencia ha generado uno de los problemas más urgentes de nuestra generación: el elevado consumo energético global, lo que plantea serios desafíos en términos de sostenibilidad ambiental, seguridad energética y cambio climático (Höök & Tang, 2013). El creciente interés social por reducir el impacto ambiental asociado al uso de combustibles fósiles ha impulsado el aprovechamiento de la biomasa como recurso renovable para la producción de biocombustibles y compuestos de valor agregado. Por otro lado, el uso de materias primas alimentarias, como aceites, almidones y azúcares, ha generado un debate sobre la sostenibilidad de estos biocombustibles debido a su competencia con la producción de alimentos y a sus limitaciones ambientales y económicas (Faba & Díaz, 2014). Entre los distintos recursos de biomasa, la lignocelulósica se perfila como una alternativa atractiva para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, ya que es la única fuente renovable que aporta carbono e hidrógeno. El material lignocelulósico se compone principalmente de tres tipos de polímeros: celulosa (40-60 %), hemicelulosa (15-30 %) y lignina (10-25 %). La celulosa y la hemicelulosa pueden hidrolizarse en mezclas de monómeros de azúcar, incluyendo hexosas (C6) y pentosas (C5), que sirven como materias primas para su conversión en biocombustibles o componentes químicos de interés industrial, ya sea mediante procesos de fermentación o catálisis química (Sheldon, 2016). Estos compuestos de interés comúnmente se denominan compuestos de plataforma o *building blocks* y no hacen referencia a un conjunto universal de compuestos, es un término funcional que se refiere a una molécula básica y funcionalizada que sirve como unidad de construcción para la síntesis de compuestos de mayor importancia química o industrial. Entre estos compuestos se encuentran el 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Jang et al., 2012) y el levulinato de etilo (EL) (Yan et al., 2017) que ocupan un lugar clave (Figura 1.1), pues representan intermediarios estratégicos para la obtención de biocombustibles, solventes renovables y precursores para la síntesis de polímeros y productos de alto valor agregado.

Este planteamiento implica el uso de catalizadores sólidos ácidos, los cuales son indispensables para llevar a cabo de manera selectiva la conversión de carbohidratos y derivados furánicos (Lange et al., 2009; Paniagua et al., 2017), ya que la naturaleza, fuerza y distribución de los sitios ácidos controlan de manera directa la vía de reacción y la eficiencia global de los procesos catalíticos (Hu et al., 2012). Por ejemplo, la acidez de tipo Brønsted promueve reacciones de deshidratación, esterificación y etanolisis (Neves et al., 2013), mientras que la acidez de Lewis facilita la activación de grupos carbonilo e hidroxilos en hexosas y pentosas, promoviendo isomerizaciones, epimerizaciones y reordenamientos intramoleculares. Por esta razón, la bifuncionalización ácida y la cantidad adecuada de sitios ácidos dentro de una estructura catalítica estable y accesible se convierten en criterios fundamentales para el diseño de catalizadores capaces de dirigir de manera selectiva las reacciones complejas propias de la valorización de la biomasa lignocelulósica. Uno de los soportes de mayor relevancia son los materiales mesoporosos, particularmente la sílice mesoporosa que tiene elevada área superficial y capacidad para alojar especies activas sin comprometer la difusión y transporte de los reactivos dentro de sus cavidades, además de que sus propiedades ácidas pueden modularse (Wu et al., 2020). Debido a su simetría cúbica $1a3d$, que permite un sistema de canales bicontinuos con vías que se cruzan, el material KIT-6 ha obtenido un gran interés entre los materiales de sílice mesoporosa ordenada. Desde su descubrimiento por Ryoo et al. en 2003 (Kleitz et al., 2003), la sílice mesoporosa ordenada del tipo KIT-6 se ha utilizado ampliamente en la formulación de catalizadores para aplicaciones catalíticas heterogéneas. Sin embargo, debido a su baja acidez, el material KIT-6 debe modificarse para mejorar sus propiedades ácidas. Esto se puede lograr incorporando heteroátomos metálicos tetravalentes que, cuando se incorporan isomórficamente en la estructura de óxido de silicio, dan lugar a la formación de sitios ácidos de Lewis (Ferrini et al., 2017). Por ejemplo, el Sn (Rajalakshmi et al., 2016) y el Zr (Gopinath et al., 2017) se han incorporado con frecuencia al material KIT-6, mientras que el Ti se ha utilizado con menos frecuencia para modificar sus propiedades ácidas (Hussain et al., 2015). Por otra parte, cuando se incorporan metales trivalentes como el aluminio, se produce la formación de sitios ácidos de Brønsted (Prabhu et al., 2009). Un método alternativo para generar sitios ácidos de Brønsted es mediante la funcionalización del material con grupos orgánicos, como el propilsulfónico (Chermahini & Assar, 2019). Existen dos estrategias principales para incorporar metales y/o grupos orgánicos en catalizadores: la síntesis directa, donde el precursor metálico se añade al gel de síntesis, y la post-síntesis, donde el metal

se deposita sobre una sílice preformada. La síntesis directa ofrece gran versatilidad y un mejor control de las propiedades finales, dando lugar a materiales químicamente más homogéneos.

En este contexto, la presente investigación se orienta a estudiar de manera sistemática cómo la incorporación controlada de metales tetravalentes y de grupos propilsulfónicos modifica las propiedades ácidas del material KIT-6, en términos de tipo, fuerza, concentración y relación entre sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Este enfoque busca no solo generar catalizadores con acidez modulable, sino también preservar la integridad estructural y las propiedades texturales características del soporte mesoporoso. A través de esta estrategia, se pretende establecer relaciones claras entre estructura, acidez y actividad catalítica, que permitan avanzar hacia el diseño de catalizadores bifuncionales más selectivos que puedan usarse en diferentes rutas de valorización de biomasa lignocelulósica.

1.2. Justificación del estudio

La valorización de la biomasa lignocelulósica exige catalizadores sólidos ácidos capaces de procesar moléculas altamente oxigenadas y de dirigir de manera selectiva reacciones multietapa, donde la actividad y la selectividad dependen de una selección precisa de las propiedades ácidas y de estructura del material. En este contexto, los materiales mesoporosos KIT-6 son una opción particularmente atractiva debido a su elevada área superficial, su red tridimensional bicontinua y su capacidad para incorporar de manera controlada especies activas. Estas características permiten diseñar catalizadores multifuncionales con acidez modulable y elevada accesibilidad, aspectos que a su vez favorecen la difusión, activación y transformación de moléculas voluminosas derivadas de la biomasa.

La incorporación controlada de Sn y Ti en la estructura del material KIT-6 permite principalmente la generación de sitios ácidos de Lewis (LAS) y, en menor medida, de sitios ácidos de Brønsted (BAS), cuya naturaleza y distribución controlan de manera directa la actividad y selectividad en reacciones clave como la deshidratación de fructosa hacia HMF y la etanólisis de alcohol furfurílico hacia levulinato de etilo. Sin embargo, a pesar de los avances reportados, aún no se comprende de manera sistemática cómo las diferentes especies de un heteroátomo influyen en el

tipo de acidez y en la actividad catalítica de dichas rutas catalíticas. Por otro lado, los materiales sulfonados representan una estrategia ampliamente estudiada para introducir acidez de Brønsted fuerte, con aplicación demostrada en procesos de deshidratación, esterificación y eterificación, aunque su integración controlada en sistemas bifuncionales sigue siendo un desafío actual.

La investigación de materiales que integren ambos tipos de acidez dentro de una misma estructura mesoporosa ofrece una oportunidad para ampliar el alcance de aplicación de estos catalizadores en la conversión de compuestos C5 y C6 derivados de la biomasa. Además, el ajuste de la relación entre LAS/BAS no solo permite optimizar simultáneamente la conversión y la selectividad, sino también establecer criterios de diseño catalítico fundamentados en relaciones entre estructura, acidez y desempeño. De este modo, el presente proyecto no solo responde a desafíos actuales de la catálisis heterogénea aplicada a procesos de valorización de biomasa, sino que contribuye al avance en el conocimiento necesario para el desarrollo de catalizadores bifuncionales más selectivos y orientados a procesos sostenibles.

1.3. Planteamiento del problema

La conversión de biomasa lignocelulósica hacia compuestos plataforma como HMF y levulinato de etilo puede llevarse a cabo utilizando catalizadores sólidos que contengan tanto acidez de Lewis como de Brønsted, capaces de activar sustratos altamente oxigenados y dirigir reacciones multietapa con alta selectividad. Aunque el material mesoporoso KIT-6 ofrece una arquitectura favorable para alojar sitios ácidos accesibles, aún se desconoce cómo la incorporación de especies como Sn^{4+} , Ti^{4+} y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ modifica la naturaleza (Lewis/Brønsted), la fuerza, y la densidad de dichos sitios dentro de su estructura tridimensional.

Esta falta de conocimiento limita el diseño de catalizadores multifuncionales basados en sílice mesoporosa KIT-6, capaces de proporcionar acidez modulable y estable, y de participar de manera eficaz en diferentes rutas de transformación de la biomasa. La ausencia de este conocimiento obstaculiza el desarrollo de materiales versátiles que combinen distintas funciones catalíticas y contribuyan a procesos de biorrefinería más eficientes y selectivos.

1.4. Hipótesis

La incorporación controlada de heteroátomos metálicos tetravalentes, como Sn^{4+} o Ti^{4+} y/o la funcionalización del material KIT-6 con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$, modificarán de manera sistemática la naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos de tipo Lewis y Brønsted. Estos cambios controlados en la naturaleza ácida del material influirán sobre la activación de sustratos provenientes de la biomasa como la fructosa y el alcohol furfurílico, que a su vez se reflejarán en una mejora del rendimiento y de la selectividad hacia HMF y levulinato de etilo, respectivamente.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Analizar la relación entre estructura, la naturaleza ácida (Lewis/Brønsted) y la actividad catalítica de materiales mesoporosos KIT-6 modificados con heteroátomos metálicos tetravalentes (Sn^{4+} o Ti^{4+}) y grupos propilsulfónicos ($-\text{PrSO}_3\text{H}$), mediante su desempeño en la conversión de fructosa a HMF y de alcohol furfurílico a levulinato de etilo, con el propósito de establecer cómo estas modificaciones influyen en la activación, conversión y selectividad de sustratos derivados de la biomasa.

1.5.2. Objetivos particulares

- Determinar las condiciones de síntesis adecuadas para incorporar Sn o Ti y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ a la estructura del material KIT-6, mediante rutas sol-gel e hidrotermales, y evaluar los límites de incorporación sin comprometer el orden mesoestructural.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores usando la técnica de LAXRD para determinar el tipo de estructura; TEM para visualizar la periodicidad y simetría de los mesoporos; fisisorción de N_2 para caracterizar las propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poro); SEM para analizar la morfología superficial; UV-Vis-DRS para estudiar el entorno de coordinación de las especies

metálicas; MP-AES para la cuantificación elemental precisa de metales incorporados; XPS para determinar los estados de oxidación del Sn, Ti, S, Si y O; y FT-IR empleando pivalonitrilo o piridina para determinar concentración y tipo de sitios ácidos

- Evaluar la actividad catalítica de los materiales KIT-6 modificados en la conversión de fructosa a HMF y de alcohol furfurílico a levulinato de etilo, y correlacionar su desempeño en términos de conversión y selectividad con sus propiedades estructurales y ácidas, con el fin de identificar tendencias entre estructura, acidez y actividad en ambas reacciones.
- Proponer un esquema para cada reacción y determinar los parámetros cinéticos relevantes, con el fin de modelar la conversión y rendimiento bajo las condiciones experimentales estudiadas.
- Evaluar la reusabilidad de los materiales KIT-6 modificados mediante ensayos consecutivos de reacción, con el fin de analizar la conservación de la actividad y selectividad.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Importancia de la biomasa lignocelulósica

La biomasa constituye uno de los recursos renovables más abundantes y versátiles para la producción sostenible de energía, combustibles y compuestos químicos de valor añadido. Puede clasificarse de múltiples maneras, y ello ha dado lugar a una amplia diversidad de criterios, denominaciones y enfoques empleados por distintos autores y disciplinas. Dichas clasificaciones pueden basarse, por ejemplo, en las características intrínsecas del material, en su origen o en el tipo de aprovechamiento al que se destina (Martín Lara & Calero de Hoces, 2020). Esta variabilidad refleja la complejidad inherente al concepto de biomasa y la necesidad de establecer marcos comparativos más consistentes para su estudio y valorización. Una de las biomásas más atractivas es la **lignocelulósica**, que hace referencia a todos los componentes que constituyen una planta o al material a base de plantas (Han et al., 2019). Está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, macromoléculas que confieren rigidez estructural a plantas, residuos agrícolas y residuos forestales. Su disponibilidad es prácticamente constante, no compite con cultivos alimentarios y constituye una fuente rica en carbohidratos que pueden transformarse en compuestos plataforma de gran interés, tales como HMF, furfural, ácido levulínico y sus derivados. La importancia de la biomasa lignocelulósica radica no solo en su abundancia, sino también en su carácter residual: subproductos agrícolas (bagazo, paja, etc), residuos forestales y productos secundarios de la industria papelera conforman una fuente renovable que hoy se encuentra subutilizada. Su aprovechamiento permite avanzar hacia un modelo de economía circular y reducir la dependencia de materias primas fósiles (Cai et al., 2017). No obstante, este tipo de biomasa presenta retos significativos: la estructura altamente resistente del complejo lignocelulósico dificulta su fraccionamiento y exige condiciones de pretratamiento específicas para liberar sus componentes. Asimismo, la elevada funcionalidad de los carbohidratos derivados favorece reacciones paralelas indeseadas, como formación de huminas o productos de degradación, lo que complica la obtención selectiva de compuestos plataforma. Finalmente, la lignina (aunque valiosa por su contenido aromático) presenta una heterogeneidad estructural que limita su conversión controlada (Ralph et al., 2019).

En conjunto, la biomasa lignocelulósica representa la opción más prometedora para el desarrollo de biorrefinerías capaces de producir combustibles y compuestos químicos de manera sostenible. Su aprovechamiento eficiente requiere no solo técnicas adecuadas de fraccionamiento, sino también catalizadores sólidos capaces de manejar sustratos complejos y promover rutas selectivas dentro del vasto espectro de transformación de carbohidratos y derivados furánicos.

2.1.1. Composición y fraccionamiento

Las plantas transforman la energía solar en carbono fijo mediante la fotosíntesis, un proceso en el que el CO_2 y el agua se convierten en carbohidratos de fórmula empírica $(\text{CH}_2\text{O})_x$. Estos carbohidratos no se preservan como moléculas simples; por el contrario, se organizan en polímeros estructurales y de reserva cuya función es asegurar la integridad mecánica de los tejidos vegetales y almacenar energía de forma estable. La biomasa lignocelulósica es la expresión más compleja de esta organización polimérica debido a que se entrelazan la celulosa, hemicelulosa y lignina para formar los tejidos vegetales (Figura 2.1). De manera típica, la lignocelulosa contiene 40-60 % de celulosa, 15-30% de hemicelulosa y 10-25% de lignina en peso, aunque estas proporciones dependen de la especie y de las condiciones de crecimiento (Crocker, 2010). La celulosa aporta rigidez y cohesión mediante microfibrillas altamente cristalinas; la hemicelulosa, de carácter amorfo y heterogéneo, actúa como interfaz flexible que une la celulosa con la lignina; esta última, un polímero aromático tridimensional, confiere impermeabilidad y protección frente a degradación química o biológica (Yousuf et al., 2020).

Además de estas fracciones mayoritarias, la biomasa contiene componentes minoritarios como triglicéridos, esteroides, resinas, terpenos, ceras y alcaloides, agrupados comúnmente como lípidos, así como minerales inorgánicos que conforman la fracción de cenizas. Aunque presentes en menor proporción, estos compuestos pueden influir en los procesos de fraccionamiento y conversión catalítica, por lo que su consideración resulta necesaria al evaluar la valorización integral de la biomasa (Yousuf et al., 2020).

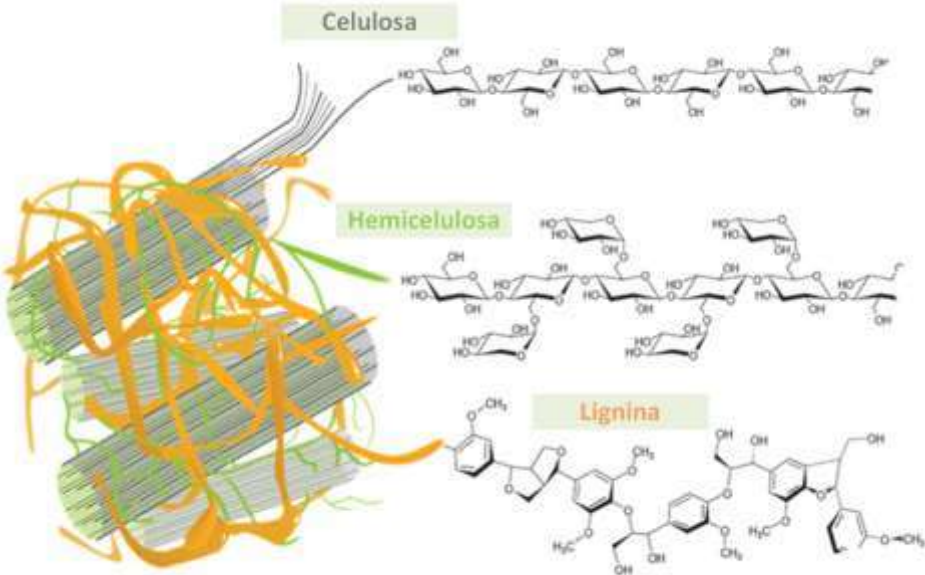


Figura 2.1 Estructura y componentes principales de la biomasa lignocelulósica.

2.1.2. Químicos de plataforma de interés industrial

La biomasa lignocelulósica se ha consolidado como una fuente estratégica de químicos de plataforma, es decir, moléculas intermedias con alto valor añadido que pueden transformarse, mediante rutas catalíticas selectivas, en combustibles, solventes y compuestos de uso industrial. A diferencia de los derivados del petróleo, cuya disponibilidad sigue una tendencia decreciente, los químicos de plataforma de origen biogénico ofrecen renovabilidad, menor huella de carbono y una versatilidad estructural que abre oportunidades para el diseño de procesos más sostenibles (Dale & Kim, 2005a). Además, se puede producir un amplio espectro de productos químicos de plataforma que se pueden agrupar según el número de átomos de carbono en su estructura (Figura 2.2) (Cherubini & Strømman, 2011).

En comparación con el petróleo, la biomasa generalmente contiene muy poco hidrógeno, demasiado oxígeno y una menor proporción de carbono. La variedad en la composición de las materias primas de biomasa es tanto una ventaja como una desventaja. La ventaja es que permite a las biorrefinerías producir más tipos de productos que las refinerías de petróleo, pudiendo así

contar con una gama más amplia de materias primas. La desventaja es que se necesita una gama relativamente más amplia de tecnologías de procesamiento, y la mayoría de estas tecnologías aún se encuentran en una etapa pre-comercial (Dale & Kim, 2005b).

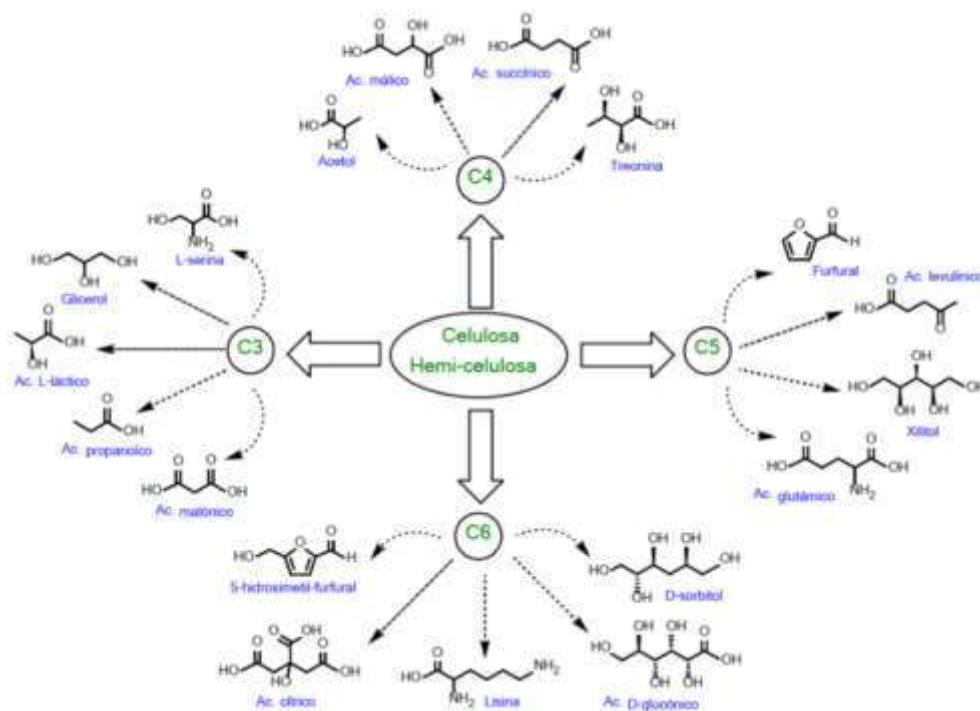


Figura 2.2 Productos de plataforma derivados de la celulosa y hemicelulosa (Sifontes & Horacio, 2017).

2.2. Conversión química de carbohidratos C6 y C5

Como componentes principales de la biomasa lignocelulósica, la celulosa y la hemicelulosa (alrededor del 75%) pueden descomponerse y procesarse en monosacáridos C6 y C5, como la glucosa y la xilosa. La posterior deshidratación de los azúcares C6 y C5 da lugar a la formación de 5-hidroximetilfurfural (HMF) y furfural (FF), ambos considerados ampliamente como componentes básicos renovables primarios, por su capacidad de convertirse en una gran cantidad de compuestos de valor añadido. Estas dos familias de azúcares (hexosas y pentosas) representan rutas complementarias a través de reacciones multietapa de alcoholisis, oxidación, hidratación, hidrogenación, aminación, condensación y ciclización para la obtención de químicos de

plataforma, combustibles renovables y materiales de interés industrial (Yang et al., 2022). A pesar de su origen común en la pared celular vegetal, su reactividad difiere de manera notable debido a sus propiedades estructurales y a los mecanismos catalíticos que gobiernan su transformación.

La transformación de hexosas suele implicar etapas secuenciales de isomerización, deshidratación y reordenamientos posteriores, procesos que requieren la acción conjunta de sitios ácidos Lewis y Brønsted. La fructosa, debido a su tendencia a adoptar formas furanosas en solución, muestra una conversión más directa hacia HMF; mientras que la glucosa demanda catalizadores con acidez Lewis bien definida para promover su isomerización previa. El control de estas rutas es esencial para evitar reacciones paralelas que conducen a huminas, rehidratación o degradación térmica del HMF (Chatterjee et al., 2015). Por otro lado, los carbohidratos C5, dominados por la xilosa, siguen vías de conversión distintas que culminan en la formación de furfural, uno de los derivados más relevantes de la hemicelulosa. Su posterior reducción genera alcohol furfurílico, un compuesto versátil empleado en resinas, solventes y procesos de síntesis avanzados. Además, bajo condiciones ácidas, los derivados furánicos C5 pueden transformarse en ésteres levulinatos (como el levulinato de etilo) mediante rutas de transesterificación y reordenamientos catalíticos que dependen de la estructura del solvente alcohólico y de la distribución de acidez en el catalizador (Yang et al., 2022).

2.2.1. Rutas de obtención de HMF

El HMF se produce mediante la deshidratación de hexosas como la glucosa y la fructosa. Sin embargo, cuando la reacción parte de glucosa, la ruta se vuelve más compleja ya que es necesaria una isomerización previa (y generalmente lenta) que convierte la glucosa en fructosa en un paso previo a la deshidratación (Toftgaard Pedersen et al., 2015). Esta secuencia multietapa incrementa la probabilidad de reacciones paralelas y, en consecuencia, suele conducir a rendimientos bajos de HMF (Figura 2.3). Mientras la isomerización requiere la presencia de sitios ácidos de Lewis, la deshidratación es catalizada principalmente por sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, la elevada acidez de Brønsted, aunque necesaria para la deshidratación, incrementa simultáneamente el riesgo de reacciones competitivas como la policondensación y la degradación ácida (Vinke & Van Bakkum, 1992). Las reacciones deseadas y no deseadas parecen requerir aproximadamente la

misma acidez de Brønsted del catalizador. Los factores que influyen en la selectividad son, entre otros, la adsorción del reactivo y/o producto sobre la superficie del catalizador, la estructura química de la superficie del catalizador y la concentración de sustrato lignocelulósico dentro de la partícula del catalizador.

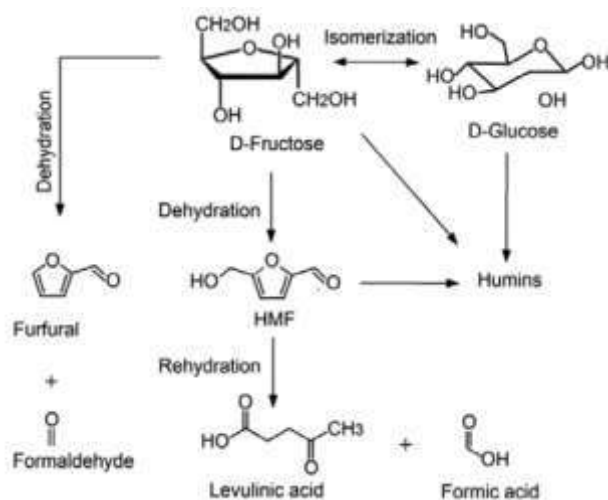


Figura 2.3 Rutas de reacción para la deshidratación de glucosa/fructosa catalizada por ácidos sólidos. Adaptado de (Zhang et al., 2016).

2.2.2. Obtención de levulinato de etilo

Los levulinatos de alquilo pueden prepararse por esterificación del ácido levulínico en presencia de alcoholes a temperaturas moderadas, su reacción con alcoholes primarios, como el etanol, se produce incluso a temperatura ambiente, pero la reacción es muy lenta y es necesario acelerarla utilizando una temperatura elevada y un catalizador para lograr la conversión en un periodo de tiempo razonable (Wang et al., 2021). También pueden obtenerse directamente a partir de biomasa basada en carbohidratos C6, es decir, fructosa, glucosa, sacarosa, celulosa y similares, sin necesidad de aislar primero el ácido levulínico. Sin embargo, se deben añadir pasos necesarios de despolimerización, solvólisis y deshidratación lo que hace que el proceso global requiera condiciones drásticas. Esto conduce inevitablemente a problemas de conversión y selectividad (Fernandes et al., 2012). Otra ruta de obtención es por alcoholólisis de alcohol furfurílico (FA), en el que se requiere tratamiento del reactivo en alcohol y estar en presencia de un catalizador ácido,

ya que se ha reportado que las reacciones realizadas en alcoholes, en comparación con las realizadas en agua, muestran reacciones secundarias limitadas como la formación de huminas. De hecho, la introducción de un grupo alquilo en el alcohol puede proteger los productos intermedios altamente reactivos y evitar reacciones de polimerización no deseadas, lo que conduce a mayores rendimientos en los productos objetivo (Hu et al., 2011). Además, el FA es más barato que el ácido levulínico ya que se obtiene fácilmente a través de la hidrogenación del furfural, además el exceso de oferta y su infrautilización en el mercado químico lo convierten en una molécula prometedora para convertirla en levulinatos de alquilo. Las condiciones de esta transformación son similares a las utilizadas para el ácido levulínico y por lo general se obtienen altas selectividades (Figura 2.4).

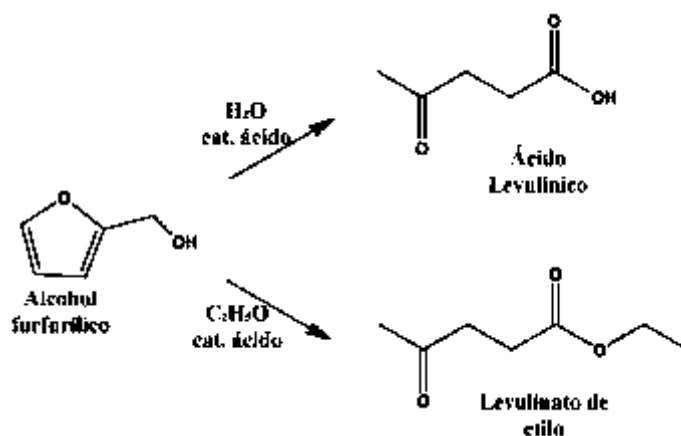


Figura 2.4 Ruta catalítica para la obtención de levulinato de etilo y ácido levulínico a partir de alcohol furfurílico.

2.3. Acidez de Lewis y Brønsted en la conversión de Biomasa

La conversión catalítica de la biomasa lignocelulósica está determinada en gran medida por la naturaleza y la distribución de los sitios ácidos presentes en el catalizador. En sistemas heterogéneos, la coexistencia y el equilibrio entre acidez de Lewis y acidez de Brønsted definen la selectividad hacia los productos deseados y el impacto de las rutas competitivas que pueden conducir a la degradación o desactivación. Se han descrito diferentes catalizadores sólidos que abarcan una amplia gama de óxidos metálicos (Nakajima et al., 2014), óxidos metálicos sulfatados o fosfatados, zeolitas dopadas con metales (es decir, Sn, Ti, Zr) y varios otros catalizadores básicos

o ácidos de Brønsted y Lewis (Jiménez-Morales et al., 2014). Los sitios de Lewis, típicamente asociados a metales tetravalentes coordinados en posiciones definidas dentro de la red de sílice (por ejemplo Sn^{4+} o Ti^{4+}), actúan como aceptores de electrones capaces de coordinar grupos carbonílicos y promover reordenamientos estructurales (Ferrini et al., 2017). La eficacia de los sitios de Lewis no depende únicamente de su concentración, sino de su accesibilidad, dispersión y estabilidad frente a condiciones acuosas o alcohólicas (Nakajima et al., 2013). Lo que hace que la tarea de identificar la verdadera naturaleza de los sitios activos sea particularmente desafiante es la amplia variación en la especiación de los sitios metálicos que existe bajo las condiciones de reacción. Por ejemplo, los metales con carácter ácido de Lewis pueden incorporarse al sistema como un tetraedro distorsionado completamente conectado (sitio cerrado) o tener enlaces Si-O-M simples (sitio abierto), dobles o triplemente hidrolizados (Figura 2.5) (Nakajima et al., 2014).

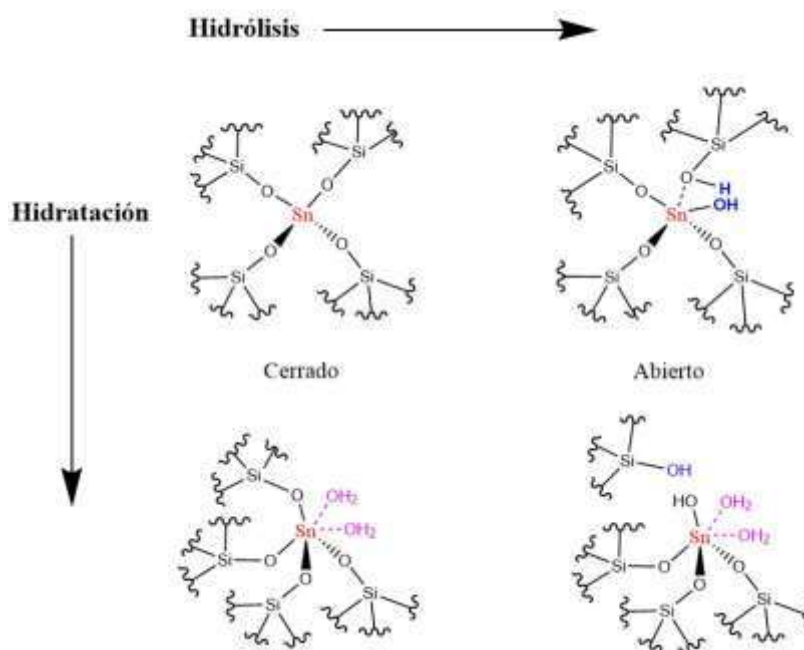


Figura 2.5 Configuraciones de centros metálicos ácidos de Lewis, adaptado de (Luo et al., 2016).

La distribución y geometría específica de estos sitios dependerán de la topología del catalizador, así como del tipo de heteroátomo. En condiciones ambientales, estos sitios se hidratan con dos moléculas de agua unidas al centro metálico para formar una geometría octaédrica distorsionada. Además, los metales que no se incorporan a la estructura durante la síntesis pueden depositarse

dentro y fuera de los poros como cúmulos de óxidos fuera de la estructura. Todas estas configuraciones presentarán propiedades catalíticas intrínsecamente diferentes, pero en conjunto contribuirán a un comportamiento neto aparente o actividad catalítica para un conjunto determinado de reactivos, solventes y temperaturas de reacción. La variedad y el dinamismo de los sitios también dificultan la caracterización significativa mediante métodos espectroscópicos *ex situ*. Claramente, esta brecha de conocimiento dificulta nuestra capacidad para unificar los resultados catalíticos de los catalizadores sintetizados mediante diferentes métodos y con diferentes composiciones. Comprender cómo medir y controlar la distribución de estos sitios es crucial para optimizar y, en última instancia, predecir el rendimiento catalítico de los catalizadores ácidos de Lewis (Luo et al., 2016).

Por su parte, los sitios ácidos de Brønsted, ya sean generados por grupos silanol, defectos de red o funcionalizaciones orgánicas como $\text{-SO}_3\text{H}$, catalizan la conversión de carbohidratos mediante una compleja red de pasos elementales, como la protonación, la desprotonación, la isomerización, la deshidratación, la hidratación y la transferencia intramolecular de hidrógeno. Estas reacciones involucran una gran cantidad de intermediarios, propensos a reacciones secundarias, como la formación de huminas, promover rutas de degradación no selectiva y reducir la estabilidad del catalizador. Por lo tanto, es extremadamente difícil obtener una visión mecanicista completa y consistente de las transformaciones catalíticas de carbohidratos basándose en datos experimentales debido a las numerosas rutas de reacción que involucran intermediarios con una vida útil relativamente corta (Yang et al., 2012).

La interacción entre ambos tipos de acidez es particularmente relevante en catalizadores bifuncionales. La acidez Lewis/Brønsted balanceada permite modular secuencias de reacción complejas, como la isomerización-deshidratación de la hexosa o la conversión del alcohol furfurílico a levulinatos, minimizando las rutas paralelas indeseables. Este equilibrio no solo se debe a una simple suma de funciones catalíticas: su eficacia depende de la proximidad espacial de los sitios activos, de la porosidad del material y de la capacidad del catalizador para estabilizar intermediarios sin favorecer su polimerización y degradación (Breugst et al., 2013).

En conjunto, la influencia de la acidez Lewis y Brønsted en la conversión de biomasa no debe reducirse a una descripción superficial de funciones catalíticas, sino entenderse como un factor estructural y dinámico que determina la viabilidad de los procesos novedosos de biorrefinería. El

reto consiste en diseñar catalizadores con acidez modulable en estructuras capaces de llevar a cabo las reacciones sin sacrificar la selectividad debida a la obstrucción de poros por las huminas formadas en el proceso.

2.4. Materiales mesoporosos ordenados

De acuerdo a la definición de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los materiales porosos se dividen en tres clases: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm). Los miembros más conocidos de la clase de los microporos son las zeolitas, que proporcionan excelentes propiedades catalíticas gracias a su red cristalina de aluminosilicato. Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas por el tamaño relativamente pequeño de los poros (generalmente inferior a 1.2 nm). En el caso de los materiales mesoporosos, su capacidad de estructura y su gran superficie específica satisfacen las demandas de aplicaciones cada vez más numerosas, como la adsorción, la separación, la catálisis y la administración de fármacos, especialmente para tratar moléculas grandes como biomoléculas y aceites pesados. Estas motivaciones dieron lugar a la exploración fundamental de los materiales mesoporosos (Li & Zhao, 2013).

En 1992, científicos de la empresa Mobil Oil informaron de la síntesis de tamices moleculares mesoporosos ordenados a partir de plantillas de cristal líquido, y a los cuales nombraron M41S. El notable impacto de los materiales de la familia M41S, tanto por sus propiedades estructurales como por la ruta de síntesis empleada, ha llevado a que con frecuencia se les considere (de forma errónea) como los primeros materiales mesoporosos ordenados desarrollados. Sin embargo, investigaciones previas ya habían reportado estructuras con características similares, aunque sin el mismo grado de control y reproducibilidad. Anteriormente, en 1971, Vincent y col. patentaron la preparación de análogos del MCM-41, pero lamentablemente solo afirmaron que se trataba de sílice de baja densidad aparente debido a la falta de caracterizaciones detalladas (Hartmann et al., 1999). Un caso similar ocurrió en 1990, cuando científicos japoneses informaron de la síntesis de complejos de alquiltrimetilamonio-kanemita con una fase mixta. Aunque las isothermas de sorción de N_2 mostraron una distribución estrecha del tamaño de los poros, de entre 2 y 4 nm, los autores no se dieron cuenta de los mesoporos y fueron reportados como “tamices moleculares microporosos” (Yanagisawa et al., 1990).

En 1993, Inagaki y col. optimizaron las condiciones de síntesis y obtuvieron un silicato mesoporoso ordenado puro. Los resultados se publicaron en la revista Chem. Commun. con el título “Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate”. La principal contribución descrita en este artículo es la comprensión de la importancia de una “plantilla” que se ha utilizado ampliamente en la síntesis de zeolitas con mesoporos ordenados (Figura 2.6) (Inagaki et al., 1993).



Figura 2.6 Modelo esquemático para la formación del material mesoporoso a partir de kanemita. Adaptado de (Inagaki et al., 1993).

Un año después, en 1994, reportaron la síntesis de sílice mesoporosa ordenada con una fase hexagonal pura, que mostraba patrones de difracción de rayos X similares a los del MCM-41, y que era diferente de los resultados anteriores. Además, fue la primera vez que se prepararon materiales mesoporosos altamente ordenados (denominados FSM-16) a partir de minerales naturales de una manera sencilla. La ruta de síntesis descrita implicaba el plegamiento de un silicato laminar (kanemita) que actuaba como precursor. Con el tiempo, esta ruta se ha abandonado, pues no es generalizable a otros tipos de estructuras (Inagaki et al., 1994). La síntesis de los materiales pertenecientes a la familia M41S representó un avance significativo en el concepto de agente director de estructura, al sustituir las tradicionales moléculas orgánicas (comúnmente usadas en zeolitas y zeotipos) por agregados de moléculas anfifílicas (también llamadas surfactantes o agentes tensoactivos). Este cambio permitió el desarrollo de estructuras mesoporosas ordenadas mediante procesos de autoensamblaje, abriendo nuevas posibilidades en el diseño de materiales con porosidad controlada. Dentro del grupo, las estructuras más importantes son el MCM-41 (siglas del acrónimo Mobile Composition of Matter) la cual posee un

arreglo hexagonal, MCM-48 con un arreglo cúbico y MCM-50 con arreglo laminar, estos materiales se caracterizan por tener un tamaño de poro de 2-10 nm (Serra, 2008).

En 1998, un grupo de investigadores de la Universidad de Santa Bárbara introdujeron una nueva clase de materiales mesoporosos denominados SBA (Santa Barbara Amorphous), en la que, en lugar de plantillas tensoactivas, se implementó con éxito un procedimiento de plantillas poliméricas (Figura 2.7). El miembro más reconocido de la familia es la sílice SBA-15, que presenta una red hexagonal bidimensional con diámetros de poro de hasta 30 nm (Zhao et al., 1998). La ampliación del tamaño de los poros fue posible gracias a la formación de micelas más grandes por parte del copolímero tribloque de cadena larga P123, que corresponde a la fórmula genérica $(OPE)_{20}(OPP)_{70}(OPE)_{20}$ ($[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{20}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{70}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{20}$). Se trata de tensoactivos no iónicos formados por un bloque central de óxido de polipropileno (OPP) que actúa como cola apolar y dos cadenas laterales de óxido de polietileno (OPE) que actúan como cabezas polares. Esta síntesis requirió la presencia de un ácido fuerte para precipitar la mesoestructura ordenada de la sílice amorfa. Inicialmente se pensó que la estructura porosa del SBA-15 era análoga a la del MCM-41, salvo por los mesoporos más grandes presentes en el primero. Más tarde se demostró que, a diferencia del MCM-41, que presenta mesoporos aislados ordenados hexagonalmente, el SBA-15 contiene microporos irregulares interconectados en las paredes de los mesoporos ordenados, creados mediante la penetración de la matriz de sílice por cadenas flexibles de polietileno anfifílico (Kruk et al., 2000).



Figura 2.7 Ruta de síntesis del SBA-15.

Esta micro-mesoporosidad interconectada y las paredes más gruesas de los mesoporos garantizan una mayor estabilidad térmica e hidrotermal del SBA-15 en comparación con los materiales MCM-41. Otro ejemplo importante de esta serie es el SBA-16, preparado con el Pluronic F127 (OPE106OPP70OPE106). Se trata de un material cúbico de simetría $Im\bar{3}m$ que tiene la particularidad de presentar un sistema de poros del tipo caja y ventana, con grandes cavidades conectadas entre sí por aberturas de menor tamaño, que se disponen en estructura cúbica centrada en el cuerpo (Sakamoto et al., 2000).

2.4.1. Materiales mesoporosos tipo KIT-6

Otro grupo de materiales mesoporos ordenados con propiedades interesantes es el de la serie KIT, de las cuales destaca el material KIT-6, desarrollada por el grupo del profesor R. Ryoo en el Korean Institute of Technology. Este trabajo se publicó en la revista Chemical Communications en el 2003 bajo el título: “Cubic $Ia\bar{3}d$ large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes” (Kleitz et al., 2003). La síntesis de este tipo de materiales se basa en el empleo de concentraciones de ácido menores a las habituales (generalmente en torno a 0.5 M) y el surfactante no iónico P123. Esta disminución en la acidez del medio ralentiza la cinética de formación de la mesofase, permitiendo un mejor control global del proceso. Además, se utilizó el butanol para adaptar la mesofase de las micelas de copolímeros en bloque en la fase acuosa, ya que puede penetrar las cadenas hidrofóbicas y, por lo tanto, disminuir la curvatura (fase lamelar) lo que conduce al cambio de mesofase de la fase hexagonal a la cúbica (Figura 2.8). El material KIT-6, es reproducible en un amplio rango de condiciones, y presenta elevados tamaños de poro que pueden llegar hasta los 12 nm (aunque se mantienen generalmente en torno a 8) y que se pueden controlar mediante simples variaciones en el proceso (Kim et al., 2005). Debido a su simetría cúbica $Ia\bar{3}d$, que permite un sistema de canales bicontinuos con vías que se cruzan, ha sido utilizado ampliamente en la formulación de catalizadores para aplicaciones catalíticas heterogéneas (Fernandes et al., 2018). El elevado número de citas desde su publicación demuestra su enorme impacto como pioneros en el campo de la investigación de los materiales mesoporosos ordenados, especialmente en las vías de síntesis. Aunque se han logrado grandes

avances en este campo durante los últimos 20 años, creemos que en el futuro se deben invertir más esfuerzos en desarrollar un nuevo método de síntesis y ampliar las propiedades y aplicaciones.

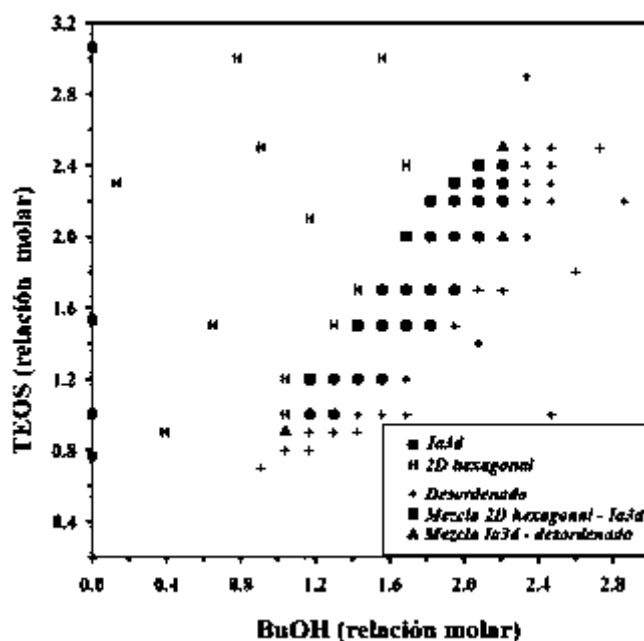


Figura 2.8 Diagrama de fases de las estructuras mesofásicas en relación con el precursor de Si (TEOS) y Butanol (BuOH) (Kim et al., 2005).

2.4.2. Incorporación de metales tetravalentes (Sn, Ti)

La incorporación de metales tetravalentes como estaño (Sn^{4+}) y titanio (Ti^{4+}) en materiales mesoporosos tipo KIT-6 ha sido ampliamente utilizada como una estrategia para el diseño de catalizadores con acidez de Lewis altamente accesibles. La literatura señala que la eficacia catalítica de estos materiales depende en gran medida de la inserción isomórfica del metal en la red de sílice, sustituyendo parcialmente a los centros Si^{4+} sin alterar la estructura cúbica $Ia3d$ característica del soporte. Esta sustitución confiere propiedades ácido-catalíticas específicas, cuya expresión depende de la coordinación y la dispersión del metal dentro de la estructura. Se han desarrollado dos procedimientos para incorporar el metal dentro del soporte catalítico: síntesis directa también conocido como método sol-gel (Hench & West, 1990) y post-síntesis o injerto químico (Dugas & Chevalier, 2003). En la síntesis directa se agrega un precursor de Sn o Ti al gel

de síntesis de un catalizador. Este proceso juega un papel muy importante en la preparación de catalizadores, debido a su versatilidad y al excelente control de las características finales de los productos. Los sólidos preparados por este método son de gran interés, puesto que se consideran químicamente homogéneos. En la estrategia de post-síntesis, el Sn o Ti se deposita sobre una estructura de sílice existente. Dependiendo de la estrategia elegida, se pueden producir diferentes sitios catalíticos activos (por ejemplo, especies de Ti dentro de la red u óxidos extra-red abiertos o cerrados, hidratados o deshidratados), que por lo tanto pueden conducir a diferente actividad, selectividad y estabilidad de los materiales. Una de las principales preocupaciones en la síntesis de catalizadores que contienen Ti y Sn disperso es la formación de nanopartículas de TiO_2 y SnO_2 , que es la forma más común de titanio y Sn en la sílice, el metal está coordinado octaédricamente con seis vecinos -O-Ti y -O-Sn, por lo tanto, se encuentra en su estado de coordinación más alto (Ferrini et al., 2017).

2.4.3. Funcionalización con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$

La funcionalización de materiales mesoporosos tipo KIT-6 con grupos sulfónicos orgánicos, particularmente con grupos propilsulfónicos ($-\text{PrSO}_3\text{H}$), se ha consolidado como una estrategia eficaz para introducir acidez Brønsted fuerte y estable en soportes silíceos (Figura 2.9). La incorporación covalente de grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ permite generar sitios Brønsted bien definidos, con mayor resistencia térmica e hidrotérmica y un control más preciso sobre su densidad y distribución. La literatura señala que este tipo de funcionalización orgánica resulta especialmente útil cuando se buscan catalizadores bifuncionales capaces de operar en reacciones secuenciales donde la cooperación entre acidez Lewis y Brønsted es determinante (Tututi-Ríos et al., 2024). La funcionalización se puede llevar a cabo de dos maneras, ya sea mediante injerto post-síntesis o mediante el método de co-condensación en un solo paso (sol-gel). Dado que los aluminosilicatos mesoporosos como el Al-MCM-41 mostraron una acidez bastante débil en comparación con las zeolitas convencionales (Corma, 1997), se examinó la unión covalente de grupos de ácido alquilsulfónico a la superficie de los tamices moleculares MCM-41, SBA-15 y HMS (Xiao & Han, 2004). Los materiales mesoporosos funcionalizados con ácido propilsulfónico se sintetizan mediante sililación de sílice mesoporosa preformada utilizando 3-mercaptopropiltrimetoxisilano

(MPTMS) como precursor clave, seguida de una oxidación de los grupos tiol con HNO_3 o H_2O_2 produciendo fracciones de ácido sulfónico. Como alternativa, Margolese et al. informaron un procedimiento directo donde el oxidante (H_2O_2) se incorporó al gel de síntesis para la síntesis de ácido propilsulfónico unido a SBA-15 (Margolese et al., 2000).

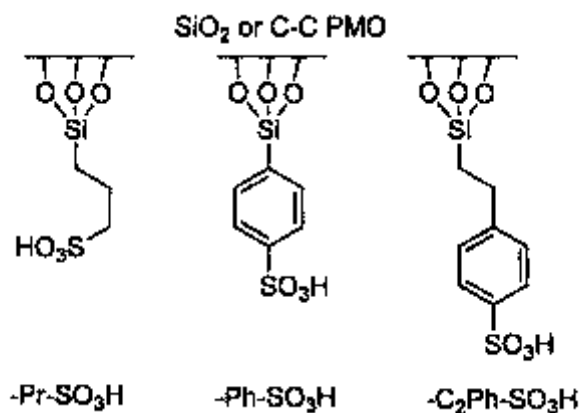


Figura 2.9 Grupos de ácido sulfónico utilizados para la funcionalización de materiales mesoporosos de (órgano)sílice (Van Der Graaff et al., 2014).

2.5. Estado del arte

2.5.1. Estudios previos de deshidratación de fructosa

En la última década, se ha informado sobre el enorme trabajo en el desarrollo de métodos sostenibles para la preparación de HMF a partir de biomasa. La deshidratación de azúcares simples para formar HMF se ha llevado a cabo en agua y en diversos disolventes orgánicos como dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dimetilacetamida en presencia de diferentes catalizadores ácidos (Mayer et al., 2020; Salak Asghari & Yoshida, 2006; Seri et al., 2001). También se han empleado resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas (Lansalot-Matras & Moreau, 2003), zeolitas soportadas como heteropoliácido y sales inorgánicas para la deshidratación de fructosa (Carniti et al., 2011). Recientemente, los sistemas bifásicos de agua/orgánicos que utilizan iones de metales de transición y ácidos minerales como catalizadores mostraron una reacción de

deshidratación eficiente de azúcares (Chheda et al., 2007). Muchas de estas reacciones requieren condiciones de reacción drásticas, exceso de disolvente, catalizadores o reactivos, lo que limita el uso de reacciones a gran escala para los métodos mencionados. Además, la presencia de catalizadores de resina ácida a alta temperatura ha favorecido la posterior deshidratación del HMF a otros subproductos, como el ácido levulínico y el ácido fórmico, lo que finalmente reduce el rendimiento del HMF (Wang et al., 2011). Jain et al. (Jain et al., 2015) también propusieron la transformación de carbohidratos en HMF mediante fosfato de zirconio mesoporoso (ZrP). Ellos utilizaron 40 ml de una mezcla de agua/disolvente orgánico (saturado de NaCl, 1:3, v/v) a 150 °C. El rendimiento de HMF en el sistema agua-MIBK fue del 9 %. Se han obtenido mejores rendimientos de HMF con disolventes apróticos de alto punto de ebullición, como el dimetilsulfóxido (DMSO), que suprime las reacciones secundarias no deseadas y genera altos rendimientos de HMF (90 %); sin embargo, la separación del HMF incluso de trazas de estos disolventes de alto punto de ebullición es difícil y requiere procedimientos de aislamiento de alto consumo energético (van Dam et al., 1986). Carlini y colaboradores (Carlini et al., 1999) evaluaron la actividad de catalizadores ácidos sólidos. En dicho informe, el fosfato de niobio pudo catalizar la deshidratación de fructosa con una selectividad muy alta para el HMF (85-100 %) en experimentos discontinuos a 100 °C. Por otro lado, los sustratos mesoporosos como SBA-15, MCM-41 y KIT-6 han llamado mucho la atención debido a su ajustable acidez moderada/fuerte que dan lugar a una buena correlación lineal entre acidez y selectividad (Hochstrasser et al., 2020). Un trabajo reciente es el de Tututi-Ríos y colaboradores (Tututi-Ríos et al., 2024) donde diseñaron y probaron materiales Sn-KIT-6-PrSO₃H sintetizados por el método hidrotérmico directo, logrando materiales con estructuras mesoporosas estables y ordenadas, típicas del material KIT-6. Sin embargo, las propiedades ácidas del catalizador Sn-KIT-6 con diferente cantidad de estaño no fue presentada a detalle.

2.5.2. Estudios previos de la etanólisis de alcohol furfurílico

El alcohol furfurílico (FA), uno de los derivados de furano más importantes, se utiliza como compuesto modelo de derivados de biomasa y contiene enlaces carbono-oxígeno tanto dentro como fuera del anillo de furano. Se produce industrialmente mediante la hidrogenación del

furfural, derivado de la hidrólisis y deshidratación del xilano presente en la biomasa lignocelulósica (González Maldonado et al., 2012). Se ha demostrado que el EL puede obtenerse eficazmente mediante la etanólisis del FA sobre catalizadores ácidos. Investigadores anteriores utilizaron ácidos homogéneos fuertes y corrosivos como el HCl y el H₂SO₄ como catalizadores eficaces para la producción de levulinatos de alquilo. Lange y sus colaboradores realizaron un trabajo pionero sobre la alcoholólisis de FA con etanol utilizando catalizadores ácidos sólidos, incluidas resinas de intercambio iónico ácido y zeolitas (Lange et al., 2009). Desde este estudio, varias investigaciones se han centrado en el diseño de catalizadores sólidos para la producción de levulinatos de alquilo a partir de diferentes materias primas, entre los catalizadores se incluyen resinas de intercambio iónico ácidas (Bringué et al., 2019), sales metálicas (Huang et al., 2016), aluminosilicatos porosos (Neves et al., 2013), sílice mesoporosa funcionalizada con ácido propilsulfónico (Di Carmine et al., 2023), óxidos mixtos mesoestructurados a base de circonio (Neves et al., 2014), óxido de grafeno, estructuras metalorgánicas y varios materiales a base de zeolita entre otros (Kong et al., 2017). Catalizadores como la resina ácida Amberlyst-15 y los materiales de silicio poroso orgánico modificado con ácido sulfónico presentan una alta eficiencia de reacción de alcoholólisis debido a la modificación con sulfato en la superficie, y la conversión de ácidos grasos puede alcanzar hasta el 100 %. Sin embargo, el grupo sulfato se pierde fácilmente tras un tiempo de reacción prolongado. Otros catalizadores utilizados en la alcoholólisis incluyen materiales heteropoliácidos-MOF, tamices moleculares, caolín multicapa, grafenos y metales nobles (Z. Zhang et al., 2020). Los MOF y los catalizadores de metales nobles presentan una alta actividad y selectividad, pero sus procesos de preparación son complicados, costosos y su escalado hasta la producción es difícil. Los tamices moleculares y el catalizador de compuestos básicos en capas (estructura cristalina laminar) presentan áreas superficiales específicas elevadas, pero las huminas producidas por la reacción de alcoholólisis de los ácidos grasos obstruyen los poros y limitan la velocidad de difusión. Además, el agua producida en la reacción de alcoholólisis daña la estructura porosa. Los óxidos metálicos presentan alta estabilidad, alta acidez y buena resistencia. Sin embargo, la baja superficie específica conlleva una baja actividad catalítica (Mayer et al., 2020). Los nanomateriales mesoporosos contienen una gran cantidad de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, que pueden catalizar eficazmente la conversión de glucosa a HMF. Sin embargo, la estructura porosa se bloquea fácilmente por depósitos de carbono en la reacción de alcoholólisis, lo que disminuye la actividad del catalizador. De los materiales reportados hasta el momento, los

catalizadores de base mesoporosa se han distinguido por su estructura mesoporosa, alta área específica para dispersar componentes activos, dimensiones de poro ajustables que mejoran la accesibilidad y difusión de reactivos y productos dentro de sus cavidades y el hecho de que sus propiedades ácidas pueden ser moduladas por la incorporación de heteroátomos metálicos o grupos orgánicos. Estos requisitos posicionan a la sílice mesoporosa como un soporte prometedor para la producción de levulinatos de alquilo. Gracias a su simetría cúbica $Ia3d$, que permite un sistema de canales bicontinuos con vías que se intersecan, el material KIT-6 ha recibido gran atención entre los materiales de sílice mesoporosa ordenados (Kim et al., 2005). Está ampliamente reportado que la síntesis de levulinatos de alquilo utiliza catalizadores con acidez predominantemente de Brønsted. Sin embargo, estudios adicionales también han demostrado que los catalizadores con acidez de Lewis son eficaces en estas reacciones (Nelson Appaturi et al., 2017).

Sin embargo, pocos estudios en la literatura han examinado catalizadores bifuncionales con sitios ácidos de Lewis y Brønsted, aunque algunos han reportado un rendimiento mejorado con estos catalizadores. Gao y col. (Gao et al., 2017) observaron que la combinación de CrCl_3 y H_3PO_4 mejora significativamente la conversión de alcohol furfurílico a levulinatos de alquilo. En otro estudio relacionado, Kong y col. (Kong et al., 2017) encontraron que para la producción de levulinato de etilo sobre catalizadores basados en zeolita USY modificada con Fe, la etanólisis de alcohol furfurílico puede ser activada por sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Más recientemente, nuestro grupo de trabajo ha investigado el rendimiento de materiales bifuncionales Sn-KIT-6- PrSO_3H con sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Se encontró que esta cooperación entre sitios determina el rendimiento de los catalizadores en reacciones de conversión de fructosa (Tututi-Ríos et al., 2024).

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y materiales utilizados

En la **Tabla 3.1** se muestran los reactivos químicos necesarios en las síntesis de los catalizadores Sn-KIT-6, Ti-KIT-6 y KIT-6-PrSO₃H. Todos ellos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Co (Merck):

Tabla 3.1 Reactivos químicos necesarios para las síntesis de los catalizadores.

Nombre del reactivo	Fórmula Química
Ácido clorhídrico	HCl
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂
Agua desionizada	H ₂ O
Alcohol furfurílico	C ₅ H ₆ OH
Cloruro de estaño IV pentahidratado	SnCl ₄ ·5H ₂ O
Etanol	C ₂ H ₅ OH
Fructosa	C ₆ H ₁₂ O ₆
Isopropóxido de titanio (IV), TTIP	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄
Mercaptopropiltrimetoxisilano, MPTMS	C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi
Metilisobutilcetona (MIBK)	C ₆ H ₁₂ O
n-butanol	C ₄ H ₁₀ O
Peroxido de hidrógeno	H ₂ O ₂
Pluronic P-123	(OPE) ₂₀ (OPP) ₇₀ (OPE) ₂₀
Tetraetilortosilicato	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si
2-butanol	C ₄ H ₁₀ O
5-Hidroximetilfurfural	C ₆ H ₆ O ₃

3.2. Síntesis de los catalizadores

3.2.1. Síntesis de Sn-KIT-6 (relaciones molares de Si/Sn = 80, 60 y 40)

El material KIT-6 se preparó siguiendo las condiciones de la literatura previa (Rajalakshmi et al., 2016): una mezcla de 2 g de P123, 3 mL de HCl (37 % en peso) y 75 mL de agua destilada se agitó

a 35 °C para lograr una solución homogénea. Posteriormente, se añadieron 2 g de n-butanol y se continuó agitando durante una hora. Finalmente, se añadieron 4.5 g de TEOS y se continuó la agitación durante 24 horas. La mezcla resultante se calentó a 120 °C durante 24 horas. El producto sólido blanco se recuperó por filtración y se secó a 100 °C durante 24 horas. Posteriormente, se calcinó a 550 °C durante 6 horas. El sólido resultante se denomina KIT-6. Para la preparación de los catalizadores Sn-KIT-6(x), se disolvieron 2 g de Pluronic 123 (P123) y 3 ml de HCl en 75 ml de agua destilada a 35 °C con agitación constante hasta obtener una solución homogénea. A continuación, se añadieron 2 g de n-butanol y se mantuvo la agitación durante una hora. Finalmente, se añadieron 4,5 g de TEOS y las cantidades necesarias del precursor de estaño ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) según la relación Si/Sn. La mezcla se calentó a 120 °C durante 24 horas; posteriormente, el producto sólido blanco se recuperó por filtración y se secó a 100 °C. Las muestras finales de Sn-KIT-6(x) se obtuvieron tras la calcinación a 550 °C durante 6 horas.

3.2.2. Síntesis de Ti-KIT-6 (relaciones molares de Si/Ti = 60 y 40)

El catalizador Ti-KIT-6 (x) con relación $n\text{Si}/n\text{Ti}$ se sintetizó usando la siguiente composición de gel: 1 TEOS: 0.0284-0.284 TTIP: 0.017 P123: 1.93 HCl: 1.31 n-BuOH: 195 H_2O_2 . En un proceso de síntesis típico se mezclan 4 g de P123, 144 g de agua destilada y 7.9 g de HCl concentrado en un vaso precipitado a 35 °C y hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, se añade 4 g de n-butanol a la solución y se continúa agitando durante 1 h. Se añade a la solución 8.5 g de TEOS y las cantidades requeridas de TTIP y la mezcla se agita a 35°C durante 24 h. La mezcla resultante se transfiere a un autoclave y se calienta a 100 °C durante 24 h en un horno. El producto resultante se filtra y se seca a 100°C durante 24 h. El producto sólido seco se tritura para obtener un polvo fino y se calcina a 550 C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 1.5 C min^{-1} en una mufla para eliminar la plantilla. El material final se indica como Ti-KIT-6 (60 o 40).

3.2.3. Síntesis de KIT-6- PrSO_3H (relaciones molares de Si/S = 40 y 20)

Típicamente, una mezcla que contiene 4 g de copolímero P123, 7.9 g de HCl (37% en peso) y 144 g de agua desionizada se agitan a 35°C para obtener una solución homogénea. Posteriormente, se

añaden 4 g de n-butanol y se continúa la agitación durante otra hora. Se agregan 8.5 g de TEOS y se incorpora gota a gota una mezcla de mercaptopropiltrimetoxisilano con peróxido de hidrógeno (MPTMS-H₂O₂), como precursor de grupos sulfónicos. La mezcla se agita durante 24 h, se calienta a 100 °C durante otras 24 h, posteriormente el producto sólido blanco se recupera por filtración y se seca a 100 °C. Las muestras finales de KIT-6-PrSO₃H se obtienen después de la extracción con etanol a ebullición.

3.2.4. Síntesis de Ti-KIT-6-PrSO₃H (Si/Ti = 60 y Si/S = 20)

Una mezcla que contiene 4 g de copolímero P123, 7.9 g de HCl (37% en peso) y 144 g de agua desionizada se agitan a 35°C para obtener una solución homogénea. Posteriormente, se añaden 4 g de n-butanol y se continúa la agitación durante otra hora. Finalmente, se agregan 8.5 g de TEOS y las cantidades requeridas de TTIP (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) basado en la relación Si/Ti. Posteriormente, se incorporará gota a gota una mezcla de mercaptopropiltrimetoxisilano con peróxido de hidrógeno (MPTMS-H₂O₂), como precursor de grupos sulfónicos. La mezcla se agita durante 24 h, se calienta a 100 °C durante otras 24 h y el producto sólido blanco se recupera por filtración y se seca a 100 °C. Las muestras finales de Ti-KIT-6-PrSO₃H se obtienen después de la extracción con etanol a ebullición.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Difracción de Rayos X de ángulo bajo (LAXRD)

Los materiales Sn-KIT-6(x) se caracterizaron mediante difracción de rayos X de ángulo bajo (LAXRD) con el equipo Anton-Paar SAXSess-Emc2. Los patrones de difracción se adquirieron en el rango 2θ de 0 a 5° con una fuente de rayos X de Cu Kα ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Las estructuras porosas tridimensionales de los catalizadores KIT-6, Ti-KIT-6, KIT-6-PrSO₃H y Ti-KIT-6-PrSO₃H se analizaron mediante difracción de rayos X de polvo de bajo ángulo (LAXRD). Las mediciones se realizaron en un difractómetro Bruker D-8 Advance equipado con radiación Cu Kα ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) en el rango 2θ de 0,5° a 5°.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica muestra detalles de la estructura interna de los materiales y la usaremos para confirmar la estructura mesoporosa ordenada de los materiales Ti-KIT-6 y Ti-KIT-6-PrSO₃H. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión serán obtenidas de un microscopio JEOL 3000 FEG con una tensión de aceleración de 300 kV, el análisis y procesamiento de las imágenes se realizarán empleando el programa Digital Micrograph.

3.3.3. Fisisorción de N₂

Para determinar el área específica y la distribución de tamaño de poro se realizarán experimentos de adsorción y desorción de N₂. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se midieron con un equipo Micromeritics TriStar a la temperatura del nitrógeno líquido. El área específica se calculó mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), basada en la isoterma de adsorción en el rango P/P₀ de 0.05 a 0.3. El volumen poroso total se derivó del volumen de adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.99. Por otro lado, la distribución del tamaño de poro se determinó a partir de la isoterma de desorción mediante el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología superficial y la topografía de los materiales se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM) JEOL JSM-7600F operado en modo de alto vacío y bajo voltaje a 5 kV.

3.3.5. Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

La esfera de coordinación del titanio incorporada en las muestras se estudió utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 365 UV/Vis en modo de estado sólido (reflectancia difusa), equipado con una esfera integradora, en el rango de longitud de onda de 200-600 nm.

3.3.6. Espectroscopia de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES)

Es una técnica analítica que se utiliza para determinar la composición química elemental de un material. Permite analizar muestras originalmente líquidas o sólidas (previamente digeridas) con una resolución de partes por millón y límites de detección que en muchos casos llega a partes por billón. Para poder realizar el análisis, las muestras fueron pesadas y tratadas por el método de digestión por microondas con un equipo marca PERKIN ELMER TITAN MPS con ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido fluorhídrico, durante 1 h a 190 °C. Se dejó reposar por un día y posteriormente se agregó ácido bórico para tratarlo nuevamente en el microondas. El análisis MP-AES se llevó a cabo con un equipo marca Agilent modelo 4100. Los espectros de fondo de las soluciones en blanco se registraron y se restaron automáticamente de cada solución estándar y de muestra analizada mediante el software Agilent MP Expert.

3.3.7. Análisis Elemental de azufre por Combustión

El análisis de azufre elemental se realizó con un analizador Elemental Vario Micro Cube, que determina la composición elemental de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre. Las muestras se pesaron independientemente en una microbalanza Mettler Toledo XP6. Los análisis se realizaron a una temperatura de combustión de 1150 °C y una temperatura de reducción de 850 °C.

3.3.8. Adsorción de pivalonitrilo y piridina analizada por espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La acidez superficial de los catalizadores Sn-KIT-6(x) se investigó mediante experimentos de adsorción de pivalonitrilo (PN), analizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros se obtuvieron en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro FT-IR Thermo Nicolet Modelo 6700. Una oblea de ~15 mg, hecha de la muestra de polvo puro, se introdujo en una celda de vidrio especial conectada a un sistema de alto vacío. Antes de la adsorción de pivalonitrilo, la muestra de catalizador se desgasificó a 450 °C durante una hora y luego se enfrió a temperatura ambiente. Después de la desgasificación, se introdujeron 10 Torr de vapor de pivalonitrilo en la celda y se dejó permanecer allí durante 5 min. Finalmente,

el pivalonitrilo se desgasificó a temperatura ambiente. Todos los espectros se recopilaron con una resolución de 4 cm^{-1} , cien escaneos y se normalizaron a 10 mg/cm^2 .

La acidez superficial de las muestras Ti-KIT-6- PrSO_3H se estudió mediante experimentos de adsorción de piridina, analizados por FT-IR. Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet Modelo 6700 de 4000 a 400 cm^{-1} . Se introdujo una oblea de la muestra de polvo puro en una celda de vidrio especial y posteriormente se conectó a un sistema de alto vacío. Para cada muestra de catalizador, se obtuvo un espectro tras un tratamiento de activación a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora en condiciones de vacío. Tras la desgasificación, se introdujo vapor de piridina en la celda y se dejó reposar allí durante 5 min. Finalmente, la piridina se desgasificó a temperatura ambiente y luego a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min. Todos los espectros presentados en este artículo se recalcularon a la misma masa de pellet (10 mg).

3.3.9. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis fotoelectrónico de rayos X (XPS) se realizó con un espectrofotómetro fotoelectrónico JEOL modelo JPS-9200, equipado con una fuente de radiación $\text{Mg K}\alpha$ ($1253,6\text{ eV}$). El equipo funcionó a una energía de 10 eV con una potencia de rayos X de 300 W . El pico adventicio del carbono C 1s, ubicado a 285 eV , se utilizó como referencia interna para corregir los efectos de carga. El análisis XPS también proporcionó información sobre el entorno de enlace químico de los elementos detectados.

3.3.10. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de ^{29}Si se adquirieron con un espectrómetro Bruker Avance II 300 equipado con una sonda CPMAS de banda ancha de 4 mm . Las mediciones se realizaron a una frecuencia de resonancia de 59.62 MHz mediante la técnica HPDEC (desacoplamiento de alta potencia). Se empleó un pulso de excitación de $4\text{ }\mu\text{s}$, un campo de desacoplamiento de 62.5 kHz y un retardo de reciclado de 25 s . Para cada muestra, se acumularon 3748 barridos, lo que resultó en un tiempo total de adquisición de aproximadamente 26 horas.

3.4. Evaluación catalítica

3.4.1. Reacción de deshidratación de fructosa hacia HMF

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo a 180 °C utilizando un sistema de reactor múltiple Parr serie 5000 de acero inoxidable de 75 ml equipado con software para el control automático del proceso. En un procedimiento estándar, se mezclaron 1.5 g de fructosa con 3.5 g de agua desionizada, luego se combinaron con una mezcla de 3 g de metilisobutilcetona (MIBK) y 2-butanol en una proporción en peso de 7:3. La cantidad de catalizador utilizada en cada experimento fue de 50 mg. La mezcla se agitó a 700 rpm y no se tomaron muestras durante la reacción. Una vez completado el tiempo de reacción, el reactor se colocó inmediatamente en un baño de hielo para detener la reacción. El enfriamiento ocurrió en aproximadamente 2 a 3 min. Los catalizadores sólidos y la fase acuosa se separaron de la fase orgánica por centrifugación. La fase orgánica se analizó con un cromatógrafo de gases HP-4890D equipado con una columna capilar J&W HP-FFAP de alta polaridad (25 m × 0.320 mm × 0.5 µm) y un detector de ionización de llama (FID), con nitrógeno como gas portador. La fase acuosa se analizó con un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) Varian ProStar con un detector de índice de refracción Varian ProStar 350 a 410 nm. Se utilizó un volumen de inyección de 10 µL con una columna Carbohydrate H⁺ 8u HyperRez XP de 300x7.7 mm de ThermoScientific a 75 °C. Las fracciones líquidas se centrifugaron a 14,000 rpm durante 10 minutos a 25 °C; el sobrenadante se filtró a través de membranas de nailon de 0.20 µm. Se utilizó agua como fase móvil a un caudal de 0.5 mL/min. Dado que solo se identificó HMF en la fase acuosa, se utilizaron los coeficientes de partición informados en un estudio previo (Ramanathan & Subramaniam, 2018) y se definieron de la siguiente manera:

$$K_p = \frac{C_{HMF,org}^{eq}}{C_{HMF,aq}^{eq}} \quad (1.1)$$

Se utilizaron las mismas condiciones de reacción para realizar experimentos catalíticos adicionales a diferentes tiempos de reacción con el fin de representar el comportamiento cinético de la conversión de fructosa. Se propuso una vía de reacción basada en la literatura y se expresó mediante ecuaciones de tipo LHHW, que asumían una secuencia de pasos elementales reversibles

identificados a partir de la distribución del producto observada a diferentes niveles de conversión de fructosa. Estas ecuaciones se utilizaron posteriormente para establecer balances de masa que describen las tasas de generación y consumo de cada componente. El sistema de ecuaciones resultante se ajustó a los datos experimentales mediante MATLAB para regresión no lineal. La conversión de fructosa (X_F), la selectividad (S_i) y el rendimiento (Y_i) se calcularon mediante las siguientes ecuaciones:

$$X_F (\%) = \frac{C_{F0} - C_F}{C_{F0}} \times 100 \quad (1.2)$$

$$S_i (\%) = \frac{C_i}{C_{F0} - C_F} \times 100 \quad (1.3)$$

$$Y_i (\%) = X_F * S_i \quad (1.4)$$

Para los componentes presentes en las fases orgánica y acuosa, C_i representa la suma de sus concentraciones en cada fase.

Se realizó un estudio de reusabilidad del catalizador Sn-KIT-6 (40) durante cuatro ciclos de reacción consecutivos en condiciones óptimas de 180 °C y 30 min. Tras completar la reacción, el sólido se recuperó mediante filtración al vacío y se lavó a fondo con etanol a 70 °C durante 30 min. Este procedimiento de lavado se realizó tres veces, reemplazando el disolvente con etanol fresco en cada paso para asegurar la eliminación completa de los reactivos y subproductos adsorbidos. El catalizador lavado se secó posteriormente y se reutilizó en idénticas condiciones de reacción en el siguiente ciclo, manteniendo la relación reactivo-catalizador original. Este procedimiento se repitió hasta completar los cuatro ciclos catalíticos.

3.4.2. Reacción de etanólisis de alcohol furfurílico

Los experimentos catalíticos utilizaron un sistema multirreactor Parr serie 5000, equipado con monitorización continua de temperatura, agitación y presión. En un experimento típico, se emplearon 20 mL de etanol, 0.5 mL de alcohol furfurílico y 0.2 g del catalizador. Tras la reacción, el reactor se retiró cuidadosamente y se enfrió hasta temperatura ambiente (~25 °C) en un baño de hielo. Los productos líquidos se analizaron cualitativamente con un cromatógrafo de gases TRACE

1310 acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo simple ISQ LT (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, EE. UU.), equipado con una columna TG-SQC (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm). Los productos de reacción se identificaron comparando sus espectros de masas con el programa de búsqueda de espectros de masas del NIST para la biblioteca de espectros de masas NIST/EPA/NIH, versión 2.0, 2011 (base de datos de espectros de masas del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología). El análisis cuantitativo de productos líquidos se realizó con un cromatógrafo de gases HP-4890D equipado con una columna capilar J&W HP-FFAP de alta polaridad (25 m × 0.320 mm × 0.5 μm) y un detector de ionización de llama (FID), utilizando nitrógeno como gas portador. La cuantificación de FA y EL se basó en una calibración previa de la unidad de análisis con soluciones madre estándar de productos químicos puros disponibles comercialmente. El rendimiento, la selectividad y la conversión se calcularon mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Moles del producto deseado}}{\text{Moles iniciales de FA}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Moles del producto deseado}}{\text{Moles de FA transformados}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Moles de FA transformados}}{\text{Moles iniciales de FA}} \times 100 \quad (2.3)$$

La cuantificación de los productos intermedios se realizó mediante la técnica de normalización de áreas, aplicando factores de respuesta específicos para cada componente. Los factores de respuesta se predicen mediante un modelo de regresión multilíneal que incorpora una selección sistemática de parámetros basada en las propiedades estructurales propuestas por Kretzschmar y colaboradores (Kretzschmar et al., 2022).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización fisicoquímica y la evaluación catalítica de los materiales M-KIT-6 y M-KIT-6-PrSO₃H, diseñados como catalizadores bifuncionales para dos reacciones clave de valorización de compuestos derivados de la biomasa (Figura 4.1).

En primer lugar, se discuten los materiales evaluados en la reacción de deshidratación de fructosa. Con el propósito de llevar a cabo un estudio sistemático, concluyente y alineado con investigaciones recientes sobre catalizadores aplicables a procesos de biorrefinería, se realizó un análisis comparativo de los materiales Sn-KIT-6 (x) y Ti-KIT-6 (x), cuyos resultados de caracterización por LAXRD y de actividad catalítica se presentan en el **Apéndice A.1**. Los materiales Sn-KIT-6 (x) mostraron mayor actividad y selectividad hacia HMF en comparación con sus análogos basados en Ti. La incorporación de Sn favorece la generación de sitios ácidos de Lewis fuertes y, de manera indirecta, de sitios capaces de donar protones asociados a grupos silanol vecinos o agua coordinada, los cuales actúan como sitios ácidos de Brønsted. Este comportamiento es consistente con lo reportado en la bibliografía, donde se señala que la deshidratación de fructosa involucra etapas de activación y reordenamiento de grupos hidroxilo favorecidas por sitios ácidos de Brønsted. Por otro lado, la incorporación de Sn induce una mayor distorsión estructural en la red de sílice en comparación con el Ti, un fenómeno ampliamente documentado en materiales Sn-mesoporosos y que refleja la sensibilidad estructural del soporte KIT-6 frente al tamaño iónico y naturaleza del metal incorporado.

En el segundo sistema de reacción, correspondiente a la etanólisis de alcohol furfurílico, se seleccionaron materiales funcionalizados con grupos propilsulfónicos debido a su elevada actividad, atribuida a la presencia de acidez Brønsted fuerte indispensable para promover la formación de intermediarios característicos de la reacción. Como estrategia para complementar la función de estos sitios y favorecer la estabilización de intermediarios carbocatiónicos, así como dirigir la reacción de manera selectiva hacia EL, se propuso la síntesis de un material bifuncional que contenga simultáneamente sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. La bibliografía sobre la funcionalización covalente con grupos propilsulfónicos en sílices mesoporosos demuestra que estos grupos tienen un impacto significativo sobre las propiedades estructurales y texturales del

soporte. En este contexto, y con el propósito de introducir bifuncionalidad sin comprometer la integridad de la estructura cúbica tipo *Ia3d*, se sintetizó un material Ti-KIT-6-PrSO₃H con relaciones molares Si/Ti y Si/S controladas (**Apéndice B.1**), lo que permite combinar una acidez de Brønsted dominante con una acidez de Lewis moderada.

A lo largo del capítulo, se establecen correlaciones entre la composición, la estructura, la naturaleza de los sitios ácidos, la conversión, el rendimiento y la selectividad, con el objetivo de identificar tendencias claras entre las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico en ambos sistemas de reacción.

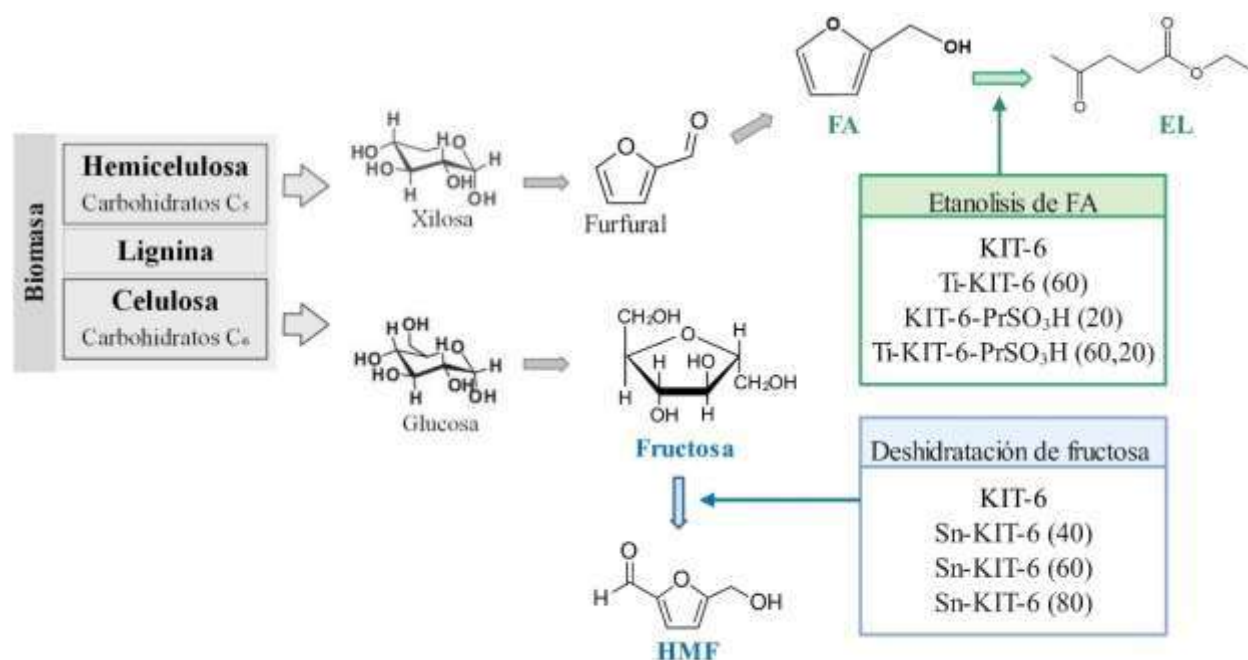


Figura 4.1 Catalizadores sintetizados y su selección para las reacciones de deshidratación de fructosa y etanólisis de alcohol furfúrico.

4.1. Conversión de fructosa sobre catalizadores ácidos Sn-KIT-6 con diferente relación molar Si/Sn

En esta sección se analizan las propiedades fisicoquímicas y comportamiento catalítico de materiales ácidos Sn-KIT-6(x) en la reacción de deshidratación de fructosa hacia HMF. El propósito es determinar el efecto del contenido de Sn en los catalizadores, sobre su

comportamiento catalítico en la conversión de fructosa y, al mismo tiempo, relacionarlo con sus propiedades fisicoquímicas en términos de conversión, selectividad y rendimiento. Finalmente, las conclusiones específicas de esta sección se presentan en el Capítulo 5.

4.1.1. Resultados y discusión de la caracterización de catalizadores Sn-KIT-6 (x)

4.1.1.1. Difracción de rayos X de ángulo bajo (LAXRD)

La estructura tridimensional del material KIT-6 se confirmó mediante LAXRD (Figura 4.2). El espectro de XRD mostró una fuerte reflexión a 0.83° (2θ), correspondiente al plano (2 1 1). Además, el orden de la mesoestructura se confirma por el pico ancho a 1.01° (2θ), atribuido a la reflexión (2 2 0). Estas observaciones coinciden con las de otros materiales KIT-6 modificados con diferentes metales (Rajalakshmi et al., 2016). El espaciamiento interplanar, d , se evaluó a partir del primer pico asociado con la reflexión (2 1 1), correspondiente al parámetro de celda unitaria, a_0 , calculado como $a_0 = d_{211} \cdot \sqrt{6}$. Se observa un ligero aumento del parámetro a_0 en algunas muestras con Sn, lo cual podría atribuirse a la incorporación parcial de iones Sn^{4+} en el silicato KIT-6 (Tabla 4.1). La sustitución isomórfica de iones Si^{4+} por iones Sn^{4+} generalmente produce una expansión moderada de la estructura debido al mayor radio iónico del Sn^{4+} (0.071 nm) en comparación con el del Si^{4+} (0.026 nm) (Pan et al., 2013). Por los resultados, es evidente que el Sn-KIT-6-(60) no sigue esta tendencia, y eso podría deberse a la baja cantidad efectiva de Sn y su incorporación parcial, que solo generan distorsiones locales en las paredes de sílice, sin embargo, la presencia de Sn^{4+} se confirma por análisis que se presentan más adelante, como UV-Vis-DRS y XPS. La intensidad de las reflexiones (2 1 1) y (2 2 0) disminuye progresivamente a medida que aumenta el contenido de Sn. Esta disminución se debe principalmente a la formación de fases poliméricas de SnO_x , como lo confirman los análisis de TEM, UV-Vis-DRS y XPS. Un ejemplo notable es SnO_2 , el óxido de estaño más común en estanosilicatos. En el SnO_2 , el estaño adopta una coordinación octaédrica con seis átomos de oxígeno vecinos ($-\text{O}-\text{Sn}$). En esta configuración, el estaño alcanza su estado de coordinación más alto y no tiene sitios de coordinación disponibles para interactuar con los reactivos (Rajalakshmi et al., 2015). Como resultado, SnO_2 se considera una especie menos activa catalíticamente en comparación con los centros de Sn dispersos atómicamente dentro de la red.

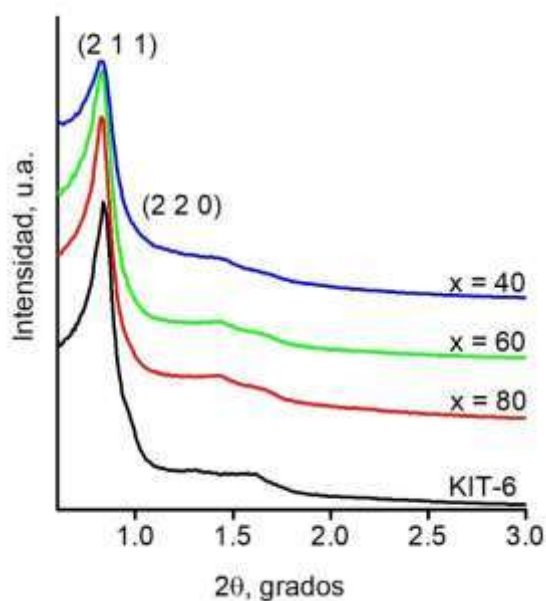


Figura 4.2 Patrones de difracción LAXRD de catalizadores Sn-KIT-6(x) con diferentes relaciones molares Si/Sn.

Tabla 4.1. Parámetros cristalográficos y propiedades texturales de los catalizadores Sn-KIT-6 (x).

Catalizador	a_0^a (Å)	d^b (Å)	d_{TEM}^c (Å)	$a_{0,\text{TEM}}^d$ (Å)	S_{BET}^e (m ² /g)	D_{BJH}^f (nm)	V_p^g (cm ³ /g)
KIT-6	259.1	105.8	98.6	241.5	798	7.8	1.4
Sn-KIT-6 (80)	262.0	107.0	101.7	249.1	746	6.6	1.4
Sn-KIT-6 (60)	259.1	105.8	102.2	250.3	782	7.8	1.1
Sn-KIT-6 (40)	262.0	107.0	102.7	251.6	715	6.6	1.0

^a Parámetro de celda unitaria ($a_0 = d_{211}\sqrt{6}$)

^b Distancias entre planos de red paralelos calculadas a partir del plano (211)

^c Distancias entre planos de redes paralelas obtenidas a partir de TEM

^d Parámetro de celda unitaria calculado a partir del espaciado d obtenido por TEM

^e área específica (BET)

^f Diámetro promedio de poro (BJH)

^g Volumen total de poros a 0.99 P/P₀.

4.1.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para evaluar el orden mesoestructurado de los catalizadores Sn-KIT-6(x), se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de

transmisión de barrido (STEM) (Figura 4.3 y 4.4). Las imágenes TEM revelan una superficie tipo malla en los catalizadores Sn-KIT-6, característica de materiales con una estructura cúbica bien ordenada y mesoporos bicontinuos, consistente con imágenes reportadas de materiales similares (Gupta et al., 2006; Yan et al., 2004). Además, una disminución del orden mesoestructurado es notable a medida que aumenta el contenido de estaño. Los parámetros d -spacing y a_0 , obtenidos a partir de imágenes TEM (Tabla 4.1), fueron ligeramente inferiores al valor calculado a partir del pico (211). Esta discrepancia puede atribuirse a que LAXRD proporciona una periodicidad promedio sobre todo el volumen de la muestra, mientras que TEM-FFT refleja la periodicidad dentro de una región localizada (Ruthstein et al., 2008). El parámetro de celda (a_0) estimado a partir de los espaciamientos d de TEM-FFT se utiliza solo para comparación, ya que SAXRD sigue siendo el método estándar para determinar a_0 en materiales mesoporosos. La estimación basada en TEM no reemplaza el valor de LAXRD, pero proporciona información complementaria sobre las variaciones estructurales locales y las tendencias generales entre las muestras. Se empleó el STEM de contraste Z de alta resolución para verificar la presencia y la distribución de nanopartículas metálicas de estaño en los catalizadores (Akti et al., 2019). La Figura 4.4 muestra imágenes STEM de los catalizadores Sn-KIT-6 con menor (Sn-KIT-6(80)) y mayor (Sn-KIT-6(40)) contenido de estaño. La mayoría de las nanopartículas aparecen como puntos esféricos brillantes contra el fondo gris claro de SiO_2 . Cabe destacar que la superficie del material Sn-KIT-6(40) exhibe una mayor concentración de especies de estaño.

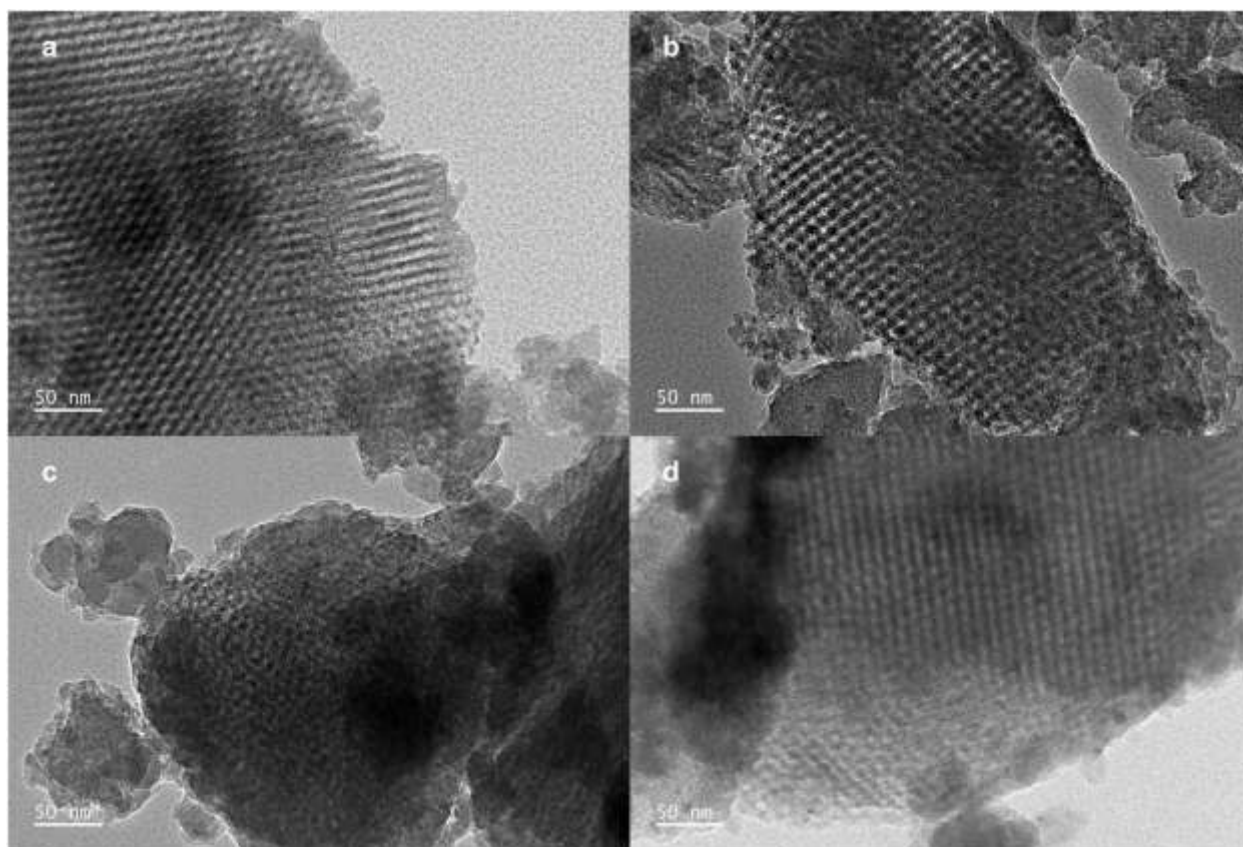


Figura 4.3 Micrografías HRTEM de los catalizadores: a) KIT-6, b) Sn-KIT-6 (80), c) Sn-KIT-6 (60) y d) Sn-KIT-6 (40).

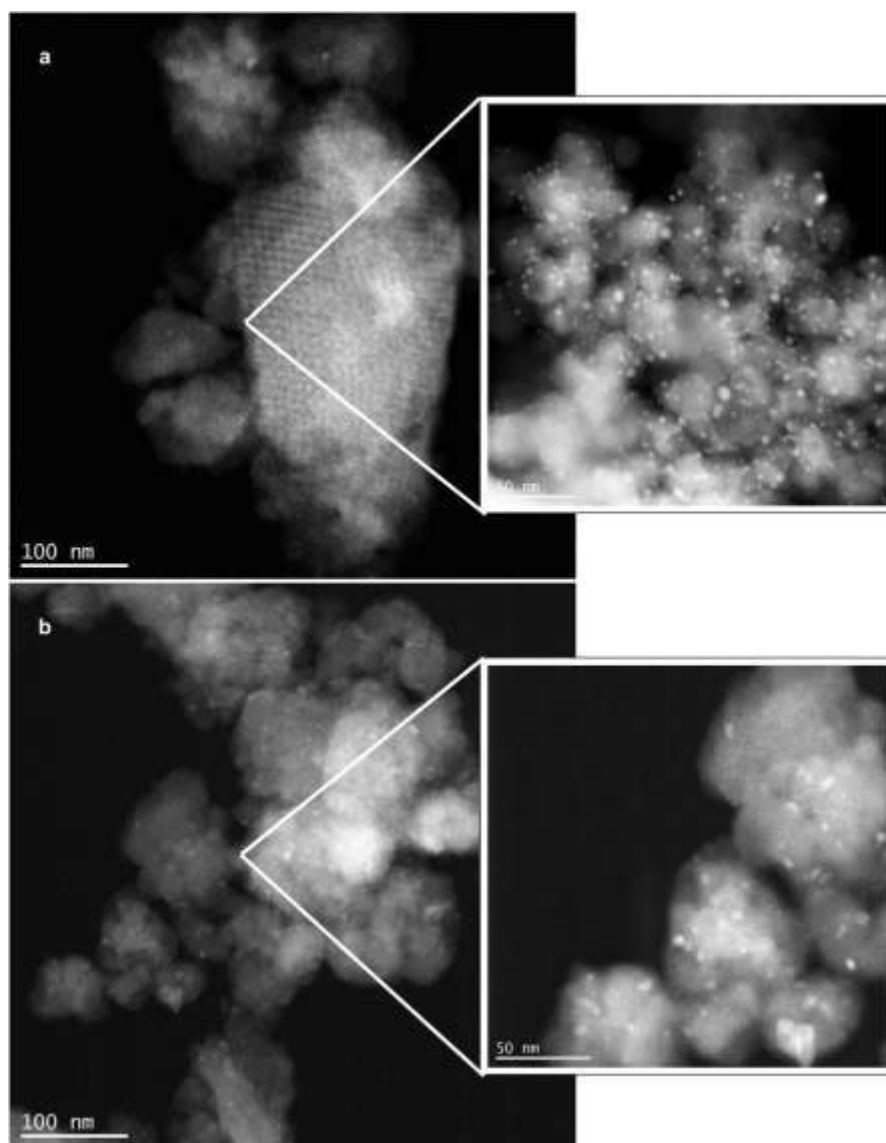


Figura 4.4 Imágenes STEM de contraste Z de los catalizadores: a) Sn-KIT-6 (80) y b) Sn-KIT-6 (40).

4.1.1.3. Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores Sn-KIT-6(x) se muestran en la Figura 4.5a, y las propiedades texturales correspondientes se resumen en la Tabla 4.1. Según la clasificación IUPAC, todas las muestras presentan isothermas de tipo IV con bucle de histéresis de tipo H1 por encima de una presión relativa de 0.6, este comportamiento es característico de estructuras mesoporosas bien definidas (Akti et al., 2019). El área superficial BET disminuye

ligeramente de 798 m²/g para KIT-6 a 715 m²/g para Sn-KIT-6 (40). También se observa una reducción en el diámetro y el volumen de poro para las muestras de Sn-KIT-6(x), probablemente debido a la presencia de especies de óxido que ocupan parcialmente los canales de poro o interactúan con las paredes de sílice. Esta tendencia es consistente con informes previos sobre materiales KIT-6 modificados con metal (Wang et al., 2014; Zhu et al., 2022). La Fig. 4.5b muestra las curvas de distribución del tamaño de poro. Los catalizadores Sn-KIT-6 (60) y Sn-KIT-6 (80) presentan una distribución unimodal de diámetros de poro entre 6 y 9 nm, centrada en 8 nm. A medida que aumenta el contenido de Sn, la distribución del tamaño de poro se ensancha progresivamente. Cabe destacar que el material Sn-KIT-6 (40) presenta una clara distribución bimodal, lo que indica la coexistencia de dos familias de poros y sugiere un mayor grado de heterogeneidad estructural con esta composición.

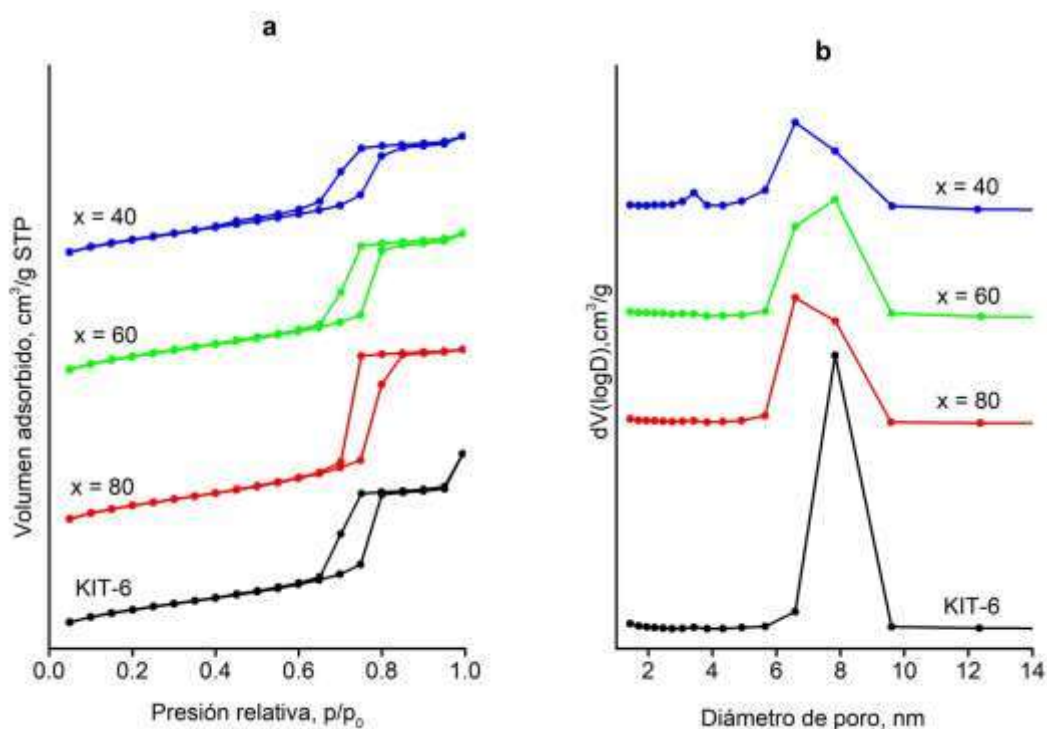


Figura 4.5 a) Isotermas de fisisorción de nitrógeno y b) distribución del tamaño de poro de muestras de Sn-KIT-6(x).

4.1.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Fig. 4.6) indica que, en general, las muestras de Sn-KIT-6 presentan estructuras cúbicas junto con partículas irregulares más pequeñas. Además, no se observaron cambios significativos en la morfología ni en el tamaño de partícula de los catalizadores, en consonancia con la cantidad de estaño incorporado.

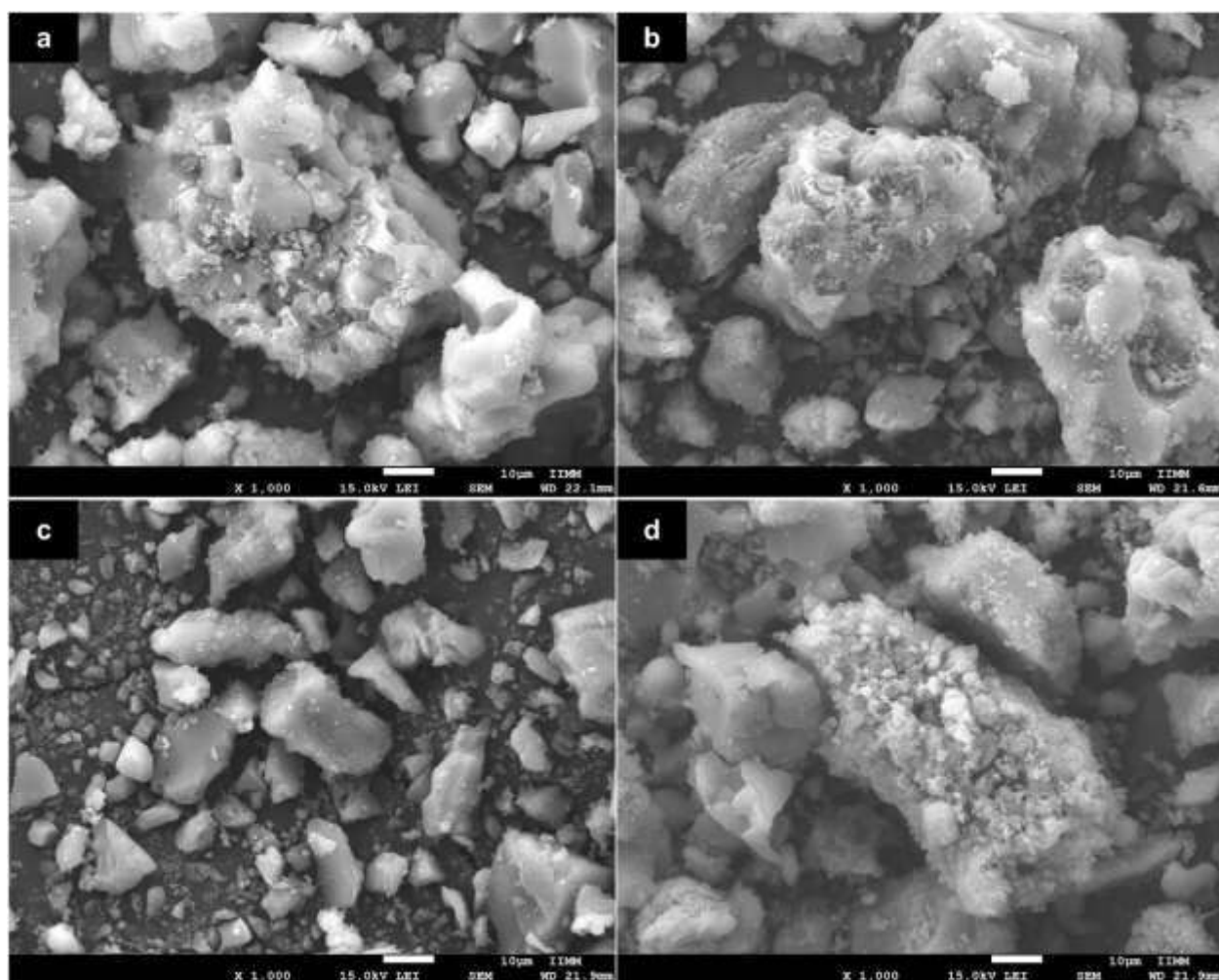


Figura 4.6 Micrografías SEM de a) KIT-6, b) Sn-KIT-6 (80), c) Sn-KIT-6 (60) y d) Sn-KIT-6 (40).

4.1.1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

Se empleó la técnica de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS) para caracterizar la naturaleza química y la esfera de coordinación de las especies de estaño en materiales Sn-KIT-6 (x). La Figura 4.7 muestra los espectros resultantes de la deconvolución de los datos UV-Vis-DRS, que muestran con mayor claridad las bandas superpuestas. Las señales de absorción suelen intensificarse a medida que aumenta la cantidad de Sn. La Tabla 4.2 presenta la relación entre el estaño tetraédrico y otras especies de Sn presentes en la superficie de las muestras; estos datos se obtuvieron de las áreas bajo la curva de los espectros deconvolucionados. Los materiales Sn-KIT-6 muestran una fuerte banda de absorción en el rango de 205-210 nm, atribuida a la presencia de Sn^{4+} con coordinación tetraédrica dentro de los canales del soporte mesoporoso (Liu et al., 2025; Sasidharan et al., 2009). Además, las bandas a 248-271 nm están asociadas con especies de estructura Sn^{4+} en coordinación penta- y hexaédrica, respectivamente, con una o dos moléculas de agua. El ensanchamiento de la banda por encima de 300 nm sugiere que, en este catalizador, las especies de Sn coordinadas octaédricamente (SnOx) pueden depositarse en la superficie exterior de la estructura de sílice (Casas-Orozco et al., 2017). A medida que aumenta el contenido de estaño, aparece una nueva banda y su intensidad se eleva, lo que indica la formación de más especies de Sn en coordinación octaédrica o la generación de especies adicionales de SnO_2 . Una banda más intensa entre 206 y 210 nm para los catalizadores Sn-KIT-6(80) y Sn-KIT-6(60) indica la formación preferencial de especies de estaño tetraédricas asociadas con sitios ácidos de Lewis (Bermejo-Deval et al., 2012). Sin embargo, la cantidad total de especies tetraédricas de Sn^{4+} , como lo indica el área bajo la curva de la banda de absorción en el rango de 205-210 nm (Fig. 4.7 y Tabla 4.2), aumenta a medida que disminuye la relación Si/Sn en el gel de síntesis. Esta tendencia sigue el siguiente orden: KIT-6 < Sn-KIT-6 (80) < Sn-KIT-6 (60) < Sn-KIT-6 (40). Siendo Sn-KIT-6 (40) el material que presenta la mayor área asociada a especies tetraédricas de Sn^{4+} .

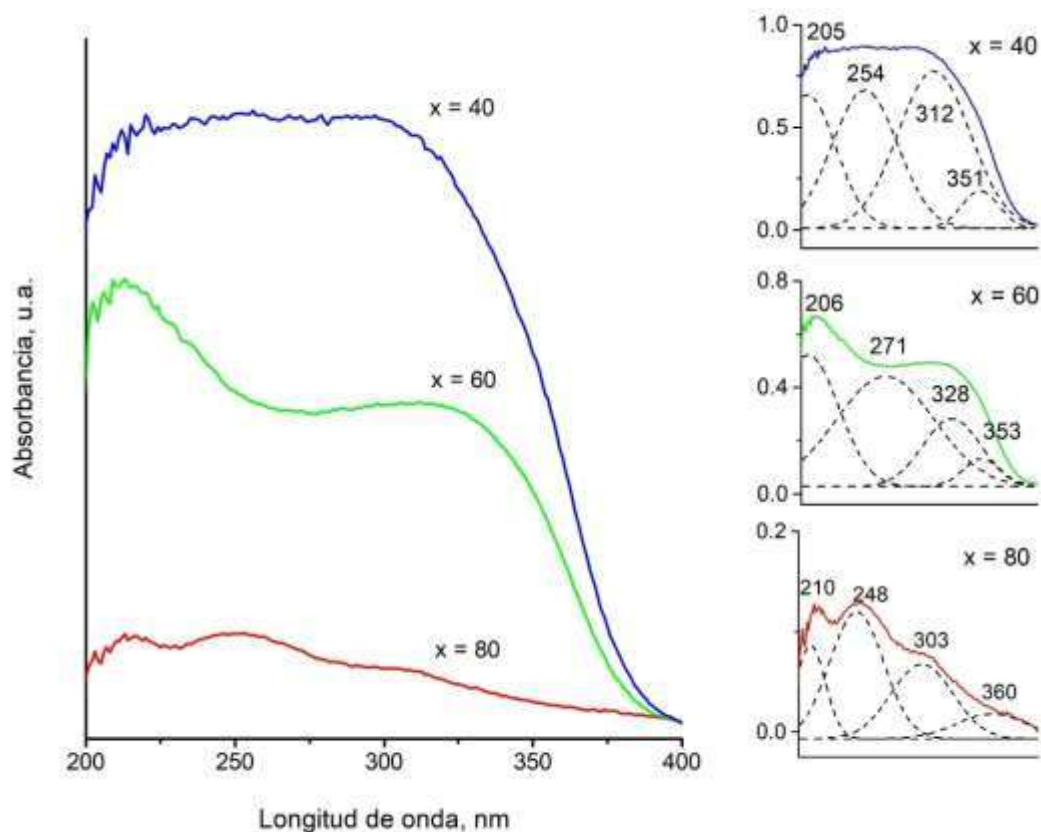


Figura 4.7 Deconvolución de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores Sn-KIT-6(x).

Tabla 4.2. Resultados de caracterización de los catalizadores Sn-KIT-6 (x). UV-Vis-DRS, MP-AES y propiedades ácidas (adsorción de PN analizada por FT-IR).

Catalizador	$\text{Sn}^{4+}/\text{SnO}_x^a$	Área de ^b la banda	C_{BAS}^c ($\mu\text{mol/g}$)	C_{LAS}^d ($\mu\text{mol/g}$)	$C_{\text{Total a T amb}}^e$ ($\mu\text{mol/g}$)	Relación Si/Sn ^f
KIT-6	~	~	71	0	71	~
Sn-KIT-6 (80)	0.6	17.3	113	8	121	331.1
Sn-KIT-6 (60)	2.05	32.1	196	9	205	259.5
Sn-KIT-6 (40)	0.68	40.0	200	11	211	246.0

^a Relación $\text{Sn}^{4+}/\text{SnO}_x$ obtenida por UV-Vis-DRS.

^b Área integrada de la banda de absorción a 205-210 nm relacionada con especies tetraédricas Sn^{4+} (UV-Vis-DRS).

^c Concentración de BAS obtenida usando $\epsilon(\text{PN}) = 0.16 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ (Sadowska et al., 2013).

^d Concentración de LAS obtenida usando $\epsilon(\text{PN}) = 1.1$ (Sadowska et al., 2013).

^e Concentración total a temperatura ambiente.

^f Relación molar Si/Sn determinada por MP-AES.

4.1.1.6. Espectroscopía de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES)

La Tabla 4.2 presenta los resultados del contenido de estaño para las muestras de Sn-KIT-6(x), determinados mediante la técnica MP-AES. Como era de esperar, la concentración de Sn aumenta con el aumento de la carga de estaño en el gel de síntesis. Sin embargo, la incorporación de estaño es menor de lo esperado; esto podría deberse a su solubilidad en el medio ácido (Cabrera-Munguia et al., 2018).

4.1.1.7. Adsorción de pivalonitrilo y su análisis por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier

Las propiedades ácidas superficiales de los materiales Sn-KIT-6(x) se evaluaron mediante adsorción de pivalonitrilo (PN), analizada por FT-IR, ya que las bases débiles ayudan a identificar los sitios ácidos de Lewis y Brønsted (Gil et al., 2019). En la Figura 4.8, se muestran los espectros de las muestras de Sn-KIT-6(x) después de la activación y en presencia de vapor de PN. En todos los casos, se encuentra una única banda nítida a 3740 cm^{-1} , debido a los grupos silanol terminales y, posiblemente, a los OH geminales, con una cola a menor frecuencia generalmente asignada a los OH con enlaces de H (Trombetta et al., 1999). Es evidente que la banda a 3740 cm^{-1} disminuye al entrar en contacto con el PN, mientras que se forma una nueva banda, cuyo máximo central es detectable a $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$. Esta banda se asigna al estiramiento O-H de los complejos de enlaces de hidrógeno de los grupos silanol con el par solitario del nitrógeno del PN. El espectro general también muestra la formación de las bandas típicas asociadas a las vibraciones de estiramiento C-H y los modos de flexión del PN adsorbido en los rangos $2983\text{-}2881\text{ cm}^{-1}$ y $1480\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ (Bevilacqua et al., 2002). La banda más útil, generalmente elegida como banda analítica al considerar la interacción del PN con superficies ácidas, se asigna al estiramiento simétrico del triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ observado alrededor de 2247 cm^{-1} (Sushkevich et al., 2015).

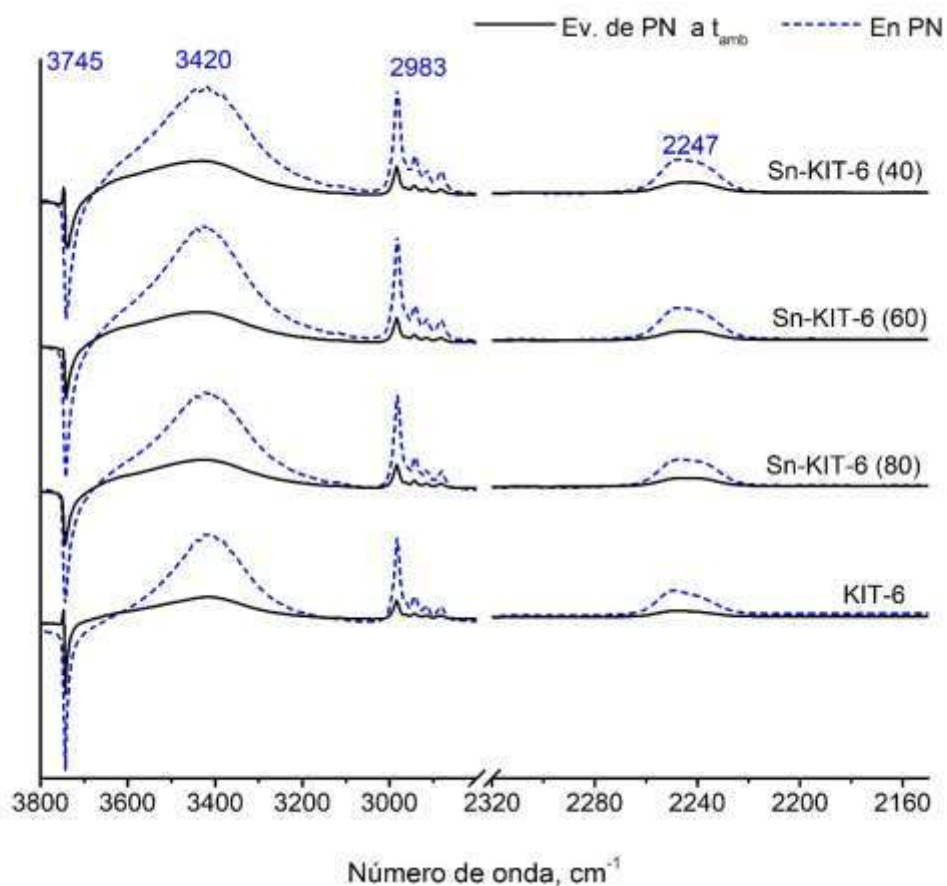


Figura 4.8 Espectros FT-IR resta de muestras de Sn-KIT-6 (x) activadas a 450 °C y en contacto con vapor de PN.

Los espectros resta, que se muestran en la Figura 4.9, se obtuvieron restando los espectros IR de las muestras antes y después de la adsorción de pivalonitrilo. Estos espectros evidencian las perturbaciones inducidas por la adsorción de PN: las bandas negativas indican especies presentes originalmente en la superficie activada que se alteran tras la adsorción, mientras que las bandas positivas corresponden a especies recién formadas. La desgasificación a temperatura ambiente disminuye la intensidad de las bandas asociadas con las especies enlazadas por enlaces de hidrógeno, mientras que una banda nítida a 3745 cm^{-1} (característica de los grupos silanol aislados) se restaura parcialmente. Esto sugiere que los grupos hidroxilo correspondientes interactúan muy débilmente con el PN (Sushkevich et al., 2015).

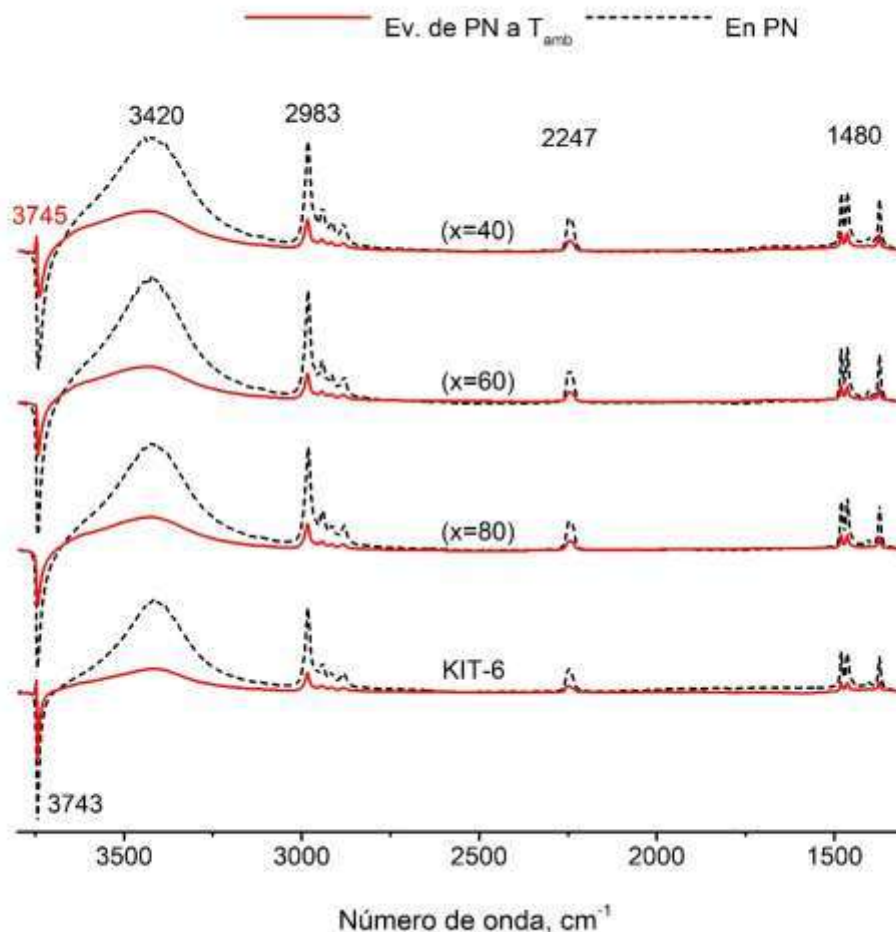


Figura 4.9 Espectros FT-IR resta de los catalizadores en la región de estiramiento OH/CN después del contacto con vapor de pivalonitrilo (en PN) y de la desgasificación a temperatura ambiente (PN ev. a temperatura ambiente).

El espectro en la región de estiramiento $C\equiv N$ tras la desgasificación a temperatura ambiente (Figura 4.10) se resolvió en al menos tres componentes mediante la técnica de deconvolución; las tres bandas resueltas se asignan a diferentes sitios de adsorción: LAS (2272-2261 cm^{-1}), BAS (2251-2250 cm^{-1}) y grupos silanol libres (2243-2240 cm^{-1}) (Montanari et al., 2011). En el **Apéndice A.2** se proporciona más información sobre la naturaleza y distribución de los sitios ácidos de Brønsted. También se han identificado sitios ácidos de Brønsted débiles en catalizadores de silicato de titanio y otros catalizadores que contienen M^{4+} (Ti, Zr, Sn, Ge, Pb). Estos sitios ácidos se atribuyeron a sitios defectuosos de Sn-OH, que podrían estar unidos por enlaces de hidrógeno a grupos Si-OH y

formarse cuando los sitios ácidos de Lewis de Sn^{4+} se hidratan. De igual forma, las sustituciones isomórficas de Si con Sn^{4+} tetravalente, $\text{Sn}(\text{OSi})_4$, pueden generar sitios ácidos de Lewis fuertes y aislados (Sushkevich et al., 2015; Tututi-Ríos et al., 2024).

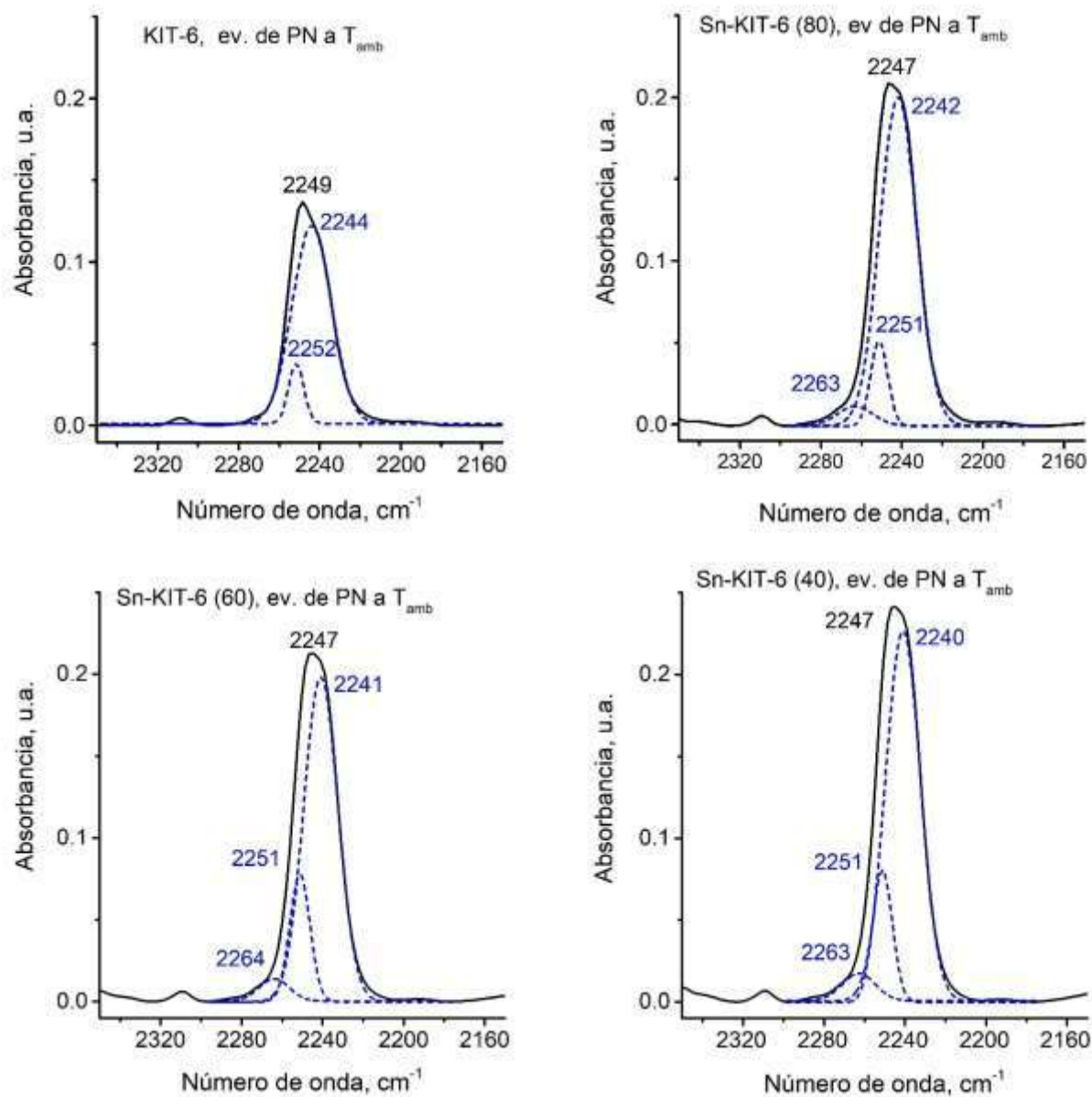


Figura 4.10 Espectros FT-IR resta para la región de vibración de estiramiento de $\text{C}\equiv\text{N}$, tras la desgasificación a temperatura ambiente. También se presentan las curvas deconvolucionadas de los espectros.

En las Figuras 4.9 y 4.10, es evidente que las bandas IR correspondientes a los sitios ácidos muestran un ligero incremento en su intensidad con el aumento del contenido de Sn. Esto es consistente con los resultados de UV-Vis-DRS, que revelaron una mayor concentración de Sn^{4+} a medida que aumentaba la relación molar Si/Sn en los catalizadores. La concentración de sitios ácidos de Brønsted y Lewis en las muestras de Sn-KIT-6(x) se calculó utilizando el coeficiente de absorción molar reportado en la literatura (Sadowska et al., 2013) y los valores promedio de las intensidades integradas; los resultados se presentan en la Tabla 4.2. El material KIT-6 exhibe la concentración más baja de sitios ácidos totales (71 mmol/g), que están asociados con grupos silanol débiles. En general, la incorporación de Sn en el material KIT-6 genera acidez de Lewis en los catalizadores Sn-KIT-6(x), pero muestra predominio de sitios ácidos de Brønsted en su distribución. El catalizador Sn-KIT-6(40) triplica su concentración total en el sitio ácido, alcanzando los 211 mmol/g, en comparación con el material KIT-6, que presenta 71 mmol/g. Sin embargo, también se observó una deformación más evidente de la estructura cúbica y el bloqueo de los mesoporos, probablemente debido a la formación de especies de óxido de estaño, como lo indican los resultados de los análisis SAXRD, BET y UV-Vis-DRS.

4.1.1.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de los materiales Sn-KIT-6(x) se muestran en la Figura 4.11. El análisis examina las regiones espectrales asociadas con los orbitales Sn 3d y O 1s. Este análisis facilitó una comprensión más profunda de la relación entre el contenido de Sn y su estructura química superficial. Las señales Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} pueden ajustarse mediante tres pares de picos, lo que permitirá distinguir entre los diferentes estados de oxidación del Sn. En la muestra Sn-KIT-6 (80), los picos a 499.4 eV/490.5 eV se asignan a iones Sn^{4+} en la banda Sn-O (oxígeno reticular) (Alarcón et al., 2010; Pachamuthu et al., 2013). Mientras que los pares de picos a 496.6 eV/488,1 y 494.3 eV/485.9 eV se asignan a los iones Sn^{4+} y Sn^{2+} de SnO_2 y SnO, respectivamente [63]. En todas las muestras de Sn-KIT-6 (x), se observa una tendencia similar: el componente con mayor energía de enlace corresponde a Sn^{4+} , el segundo componente a SnO_2 y el componente con menor energía a SnO. El pico O1s es más complejo que los picos Sn 3d. Los resultados del ajuste nos permitieron detectar cuatro componentes, en orden decreciente de energía de enlace podemos

encontrar las siguientes especies: las interacciones Sn-O-Si (535.3 eV/535.5 eV/536.0 eV) (Chávez-León et al., 2024)> grupos hidroxilo (534.0 eV/534.3 eV/534.1 eV) (Kwoka et al., 2020)> moléculas de siloxano o agua (532.1 eV/532.2 eV/531.9 eV) (Turishchev et al., 2018)> interacciones SnO₂ (530.4 eV/530.6 eV/529.9 eV) (Huang et al., 1999). Estas asignaciones son consistentes con la presencia de especies de estaño bien dispersas, hidroxilación superficial e interacciones entre moléculas de agua y la matriz de sílice o especies de estaño, confirmando la heterogeneidad química y complejidad estructural de las superficies de los catalizadores Sn-KIT-6(x). Los resultados de los datos XPS y UV-Vis-DRS proporcionan una mejor comprensión de la evolución estructural y química del estaño en función de su concentración en materiales mesoporosos KIT-6. El estaño está presente principalmente como especies Sn⁴⁺ en todas las condiciones. A menores cargas, el Sn se encuentra predominantemente en entornos octaédricos o como pequeñas especies de SnO₂. Al aumentar el Sn, se hace evidente una contribución creciente del Sn⁴⁺ tetraédricamente coordinado, lo que concuerda con la incorporación parcial en la estructura. También se observa que, a mayores cargas, los agregados de tipo SnO₂ se vuelven más significativos, lo que indica una menor dispersión e interacción con la matriz de sílice.

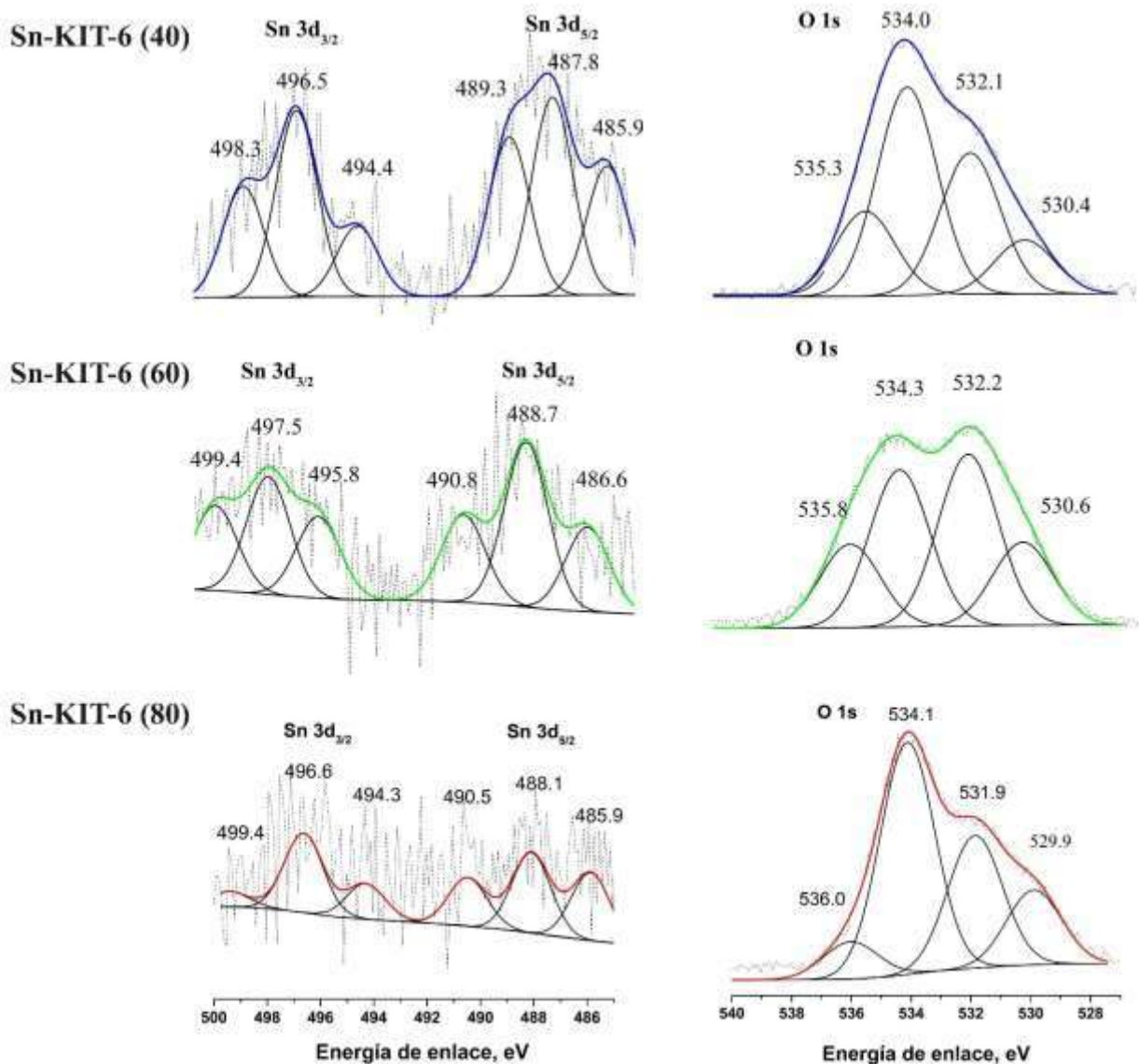


Figura 4.11 Espectros XPS de Sn 3d y O 1s de los catalizadores Sn-KIT-6(x).

4.1.1.9. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

El análisis de RMN de ^{29}Si se realizó para investigar el entorno de coordinación del silicio dentro de la estructura mesoporosa y determinar si la incorporación de estaño (Sn) altera la estructura local del silicio. Este método diferencia entre las especies de siloxano Q^4 , Q^3 y Q^2 , y puede identificar distorsiones estructurales que ocurren cuando los heteroátomos están presentes en

cantidades suficientes. Los espectros de RMN de ^{29}Si de KIT-6 y Sn-KIT-6(40) se muestran en la Figura 4.12. Ambas muestras presentan las resonancias típicas de las estructuras silíceas altamente condensadas Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$, a -111 ppm), Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, a -102 ppm) y Q^2 menor ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$, a -92 ppm) (De Andrade et al., 2012). Dentro de la incertidumbre experimental, los desplazamientos químicos y las intensidades relativas de estas especies de Q^n son muy similares antes y después de la adición de Sn, lo que indica que la estructura de sílice del KIT-6 se conserva estructuralmente con la carga máxima de Sn utilizada en este trabajo ($\text{Si}/\text{Sn} = 40$). Las sutiles diferencias observadas en la forma de las líneas y el ensanchamiento de los picos podrían deberse a ligeras variaciones en la distribución del silanol o a un desorden local. Por consiguiente, los resultados de RMN de ^{29}Si se interpretan mejor como evidencia de la estabilidad de la estructura. Al mismo tiempo, la presencia de Sn en las paredes de sílice se sustenta principalmente en los análisis UV-Vis-DRS y XPS, que son más sensibles al entorno de coordinación del Sn.

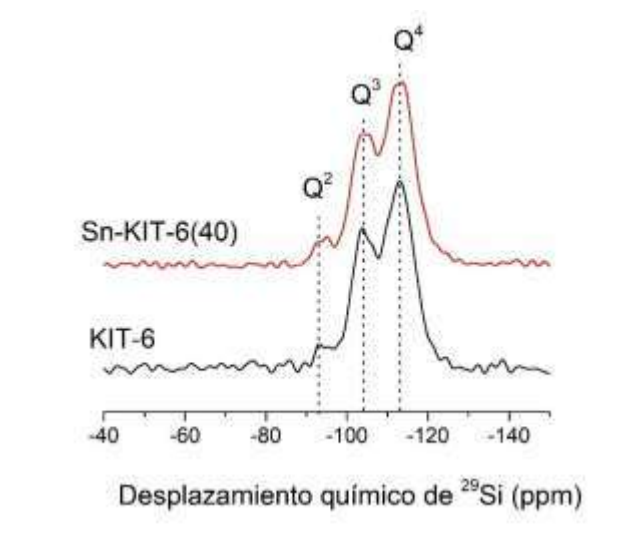


Figura 4.12 Espectros de RMN de ^{29}Si de las muestras KIT-6 y Sn-KIT-6 (40).

4.1.2. Actividad catalítica de catalizadores Sn-KIT-6 (x)

La Figura 4.13 ilustra la distribución del producto obtenida a partir de la conversión de fructosa utilizando Sn-KIT-6(x) como catalizador. Los principales productos identificados en los experimentos catalíticos fueron hidroximetilfurfural (HMF) y ácido fórmico. Los subproductos predominantes de la reacción fueron huminas poliméricas, que no se detectaron mediante análisis HPLC; en consecuencia, su formación se infirió a partir de balances de masa (Hu et al., 2023).

Cuando se utilizaron materiales Sn-KIT-6(x) como catalizadores, la fructosa se convirtió más rápido, lo que condujo a una mayor producción de ácido fórmico y HMF. La tasa de conversión de fructosa aumentó con el incremento de la concentración de sitios ácidos totales en el catalizador. La Figura 4.13 muestra que la adición de estaño al material KIT-6 conduce a una mayor tasa de conversión de fructosa en comparación con el uso de KIT-6. La producción máxima de HMF se produjo aproximadamente a los 25 minutos utilizando catalizadores Sn-KIT-6(x). Después de esto, las reacciones secundarias que producen subproductos y ácido fórmico se vuelven más significativas. Esto indica que es necesario un control adecuado del tiempo de reacción en el reactor para operarlo cerca del máximo rendimiento de HMF. Los resultados de este estudio sugieren que un mayor aumento del estaño en los catalizadores puede provocar una deformación más sustancial de la estructura del KIT-6 y una mayor generación de especies de SnOx. Esta observación coincide con los resultados de UV-Vis-DRS y SAXRD para el catalizador con el mayor contenido de estaño, el Sn-KIT-6(40). Según la estequiometría de rehidratación de HMF, los ácidos fórmico y levulínico se producen en proporciones equimolares. Por lo tanto, a partir de los resultados de este estudio, se sugiere que el ácido fórmico también se produce directamente a partir de la fructosa, lo que concuerda con estudios previos (Swift et al., 2014).

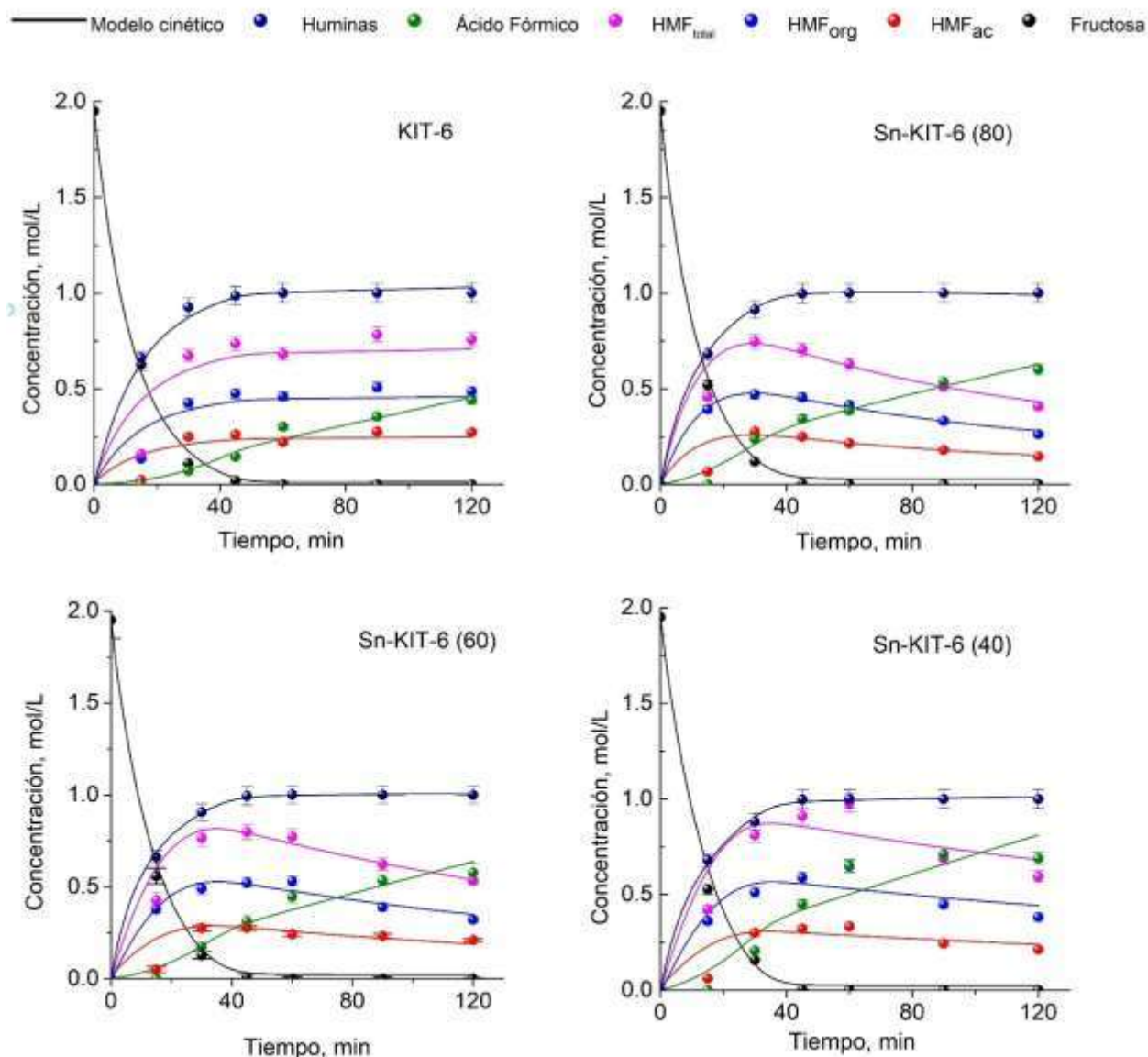


Figura 4.13 Distribución de productos durante la conversión de fructosa sobre catalizadores Sn-KIT-6(x). Condiciones de reacción: 1.5 g de fructosa, 50 mg de catalizador y 180 °C.

Las principales rutas de reacción se identificaron a partir de la distribución de los productos obtenidos a diferentes niveles de conversión de fructosa en catalizadores Sn-KIT-6(x), así como de estudios previos publicados en la literatura (Román-Leshkov et al., 2006). La figura 4.14 muestra el esquema de reacción resultante, que contiene cinco vías de reacción principales que actúan sobre tres especies directamente medibles (fructosa, HMF y ácido fórmico). Inicialmente,

la fructosa se deshidrata en presencia de un catalizador ácido para producir HMF (1). Posteriormente, el HMF reacciona consecutivamente para producir polímeros solubles y huminas insolubles (productos de condensación) tanto en fase acuosa (2) como orgánica (5). En reacciones paralelas, la fructosa también puede transformarse directamente para generar productos de condensación y productos de deshidratación adicionales (4). Además, en la ruta (3), es probable que la fructosa adopte patrones de escisión de enlaces C-C para producir aldehídos más pequeños (productos de fragmentación), como el furfural, que también se detectó en la mezcla de productos, y el formaldehído, que posteriormente se oxida a ácido fórmico (Wang et al., 2019). Dependiendo de las condiciones de reacción, la deshidratación de fructosa a HMF puede producir huminas mediante autocondensación y condensación cruzada, así como mediante la condensación degradativa de fructosa y HMF. Estas reacciones consecutivas o simultáneas pueden reducir significativamente la producción de HMF. La fase orgánica inmiscible en agua (MIBK) separa el HMF del medio acuoso, disminuyendo así su velocidad de rehidratación. Esto se confirma por la ausencia de ácido levulínico en la distribución del producto.

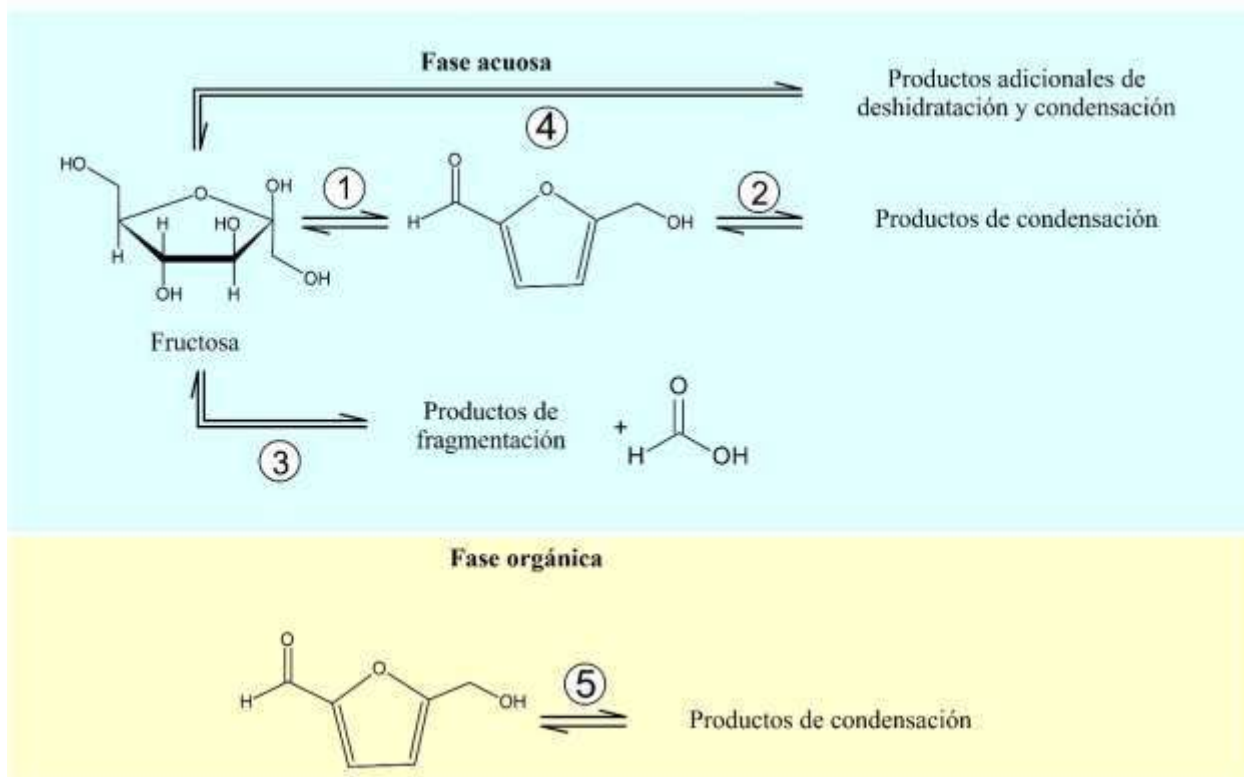


Figura 4.14 Rutas de reacción propuestas para la conversión de fructosa en catalizadores Sn-KIT-6(x).

Se propusieron expresiones de velocidad de reacción de tipo LHHW para las cinco reacciones principales mostradas en la Figura 4.14, que representan el comportamiento cinético del sistema de reacción descrito previamente. Se asume que las reacciones (1–4) ocurren únicamente en la fase acuosa, siguiendo una secuencia de pasos elementales reversibles, siendo la reacción superficial el paso limitante. Simultáneamente, el HMF se convierte en la fase orgánica siguiendo la ruta (5). Además, los productos adicionales de deshidratación, condensación y fragmentación se agruparon y denominaron subproductos (BP). Se proponen las siguientes expresiones de velocidad de reacción:

$$r_1 = \frac{C_s k_1' (C_F - \frac{1}{K_1} C_{HMF_{ac}})}{1 + K_2 C_F + K_3 C_{HMF_{ac}}} = k_1 f(C_F, C_{HMF_{ac}}) \quad (1.5)$$

$$r_2 = \frac{C_s k_2' (C_{HMF_{ac}} - \frac{1}{K_4} C_{BP})}{1 + K_5 C_{HMF_{ac}} + K_6 C_{BP}} = k_2 f(C_{HMF_{ac}}, C_{BP}) \quad (1.6)$$

$$r_3 = \frac{C_s k_3' (C_F - \frac{1}{K_7} C_{FA} * C_{BP})}{(1 + K_8 C_F + K_9 C_{FA} + K_{10} C_{BP})^2} = k_3 f(C_F, C_{FA}, C_{BP}) \quad (1.7)$$

$$r_4 = \frac{C_s k_4' (C_F - \frac{1}{K_{11}} C_{BP})}{1 + K_{12} C_F + K_{13} C_{BP}} = k_4 f(C_F, C_{BP}) \quad (1.8)$$

$$r_5 = \frac{C_s k_5' (C_{HMF_{org}} - \frac{1}{K_{14}} C_{BP})}{1 + K_{15} C_{HMF_{org}} + K_{16} C_{BP}} = k_5 f(C_{HMF_{org}}, C_{BP}) \quad (1.9)$$

$$R_{HMF} = \frac{k_m a}{\rho_B} (K_p C_{HMF_{ac}} - C_{HMF_{org}}) \quad (1.10)$$

Donde r_i es la velocidad de reacción del componente i en $mol/g_{cat}.s$, k representa las constantes cinéticas en $mol/g_{cat}.s$, K denota la constante de equilibrio (adimensional), C_s es la concentración total de sitios activos (BAS+LAS) en mol/g_{cat} , k_m es el coeficiente de transferencia de masa entre las fases orgánica y acuosa en m/s , a , es el área de transferencia específica en m^2/m^3 , K_p es el coeficiente de partición y ρ_B es la densidad aparente del catalizador en g_{cat}/L . Con base en el esquema de reacción presentado en la Figura 4.14, se utilizaron las ecuaciones 1.5-1.10 para

expresar la relación entre la generación y el consumo de cada componente, como se indica a continuación:

$$\frac{V}{W_{cat}} \frac{dC_F}{dt} = -r_1 - r_3 - r_4 \quad (1.11)$$

$$\frac{V}{W_{cat}} \frac{dC_{HMF_{ac}}}{dt} = r_1 - r_2 - R_{HMF} \quad (1.12)$$

$$\frac{V}{W_{cat}} \frac{dC_{BP}}{dt} = r_2 + r_3 + r_4 \quad (1.13)$$

$$\frac{V}{W_{cat}} \frac{dC_{FA}}{dt} = r_3 \quad (1.14)$$

$$\frac{V}{W_{cat}} \frac{dC_{HMF_{org}}}{dt} = R_{HMF} - r_5 \quad (1.15)$$

Los datos experimentales de concentración vs. tiempo para cada componente se ajustaron al modelo de reacción representado por las ecuaciones (1.5-1.15) a través de regresión no lineal utilizando el software MATLAB. La Figura 4.15 ilustra que el modelo describe satisfactoriamente los resultados experimentales, produciendo un valor R^2 global de 0.9851. Los términos Csk_i' de las ecuaciones 1.5–1.9 se agruparon como constantes cinéticas k_i , y sus valores estimados se presentan en la Tabla 4.3 (los valores K se proporcionan en el **Apéndice A.3**). Para simplificar el análisis, se determinaron las relaciones k_1/k_2 , k_1/k_3 y k_1/k_5 para comparar la tasa relativa de producción de HMF vs. su descomposición. Como se esperaba, el tipo de catalizador utilizado en los experimentos afecta la tasa de producción de HMF. Los valores de la relación k_1/k_2 (>7) sugieren que la formación de HMF es más rápida que su descomposición posterior, particularmente con el catalizador Sn-KIT-6(40). La relación k_1/k_3 (<1) indica que la formación de subproductos a partir de fructosa es más rápida que la formación paralela de HMF, un efecto adverso que reduce la selectividad hacia HMF para todos los catalizadores utilizados en este estudio. Finalmente, los valores de la relación k_1/k_5 (>1) para los catalizadores Sn-KIT-6(x) indican un efecto positivo del estaño en la formación de HMF en la fase acuosa, en comparación con su descomposición en la fase orgánica. Este último resultado tiene relevancia práctica, como se muestra en la Figura 4.16, donde el rendimiento previsto de HMF a partir del modelo propuesto es mayor en un amplio rango de conversiones de fructosa (40-80%) cuando se utilizan catalizadores con estaño, como Sn-KIT-6(x), en comparación con KIT-6. De hecho, utilizando el catalizador Sn-KIT-6(40), es posible

lograr un rendimiento de HMF de aproximadamente el 45% con una conversión de fructosa del 90%. Es esencial reconocer que, debido a la naturaleza de las reacciones de conversión de fructosa, llevar a cabo este proceso con un alto nivel de conversión de fructosa producirá más productos no deseados y reducirá el rendimiento de productos valiosos, como el HMF.

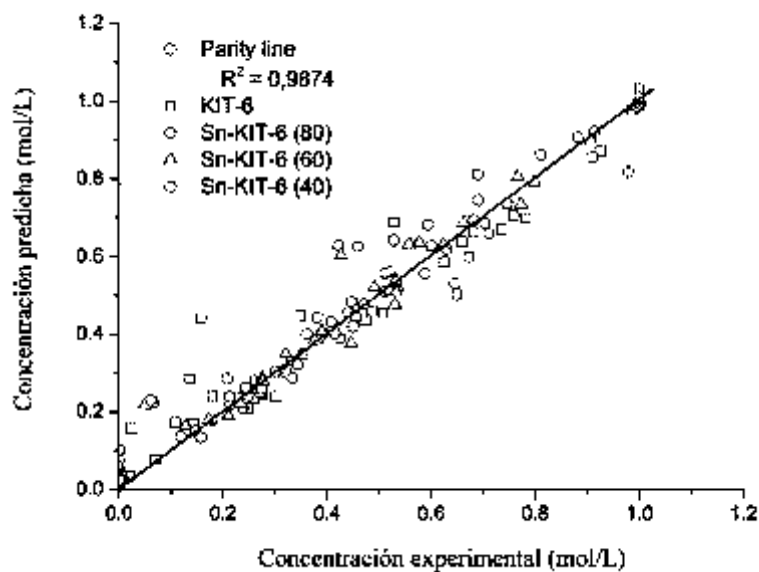


Figura 4.15 Gráfico de paridad entre las concentraciones experimentales y calculadas de HMF.

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos y de transporte para la conversión de fructosa utilizando catalizadores Sn-KIT-6(x).

Parámetros ($\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$)	Catalizador			
	KIT-6	Sn-KIT-6 (80)	Sn-KIT-6 (60)	Sn-KIT-6 (40)
k_1	1.14×10^{-3}	1.56×10^{-3}	1.23×10^{-3}	1.33×10^{-3}
k_2	1.29×10^{-4}	2.11×10^{-4}	3.76×10^{-5}	2.65×10^{-5}
k_3	8.97×10^{-3}	7.14×10^{-3}	6.30×10^{-3}	7.07×10^{-3}
k_4	1.16×10^{-1}	1.54×10^{-3}	1.97×10^{-4}	1.09×10^{-4}
k_5	1.19×10^{-3}	9.25×10^{-4}	8.54×10^{-5}	7.49×10^{-4}
$k_m a \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.62	0.24	0.10	0.10
k_1/k_2	8.88	7.38	34.49	50.07
k_1/k_3	0.13	0.22	0.21	0.19
k_1/k_5	0.96	1.69	1.52	1.78

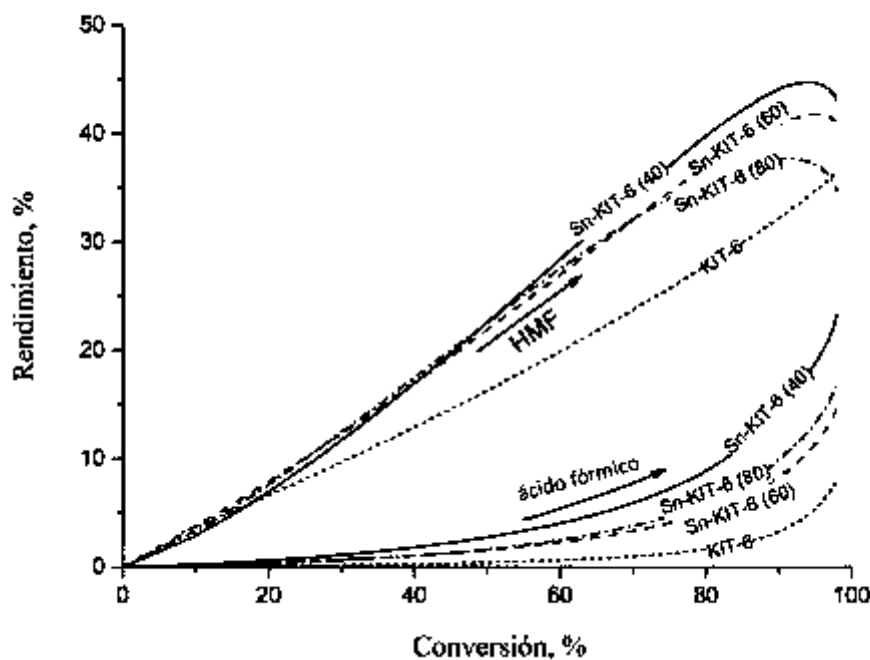


Figura 4.16 Rendimiento de HMF y ácido fórmico en función de la conversión de fructosa, calculado con el modelo en un reactor discontinuo ideal para el sistema agua-MIBK.

4.1.3. Estudio de reusabilidad

La reutilización del catalizador Sn-KIT-6 (40) se evaluó a lo largo de cuatro ciclos de reacción consecutivos. En la Figura 4.17 se observó una disminución gradual de la actividad catalítica con cada ciclo de reacción. La conversión disminuyó del 92 % en el primer ciclo al 86 % en el cuarto ciclo, mientras que el rendimiento de HMF disminuyó del 41.6 % al 27.4 %. Esta reducción gradual sugiere una desactivación parcial del catalizador, probablemente debida a la disolución de la fase activa en el medio de reacción o a otros mecanismos de desactivación. A pesar de ello, el catalizador conservó una fracción significativa de su actividad tras cuatro ciclos de reacción. Estos hallazgos proporcionan una evaluación más exhaustiva del uso práctico de los materiales Sn-KIT-6 y subrayan la necesidad de seguir investigando los mecanismos de desactivación de este tipo de catalizador para desarrollar catalizadores más robustos y estables.

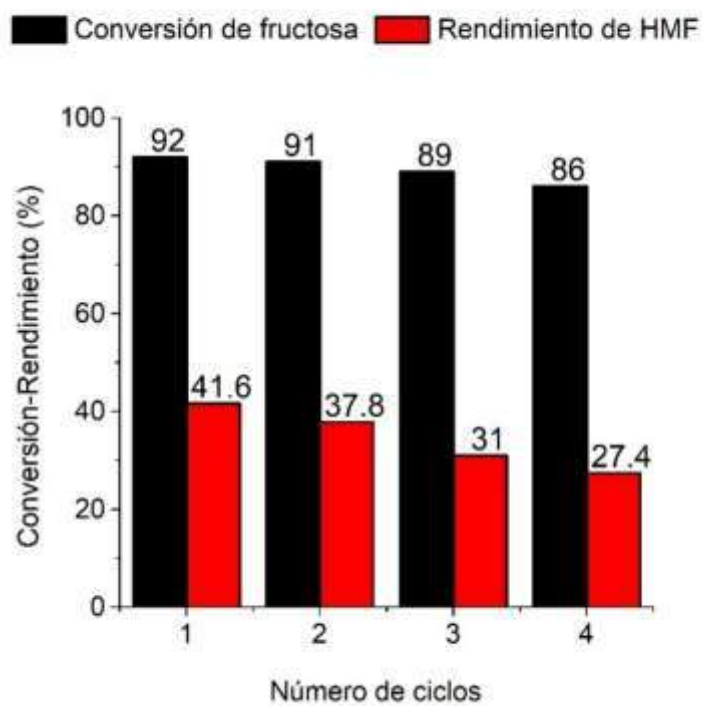


Figura 4.17 Reusabilidad del catalizador Sn-KIT-6 (40). Condiciones de reacción: tiempo de reacción: 0.5 h y temperatura de reacción: 180 °C.

4.2. Conversión de alcohol furfurílico sobre catalizadores bifuncionales Brønsted-Lewis Ti-KIT-6-PrSO₃H

En esta sección se presenta la comparación de los materiales KIT-6, Ti-KIT-6 (60), KIT-6-PrSO₃H (20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H en la reacción de etanólisis de alcohol furfurílico hacia levulinato de etilo, con el propósito de evaluar de manera explícita el efecto de la bifuncionalidad ácida Lewis/Brønsted en las distintas etapas de la ruta de reacción. En particular, se analiza cómo la coexistencia y cooperación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted influyen en la activación del sustrato, la formación y transformación de intermediarios y, en consecuencia, en la conversión, selectividad y rendimiento hacia el producto de interés. Para ello, se discuten primero las características fisicoquímicas más relevantes de los materiales, seguidas del análisis de su desempeño catalítico. Finalmente, las conclusiones específicas de esta sección se integran y discuten en la segunda sección del Capítulo 5.

4.2.1. Resultados y discusión de la caracterización de catalizadores Ti-KIT-6-PrSO₃H

El análisis de materiales incluye la selección de cantidades apropiadas de grupos metálicos y de ácido sulfónico variando las razones molares Si/Ti (40 y 60) y Si/S (20 y 40). Esta selección se guio por datos de difracción de rayos X (XRD) y el rendimiento catalítico (conversión y selectividad) en la etanólisis del alcohol furfurílico (FA). Los difractogramas de ángulo bajo y los resultados de la reacción se encuentran en el **Apéndice B.1**. El objetivo fue identificar las cargas máximas de metal y grupo funcional que la red de sílice puede incorporar sin alterar significativamente las características estructurales y morfológicas del KIT-6 puro, mientras se evaluaba la influencia de estas cargas en la formación del producto deseado, el levulinato de etilo (EL). Los catalizadores más adecuados para la etanólisis del AF fueron aquellos con relación molar Si/Ti = 60 y Si/S = 20. Con base en esto, se sintetizó un material KIT-6 que contiene ambos componentes, resultando en cuatro materiales seleccionados para su posterior análisis: KIT-6, Ti-KIT-6(60), KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20). Las siguientes secciones presentan un

análisis exhaustivo de las características fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de los materiales, destacando las relaciones estructura-actividad relevantes para la etanólisis de FA.

4.2.1.1. Difracción de rayos X de ángulo bajo LAXRD

La estructura porosa ordenada de los materiales se investigó mediante LAXRD, como se muestra en la Figura 4.18. La mesoestructura ordenada tridimensional de la sílice KIT-6 se confirma por los picos de difracción (2 1 1), (2 2 0) y (3 3 2) observados en el rango 2θ de 0.5–3°. Tras la incorporación de Ti y/o grupos propilsulfónicos, el pico (2 1 1) se desplazó a ángulos menores con mayor intensidad, lo que indica una modificación de la red cristalina. En el caso de los materiales que contienen titanio, esto se puede atribuir al mayor radio atómico del titanio en comparación con el ion Si^{4+} cuando se sustituye isomórficamente dentro de la estructura del material KIT-6 (Zhu et al., 2022). Un mayor contenido de Ti también provocó una disminución en la intensidad de las reflexiones (2 2 0) y (3 3 2), lo que sugiere una pérdida del orden mesoestructural. Por el contrario, la muestra KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(20)$ conservó la mesoestructura original, lo que indica que la funcionalización sulfónica no altera significativamente la estructura. En el difractograma correspondiente al material bifuncional Ti-KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(60,20)$, desaparecen los picos prominentes correspondientes a los planos (2 2 0) y (3 3 2). En su lugar, emergen dos picos bien definidos, similares a los observados en SBA-15, lo que indica la coexistencia de fases en este material debido a la carga metálica (Ti), que deforma su estructura. No obstante, las intensidades relativas de los picos resaltan la naturaleza altamente ordenada de los materiales modificados con grupos sulfónicos (Choi & Ryoo, 2010; León et al., 2015; Tran et al., 2020). El parámetro de celda unitaria (a_0), calculado a partir del pico (2 1 1), se presenta en la Tabla 4.4. El parámetro de celda unitaria y el espaciamiento de poros aumentan de acuerdo con el desplazamiento de la reflexión (2 1 1) a ángulos más bajos tras la incorporación de los grupos Ti^{4+} y $-\text{PrSO}_3\text{H}$.

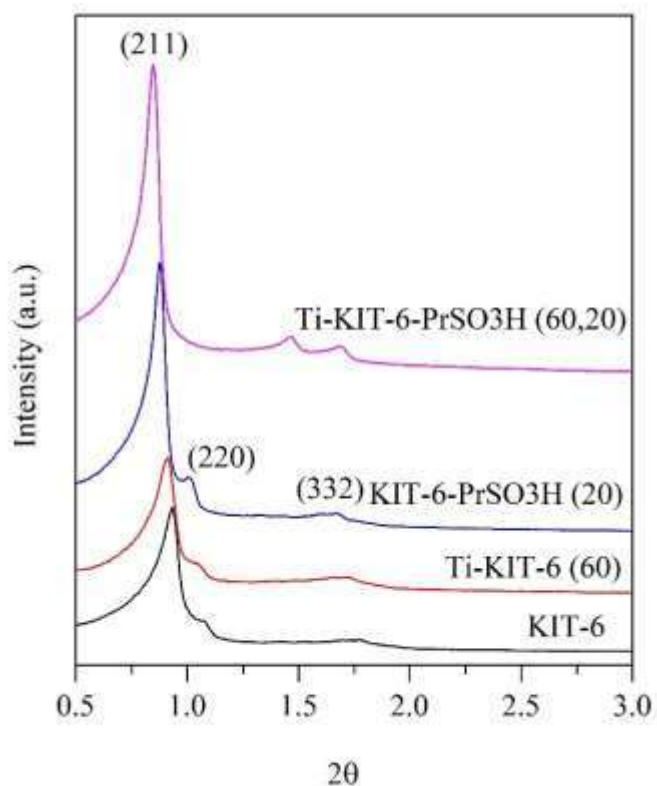


Figura 4.18 Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de los materiales investigados en este estudio.

Tabla 4.4 Parámetros estructurales y texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizadores	d_{211}^a (nm)	a_0^b (nm)	d_{TEM}^c (nm)	S_{BET}^d (m ² /g)	D_{BJH}^e (nm)	V_{BJH}^f (cm ³ /g)	Wt ^g (nm)
KIT-6	9.47	23.17	9.17	892.5	5.97	1.18	5.63
Ti-KIT-6(60)	9.67	23.66	8.51	935.4	5.74	1.05	6.11
KIT-6- PrSO ₃ H(20)	9.99	24.68	8.6	1027.8	5.96	1.5	6.40
Ti-KIT-6-PrSO ₃ H (60,20)	10.45	25.57	9.4	571.4	5.66	1.0	7.14

^a Valor de espaciado d calculado a partir del plano (211). ^b a_0 = Parámetro de celda unitaria ($a_0 = d_{211}\sqrt{6}$).

^c Valor de espaciado d obtenido a partir de TEM. ^d S_{BET} = Área de superficie específica BET. ^e D_{BJH} = Diámetro de poro BJH. ^f Volumen total de poros a 0.99P/P₀. ^g Espesor de pared= $\frac{1}{2} a_0 - D_{BJH}$.

4.2.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se muestran en la Figura 4.19, lo que proporciona una clara evidencia de la mesoestructura altamente ordenada de las muestras de KIT-6. Las imágenes revelan una disposición cúbica bien organizada de mesoporos, con canales que aparecen como franjas paralelas dependiendo de la orientación de la partícula con respecto al eje incidente. El material KIT-6 puro exhibe una mesoestructura cúbica altamente ordenada, con canales mesoporosos claramente definidos y un patrón FFT característico (la imagen insertada se obtuvo utilizando la transformada rápida de Fourier) de simetría $Ia3d$ (Kim et al., 2005). Tras la incorporación de titanio, la estructura ordenada se conserva, aunque se observan ligeras distorsiones locales, que pueden atribuirse a la inserción de especies metálicas en la red de sílice (Tututi-Ríos et al., 2024). En el caso del material funcionalizado con grupos de ácido propilsulfónico, se observa una ligera pérdida de orden mesoestructural, como lo demuestra un patrón de difracción más difuso en el análisis FFT, lo que sugiere la presencia de heterogeneidades inducidas por la funcionalización orgánica. Finalmente, en el material bifuncional Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20), se observa una degradación más pronunciada del orden mesoporoso, atribuida a la incorporación de los grupos Ti y –PrSO₃H (Li et al., 2017). Esta pérdida de regularidad estructural es consistente con la disminución del espaciamiento interplanar en comparación con los valores promedio determinados por LAXRD, lo que sugiere una alteración localizada en el orden mesoestructural. El espaciamiento d obtenido a partir de las imágenes TEM (Tabla 5.1) fue ligeramente menor que el calculado a partir del pico (2 1 1). Sin embargo, esta diferencia podría atribuirse al hecho de que LAXRD mide la periodicidad promedio sobre todo el volumen de la muestra, mientras que TEM-FFT mide la periodicidad en una región localizada.

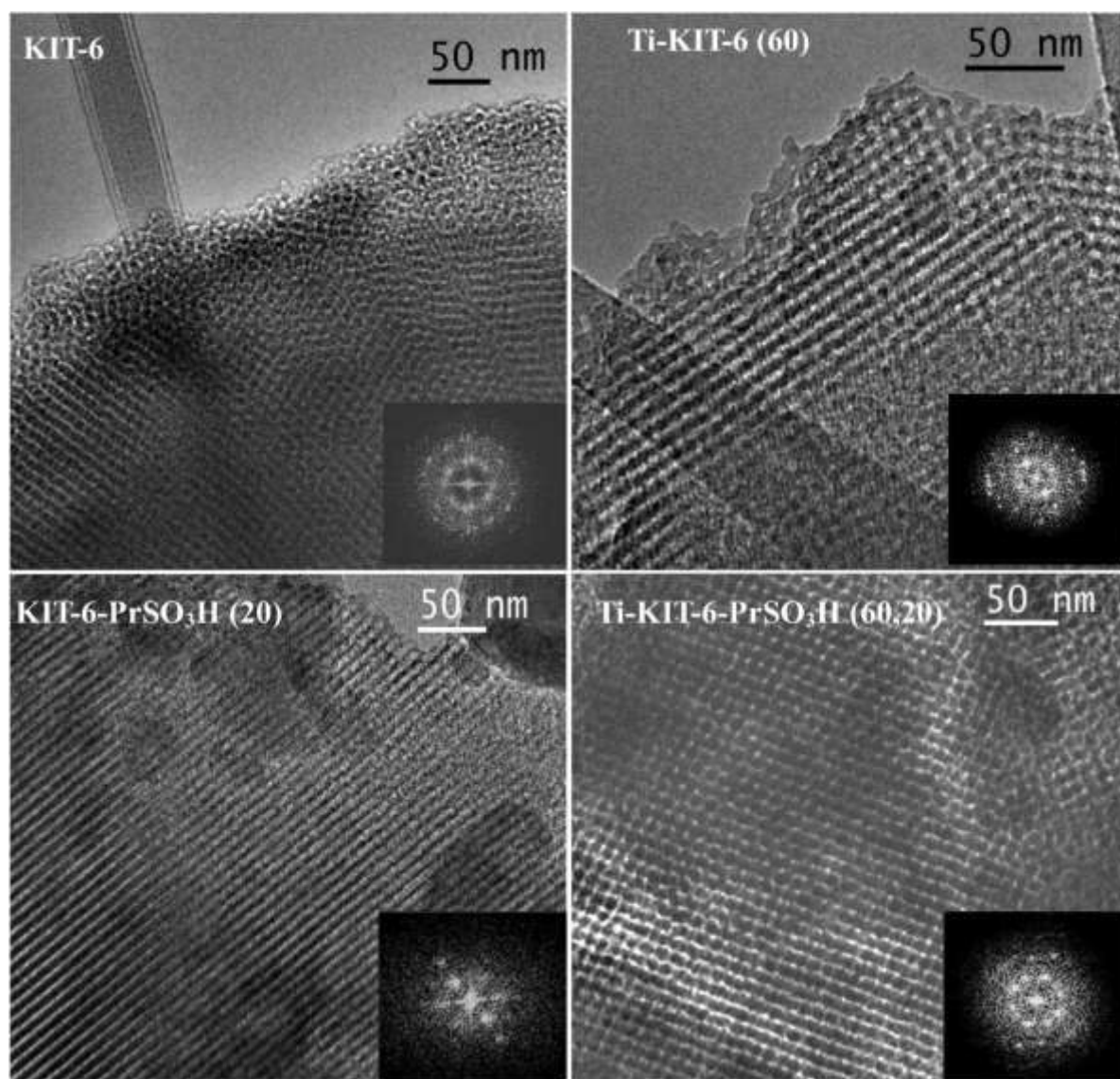


Figura 4.19 Imágenes TEM de alta resolución de materiales KIT-6, Ti-KIT-6(60), KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20).

4.2.1.3. Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de las muestras se evaluaron a través de mediciones de fisisorción de nitrógeno (ver Figura 4.20). Las isothermas mostradas en la Figura 4.20a se clasifican como Tipo IV según la clasificación IUPAC. Esto indica claramente que los materiales KIT-6, modificados con titanio y grupos sulfónicos a través del método sol-gel, entran en la categoría de materiales

mesoporosos. Los bucles de histéresis observados en el rango de presión relativa $P/P_0 = 0.6-0.8$, resultado de la condensación capilar que ocurre en los mesoporos, se pueden clasificar como Tipo H1, lo que indica que los poros en estos materiales tienen una forma cilíndrica (Tran et al., 2020). Las formas y tamaños de todos los bucles de histéresis son similares, esto sugiere un mecanismo de adsorción de nitrógeno consistente en todas las muestras. Las curvas de distribución del tamaño de poro se ilustran en la Figura 5.20(b), mostrando que los poros se distribuyen dentro de un rango de 5-8 nm, lo que confirma la presencia de mesoporos ordenados. La Tabla 4.1 presenta el área específica, el diámetro de poro, el volumen total de poro y el espesor de pared de los catalizadores. Durante el proceso de condensación en la síntesis sol-gel, se pueden incorporar átomos de Ti a la estructura mesoporosa de sílice, lo que reduce el diámetro de poro a medida que las paredes se engrosan, a la vez que aumenta el área superficial específica. Al añadir grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ mediante el método sol-gel, el área superficial aumenta a $1027 \text{ m}^2/\text{g}$, probablemente debido a la incorporación homogénea de grupos propilsulfónicos (Tututi-Ríos et al., 2024). Sin embargo, tras la adición de Ti y $-\text{PrSO}_3\text{H}$, se observa una reducción significativa del área superficial, lo que indica una disminución de la accesibilidad al mesoporo.

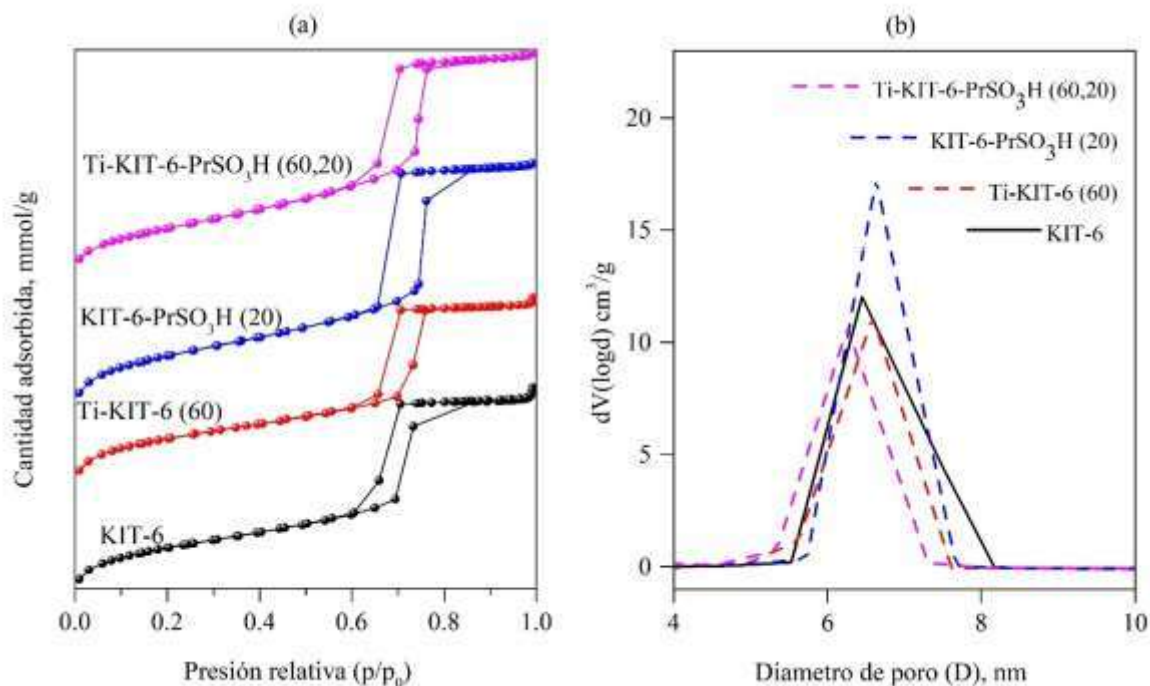


Figura 4.20 (a) Isothermas de adsorción/desorción de N_2 , y (b) distribución del tamaño de poro de las muestras.

4.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 4.21 contiene imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva, que muestran la morfología de los materiales sintetizados. El material KIT-6 presenta partículas redondeadas con superficies continuas. En contraste, el Ti-KIT-6(60) presenta una textura más rugosa y fragmentada, atribuida a la incorporación de especies de titanio. La funcionalización con grupos de ácido propilsulfónico en el material KIT-6-PrSO₃H(20) resulta en partículas con bordes más afilados y una morfología más plana. En el material bifuncional Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20), la morfología se vuelve más heterogénea, con superficies que presentan estructuras irregulares de tamaños variables (Rajalakshmi et al., 2016). Además, los mapeos EDS confirman una distribución uniforme de titanio y azufre en la superficie de los catalizadores.

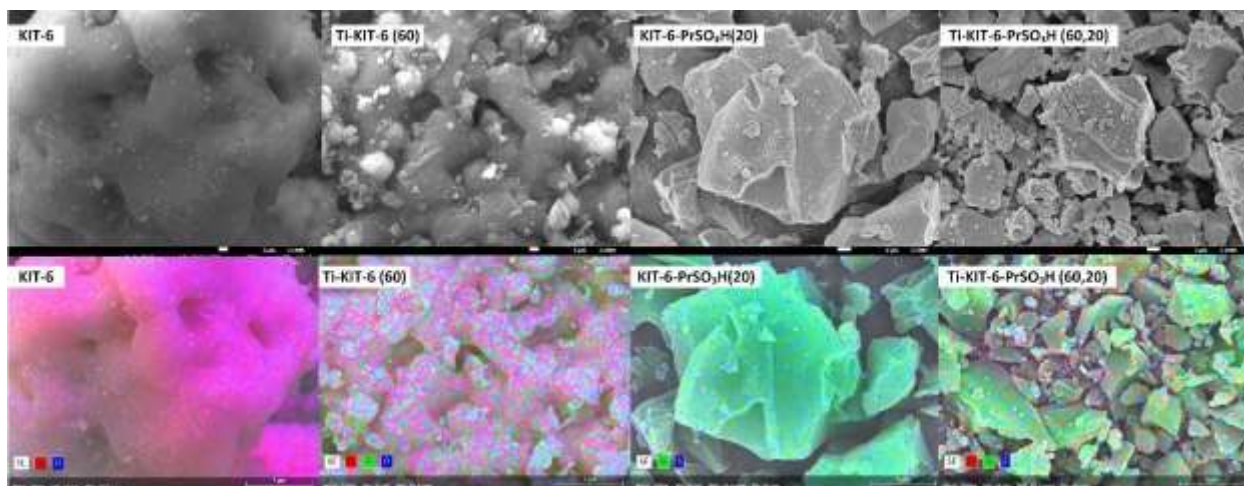


Figura 4.21 Imágenes SEM que muestran las diferencias en la morfología y el mapeo EDS de los materiales sintetizados.

4.2.1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

Los espectros UV-Vis-DRS de los materiales sintetizados se presentan en la Figura 4.22a. El espectro KIT-6 no muestra transiciones electrónicas significativas en la región UV-Vis, lo cual concuerda con las propiedades de la sílice mesoporosa sin modificar. Los materiales modificados

exhiben una absorción considerable en el rango de 200 a 350 nm, asociada a la incorporación de transiciones electrónicas adicionales que confirman la funcionalización exitosa del material. La absorción observada en materiales que contienen grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ se debe a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $\eta-\pi^*$ correspondientes a los enlaces $\text{S}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$ (Burgess, 2017; Mohammed, 2018). En materiales que contienen titanio, las absorciones no se deben a transiciones electrónicas intramoleculares, sino de la transferencia de carga entre el ligando de oxígeno (O^{2-}) y el centro metálico (Ti^{4+}) (Léon et al., 2015). Las deconvoluciones (Figura 4.22b) revelan una fuerte banda de absorción en el rango de 201 a 205 nm, atribuida a la presencia de iones Ti^{4+} aislados en coordinación tetraédrica dentro de la estructura de sílice. El ensanchamiento de la banda por encima de 300 nm sugiere que este catalizador contiene Ti (TiO_2) con coordinación octaédrica depositado en la superficie exterior de la estructura de sílice. Estas especies se han caracterizado previamente como sitios inactivos, y sus aglomerados también pueden obstruir el acceso a los mesoporos. La Tabla 4.5 presenta el porcentaje de titanio tetraédrico (Ti^{4+}) en las muestras, determinado mediante el cálculo del área bajo la curva de los espectros deconvolucionados. En el material Ti-KIT-6(60), el 80% de las especies de titanio se encuentran en coordinación tetraédrica, lo que indica la incorporación efectiva de Ti en la estructura de sílice a través de enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ y la formación de sitios ácidos de Lewis. Por el contrario, el Ti-KIT-6- PrSO_3H (60,20) exhibe una menor proporción de especies tetraédricas (64.48%), lo que sugiere la coexistencia de entornos tetraédricos y octaédricos, atribuida a la influencia de los grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$. A pesar de esta disminución, el material Ti-KIT-6- PrSO_3H (60,20) muestra una mayor intensidad de absorción alrededor de 201 nm, probablemente debido a un efecto electrónico inducido por los grupos sulfónicos, que modifican el entorno local del Ti. El grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ es intrínsecamente polar e hidrófilo (Kamegawa et al., 2015), sin embargo, cuando se une mediante un espaciador de propilo, puede impartir un carácter superficial parcialmente hidrófobo al material sin eliminar su efecto electrónico polarizante sobre Ti^{4+} . La presencia de estas funcionalidades altamente polares potencia la polarización del enlace $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$, lo que resulta en una banda de absorción más intensa (Lee et al., 2011). En conjunto, estos hallazgos confirman que la funcionalización sulfónica genera un entorno estructural más heterogéneo y bifuncional, donde los sitios de Lewis asociados con Ti^{4+} coexisten con los sitios ácidos de Brønsted proporcionados por los grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$.

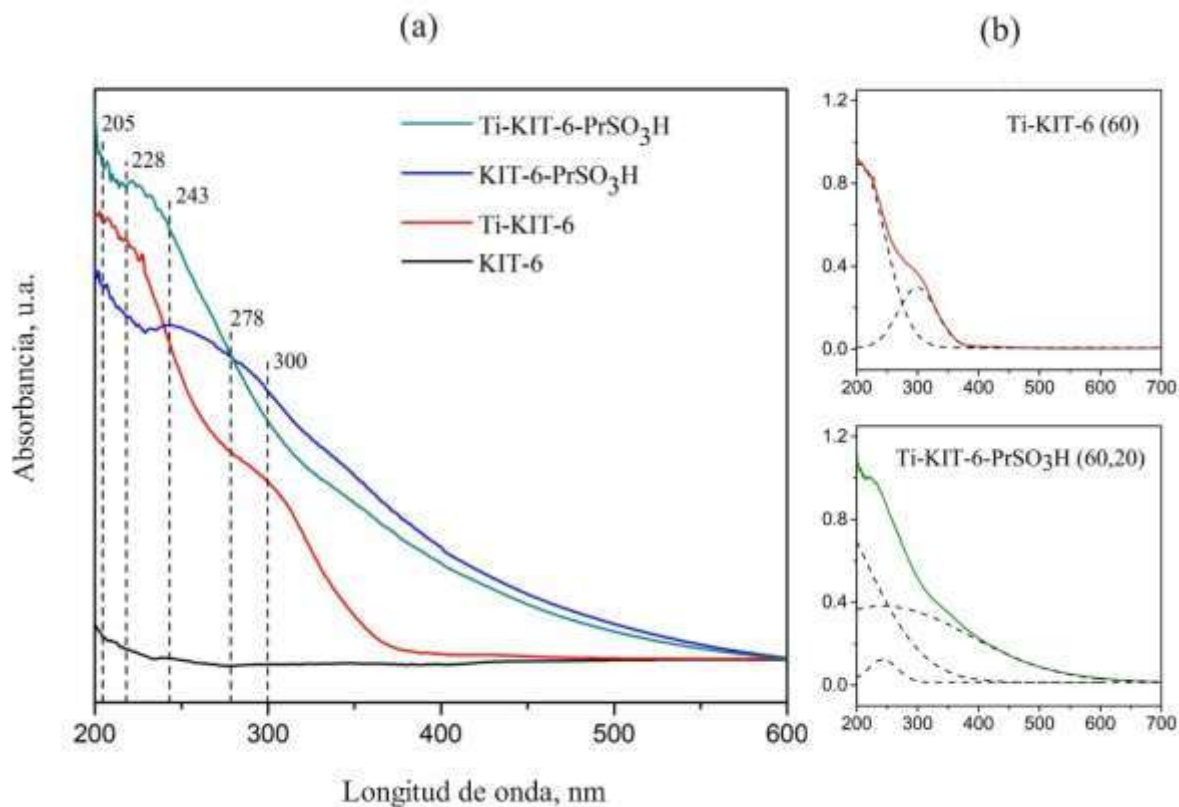


Figura 4.22 (a) Espectros UV-Vis-DRS normalizados de todas las muestras y (b) deconvoluciones de los materiales Ti-KIT-6 (60) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20).

Tabla 4.5 Titanio tetraédrico determinado por UV-Vis-DRS y composición química de catalizadores.

Catalizador	Ti ⁺⁴ (%) ^a	M (wt. %) ^b	Ti (wt %) ^c	S (wt %) ^d
Ti-KIT-6 (60)	80.09	2.2	0.7	~
KIT-6- PrSO ₃ H (20)	~	4.7	~	1.27
Ti-KIT-6-PrSO ₃ H (60,20)	64.48	2.2/4.7	0.3	1.07

^a Porcentaje relativo de absorbancia integrada de titanio tetraédrico determinado por UV-Vis-DRS. ^b Carga nominal de metal (M = Ti o S), en porcentaje en peso (wt. %). ^c Titanio determinado por MP-AES. ^d Análisis elemental del azufre.

4.2.1.6. Espectroscopía de emisión atómica de plasma por microondas MP-AES

La Tabla 4.5 presenta las relaciones molares Si/Ti y Si/S determinadas mediante MP-AES y análisis de combustión de azufre, respectivamente. Como era de esperar, la cantidad de metal contenida en los materiales es inferior al valor nominal. Esto podría atribuirse a la solubilidad de los precursores utilizados en el medio ácido.

4.2.1.7. Adsorción de piridina analizada por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La acidez superficial de los catalizadores se estudió mediante la adsorción de moléculas de piridina en obleas de muestra prensadas después de la activación a 110 °C en alto vacío. Los espectros resta se presentan en la Figura 4.23, estos se utilizan para cuantificar los sitios ácidos involucrados en la conversión de FA y se obtienen al restar los espectros de las muestras activadas de aquellos registrados después de la desgasificación de piridina a temperatura ambiente y a 110 °C (Pirez et al., 2012). La incorporación de Ti en la estructura de sílice mejora la intensidad de la banda alrededor de 1450 cm^{-1} , correspondiente a la piridina coordinada a los sitios de ácido de Lewis (LA). Este aumento se atribuye a la interacción entre la piridina y los sitios Ti^{4+} insaturados de la superficie. La incorporación de grupos sulfónicos resulta en un pico de absorción a 1545 cm^{-1} , que se atribuye a los iones piridinio formados a través de la protonación de la piridina en los sitios ácidos de Brønsted (BA). Estos sitios BA se originan principalmente de los protones de los grupos de ácido propilsulfónico y, en menor medida, de los grupos Ti-OH superficiales (Tututi-Ríos et al., 2024). Las bandas a aproximadamente 1595 cm^{-1} y a 1445 cm^{-1} están asociadas a la interacción de las moléculas de piridina con los grupos silanol. La cantidad de sitios ácidos de Lewis y Brønsted se determinó deconvolucionando las bandas en 1450 y 1545 cm^{-1} , respectivamente, con base en el método propuesto por Emeis 1993 (Emeis, 1993). Los valores cuantificados se resumen en la Tabla 4.6. La presencia de sitios ácidos superficiales fuertes se evidencia por la persistencia de las bandas IR asociadas con los sitios LA y BA después de la desgasificación a 110 °C (Figura 4.23b). Según los datos de la Tabla 4.6, el Ti-KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(60,20)$ presenta los sitios ácidos más fuertes, como lo demuestra una menor pérdida de acidez (37 %), en comparación con el 44 % en KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(20)$ y el 72 % en Ti-KIT-6(60). Las bandas centradas en 1620 y 1490 cm^{-1} indican un

aumento considerable en la coexistencia de ambos tipos de sitios ácidos. El catalizador bifuncional Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) contiene una combinación de sitios ácidos de Lewis (Ti⁴⁺) y Brønsted (–SO₃H), lo que se refleja en su alta acidez total y su mayor estabilidad térmica, como lo demuestra la retención de piridina a 110 °C. Esta distribución sinérgica de los sitios ácidos permite la activación del reactivo en los sitios de Brønsted, seguida de su posterior transformación en los sitios de Lewis. La secuencia inversa también es factible, lo que facilita los mecanismos en cascada que conducen a una mayor conversión y selectividad. Por consiguiente, estos resultados demuestran que un equilibrio adecuado entre la acidez de Lewis y la de Brønsted es esencial para optimizar las reacciones multietapa, en particular las implicadas en la valorización de la biomasa.

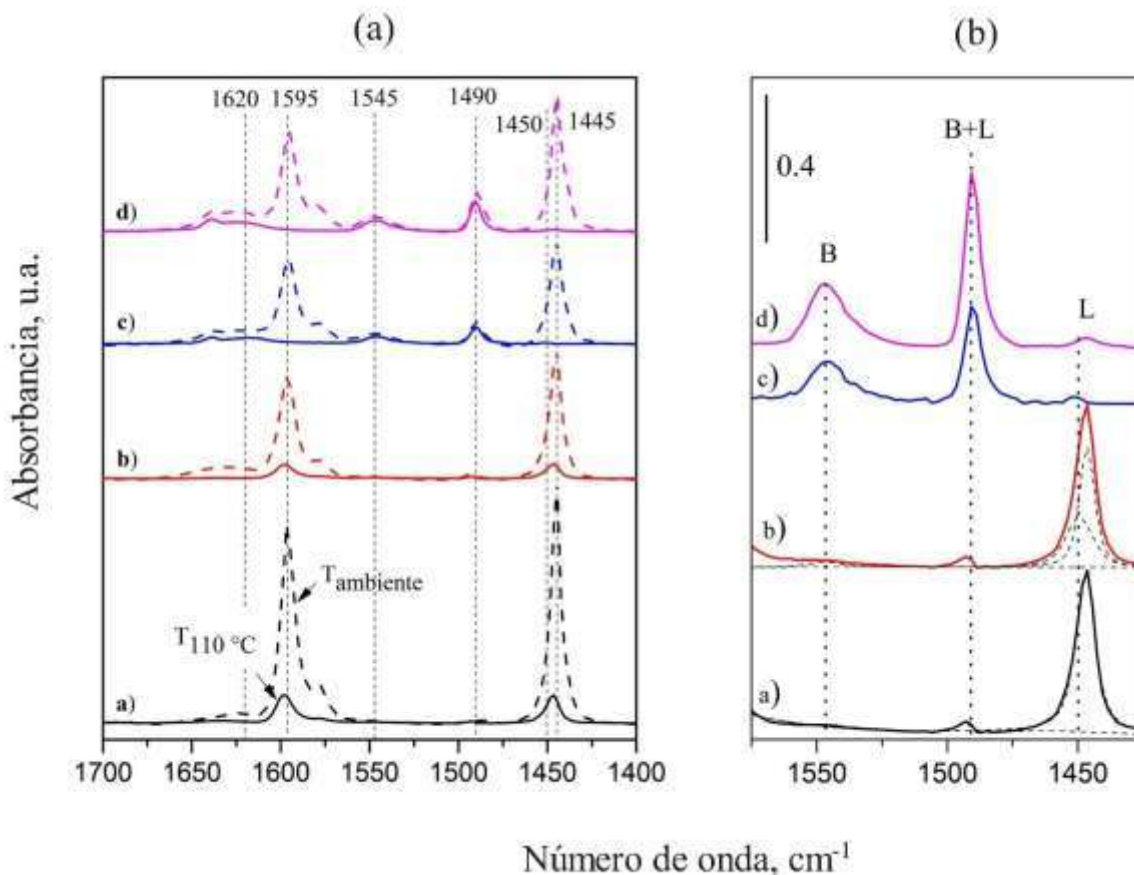


Figura 4.23 Espectros FT-IR de piridina adsorbida en catalizadores: a) KIT-6, b) Ti-KIT-6(60), c) KIT-6-PrSO₃H(20) y d) Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) desgasificados a temperatura ambiente y a 110 °C.

Tabla 4.6 Propiedades ácidas determinadas por adsorción de piridina para los catalizadores preparados.

Catalizador	Temperatura ambiente			110 °C		
	B _{rønsted} (μmol/g)	C _{Lewis} (μmol/g)	BA/L A	B _{rønsted} (μmol/g)	C _{Lewis} (μmol/g)	BA/L A
Ti-KIT-6(60)	893.4	1760.8	0.51	280.4	475	0.59
KIT-6-PrSO ₃ H(20)	1499.5	843.3	1.78	1228.8	86.9	14.14
Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20)	1489.6	932.4	1.60	1352.4	168.1	8.05

4.2.1.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se investigó el estado químico de las especies de titanio incorporadas en los materiales Ti-KIT-6(60) y Ti-KIT-6-PrSO₃H (60,20) mediante análisis XPS (Figura 4.24). Todas las energías de enlace se refieren al espectro 1s del carbono elemental, cuya energía de enlace es de 285 eV. En la figura, podemos ver que el nivel central de los picos correspondientes a Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2} están en 463.1 y 457.1 eV respectivamente y se asigna como pico Ti⁴⁺, con una separación de picos de 6.0 eV (Hussain et al., 2015). Los espectros se han resuelto en componentes químicamente desplazados mediante un procedimiento de deconvolución. El espectro XPS de Ti 2p del material Ti-KIT-6(60) muestra dos pares de señales correspondientes a especies de titanio en diferentes entornos de coordinación. Los picos a 463.1 y 457.1 eV son característicos de las especies de Ti⁴⁺ en coordinación tetraédrica (Ti-O-Si), lo que demuestra que una fracción del titanio se incorpora eficazmente a la estructura de sílice mesoporosa. Este entorno de coordinación genera sitios ácidos de Lewis aislados e indica una inserción homogénea de Ti dentro del KIT-6 (Visuvamithiran et al., 2013). Las bandas desplazadas hacia energías de enlace más altas (465.6 y 460.7 eV) suelen estar asociadas con especies de Ti⁴⁺ en coordinación octaédrica, como las que se encuentran en el TiO₂ superficial, probablemente ubicadas en la superficie externa o formando dominios poliméricos (Kumar et al., 2000; Moretti et al., 2004). En el catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20), los picos observados a 461.1 y 455.7 eV también se asignan a especies Ti⁴⁺ en coordinación tetraédrica, pero se desplazan hacia energías de enlace más bajas, lo que sugiere una modificación en el entorno electrónico que rodea al titanio (Antony et al., 2012). Mientras tanto, los picos a 459.0 y 452.4 eV se asignan a especies octaédricas de titanio (Kumar et al., 2000). Los diferentes tipos de especies de oxígeno se distinguen por sus distintas energías de enlace. El espectro O 1s de la KIT-6, se

presenta en el **Apéndice B.2**. La figura 5.7 muestra el espectro O 1s deconvolucionado de los catalizadores con el χ^2 mínimo, para el material Ti-KIT-6(60), el pico en 535.3 eV se atribuye a moléculas de agua adsorbidas físicamente o al surfactante Pluronic P123 residual, que puede persistir incluso después de la calcinación. La señal a 532.8 eV se asigna típicamente a grupos silanol superficiales (Si–OH), mientras que el pico a 531.1 eV corresponde a enlaces siloxano (Si–O–Si) o enlaces Ti–O–Si (Bérubé et al., 2010). Finalmente, la señal a 528,7 eV está asociada con enlaces Ti–O–Ti, lo que indica la presencia de partículas de TiO₂ segregadas (Moretti et al., 2004). El espectro O 1s del material KIT-6-PrSO₃H(20) presenta tres contribuciones distintas. El pico a 533.9 eV se asigna al oxígeno de los grupos sulfonato (–SO₃H), lo que proporciona una clara evidencia de la funcionalización exitosa con sitios ácidos de Brønsted. La señal a 531.8 eV corresponde a los grupos silanol superficiales (Si–OH), mientras que el componente a 530.7 eV se atribuye a los enlaces siloxano (Si–O–Si) dentro de la estructura de sílice. Cabe destacar que la ausencia de señales de enlace de alta energía (> 535 eV) confirma la eliminación efectiva del surfactante P123 durante los tratamientos de lavado con etanol, así como la reducción del agua adsorbida físicamente, atribuible a la naturaleza hidrofóbica de los materiales funcionalizados con grupos PrSO₃H. El espectro O 1s del Ti-KIT-6-PrSO₃H (60,20) puede deconvolucionarse en cuatro contribuciones principales: el componente a 533.5 eV (agua físicamente adsorbida o surfactante P123 residual), 531.8 eV (Si–OH), 530.0 eV (Si–O–Si y Si–O–Ti) y 527.4 eV (especies de oxígeno en entornos octaédricos de titanio). En conjunto, estos resultados indican la coexistencia de oxígeno estructural de la red de sílice, defectos superficiales y especies de oxígeno relacionadas con las funcionalidades Ti y –SO₃H. Esta combinación no solo respalda la estabilidad estructural de la estructura mesoporosa híbrida, sino que también confirma la generación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted, clave para el rendimiento catalítico del material. Los espectros S 2p se ajustan mediante dos dobletes que reflejan la interacción espín-órbita. El espectro XPS S 2p del material KIT-6-PrSO₃H(20) presenta dos picos característicos a 168.83 eV y 170.71 eV, correspondientes a los componentes S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2} de un doblete de espín-órbita atribuido al azufre en estado oxidado, específicamente asociado con el grupo sulfonato (–SO₃H). La incorporación de titanio al Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) modifica ligeramente el entorno electrónico del azufre, produciendo un pequeño desplazamiento hacia energías de enlace más bajas y una asimetría más pronunciada del doblete. Este comportamiento sugiere una interacción ácido-base entre los centros Ti⁴⁺ y los grupos sulfonato (Moretti et al., 2004; Nasef & Saidi, 2006). La

incorporación simultánea de grupos Ti^{4+} y $-\text{SO}_3\text{H}$ modifica la densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio, afectando levemente su estado de oxidación aparente y proporcionando evidencia espectroscópica de la funcionalización bifuncional exitosa de la estructura mesoporosa (Pirez et al., 2012).

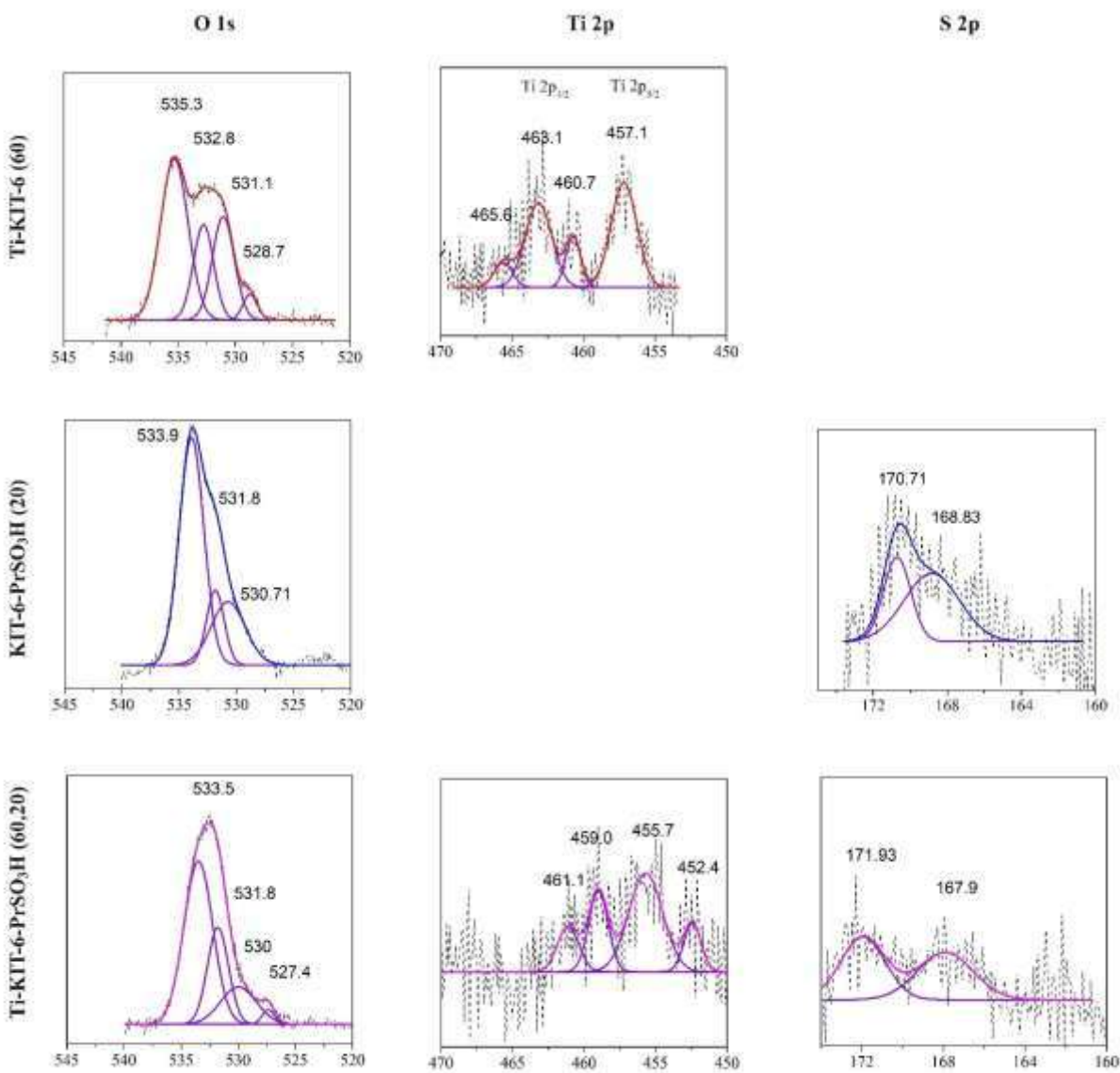


Figura 4.24 Espectros XPS de O 1s, Ti 2p y S 2p de los catalizadores Ti-KIT-6(60) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20).

4.2.2. Comparación catalítica de catalizadores KIT-6-PrSO₃H y Ti-KIT-6-PrSO₃H

Con fines comparativos, se llevaron a cabo pruebas catalíticas utilizando los materiales KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) para evaluar la influencia de la incorporación de titanio en la etanolisis de FA. Los experimentos se realizaron bajo las siguientes condiciones: 70-110 °C, tiempos de reacción de 0 a 7 horas y una velocidad de agitación de 500 rpm. Los resultados mostrados en la Figura 4.25 indican que el FA se convierte completamente en un período muy corto (0.25–0.5 h) en presencia de ambos catalizadores, siendo el material Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) más selectivo hacia EL. Sin embargo, la selectividad inicial hacia EL fue relativamente baja (~25%). Esto se debe a que los productos de reacción primarios se generan en períodos cortos, y en etapas posteriores, cuando estos comienzan a reaccionar, dan lugar a la producción de EL. Tras 7 horas, la selectividad hacia EL aumenta a 96 % para el Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) y a 87 % para el KIT-6-PrSO₃H(20). Cabe destacar que, en todo el rango de conversión de FA, la selectividad hacia EL es mayor con el catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20). Esta mejora se atribuye a la incorporación de especies tetraédricas de Ti⁴⁺ altamente dispersas, como se confirma mediante espectroscopia UV-Vis-DRS y XPS, que introducen sitios ácidos de Lewis que actúan sinérgicamente con los grupos –PrSO₃H, favoreciendo así la producción de EL.

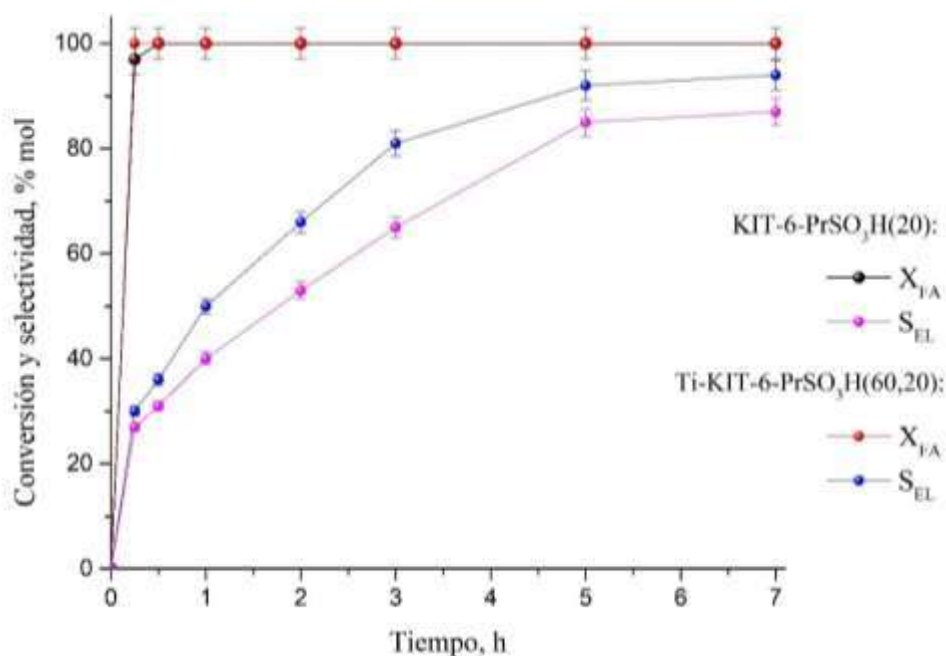
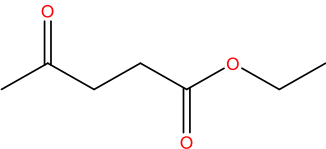
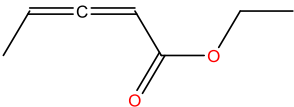
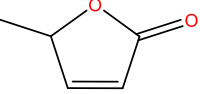
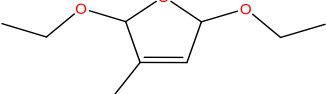
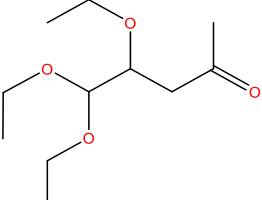
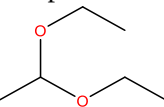
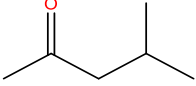
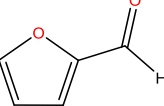
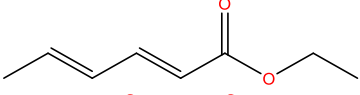
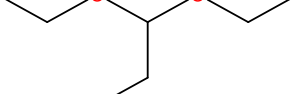
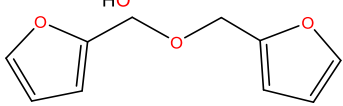


Figura 4.25 Conversión de FA (X_{FA}) y selectividad de EL (S_{EL}) sobre KIT-6- PrSO_3H (20) y Ti-KIT-6- PrSO_3H (60,20). Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C.

4.2.2.1. Identificación y análisis de productos resultantes de la conversión de FA

El balance de carbono de los productos de reacción fue del 99.5 % con el catalizador Ti-KIT-6- PrSO_3H (60,20) y del 97.3 % con el KIT-6- PrSO_3H (20). Esta diferencia puede atribuirse razonablemente a la formación de huminas, productos de condensación polimérica que se observan típicamente en sistemas de furano en condiciones de catálisis ácida (Guigo et al., 2007). Estas especies no son volátiles y, por lo tanto, no se detectan mediante cromatografía de gases (GC). Esta interpretación concuerda con informes previos sobre sistemas similares (Wang et al., 2016) y explica la desviación observada en el balance de carbono. Para identificar los productos en las mezclas de reacción, se analizaron las muestras líquidas obtenidas de los experimentos de reacción con los catalizadores KIT-6- PrSO_3H (20) y Ti-KIT-6- PrSO_3H (60,20) mediante GC-MS. Los productos identificados se resumen en la Tabla 4.7. La comparación de los cromatogramas de GC con los resultados de GC-MS reveló la presencia de cuatro intermediarios en los productos de reacción: 2,3-pentadienoato de etilo (EPD), β -angélica lactona (AL), 2,5-dietoxi-3-metil-2,5-dihidrofurano (DMD) y 4,5,5-trietoxipentan-2-ona (TEP). Se detectaron trazas de otros productos; sin embargo, su identificación no pudo ser fiable debido a la mínima cantidad que presentaron. La Figura 4.26 presenta un cromatograma de cromatografía de gases representativo de la mezcla de reacción líquida obtenida utilizando el material Ti-KIT-6- PrSO_3H (60,20) como catalizador tras 3 horas de reacción. Los cromatogramas obtenidos para ambos catalizadores son similares, lo que sugiere que podrían estar implicadas rutas de reacción similares. Una vez identificados los productos de reacción, se monitorizó la concentración de cada especie química a lo largo del tiempo (La información se encuentra en el Apéndice B.3). Los datos muestran que las concentraciones de los intermediarios DMD y TEP disminuyeron a niveles insignificantes en las primeras 3 horas de reacción. Por lo tanto, para dilucidar las vías de reacción, se simplificó el esquema para incluir solo dos intermediarios clave: EPD y AL.

Tabla 4.7 Productos identificados por GC-MS para la reacción de FA con etanol en presencia de KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) a 110 °C después de 1 h de reacción.

Producto de reacción			
Estructura molecular	Nombre	Fórmula molecular	Número CAS/NIST
Producto principal			
	Levulinato de etilo (EL)	C ₇ H ₁₂ O ₃	539-88-8
Posibles intermediarios			
	2,3-pentadienoato de etilo (EPD)	C ₇ H ₁₀ O ₂	74268-51-2
	β-Angélica lactona (AL)	C ₅ H ₆ O ₂	591-11-7
	2,5-Dietoxi-3-metil-2,5-dihidrofurano (DMD)	C ₉ H ₁₆ O ₃	187416
	4,5,5-Trietoxipentan-2-ona (TEP)	C ₁₁ H ₂₂ O ₄	***
Subproductos			
	1,1-Dietoxietano	C ₆ H ₁₄ O ₂	105-57-7
	4-Metil-2-pentanona	C ₆ H ₁₂ O	108-10-1
	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1
	Hexa-2,4-dienoato de etilo	C ₈ H ₁₂ O ₂	110318-09-7
	2,2-Dietoxietanol	C ₆ H ₁₄ O ₃	621-63-6
	Éter difurfurílico	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	4437-22-3

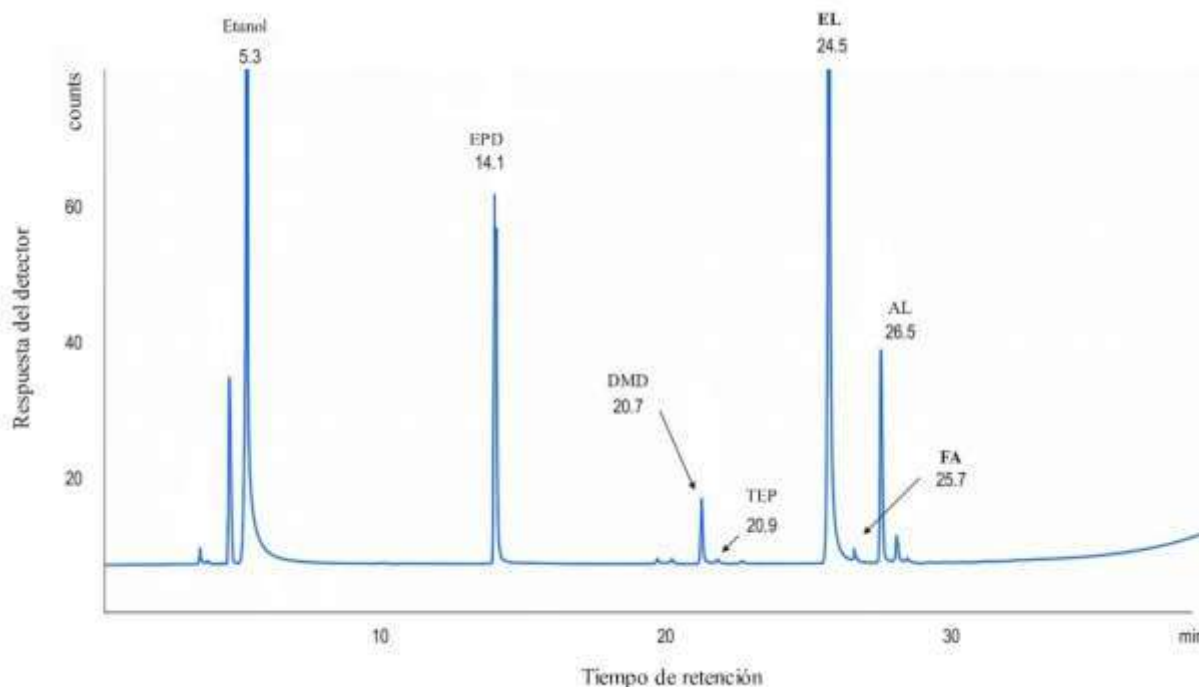


Figura 4.26 Cromatograma de gases típico para la conversión de FA. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C y tiempo de reacción: 3 h.

4.2.2.2. Principales vías de reacción durante la conversión de FA sobre el catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20)

Con base en los resultados de esta investigación y la literatura reportada (González Maldonado et al., 2012; Paniagua et al., 2017; J. Zhang et al., 2020), se propuso un esquema de reacción simplificado para la conversión de FA sobre el catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20), destacando dos intermediarios clave, EPD y AL (Figura 4.27). El EPD se clasifica como un éster, y su formación implica un mecanismo complejo que combina elementos de esterificación y reordenamiento. Esto se debe a que la conversión directa de alcohol furfurílico a un éster en presencia de etanol es improbable. Para que ocurra esta transformación se necesita un agente oxidante que contenga un grupo aldehído (-CHO). Entre los compuestos identificados en la mezcla de reacción, el 2,2-dietoxietanol podría actuar como agente oxidante suave en un equilibrio redox, facilitando la oxidación de alcohol furfurílico a furfural. El furfural generado puede experimentar apertura de anillo bajo condiciones ácidas, formando un intermediario lineal, como 4-hidroxi-2-

penteno. Este intermedio se deshidrata y esterifica con etanol para producir levulinato de etilo (Chheda et al., 2007; Tong et al., 2010). El AL puede actuar como intermedio en la conversión de FA a EL o como producto de la deshidratación catalizada por ácido del ácido levulínico. Sin embargo, no se detectó ácido levulínico en las muestras analizadas, por lo que la primera hipótesis parece más probable (Neves et al., 2014). González y colaboradores (González Maldonado et al., 2012) propusieron posibles vías para la conversión de FA a EL, en las que algunos intermedios fueron similares al 2,5-dietoxi-3-metil-2,5-dihidrofurano y al 4,5,5-trietoxipentan-2-ona. A partir de estudios similares realizados en presencia de etanol, este proceso probablemente implica reacciones como la transesterificación, acetalización, ciclización, la condensación aldólica y la adición nucleófila (Peng et al., 2021). La complejidad de los productos se debe a la coexistencia de varias vías de reacción, todas catalizadas por el medio ácido y facilitadas por el exceso de etanol, que actúa a la vez como nucleófilo y disolvente.

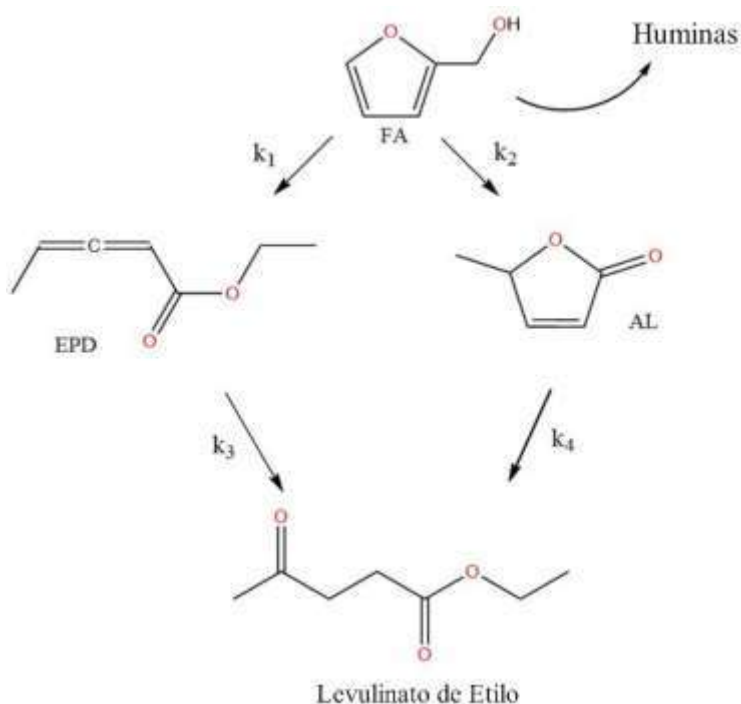


Figura 4.27 Esquema simplificado de posibles vías de reacción para la síntesis de levulinato de etilo a partir de alcohol furfurílico sobre catalizadores de Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20).

4.2.2.3. Estudio cinético sobre la conversión selectiva de FA a EL

Para investigar más a fondo la conversión catalítica de FA a EPD, AL y EL sobre catalizadores KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) en presencia de etanol, se estudió la cinética de la reacción a diferentes temperaturas. Se empleó un modelo simple de ley de potencia para el análisis cinético. Suponiendo una mezcla perfecta, sin cambios de densidad y con un exceso de etanol, la secuencia de reacción puede expresarse de la siguiente manera:



Suponiendo que la reacción es prácticamente irreversible y sigue una cinética de primer orden para todos los pasos involucrados:

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = -k_1 \cdot C_{FA} - k_2 \cdot C_{FA} - k_5 \cdot C_{FA} \quad (2.7)$$

$$\frac{dC_{EPD}}{dt} = k_1 \cdot C_{FA} - k_3 \cdot C_{EPD} \quad (2.8)$$

$$\frac{dC_{EL}}{dt} = k_3 \cdot C_{EPD} + k_4 \cdot C_{AL} \quad (2.9)$$

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = k_2 \cdot C_{FA} - k_4 \cdot C_{AL} \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_5 \cdot C_{FA} \quad (2.11)$$

Donde C representa la concentración molar de cada componente, y k_i denota la constante cinética aparente del i -ésimo paso de reacción a temperatura constante. Las abreviaturas se definen de la siguiente manera: FA (alcohol furfurílico), EL (levulinato de etilo), EPD (2,3-pentadienoato de etilo), AL (β -lactona de angélica) y H (huminas, compuestos de degradación derivados de FA) (Paniagua et al., 2017). Se utilizó la biblioteca PDEparams para resolver las ecuaciones diferenciales. Este módulo está diseñado para la estimación de parámetros en ecuaciones

diferenciales parciales (EDP) y ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) (Parra-Rojas & Hernandez-Vargas, 2020). Las constantes cinéticas obtenidas al resolver el sistema de ecuaciones se presentan en la Tabla 4.8. Como se esperaba, las tasas de producción de EL e intermedios se vieron significativamente influenciadas por el tipo de catalizador utilizado en los experimentos de reacción. Los valores sugieren una probable cooperación entre los sitios ácidos de Brønsted y Lewis durante la conversión de FA, como se indicó previamente. El aumento de la temperatura de reacción mejoró significativamente tanto la conversión de FA como la selectividad de EL, alcanzando una conversión del 100% y hasta un 96% de selectividad con el catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20), que exhibe la mayor fuerza ácida. Estos resultados indican claramente que el efecto combinado de la incorporación de titanio en la estructura del catalizador y el aumento de la temperatura de reacción promueve sinérgicamente la transformación de FA en EL, lo que subraya la importancia de optimizar tanto la composición del catalizador como las condiciones de operación para maximizar el rendimiento. En general, las temperaturas más bajas favorecen la formación de productos intermedios (EPD y AL). A medida que aumenta la temperatura, se promueve la formación de EL; sin embargo, también se observa una mayor producción de huminas. En términos de tipo de catalizador, el KIT-6-PrSO₃H(20) proporciona mayores rendimientos en casi todas las etapas de la reacción a 70 °C. Sin embargo, por encima de 90 °C, el catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) supera al KIT-6-PrSO₃H(20) en todas las etapas, lo que permite una conversión más rápida al producto final (EL). Además, la constante de velocidad k_5 es menor a todas las temperaturas para el catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20), lo que promueve la formación de intermediarios valiosos.

Tabla 4.8 Constantes cinéticas (k_i) a diferentes temperaturas de la reacción de etanólisis modelada en presencia de KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20).

Parámetros (h ⁻¹)	KIT-6-PrSO ₃ H(20)			Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20)		
	70 °C	90 °C	110 °C	70 °C	90 °C	110 °C
k_1	0.57	1.34	3.43	0.29	2.55	4.16
k_2	0.61	1.05	4.00	0.42	2.13	4.50
k_3	0.06	0.20	0.31	0.04	0.47	0.48
k_4	0.02	0.01	2.00	0.05	0.12	1.94
k_5	0.12	0.60	1.00	0.05	0.23	0.94

La Figura 4.28 muestra los perfiles de concentración en función del tiempo de reacción. La comparación de los datos calculados y experimentales muestra una buena predicción del modelo cinético. Esta consistencia confirma su idoneidad como herramienta fiable para describir y controlar la etanolisis de FA sobre catalizadores KIT-6 funcionalizados con titanio y grupos de ácido propilsulfónico. Además, este modelo puede predecir las condiciones de proceso necesarias para obtener el producto deseado. Las energías de activación aparentes (E_a) para los pasos cinéticos k_1 – k_5 se muestran en la Figura 4.29. La incorporación de Ti en el material KIT-6-PrSO₃H aumenta las barreras energéticas en k_1 , k_2 , k_3 y k_5 . Por el contrario, k_4 muestra una disminución significativa de E_a (125,0-98,9 kJ/mol), lo que indica que la presencia de Ti facilita esta etapa, posiblemente relacionada con la conversión de intermediarios al producto final. Este cambio apunta a una redistribución de la etapa limitante en el ciclo catalítico, lo que podría traducirse en una mejora de la eficiencia general en condiciones óptimas.

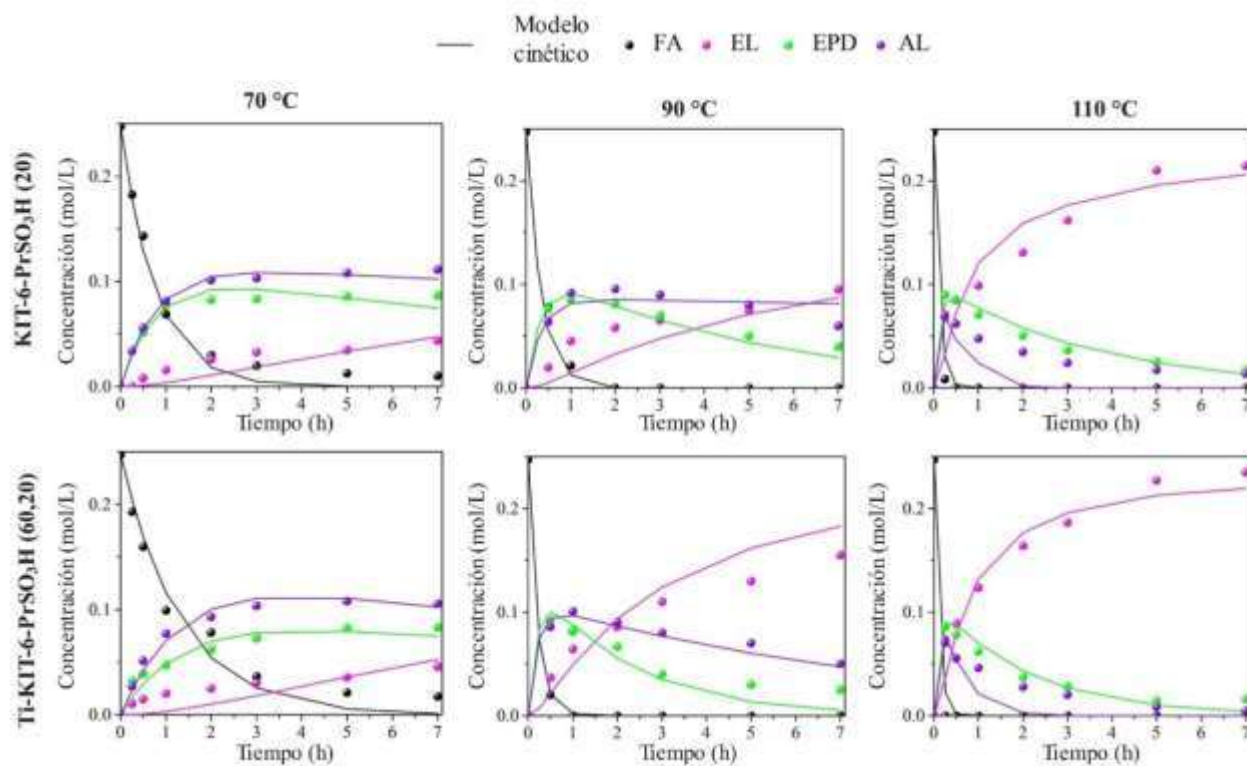


Figura 4.28 Conversión de FA sobre catalizadores KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20). Distribución de productos a diferentes temperaturas, perfiles de concentración experimentales (puntos) y calculados (líneas).

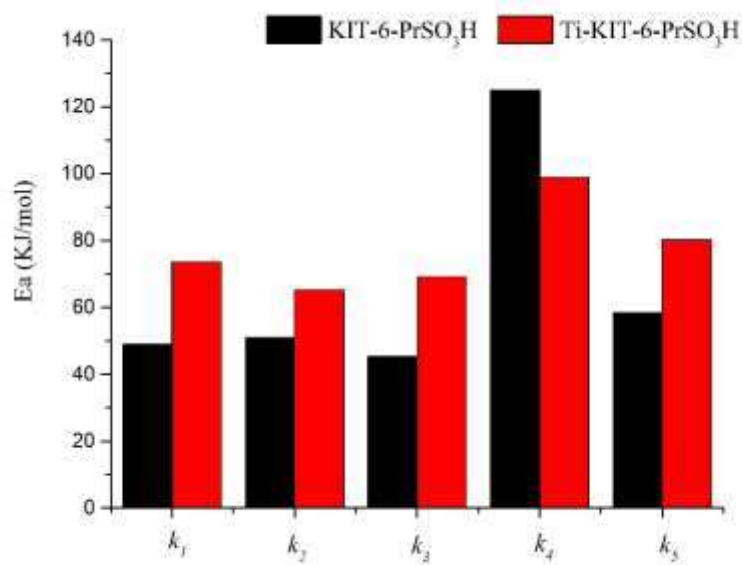


Figura 4.29 Energías de activación aparentes (E_a) para las constantes cinéticas k_1 - k_5 , calculadas a partir de gráficos de Arrhenius en el rango 343-383 K.

4.2.3. Estudio de reusabilidad del catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20)

Se investigó la estabilidad del catalizador obtenido en las condiciones de la reacción de optimización. El catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) usado se separó por filtración, se lavó con etanol tres veces y se secó durante la noche a 100 °C. El catalizador recuperado se reutilizó para el siguiente ciclo. Los resultados obtenidos al reciclar el catalizador se presentan en la Figura 4.30. Los resultados indican que la conversión de FA permanece prácticamente constante, acercándose al 100%, lo que demuestra la alta estabilidad catalítica en términos de actividad. Por el contrario, el rendimiento de EL exhibe una disminución gradual, disminuyendo del 96% en el primer ciclo a 86% en el tercer ciclo. Este comportamiento indica una pérdida parcial de selectividad, probablemente asociada con la formación de subproductos y procesos de desactivación del catalizador como la deposición de huminas, la lixiviación de sitios ácidos o alteraciones estructurales/texturales. Dado que las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas relativamente altas (110 °C) y durante tiempos de reacción prolongados (7 h), la desactivación del catalizador también puede atribuirse a la degradación o escisión de los grupos de ácido propilsulfónico (Najafi Chermahini & Assar, 2019). Este proceso reduce la disponibilidad de sitios ácidos de Brønsted y,

en consecuencia, disminuye tanto la selectividad hacia el producto deseado como su rendimiento. En general, los datos confirman la robustez del material con respecto a la conversión, a la vez que subrayan la necesidad de estrategias de regeneración para preservar la máxima selectividad hacia EL en ciclos sucesivos.

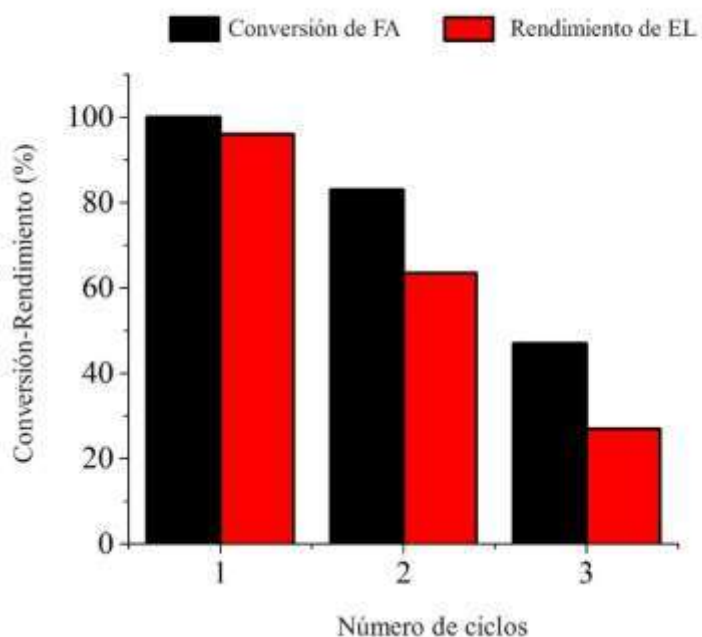


Figura 4.30 Reciclabilidad del catalizador Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20). Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C, tiempo: 7 h.

4.3. Discusión general de resultados

Los resultados obtenidos confirman que la incorporación controlada de heteroátomos tetravalentes y la introducción covalente de grupos ácidos sulfonados del material KIT-6 constituyen estrategias eficaces para modular de manera sistemática la naturaleza, fuerza y concentración de los sitios ácidos. Sin embargo, el impacto de estas modificaciones depende fuertemente del tipo y cantidad de metal incorporado.

En la deshidratación de fructosa, los materiales Sn-KIT-6 exhibieron un desempeño superior en términos de actividad y selectividad hacia HMF en comparación con los materiales modificados con Ti, comportamiento consistente con lo reportado para catalizadores mesoporosos de sílice modificados con estaño en reacciones de isomerización y deshidratación (Ferrini et al., 2017). Es importante mencionar que los valores de selectividad obtenidos son comparables a los reportados en la literatura reciente (Tututi-Ríos et al., 2024) para sistemas similares, lo que sugiere que la mejora observada se encuentra dentro de los límites impuestos por la naturaleza intrínseca de la reacción y la formación inevitable de subproductos.

En el sistema de etanolisis de alcohol furfurílico, la funcionalización con grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ resultó determinante para alcanzar elevados rendimientos, en concordancia con reportes que identifican a la acidez Brønsted fuerte como el factor dominante en esta reacción (Bai et al., 2021). La incorporación adicional de Ti permitió establecer un entorno bifuncional que contribuyó a mejorar la selectividad hacia levulinato de etilo, manteniendo valores de conversión y rendimiento comparables a los reportados en la bibliografía (Peng et al., 2021; Sankar Enumula et al., 2017). Cabe destacar que estos resultados se obtuvieron empleando una cantidad de catalizador inferior (33.3 % menor) a la utilizada en numerosos estudios previos, lo que confirma la eficiencia intrínseca del material desarrollado.

Es evidente que el diseño de catalizadores multifuncionales capaces de operar eficazmente en más de un tipo de reacción constituye una estrategia clave en la valorización integral de biomasa. La posibilidad de integrar, en un mismo material, funciones Lewis y Brønsted ajustables, junto con una estructura mesoporosa estable y accesible, no solo amplía el espectro de transformaciones posibles, sino que también favorece procesos más eficientes, selectivos y sostenibles. Este enfoque permite avanzar hacia catalizadores verdaderamente versátiles, capaces de responder a las demandas complejas de rutas de conversión de carbohidratos C6 y C5 dentro de esquemas de biorrefinería.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

1. La incorporación de M (Sn o Ti) en el material mesoporoso KIT-6 se controló ajustando la relación molar Si/M en el gel de síntesis. Sin embargo, se observó que la relación Si/M en los catalizadores sintetizados era inferior a los valores nominales, lo que se atribuye a la solubilización parcial del precursor metálico en el medio ácido de síntesis. Desde el punto de vista estructural, la incorporación de Sn induce distorsiones más pronunciadas en la red silícea que el Ti, efecto que puede atribuirse a las diferencias en el radio iónico de los metales. El análisis espectroscópico confirmó que el metal se incorpora principalmente de forma isomórfica, mediante la sustitución parcial de Si por especies metálicas en coordinación tetraédrica. Esta modificación genera sitios ácidos de tipo Lewis de fuerza moderada a alta, cuya densidad depende del contenido metálico incorporado. Ambos metales presentan un comportamiento similar como generadores de sitios ácidos, tanto de acidez tipo Lewis como de Brønsted; sin embargo, los sitios ácidos asociados al Sn muestran una mayor fuerza ácida, mientras que el Ti tiende a producir sitios con acidez moderada.

2. La incorporación de grupos propilsulfónicos en el material KIT-6 introduce sitios ácidos de tipo Brønsted fuertes sin comprometer la estructura mesoporosa cúbica tipo *Ia3d*. Cuando la funcionalización con grupos propilsulfónicos se combina con la incorporación de heteroátomos metálicos tetravalentes, se generan materiales bifuncionales en los que coexisten acidez Brønsted dominante y acidez Lewis moderada, permitiendo ajustar de forma controlada las propiedades ácidas y mantener las ventajas estructurales del soporte.

3. La evaluación catalítica de la deshidratación de fructosa se realizó sobre materiales Sn-KIT-6 (x), debido a que mostraron un desempeño catalítico significativamente superior en comparación con los modificados con Ti. A medida que aumenta el contenido de Sn en el catalizador, se mejoran las propiedades ácidas de los catalizadores Sn-KIT-6(x), particularmente las del material Sn-KIT-6 (40), que produjo la mayor producción de HMF. Sin embargo, tiempos de reacción prolongados pueden provocar reacciones secundarias indeseables que afectan negativamente el rendimiento de

HMF. El modelo de reacción propuesto fue adecuado para representar la conversión y la selectividad de la fructosa en las condiciones experimentales empleadas.

4. La evaluación catalítica de la etanólisis de alcohol furfurílico sobre los materiales KIT-6 modificados con Ti y $-\text{PrSO}_3\text{H}$, puso de manifiesto el papel determinante de la acidez Brønsted fuerte generada por la funcionalización con grupos propilsulfónicos. Dentro de los materiales estudiados, el material Ti-KIT-6- $\text{PrSO}_3\text{H}(60,20)$, presentó el mejor desempeño catalítico, alcanzando conversión completa del alcohol furfurílico y 96 % de selectividad a levulinato de etilo, evidenciando una posible sinergia entre ambos tipos de acidez. Esta sinergia facilita el conjunto de transformaciones necesarias para la etanólisis: activación del alcohol furfurílico, formación de intermediarios (2,3-pentadienoato de etilo y β -angélica lactona) y su posterior reordenamiento hacia levulinato de etilo. El modelo de reacción propuesto puede describir adecuadamente la evolución de los intermediarios y la selectividad final, lo cual abre la posibilidad de optimizar la producción de EL mediante el ajuste fino de las condiciones de operación.

REFERENCIAS

1. Akti, F., Balci, S., & Dogu, T. (2019). Role of synthesis media on properties of tin and copper incorporated SBA-15 catalysts and their activity in selective oxidation of ethanol. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.068>
2. Alarcón, E. A., Correa, L., Montes, C., & Villa, A. L. (2010). Nopol production over Sn-MCM-41 synthesized by different procedures – Solvent effects. *Microporous and Mesoporous Materials*, 136(1), 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.021>
3. Antony, R. P., Mathews, T., Dash, S., Tyagi, A. K., & Raj, B. (2012). X-ray photoelectron spectroscopic studies of anodically synthesized self aligned TiO₂ nanotube arrays and the effect of electrochemical parameters on tube morphology. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2–3), 957–966. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.041>
4. Bai, Y., Liu, Y., Bai, F., Sun, Q., Li, L., & Zhang, T. (2021). Conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in the presence of mesoporous aluminosilicate catalyst. *Open Chemistry*, 19(1), 1294–1300. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0121>
5. Barczak, M. (2018). Template removal from mesoporous silicas using different methods as a tool for adjusting their properties. *New Journal of Chemistry*, 42(6), 4182–4191. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04642A>
6. Basso, A. M., Nicola, B. P., Bernardo-Gusmão, K., & Pergher, S. B. C. (2020). Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials. *Applied Sciences*, 10(3), 970. <https://doi.org/10.3390/app10030970>
7. 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., & Davis, M. E. (2012). Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(25), 9727–9732. <https://doi.org/10.1073/pnas.1206708109>
8. Bérubé, F., Nohair, B., Kleitz, F., & Kaliaguine, S. (2010). Controlled Postgrafting of Titanium Chelates for Improved Synthesis of Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts. *Chemistry of Materials*, 22(6), 1988–2000. <https://doi.org/10.1021/cm9030667>
9. Bevilacqua, M., Alejandre, A. G., Resini, C., Casagrande, M., Ramirez, J., & Busca, G. (2002). An FTIR study of the accessibility of the protonic sites of H-mordenites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(18), 4575–4583. <https://doi.org/10.1039/B201886A>
10. Breugst, M., Grée, R., & Houk, K. N. (2013). Synergistic Effects between Lewis and Brønsted Acids: Application to the Prins Cyclization. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(19), 9892–9897. <https://doi.org/10.1021/jo401628e>

11. Bringué, R., Ramírez, E., Iborra, M., Tejero, J., & Cunill, F. (2019). Esterification of furfuryl alcohol to butyl levulinate over ion-exchange resins. *Fuel*, 257, 116010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116010>
12. Burgess, C. (2017). The Basis for Good Spectrophotometric UV–Visible Measurements. En *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* (pp. 1–35). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63897-7.00001-9>
13. Cabrera-Munguia, D. A., González, H., Tututi-Ríos, E., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2018). Acid properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO₃H (M = Al, Ti) materials and their role on esterification of oleic acid. *Journal of Materials Research*, 33(21), 3634–3645. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.374>
14. Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., & Bridgwater, A. V. (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 309–322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>
15. Carlini, C., Giuttari, M., Maria Raspolli Galletti, A., Sbrana, G., Armaroli, T., & Busca, G. (1999). Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 183(2), 295–302. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00064-2)
16. Carniti, P., Gervasini, A., & Marzo, M. (2011). Absence of expected side-reactions in the dehydration reaction of fructose to HMF in water over niobic acid catalyst. *Catalysis Communications*, 12(12), 1122–1126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.025>
17. Casas-Orozco, D., Alarcón, E., Carrero, C. A., Venegas, J. M., McDermott, W., Klosterman, E., Hermans, I., & Villa, A.-L. (2017). Influence of Tin Loading and Pore Size of Sn/MCM-41 Catalysts on the Synthesis of Nopol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(23), 6590–6598. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00789>
18. Chatterjee, C., Pong, F., & Sen, A. (2015). Chemical conversion pathways for carbohydrates. *Green Chemistry*, 17(1), 40–71. <https://doi.org/10.1039/C4GC01062K>
19. Chávez-León, J. P., Cabrera-Munguia, D. A., Gutiérrez-Alejandre, A., Solis-Casados, D. A., Espinoza-Almeraya, M. L., & González, H. (2024). Catalytic Conversion of Levulinic Acid over Sn-BTC and Sn-H3-5-SIP Heterogeneous Acid Catalysts. *Catalysts*, 14(11), Article 11. <https://doi.org/10.3390/catal14110754>
20. Cherubini, F., & Strømman, A. H. (2011). Chemicals from lignocellulosic biomass: Opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(5), 548–561. <https://doi.org/10.1002/bbb.297>
21. Chheda, J. N., Román-Leshkov, Y., & Dumesic, J. A. (2007). Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chem.*, 9(4), 342–350. <https://doi.org/10.1039/B611568C>

22. Choi, D.-H., & Ryoo, R. (2010). Template synthesis of ordered mesoporous organic polymeric materials using hydrophobic silylated KIT-6 mesoporous silica. *Journal of Materials Chemistry*, 20(26), 5544. <https://doi.org/10.1039/c0jm00671h>
23. Corma, A. (1997). From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews*, 97(6), 2373–2420. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>
24. Crocker, M. (2010). *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*. Royal Society of Chemistry.
25. Dale, B. E., & Kim, S. (2005a). Biomass Refining Global Impact–The Biobased Economy of the 21st Century. En B. Kamm, P. R. Gruber, & M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Industrial Processes and Products* (1a ed., pp. 41–66). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch2>
26. Dale, B. E., & Kim, S. (2005b). Biomass Refining Global Impact–The Biobased Economy of the 21st Century. En B. Kamm, P. R. Gruber, & M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Industrial Processes and Products* (1a ed., pp. 41–66). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch2>
27. De Andrade, G. F., Soares, D. C. F., Almeida, R. K. D. S., & Sousa, E. M. B. (2012). Mesoporous Silica SBA-16 Functionalized with Alkoxysilane Groups: Preparation, Characterization, and Release Profile Study. *Journal of Nanomaterials*, 2012(1), 816496. <https://doi.org/10.1155/2012/816496>
28. Di Carmine, G., Leonardi, C., Forster, L., Hu, M., Lee, D., Parlett, C. M. A., Bortolini, O., Isaacs, M. A., Massi, A., & D'Agostino, C. (2023). Humic Formation on SBA-15-pr-SO₃H Catalysts during the Alcoholysis of Furfuryl Alcohol to Ethyl Levulinate: Effect of Pore Size on Catalyst Stability, Transport, and Adsorption. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(20), 24528–24540. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04613>
29. Dugas, V., & Chevalier, Y. (2003). Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(2), 354–361. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00552-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00552-6)
30. Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2), 347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
31. Faba, L., & Díaz, E. (2014). *From biomass to second generation biofuels*. 20.
32. Fernandes, D. R., Rocha, A. S., Mai, E. F., Mota, C. J. A., & Teixeira da Silva, V. (2012). Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 425–426, 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.020>
33. Fernandes, F. R. D., Pinto, F. G. H. S., Lima, E. L. F., Souza, L. D., Caldeira, V. P. S., & Santos, A. G. D. (2018). Influence of Synthesis Parameters in Obtaining KIT-6 Mesoporous Material. *Applied Sciences*, 8(5), 725. <https://doi.org/10.3390/app8050725>

34. Ferrini, P., Dijkmans, J., De Clercq, R., Van de Vyver, S., Dusselier, M., Jacobs, P. A., & Sels, B. F. (2017). Lewis acid catalysis on single site Sn centers incorporated into silica hosts. *Coordination Chemistry Reviews*, 343, 220–255. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.05.010>
35. Gao, X., Yu, X., Tao, R., & Peng, L. (2017). Enhanced conversion of furfuryl alcohol to alkyl levulinates catalyzed by synergy of CrCl₃ and H₃PO₄. *BioResources*, 12(4), 7642–7655. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.7642-7655>
36. Gil, B., Kałahurska, K., & Kowalczyk, A. (2019). A study of the external and internal sites of 2D and 3D zeolites through the FTIR investigation of the adsorption of ammonia and pivalonitrile. *Applied Catalysis A: General*, 578, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.026>
37. González Maldonado, G. M., Assary, R. S., Dumesic, J. A., & Curtiss, L. A. (2012). Acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in liquid ethanol. *Energy & Environmental Science*, 5(10), 8990. <https://doi.org/10.1039/c2ee22486k>
38. Gopinath, S., Kumar, P. S. M., Arafath, K. A. Y., Thiruvengadaravi, K. V., Sivanesan, S., & Baskaralingam, P. (2017). Efficient mesoporous SO₄²⁻/Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. *Fuel*, 203, 488–500. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.090>
39. Guigo, N., Mija, A., Vincent, L., & Sbirrazzuoli, N. (2007). Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(39), 5359. <https://doi.org/10.1039/b707950h>
40. Gupta, G., Stowell, C. A., Patel, M. N., Gao, X., Yacaman, M. J., Korgel, B. A., & Johnston, K. P. (2006). Infusion of Presynthesized Iridium Nanocrystals into Mesoporous Silica for High Catalyst Activity. *Chemistry of Materials*, 18(26), 6239–6249. <https://doi.org/10.1021/cm0616681>
41. Hair, M. L. (1975). Hydroxyl groups on silica surface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 299–309. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90095-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90095-2)
42. Han, X., Guo, Y., Liu, X., Xia, Q., & Wang, Y. (2019). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. *Catalysis Today*, 319, 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.013>
43. Hartmann, M., Racouchot, S., & Bischof, C. (1999). Characterization of copper and zinc containing MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves by temperature programmed reduction and carbon monoxide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2–3), 309–320. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(98\)00264-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(98)00264-9)
44. Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
45. Hochstrasser, J., Svidrytski, A., Hölzel, A., Priamushko, T., Kleitz, F., Wang, W., Kübel, C., & Tallarek, U. (2020). Morphology–transport relationships for SBA-15 and KIT-6 ordered mesoporous silicas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(20), 11314–11326. <https://doi.org/10.1039/D0CP01861A>

46. Höök, M., & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. *Energy Policy*, 52, 797–809. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>
47. Hu, L., Zhao, G., Hao, W., Tang, X., Sun, Y., Lin, L., & Liu, S. (2012). Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. *RSC Advances*, 2(30), 11184. <https://doi.org/10.1039/c2ra21811a>
48. Hu, X., Lievens, C., Larcher, A., & Li, C.-Z. (2011). Reaction pathways of glucose during esterification: Effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers. *Bioresource Technology*, 102(21), 10104–10113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.040>
49. Hu, Y., Li, H., Hu, P., Li, L., Wu, D., Xue, Z., Zhu, L., & Hu, C. (2023). Probing the effects of fructose concentration on the evolution of humins during fructose dehydration. *Reaction Chemistry & Engineering*, 8(1), 175–183. <https://doi.org/10.1039/D2RE00324D>
50. Huang, H., Kelder, E. M., Chen, L., & Schoonman, J. (1999). Preparation and structure of silicon doped tin oxide composites using an advanced ultrasonic spray method. *Solid State Ionics*, 120(1–4), 205–210. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00443-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00443-3)
51. Huang, Y.-B., Yang, T., Zhou, M.-C., Pan, H., & Fu, Y. (2016). Microwave-assisted alcoholysis of furfural alcohol into alkyl levulinates catalyzed by metal salts. *Green Chemistry*, 18(6), 1516–1523. <https://doi.org/10.1039/C5GC01581B>
52. Hussain, M., Akhter, P., Russo, N., & Saracco, G. (2015). New optimized mesoporous silica incorporated isolated Ti materials towards improved photocatalytic reduction of carbon dioxide to renewable fuels. *Chemical Engineering Journal, Tailoring Sustainability through Chemical Reaction Engineering*, 278, 279–292. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.095>
53. Inagaki, S., Fukushima, Y., & Kuroda, K. (1993). *Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate*. <https://doi.org/10.1039/C39930000680>
54. Inagaki, S., Fukushima, Y., & Kuroda, K. (1994). Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous material; FSM-16, from a layered polysilicate. En J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, & W. Hölderich (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 84, pp. 125–132). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64105-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64105-1)
55. Jain, A., Shore, A. M., Jonnalagadda, S. C., Ramanujachary, K. V., & Mugweru, A. (2015). Conversion of fructose, glucose and sucrose to 5-hydroxymethyl-2-furfural over mesoporous zirconium phosphate catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 489, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.020>
56. Jang, Y., Kim, B., Shin, J. H., Choi, Y. J., Choi, S., Song, C. W., Lee, J., Park, H. G., & Lee, S. Y. (2012). Bio-based production of C2–C6 platform chemicals. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(10), 2437–2459. <https://doi.org/10.1002/bit.24599>
57. Jiménez-Morales, I., Santamaría-González, J., Jiménez-López, A., & Maireles-Torres, P. (2014). Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural on zirconium containing mesoporous MCM-41 silica catalysts. *Fuel*, 118, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.079>

58. Joshi, H., Moser, B. R., Toler, J., Smith, W. F., & Walker, T. (2011). Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3262–3266. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.020>
59. Kamegawa, T., Mizuno, A., & Yamashita, H. (2015). Hydrophobic modification of SO₃H-functionalized mesoporous silica and investigations on the enhanced catalytic performance. *Catalysis Today*, 243, 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.017>
60. Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B., & Ryoo, R. (2005). MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20), 7601–7610. <https://doi.org/10.1021/ja042601m>
61. Kleitz, F., Hei Choi, S., & Ryoo, R. (2003). Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes Electronic supplementary information (ESI) available: TEM images of mesoporous cubic silica and Pt networks, XRD patterns during formation of the cubic phase. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b306504a/>. *Chemical Communications*, (17), 2136. <https://doi.org/10.1039/b306504a>
62. Kong, X., Zhang, X., Han, C., Li, C., Yu, L., & Liu, J. (2017). Ethanolysis of biomass based furfuryl alcohol to ethyl levulinate over Fe modified USY catalyst. *Molecular Catalysis*, 443, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.011>
63. Kretzschmar, N., Seifert, M., Busse, O., & Weigand, J. J. (2022). Prediction of Retention Indices and Response Factors of Oxygenates for GC-FID by Multilinear Regression. *Data*, 7(9), Article 9. <https://doi.org/10.3390/data7090133>
64. Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(7), 1961–1968. <https://doi.org/10.1021/cm000164e>
65. Kumar, P. M., Badrinarayanan, S., & Sastry, M. (2000). Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: Correlation to presence of surface states. *Thin Solid Films*, 358(1–2), 122–130. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00722-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00722-1)
66. Kwoka, M., Lyson-Sypien, B., Comini, E., Krzywiecki, M., Waczynski, K., & Szuber, J. (2020). Surface properties of SnO₂ nanolayers prepared by spin-coating and thermal oxidation. *Nanotechnology*, 31(31), 315714. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7586>
67. Lange, J.-P., van de Graaf, W. D., & Haan, R. J. (2009). Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts. *ChemSusChem*, 2(5), 437–441. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800216>
68. Lansalot-Matras, C., & Moreau, C. (2003). Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. *Catalysis Communications*, 4(10), 517–520. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00133-X)

69. Lee, S. L., Nur, H., Koh, P. W., Ekhsan, J. M., & Wei, S. C. (2011). Synthesis and Characterization of Acid Modified Silica-Titania Aerogel as Oxidative-Acidic Bifunctional Catalyst. *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, 43–47. <https://doi.org/10.7763/IJAPM.2011.V1.9>
70. Lei, T., Wang, Z., Chang, X., Lin, L., Yan, X., Sun, Y., Shi, X., He, X., & Zhu, J. (2016). Performance and emission characteristics of a diesel engine running on optimized ethyl levulinate–biodiesel–diesel blends. *Energy*, 95, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.059>
71. León, C. I. S., Song, D., Su, F., An, S., Liu, H., Gao, J., Guo, Y., & Leng, J. (2015). Propylsulfonic acid and methyl bifunctionalized TiSBA-15 silica as an efficient heterogeneous acid catalyst for esterification and transesterification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.11.018>
72. Li, B., Luo, X., Huang, J., Wang, X., & Liang, Z. (2017). One-pot synthesis of ordered mesoporous Cu-KIT-6 and its improved catalytic behavior for the epoxidation of styrene: Effects of the pH value of the initial gel. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(3), 518–528. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62767-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62767-0)
73. Li, W., & Zhao, D. (2013). An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications*, 49(10), 943–946. <https://doi.org/10.1039/C2CC36964H>
74. Liu, Z., Hu, S., Hao, Q., Ma, R., Zhang, Y., Wu, B., & Zhu, J. (2025). Ordered mesoporous silica KIT-6 supported tin(II) oxides for the esterification synthesis of trimethylolpropane complex polyolester. *Microporous and Mesoporous Materials*, 397, 113787. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113787>
75. Lukyanov, D. B., Vazhnova, T., Cherkasov, N., Casci, J. L., & Birtill, J. J. (2014). Insights into Brønsted Acid Sites in the Zeolite Mordenite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(41), 23918–23929. <https://doi.org/10.1021/jp5086334>
76. Luo, H. Y., Lewis, J. D., & Román-Leshkov, Y. (2016). Lewis Acid Zeolites for Biomass Conversion: Perspectives and Challenges on Reactivity, Synthesis, and Stability. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 7(1), 663–692. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-034551>
77. Margolese, D., Melero, J. A., Christiansen, S. C., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (2000). Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chemistry of Materials*, 12(8), 2448–2459. <https://doi.org/10.1021/cm0010304>
78. Martín Lara, M. A., & Calero de Hoces, M. (2020). *Energía de la biomasa y biocombustibles* (1a ed.).
79. Mayer, S. F., Falcón, H., Dipaola, R., Ribota, P., Moyano, L., Morales-delaRosa, S., Mariscal, R., Campos-Martín, J. M., Alonso, J. A., & Fierro, J. L. G. (2020). Dehydration of fructose to HMF in presence of (H₃O)_xSb_xTe(2-x)O₆ (x = 1, 1.1, 1.25) in H₂O-MIBK. *Molecular Catalysis*, 481, 110276. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.025>

80. Mohammed, A. M. (2018). UV-Visible Spectrophotometric Method and Validation of Organic Compounds. *European Journal of Engineering and Technology Research*, 3(3), Article 3. <https://doi.org/10.24018/ejeng.2018.3.3.622>
81. Montanari, T., Bevilacqua, M., & Busca, G. (2006). Use of nitriles as probe molecules for the accessibility of the active sites and the detection of complex interactions in zeolites through IR spectroscopy. *Applied Catalysis A: General*, 307(1), 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.003>
82. Montanari, T., Finocchio, E., & Busca, G. (2011). Infrared Spectroscopy of Heterogeneous Catalysts: Acidity and Accessibility of Acid Sites of Faujasite-Type Solid Acids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(4), 937–943. <https://doi.org/10.1021/jp103567g>
83. Moretti, G., Salvi, A. M., Guascito, M. R., & Langerame, F. (2004). An XPS study of microporous and mesoporous titanosilicates. *Surface and Interface Analysis*, 36(10), 1402–1412. <https://doi.org/10.1002/sia.1931>
84. Najafi Chermahini, A., & Assar, M. (2019). Production of n-butyl levulinate over modified KIT-6 catalysts: Comparison of the activity of KIT-SO₃H and Al-KIT-6 catalysts. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(9), 2045–2053. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01677-4>
85. Nakajima, K., Noma, R., Kitano, M., & Hara, M. (2013). Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(31), 16028–16033. <https://doi.org/10.1021/jp404523r>
86. Nakajima, K., Noma, R., Kitano, M., & Hara, M. (2014). Selective glucose transformation by titania as a heterogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388–389, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.012>
87. Nasef, M. M., & Saidi, H. (2006). Surface studies of radiation grafted sulfonic acid membranes: XPS and SEM analysis. *Applied Surface Science*, 252(8), 3073–3084. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.013>
88. Nelson Appaturi, J., Rafie Johan, M., Jothi Ramalingam, R., A. Al-Lohedan, H., & Judith Vijaya, J. (2017). Efficient synthesis of butyl levulinate from furfuryl alcohol over ordered mesoporous Ti-KIT-6 catalysts for green chemistry applications. *RSC Advances*, 7(87), 55206–55214. <https://doi.org/10.1039/C7RA10289E>
89. Neves, P., Lima, S., Pillinger, M., Rocha, S. M., Rocha, J., & Valente, A. A. (2013). Conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate using porous aluminosilicate acid catalysts. *Catalysis Today*, 218–219, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.035>
90. Neves, P., Russo, P. A., Fernandes, A., Antunes, M. M., Farinha, J., Pillinger, M., Ribeiro, M. F., Castanheiro, J. E., & Valente, A. A. (2014). Mesoporous zirconia-based mixed oxides as versatile acid catalysts for producing bio-additives from furfuryl alcohol and glycerol. *Applied Catalysis A: General*, 487, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.042>

91. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. (s/f). Recuperado el 2 de octubre de 2025, de <https://srdata.nist.gov/xps/ElmComposition>
92. Pachamuthu, M. P., Shanthi, K., Luque, R., & Ramanathan, A. (2013). SnTUD-1: A solid acid catalyst for three component coupling reactions at room temperature. *Green Chemistry*, 15(8), 2158. <https://doi.org/10.1039/c3gc40792f>
93. Pan, Q., Ramanathan, A., Snively, W. K., Chaudhari, R. V., & Subramaniam, B. (2013). Synthesis and Dehydration Activity of Novel Lewis Acidic Ordered Mesoporous Silicate: Zr-KIT-6. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(44), 15481–15487. <https://doi.org/10.1021/ie4019484>
94. Paniagua, M., Melero, J. A., Iglesias, J., Morales, G., Hernández, B., & López-Aguado, C. (2017). Catalytic upgrading of furfuryl alcohol to bio-products: Catalysts screening and kinetic analysis. *Applied Catalysis A: General*, 537, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.004>
95. Parra-Rojas, C., & Hernandez-Vargas, E. A. (2020). PDEparams: Parameter fitting toolbox for partial differential equations in python. *Bioinformatics*, 36(8), 2618–2619. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btz938>
96. Peng, L., Gao, X., Liu, Y., Zhang, J., & He, L. (2021). Coupled Transfer Hydrogenation and Alcoholysis of Furfural To Yield Alkyl Levulinate over Multifunctional Zirconia-Zeolite-Supported Heteropoly Acid. *Energy & Fuels*, 35(5), 4182–4190. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04222>
97. Pirez, C., Caderon, J.-M., Dacquin, J.-P., Lee, A. F., & Wilson, K. (2012). Tunable KIT-6 Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts for Fatty Acid Esterification. *ACS Catalysis*, 2(8), 1607–1614. <https://doi.org/10.1021/cs300161a>
98. Prabhu, A., Kumaresan, L., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2009). Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, 360(1), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.004>
99. Rajalakshmi, R., Maheswari, R., & Ramanathan, A. (2016). Characterization and activity of novel tin incorporated ordered cubic mesoporous silicate, Sn-KIT-6. *Materials Research Bulletin*, 75, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.046>
100. Rajalakshmi, R., Srinivasan, V. V., Pachamuthu, M. P., & Maheswari, R. (2015). Characterizations of tin (SnO₂) doped KIT-5 by direct synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, 154, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.065>
101. Ralph, J., Lapierre, C., & Boerjan, W. (2019). Lignin structure and its engineering. *Current Opinion in Biotechnology*, 56, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>
102. Ramanathan, A., & Subramaniam, B. (2018). Metal-Incorporated Mesoporous Silicates: Tunable Catalytic Properties and Applications. *Molecules*, 23(2), 263. <https://doi.org/10.3390/molecules23020263>

103. Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N., & Dumesic, J. A. (2006). Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. *Science*, 312(5782), 1933–1937. <https://doi.org/10.1126/science.1126337>
104. Ruthstein, S., Schmidt, J., Kesselman, E., Popovitz-Biro, R., Omer, L., Frydman, V., Talmon, Y., & Goldfarb, D. (2008). Molecular Level Processes and Nanostructure Evolution During the Formation of the Cubic Mesoporous Material KIT-6. *Chemistry of Materials*, 20(8), 2779–2792. <https://doi.org/10.1021/cm7025619>
105. Sadowska, K., Góra-Marek, K., & Datka, J. (2013). Accessibility of Acid Sites in Hierarchical Zeolites: Quantitative IR Studies of Pivalonitrile Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(18), 9237–9244. <https://doi.org/10.1021/jp400400t>
106. Sahai, N., & Rosso, K. M. (2006). Computational Molecular Basis for Improved Silica Surface Complexation Models. En *Interface Science and Technology* (Vol. 11, pp. 359–396). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80057-8](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80057-8)
107. Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D. Y., Kim, J. M., Stucky, G., Shin, H. J., & Ryoo, R. (2000). Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature*, 408(6811), 449–453. <https://doi.org/10.1038/35044040>
108. Salak Asghari, F., & Yoshida, H. (2006). Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D -Fructose in Subcritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(7), 2163–2173. <https://doi.org/10.1021/ie051088y>
109. Sankar Enumula, S., Swamy Koppadi, K., Gurram, V. R. B., Raju Burri, D., & Kamaraju, S. R. R. (2017). Conversion of furfuryl alcohol to alkyl levulinate fuel additives over Al₂O₃/SBA-15 catalyst. *Sustainable Energy & Fuels*, 1(3), 644–651. <https://doi.org/10.1039/C6SE00103C>
110. Sasidharan, M., Kiyozumi, Y., Mal, N. K., Paul, M., Rajamohanan, P. R., & Bhaumik, A. (2009). Incorporation of tin in different types of pores in SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 126(3), 234–244. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.038>
111. Seri, K., Inoue, Y., & Ishida, H. (2001). Catalytic Activity of Lanthanide(III) Ions for the Dehydration of Hexose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde in Water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74(6), 1145–1150. <https://doi.org/10.1246/bcsj.74.1145>
112. Serra, E. (2008). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa. *An. Quím.*
113. Sheldon, R. A. (2016). Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.013>

114. Sifontes, C., & Horacio, M. (2017). *Procesos Catalíticos Sostenibles para la Transformación de Derivados de Biomasa en Productos Químicos* [Universitat Politècnica de València]. <https://riunet.upv.es/handle/10251/90528>
115. Sushkevich, V. L., Vimont, A., Travert, A., & Ivanova, I. I. (2015). Spectroscopic Evidence for Open and Closed Lewis Acid Sites in ZrBEA Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(31), 17633–17639. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02745>
116. Swift, T. D., Bagia, C., Choudhary, V., Peklaris, G., Nikolakis, V., & Vlachos, D. G. (2014). Kinetics of Homogeneous Brønsted Acid Catalyzed Fructose Dehydration and 5-Hydroxymethyl Furfural Rehydration: A Combined Experimental and Computational Study. *ACS Catalysis*, 4(1), 259–267. <https://doi.org/10.1021/cs4009495>
117. Toftgaard Pedersen, A., Ringborg, R., Grotkjær, T., Pedersen, S., & Woodley, J. M. (2015). Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 273, 455–464. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.094>
118. Tong, X., Ma, Y., & Li, Y. (2010). Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General*, 385(1–2), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.049>
119. Tran, T. T. V., Obpirompoo, M., Kongparakul, S., Karnjanakom, S., Reubroycharoen, P., Guan, G., Chanlek, N., & Samart, C. (2020). Glycerol valorization through production of diglyceryl butyl ether with sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst. *Carbon Resources Conversion*, 3, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2020.12.003>
120. Trombetta, M., Busca, G., Lenarda, M., Storaro, L., & Pavan, M. (1999). An investigation of the surface acidity of mesoporous Al-containing MCM-41 and of the external surface of ferrierite through pivalonitrile adsorption. *Applied Catalysis A: General*, 182(2), 225–235. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00005-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00005-8)
121. Turishchev, S. Yu., Chuvenkova, O. A., Parinova, E. V., Koyuda, D. A., Chumakov, R. G., Presselt, M., Schleusener, A., & Sivakov, V. (2018). XPS investigations of MOCVD tin oxide thin layers on Si nanowires array. *Results in Physics*, 11, 507–509. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.046>
122. Tututi-Ríos, E., González, H., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2024). Conversion of fructose over mesoporous Sn-KIT-6-PrSO₃H catalysts: Impact of the Brønsted/Lewis acid sites molar ratio on the main reaction pathways. *Microporous and Mesoporous Materials*, 370, 113051. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113051>
123. van Dam, H. E., Kieboom, A. P. G., & van Bekkum, H. (1986). The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural. *Starch - Stärke*, 38(3), 95–101. <https://doi.org/10.1002/star.19860380308>
124. Van Der Graaff, W. N. P., Olvera, K. G., Pidko, E. A., & Hensen, E. J. M. (2014). Stability and catalytic properties of porous acidic (organo)silica materials for conversion of carbohydrates.

125. Van Putten, R.-J., Van Der Waal, J. C., De Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., & De Vries, J. G. (2013). Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews*, 113(3), 1499–1597. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>
126. Vinke, P., & Van Bakkum, H. (1992). The Dehydration of Fructose Towards 5-Hydroxymethylfurfural Using Activated Carbon as Adsorbent. *Starch - Stärke*, 44(3), 90–96. <https://doi.org/10.1002/star.19920440303>
127. Visuvamithiran, P., Shanthi, K., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2013). Direct synthesis of Mn-Ti-SBA-15 catalyst for the oxidation of ethylbenzene. *Catalysis Science & Technology*, 3(9), 2340. <https://doi.org/10.1039/c3cy00306j>
128. Wakabayashi, F., Kondo, J., Wada, A., Domen, K., & Hirose, C. (1993). FT-IR studies of the interaction between zeolitic hydroxyl groups and small molecules. 1. Adsorption of nitrogen on H-mordenite at low temperature. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(41), 10761–10768. <https://doi.org/10.1021/j100143a040>
129. Wang, B., Yuan, F., Wang, J., Wang, Q., Li, Z., Zhao, W., Li, Y., Feng, J., & Li, W. (2020). Synthesis of pomegranate-structured Si/C microspheres using P123 as surfactant for high-energy lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 864, 114102. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114102>
130. Wang, F., Shi, A.-W., Qin, X.-X., Liu, C.-L., & Dong, W.-S. (2011). Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by rare earth metal trifluoromethanesulfonates in organic solvents. *Carbohydrate Research*, 346(7), 982–985. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.03.009>
131. Wang, G., Zhang, Z., & Song, L. (2014). Efficient and selective alcoholysis of furfuryl alcohol to alkyl levulinates catalyzed by double SO₃ H-functionalized ionic liquids. *Green Chem.*, 16(3), 1436–1443. <https://doi.org/10.1039/C3GC41693C>
132. Wang, R., Shen, F., Tang, Y., Guo, H., Lee Smith, R., & Qi, X. (2021). Selective conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid by SO₃H-containing silica nanoflower in GVL/H₂O system. *Renewable Energy*, 171, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.064>
133. Wang, S., Lin, H., Zhao, Y., Chen, J., & Zhou, J. (2016). Structural characterization and pyrolysis behavior of humin by-products from the acid-catalyzed conversion of C₆ and C₅ carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.009>
134. Wang, Xi Chen, Man Qj, Jianeng Wu, Gökalp Gözaydın, Ning Yan, Heng Zhong, & Fangming Jin. (2019). Room Temperature, Near-Quantitative Conversion of Glucose into Formic Acid. *Green Chemistry*, 21(9), 8. <https://doi.org/10.1039/C9GC02201E>

135. Wu, Y., Zhang, Y., Zhou, J., & Gu, D. (2020). Recent progress on functional mesoporous materials as catalysts in organic synthesis. *Emergent Materials*, 3(3), 247–266. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00086-1>
136. Xiao, F.-S., & Han, Y. (2004). Acidity-enhanced nanoporous catalytic materials. En G. Q. Lu & X. S. Zhao, *Series on Chemical Engineering* (Vol. 4, pp. 519–552). Published by imperial college press and distributed by world scientific publishing co. https://doi.org/10.1142/9781860946561_0017
137. Yan, L., Yao, Q., & Fu, Y. (2017). Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals. *Green Chemistry*, 19(23), 5527–5547. <https://doi.org/10.1039/C7GC02503C>
138. Yan, W., Chen, B., Mahurin, S. M., Hagaman, E. W., Dai, S., & Overbury, S. H. (2004). Surface Sol–Gel Modification of Mesoporous Silica Materials with TiO_2 for the Assembly of Ultrasmall Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(9), 2793–2796. <https://doi.org/10.1021/jp037713z>
139. Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., & Kato, C. (1990). The Preparation of Alkyltrimethylammonium–Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(4), 988–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.988>
140. Yang, G., Pidko, E. A., & Hensen, E. J. M. (2012). Mechanism of Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates. *Journal of Catalysis*, 295, 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.002>
141. Yang, H., Tao, C., Peng, L., Zhang, J., He, L., & Liu, H. (2022). Reactive and Mechanistic Insights into the Acid-Catalyzed Conversion of Concentrated C_5/C_6 Sugars in Ethylene Glycol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(5), 1920–1931. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07807>
142. Yousuf, A., Pirozzi, D., & Sannino, F. (2020). Fundamentals of lignocellulosic biomass. En *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels* (pp. 1–15). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>
143. Zhang, J., Liu, Y., Yang, S., Wei, J., He, L., Peng, L., Tang, X., & Ni, Y. (2020). Highly Selective Conversion of Furfural to Furfural Alcohol or Levulinate Ester in One Pot over ZrO_2 @SBA-15 and Its Kinetic Behavior. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(14), 5584–5594. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07512>
144. Zhang, X., Wilson, K., & Lee, A. F. (2016). Heterogeneously Catalyzed Hydrothermal Processing of C_5 – C_6 Sugars. *Chemical Reviews*, 116(19), 12328–12368. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00311>
145. Zhang, Z., Wang, P., Wu, Z., Yue, C., Wei, X., Zheng, J., Xiang, M., & Liu, B. (2020). Efficient synthesis of niobium pentoxide nanowires and application in ethanolysis of furfuryl alcohol. *RSC Advances*, 10(10), 5690–5696. <https://doi.org/10.1039/D0RA00085J>

146. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 279(5350), 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
147. Zhu, M., Liu, A., Tong, Y., Li, J., & Kang, L. (2022). Three-dimensional ordered mesoporous Sn-KIT-6 catalyst for oxidative desulfurization. *Catalysis Communications*, 170, 106487. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106487>
148. Zhuravlev, L. T., & Potapov, V. V. (2006). Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 80(7), 1119–1128. <https://doi.org/10.1134/S0036024406070211>
149. Zimmermann, B., & Kohler, A. (2013). Optimizing Savitzky–Golay Parameters for Improving Spectral Resolution and Quantification in Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 67(8), 892–902. <https://doi.org/10.1366/12-06723>

APÉNDICE

Apéndice A.1 Comparación de materiales Sn-KIT-6(x) y Ti-KIT-6(x) en la reacción de deshidratación de fructosa

Como prueba preliminar para comparar la actividad catalítica de materiales KIT-6 modificados con estaño y titanio, se realizaron experimentos a 180 °C, con un tiempo de reacción de 1 h y una velocidad de agitación de 700 rpm. Los resultados obtenidos evidenciaron una actividad catalítica notablemente superior para los materiales que contienen Sn (>90 %) en comparación con aquellos modificados con Ti. Esta tendencia es consistente con lo reportado en la literatura para sistemas basados en catalizadores ácidos de Sn, donde se atribuye su mayor desempeño a la generación de sitios ácidos de Lewis más activos para la activación de carbohidratos (Ferrini et al., 2017). Con base en estos resultados, se justifica continuar el estudio detallado y la optimización catalítica exclusivamente con los materiales Sn-KIT-6.

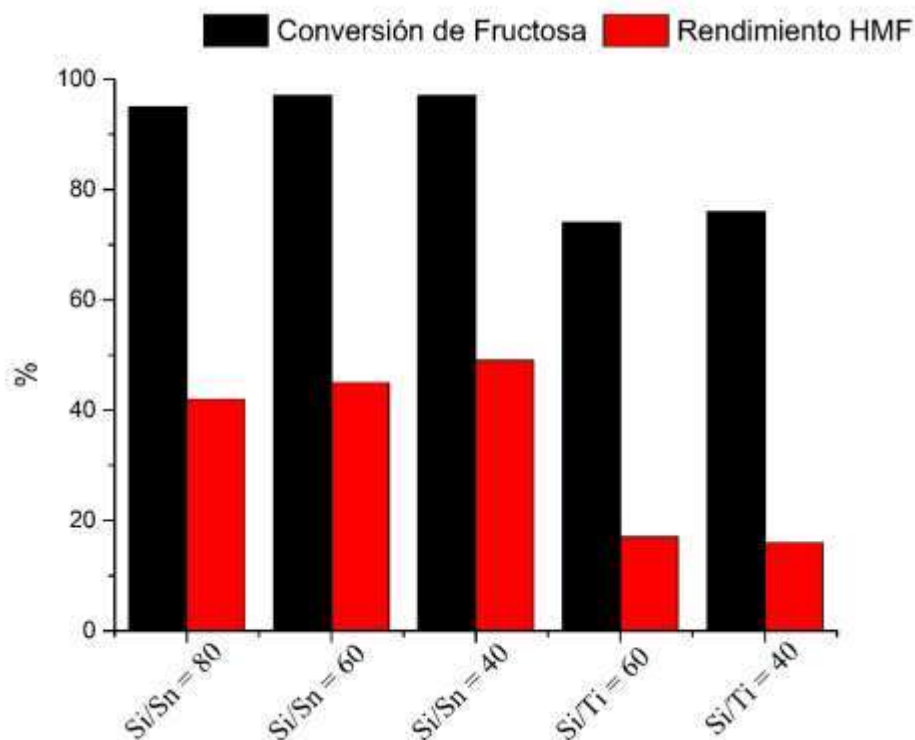


Figura A.1 Conversión de fructosa y selectividad de HMF sobre catalizadores con diferentes contenidos de Sn y Ti.

Apéndice A.2 Deconvolución de bandas correspondientes a grupos hidroxilo

El análisis de la derivada espectral mediante el algoritmo de suavizado Savitzky-Golay (SG) es un método de preprocesamiento ampliamente adoptado para mejorar la distinción de características superpuestas en espectros complejos (Zimmermann & Kohler, 2013). La figura A.2 muestra la segunda derivada de los espectros FT-IR en la región de estiramiento de OH ($3800\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$) tras la activación a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este análisis proporciona información crucial sobre la naturaleza de los grupos -OH presentes en la estructura del material KIT-6 modificada con Sn. Según el principio de que los mínimos locales en la segunda derivada corresponden a bandas de absorción subyacentes en el espectro original, se puede inferir la presencia de al menos dos entornos de OH distintos (Lukyanov et al., 2014). Estos mínimos proporcionan la base para realizar las deconvoluciones correspondientes a las bandas producidas por la interacción entre el pivalonitrilo y los grupos hidroxilo en las muestras. Se utilizó el mismo procedimiento para cada una de las deconvoluciones presentadas en esta tesis.

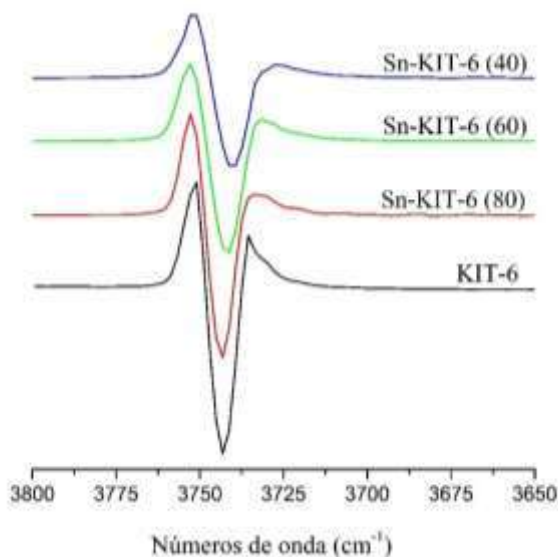


Figura A.2 Segundas derivadas de los espectros de muestras activadas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Figura A.3 muestra las deconvoluciones en la región OH ($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) realizadas en el espectro después de restar el espectro de la muestra activada a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ del espectro de adsorción

de pivalonitrilo (PN). Se asumió una forma de línea gaussiana para cada banda del componente, ya que el ensanchamiento observado se atribuye a la heterogeneidad de los sitios de adsorción (Wakabayashi et al., 1993). La deconvolución de la banda negativa a $\sim 3743\text{ cm}^{-1}$ es esencial, ya que permite la identificación de grupos hidroxilo activamente involucrados en la adsorción de PN, distinguiéndolos de aquellos que permanecen inertes. Además, la deconvolución de la banda más ancha asociada con OH puente perturbados refuerza la presencia de múltiples modos de interacción específicos de los catalizadores Sn-KIT-6 (x) (Montanari et al., 2006). Según Basso et al. (Basso et al., 2020) los materiales de sílice mesoporosa como KIT-6 y SBA-15 poseen dos tipos principales de funcionalidades superficiales: puentes de siloxano (Si-O-Si) y grupos hidroxilo de tipo silanol (Si-OH). Los grupos silanol se pueden clasificar en tres tipos principales: aislados (libres), vecinales y geminales. Al realizar un análisis más detallado de la banda negativa, podemos inferir que los silanoles aislados (Si-OH), que no están unidos por enlaces de hidrógeno a los grupos vecinos, se caracterizan espectroscópicamente por una banda de estiramiento OH aguda cerca de 3743 cm^{-1} (Hair, 1975). Estos sitios exhiben una acidez de Brønsted insignificante y reaparecen después de la desgasificación a temperatura ambiente, lo que indica que su interacción con PN es muy débil y reversible. Por otro lado, los silanoles vecinales (dos grupos OH adyacentes) pueden formar enlaces de hidrógeno débiles, generando bandas más amplias desplazadas hacia $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$. Finalmente, los silanoles geminales (dos grupos OH en el mismo átomo de Si) aparecen en bandas aún más desplazadas (hasta $\sim 3680\text{ cm}^{-1}$) se asocian a entornos estructuralmente más complejos con mayor polaridad, lo que les confiere un carácter de Brønsted moderadamente ácido (Sahai & Rosso, 2006; Zhuravlev & Potapov, 2006). La capacidad de distinguir espectroscópicamente entre diferentes tipos de silanol permite un análisis más preciso de los cambios estructurales en materiales Sn-KIT-6. La atenuación progresiva de la banda correspondiente a silanoles aislados con un contenido creciente de Sn, acompañada de la aparición de nuevas bandas, sugiere que estos grupos se están transformando en especies más ácidas, posiblemente Sn-OH.

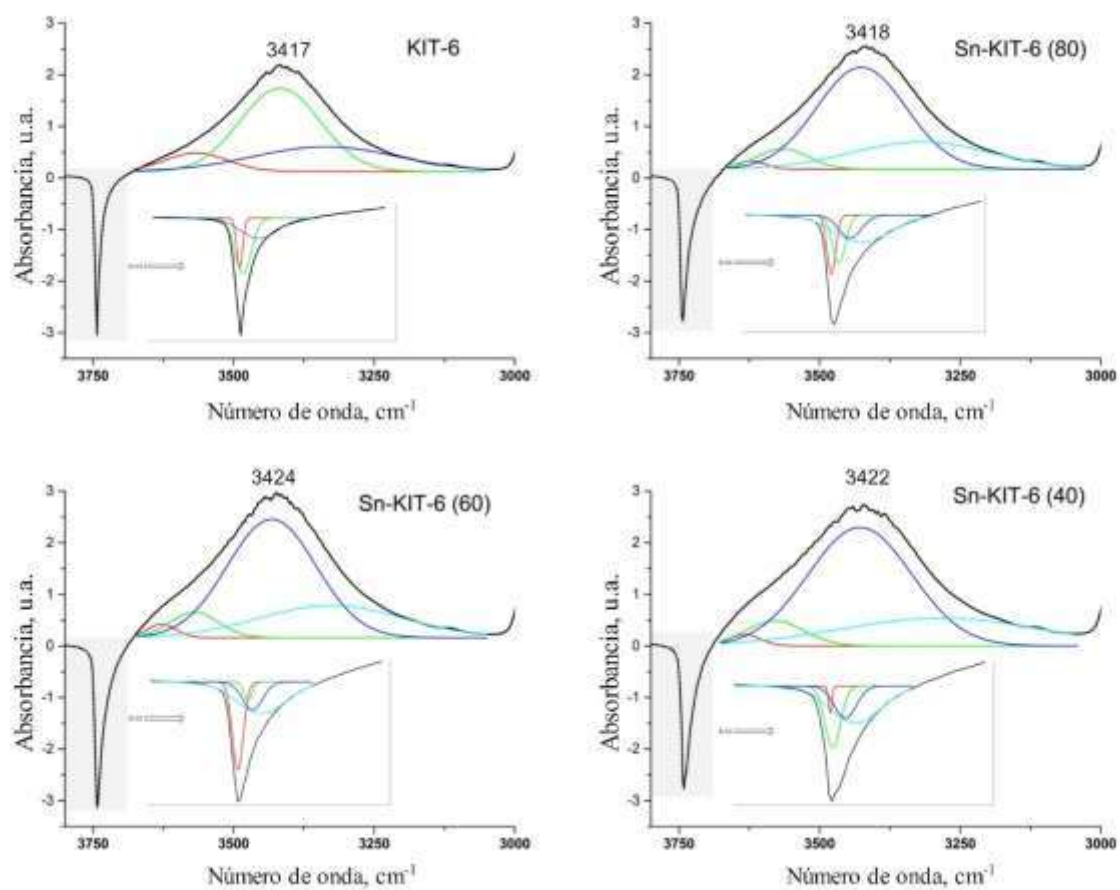


Figura A.3 Deconvolución de bandas de la región OH de los materiales KIT-6 y Sn-KIT-6 tras la adsorción de PN.

Apéndice A.3 Constantes de equilibrio

Tabla A.1 Constantes de equilibrio calculadas.

Constantes de equilibrio (adimensionales)	Catalizadores			
	KIT-6	Sn-KIT-6 (80)	Sn-KIT-6 (60)	Sn-KIT-6 (40)
K1	1.57	7.27	9.71	9.63
K2	2.29×10^{-1}	6.89×10^{-1}	8.65×10^{-1}	9.18×10^{-1}
K3	6.47	2.81	0.55	0.22
K4	0.21	5.00	17.34	7.65
K5	1.65	0.50	0.52	0.53
K6	7.95	4.33	4.76	3.89
K7	-	-	-	-
K8	19.34	8.08	8.39	6.51
K9	0.51×10^{-1}	3.17×10^{-1}	1.73×10^{-1}	2.29×10^{-1}
K10	0.05×10^{-1}	2.14×10^{-1}	0.41×10^{-1}	0.25×10^{-1}
K11	-	6.21	5.36	4.16
K12	6.8×10^{-1}	1.15×10^{-1}	0.12×10^{-1}	0.08×10^{-1}
K13	0.39	0.79	0.96	0.97
K14	2.12	20.83	107.27	53.17
K15	0.52	0.54	0.91	0.84
K16	0.17	6.67	0.11	0.12

Apéndice B.1 Ensayos preliminares del efecto de la variación de la cantidad de metal (Ti y S) en la estructura del KIT-6 y la reacción de etanólisis del alcohol furfurílico.

Para determinar la cantidad de grupos metálicos y sulfónicos que la red de sílice puede soportar sin alterar significativamente sus propiedades estructurales y morfológicas, se sintetizaron una serie de materiales con las siguientes relaciones molares: Si/Ti=40 y 60; Si/S=20 y 40. Los materiales obtenidos Ti-KIT-6(60), Ti-KIT-6(40), KIT-6-PrSO₃H(40) y KIT-6-PrSO₃H(20) se analizaron mediante difracción de rayos X de bajo ángulo y se evaluaron en la reacción de etanólisis de FA (Figura B.1 y Figura B.2). De acuerdo con la estructura tridimensional del material KIT-6, se observaron tres picos correspondientes a los planos (2 1 1), (2 2 0) y (3 3 2), dentro del rango 2 θ de 0.5–3° (Kim et al., 2005). Sin embargo, en los catalizadores modificados, la posición del pico indexado a la reflexión (2 1 1) se desplaza a ángulos menores y presenta una mayor intensidad. Este fenómeno se puede atribuir a la incorporación de una mayor cantidad de especies de titanio y grupos propilsulfónicos. En el caso de los materiales que contienen titanio, se puede atribuir al hecho de que el titanio tiene un radio atómico mayor en comparación con el ion Si⁴⁺, así como a su sustitución isomórfica dentro de la estructura del material KIT-6 (Zhu et al., 2022). Además, la intensidad de las reflexiones (2 2 0) y (3 3 2) disminuyó al aumentar el contenido de Ti, lo que indica una reducción en el orden mesoestructural. Por el contrario, para los materiales KIT-6-PrSO₃H, los resultados muestran que la mesoestructura característica de la sílice KIT-6 se conserva después de la incorporación de grupos de ácido propilsulfónico en la estructura de sílice, ya que estas funcionalidades orgánicas se injertan principalmente en la superficie del poro (Tran et al., 2020). La Tabla B.1 resume el espaciamiento interplanar y los valores de los parámetros de la celda unitaria. La actividad catalítica de los diferentes materiales se evaluó después de 2 h de reacción bajo las siguientes condiciones: 0.2 g de catalizador, 20 mL de etanol, 0,5 ml de FA y agitación a 500 rpm (Figura B.2). En ausencia de un catalizador, no se produjo conversión de alcohol furfurílico. Cuando se utilizan catalizadores KIT-6, Ti-KIT-6(40) y Ti-KIT-6(60) no se observa producción de EL a pesar de observar conversión de FA, y esto es posible debido a degradación del FA. La acidez de Brønsted proporcionada por los grupos propilsulfónicos es esencial para iniciar la reacción de etanólisis. Por otro lado, el alcohol furfurílico (FA) es propenso a reacciones secundarias no deseadas, como condensación o degradación térmica, particularmente en presencia de catalizadores que contienen solo sitios ácidos de Lewis, como Ti. Los catalizadores

con una relación molar Si/Ti de 60 y una relación Si/S de 20 exhiben un equilibrio óptimo entre estructura cúbica y actividad catalítica. En consecuencia, estas composiciones se seleccionaron para la síntesis de un catalizador bifuncional Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20) destinado a mejorar los rendimientos de EL en la etanólisis de FA.

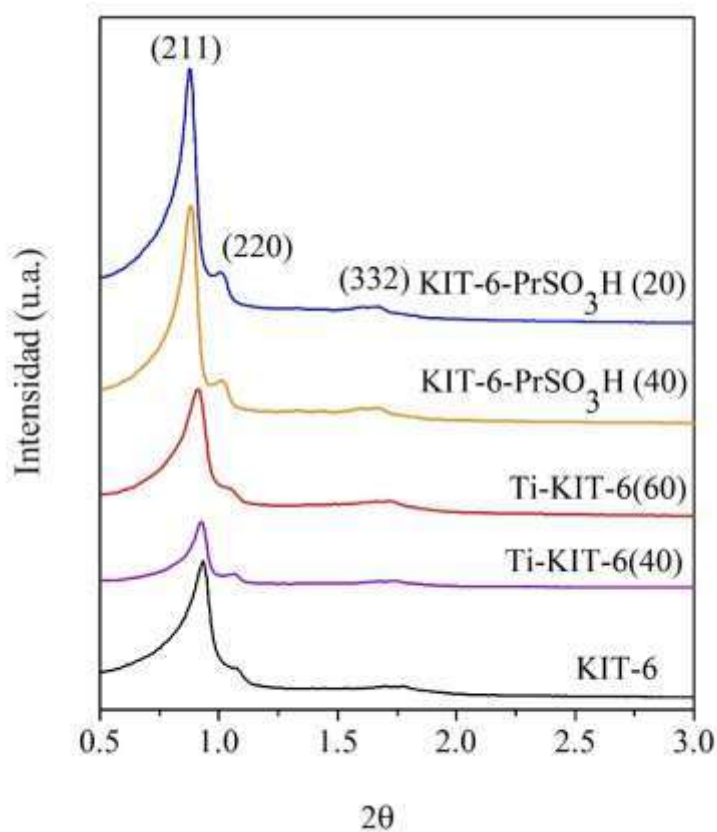


Figura B.1 Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de materiales KIT-6 sintetizados con diferentes relaciones molares Si/Ti (40 y 60) y Si/S (40 y 20).

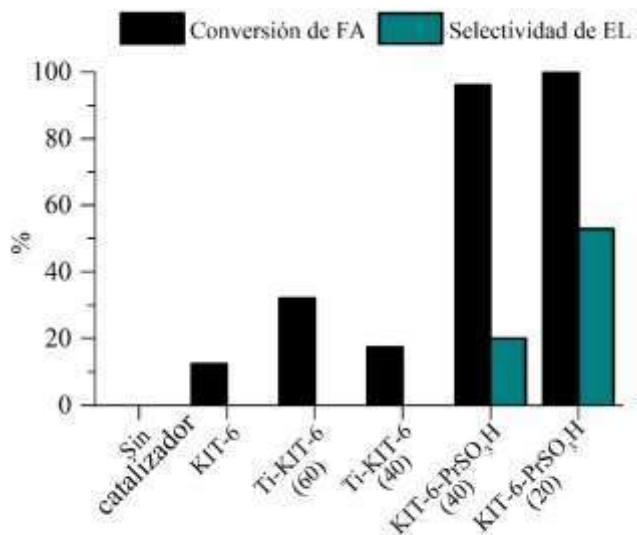


Figura B.2 Conversión de FA y selectividad de EL sobre catalizadores con diferentes contenidos de Ti y S. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador: 0.2 g, FA: 1 mmol, etanol: 60 mmol, temperatura: 110 °C y tiempo de reacción: 2 h.

Tabla B.1 Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria calculados a partir de patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo de catalizadores con diferentes cargas de Ti y S.

Catalizador	d_{211}^a (nm)	a_0^b (nm)
KIT-6	9.47	23.17
Ti-KIT-6(60)	9.67	23.66
Ti-KIT-6(40)	9.57	23.41
KIT-6- PrSO ₃ H(40)	10.1	24.44
KIT-6- PrSO ₃ H(20)	9.99	24.68

Apéndice B.2 Región O1s de la KIT-6

La Figura B.3 muestra el espectro de O 1s del material KIT-6 puro, donde se observan tres contribuciones distintas. El primer componente, ubicado a 534.8 eV, corresponde a una especie de oxígeno con alta electronegatividad, lo que implica que los electrones son atraídos con mayor fuerza hacia el núcleo como resultado de una mayor polarización o deficiencia electrónica. Este pico no se asocia exclusivamente con grupos funcionales incorporados, sino que podría deberse a características intrínsecas de la sílice mesoporosa, como moléculas de agua adsorbidas físicamente (*NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, s/f) o residuos del surfactante P123 (Barczak, 2018; Wang et al., 2020). Esta hipótesis se ve reforzada por la presencia de una señal en C 1s que sugiere residuos de surfactante atribuibles a una calcinación incompleta. Los otros dos componentes observados en O 1s están en 532.9 eV y 531.2 eV, que se asignan a especies de silanol (Si–OH) y enlaces de siloxano (Si–O–Si), respectivamente, de acuerdo con lo que se ha informado sobre estructuras mesoporosas basadas en sílice (Antony et al., 2012; Kumar et al., 2000).

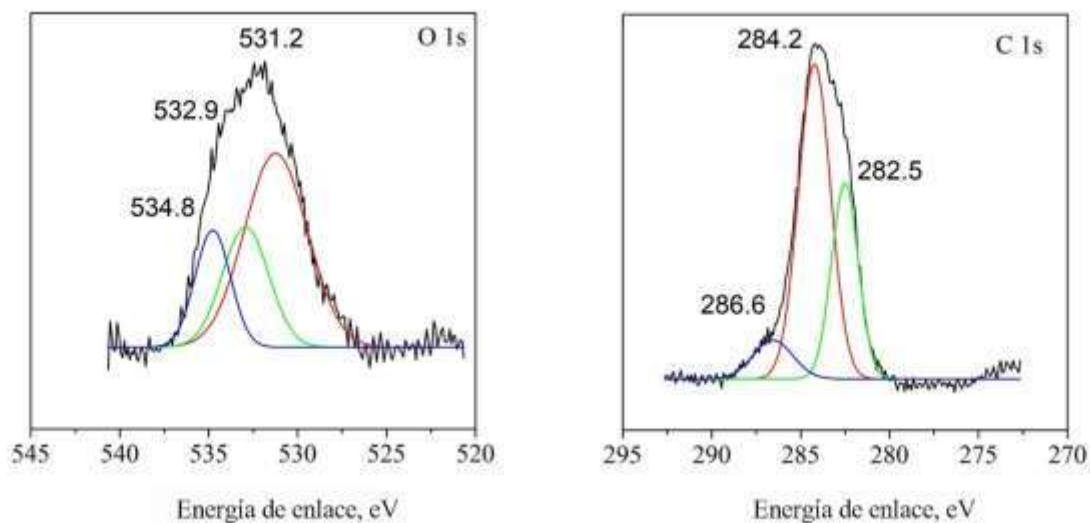


Figura B.3 Espectros XPS de O 1s y C 1s para el material KIT-6.

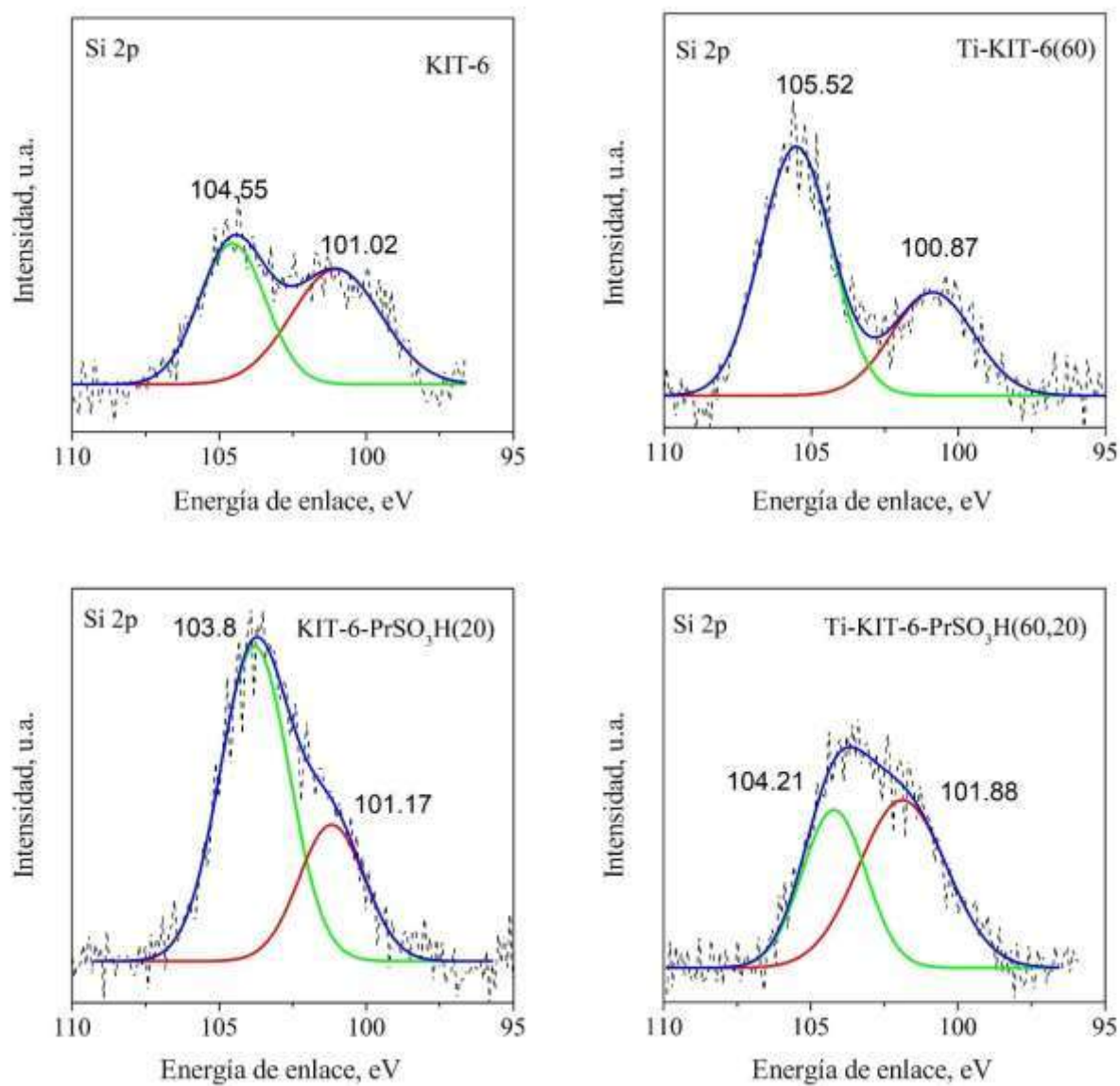


Figura B.4 XPS de Si 2p de KIT-6, Ti-KIT-6(60), KIT-6-PrSO₃H(20) y Ti-KIT-6-PrSO₃H(60,20).

Apéndice B.3 Concentración de los productos de reacción en la reacción de etanólisis de FA

Tabla B.2 Distribución de productos identificados en la reacción de etanólisis de FA a 110 °C.

Catalizador/	Tiempo de reacción (h)						
Compuesto	0.25	0.5	1	2	3	5	7
KIT-6-PrSO ₃ H(20):							
EL ^a	0.068	0.085	0.099	0.131	0.162	0.210	0.214
EPD ^b	0.090	0.081	0.071	0.054	0.036	0.025	0.018
AL ^b	0.071	0.059	0.048	0.037	0.024	0.018	0.014
DMD ^b	0.014	0.012	0.009	0.007	0.005	0.003	0.002
TEP ^b	0.004	0.003	0.002	0.001	0	0	0
Ti-KIT-6-PrSO ₃ H(60,20):							
EL ^a	0.073	0.089	0.123	0.164	0.186	0.227	0.235
EPD ^b	0.086	0.078	0.062	0.037	0.031	0.016	0.014
AL ^b	0.071	0.055	0.046	0.028	0.026	0.014	0.010
DMD ^b	0.016	0.011	0.009	0.007	0.006	0.003	0.001
TEP ^b	0.004	0.003	0.002	0.001	0	0	0

^aConcentración (mol/L). Se determinó utilizando estándares de calibración analizados por cromatografía de gases

^bConcentración (mol/L). Se calculó a partir de factores de respuesta utilizando la ecuación de Kretschmar (Kretschmar et al., 2022).

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en ciencias en ingeniería Química	
Título del trabajo	Diseño de catalizadores ácidos bifuncionales Brønsted-Lewis del tipo M-KIT-6-PrSO ₃ H (M=Sn o Ti) para el procesamiento de compuestos derivados de la biomasa	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Rosalía Cortés Cerón	rosalia.cortes@umich.mx
Director	Horacio González Rodríguez	Horacio.gonzalez@umich.mx
Codirector	Aída Gutiérrez Alejandre	aidag@unam.mx
Coordinador del programa	Javier Lara Romero	lararom@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	No	No se ha utilizado inteligencia artificial en la redacción

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	No se ha utilizado inteligencia artificial para traducir
Traducción a otra lengua	No	No se ha utilizado inteligencia artificial para traducir
Revisión y corrección de estilo	No	No se ha utilizado inteligencia artificial en la revisión y corrección de estilo
Análisis de datos	No	No se ha utilizado inteligencia artificial para el análisis de datos
Búsqueda y organización de información	No	No se ha utilizado inteligencia artificial para la búsqueda de información
Formateo de las referencias bibliográficas	No	No se ha utilizado inteligencia artificial para el formateo de referencias bibliográficas
Generación de contenido multimedia	No	No se ha utilizado inteligencia artificial para la generación de contenido multimedia
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Rosalía cortés Cerón 
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 11 de febrero de 2026

Rosalía Cortés Cerón

Diseño de catalizadores ácidos bifuncionales Brønsted-Lewis del tipo M-KIT-6- PrSO₃H (M=Sn o Ti) para el procesamiento d...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:555761910

Fecha de entrega

11 feb 2026, 10:34 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

11 feb 2026, 11:11 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

Diseño de catalizadores ácidos bifuncionales Brønsted-Lewis del tipo M-KIT-6- PrSO₃H (M=Sn o Ti....pdf

Tamaño del archivo

1.8 MB

127 páginas

35.524 palabras

198.087 caracteres

18% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 16%  Fuentes de Internet
- 15%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
85 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.