



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**DISEÑO DE CATALIZADORES MESOPOROSOS Sn-KIT-6  
PARA LA CONVERSIÓN DE GLUCOSA A PRODUCTOS DE  
ALTO VALOR AGREGADO**

Tesis presentada por:

**ROSALIA CORTES CERON**

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

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: **Dr. Horacio González Rodríguez**

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

Morelia, Mich.

Agosto 2021

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia por ser mi pilar más importante, no lo habría podido hacer sin ustedes.

A mis compañeros de generación (Luis, Javier, Alma, Alexis, Lourdes y Martín) que me brindaron su amistad y que hoy comparten conmigo la dicha de este logro, especialmente a Javier quien me enseñó a ver la vida de diferente manera y me dio la oportunidad de adoptar a Miguelito.

A María, secretaria de División de Estudios de Posgrados de Ingeniería Química, por su gran vocación de servicio.

Al Posgrado de Ingeniería Química de Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo y mis profesores por ser parte de mi formación profesional.

Al Dr. Horacio González Rodríguez por brindarme su asesoramiento en el desarrollo de este proyecto, por la paciencia, consejos y estar pendiente de mi progreso a pesar de las limitaciones del confinamiento.

A la Dra. Aída Gutierrez por ser mi co-asesora y aunque no tuve la oportunidad de conocer personalmente, estuvo al pendiente de mi progreso, revisando mis escritos y asesorándome en la comprensión de mis resultados.

A mi mesa Sinodal por corregir, evaluar y aconsejar sobre cómo escribir y presentar un proyecto de investigación.

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece el apoyo financiero por parte de la CIC-UMSNH para el desarrollo del proyecto.

Al apoyo de CONACYT por medio de la beca de maestría No. 765932, que me permitió dedicarme exclusivamente al desarrollo de este proyecto.

Al Posgrado en Ciencias en Ingeniería de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo donde realicé mis estudios de Maestría.

A la Dra. Dora Solís y al centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por su colaboración en las técnicas de Espectroscopía de adsorción UV-Visible y Difracción de Rayos X.

A la Dra. Ana Alejandra Vargas Tah por su apoyo en determinar los compuestos de reacción por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) ubicado en el posgrado en ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Michoacana.

A Edgar Tututi Ríos por llevar a cabo los experimentos de Fisisorción de N<sub>2</sub> en la División de Estudios de Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

A la división de estudios de posgrado de Física de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por realizar las pruebas de espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas a las muestras de los catalizadores.

Al Dr. José Luis Rico por facilitar el acceso a los equipos de su laboratorio de catálisis ubicado en el Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

# CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS</b> .....	3
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	5
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	7
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	8
1.1. Generalidades .....	9
1.2. Objetivos .....	11
1.2.1. Objetivo General .....	11
1.2.2. Objetivos Particulares .....	11
1.3. Justificación .....	12
1.4. Planteamiento del Problema.....	13
1.5. Hipótesis.....	13
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	14
2.1. Biomasa lignocelulósica .....	15
2.2 Carbohidratos.....	16
2.3 Glucosa .....	19
2.4 Compuestos de interés obtenidos a partir de la glucosa .....	20
2.4.1 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) .....	20
2.5 Sistemas catalíticos para la conversión de la glucosa .....	22
2.6 Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO) .....	23
2.6.1 Incorporación de heteroátomos en las sílices mesoporosas .....	26
2.6.1 Material mesoporoso KIT-6.....	29
2.6.2 Mecanismo de isomerización de Glucosa usando un catalizador solido ácido de Lewis.....	30
<b>METODOLOGÍA</b> .....	32
3.1 Reactivos .....	35
3.2 Procedimiento de Síntesis de los Catalizadores .....	36
3.2.1 Síntesis del material KIT-6 .....	36
3.2.2 Síntesis de los materiales Sn-KIT-6 (Si/Sn = 80, 60, 40).....	36

3.3 Caracterización de los catalizadores .....	38
3.3.1 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD) .....	38
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) ..	38
3.3.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	38
3.3.4 Espectroscopía de absorción UV-Visible por reflectancia difusa (UV-Vis-DRS) .....	39
3.3.5 Espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES) .....	39
3.3.6 Determinación de acidez total por titulación .....	39
3.4 Estudio de reacción .....	40
<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>41</b>
4.1 Resultados de los catalizadores sintetizados a T=100 °C .....	42
4.1.1 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD) de catalizadores Sn-KIT-6 a 100 °C .....	42
4.1.2 Fisisorción de N <sub>2</sub> de catalizadores Sn-KIT-6 a 100 °C .....	43
4.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	43
4.2 Resultados para los catalizadores Sn-KIT-6 (Si/Sn=80, 60 y 40) sintetizados a T=120 °C. ....	45
4.2.1 Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXRD) .....	45
4.2.2 Propiedades texturales .....	47
4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) ..	49
4.2.4 Espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES) .....	50
4.2.5 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS) .....	51
4.2.6 Determinación de acidez total por titulación .....	53
4.3 Estudio de la reacción .....	53
4.3.1 Actividad catalítica .....	53
4.4 Discusión general .....	58
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>61</b>
5.1 Conclusiones.....	62
5.2 Recomendaciones para trabajos a futuro .....	63
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>64</b>
<b>APÉNDICE A.....</b>	<b>72</b>

## RESUMEN

### DISEÑO DE CATALIZADORES MESOPOROSOS Sn-KIT-6 PARA LA CONVERSIÓN DE GLUCOSA A PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO

Rosalía Cortés Cerón, Agosto 2021

Director: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-asesor: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

En el presente estudio se reporta la síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo Sn-KIT-6 con diferente relación molar Si/Sn (80, 60 y 40). La síntesis de estos catalizadores se realizó por el método sol-gel utilizando el copolímero tribloque Pluronic P123 como plantilla de estructura, tetraetilortosilicato (TEOS,  $C_8H_{20}O_4Si$ ) como fuente de sílice, baja concentración de ácido, n-butanol y  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  a 35 °C. La incorporación de iones  $Sn^{+4}$  en la red de sílice, modifica sus propiedades fisicoquímicas, en particular sus propiedades ácidas, proporcionando la capacidad de interactuar con grupos funcionales hidroxilo y carbonilo. Las técnicas de caracterización para verificar la composición elemental, orden estructural, morfología, propiedades texturales, esfera de coordinación de las especies de Sn y cuantificación de sitios ácidos, incluyen: MP-AES, SAXRD, SEM, Fisisorción de  $N_2$ , UV-Vis-DRS, y determinación de acidez total por titulación. Los resultados obtenidos mostraron materiales con estructura cúbica *Ia3d*, típica de este tipo de materiales, además presentan áreas específicas altas entre 715 y 746  $m^2/g$ , diámetros de poro que alcanzan los 7.8 nm y volumen de poro alrededor de 1.1  $cm^3/g$ . Las muestras Sn-KIT-6 (60) y Sn-KIT-6 (40) presentaron la formación de nanopartículas de  $SnO_2$ , indicando una importante relación entre la concentración de estaño y la formación de esta fase polimérica. Sin embargo, en todas las muestras hubo formación preferencial de especies tetraédricas de estaño, asociada con los sitios ácidos de Lewis. Los resultados de reacción demostraron que los materiales Sn-KIT-6 fueron capaces de llevar a cabo la conversión de Glucosa con alta selectividad hacia fructosa y HMF.

Palabras Clave: Materiales mesoporosos, KIT-6, conversión de Glucosa, sol-gel, Sitios ácidos.

## ABSTRACT

### DESIGN OF MESOPOROUS Sn-KIT-6 CATALYSTS FOR THE CONVERSION OF GLUCOSE TO HIGH VALUE ADDED PRODUCTS

Rosalía Cortés Cerón, August 2021

Director: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-advisor: Dr. Aída Gutiérrez Alejandre

This study reports the synthesis and characterization of Sn-KIT-6 type mesoporous catalysts with different Si/Sn molar ratio (80, 60 and 40). The synthesis of these catalysts was performed by the sol-gel method using the Pluronic P123 triblock copolymer as a structure template, tetraethylorthosilicate (TEOS, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si) as a source of silica, low concentration of acid, n-butanol and SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O at 35 °C. The incorporation of Sn<sup>+4</sup> ions in the silica network modifies its physicochemical properties, in particular its acidity, providing the ability to interact with hydroxyl and carbonyl functional groups. Characterization techniques to verify elemental composition, structural order, morphology, textural properties, coordination sphere of Sn species and quantification of acidic sites include: MP-AES, SAXRD, SEM, N<sub>2</sub> physisorption, UV-Vis- DRS, and determination of total acidity by titration. The results obtained showed materials with Ia3d cubic structure, which is typical of this type of material. These catalysts also have high specific areas ranging from 714 to 746 m<sup>2</sup>/g, pore diameters reaching 7.8 nm and pore volume of approximately 1.1 cm<sup>3</sup>/g. Samples Sn-KIT-6(60) and Sn-KIT-6(40) revealed the formation of SnO<sub>2</sub> nanoparticles, showing an important relationship between the tin concentration and the formation of this polymeric phase. However, all samples showed preferential formation of tetrahedral tin species associated with Lewis acidic sites. The reaction results showed that Sn-KIT-6 materials were able to convert glucose with high selectivity towards fructose and HMF.

Keywords: mesoporous materials, KIT-6, glucose conversion, HMF, sol-gel, acid sites.

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

5-HMF	5-Hidroximetilfurfural
$\alpha_0$	Parámetro de celda unitaria
C-C	Enlace covalente entre dos átomos de carbono
C=O	Grupo carbonilo
d	Distancia interplanar
$D_{BHI}$	Distribución de tamaño de poro
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
g	gramos
h	hora
$H^+$	Catión hidrógeno, hidrón
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
KIT-6	Korean Institute of Technology - 6
M	Molaridad
MCM-41	Mobil Composition of Matter - 41
MMO	Materiales mesoporosos ordenados
MP-AES	Espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas
N	Normalidad
$N_2$	Nitrógeno molecular
NaOH	Hidróxido de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
nm	Nanómetro, unidad de longitud
OH	Grupo hidroxilo
P123	Pluronic 123
SAXRD	Difracción de Rayos X de ángulo bajo
SBA-15	Santa Barbara Amorphous - 15
$S_{BET}$	Área específica
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
Si	Silicio
Sn	Estaño
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	Cloruro de estaño (IV) Penta-hidratado
Si-OH	Grupo silanol
Si/Sn	Relación molar silicio/estaño
$Sn^{4+}$	Ion de estaño tetravalente
TEOS	Tetraetilortosilicato

THF	Tetrahidrofurano
UV-vis-DRS	Espectroscopia Ultravioleta-visible por reflectancia Difusa
$V_{pBHJ}$	Volumen de poro

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Estructura química simplificada de la Celulosa.....	15
<b>Figura 2.</b>	Configuraciones de la serie D de las aldohexosas.....	18
<b>Figura 3.</b>	Configuraciones de algunas cetosas más importantes.....	18
<b>Figura 4.</b>	Formación del hemiacetal cíclico de la glucosa.....	19
<b>Figura 5.</b>	Síntesis de varios productos químicos de plataforma derivados de la glucosa.....	21
<b>Figura 6.</b>	Vía de reacción para la isomerización de glucosa a fructosa y subproductos.....	22
<b>Figura 7.</b>	Conversión de glucosa en HMF mediante una vía de reacción combinada de isomerización/deshidratación.....	23
<b>Figura 8.</b>	Tipos de estructuras de sílice mesoporosa, hexagonal y cúbica.....	26
<b>Figura 9.</b>	Etapas de procesos del sol-gel.....	27
<b>Figura 10.</b>	Arreglo hexagonal de poros cilíndricos en materiales SBA-15 y grupos silanoles sobre la superficie porosa.....	28
<b>Figura 11.</b>	Mecanismo de isomerización de glucosa por A) transferencia de protones y B) cambio de hidruro intramolecular.....	31
<b>Figura 12.</b>	Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	34
<b>Figura 13.</b>	Proceso de síntesis de catalizadores.....	37
<b>Figura 14.</b>	Patrones de difracción de los materiales sintetizados a 100 °C.....	42
<b>Figura 15.</b>	Micrografía del KIT-6 obtenida del trabajo de Jo y colaboradores...	44
<b>Figura 16.</b>	Micrografías de los catalizadores sintetizados: Sn-KIT-6, Sn-KIT-6 (40), Sn-KIT-6 (20) y Sn-KIT-6 (10).....	44
<b>Figura 17.</b>	Patrones de difracción de materiales KIT-6 y Sn-KIT-6 con relación Si/Sn de 80, 60 y 40.....	46

<b>Figura 18.</b>	Isotermas de fisisorción de los materiales sintetizados KIT-6 y Sn-KIT-6.....	48
<b>Figura 19.</b>	Distribución de diámetro de poros de los materiales sintetizados KIT-6 y Sn-KIT-6.....	48
<b>Figura 20.</b>	Micrografías de los catalizadores KIT-6 y Sn-KIT-6	49
<b>Figura 21.</b>	Deconvoluciones de espectros UV-vis-DRS de materiales Sn-KIT-6.....	52
<b>Figura 22.</b>	Productos reportados de la conversión de glucosa en presencia de catalizadores ácidos.....	54
<b>Figura 23</b>	Conversión de Glucosa a 170 °C y 1 h sobre catalizadores Sn-KIT-6.....	55
<b>Figura 24</b>	Formación de un enodiol a partir de la glucosa.....	56
<b>Figura 25</b>	Tipos de grupos Silicio-Oxígeno presentes en el material KIT-6.....	56
<b>Figura 26.</b>	Representación esquemática de los sitios de estaño.....	59
<b>Figura 27.</b>	Representación gráfica de la actividad del catalizador Sn-KIT-6.....	60
<b>Figura 28.</b>	EDS del material KIT-6.....	72
<b>Figura 29.</b>	EDS del material Sn-KIT-6 (80).....	73
<b>Figura 30.</b>	EDS del material Sn-KIT-6 (60).....	73
<b>Figura 31.</b>	EDS del material Sn-KIT-6 (40).....	74

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Algunas clases de monosacáridos.....	17
<b>Tabla 2.</b>	Reactivos químicos empleados en las síntesis de los catalizadores Sn-KIT-6.....	35
<b>Tabla 3.</b>	Catalizadores sintetizados por el método de sol-gel.....	37
<b>Tabla 4.</b>	Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.....	43
<b>Tabla 5.</b>	Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria de los sólidos sintetizados.....	46
<b>Tabla 6.</b>	Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.....	47
<b>Tabla 7.</b>	Concentración de estaño en los materiales Sn-KIT-6 determinada por MP-AES.....	50
<b>Tabla 8.</b>	Porcentaje de especies de estaño en los materiales Sn-KIT-6.....	52
<b>Tabla 9.</b>	Datos de la acidez total obtenida por Titulación.....	53
<b>Tabla 10</b>	Conversión de Glucosa ( $X_G$ ) y selectividad hacia fructosa ( $S_F$ ) y HMF ( $S_{HMF}$ ).....	55
<b>Tabla 11</b>	Conversión de Glucosa ( $X_G$ ) y selectividad hacia fructosa ( $S_F$ ) y HMF ( $S_{HMF}$ ) usando el catalizador Sn-KIT-6 (60) a diferentes tiempos de reacción.....	57

## **CAPÍTULO 1**

# **INTRODUCCIÓN**

## 1.1. Generalidades

Las limitadas fuentes de recursos fósiles nos obligan a dirigir nuestra atención hacia los recursos renovables, permitiendo un desarrollo sostenible entre la demanda energética y las materias primas. Por lo tanto, existe la necesidad de diseñar productos y procesos que reduzcan la generación de sustancias peligrosas y maximicen la eficiencia del uso de recursos naturales y energéticos. Es en este contexto, donde surge la promesa de la biomasa como fuente de carbono sostenible, se estima que la naturaleza produce a través de la fotosíntesis aproximadamente 170,000 millones de toneladas de biomasa por año, sin embargo, solo el 4% de estos productos son usados para cubrir las necesidades del ser humano en alimentación y otros fines (Spanevello et al., 2013). Hasta la fecha, se han desarrollado varios enfoques para la producción de productos químicos de alto valor agregado a partir de componentes derivados de la biomasa como carbohidratos, lignina, triglicéridos y proteínas. Entre ellos, los carbohidratos son los componentes principales de la biomasa, ya sea como polisacáridos de almacenamiento o polisacáridos estructurales. En consecuencia los carbohidratos son los recursos naturales más abundantes y actualmente considerados la materia prima de la Química Verde del futuro (Bayu et al., 2019). Dentro de ellos, los monosacáridos glucosa, xilosa y arabinosa, provenientes de celulosa, almidón y hemicelulosa pueden convertirse en productos químicos básicos (“*building Blocks*”) mediante su conversión catalítica. Estos compuestos son altamente valorados debido a su gran versatilidad para transformarse en productos intermedios y derivados. El ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido levulínico, glicerina, sorbitol, xilitol/arabinitol, etanol, furfural, 5-hidroximetilfurfural, isopreno y ácido láctico son algunos compuestos que conforman la lista de “*building Blocks*” (Martínez-Merino & Gil, 2012). Entre las reacciones químicas que se involucran en la conversión de carbohidratos se encuentran la hidrólisis, isomerización y deshidratación. Por lo tanto, se han estudiado una gran variedad de catalizadores homogéneos y heterogéneos para facilitar su conversión (Yu & Tsang, 2017). Particularmente, la catálisis heterogénea presenta grandes ventajas como facilidad de separación, puede reciclarse y usarse a altas temperaturas, los cuales son características de consideración en la protección del medio ambiente y beneficio económico (Anastas et al., 2001). La conversión selectiva de carbohidratos en productos de valor agregado requiere la presencia de microambientes catalíticos específicos como los ácidos de Brønsted que favorecen la hidrólisis y deshidratación, o bien ácidos de Lewis que

promueven la isomerización (van der Graaff, 2016). Un ejemplo de este tipo de catalizadores son las zeolitas, las cuales son materiales microporosos con gran área superficial y sitios ácidos fuertes, sin embargo, no son materiales adecuados en la conversión de moléculas voluminosas debido a su tamaño de poro pequeño (5-8 Å). Esta característica limita el transporte de reactivos y productos en sus cavidades, y además posee una baja concentración de grupos silanol superficiales, que limita la incorporación de grupos funcionales (Saravanamurugan & Riisager, 2012). A inicios de 1990, se reportó por primera vez la síntesis de materiales mesoporosos del tipo M41S con una superficie muy alta (Kresge et al., 1992), más tarde se informó de otros materiales mesoporosos llamados SBA-15 con gran área superficial, un tamaño de pared más grueso entre sus poros y grupos silanol superficiales que facilitan la adición de grupos funcionales ácidos y básicos en las paredes de los canales (X. Wang et al., 2006). Entre las sílices mesoporosas desarrolladas hasta ahora, el material KIT-6 destaca por poseer una estructura cúbica bicontinua de simetría  $Ia3d$  y un sistema de poros cilíndricos. Se cree que esta red de canales 3-D única puede proporcionar fácil acceso y transporte de las especies en sus cavidades. En algunos trabajos, el material KIT-6 ha sido estudiado para diversas aplicaciones como soporte de catalizadores, sin embargo los informes sobre el ajuste de mesoestructuras y otras propiedades físicas del KIT-6 son extremadamente limitados, en gran parte porque el proceso de síntesis necesita ser estrictamente controlado para garantizar la formación de mesoestructuras cúbicas tipo  $Ia3d$  en lugar de  $p6mm$  (por ejemplo SBA-15) o mesofases mixtas  $Ia3d$  &  $p6mm$  (W. Wang et al., 2014). Por otro lado, los silicatos mesoporosos que contienen Sn han recibido una considerable atención como catalizadores heterogéneos en una gran variedad de reacciones tales como oxidación, acoplamiento, condensación, hidroxilación y transesterificación (Rajalakshmi et al., 2016). Por ello, en esta investigación se propone incorporar estaño a la estructura del material KIT-6 y determinar sus propiedades fisicoquímicas, las cuales se relacionarán con sus propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la conversión de glucosa hacia productos de mayor valor agregado.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo General**

Analizar el efecto de la relación molar Si/Sn sobre las propiedades fisicoquímicas de materiales mesoporosos Sn-KIT-6 y relacionar estas propiedades con su actividad catalítica en la conversión de glucosa y su selectividad a productos de alto valor como fructosa y 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), de tal forma que el presente estudio contribuya a investigaciones más profundas sobre la Glucosa como fuente renovable capaz de reemplazar a la materia prima a base de petróleo.

### **1.2.2. Objetivos Particulares**

- Establecer un procedimiento para incorporar estaño durante la síntesis del material mesoporoso KIT-6 por el método de sol-gel, utilizando tres relaciones molares distintas Si/Sn (80, 60 y 40).
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores usando la técnica de SAXRD para determinar el tipo de estructura, SEM para obtener las propiedades morfológicas y el análisis semicuantitativo de los elementos presentes, fisisorción de N<sub>2</sub> para conocer las propiedades texturales, espectroscopía UV-vis-DRS para estudiar el entorno de coordinación de las especies de estaño en los materiales, MP-AES para calcular la cantidad de estaño en las muestras, y determinación de acidez total por titulación.
- Relacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Sn-KIT-6 con sus propiedades catalíticas en la isomerización de glucosa a fructosa y su posterior deshidratación a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF).

### 1.3. Justificación

La actual posición de la sociedad en torno al cuidado del medio ambiente exige reevaluar los procesos químicos ya existentes y convencionales, además del reemplazo de materias primas agotables por renovables con el fin de lograr un funcionamiento óptimo entre la mínima contaminación ambiental y el desarrollo sustentable del mismo. Desde este punto de vista, los carbohidratos son los recursos naturales disponibles más abundantes en la tierra y dado que son compuestos polifuncionales se les considera la materia prima más importante de la Química Verde.

Muchos procesos químicos emplean catalizadores para convertir materias primas en productos de mayor valor, estos representan una alternativa para facilitar las reacciones químicas y para aumentar el rendimiento y selectividad hacia productos deseados, convirtiéndolos así en procesos competitivos económicamente. Por tanto, el desarrollo de catalizadores que sean fáciles de manejar y más eficientes en cuanto a la producción de energía y a la reducción de desechos contaminantes se ha convertido en centro de análisis e investigación dentro de los laboratorios especializados.

Debido a lo anterior, en el actual proyecto de investigación se propone desarrollar un método de síntesis de un material sólido a base de sílice mesoporosa denominada KIT-6 con una red de canales 3-D, a la cual se le incorporará estaño en su estructura para modificar su acidez, de tal forma que se pueda utilizar como catalizador en la conversión de Glucosa a productos de alto valor agregado. Estos materiales mesoporosos son relativamente nuevos dentro del diseño de catalizadores, los cuales han demostrado propiedades interesantes en la conversión de hidrocarburos (Bayu et al., 2019). Además, la incorporación de metales tetravalentes, como el estaño a la estructura de la sílice dará como resultado que el catalizador presente propiedades ácidas mejoradas (sitios ácidos de Brønsted y Lewis) lo cual le permitirá activar grupos funcionales hidroxilo y carbonilo (Jiang et al., 2018). Además, este proyecto busca ampliar el conocimiento sobre catalizadores mesoporosos para la conversión de recursos renovables como los carbohidratos. En la actualidad no se ha reportado un estudio sistemático sobre el comportamiento de catalizadores Sn-KIT-6 de diferente relación Si/Sn en la conversión de glucosa y su selectividad hacia productos de alto valor.

#### **1.4. Planteamiento del Problema**

Una problemática de interés mundial es la creciente demanda de materia prima y el agotamiento de las fuentes de recursos fósiles, la escalada de los precios de gas y petróleo, el incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico y otros problemas relacionados con nuestras prácticas de consumo. Estas circunstancias nos fuerzan a aprovechar la biomasa como fuente de materia prima renovable. Sin embargo, el cambio de materia prima trae consigo desventajas de bajo rendimiento y gran cantidad de subproductos dentro de los sistemas de reacción. Por ello, en este proyecto se propone llevar a cabo la síntesis de catalizadores heterogéneos mesoporosos KIT-6 modificados con Sn siguiendo la estrategia sol-gel. Varios estudios indican que los silicatos mesoporosos modificados con metales tetravalentes como Zr, Ti y Sn dan como resultado, catalizadores con propiedades ácidas de Lewis que permiten activar grupos funcionales hidroxilo y carbonilo, por esta razón, se analizará el efecto de la relación molar Si/Sn sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los materiales, utilizando tres relaciones molares diferentes. Finalmente, su desempeño catalítico será evaluado en la conversión de glucosa a productos de alto valor agregado.

#### **1.5. Hipótesis**

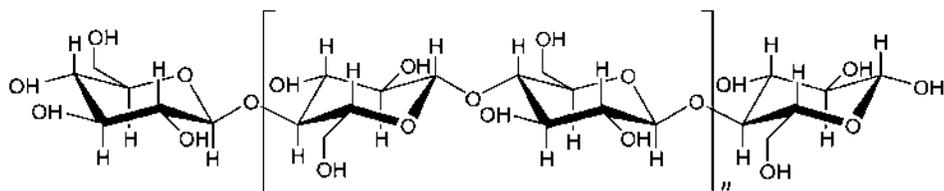
La incorporación de estaño en la estructura del material mesoporoso KIT-6 modificaría sus propiedades ácidas, y esto a su vez afectaría positivamente tanto la actividad de los catalizadores en la conversión de glucosa como la selectividad hacia productos valiosos como el 5-HMF. Se espera que la relación molar Si/Sn de los catalizadores Sn-KIT-6 sea un factor importante en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de estos catalizadores heterogéneos.

## **CAPÍTULO 2**

# **MARCO TEÓRICO**

## 2.1. Biomasa lignocelulósica

El término biomasa se utiliza para describir cualquier material de origen biológico reciente e incluye vegetales como cultivos agrícolas, alimentos, plantas, residuos forestales, así como estiércol animal y bio-sólidos municipales, que pueden usarse como fuente de energía. Actualmente, representa aproximadamente el 70% de las energías renovables totales. Cuando la biomasa hace referencia a una planta o al material a base de plantas generalmente se llama biomasa lignocelulósica (Han et al., 2019). Las plantas capturan la energía solar como carbono fijo, convirtiendo el CO<sub>2</sub> y el agua en azúcares (CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>. Los azúcares así producidos se almacenan en tres tipos diferentes de polímeros: Celulosa, hemicelulosa y almidón. La biomasa lignocelulósica se compone típicamente de 40-60% de celulosa, 20-40% de hemicelulosa y 10-25% en peso correspondiente a lignina. Otros componentes que generalmente están presentes en cantidades menores incluyen triglicéridos, esteroides, alcaloides, resinas, terpenos, terpenoides y ceras (a menudo denominados colectivamente lípidos), así como minerales inorgánicos. La estructura química de la celulosa (**Figura 1**) corresponde a un polímero lineal de monómeros de D-glucopiranososa que se une covalentemente a través de enlaces β-1,4. Normalmente, cada cadena de polisacárido contiene entre 5000 y 10 000 unidades de glucosa. Los enlaces de hidrógeno intra- e intermolecular permiten que las caras hidrófobas se apilen, formando una red rígida y plana. La naturaleza cristalina de esta estructura hace que sea completamente insoluble en agua, aunque puede descomponerse por hidrólisis ácida.



**Figura 1.** Estructura química simplificada de la Celulosa.

La hemicelulosa es también un polímero de azúcar que se encuentra en estrecha relación con la celulosa. La diferencia es que la hemicelulosa contiene una variedad de hexosas (p. ej., glucosa, galactosa, manosa) y pentosas (generalmente xilosa y arabinosa). Además, tienen un número relativamente bajo de monómeros sacáridos presentes (~150) y

el hecho de que pueden aparecer cadenas laterales cortas a lo largo de la cadena principal del polímero hace que la hemicelulosa sea amorfa, con la consecuencia de que se hidroliza más fácilmente a sus azúcares constituyentes en comparación con la celulosa. La lignina, que constituye el tercer componente principal de la biomasa, es un material polifenólico tridimensional amorfo sin estructura exacta que llena los espacios de la pared celular entre la celulosa y a hemicelulosa. Está unido covalentemente a la hemicelulosa y confiere resistencia mecánica a la pared celular y, por extensión a la planta en conjunto. Los recursos de biomasa son buenos candidatos para la producción sostenible de biocombustible y productos químicos con un mínimo de efectos adversos hacia el medio ambiente. (Crocker, 2010).

## **2.2 Carbohidratos**

El término carbohidrato surgió debido a que la mayoría de los azúcares tienen fórmulas moleculares  $C_n(CH_2O)_m$ , lo que sugiere que los átomos de carbono se combinan de alguna manera con el agua. De hecho, la fórmula empírica de los azúcares más sencillos es  $C(H_2O)$ . Por lo tanto, los químicos nombraron a estos compuestos “hidratos de carbono” o “carbohidratos” debido a estas fórmulas moleculares. La definición moderna de carbohidratos incluye los polihidroxialdehídos, las polihidroxicetonas y los compuestos que se hidrolizan con facilidad a ellos. Los monosacáridos, o azúcares sencillos, son carbohidratos como la glucosa y la fructosa que no pueden convertirse en azúcares más pequeños por hidrólisis. Un disacárido es un azúcar que puede hidrolizarse a dos monosacáridos, por ejemplo, la sacarosa que puede hidrolizarse a una molécula de glucosa y una molécula de fructosa. Los monosacáridos y los disacáridos son altamente solubles en agua y la mayoría tiene la característica del sabor dulce asociado con los azúcares. Los polisacáridos son carbohidratos que pueden hidrolizarse a muchas unidades de monosacárido, incluyen al almidón y a la celulosa, ambos biopolímeros de glucosa. La química de los carbohidratos aplica la química de los alcoholes, aldehídos y cetonas a estos compuestos polifuncionales. En general, la química de las biomoléculas puede predecirse aplicando la química de moléculas orgánicas sencillas con grupos funcionales similares (Wade, 2011).

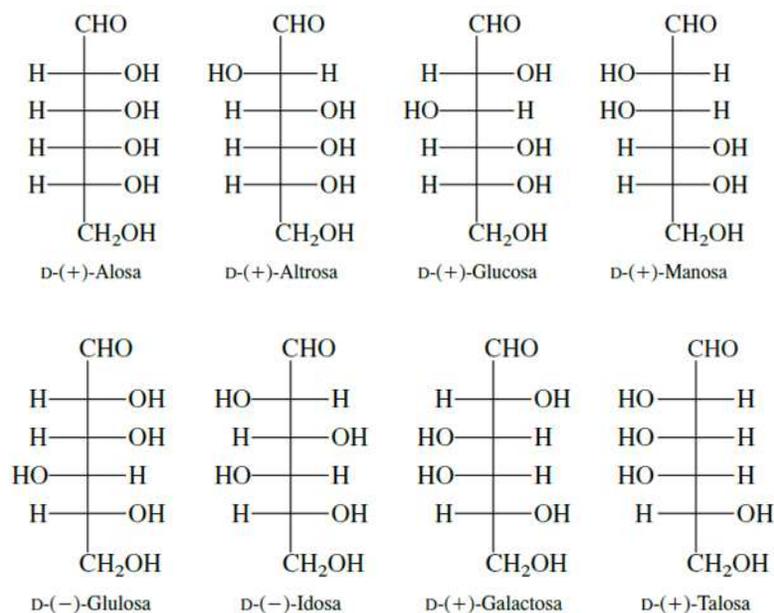
Actualmente, se conocen más de 200 monosacáridos distintos, que se agrupan según la cantidad de carbonos que contienen, y según sean polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas.

Los monosacáridos polihidroxialdehídos se llaman aldosas, y los polihidroxicetonas, cetosas. Las aldosas y las cetosas se subdividen según sea la cantidad de átomos de carbono en la cadena principal. En la **Tabla 1** aparece una lista de los términos aplicados a los monosacáridos que contienen de cuatro a ocho átomos de carbono. La mayor parte de los azúcares simples comunes son pentosas o hexosas.

**Tabla 1.** Algunas clases de monosacáridos.

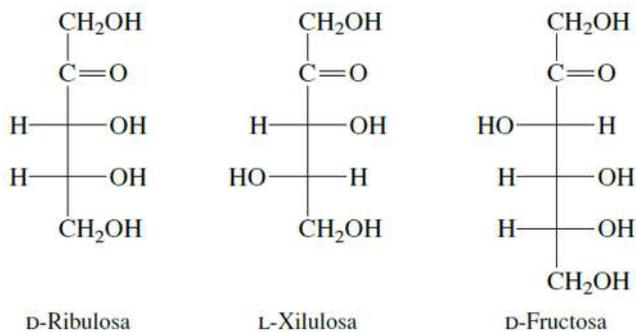
<b>Cantidad de átomos de carbono</b>	<b>Aldosa</b>	<b>Cetosa</b>
Cuatro	Aldotetrosa	Cetotetrosa
Cinco	Aldopentosa	Cetopentosa
Seis	Aldohexosa	Cetohexosa
Siete	Aldoheptosa	Cetoheptosa
Ocho	Aldooctosa	Cetooctosa

Las aldohexosas incluyen algunos de los monosacáridos más conocidos, así como uno de los compuestos orgánicos más abundantes en la tierra, la D-(+)-glucosa. Tienen cuatro centros de quiralidad, y son posibles 16 aldohexosas estereoisoméricas: 8 pertenecen a la serie D y 8 a la serie L. Todos se conocen, ya sea como sustancias naturales o como productos de síntesis. Las ocho D-aldohexosas se muestra en la **Figura 2**; el arreglo espacial del hidrógeno de C-5 a la izquierda y el grupo hidroxilo a la derecha en la proyección de Fischer, las identifican como carbohidratos de la serie D (Carey, 2006). Las aldosas tienen dos grupos funcionales, carbonilo (C=O) e hidroxilo (OH), que son capaces de reaccionar entre sí por medio de una adición nucleofílica intramolecular, lo que conduce a la formación de un hemiacetal cíclico (McMurry, 2012). La formación de los hemiacetales cíclicos es más común cuando el anillo que resulta tiene cinco o seis miembros. A los hemiacetales de cíclicos de cinco miembros de los carbohidratos se les llama formas de furanosa, y a los de seis miembros se les llama formas de piranosa. El carbono del anillo que se deriva del grupo carbonilo, el que tiene dos sustituyentes oxígeno, se llama carbono anómero. Las aldosas existen casi exclusivamente en forma de sus hemiacetales cíclicos; hay muy poco de la forma de cadena abierta en el equilibrio.



**Figura 2.** Configuraciones de la serie D de las aldohexosas.

Las aldosas son más comunes que las cetosas, no obstante, también se conocen una gran cantidad de cetosas y varias de ellas son intermediarios importantes de la biosíntesis y productos químicos. Como ejemplo de algunas cetosas están la D-ribulosa, L-xilulosa y D-fructosa (**Figura 3**). En las tres, el grupo carbonilo está en C-2, que es el caso más común entre las cetosas naturales. La D-Fructosa es la cetosa más conocida; está en las frutas y en la miel, y es más dulce que la sacarosa (Carey, 2006).

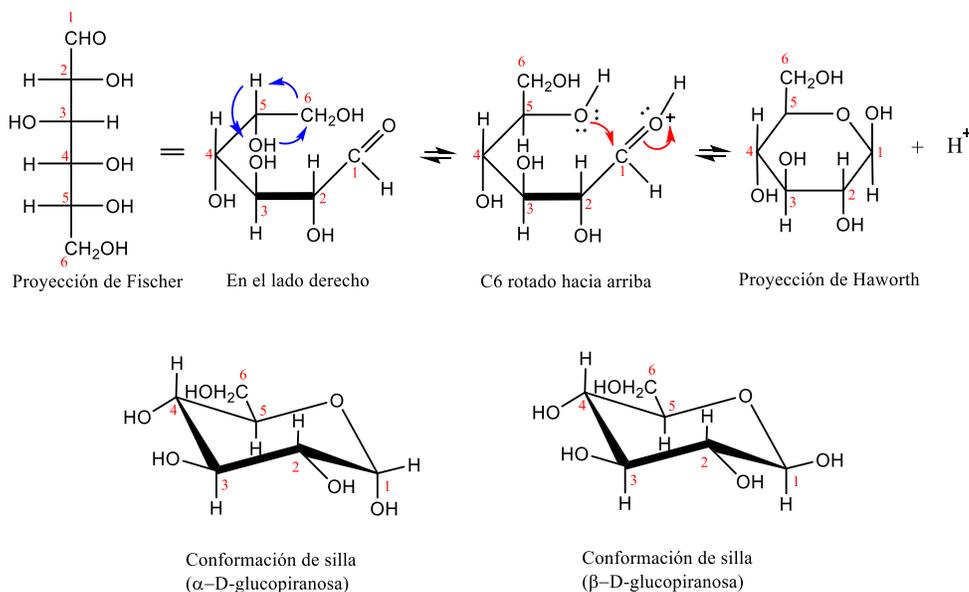


**Figura 3.** Configuraciones de algunas cetosas más importantes.

## 2.3 Glucosa

De todos los monosacáridos, el mejor conocido es la D-(+)-glucosa; es el más importante y el más abundante. Su formación a partir del dióxido de carbono, agua y luz solar es el tema central de la fotosíntesis. Se estima que la formación fotosintética de carbohidratos sea del orden de  $10^{11}$  toneladas anuales; los carbohidratos son una fuente de energía almacenada que usan, en forma directa o indirecta, todas las formas superiores de vida en el planeta. La glucosa fue aislada de las uvas pasas en 1747, y por hidrólisis del almidón en 1811. Su estructura fue determinada por Emil Fischer, en un trabajo que culminó en 1900 (Carey, 2006).

A temperatura ambiente, la glucosa es un polvo fino blanco. Es altamente soluble en agua y ácido acético, entre otros solventes. La molécula de glucosa puede encontrarse en forma lineal o cíclica, de las cuales, la forma cíclica es la más estable. Existen cuatro isómeros de glucosa en forma cíclica: dos piranosas (6 miembros) y dos furanosas (5 miembros). Las dos formas piranosas son más estables, por lo que las formas furanosas prácticamente no se observan (Villanueva Martínez, 2017). La forma de piranosa de la glucosa se forma de la adición nucleofílica intramolecular del grupo  $-OH$  en C5 al grupo carbonilo en C1. La glucosa se cicla reversiblemente en disolución acuosa a una mezcla 36:64 de dos anómeros (Figura 4).



**Figura 4.** Formación del hemiacetal cíclico de la glucosa.

La designación  $\alpha$  indica que el grupo hidroxilo en el centro anomérico, en una proyección de Fischer, se encuentra en el mismo lado que el hidroxilo unido al centro quiral más lejano, mientras que  $\beta$  indica que estos grupos hidroxilo se encuentran en lados opuestos. Los nombres sistemáticos de las formas cíclicas de la D-glucosa son  $\alpha$ -D-glucopiranososa y  $\beta$ -D-glucopiranososa (McMurry, 2012).

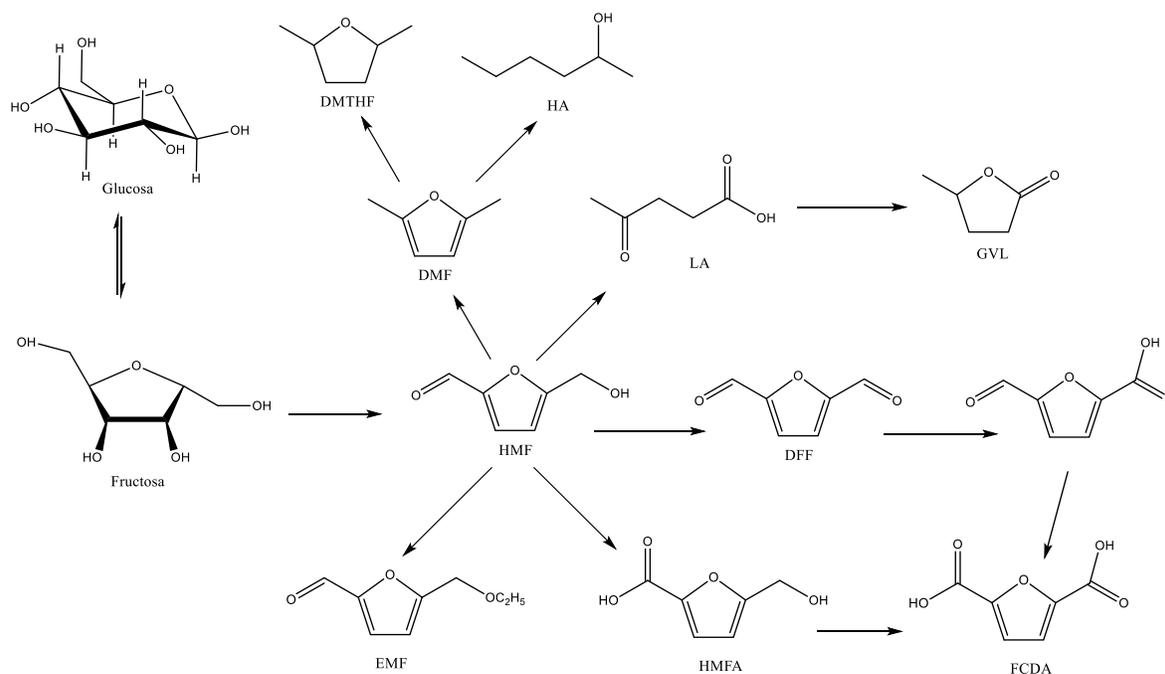
## **2.4 Compuestos de interés obtenidos a partir de la glucosa**

La glucosa se ha utilizado como material de partida en varios procesos industriales, principalmente en la industria alimentaria y medicina (Hull, 2010). Sin embargo, la glucosa también tiene un gran potencial para ser aplicada en la síntesis de combustibles, importantes productos químicos de plataforma y materiales poliméricos, reemplazando las materias primas tradicionales a base de petróleo (Aresta et al., 2015). Esto ha abierto una amplia gama de posibilidades para la valorización de la glucosa derivada de la biomasa. En los últimos años la atención se ha centrado en la valorización de la glucosa derivada de la biomasa mediante la isomerización en fructosa, debido a que la fructosa es un intermedio clave en la producción de 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Delidovich & Palkovits, 2016). Es importante mencionar que cuando se utilizan hexosas distintas de la fructosa, se ha propuesto la isomerización como paso inicial antes de la deshidratación. Debido a este paso adicional, los rendimientos típicos de HMF a partir de fructosa son superiores a los obtenidos a partir de la glucosa u otras hexosas en las mismas condiciones de reacción. Ya se han logrado rendimientos de hasta 99% en la conversión de fructosa a HMF, sin embargo, la fructosa no es una materia prima ideal debido a su alto precio y escasa abundancia en la naturaleza (Kazi et al., 2011). Por el contrario, la glucosa es la hexosa más barata y el monosacárido más abundante.

### **2.4.1 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF)**

La glucosa puede isomerizarse en fructosa, un tipo de hexosa que, debido a su anillo de furano, es un mejor material para convertir en 5-HMF. El 5-HMF es un compuesto de plataforma crucial que se puede convertir en muchos productos químicos rompiendo los enlaces C-C y perdiendo tres moléculas de agua de hexosa (**Figura 5**). El Departamento de Energía de Estados Unidos lo ha reconocido como una de las 12 moléculas de plataforma derivadas de la biomasa y como intermediario versátil para vincular los recursos de biomasa

y la industria química (H. Wang et al., 2019). Debido a que tiene un grupo aldehído y un grupo hidroximetilo se puede convertir en una serie de combustibles de alta calidad como 2,5-dimetilfurano (DMF) y 5-etoximetilfurfural (EMF). El DMF tiene alta densidad energética similar a la de la gasolina y el diésel, su alto punto de ebullición lo hace menos volátil que el etanol, además, es inmiscible con agua (Climent et al., 2014). Además, el HMF es muy útil como precursor de productos químicos de alto valor como ácido Levulínico (LA),  $\gamma$ -valerolactona (GVL), 2,5-dimetiltetrahidrofurano (DMTHF) y 2-hexanol (HA). Una serie de derivados de furano, como 2,5-diformilfurano (DFF), ácido 5-formil-2-furancarboxílico (FFCA), ácido 5-hidroximetil-2-furoico (HMFA) y ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) también se puede obtener por oxidación adicional de HMF (H. Wang et al., 2019).

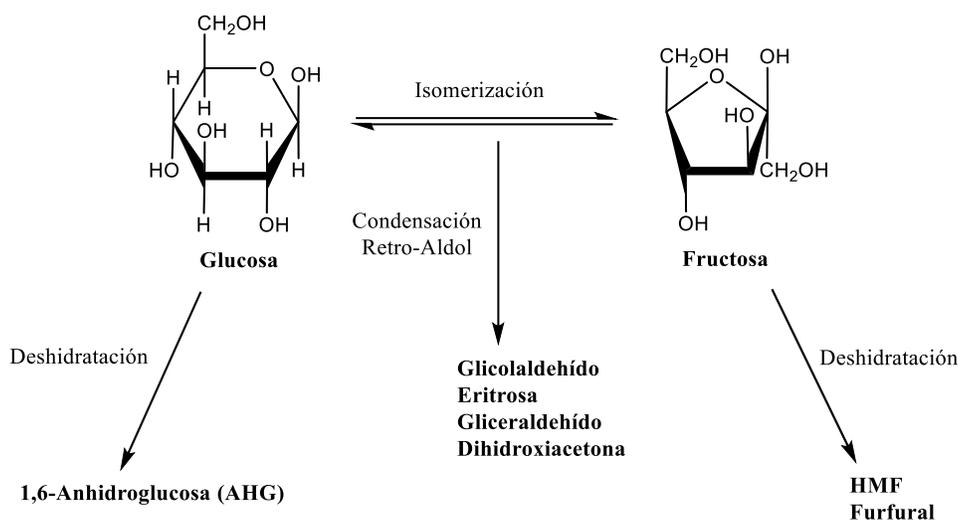


**Figura 5.** Síntesis de varios productos químicos de plataforma derivados de la glucosa.

Actualmente, se busca la producción de 5-HMF a partir de carbohidratos de bajo costo, lograr altos rendimientos, que el proceso sea económicamente sostenible y que además se inhiba la formación de productos secundarios tales como ácidos orgánicos y oligómeros húmicos. Por lo tanto, varios grupos de investigación han desarrollado una vía de reacción secuencial en la que la glucosa se isomeriza primero para producir fructosa, que posteriormente se deshidrata a HMF (J. Harris, 2019).

## 2.5 Sistemas catalíticos para la conversión de la glucosa

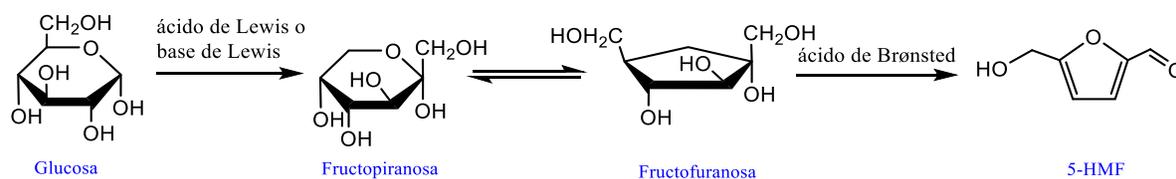
La conversión catalítica de glucosa en fructosa mediante isomerización como paso intermedio para la producción de valiosos productos derivados del furano y plataformas químicas ha traído gran interés (Souza et al., 2012). Como se muestra en la **Figura 6**, la isomerización de glucosa a fructosa va acompañada de una variedad de subproductos. Como tales, los catalizadores altamente selectivos, eficientes y económicos son esenciales para el control de reacciones indeseables y para mejorar la cinética de la reacción.



**Figura 6.** Vía de reacción para la isomerización de glucosa a fructosa y subproductos.

Dado que esta reacción se controla termodinámicamente en equilibrio y normalmente se acompaña de una variedad de subproductos, es importante controlar las condiciones operativas como la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración inicial de la materia prima y el tipo de catalizador para lograr un alto grado de conversión de glucosa y evitar las reacciones indeseables (Souzanchi et al., 2019). Se han evaluado diferentes sistemas catalíticos para la preparación de HMF a partir de sacáridos, como catalizadores homogéneos en agua comprimida caliente, sales metálicas en dimetilsulfóxido, líquidos iónicos, y sales metálicas con ácidos minerales (Jiménez-Morales et al., 2015). Es bien sabido que el uso de ácidos minerales como catalizadores en esta reacción implica varios problemas de toxicidad, corrosión, desperdicio del catalizador, uso de gran cantidad de catalizador y operaciones de separación difíciles (D. W. Harris & Feather, 1974).

Generalmente, los catalizadores heterogéneos o sólidos son más ventajosos que los homogéneos debido a su menor impacto sobre el medio ambiente, su potencial de reciclaje y reutilización. También facilitan las operaciones industriales a gran escala. (Daorattanachai et al., 2012). Hasta la fecha, varios catalizadores heterogéneos, incluidos polímeros, sílice mesoporosa, montmorillonitas, zeolitas y materiales sólidos carbonosos han sido explotados para la producción de 5-HMF. Para obtener HMF en altos rendimientos a partir de glucosa, estudios recientes han tenido como objetivo usar reacciones de isomerización en un solo recipiente para producir fructosa usando un ácido de Lewis o una base de Lewis, seguido de la deshidratación de fructosa catalizada por ácido de Brønsted a HMF (**Figura 7**) (Gallo et al., 2013).



**Figura 7.** Conversión de glucosa en HMF mediante una vía de reacción combinada de isomerización/deshidratación.

En particular, el uso de materiales sólidos porosos ácidos como catalizador es muy atractivo debido al potencial de catálisis ácida combinada y catálisis de forma selectiva (L. Zhang et al., 2017). Con el desarrollo de zeolitas microporosas en 1960 se pudieron desarrollar sistemas catalíticos con sitios ácidos de Brønsted y Lewis. El uso de zeolitas es particularmente atractivo para aplicaciones industriales debido a su alta estabilidad térmica y mecánica. Sin embargo, el tamaño de poro pequeño (generalmente inferior a 1.2 nm) limita la difusión de reactivos y productos, una propiedad de gran importancia en la catálisis (van der Graaff, 2016).

## 2.6 Materiales Mesoporosos Ordenados (MMO)

Desde el primer descubrimiento de la sílice mesoporosa, MCM-41 ordenada hexagonalmente en 1992 por el grupo Mobil Oil, los MMO caracterizados por una disposición periódica de poros de tamaño único han estimulado intereses de investigación intensivos. La estrategia de síntesis supone un importante salto en el concepto de agente

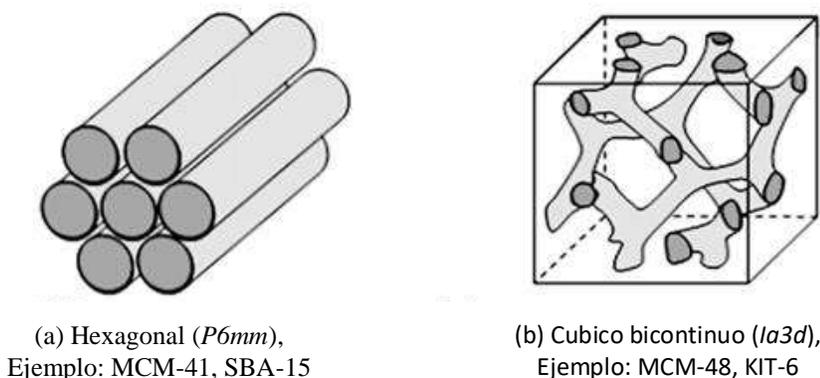
director de estructura (ADE), que pasa de ser una molécula orgánica (zeolitas y zeotipos) a un agregado de moléculas anfifílicas en los MMO. Estas moléculas también llamadas surfactantes o agentes tensoactivos, se caracterizan por agregarse formando micelas esféricas cuando en disolución acuosa se supera una concentración micelar crítica (*cmc*) y siempre que esté por encima de la temperatura de Kraft. Así se minimiza el contacto de las colas apolares, que están protegidas en el núcleo de la micela, con el medio exterior acuoso, hacia el que se orientan las cabezas polares. A concentraciones más elevadas, algunos tensoactivos evolucionan hacia un grado superior de orientación, en el que a su vez las micelas se deforman y asocian generando supraestructuras a las que se denominan cristales líquidos. Estos pueden adquirir diversas simetrías en función de factores como concentración, temperatura y la naturaleza específica de la molécula anfifílica. En general, a temperaturas moderadas, las micelas cilíndricas se agrupan formando primeramente una fase hexagonal, que evoluciona hacia una fase cúbica (isotrópica) y posteriormente a una estructura laminar a medida que la concentración del tensoactivo aumenta. En el proceso de síntesis de los materiales mesoporosos ordenados constituidos por un esqueleto de sílice, los oligómeros de silicato presentes en disolución acuosa condensan entre sí alrededor de las micelas, que actúan a modo de plantilla o templat. Finalmente, y como resultado del proceso de ensamblaje de las especies de silicato en disolución y las micelas, se obtiene un producto sólido, que contiene una elevada cantidad de surfactante ocluido en su interior. En el caso de la familia M41S, se utilizan surfactantes catiónicos de tipo alquiltrimetilamonio, dentro de ellos, el material más estudiado y utilizado es el MCM-41 (siglas derivadas del acrónimo *Mobile Composition of Matter*), formado por un empaquetamiento de canales unidireccionales en geometría hexagonal que satisfacen la simetría impuesta por el plano *p6mm*. Posee áreas superficiales próximas a los 1000 m<sup>2</sup>/g, volúmenes de poro mayores a 0.8 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro muy uniforme y fácilmente ajustable entre 1.5-10 nm, aunque típicamente en torno a 4 nm. Distintas condiciones de síntesis permiten obtener otras simetrías, como es el caso de la red tridimensional cubica bicontinua Ia3d (MCM-48) o la fase laminar MCM-50 (Serra, 2008).

En 1998, un grupo de investigadores de la Universidad de Santa Bárbara liderado por el profesor G.D. Stucky logró sintetizar MMO en medio fuertemente ácido utilizando, entre otros, surfactantes del grupo de los copolímeros de tres bloques, generalmente conocidos por

su nombre comercial Pluronic. Se trata de tensioactivos no iónicos, formados generalmente por un fragmento 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. De entre ellos, el más utilizado es el del nombre comercial P123, que corresponde a la fórmula genérica  $(OPE)_{20}(OPP)_{70}(OPE)_{20}$ . Dentro de los materiales denominados SBA (siglas derivadas de la universidad de procedencia, *Santa Barbara University*), el caso más representativo es el SBA-15, el cual es análogo al MCM-41. En general, se trata de materiales con paredes de óxido de silicio más gruesas que los del grupo M41S (de hasta 60 Å), lo que les confiere mayor estabilidad hidrotérmica y mayores tamaños de poro, típicamente en torno a 9 nm en el caso de la SBA-15. Otro ejemplo importante de esta serie es el SBA-16, preparado con el Pluronic F127  $((OPE)_{106}(OPP)_{70}(OPE)_{106})$ . 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 (Zhao, 1998). La muestra SBA-16, sintetizada originalmente presentaba un tamaño poro relativamente reducido (5.4 nm) lo que hace difícil su aplicación como soporte. Con el tiempo, sin embargo, se han desarrollado estrategias que permiten expandir y controlar de forma precisa varios parámetros estructurales.

Otro grupo de MMO con propiedades interesantes es el de la serie KIT, desarrollada por el grupo del profesor R. Ryoo en *Korean Institute of Technology*. 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, aunque puede reducirse en algunos casos hasta 0.1 M), esto ralentiza la cinética de formación de la mesofase y es preparada con el surfactante P123 (Kim et al., 2005). Gracias al empleo de butanol y HCl se obtiene una fase cúbica bicontinua Ia3d, análoga del MCM-48 pero con tamaños de poros mayores y un rango de condiciones de síntesis mucho más amplio. La obtención de este tipo de fases es especialmente problemática y suele conducir a materiales de pequeño tamaño de poro o bien distorsiones estructurales, sin embargo, es un MMO de síntesis reproducible en un amplio rango de condiciones y presenta un amplio tamaño 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. Las ventajas de este material son sus características de conectividad, con una red

tridimensional muy abierta y la presencia simultánea de poros interconectados. La **Figura 8** muestra las diferentes estructuras de materiales mesoporosos.



(a) Hexagonal ( $P6mm$ ),  
Ejemplo: MCM-41, SBA-15

(b) Cúbico bicontinuo ( $Ia3d$ ),  
Ejemplo: MCM-48, KIT-6

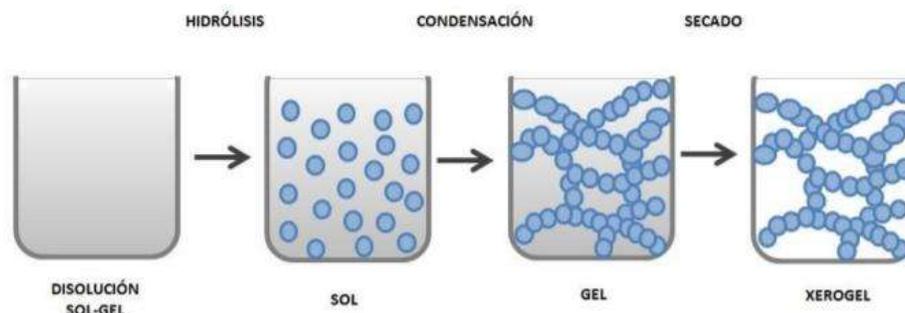
**Figura 8.** Tipos de estructuras de sílice mesoporosa, hexagonal y cúbica.

Los materiales MCM-41 (hexagonal) y el MCM-48 (cúbico) tienen estructura colapsada y propiedades fisicoquímicas destruidas en condiciones de alta presión de granulación y humedad debido a una pared de poro más delgada. Además, la apertura de poros más pequeña de MCM-41 reduce la accesibilidad para reactivos más grandes hacia los sitios activos presentes en el catalizador y absorbente basado en MCM (Kishor & Ghoshal, 2016). Por lo tanto, los materiales derivados de la familia SBA y KIT son favorables en diferentes aplicaciones y reacciones químicas.

### 2.6.1 Incorporación de heteroátomos en las sílices mesoporosas

La incorporación de heteroátomos en las sílices ha sido ampliamente utilizada como una estrategia para el diseño de catalizadores, donde las propiedades del catalizador dependen del metal que se incorpora. Por ejemplo, la incorporación tetraédrica de átomos de Al trivalente en una estructura de sílice conduce a un exceso de carga negativa, que puede ser neutralizada por protones, dando lugar a la acidez de Brønsted. De manera similar, la incorporación de metales tetravalentes como Zr, Ti, Hf y Sn da como resultado, catalizadores que poseen propiedades ácidas de Lewis. Dichos ácidos de Lewis sólidos han atraído recientemente una atención creciente debido a su capacidad para activar grupos funcionales hidroxilo y carbonilo. En particular, los catalizadores basados en Sn han demostrado ser catalíticamente superiores para una variedad de reacciones, especialmente aquellas que involucran sustratos derivados de biomasa, por ejemplo, isomerización de azúcar,

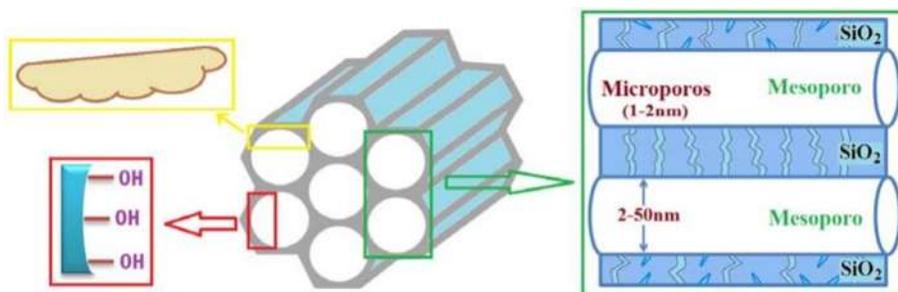
reducciones de Meerwein-Ponndorf-Verley, oxidaciones Baeyer-Villiger, entre otros (Ferrini et al., 2017). Por tanto, el diseño de catalizadores de sílice que contienen Sn se convirtió recientemente en un tema de gran interés. Se han desarrollado dos procedimientos para incorporar el metal dentro del soporte catalítico: síntesis directa también conocido como método sol-gel y post-síntesis o injerto químico. En la síntesis directa se agrega un precursor de Sn al gel de síntesis de un catalizador (**Figura 9**).



**Figura 9.** Etapas de procesos del sol-gel.

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 se deposita sobre una estructura de sílice existente. Dependiendo de la estrategia elegida, se pueden producir diferentes sitios catalíticos activos (por ejemplo, especies marco u óxidos extra-marco abiertos o cerrados, hidratados o deshidratados), que por lo tanto pueden conducir a diferente actividad, selectividad y estabilidad de los materiales.

Los silicatos mesoporosos permiten el injerto directo de Sn sobre los defectos de Si-OH de la superficie amorfa (**Figura 10**). Una de las principales preocupaciones en la síntesis de catalizadores que contienen Sn atomizado disperso es la formación de fases poliméricas de SnO<sub>x</sub>. Por ejemplo, en los cristales de SnO<sub>2</sub>, la forma de óxido más común de estaño en los estañosilicatos, el metal está coordinado octaédricamente con seis vecinos -O-Sn y, por lo tanto, se encuentra en su estado de coordinación más alto.



**Figura 10.** Arreglo hexagonal de poros cilíndricos en materiales SBA-15 y grupos silanoles sobre la superficie porosa.

La ausencia de sitios de coordinación abiertos evita que el Sn interactúe con los reactivos, lo que hace que el SnO<sub>2</sub> sea una especie catalítica menos activa. Idealmente, las especies Sn catalíticamente activas tienen cuatro enlaces (tetraédricos) o menos con la estructura de soporte para permitir la coordinación con los grupos donadores de electrones del sustrato (por ejemplo, carbonilos). Dependiendo del método de síntesis, temperatura, concentración y tipo de precursor, la formación de especies de óxido de Sn se puede evitar o minimizar (Ferrini et al., 2017). La adición de SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en el gel de síntesis se ha empleado con éxito para introducir el Sn tetraédrico en las paredes amorfas de la estructura (Das et al., 1995). Se han descrito relaciones Si/Sn tan bajas como 42, aunque se podría detectar la presencia de especies de SnO<sub>2</sub> hexacoordinadas para cargas metálicas tan altas. Las discrepancias entre la cantidad de sitios ácidos de Lewis detectados y la carga total de Sn sugieren que, además de los grupos de óxido, parte de los átomos de Sn podrían estar incrustados dentro de las paredes de los poros del material, lo que resulta en sitios inaccesibles y no catalíticos (Nekoksová et al., 2005). Los átomos de Sn tienen la configuración electrónica 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>2</sup> y puede existir en estado de oxidación +2 y +4. Cuando el Sn se construye en una red de sílice, los electrones en los orbitales 5s y 5p forman enlaces covalentes con los átomos de O del material de alojamiento (cuatro enlaces en el caso de la configuración "cerrada"). Debido a las diferencias de electronegatividad, los electrones son atraídos hacia el oxígeno, creando una carga positiva residual en el átomo de Sn, y por lo tanto, un sitio ácido de Lewis en el metal, mientras que los átomos de oxígeno asumen un carácter débilmente básico. Por lo tanto, los grupos Si–O–Sn pueden actuar como pares ácido-base durante las reacciones catalíticas. Las características del sitio ácido de Lewis (Estado de coordinación, fuerza del ácido), así como las características generales del huésped

de sílice (Topología, hidrofobicidad) influyen en la actividad de los catalizadores en términos de conversión o selectividad para una reacción específica. Sin embargo, el impacto de las propiedades del catalizador puede variar, dependiendo de la reacción examinada y su mecanismo. La mayoría de las reacciones catalizadas por estaño-silicatos implican la activación de un enlace C–O mediante la coordinación del átomo de oxígeno con el centro metálico (Ferrini et al., 2017)

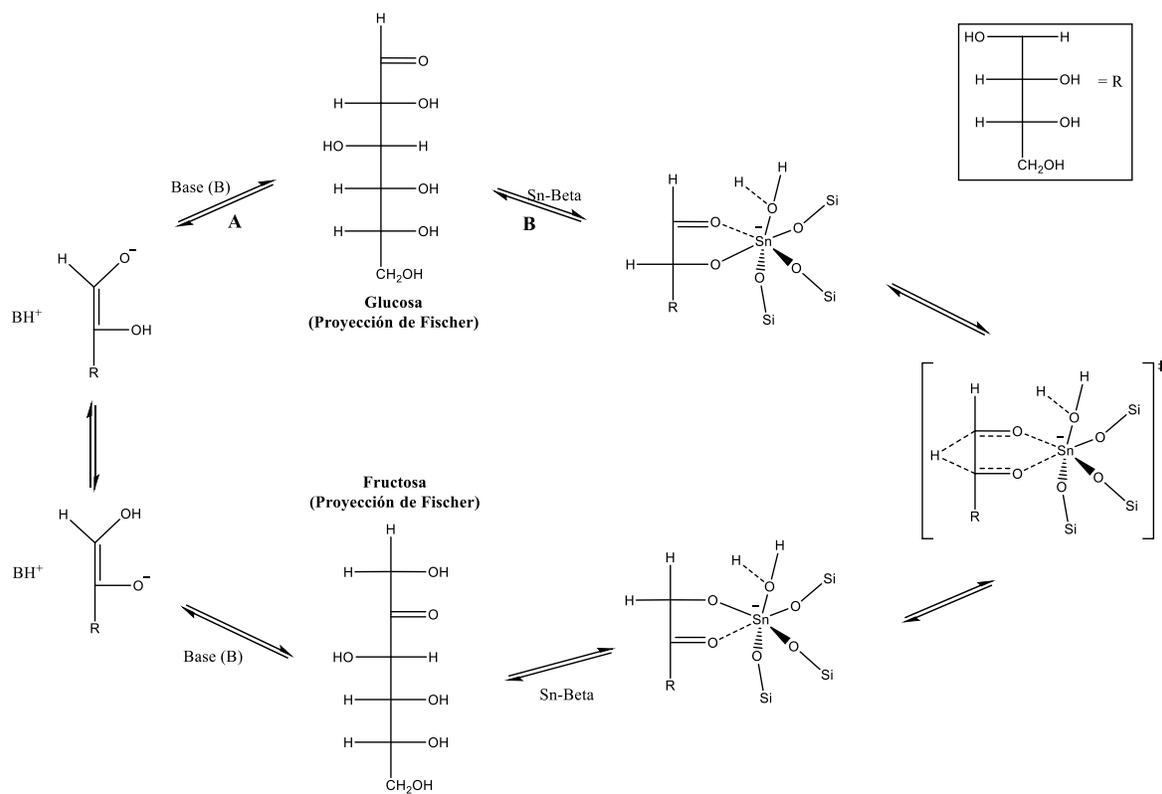
### **2.6.1 Material mesoporoso KIT-6**

El 3D KIT-6 tiene grandes poros interconectados por su estructura cúbica y por consiguiente ofrece un ambiente confinado, mejor dispersión y difusión de reactivos y productos, además ha demostrado mejor rendimiento durante la aplicación en catálisis y adsorción/purificación de gases en comparación con otras sílices mesoporosas como MCM-41, MCM-48, SBA-15 y SBA-16 (Son et al., 2008). La aplicación de sílice mesoporosa en áreas como la catálisis industrial, la síntesis de nanomateriales y la adsorción comercial se están llevando a cabo mediante la modificación de la superficie, así como la formación de estructuras específicas (Kishor & Ghoshal, 2017). El KIT-6 es un material novedoso y es fundamental comprender su comportamiento en diferentes condiciones de síntesis y evaluación en reacciones químicas. Soni y col. informaron de catalizadores CoMo y NiMo soportados en KIT-6, los cuales tuvieron actividades superiores en la conversión de tiofeno comparado con catalizadores similares soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SBA-15 (Soni et al., 2009). Zhang y col. prepararon un material llamado Beta-KIT-6 (BK) que se utilizó como soporte para catalizadores de NiMo en el HDS de dibenzotiofeno (DBT), mostrando una actividad más alta que los catalizadores soportados en KIT-6 regular y SBA-15. Atribuyeron este comportamiento a la estructura mesoporosa cúbica desarrollada, que se mantuvo sin cambios después de la impregnación de los precursores metálicos, y a los sitios ácidos más fuertes (D. Zhang et al., 2010). Rajalakshmi y col. informaron sobre la incorporación de Sn sobre el soporte KIT-6 y su excelente actividad catalítica en la síntesis de nopol a través de la condensación de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído (Rajalakshmi et al., 2016). Otros autores han informado sobre la actividad catalítica de este material mesoporoso impregnado con Sn y probado en la combustión catalítica de clorobenceno (He et al., 2016) y bencilación de anisol de Friedel-Crafts (Maheswari et al., 2020). Las características de estructura del KIT-6 y la

funcionalidad del Sn lo colocan como un material novedoso, interesante y muy prometedor como catalizador en gran variedad de reacciones.

### **2.6.2 Mecanismo de isomerización de Glucosa usando un catalizador solido ácido de Lewis**

Esta reacción es típicamente catalizada por una enzima inmovilizada, xilosa isomerasa, que genera una mezcla de equilibrio de 42 % en peso de fructosa, 50% en peso de glucosa y 8% en peso de otros sacáridos. El proceso enzimático es altamente selectivo, pero tiene varios inconvenientes que aumentan los costos de procesamiento, incluido el uso de soluciones buffer para mantener el pH, temperaturas de operación estrechas, requisitos estrictos de purificación y reemplazo periódico de la enzima debido a la desactivación irreversible. Las bases inorgánicas también pueden catalizar esta reacción, aunque con bajos rendimientos debido a la estabilidad reducida de los monosacáridos en presencia de catalizadores básicos. El mecanismo de esta isomerización de aldosa-cetosa implica la transferencia de hidrógeno de C-2 a C-1 y de O-2 a O-1 de un  $\alpha$ -hidroxialdehído para crear la  $\alpha$ -hidroxicetona relacionada. Este mecanismo puede ocurrir por una transferencia de protones o por un cambio de hidruro intramolecular (**Figura 11**). Varios estudios han demostrado que las isomerizaciones catalizadas por bases tienen lugar mediante un mecanismo de transferencia de protones a través de una serie de enolatos intermedios generados después de la desprotonación del carbono  $\alpha$ -carbonilo en el agua. También se cree que el proceso catalizado por xilosa isomerasa está mediado por intermedios de enolato generados por catálisis básica dirigida por histidina; sin embargo, estudios recientes han demostrado que los centros metálicos en la enzima son responsables de la estabilización de la forma de cadena abierta del azúcar y la posterior isomerización de aldosa-cetosa por medio de un cambio de hidruro intramolecular (Román-Leshkov et al., 2010). Davis y colaboradores han descubierto que el Sn-BEA actúa como un ácido de Lewis y puede promover la isomerización de la glucosa en soluciones acuosas. En un estudio posterior, se estudió a fondo el mecanismo de reacción mediante espectroscopia de RMN, el marcaje con deuterio en la posición C-2 de la glucosa mostró un efecto isotópico cinético ( $k_H/k_D = 1.98$ ) e indicó que el desplazamiento de hidrógeno mediado por Sn (desplazamiento H) de C-2 a C-1 es el paso determinante de la velocidad para la reacción de isomerización (Moliner et al., 2010).



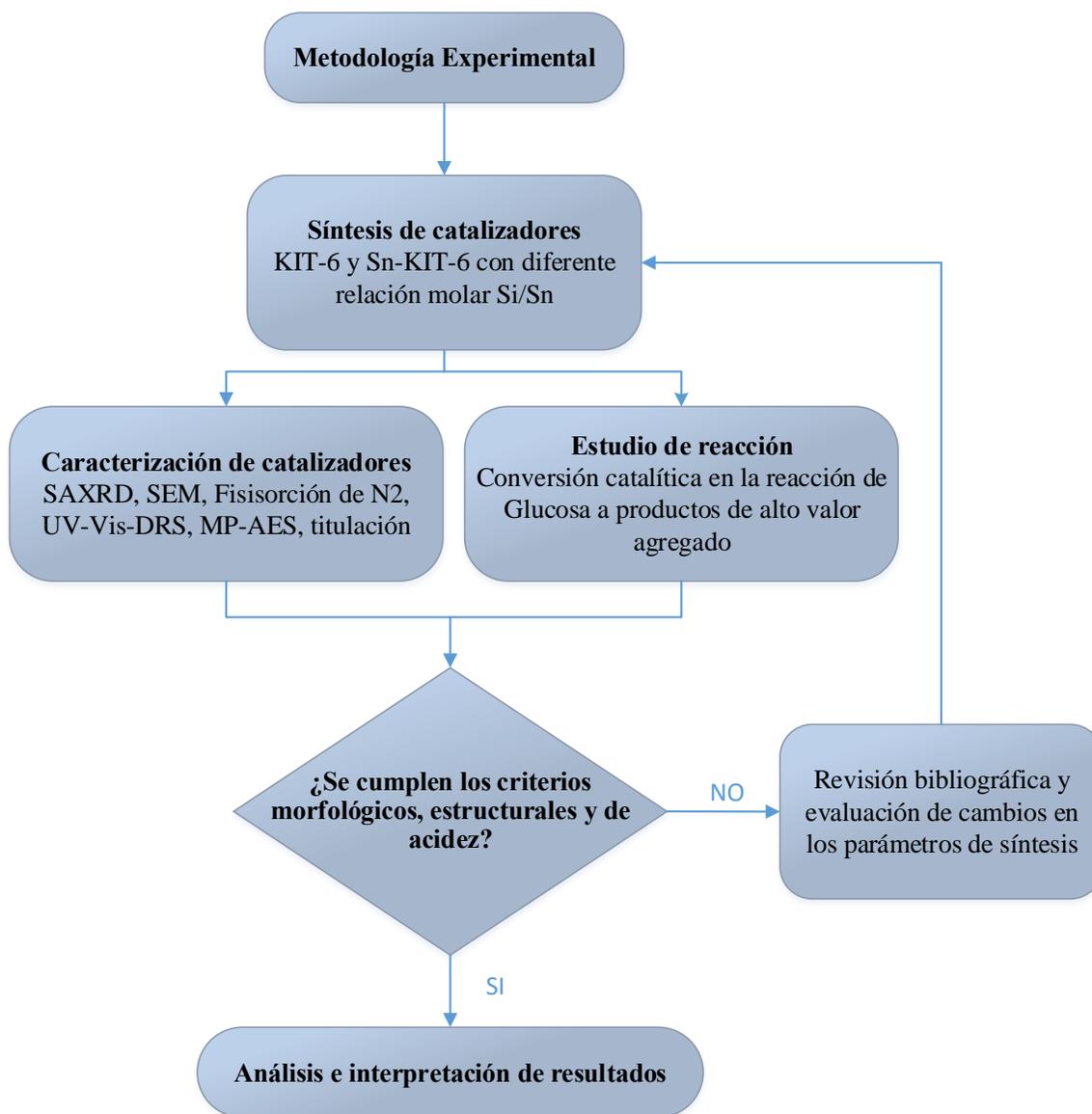
**Figura 11.** Mecanismo de isomerización de glucosa por A) transferencia de protones y B) cambio de hidruro intramolecular.

## CAPÍTULO 3

# METODOLOGÍA

En este apartado se describe la metodología y condiciones experimentales a las cuales se trabajó en cada etapa del proyecto. En la **Figura 12** se muestra un diagrama de flujo con las actividades realizadas, lo que permitió tener un proyecto organizado y coordinado.

La metodología experimental inició con la síntesis de catalizadores, primeramente se requirió analizar el efecto de la temperatura de madurado y la relación molar Si/Sn, sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales Sn-KIT-6. Inicialmente se trabajó con una temperatura de madurado de 100 °C y con relaciones molares Si/Sn de 40, 20 y 10, estos materiales se llamaron KIT-6, Sn-KIT-6 (40), Sn-KIT-6 (20) y Sn-KIT-6 (10). Las muestras de estos materiales se analizaron por medio de SAXRD, SEM y Fisisorción de N<sub>2</sub>. Sin embargo, los resultados no fueron favorables mostrando una estructura deforme no acorde al tipo de estructura cubica bidimensional característica de este tipo de materiales. Se obtuvieron áreas específicas, tamaño y volumen de poro muy pequeñas comparadas con las reportadas por diversos autores. Por lo tanto, se optó por cambiar las relaciones molares y la temperatura de madurado. En una segunda etapa experimental se cambió la temperatura de madurado a 120 °C junto con las relaciones molares Si/Sn de 40, 60 y 80, esto debido a que para las relaciones molares de 20 y 10 no se observó una estructura bien definida en la primera etapa. Una vez sintetizados los materiales KIT-6, Sn-KIT-6 (80), Sn-KIT-6 (60) y Sn-KIT-6 (40), se prosiguió a realizar las caracterizaciones necesarias para confirmar las características de estructura y morfología buscadas en las muestras. Los resultados fueron satisfactorios por lo que se prosiguió con la metodología descrita en la Figura 12.

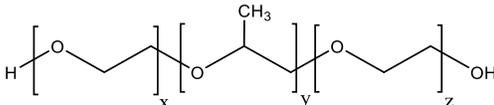
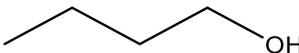
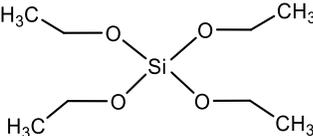
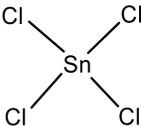
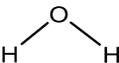
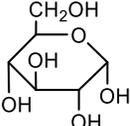
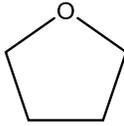


**Figura 12.** Diagrama de flujo de la metodología experimental.

### 3.1 Reactivos

En la **Tabla 2** se muestran los reactivos químicos usados en las síntesis de los catalizadores Sn-KIT-6. Todos ellos adquiridos de Sigma-Aldrich Co, los cuales se usaron, sin modificación alguna.

**Tabla 2.** Reactivos químicos empleados en las síntesis de los catalizadores Sn-KIT-6.

Nombre del reactivo	Fórmula Química	Estructura Química
<b>Pluronic P-123</b>	$(\text{OPE})_{20}(\text{OPP})_{70}(\text{OPE})_{20}$	
<b>Ácido clorhídrico</b>	HCl	H—Cl
<b>n-butanol</b>	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	
<b>Tetraetilortosilicato</b>	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	
<b>Cloruro de Estaño (IV)</b>	$\text{SnCl}_4$	
<b>Agua desionizada</b>	$\text{H}_2\text{O}$	
<b>Glucosa</b>	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	
<b>THF</b>	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	

## 3.2 Procedimiento de Síntesis de los Catalizadores

### 3.2.1 Síntesis del material KIT-6

Una mezcla que contiene 2 g de copolímero P123, 3 ml de HCl (37% en peso) y 75 mL de agua destilada se agitan a 35 °C para obtener una solución homogénea. Posteriormente, se añaden 2 g de n-butanol y se continúa la agitación durante 1 h. Finalmente, se agregan 4.5 g de TEOS y se deja agitando durante 24 h. La mezcla resultante se calienta a 120 °C durante 24 h, el producto sólido blanco se recupera por filtración y se seca a 100 °C por 24 h. Posteriormente, se somete a calcinación a 550 °C durante 5 h a una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min. Los sólidos resultantes se denominan KIT-6.

### 3.2.2 Síntesis de los materiales Sn-KIT-6 (Si/Sn = 80, 60, 40)

Una mezcla que contiene 2 g de copolímero P123, 3 ml de HCl (37% en peso) y 75 ml de agua destilada se agitan a 35 °C para obtener una solución homogénea. Posteriormente, se añaden 2 g de n-butanol y se continúa la agitación durante 1 hora. Después, se agregan 4.5 g de TEOS y se deja prehidrolizar en agitación por 2 h. Seguido, se añade a la mezcla la cantidad requerida de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_4$ ) basado en la relación Si/Sn (80, 60 y 40) y se deja agitando durante 24 h. La mezcla resultante se calienta a 120 °C durante 24 h, el producto sólido blanco se recupera por filtración y se seca a 100 °C por 24 h. Posteriormente, se somete a calcinación a 550 °C durante 5 h a una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min. Los sólidos resultantes se denominan Sn-KIT-6 (**Figura 13**).

En la **Tabla 3** se presentan los catalizadores sintetizados en este trabajo, la relación molar y la cantidad requerida en g del precursor de estaño (se utilizó  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en todos los casos).



**Figura 13.** Proceso de síntesis de los catalizadores.

**Tabla 3.** Catalizadores sintetizados por el método de sol-gel.

<b>Nomenclatura del catalizador</b>	<b>Relación molar Si/Sn</b>	<b>Cantidad de precursor de Sn, g</b>
Sn-KIT-6	$\infty$	0
Sn-KIT-6 (80)	80	0.0947
Sn-KIT-6 (60)	60	0.1262
Sn-KIT-6 (40)	40	0.1893

### **3.3 Caracterización de los catalizadores**

#### **3.3.1 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD)**

Con esta técnica de caracterización se determinó si los catalizadores Sn-KIT-6 presentan estructura cúbica en sus diferentes relaciones molares Sn/Si analizando las intensidades de sus reflexiones obtenidas. Se usó el método de polvo en un Difractómetro Siemens D5000, equipado de un anticátodo de cobre (línea  $K\alpha$ ,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). El programa de análisis incluye un ángulo de barrido:  $0.5^\circ < 2\Theta < 3^\circ$ .

#### **3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)**

La microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica no destructiva que brinda imágenes de las cuales se obtiene información sobre la morfología, topografía y la composición de la superficie de una muestra. El análisis cuantitativo de los contenidos de estaño en los catalizadores sintetizados se realizó con un detector de Rayos X Bruker QUANTAX EDS acoplado al mismo microscopio. Los análisis se realizaron en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

#### **3.3.3 Fisisorción de $N_2$**

Esta técnica es utilizada para determinar propiedades texturales (área específica, tamaño y volumen de poro) de un sólido. Previamente a la adsorción, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación a vacío, con el fin de eliminar los contaminantes adsorbidos por contacto con la atmósfera. Posteriormente, se dosificó la cantidad de nitrógeno en el equipo para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta llegar a la presión de saturación ( $P/P_0=0.995$ ), después la presión disminuye registrándose en isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno. Las pruebas fueron realizadas en el equipo de fisisorción de  $N_2$  Quantachrome Autosorb iQ instrument, ubicado en la División de Estudios de Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

### **3.3.4 Espectroscopía de absorción UV-Visible por reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)**

Es una técnica usada para cuantificar la luz que es absorbida, transmitida y reflejada por una muestra y nos proporciona las características de incorporación del estaño en el material. La espectroscopía Ultravioleta-visible, en la modalidad de análisis de sólidos, con esfera de integración se realizó en el intervalo de 180 nm a 800 nm, en un espectrómetro Shimadzu Uv-2600, ubicado en el centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de Tabasco en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

### **3.3.5 Espectrometría 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 ubicado en la división de estudios de posgrado de Física, UMSNH.

### **3.3.6 Determinación de acidez total por titulación**

La volumetría ácido-base, también conocida como valoración, titulación o valoración de neutralización es un tipo de técnica utilizada para realizar análisis de tipo cuantitativo basado en la medida exacta de un volumen de una solución de concentración conocida, que es consumida por el analito. Para las titulaciones se utilizaron disoluciones de NaOH 0.0093 N, previamente valoradas con biftalato de potasio. Las alícuotas se prepararon agregando en un matraz Erlenmeyer 0.1 g de catalizador y 50 ml de una solución acuosa de NaCl 1 M, y se agitó durante 24 h. Posteriormente, se agregó 3 gotas de indicador fenolftaleína y se inició el proceso de titulación, midiendo cuidadosamente el volumen gastado de NaOH, se realizaron 3 repeticiones para cada muestra de catalizador. Estudios anteriores han indicado que las valoraciones de ácidos heterogéneos implican limitaciones de transferencia de masa, por ende, se necesita la presencia de cloruro de sodio para mejorar el intercambio iónico, facilitando la pérdida de protones del ácido y la absorción de protones de la base.

### **3.4 Estudio de reacción**

Los estudios catalíticos se realizaron en un sistema de reactores múltiples serie 5000 Parr de acero inoxidable de 75 ml provisto de un software para el control automático del proceso a 170° C. En una corrida típica, las reacciones se cargaron con 0.01 g de catalizador y 20 ml de una solución con 2% en peso de glucosa en el solvente orgánico tetrahidrofurano (THF) y agua en relación 1:9 respectivamente. Las reacciones se terminan enfriando el reactor en baño de hielo.

Las mezclas de reacción se cuantificaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo VARIAN ProStar con una unidad de inyección automática, detector de UV e índice de refracción con una columna Phenomex, Rezex ROA organicacid H<sup>+</sup> 300\*7.8mm a 60° C usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N como fase móvil. La cuantificación de glucosa, fructosa y 5-hidroximetilfurfural (HMF) se realizó utilizando curvas de calibración construidas con productos químicos estándar comerciales.

## **CAPÍTULO 4**

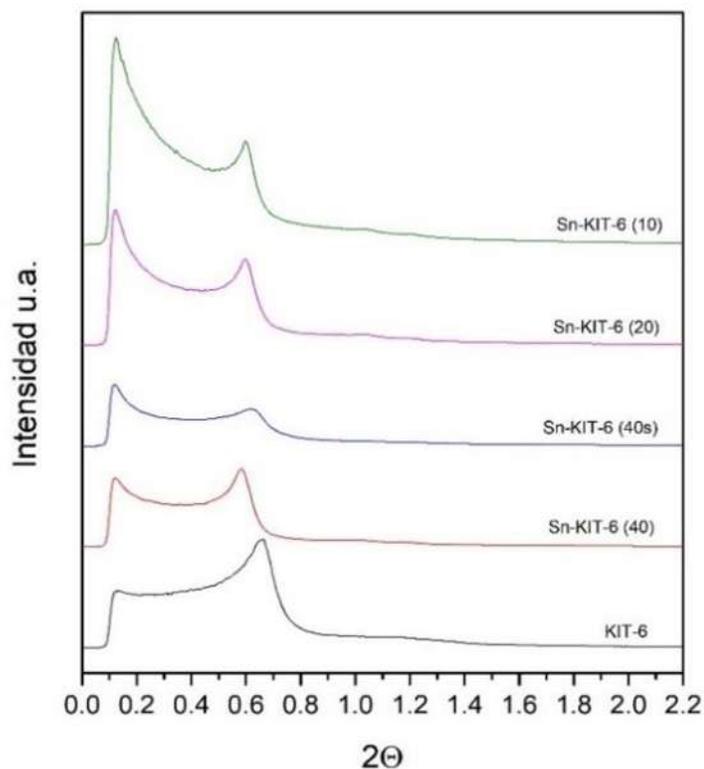
# **ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la fase experimental, el primer apartado corresponde a la caracterización de catalizadores por las técnicas de SAXRD, SEM y EDS, Fisisorción de N<sub>2</sub>, UV-vis-DRS, MP-AES y determinación de acidez total por titulación, mientras que en el segundo apartado se describen los resultados de los experimentos catalíticos. Cabe mencionar que en el desarrollo experimental se analizó primeramente el efecto de la temperatura de madurado y de la relación molar Si/Sn, sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales Sn-KIT-6 (de 100 °C a 120 °C).

#### 4.1 Resultados de los catalizadores sintetizados a T=100 °C

##### 4.1.1 Difracción de Rayos X de ángulo bajo (SAXRD) de catalizadores Sn-KIT-6 a 100 °C

En los patrones de difracción de rayos X de los materiales KIT-6 y Sn-KIT-6 (Si/Sn=40, 20 y 10) (**Figura 14**) no se obtienen los picos característicos del plano (211) del grupo espacial Ia3d en la región 0.83 (2 $\theta$ ) ni la inflexión característica (220) a 1.01 (2 $\theta$ ) según diversos autores (Rajalakshmi et al., 2016 ; Delgado et al., 2020).



**Figura 14.** Patrones de difracción de los materiales sintetizados a 100 °C.

#### 4.1.2 Fisorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Sn-KIT-6 a 100 °C

Los valores de área superficial, los diámetros promedio de poros y volumen de poro para los catalizadores sintetizados se muestran en la **Tabla 4**. El área específica ( $S_{BET}$ ) se determinó usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen de poro total ( $V_{p_{B_{HJ}}}$ ) se midió a partir del volumen de adsorción de nitrógeno y se utilizó la isoterma de desorción para determinar la distribución del tamaño de poro ( $D_{B_{HJ}}$ ), ambos fueron calculados por el método de Barret-Joyner-Halender (B<sub>HJ</sub>).

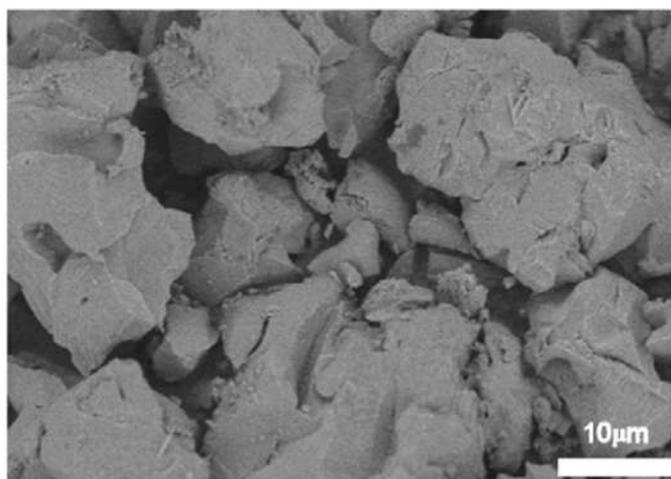
Los datos obtenidos están muy por debajo de los valores reportados para el material KIT-6, por ejemplo, Delgado y col. en un trabajo publicado en el 2020 obtuvieron para el área específica un valor de 746 m<sup>2</sup>/g, diámetro de poro de 9 nm y un volumen de poro de 1.36 cm<sup>3</sup>/g. Al comparar los datos obtenidos con los reportados observamos que el material no alcanzó los criterios de textura.

**Tabla 4.** Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.

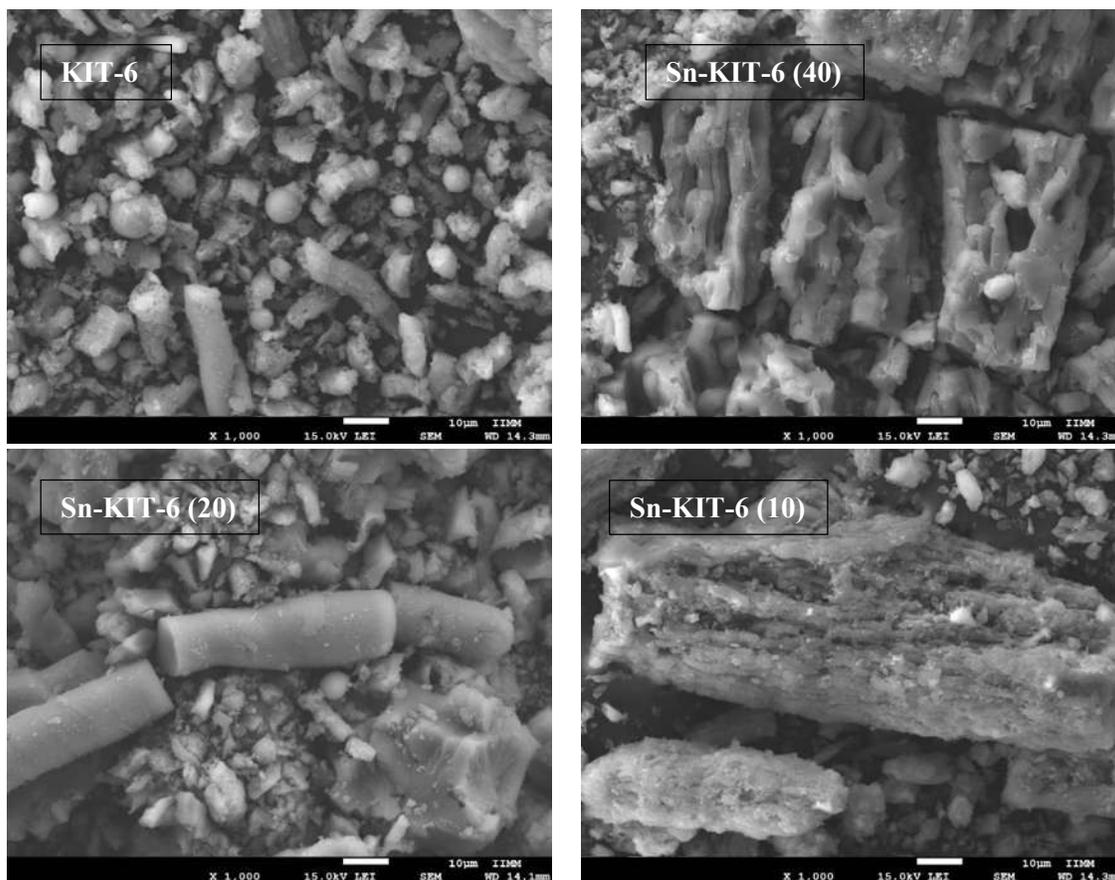
<b>Material</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>D_{B_{HJ}}</math> (nm)</b>	<b><math>V_{p_{B_{HJ}}}</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
KIT-6	100.95	5.65	0.17
Sn-KIT-6 (40)	424.89	4.33	0.72
Sn-KIT-6 (20)	693.84	4.33	0.89
Sn-KIT-6 (10)	703.74	5.65	0.88

#### 4.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la **Figura 15** se muestra una imagen SEM del material KIT-6 obtenido de la bibliografía (Jo et al., 2009). El análisis de las imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores sintetizados (**Figura 16**) mostraron que los materiales presentan formación de barras cilíndricas parecidas al tipo de estructura hexagonal. Estas formas no deberían aparecer en los materiales mesoporosos de estructura cúbica, por lo tanto, se puede inferir que se ha obtenido una mezcla de fases, lo que explica las áreas específicas pequeñas y diámetros de poro pequeños. Por los resultados anteriores, resulta evidente que no se logró sintetizar el catalizador KIT-6 a las condiciones previamente descritas, por lo que se debió modificar el procedimiento de síntesis.



**Figura 15.** Micrografía del KIT-6 obtenida del trabajo de Jo y colaboradores. (Jo et al., 2009)



**Figura 16.** Micrografías de los catalizadores sintetizados: Sn-KIT-6, Sn-KIT-6 (40), Sn-KIT-6 (20) y Sn-KIT-6 (10).

En el 2018 Zhou y col. publicaron un estudio sobre la síntesis del material KIT-6 a diferentes temperaturas, ellos encontraron que con el aumento de temperatura de síntesis de 30 °C a 120 °C, el tamaño del mesoporo aumenta de 4.2 nm a 7.7 nm y que el orden de los poros se deteriora a una temperatura de síntesis de 180 °C (Zhou et al., 2018). Motivados por estos resultados, finalmente se decidió cambiar la temperatura de madurado de 100 °C a 120 °C y disminuir la cantidad de estaño en el procedimiento de síntesis para evitar la deformación excesiva de la estructura original del KIT-6, por lo que ahora las relaciones molares Si/Sn son de 80, 60 y 40. A continuación se presentan los resultados de los catalizadores KIT-6, Sn-KIT-6 (80), Sn-KIT-6 (60) y Sn-KIT-6 (40) sintetizados con una temperatura de 120 °C.

## 4.2 Resultados para los catalizadores Sn-KIT-6 (Si/Sn=80, 60 y 40) sintetizados a T=120 °C.

### 4.2.1 Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXRD)

Los patrones de difracción de rayos de polvo de ángulo bajo de las muestras Sn-KIT-6 se presentan en la **Figura 17**. Estos patrones revelaron una reflexión intensa en 0.83 (2 $\theta$ ) correspondiente al plano (211) del grupo espacial *Ia3d*. Además, se observa en el material KIT-6 una inflexión característica (220) a 1.01 (2 $\theta$ ). Estas observaciones están en línea con otros materiales KIT-6 a los cuales se les incorporó algún metal en su estructura (Rajalakshmi et al., 2016). Para el cálculo de los parámetros  $a_0$  (parámetro de celda unitaria, celda cúbica), se empleó la ley de Bragg ecuación (1) y la ecuación (2):

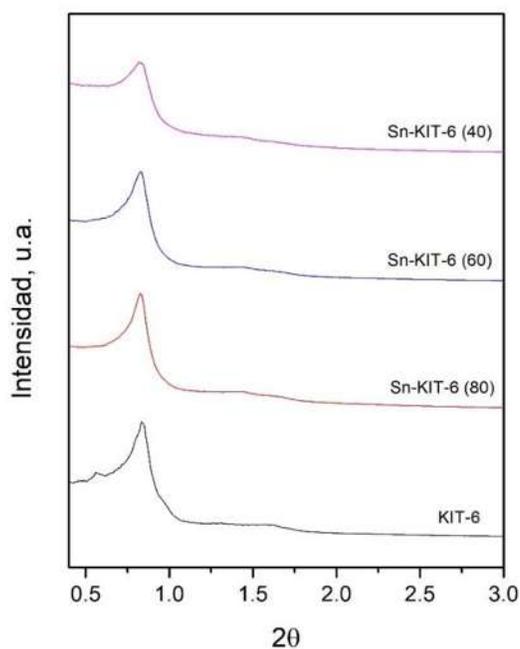
$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del rayo y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), podemos encontrar la distancia promedio de separación (distancia interplanar, d).

En la **Tabla 5** se puede observar un aumento del parámetro de celda en los sólidos KIT-6 modificados, respecto al sólido mesoporoso de partida, que se atribuye claramente a la inserción de Sn<sup>4+</sup> dentro de la estructura del material KIT-6. La sustitución isomorfa de Si<sup>4+</sup>

por iones  $\text{Sn}^{+4}$  generalmente da como resultado un aumento en la distancia interplanar,  $d$ , que es consistente con la presencia de iones  $\text{Sn}^{+4}$  en la estructura o en las paredes de los poros de sílice. Por lo tanto, sí existe incorporación de iones Sn en la red del material KIT-6, el parámetro  $a_0$  aumenta, ya que los radios iónicos de  $\text{Sn}^{+4}$  (0.071 nm) son mayores que los de  $\text{Si}^{+4}$  (0.026 nm). Sin embargo, con las relaciones molares de 80 y 40 parece haber un aumento significativo en los valores de  $a_0$ , lo que sugiere la incorporación de especies de óxido de estaño microcristalino en la superficie de los catalizadores. Además, la intensidad de sus reflexiones (211) y (220) disminuye con el aumento de Sn, lo que significa una disminución en el orden mesoestructurado.



**Figura 17.** Patrones de difracción de materiales KIT-6 y Sn-KIT-6 con relación Si/Sn de 80, 60 y 40.

**Tabla 5.** Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria de los sólidos sintetizados.

Material	$d$ (nm)	$a_0$
KIT-6	10.57	25.91
Sn-KIT-6 (80)	10.70	26.20
Sn-KIT-6 (60)	10.58	25.93
Sn-KIT-6 (40)	10.69	26.18

#### 4.2.2 Propiedades texturales

En la **Tabla 6** se presentan los valores de área superficial, diámetro promedio de poros y volumen de poro para los catalizadores sintetizados. El área específica ( $S_{BET}$ ) se determinó usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de la isoterma de adsorción a  $p/p_0$  entre 0.05 y 0.30. El volumen de poro total ( $V_{pBHI}$ ) se midió a partir del volumen de adsorción de nitrógeno a la presión relativa de 0.99  $p/p_0$  y se utilizó la isoterma de desorción para determinar la distribución del tamaño de poro ( $D_{BHI}$ ), ambos fueron calculados por el método de Barret-Joyner-Halender (BHI).

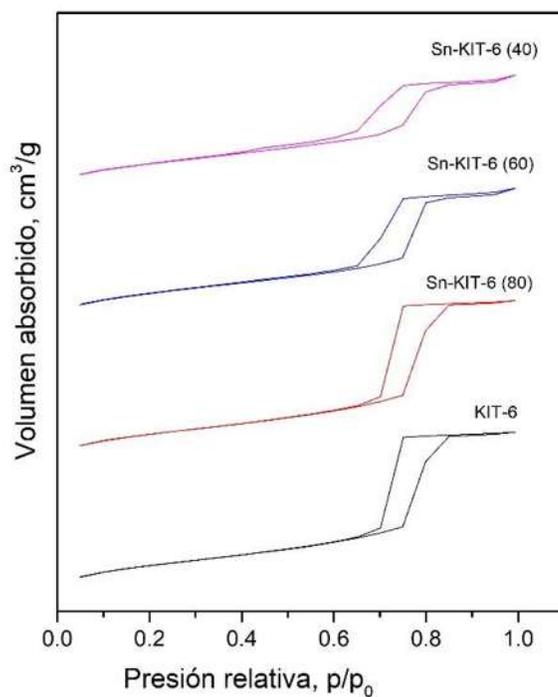
**Tabla 6.** Propiedades texturales de los sólidos sintetizados.

<b>Material</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>D_{BHI}</math> (nm)</b>	<b><math>V_{pBHI}</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
KIT-6	798.70	7.83	1.37
Sn-KIT-6 (80)	746.77	6.59	1.35
Sn-KIT-6 (60)	782.54	7.83	1.14
Sn-KIT-6 (40)	715.36	6.58	1.00

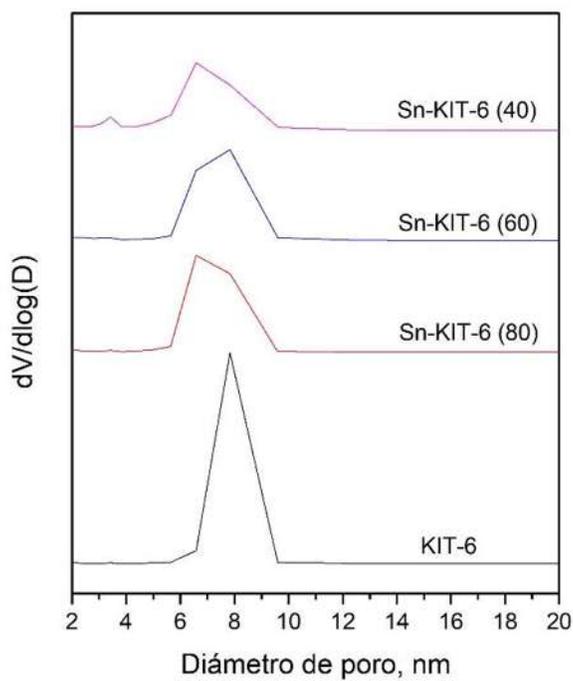
Todas las muestras de Sn-KIT-6 mostraron isotermas de tipo IV (**Figura 18**) características de materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Estas presentan un incremento importante de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido a presiones relativas intermedias, la meseta del circuito de histéresis a presiones relativas altas corresponde al llenado completo de los mesoporos. La histéresis de los 4 catalizadores es del tipo H1, lo que indica la presencia de mesoporos cilíndricos abiertos en ambos extremos. Estos resultados son consistentes con los diagramas de distribución de tamaño de poro presentados en la **Figura 19**, donde los catalizadores Sn-KIT-6 (80, 60, 40) presentan una distribución unimodal entre 7 y 9 nm, en donde predominan los poros con diámetro cercano a 8 nm.

A partir de estos resultados se puede concluir que el material que mejor preserva las propiedades texturales originales de la KIT-6 es el Sn-KIT-6 (60). El área específica BET disminuyó de 798.699 m<sup>2</sup>/g del KIT-6 a 782.539 m<sup>2</sup>/g del Sn-KIT-6 (60). Para los materiales Sn-KIT-6 (80) y Sn-KIT-6 (40) se observa una disminución significativa en el área específica. También se observa una reducción en el diámetro de poro y volumen de poro en

los materiales modificados de KIT-6, esto probablemente se atribuye a la aglomeración de especies de óxido que se encuentran en la superficie y dentro de los poros.



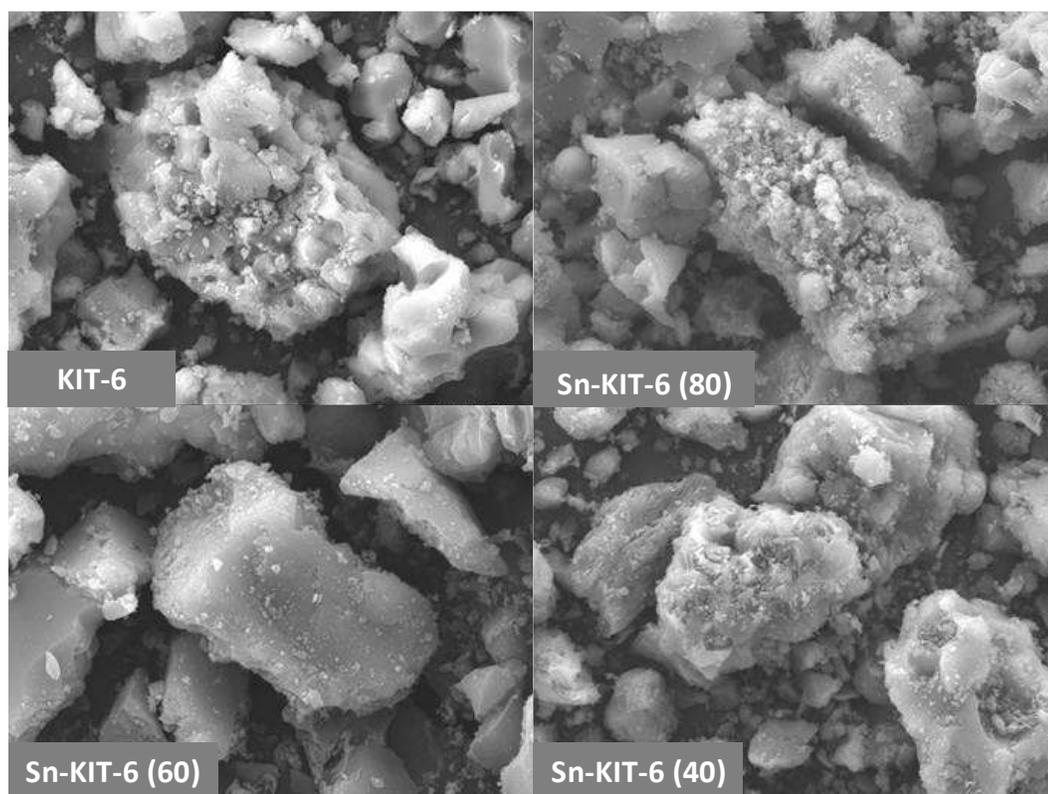
**Figura 18.** Isothermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados KIT-6 y Sn-KIT-6.



**Figura 19.** Distribución de diámetro de poros de los materiales sintetizados KIT-6 y Sn-KIT-6.

### 4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

El análisis de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (**Figura 20**) mostraron que, en general, los catalizadores Sn-KIT-6 (80), Sn-KIT-6 (60) y Sn-KIT-6 (40), poseen estructuras en forma de cubos y partículas irregulares de menor tamaño. Además, debe notarse que no se observa gran cambio en la morfología y tamaño de las partículas de los catalizadores que se correlacione con la cantidad de estaño incorporado. Adicionalmente, el análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), confirma la presencia de estaño en los materiales Sn-KIT-6 (Si/Sn=80, 60, 40) sintetizados, los espectros EDS se presentan en el **APÉNDICE A**. Cabe recalcar que al ser un análisis que depende de la región donde se realice la muestra, los valores pueden diferir significativamente de los valores reales del contenido de estaño, por lo que para fines de este análisis únicamente se confirma la presencia de estaño en las muestras.



**Figura 20.** Micrografías de los catalizadores KIT-6 y Sn-KIT-6.

#### 4.2.4 Espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES)

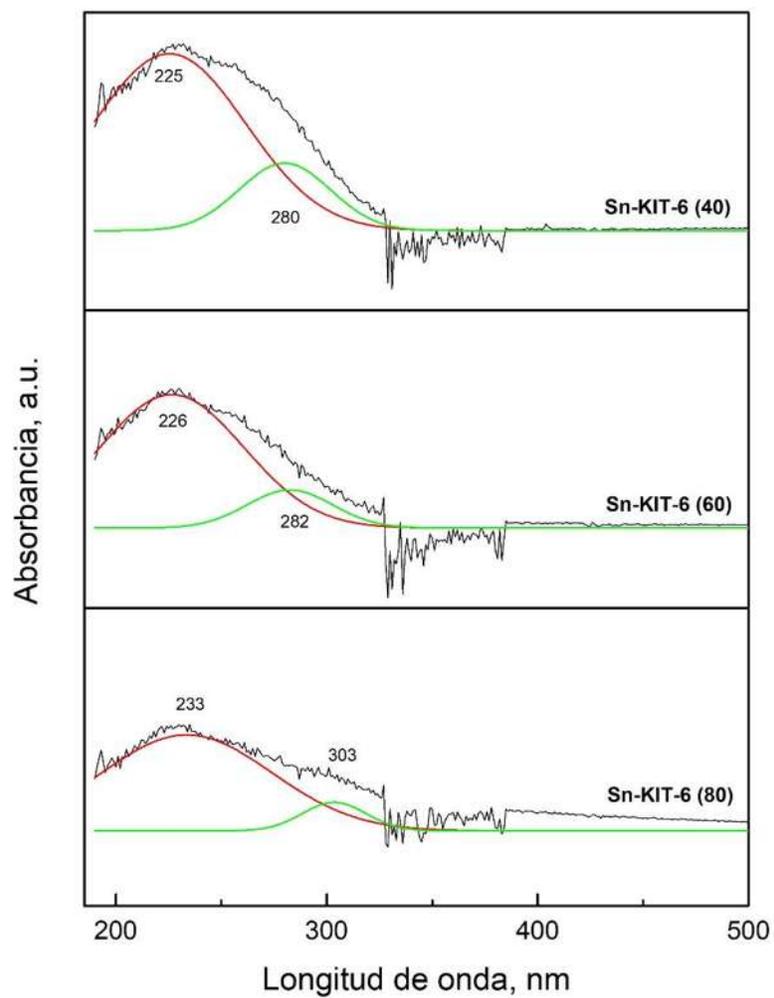
Mediante la técnica MP-AES se determinó la presencia y concentración de estaño en las muestras de Sn-KIT-6 y los resultados se muestran en la **Tabla 7**. Se puede observar que, generalmente, la concentración de Sn aumenta al agregar más cantidad de estaño a la mezcla de síntesis. Sin embargo, la incorporación de estaño es mucho menor a la esperada, esto podría deberse a la solubilización de este metal en el medio ácido. En las muestras preparadas con relación molar de 80 y 60 se observa un incremento significativo en la incorporación de estaño comparado al incremento que se observa en los materiales con relación 60 y 40, observándose una cantidad similar. Debido a que esta técnica solo nos dice la cantidad de estaño en la muestra, pero no en la forma en que se incorporó ya sea dentro o fuera de la estructura, sugerimos que gran parte de la cantidad de estaño utilizada no se incorpora a la red de sílice, probablemente debido a las especies poliméricas de Sn localizadas fuera de la estructura del soporte que no funcionan como sitios activos y que además, pueden obstruir el acceso a los mesoporos. Estas especies de óxido de estaño aumentan con la cantidad de Sn utilizada en la síntesis de los catalizadores (como se verá más adelante en la Figura 22 correspondiente al análisis UV-vis-DRS).

**Tabla 7.** Concentración de estaño en los materiales Sn-KIT-6 determinada por MP-AES.

<b>Muestra</b>	<b>Valor nominal % masa de Sn</b>	<b>% masa de Sn</b>	<b>% mol de Sn</b>	<b>Si/Sn</b>
Sn-KIT-6 (80)	2.1	0.35	0.08	842.35
Sn-KIT-6 (60)	2.7	0.43	0.09	693.70
Sn-KIT-6 (40)	4.3	0.47	0.10	630.42

#### 4.2.5 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

Esta técnica es utilizada comúnmente para observar el entorno (esfera de coordinación) de muchos iones metálicos incorporados en la matriz de sílice. En este caso, se ha utilizado para caracterizar la naturaleza química y la esfera de coordinación de las especies de Sn presentes en los materiales Sn-KIT-6. En la **Figura 21** se muestran los espectros deconvolucionados para definir mejor las bandas superpuestas, en general, se observa que la intensidad de absorción aumenta con el contenido de Sn. En la **Tabla 8** se presenta el porcentaje de las especies de estaño presentes en las muestras, estos datos se obtuvieron por medio del área bajo la curva de los espectros deconvolucionados. En los espectros se puede observar dos máximos, uno alrededor de 225-233 nm, que se puede asignar a la presencia de estaño tetravalente ( $\text{Sn}^{+4}$ ) con coordinación tetraédrica dentro de los canales del soporte mesoporoso (Shah et al., 2007). El ensanchamiento de banda observado (hasta 300 nm) indica que especies de Sn coordinadas octaédricamente y/o oligoméricas, podrían estar presentes en los catalizadores sintetizados (Casas-Orozco et al., 2017). La banda que se observa entre 280-303 nm se asigna a especies poliméricas de Sn hexacoordinado del tipo O-Sn-O y presumiblemente se colocan fuera de la estructura porosa del soporte y además no funcionan como sitio ácido activo. Cuando se aumenta el contenido de estaño, la superposición de las dos bandas alrededor de 230 y 280 implica que hay más especies de Sn presentes en un entorno de especies Octaédricas o que se forman más especies de  $\text{SnO}_2$ . En todos los catalizadores se observa una banda más intensa entre 225-233 nm indicando la formación preferencial de especies tetraédricas de estaño, las cuales se asocian con la presencia de sitios ácidos de Lewis (Bermejo-Deval et al., 2012). Estos resultados indican que a mayor cantidad de estaño utilizado incrementa la generación de sitios ácidos, no obstante, también incrementa la acumulación de  $\text{SnO}_2$  en la estructura del material KIT-6 que a su vez afecta la actividad del catalizador, dicho de otra manera, entre más bajo el contenido de estaño se obtuvieron principalmente especies de  $\text{Sn}^{+4}$ .



**Figura 21.** Deconvoluciones de espectros UV-vis-DRS de materiales Sn-KIT-6.

**Tabla 8.** Porcentaje de especies de estaño en los materiales Sn-KIT-6.

Muestra	% de Sn <sup>+4</sup>	% de SnO <sub>2</sub>	Sn <sub>Tetraédrico</sub> /Sn <sub>Octaédrico</sub>
Sn-KIT-6 (40)	78.49	21.51	3.65
Sn-KIT-6 (60)	83.44	16.56	5.04
Sn-KIT-6 (80)	88.54	11.46	7.61

#### 4.2.6 Determinación de acidez total por titulación

Los resultados presentados en la **Tabla 9** muestran un incremento de 21.62 %, 39.96 % y 40.15 % en los catalizadores Sn-KIT-6 (80), Sn-KIT-6 (60) y Sn-KIT-6 (40) con respecto a la acidez total del KIT-6. Para las muestras correspondientes a la relación Si/Sn = 60 y 40 no se observa un cambio significativo en la acidez total, esto probablemente se debe a que al incrementar la cantidad de estaño durante la síntesis también aumenta la formación de especies de SnO<sub>2</sub>, que además de no ser sitios ácidos activos impiden la interacción entre los reactivos y los sitios ácidos del catalizador (Ferrini et al., 2017). Por lo tanto, se infiere que el catalizador Sn-KIT-6 (60) exhibe la mejor relación entre la cantidad de Sn utilizado durante la síntesis y la acidez total del catalizador. Los resultados obtenidos de esta técnica se muestran a continuación:

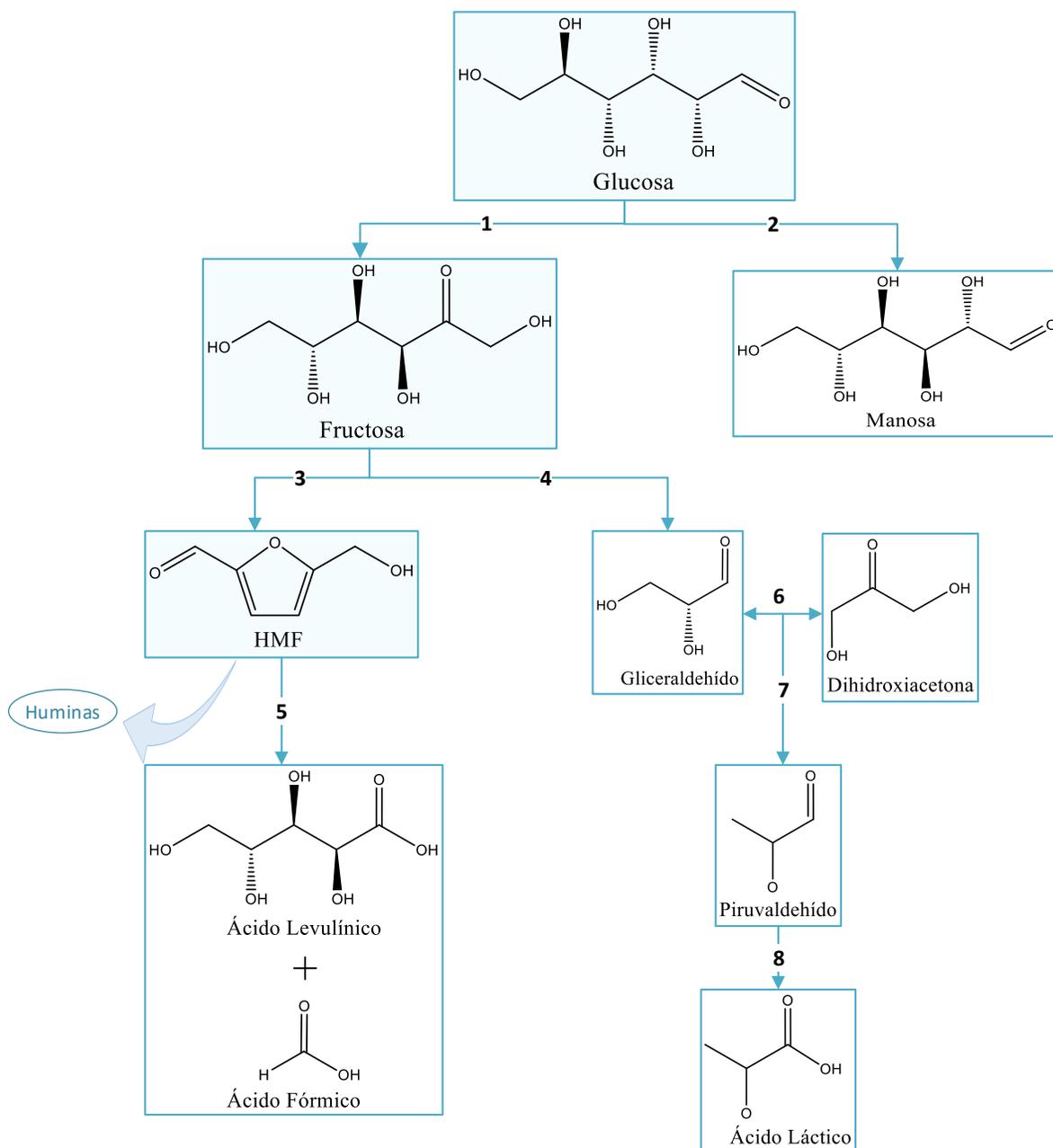
**Tabla 9.** Datos de la acidez total obtenida por Titulación.

<b>Material</b>	<b>mmol H<sup>+</sup>/g de cat.</b>
KIT-6	0.52
Sn-KIT-6 (80)	0.63
Sn-KIT-6 (60)	0.73
Sn-KIT-6 (40)	0.73

#### 4.3 Estudio de la reacción

##### 4.3.1 Actividad catalítica

Para analizar el efecto de las propiedades ácidas de los catalizadores Sn-KIT-6 (Si/Sn=80, 60, 40) en la conversión de glucosa, se realizaron experimentos a 170 °C y 1 h. Aquí, las especies de Sn<sup>+4</sup> tetraédrico dentro de la estructura del material KIT-6 sirven como sitios activos para activar el grupo carbonilo de la glucosa a través de la interacción con su oxígeno carbonilo y el hidroxilo adyacente. Estudios anteriores han afirmado que el Sn confiere principalmente sitios ácidos de Lewis sin embargo cabe la posibilidad de que los materiales KIT-6 presenten grupos hidroxilo de acidez débil (Bermejo-Deval et al., 2012) presumiblemente de Brønsted, por lo tanto, debemos considerar las reacciones que son catalizadas tanto por sitios ácidos de Lewis como de Brønsted (**Figura 22**).



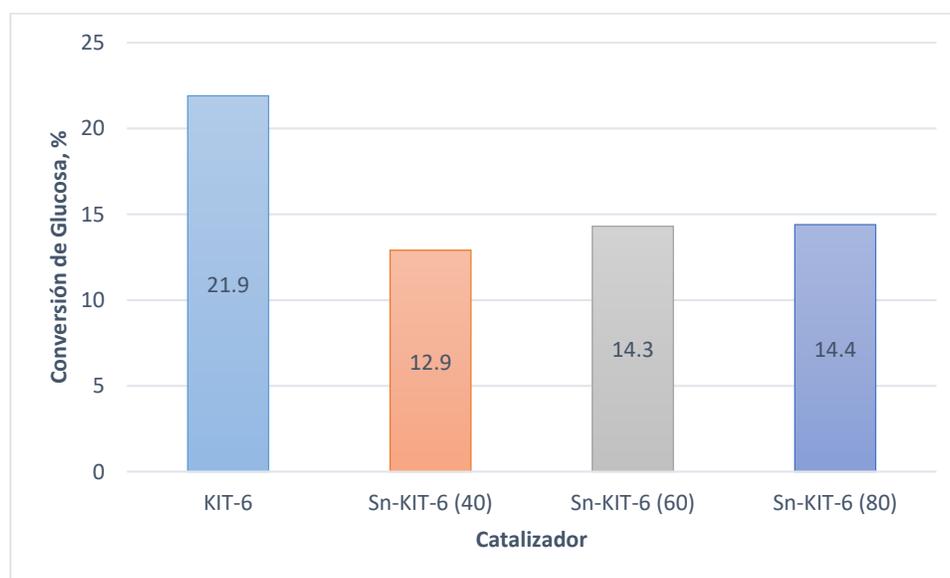
Ruta	Reacción	Tipo de sitio
1, 6	Isomerización	
2	Epimerización	Ácido de Lewis
4	[3+3] retro-aldol	
3, 7	Deshidratación	Ácido de Brønsted
5, 8	Rehidratación	

**Figura 22.** Productos reportados de la conversión de glucosa en presencia de catalizadores ácidos (Bayu et al., 2019).

Las mezclas de reacción fueron analizadas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) donde se identificaron principalmente 2 compuestos: Fructosa y HMF. Utilizando los datos registrados por el equipo y las ecuaciones (3) y (4) fue posible obtener resultados de conversión de glucosa sobre catalizadores Sn-KIT-6 con diferente relación molar (**Figura 23**) y la selectividad hacia fructosa y HMF (**Tabla 10**).

$$X_G = \frac{\text{moles de glucosa}_{\text{consumidas en el reactor}}}{\text{moles de glucosa}_{\text{alimentadas al reactor}}} \times 100 \quad (3)$$

$$S = \frac{\text{moles del producto}}{\text{moles de glucosa consumido}} \times 100 \quad (4)$$



**Figura 23.** Conversión de Glucosa a 170 °C y 1 h sobre catalizadores Sn-KIT-6.

**Tabla 10.** Conversión de Glucosa ( $X_G$ ) y selectividad hacia fructosa ( $S_F$ ) y HMF ( $S_{HMF}$ ).

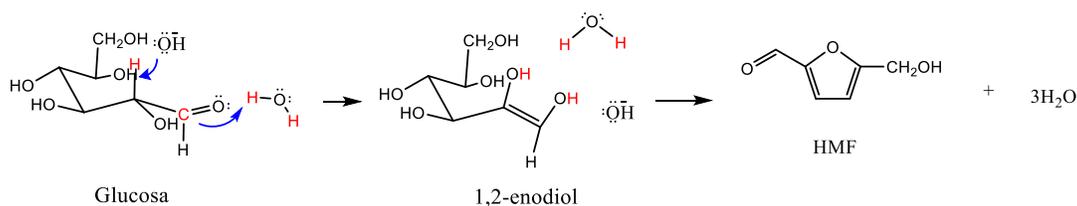
Muestra	$X_G^a$ , %	$S_F^b$ , %	$S_{HMF}^c$ , %
KIT-6	21.9	2.9	3.7
Sn-KIT-6 (80)	14.4	34.2	31.6
Sn-KIT-6 (60)	14.3	24.9	33.4
Sn-KIT-6 (40)	12.9	33.3	41.9

<sup>a</sup> Conversión de glucosa

<sup>b</sup> Selectividad hacia Fructosa

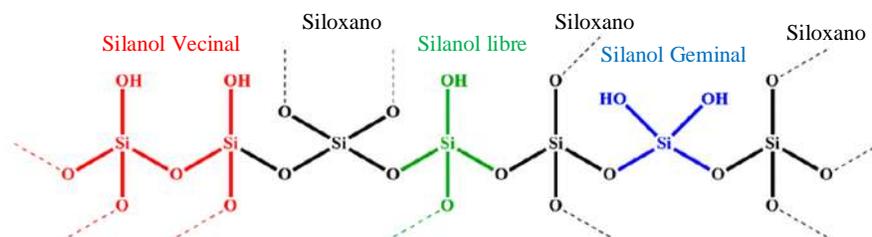
<sup>c</sup> Selectividad hacia HMF

Los resultados de los experimentos catalíticos muestran que el material KIT-6 sin estaño presenta la mayor conversión de Glucosa, sin embargo, la selectividad hacia productos valiosos es muy pobre con respecto a la selectividad presentada por los materiales KIT-6 modificados con Sn. La conversión podría explicarse a través de pasos de deshidratación catalizados por los sitios débiles de Brønsted presentes en el catalizador (grupos silanol, Si-OH). Un estudio del 2017 (Yu et al., 2017) demostró que una acidez de pH de 2.0 podría producir un 15 % de HMF a partir de glucosa en una mezcla de agua y solvente orgánico sin que se detectara fructosa, mientras que un ambiente menos ácido (pH 2.3) resultó en sólo un 4 % de HMF, señalando una limitada deshidratación directa de glucosa bajo una acidez de Brønsted débil por medio de una reacción 1,2 enediol (**Figura 24**) (Lourvanij & Rorrer, 1993).



**Figura 24.** Formación de un enediol a partir de la glucosa.

Recientemente, Basso y col. reportaron que los materiales de sílice pura del tipo KIT-6 y SBA-15 contiene 2 tipos básicos de grupo Silicio-Oxígeno. El primero son los siloxanos (Si-O-Si) que conforman la estructura interna y el segundo son los hidroxilos de tipo silanol que se pueden dividir en tres grupos, silanoles libres, vecinales y geminales (Basso et al., 2020), como se muestra en la **Figura 25**. Por estos antecedentes podríamos inferir que los grupo silanol presentes en la KIT-6 actúan como sitios débiles de Brønsted que deshidratan parcialmente a la glucosa logrando formar moléculas de HMF.



**Figura 25.** Tipos de grupos Silicio-Oxígeno presentes en el material KIT-6.

En los catalizadores Sn-KIT-6 se disminuye la facilidad de interactuar con los sitios ácidos que se encuentran tanto en la superficie como dentro de los poros debido a la formación de especies de SnO<sub>2</sub>, aun así, el Sn<sup>+4</sup> confiere sitios ácidos al coordinarse con cuatro oxígenos dentro de la estructura del soporte aumentando la acidez total de los materiales. Aquí podemos observar que la incorporación de Sn afectó principalmente la selectividad de los productos valiosos más que a la conversión de Glucosa. Si nos enfocamos a los catalizadores que contienen estaño observamos que los catalizadores Sn-KIT-6 (80) y Sn-KIT-6 (60) presentan la mayor conversión de Glucosa a estas condiciones. También se puede apreciar que el catalizador con relación 60 presenta la mayor selectividad hacia HMF, esto se puede relacionar a que presenta mayor acidez total, menos deformación en su estructura después de añadir el Sn y muy buena relación de Sn tetraédrico-octaédrico.

Observando estas interesantes características en el material Sn-KIT-6 (60) se realizaron experimentos catalíticos con diferentes tiempos de reacción (1 h y 10 h), los resultados se muestran en la **Tabla 11**.

**Tabla 11.** Conversión de Glucosa ( $X_G$ ) y selectividad hacia fructosa ( $S_F$ ) y HMF ( $S_{HMF}$ ) usando el catalizador Sn-KIT-6 (60) a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo, h	$X_G^a$ , %	$S_F^b$ , %	$S_{HMF}^c$ , %
1	14.3	24.9	33.4
10	68.5	0.8 %	15.0

<sup>a</sup> Conversión de glucosa

<sup>b</sup> Selectividad hacia Fructosa

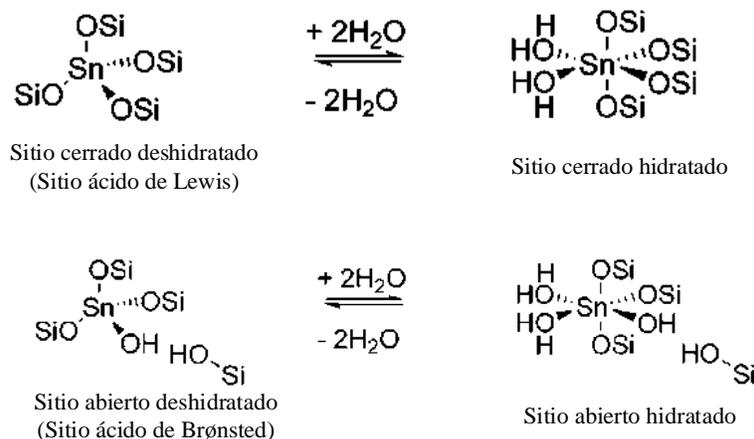
<sup>c</sup> Selectividad hacia HMF

Se observa que en un tiempo de reacción de 1 a 10 h la conversión aumentó de 14.3 a 68.5 % pero se obtuvieron selectividades muy bajas hacia los productos valiosos de Fructosa y HMF. Esto puede explicarse con el hecho de que un tiempo de reacción largo favorece la formación de polímeros solubles y huminas, reduciendo drásticamente el rendimiento de HMF (Jiménez-Morales et al., 2015).

#### 4.4 Discusión general

Se logró sintetizar el material mesoporoso KIT-6 con estructura cúbica definida, gran área superficial, tamaño de poro amplio y uniforme con valores comparables con los reportados por diversos autores (Rajalakshmi et al., 2016 ; Delgado et al., 2020). Una vez que logramos sintetizar el material KIT-6 se prosiguió a realizar la síntesis de los materiales Sn-KIT-6 con relación molar Si/Sn = 80, 60 y 40. Como ya se ha mencionado, es necesario contar con la presencia de sitios ácidos de tipo Lewis para llevar a cabo la isomerización de glucosa a Fructosa, y los sitios ácidos de Brønsted para catalizar la deshidratación de Fructosa a HMF. Por esta razón, se agregó estaño a la red de sílice del KIT-6 para incrementar sus propiedades ácidas, especialmente de Lewis, y obtener mejor rendimiento y selectividad hacia los productos Fructosa (Bermejo-Deval et al., 2012) y HMF (Gallo et al., 2013). El material KIT-6 tiene gran cantidad de grupos silanol superficiales que inmovilizan el Sn, modificando su morfología, estructura y propiedades ácidas. Sin embargo, la cantidad adecuada de Sn durante la síntesis de estos materiales favorecerá un balance entre sitios ácidos otorgados por el estaño tetravalente en coordinación tetraédrica y la formación de especies de óxido de en coordinación octaédrica, los cuales son especies voluminosas que obstruyen el paso de los reactivos y productos. Como se observó en la **Figura 17** los materiales preservaron la estructura cúbica del KIT-6, por otra parte, por medio de la técnica de Fisisorción de N<sub>2</sub> (**Figura 18**) se observó que a mayor cantidad de Sn utilizado en la síntesis mayor es la deformación de su estructura. Una posible causa de dichas deformaciones y disminución de diámetro de poro es la presencia de SnO<sub>2</sub> que evitan que el Sn tetravalente interactúe con los reactivos volviéndolos sitios no activos, así mismo, esto también explica por qué la acidez total se mantiene prácticamente constante después de una cantidad determinada de estaño (Si/Sn=60) durante los experimentos de titulación (**Tabla 9**). Para todas las muestras la relación molar Si/Sn medida por MP-AES es menor a la esperada, esto es probablemente a la solubilidad del metal en el medio ácido de la síntesis. De acuerdo con la literatura, mientras mayor sea la cantidad de estaño utilizada en su síntesis, mayor será la probabilidad de formación de fases poliméricas SnO<sub>x</sub>. La formación de estaño polimérico (SnO<sub>2</sub>) se vio reflejada por medio de señales en los espectros obtenidos por UV-Vis-DRS y tal como lo predice la bibliografía se observó un incremento de SnO<sub>2</sub> para los materiales con mayor cantidad de Sn. El material Sn-KIT-6 (60) es el que presentó la estructura del KIT-6

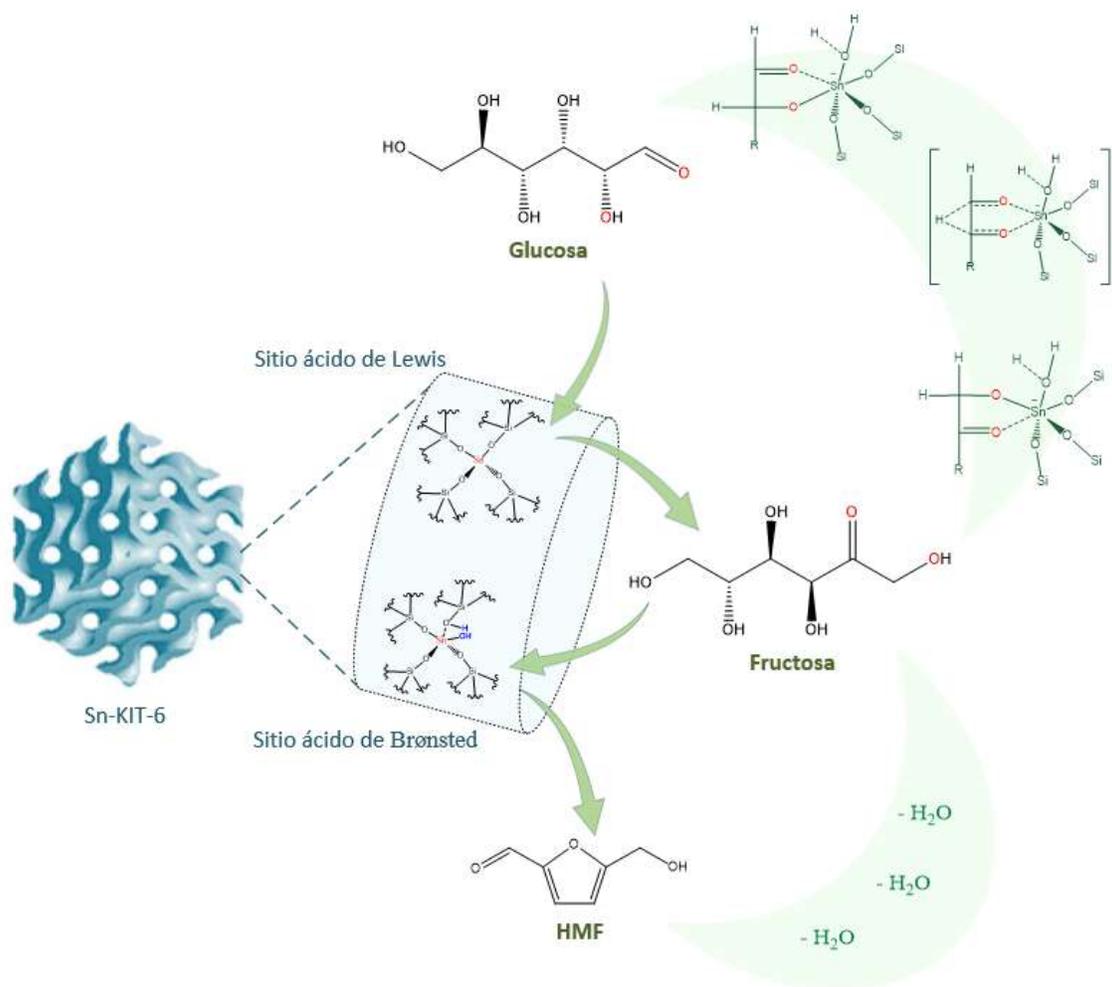
con la mínima deformación y también mostró el mejor balance entre sitios ácidos y formación de SnO<sub>2</sub>. Estos resultados de caracterización influyeron durante la conversión de Glucosa donde se observó que el material que presenta mayor concentración de sitios ácidos totales (Sn-KIT-6 (60)) es también el que presenta mayor actividad catalítica. Por el estudio realizado por Boronat y col. sugerimos la presencia de dos tipos de sitios para Sn (**Figura 26**).



**Figura 26.** Representación esquemática de los sitios de estaño.

El primer tipo es un sitio cerrado deshidratado que contiene Sn tetracoordinado conectado a cuatro grupos O–Si. La hidrólisis parcial de un sitio cerrado genera un sitio abierto que consta de un grupo (SiO)<sub>3</sub>Sn(OH) adyacente a un grupo silanol Si(OH). Tanto los sitios abiertos como los cerrados pueden coordinar dos moléculas de agua, lo que cambia el estado tetraédrico a un estado octaédrico (Boronat et al., 2005). Por lo tanto, el grupo silanol adyacente al sitio abierto juega un papel importante en la reacción de isomerización, donde la glucosa se une al metal por medio del oxígeno del grupo C2-OH, mientras que el carbonilo se estabiliza mediante la unión de H con un grupo silanol vecino (Bermejo-Deval et al., 2012). La visión tradicional de los sitios "abiertos" y "cerrados" suponía que los primeros eran las especies catalíticas más activas, aunque se ha demostrado que los últimos también son activos y podrían ser preferidos en algunas reacciones (por ejemplo, epimerización). Sin embargo, las caracterizaciones recientes de los sitios Sn sugieren que la distinción entre sitios "abiertos" y "cerrados" no es sencilla y probablemente podrían existir otras configuraciones de Sn, aún desconocidas (Ferrini et al., 2017). En la **Figura 27** se

muestra la ruta de conversión de glucosa hacia fructosa y HMF en presencia del catalizador ácido Sn-KIT-6.



**Figura 27.** Representación gráfica de la actividad del catalizador Sn-KIT-6.

## **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 5.1 Conclusiones

- El procedimiento de síntesis sol-gel, para la incorporación in-situ de estaño, permitió la incorporación de  $\text{Sn}^{+4}$  en la estructura del material KIT-6, el cual se efectúa de dos formas dependiendo de la relación molar Si/Sn utilizada, i) por medio de la sustitución de iones  $\text{Sn}^{+4}$  por  $\text{Si}^{+4}$  y ii) por la formación de nanopartículas poliméricas de  $\text{SnO}_2$  en una coordinación octaédrica localizadas en la superficie del material.
- La incorporación de Sn dentro de la red de sílice del material KIT-6 durante el procedimiento de síntesis por el método sol-gel demostró ser particularmente difícil al solubilizarse la mayor parte del metal en el medio ácido de reacción. La técnica MP-AES muestra que con una carga de Sn del 4.2 % en peso de Sn se obtuvieron materiales con 0.47 % en peso de Sn ~~en su estructura~~.
- La cantidad de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  formado está fuertemente ligado a la disminución en el orden mesoestructurado, área superficial y tamaño de poro típico para el material KIT-6. Sin embargo, se observó que para una carga de Sn < 2.75 % en peso se obtuvo la incorporación preferencial de  $\text{Sn}^{+4}$  tetraédrico, el cual se relacionan con la presencia de sitios ácidos de Lewis.
- Debido a que presentó la más alta concentración de sitios ácidos totales y a que preservó la estructura del KIT-6 con la mínima deformación a causa de la incorporación de Sn, el material Sn-KIT-6 (60) presentó la mayor actividad catalítica a 170 °C y 1 h de reacción.
- Finalmente se encontró que para un tiempo de reacción de 10 h y a 170 °C el catalizador Sn-KIT-6 (60) pudo lograr una conversión del 68.5 % de glucosa, sin embargo se observó la disminución de selectividad a productos valiosos como Fructosa y HMF. Este resultado se le atribuye a la formación de Huminas.

## 5.2 Recomendaciones para trabajos a futuro

- Se recomienda realizar el estudio de adsorción de piridina analizada por FT-IR para determinar la acidez superficial de los catalizadores, indicar si son sitios ácidos fuertes o débiles, y si corresponden a sitios ácidos de Lewis o Brønsted
- Para complementar el análisis UV-Vis-DRS y conocer con mayor precisión el ambiente químico del estaño y el estado de oxidación de sus diferentes especies se recomienda realizar un estudio de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X y resonancia magnética nuclear.

## BIBLIOGRAFÍA

- Anastas, P. T., Kirchhoff, M. M., & Williamson, T. C. (2001). Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 3-13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1)
- Aresta, M., Dibenedetto, A., & Dumeignil, F. (2015). *Biorefineries: An introduction*. De GRUYTER.
- 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>
- Bayu, A., Abudula, A., & Guan, G. (2019). Reaction pathways and selectivity in chemo-catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to high-value chemicals: A review. *Fuel Processing Technology*, 196, 106162. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106162>
- Bermejo-Deval, R., Assary, R. S., Nikolla, E., Moliner, M., Roman-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>
- Boronat, M., Concepcion, P., Corma, A., Renz, M., & Valencia, S. (2005). Determination of the catalytically active oxidation Lewis acid sites in Sn-beta zeolites, and their optimisation by the combination of theoretical and experimental studies. *Journal of Catalysis*, 234(1), 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.05.023>
- Carey, F. A. (2006). *Química orgánica (Sexta)*. McGraw-Hill Interamericana.
- 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>

- Climont, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16(2), 516. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>
- Crocker, M. (Ed.). (2010). *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. RSC Publishing.
- Daorattanachai, P., Khemthong, P., Viriya-empikul, N., Laosiripojana, N., & Faungnawakij, K. (2012). Conversion of fructose, glucose, and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural by alkaline earth phosphate catalysts in hot compressed water. *Carbohydrate Research*, 363, 58-61. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.09.022>
- Das, T. Kr., Chaudhari, K., Chandwadkar, A. J., & Sivasanker, S. (1995). Synthesis and catalytic properties of mesoporous tin silicate molecular sieves. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 24, 2495. <https://doi.org/10.1039/c39950002495>
- Delgado, A. D., Alvarez-Contreras, L., Beltrán, K. A., Cárdenas, P. S., Leyva-Porras, C., & Aguilar-Elguezabal, A. (2020). Green synthesis of KIT-6 from water-glass as support for hydrodesulfurization catalysts, and its comparison with KIT-6 synthesized from TEOS. *Microporous and Mesoporous Materials*, 306, 110436. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110436>
- Delidovich, I., & Palkovits, R. (2016). Catalytic Isomerization of Biomass-Derived Aldoses: A Review. *ChemSusChem*, 9(6), 547-561. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501577>
- 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>

- Gallo, J. M. R., Alonso, D. M., Mellmer, M. A., & Dumesic, J. A. (2013). Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents. *Green Chem.*, *15*(1), 85-90. <https://doi.org/10.1039/C2GC36536G>
- 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>
- Harris, D. W., & Feather, M. S. (1974). Intramolecular carbon-2 to carbon-1 hydrogen transfer reactions during the conversion of aldoses to 2-furaldehydes. *The Journal of Organic Chemistry*, *39*(5), 724-725. <https://doi.org/10.1021/jo00919a036>
- Harris, J. (2019). *Advances in 5-(hydroxymethyl)furfural production from cellulose via CO<sub>2</sub>-catalysis*. Queen's University.
- He, F., Luo, J., & Liu, S. (2016). Novel metal loaded KIT-6 catalysts and their applications in the catalytic combustion of chlorobenzene. *Chemical Engineering Journal*, *294*, 362-370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.068>
- Hull, P. (2010). *Glucose syrups: Technology and applications*. Wiley-Blackwell Pub.
- Jiang, L., Zhou, L., Chao, J., Zhao, H., Lu, T., Su, Y., Yang, X., & Xu, J. (2018). Direct catalytic conversion of carbohydrates to methyl levulinate: Synergy of solid Brønsted acid and Lewis acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, *220*, 589-596. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.072>
- Jiménez-Morales, I., Moreno-Recio, M., Santamaría-González, J., Maireles-Torres, P., & Jiménez-López, A. (2015). Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *164*, 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.002>

- Jo, C., Kim, K., & Ryoo, R. (2009). Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 124(1-3), 45-51. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.04.037>
- Kazi, F. K., Patel, A. D., Serrano-Ruiz, J. C., Dumesic, J. A., & Anex, R. P. (2011). Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3), 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.018>
- 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>
- Kishor, R., & Ghoshal, A. K. (2016). N<sup>1</sup>-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine grafted KIT-6 for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selective separation. *RSC Advances*, 6(2), 898-909. <https://doi.org/10.1039/C5RA20489E>
- Kishor, R., & Ghoshal, A. K. (2017). Understanding the hydrothermal, thermal, mechanical and hydrolytic stability of mesoporous KIT-6: A comprehensive study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.020>
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710-712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
- Lourvanij, K., & Rorrer, G. L. (1993). Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid Y-zeolite catalyst at 110-160 .degree.C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(1), 11-19. <https://doi.org/10.1021/ie00013a002>

- Maheswari, R., Ramanathan, A., Zhu, H., Araújo do Nascimento Araújo, A., Chapman, C., Tang, Y., (Feng) Tao, F., & Subramaniam, B. (2020). Enhanced Friedel-Crafts benzylation activity of bimetallic WSn-KIT-6 catalysts. *Journal of Catalysis*, 389, 657-666. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.07.001>
- Martínez-Merino, V., & Gil, M. J. (2012). Fuentes renovables para la producción de materias primas y energía. *An. Quím.*, 10.
- McMurry, J. (2012). *Química Orgánica* (8a. edición).
- Moliner, M., Roman-Leshkov, Y., & Davis, M. E. (2010). Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(14), 6164-6168. <https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107>
- Nekoksová, I., Ilková, N., Zúkal, A., & Čejka, J. (2005). Introduction of tin into mesoporous molecular sieves for oxidation of adamantanone. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 156, pp. 779-786). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80286-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80286-1)
- 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>
- Román-Leshkov, Y., Moliner, M., Labinger, J. A., & Davis, M. E. (2010). Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(47), 8954-8957. <https://doi.org/10.1002/anie.201004689>
- Saravanamurugan, S., & Riisager, A. (2012). Solid acid catalysed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside from mono- and disaccharides. *Catalysis Communications*, 17, 71-75. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.001>
- Serra, E. (2008). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa. *An. Quím.*, 7.

- Shah, P., Ramaswamy, A. V., Lazar, K., & Ramaswamy, V. (2007). Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 210-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.042>
- Son, W.-J., Choi, J.-S., & Ahn, W.-S. (2008). Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1-3), 31-40. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.049>
- Soni, K., Rana, B. S., Sinha, A. K., Bhaumik, A., Nandi, M., Kumar, M., & Dhar, G. M. (2009). 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1-2), 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.010>
- Souza, R. O. L., Fabiano, D. P., Feche, C., Rataboul, F., Cardoso, D., & Essayem, N. (2012). Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. *Catalysis Today*, 195(1), 114-119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.046>
- Souzanchi, S., Nazari, L., Rao, K. T. V., Yuan, Z., Tan, Z., & Xu, C. (Charles). (2019). Catalytic isomerization of glucose to fructose using heterogeneous solid Base catalysts in a continuous-flow tubular reactor: Catalyst screening study. *Catalysis Today*, 319, 76-83. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.056>
- Spanevello, R. A., Suárez, A. G., & Sarotti, A. M. (2013). Fuentes alternativas de materia prima. *Educación Química*, 24, 124-131. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72505-9](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72505-9)
- van der Graaff, W. N. P. (2016). *Heterogeneous catalysts for selective conversion of carbohydrates*. Technische Universiteit Eindhoven.
- Villanueva Martínez, N. I. (2017). *Obtención de 5- hidroximetilfurfural a partir de glucosa proveniente de licores de corteza de pino y eucalipto, utilizando catalizadores sólidos en medio acuoso*. Universidad de Concepción.

- Wade, L. G. J. (2011). *Química orgánica* (Séptima edición, Vol. 2). PEARSON EDUCACIÓN.
- Wang, H., Zhu, C., Li, D., Liu, Q., Tan, J., Wang, C., Cai, C., & Ma, L. (2019). Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2, 5-dimethylfuran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *103*, 227-247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.010>
- Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., Zhang, C., & Ru, H. (2014). Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous and Mesoporous Materials*, *194*, 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.028>
- Wang, X., Chan, J. C. C., Tseng, Y.-H., & Cheng, S. (2006). Synthesis, characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, *95*(1-3), 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.05.003>
- Yu, I. K. M., & Tsang, D. C. W. (2017). Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresource Technology*, *238*, 716-732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>
- Yu, I. K. M., Tsang, D. C. W., Yip, A. C. K., Chen, S. S., Wang, L., Ok, Y. S., & Poon, C. S. (2017). Catalytic valorization of starch-rich food waste into hydroxymethylfurfural (HMF): Controlling relative kinetics for high productivity. *Bioresource Technology*, *237*, 222-230. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.017>
- Zhang, D., Duan, A., Zhao, Z., & Xu, C. (2010). Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, *274*(2), 273-286. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.012>

- Zhang, L., Xi, G., Chen, Z., Qi, Z., & Wang, X. (2017). Enhanced formation of 5-HMF from glucose using a highly selective and stable SAPO-34 catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 307, 877-883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.003>
- Zhao, D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50&nbsp;to 300&nbsp;Angstrom Pores. *Science*, 279(5350), 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- Zhou, B., Li, C. Y., Qi, N., Jiang, M., Wang, B., & Chen, Z. Q. (2018). Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as a nondestructive probe. *Applied Surface Science*, 450, 31-37. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.223>

## APÉNDICE A

Resultados obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva de los materiales KIT-6, Sn-KIT-6 (80), Sn-KIT-6 (60), Sn-KIT-6 (60) y Sn-KIT-6 (40).

Contenido de Sn de los materiales sintetizados obtenidos por EDS.

Nomenclatura del catalizador	% masa de Sn	% mol de Sn
Sn-KIT-6 (80)	0.2237	0.0569
Sn-KIT-6 (60)	0.5966	0.1383
Sn-KIT-6 (40)	2.6688	0.8020

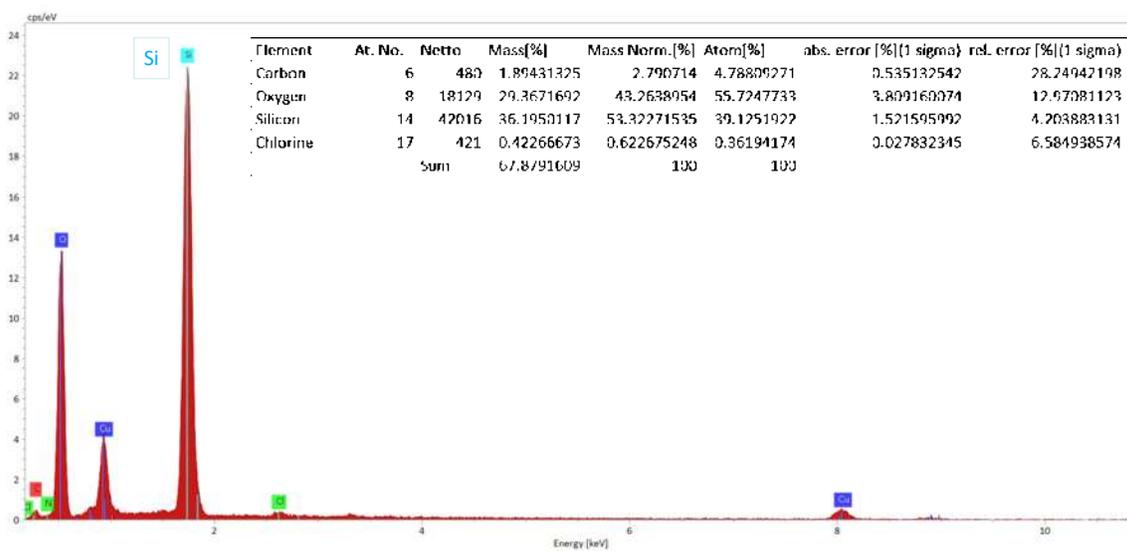


Figura 28. EDS del material KIT-6

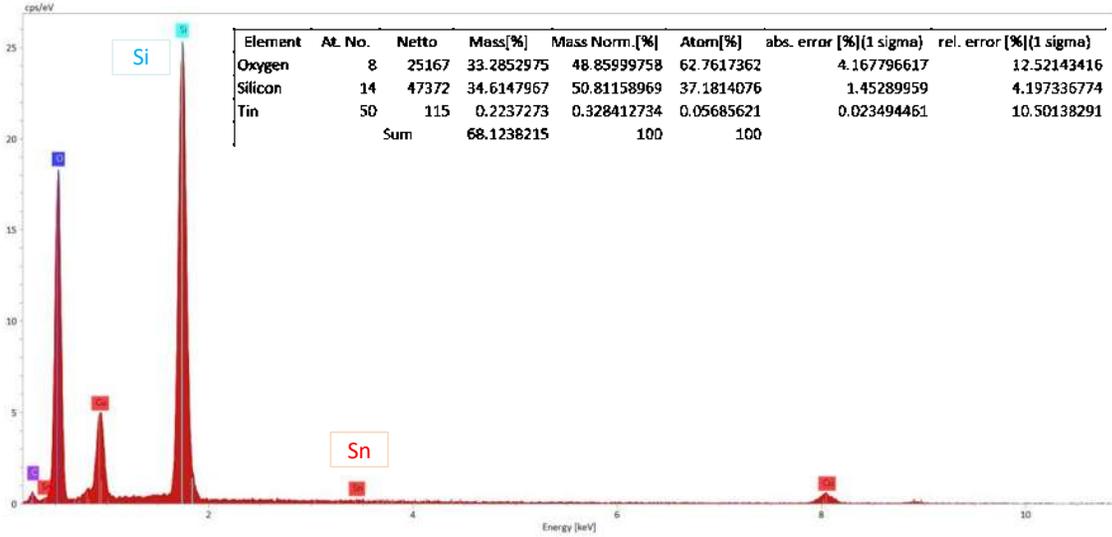


Figura 29. EDS del material Sn-KIT-6 (80).

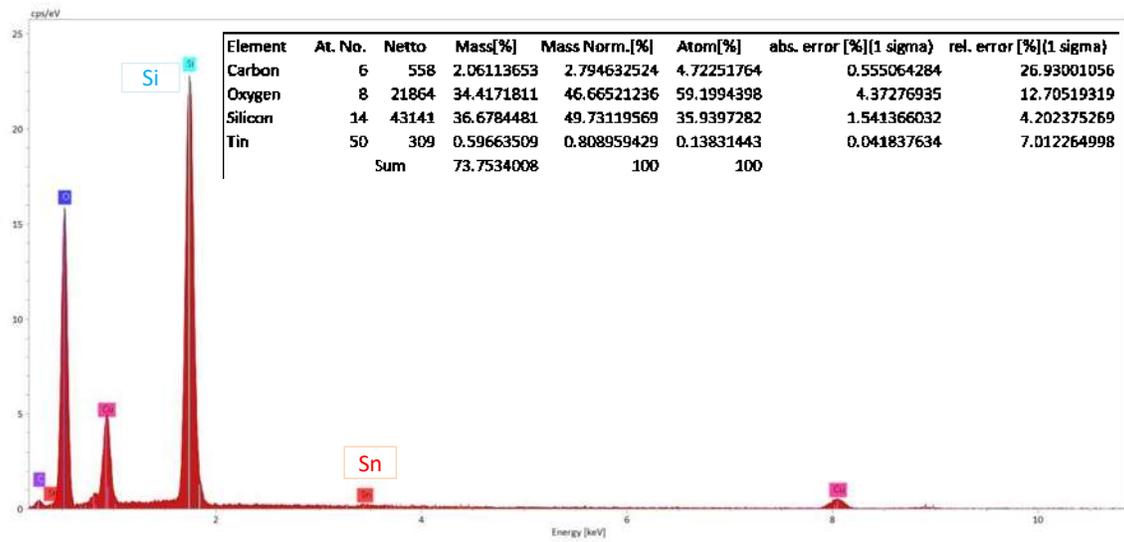
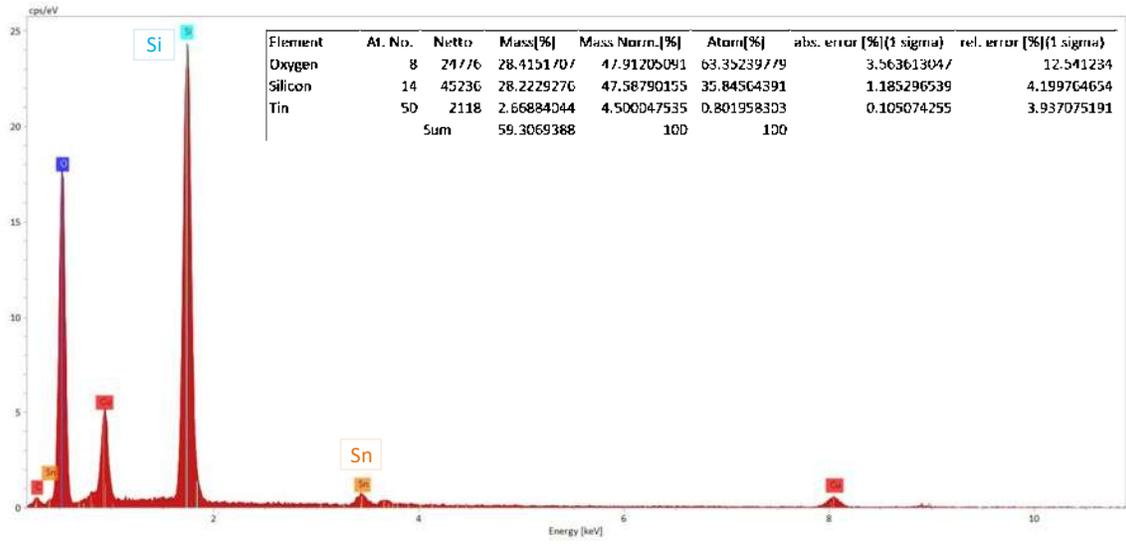


Figura 30. EDS del material Sn-KIT-6 (60).



**Figura 31.** EDS del material Sn-KIT-6 (40).