



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**CONVERSIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A
PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO
SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS
SÓLIDOS Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H**

**Tesis presentada por:
JUAN PABLO CHÁVEZ LEÓN**

**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. Denis Aidee Cabrera Munguia**

Morelia, Mich.

Febrero 2022

RESUMEN**CONVERSIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PRODUCTOS DE ALTO
VALOR AGREGADO SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS
Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H**

Juan Pablo Chávez León, febrero de 2022

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez

Co-asesora: Dra. Denis Aidee Cabrera Munguia

En el presente proyecto se desarrolló la síntesis de catalizadores ácidos porosos, Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H, denominados, estructuras organometálicas (MOFs), y su posterior evaluación en la conversión de 5-Hidroximetilfurfural (HMF) a productos de alto valor agregado. Para la síntesis de los MOFs, se propuso el método hidrotérmico, con centros metálicos de Sn⁺⁴ y ácido trimésico como ligante orgánico. La incorporación de estaño y grupos sulfónicos (-SO₃H) a la estructura de dichos catalizadores modificó sus propiedades fisicoquímicas, principalmente sus propiedades ácidas, proporcionándoles la habilidad de interactuar con grupos hidroxilos y carbonilo, siendo capaces de catalizar las reacciones de deshidratación y apertura de anillo del HMF para producir compuestos valiosos como el 5-etoximetilfurfural (EMF) o el levulinato de etilo (LE). Con el objeto de relacionar el comportamiento catalítico de los materiales con sus propiedades fisicoquímicas, se estudiaron sus propiedades estructurales (DRX, TEM), propiedades texturales (fisisorción de N₂), estabilidad térmica (TGA), propiedades morfológicas (SEM), grupos funcionales (FT-IR), naturaleza química y la esfera de coordinación de las especies de Sn presentes en los materiales (UV-vis-DRS, XPS) y determinación de acidez total (titulación). Este tipo de materiales resultaron novedosos e interesantes como catalizadores heterogéneos cuando se usaron en la conversión de HMF, ya que sus propiedades ácidas se lograron modular mediante la incorporación de heteroátomos de Sn y grupos sulfónicos. De esta forma se obtuvieron materiales capaces de catalizar la reacción de HMF con etanol logrando conversiones que alcanzan el 97 % con rendimientos significativos de EMF (47 %) y LE (13 %) a 130 °C.

Palabras clave: Catálisis ácida; estructuras organometálicas; Sn-TMA; Sn-TMA-SO₃H; 5-hidroximetilfurfural; 5-etoximetilfurfural; levulinato de etilo.

ABSTRACT**CONVERSION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL TO HIGH VALUE-ADDED PRODUCTS OVER Sn-TMA AND Sn-TMA-SO₃H SOLID ACID CATALYSTS**

Juan Pablo Chávez León, February 2022
Directed by: Dr. Horacio González Rodríguez
Co-advisor: Dr. Denis Aidee Cabrera Munguia

In this project, the synthesis of porous acid catalysts, Sn-TMA and Sn-TMA-SO₃H, called metal-organic frameworks (MOFs), and their subsequent evaluation in the conversion of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to high-value products, was developed. The hydrothermal method was proposed for the synthesis of MOFs, with Sn⁺⁴ metal centers and trimesic acid as organic ligand. The incorporation of tin and sulfonic groups (-SO₃H) to the structure of these catalysts modified their physicochemical properties, mainly their acid properties, giving them the ability to interact with hydroxyl and carbonyl groups, being able to catalyze dehydration and ring-opening reactions of HMF to produce valuable compounds such as 5-ethoxymethylfurfural (EMF) or ethyl levulinate (LE). To relate the catalytic behavior of the materials with their physicochemical properties, their structural properties (XRD, TEM), textural properties (N₂ physisorption), thermal stability (TGA), morphological properties (SEM), functional groups (FT-IR), chemical nature and the coordination sphere of the Sn species present in the materials (UV-vis-DRS, XPS) and determination of total acidity (titration). These materials were novel and interesting as heterogeneous catalysts when used in the conversion of HMF, since their acid properties were modulated by incorporating Sn heteroatoms and sulfonic groups. In this way, materials capable of catalyzing the reaction of HMF with ethanol were obtained, achieving conversions reaching 97 % with significant yields of EMF (47 %) and LE (13%) at 130 °C.

Key Words: Acid catalysis; metal-organic frameworks; Sn-TMA; Sn-TMA-SO₃H; 5-hydroxymethylfurfural; 5-ethoxymethylfurfural; ethyl levulinate.

DEDICATORIA.

Llegar hasta aquí ha sido un sueño desde mi infancia, jamás creí que mi estadía en la maestría fuera tan corta. Estar en el posgrado de ingeniería química se ha convertido en una grandiosa etapa de mi vida en la cual, y como en todas las etapas; se cae y se aprende, tal como fue mi caso. Sé que soy un estudiante que tengo mucho que aprender, y que esto es solo un paso para adentrarme a otros campos de la vida, sin embargo, estoy totalmente complacido por haber cumplido con un objetivo más, para lo cual me permito agradecer a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme una educación pública de calidad y acogerme entre sus aulas. Quiero agradecer a CONACYT por el apoyo financiero, porque sin el esto no hubiera sido posible. También, agradezco mucho a mi asesor, el Dr. Horacio González, porque desde la licenciatura lo he visto como uno de los mejores profesores con los que cuenta la facultad de ingeniería química. Por estar siempre atento a mis observaciones y recibirme como su estudiante. Realmente me siento satisfecho por la gran labor que ha hecho conmigo, ya que cuando llegué al posgrado estaba totalmente en blanco en muchos aspectos y entre apretones y regañones, él me ha ayudado a moldearme y a sacar este proyecto adelante, de verdad ¡GRACIAS! - Agradezco también inmensamente a mi co-asesora, la Dra. Denis Cabrera, quien siempre me apoyo incondicionalmente en la parte experimental, con la síntesis de los catalizadores y tuvo la mayor disposición de ayudarme a pesar de la hora de cada revisión y duda que se me presentaba. A Edgar Tututi quien me enseñó a utilizar los equipos del laboratorio. También agradezco a mi mesa de sinodales, Dr. Huirache, Dra. Alejandra y Dr. Rico, ya que, durante esta travesía de dos años, me acompañaron a concretar este proyecto con sus observaciones y sugerencias. Agradezco a mi hermano Sergio Chávez, a mi cuñada Lupita, Magdalena Villegas, Antonio León, Matilde Contreras, Mari, Tania Serrano, Lupita Pérez, Raúl Chávez, Gabriel León, David Alonzo, José Luis, Abril Montserrat, Andrea Morales y a mi mascota Rocko† (que siempre estuvo conmigo en cada desvelada).

Por último, quiero agradecer a las personas más importantes en mi vida y a quien va dirijo este gran logro. A mis padres, Verónica León y Sergio Chávez, siendo honesto, creo que jamás podría pagarles todo lo que han hecho por mí, ustedes han sido mi pilar desde que tengo memoria, siempre han estado ahí a pesar de mi malhumor y mis altibajos. Gracias a ustedes soy quien soy, me sobran palabras para agradecerles, pero sólo quiero decirles ¡MUCHAS GRACIAS! - Los quiero mucho y esto va dirigido especialmente para ustedes.

INDICE

RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
DEDICATORIA.....	iv
INDICE.....	v
INDICE DE TABLAS.....	vii
INDICE DE FIGURAS	viii
NOMENCLATURA.....	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Hipótesis.	5
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo General.....	5
1.3.2 Objetivos Particulares.....	5
1.4 Justificación.	6
1.5 Planteamiento del problema.....	6
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Antecedentes.....	7
2.2 5-Etoximetilfurfural (EMF)	10
2.3 Levulinato de etilo (LE).....	10
2.4 Conversión de HMF a EMF y LE.....	11
2.5 Mecanismos de conversión de HMF vía deshidratación y apertura de anillo.	12
2.6 Aspectos cinéticos y termodinámicos de la conversión de HMF a EMF y LE	16
2.6.1 Parámetros termodinámicos.	17
2.6.2 Parámetros cinéticos.	17
2.7 Estructuras metal-orgánicas como catalizadores (<i>MOFs</i>)	19
3. METODOLOGÍA.	23
3.1 Síntesis de catalizadores tipo <i>MOFs</i>	25
3.1.1 Sn-TMA.....	25
3.1.2 Sn-TMA-SO ₃ H.....	25
3.2 Caracterización de los catalizadores	26
3.2.1 Difracción de rayos X.....	26
3.2.2 Fisisorción de N ₂	26
3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	26
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).	26

3.2.5	Espectroscopía de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.2.6	Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	27
3.2.7	Acidez Total (Titulación)	27
3.2.8	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	27
3.2.9	Microscopía electrónica de transmitancia (TEM).	27
3.3	Estudio de la reacción química	28
3.3.1	Actividad Catalítica	28
3.3.2	Cálculo de parámetros cinéticos	28
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
4.1	Caracterización de los catalizadores	29
4.1.1	Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)	29
4.1.2	Fisisorción de N ₂ y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	35
4.1.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	38
4.1.4	Espectroscopia de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)....	41
4.1.5	Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).....	42
4.1.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	44
4.1.7	Acidez total (Titulación).....	49
4.1.8	Prueba indirecta de acidez de Brönsted (esterificación de ácido oleico). 50	
4.2	Estudio de la reacción.	51
4.2.1	Actividad catalítica.	51
4.2.2	Determinación de parámetros cinéticos.....	52
4.2.3	Discusión general	58
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
5.1	Conclusiones.....	62
5.2	Recomendaciones para trabajos a futuro	63
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	64
7.	APÉNDICES	79
7.1	APÉNDICE A. Espectros obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H.....	79
7.2	APÉNDICE B. Curvas de calibración de los reactivos involucrados en la producción de LE.....	79
7.3	APÉNDICE C. Cromatogramas de las pruebas de reacción a 130 °C, 6 h y 300 RPM....	81

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Investigaciones reportadas en la conversión de HMF a EMF y LE sobre diferentes catalizadores sólidos.	11
Tabla 2.2. Estudios cinéticos reportados en la literatura.	18
Tabla 2.3. Propiedades relevantes de los materiales MOFs.	21
Tabla 2.4. Transformaciones de la biomasa con los materiales MOFs.	22
Tabla 4.1. Parámetros cristalográficos de los materiales sintetizados.....	31
Tabla 4.2. Obtención de las distancias planares por medio de las imágenes HRTEM ..	34
Tabla 4.3. Propiedades texturales de los materiales.	36
Tabla 4.4. Porcentajes de diferentes especies de Sn de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H.....	43
Tabla 4.5. Resultados de acidez total de los materiales MOFs y comparación con algunos catalizadores mesoporosos	50
Tabla 4.6. Constantes cinéticas a diferentes temperaturas	57
Tabla 4.7. Energía de activación y factor preexponencial de los productos EMF y LE	58

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Productos de alto valor agregado a partir de HMF	2
Figura 2.1. Productos derivados de la biomasa	8
Figura 2.2. Productos importantes derivados de HMF	9
Figura 2.3. Rutas de reacción en la conversión de HMF a EMF y LE.....	12
Figura 2.4. Ruta de reacción para la síntesis de EMF y LE a partir de HMF, Parte I....	14
Figura 2.5. Ruta de reacción para la síntesis de EMF y LE a partir de HMF, Parte II...	15
Figura 2.6. Ruta de reacción global para la síntesis de EMF y LE a partir de HMF	16
Figura 2.7. Comparación de las dimensiones del poro del catalizador (puntos azules) y las dimensiones moleculares de los carbohidratos (rojo) y los productos químicos de plataforma derivados de la biomasa (verde y violeta).....	20
Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental	24
Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X para los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H	30
Figura 4.2. Micrografías TEM de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO ₃ H a 50 nm	32
Figura 4.3. Planos cristalográficos en las micrografías de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO ₃ H obtenidas en el modo HRTEM	33
Figura 4.4. Micrografías de contraste Z de los materiales (a) 50 nm Sn-TMA, (b) 200 nm Sn-TMA, (c) 50 nm Sn-TMA-SO ₃ H y (d) 200 nm Sn-TMA-SO ₃ H	35
Figura 4.5. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H.....	36
Figura 4.6. Distribución de diámetro de poro para los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H.....	37
Figura 4.7. Micrografías de los materiales (a) Sn-TMA, (b) Sn-TMA-SO ₃ H.....	38
Figura 4.8. Termogramas de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H	39
Figura 4.9. Derivada de los termogramas de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO ₃ H.....	40
Figura 4.10. Espectros FTIR de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H.....	42
Figura 4.11. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO ₃ H	43
Figura 4.12. Espectros C 1s de los materiales (a) Sn-TMA-SO ₃ H y (b) Sn-TMA	45
Figura 4.13. Espectros XPS de Sn 3d _{5/2} de los materiales (a) Sn-TMA-SO ₃ H y (b) Sn-TMA	46
Figura 4.14. Espectros XPS de Sn 3d _{3/2} de los materiales (a) Sn-TMA-SO ₃ H y (b) Sn-TMA	47
Figura 4.15. Espectro S 2p _{3/2} del material Sn-TMA-SO ₃ H	48
Figura 4.16. Espectro O 1s del material Sn-TMA-SO ₃ H	49
Figura 4.17. Esterificación de ácido oleico a 80 C y 1 h de reacción.....	51
Figura 4.18. Conversión y rendimiento para los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO ₃ H a T=130 °C, P= 2.5 bar, 300 RPM, m _{cat} =0.1g, m _{HMF} =0.2 g y V _{EtOH} =20 mL.....	52

Figura 4.19. Comportamiento cinético de la conversión de HMF a EMF y LE a diferentes temperaturas (a) T=90 °C, (b) T=110 °C y (c) T=130 °C	55
Figura 4.20. Modelo cinético de HMF	55
Figura 4.21. Ruta de reacción competitiva entre los productos EMF y LE	56
Figura 7.1. Espectros EDS del material Sn-TMA junto su tabla de composición	79
Figura 7.2. Espectros EDS del material Sn-TMA-SO ₃ H junto su tabla de composición	79
Figura 7.3. Curva de calibración de HMF obtenida por CG	80
Figura 7.4. Curva de calibración de LE obtenida por CG	80
Figura 7.5. Curva de calibración de EMF obtenida por CG.....	81
Figura 7.6. Cromatograma de los productos obtenidos con el catalizador Sn-TMA a 130 °C y 6 h de reacción.....	81
Figura 7.7. Cromatograma de los productos obtenidos con el catalizador Sn-TMA-SO ₃ H a 130 °C y 6 h de reacción.....	82

NOMENCLATURA

MOF	Estructuras organometálicas (<i>Metal-Organic Frameworks</i>)
HMF	5-Hidroximetilfurfural
EMF	5-Etoximetilfurfural y/o Etoximetilfurfural
LE	Levulinato de etilo
-PrSO ₃ H	Grupos Sulfónicos
Sn ⁺⁴	Ión de Sn tetravalente
DRX	Difracción de Rayos X
SAXRD	Difracción de Rayos X de ángulo bajo (<i>Small-angle X-ray diffraction</i>)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
N ₂	Nitrógeno gas
TGA	Análisis Termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
UV-Vis-DRS	Espectroscopia Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (<i>UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
Sn-TMA	MOF compuesto por estaño (ión metálico) y ácido trimésico (ligante orgánico)
Sn-TMA-SO ₃ H	MOF compuesto por estaño (ión metálico) y ácido trimésico (ligante orgánico) funcionalizado con grupos orgánicos.
DMF	Dimetilfurano
FDA	ácido 2,5-furandicarboxílico
DFF	2,5-diformilfurano
ZnPO-MOF	MOF de <i>Zinc Polonide</i>
CuBTC-MOF	MOF de Cobre benceno-1,3,5-tricarboxilato
Nb	Elemento químico Niobio
Fe	Elemento químico Hierro
Al	Elemento químico Aluminio
Ti	Elemento químico Titanio
C ₇ H ₁₂ O ₃	Formula química del levulinato de etilo
C ₆	Azúcares de seis carbonos
CO ₂	Dióxido de carbono
MOF [Cu-BTC][HPM]	MOF de ácido fosfomolíbico
C-SO ₃ H	Material carbonoso con grupos sulfónicos
MZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
H ₂	Hidrógeno
H ⁺	Catión de Hidrógeno
5-EMF	5-Etoximetilfurfural
AlCl ₃ *6H ₂ O	Cloruro de Aluminio hexahidratado
ΔH	Cambio de entalpía
ΔH‡	Cambio de entalpía de activación

ΔG	Cambio de la energía libre de Gibbs
$\Delta G^\ddagger$	Cambio de la energía libre de Gibbs de activación
ΔS	Cambio de entropía
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
AL	Ácido Levulínico
CEL	Celulosa
HCl	Ácido Clorhídrico
H_2O	Agua
Ti^{+4}	Iones de titanio tetravalentes
Zr^{+4}	Iones de zirconio tetravalentes
Hf^{+4}	Iones de hafnio tetravalentes
$-(CH_2)_3SO_3H$	Grupos Sulfónicos
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Cloruro estañoso dihidratado
TMA	Ácido trimésico
3-	
$MPTMSH_2O_2$	3-Mercaptopropil trimetoxisilano
P123	Pluronic 123
TEOS	Tetraetilortosilicato
EtOH	Etanol
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
FID	Detector de Flama Ionizante
kV	Kilovoltio
eV	Electronvoltio

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades.

Con el agotamiento gradual de los combustibles fósiles y la creciente demanda de energía, es urgente desarrollar recursos energéticos renovables y sostenibles para satisfacer la necesidad actual de productos químicos de alto valor, materiales químicos y combustibles. La biomasa representa uno de los recursos renovables con abundantes reservas y distribución generalizada, que ha atraído una atención significativa (Guo, et al., 2019).

La biomasa se define como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y animal), de silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biológica degradable de los residuos industriales y municipales (de Lucas Herguedas, et al., 2012). La biomasa es un recurso versátil que ha tomado el control en los últimos años, gracias a su gran abundancia. Además, se puede considerar como renovable puesto que puede ser reemplazado en un período de tiempo muy corto y es esencialmente una fuente inagotable gracias a su alta producción (Menegazzo, et al., 2018).

Un producto importante que se obtiene de la conversión de la biomasa es el HMF, el cual es una molécula de furano heterocíclico sustituido en las posiciones 2 y 5 con grupos funcionales hidroxilo y aldehído, respectivamente. (Wang, et al., 2014). El HMF se considera un intermediario importante debido a su reactividad química, a la disponibilidad potencial de materias primas a partir de las cuales se puede obtener (glucosa, sacarosa, celulosa e inulina) y a su estructura química única (Rosatella, et al., 2011). En la literatura se han reportado algunos estudios sobre la conversión de HMF hacia diversos productos (**Figura 1.1**). El HMF es un intermediario reactivo muy útil para la producción de biocombustibles (dimetilfurano, DMF), aditivos de combustibles (levulinato de etilo y EMF) y otras moléculas de alto valor agregado, como el ácido levulínico, ácido 2,5-furandicarboxílico (FDA), 2,5-diformilfurano (DFF), dihidroximetilfurano y ácido 5-hidroxi-4-ceto-2-pentenoico (Rosatella, et al., 2011).

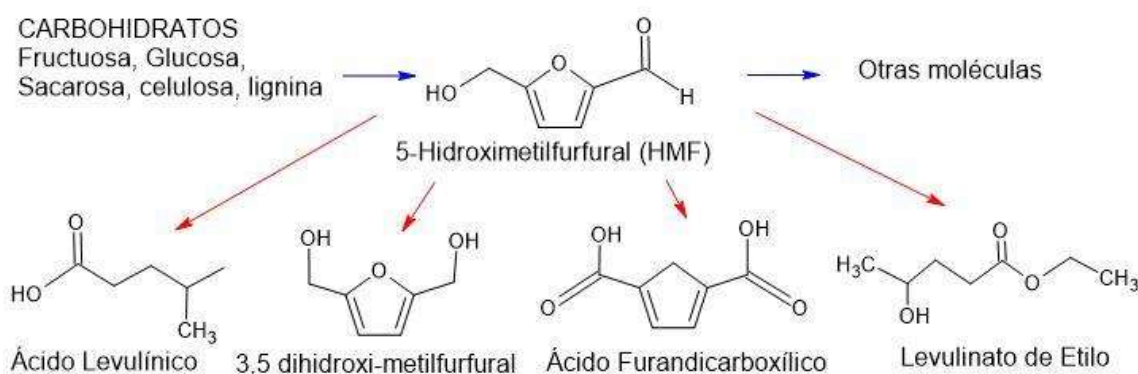


Figura 1.1. Productos de alto valor agregado a partir de HMF

Como se observa en la **Figura 1.1**, dos productos muy valiosos que se pueden obtener al hacer reaccionar etanol con HMF son levulinato de etilo y 5-etoximetilfurfural, los cuales se obtienen de la reacción de eterificación, seguido de reacciones de deshidratación y apertura de anillo, respectivamente, sobre catalizadores ácidos. La aplicación más prometedora de estos productos es como aditivos de combustibles (Peixoto, et al., 2021). Cuando el levulinato de etilo se agrega a los combustibles, proporciona una mayor eficiencia del motor y una vida útil más larga, y reduce las emisiones de monóxido de carbono y NO_x , gracias, en parte, a su alto contenido de oxígeno del 33% (Leal, et al., 2017). El uso de EMF también disminuye la emisión de contaminantes tales como hollín, SO_x y NO_x . Dado que el EMF se usa como aromatizante y saborizante en vinos y cervezas, las preocupaciones sobre su toxicidad son menores en comparación con otros aditivos del diésel (Lanzafame, et al., 2011) (Wanga & Chen, 2016).

Para la síntesis de compuestos de alto valor agregado a partir del HMF, los catalizadores juegan un papel muy importante. Tradicionalmente para llevar a cabo estos procesos se solía emplear la catálisis homogénea, sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos presenta grandes desventajas, tales como: corrosión en los equipos, separación difícil de los productos de reacción, contaminación del catalizador y por ende pérdidas de efectividad. Lo que conlleva a más gastos, ocasionando que los procesos no sean redituables. A través de los años, la comunidad científica ha optado por enfocarse en la catálisis heterogénea, debido a que los catalizadores sólidos presentan ventajas potenciales como, disminución de la corrosión en los equipos de reacción, separación fácil de la mezcla de reacción, menor contaminación en las corrientes de desecho y reusabilidad del catalizador (Harmer & Sun, 2001).

No obstante, actualmente existen muy pocas investigaciones enfocadas a la conversión de HMF hacia 5-etoximetilfurfural y levulinato de etilo sobre catalizadores ácidos (P. A. & Darbha, 2020). Algunas investigaciones han utilizado catalizadores típicos como resinas, zeolitas (P. A. & Darbha, 2020), materiales de sílice funcionalizados, óxidos metálicos, fosfatos, catalizadores carbonosos, materiales mesoporosos y estructuras organometálicas (Portillo, et al., 2019). Entre estos catalizadores, las estructuras organometálicas, MOFs, destacan por su versatilidad y lo novedoso de sus aplicaciones.

Recientemente, se han desarrollado una nueva clase de materiales cristalinos porosos y ordenados denominados estructuras organometálicas (MOFs) los cuales han resultado muy prometedores para su aplicación como catalizadores (Chen, et al., 2014). En general, los materiales de tipo MOF tienen sus ventajas particulares, tales como: i) estructuras cristalinas bien definidas; ii) tamaños de poros ajustables acorde a su aplicación; iii) estabilidad térmica; iv) entorno químicamente estable que se forma al ensamblar las unidades inorgánicas (centros metálicos) con las orgánicas (ligante orgánico) a través de enlaces covalentes coordinados y v) propiedades ácidas relevantes (Li D., et al., 2019) (Cong, et al., 2021). Además, muchos MOFs exhiben características bifuncionales por la presencia de sitios ácidos tanto de tipo Brönsted como de Lewis, para albergar diferentes tipos de reacciones en su superficie, que son estrategias claves para producir catalizadores aplicables a reacciones de la biomasa. La mayoría de los MOFs examinados para la conversión de azúcar exhiben sitios ácidos de Lewis que se originan en los sitios coordinados insaturados/abiertos (Aljammal, et al., 2019). Comúnmente, los MOFs tienen diferentes tamaños de poros y geometrías, pueden ser desde microporosos (ZnPO-MOF) hasta mesoporosos (Sn-TMA MOF). Esta característica puede hacer que los MOF sean más selectivos con respecto a otros materiales porosos, como las zeolitas, que solo tienen de un 30-40% de su volumen total accesible para tales moléculas reactivas voluminosas (Aljammal, et al., 2019). Entre los datos reportados para áreas específicas grandes de los MOFs se encuentra la del CuBTC que está en el orden de 1,698 m²/g (Peterson, et al., 2013).

Por lo tanto, en este proyecto de tesis, se analiza la factibilidad de obtener compuestos químicos de alto valor agregado como lo es el levulinato de etilo y el 5-etoximetilfurfural a partir del HMF, utilizando catalizadores sólidos ácidos novedosos, como lo son las estructuras organometálicas (MOFs), Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H.

Adicionalmente se analizan las propiedades fisicoquímicas de estos materiales y se relacionan con sus propiedades catalíticas (conversión de HMF y rendimientos de LE y EMF).

1.2 Hipótesis.

Mediante el uso de catalizadores heterogéneos ácidos como las estructuras organometálicas (MOFs), Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H permitirían obtener una alta actividad catalítica en la conversión de HMF con etanol y altos rendimientos de productos valiosos como LE y EMF.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Analizar el efecto de las propiedades fisicoquímicas, de los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H sobre la actividad catalítica y rendimiento en la conversión de HMF hacia productos de alto valor agregado.

1.3.2 Objetivos Particulares

- Establecer una ruta de síntesis para sintetizar las estructuras organometálicas Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H.
- Analizar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H: tales como cristalinas, texturales, estabilidad térmica, ácidas, morfológicas, estructura de las fases presentes y estado del Sn.
- Relacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H, con sus propiedades catalíticas (conversión de HMF y rendimiento de productos valiosos como LE y EMF) en la reacción de HMF con etanol.

1.4 Justificación.

En los años recientes, la biomasa se ha convertido en el candidato número uno, como fuente alternativa de energía para producir nuevas materias primas sustentables y eficientes, que puedan ser convertidos a través de la biorrefinería y la valoración catalítica a combustibles líquidos, químicos de valor agregado y materiales basados en la biomasa. Por razones económicas y ambientales, la catálisis heterogénea juega un papel cada vez más imperativo en la fabricación de productos químicos debido a la fácil separación del catalizador y la reducción en los desechos.

Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores con las características necesarias para facilitar su conversión, aumentar el rendimiento y selectividad a productos deseados se ha convertido en el centro de análisis e investigación dentro de los laboratorios especializados. Debido a lo anterior, este proyecto de investigación se propone desarrollar una estrategia para la síntesis de materiales sólidos ácidos novedosos como lo son las estructuras organometálicas tipo MOF (Sn-TMA) con centros metálicos de Sn^{+4} y ácido trimésico como ligante orgánico. A la estructura Sn-TMA- SO_3H se le incorpora el metal tetravalente Sn^{+4} y grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) para modificar su acidez (sitios ácidos de Lewis y Brönsted, respectivamente), de tal forma que se pueda utilizar como catalizador en la conversión de HMF a productos de alto valor agregado. Con este trabajo, se contribuye al desarrollo científico mediante el diseño de un procedimiento de síntesis hidrotérmico de los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA- SO_3H y su desempeño catalítico en la conversión de HMF hacia productos de mayor valor agregado.

1.5 Planteamiento del problema

Los problemas de contaminación ambiental y el inminente agotamiento de las fuentes fósiles han llevado a la comunidad científica a la búsqueda de alternativas para la producción de químicos de valor agregado. Bajo este contexto, en este proyecto se propone llevar a cabo la síntesis de catalizadores ácidos heterogéneos, del tipo estructuras organometálicas (Sn-TMA y Sn-TMA- SO_3H) que presenten tanto sitios ácidos de Lewis como de Brönsted y cuyas propiedades fisicoquímicas y catalíticas sean apropiadas para la conversión de HMF hacia productos de alto valor agregado.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Antecedentes

Con el agotamiento inevitable de las fuentes fósiles no renovables y el incremento en la demanda de energía, la humanidad tiene la necesidad de desarrollar y utilizar nuevas fuentes alternas y renovables de energía para cumplir con el Acuerdo Climático de París y frenar el aumento de la temperatura global $< 2^{\circ}\text{C}$. De las energías renovables que se encuentran en desarrollo, por ejemplo, la energía solar, geotérmica, eólica y la energía que proviene de la biomasa, la que más sobresale es ésta última, ya que es un material orgánico renovable no fósil de origen natural que contiene energía química intrínseca con potencial para compensar las emisiones de combustibles fósiles y se halla en grandes cantidades dentro de la sociedad actual. Además, se ha visto como el sustituto más viable para dejar de depender de las fuentes de energía fósiles como el petróleo y el carbón para la producción de productos químicos de valor agregado y combustibles líquidos (Xiang, et al., 2021) (Liu, et al., 2021) (Antar, et al., 2021).

La energía de la biomasa es rica, renovable y sostenible y sus principales fuentes son leña, desechos de madera, paja agrícola, estiércol de ganado, desechos de cultivos de azúcar y desechos municipales de aguas residuales. Además, actúa como la única fuente de carbono orgánico en la tierra que contiene principalmente especies de carbono, hidrógeno y oxígeno (Liu, et al., 2021). Los componentes principales de la biomasa lignocelulósica, es decir, lignina, celulosa y hemicelulosa, y los compuestos que derivan de ésta para ser utilizados como químicos de plataforma poseen muchos grupos funcionales deseados, por ejemplo, anillos furánicos y fenólicos, que proporcionan un excelente punto de partida para producir diferentes productos (**Figura 2.1**) (Gilkey & Xu, 2016).

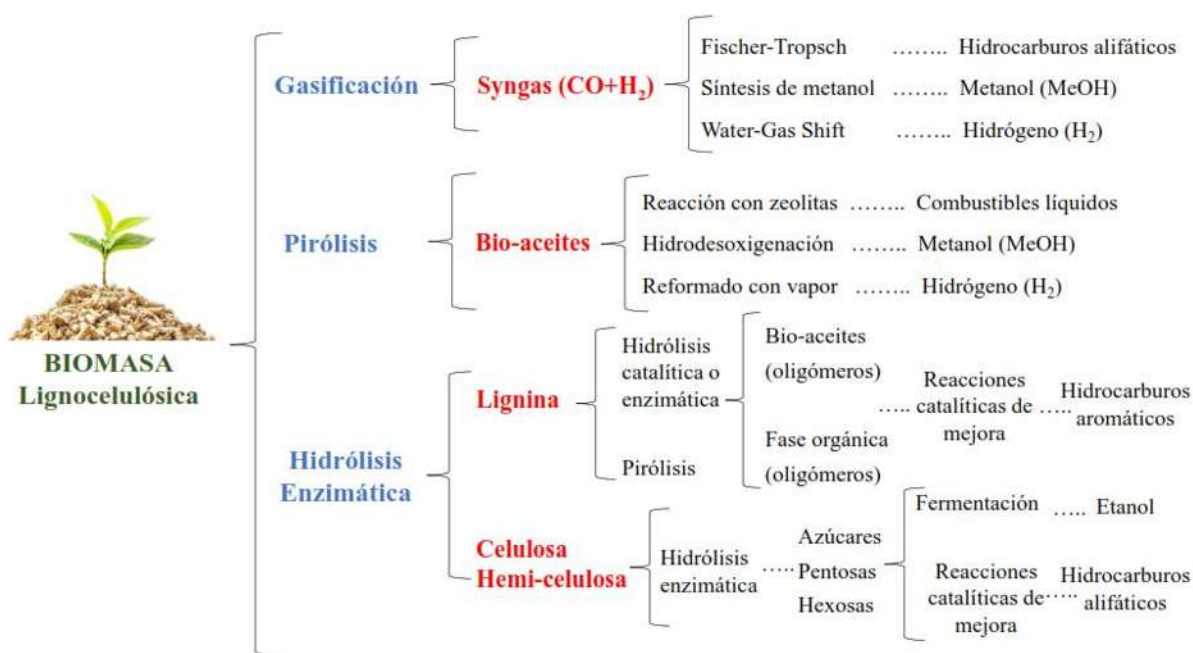


Figura 2.1. Productos derivados de la biomasa

La biomasa lignocelulósica derivada de la celulosa se puede convertir en químicos de plataforma tales como HMF, ácido levulínico y ésteres de levulinato. Estos productos, a su vez, se usan como materias primas para generar combustibles líquidos y químicos de alto valor agregado por medio de reacciones catalíticas heterogéneas tales como oxidación, hidrogenación y deshidratación (Shivhare, et al., 2020). Un producto muy importante derivado de la biomasa que se obtiene de los azúcares de seis carbonos (C₆) por medio de reacciones de deshidratación es el 5-Hidroximetilfurfural (HMF).

El HMF es un tipo de líquido o polvo de color amarillo oscuro con aroma a flores de manzanilla y que tiene las características de licuefacción y absorber la humedad fácilmente, y como tal, debe conservarse y protegerse de la luz (Wang, et al., 2014) (Zheng, et al., 2016). Debido a su estructura química única, se ha visto como una de las principales moléculas de plataforma que funciona como punto de partida para la síntesis de productos químicos de alto valor agregado (**Figura 2.2**) y esto se debe en gran medida a tres factores muy importantes: Primero, es una molécula α, ω bifuncional con sustituyentes en las posiciones 3 y 5, lo cual da pauta para la síntesis de polímeros. En segundo lugar, el HMF es un compuesto aromático relativamente insaturado y puede convertirse en moléculas de combustible mediante el proceso de hidrogenación. Finalmente, la estructura heterocíclica de los furanos se puede encontrar en una variedad

de moléculas biológicamente activas con aplicaciones farmacéuticas (Wang, et al., 2014) (Allen, et al., 2020) (Zheng, et al., 2016) (Teong, et al., 2014).

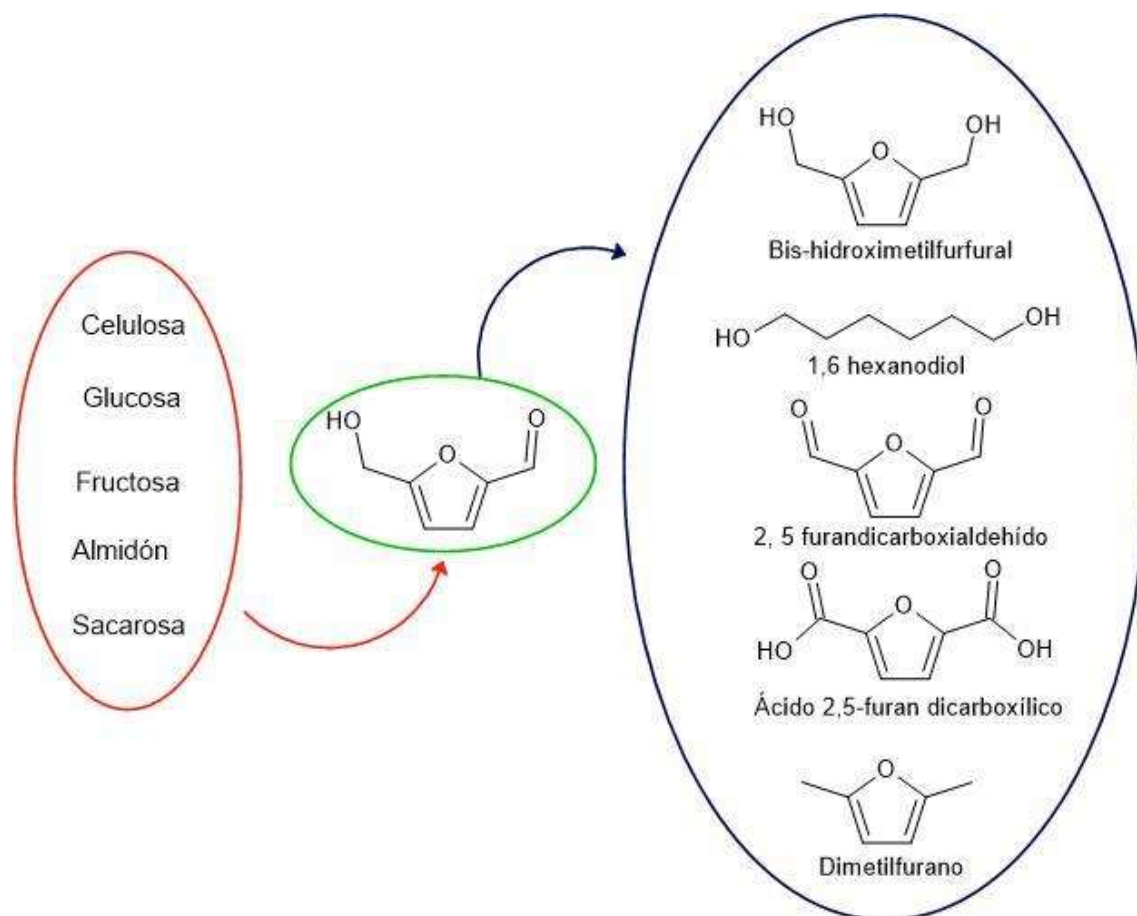


Figura 2.2. Productos importantes derivados de HMF

Dos productos muy importantes que se pueden obtener del HMF por medio de las reacciones de deshidratación y apertura de anillo, respectivamente, son el 5-etoximetilfurfural (EMF) y levulinato de etilo (LE). Ambos productos siempre van de la mano. La deshidratación es un proceso muy típico de los productos derivados de la biomasa, ya que estos últimos cuentan con una gran cantidad de moléculas de oxígeno y, por ende, es necesaria su eliminación y la forma para llevar esto a cabo, es por medio de la eliminación de moléculas de agua, el cual requiere principalmente de sitios ácidos de Lewis (Lanzafame, et al., 2011) (Serrano-Ruiz, et al., 2010). Por otro lado, la reacción de apertura de anillo es catalizada principalmente por sitios ácidos de Brønsted utilizando como solvente etanol (Liu, et al., 2021).

2.2 5-Etoximetilfurfural (EMF)

El 5-Etoximetilfurfural y/o 5-(etoximetil) furan-2-carbaldehído es un líquido transparente cuya fórmula química es $C_8H_{10}O_3$, que comúnmente se utilizaba como saborizante del tabaco en la década de los 60s. Sin embargo, recientemente, se ha reportado como un excelente aditivo de diésel con propiedades prometedoras, en consecuencia, ha sido el foco de atención de diferentes investigaciones en los últimos años. De las propiedades tan interesantes por las cuales destaca, se encuentran: su punto de ebullición alto (508 K) comparable al diésel; posee una densidad energética alta de 8.7 kWh/L y es solamente un 3% menos que la gasolina normal (8.8 kWh/L) y comparable con el combustible diésel (9.7 kWh/L); se considera de baja toxicidad ya que se ha implementado en la industria como aromatizante en bebidas y tabaco y tiene un número de cetano alto, que es un factor muy importante para el rendimiento de la combustión y las emisiones de contaminantes (Chen, et al., 2020) (Alipour, Omidvarborna, & Kim, 2017) (Lanzafame, et al., 2019) (Xiang, et al., 2021).

2.3 Levulinato de etilo (LE)

El levulinato de etilo (LE) y/o ácido 4-oxopentanoico es un líquido amarillo con fórmula química $C_7H_{12}O_3$ que tiene un futuro prometedor debido a sus amplias aplicaciones en las industrias químicas, incluidos aromatizantes, sabores, fragancias y como aditivo de combustibles. En parte se debe a sus propiedades fisicoquímicas comparables con la del biodiésel y algunos productos químicos como el succinato de dietilo y el 1-octanol. Es por ello que LE se puede utilizar como biocombustible miscible con diésel (<5% en peso), en motores de diésel convencionales para mejorar el rendimiento del motor y producir emisiones más ecológicas comparados con otros productos oxigenados para aplicaciones de aditivos de combustibles (Zainol, et al., 2020) (Ahmad, et al., 2016).

Aparte de las aplicaciones ya mencionadas, LE presenta excelentes propiedades de absorción de CO_2 , por esta razón, demuestra su potencial como solvente adecuado para el proceso de secuestro ("*sequestration process*") y de modo que, sirve como materia prima para producir compuestos tales como gamma-valerolactona (Ahmad, et al., 2016).

2.4 Conversión de HMF a EMF y LE

Existen algunas investigaciones reportadas en la literatura sobre la conversión de HMF a 5-etoximetilfurfural y levulinato de etilo, cuyos resultados se reportan en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1. Investigaciones reportadas en la conversión de HMF a EMF y LE sobre diferentes catalizadores sólidos.

PRODUCCIÓN DE LE y EMF A PARTIR DE HMF Y EtOH	
Catalizador empleado	Detalles de la reacción
MOF [Cu-BTC][HPM] (Wanga & Chen, 2016)	$n_{\text{HMF}}=0.5$ mmol; $V_{\text{EtOH}}= 4$ mL; $m_{\text{cat}}= 40$ mg; a $T=100$ °C, $t= 12$ h cuya conversión fue de 100% y los rendimientos de EMF y LE fueron de 55 y 11 %, respectivamente.
C-SO ₃ H (Wang & Chen, 2018)	$n_{\text{HMF}}=0.5$ mmol; $V_{\text{EtOH}}= 4$ mL; $m_{\text{cat}}= 40$ mg; a $T=100$ °C, $t= 6$ h cuya conversión fue de 100% y los rendimientos de EMF y LE fueron de 71 y 22 %, respectivamente.
Zeolita MZSM-5 (P. A. & Darbha, 2020)	$m_{\text{HMF}}=0.674$ mmol; $V_{\text{EtOH}}= 5.07$ mL; $m_{\text{cat}}= 100$ mg; a $T=140$ °C, $t= 12$ h cuya conversión fue de 65.6 % y las selectividades de EMF y LE fueron de 49.8 y 50.2 %, respectivamente.

En los estudios reportados (**Tabla 2.1**) se muestra claramente que, en la mayoría de los rendimientos de los productos, el EMF es siempre el producto dominante en comparación con su contraparte LE, y esto posiblemente se deba al mecanismo de reacción que sigue cada molécula para su obtención. Cabe destacar que en la literatura no existe un estudio reportado usando catalizadores similares a los del presente proyecto de tesis (Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H).

2.5 Mecanismos de conversión de HMF vía deshidratación y apertura de anillo.

La producción de EMF y LE requiere tanto de reacciones de deshidratación como de apertura de anillo. Actualmente, se han reportado tres diferentes rutas de reacción donde se parte de 5-hidroximetilfural como reactivo principal que reacciona con etanol en medios ácidos (**Figura 2.3**).

La ruta I, ilustra la secuencia iniciada por el HMF para dar paso a la formación del dietilacetal de 5-hidroximetilfurfural y su posterior conversión a levulinato de etilo. La ruta II por su parte comienza con la apertura de anillo del HMF para formar ácido levulínico y su posterior esterificación con etanol para producir LE, y, por último, la ruta III, que inicia con la eterificación del HMF para formar EMF, para proceder con la apertura de anillo y formar el levulinato de etilo (**Figura 2.3**) (Flannelly, et al., 2015).

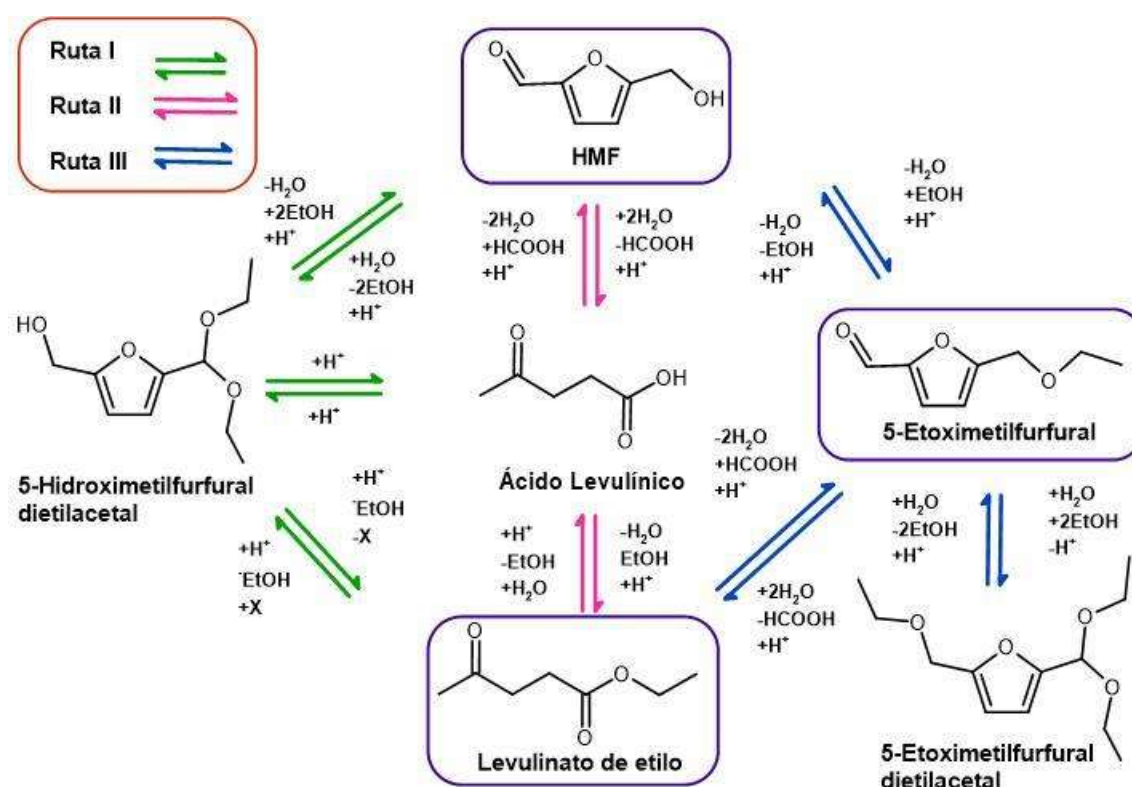


Figura 2.3. Rutas de reacción en la conversión de HMF a EMF y LE

Hasta la fecha, no se han delineado las contribuciones relativas de cada ruta, sin embargo, la dirección que tome cada reactivo se debe en gran medida de las condiciones de operación, la selección del solvente, la presencia y el tipo de catalizador y la presencia de impurezas residuales en las alimentaciones de HMF y etanol (Flannelly, et al., 2015).

Las posibles rutas que se plantean en esta investigación son la ruta I para el LE junto con la ruta III para el EMF, ya que se tomaron en consideración por la caracterización de los productos y la cinética de reacciones paralelas. Como primer paso, el grupo carbonilo del HMF se adsorbe en un sitio ácido de Brönsted del catalizador ácido, es decir, se protona (1), provocando que se forme una cetona protonada que resulta ser una molécula conjugada entre los átomos de carbono y oxígeno (2), esto da pauta para que sea atacado por una molécula de alcohol que dirige la adición nucleofílica para producir el hemiacetal protonado (3). Nuevamente, otra molécula de alcohol actúa como base para desprotonar el hemiacetal protonado y formar el hemiacetal (4) (**Figura 2.4**) (Wade, 2012) (Balakrishnan, Sacia, & Bell, 2012) (Kumari, et al., 2018).

Ahora, el grupo hidroxilo del hemiacetal es protonado por la presencia de otro sitio ácido de Brönsted, formando así una molécula de agua en esa posición (5), que al ser estable, se libera de la estructura y nos forma un carbocatión estabilizado por resonancia (6). Este último carbocatión es atacado por el alcohol (7), para después ser desprotonado y formando así el diacetal de 5-hidroximetilfurfural (8) (**Figura 2.4**) (Wade, 2012) (Balakrishnan, Sacia, & Bell, 2012) (Kumari, et al., 2018).

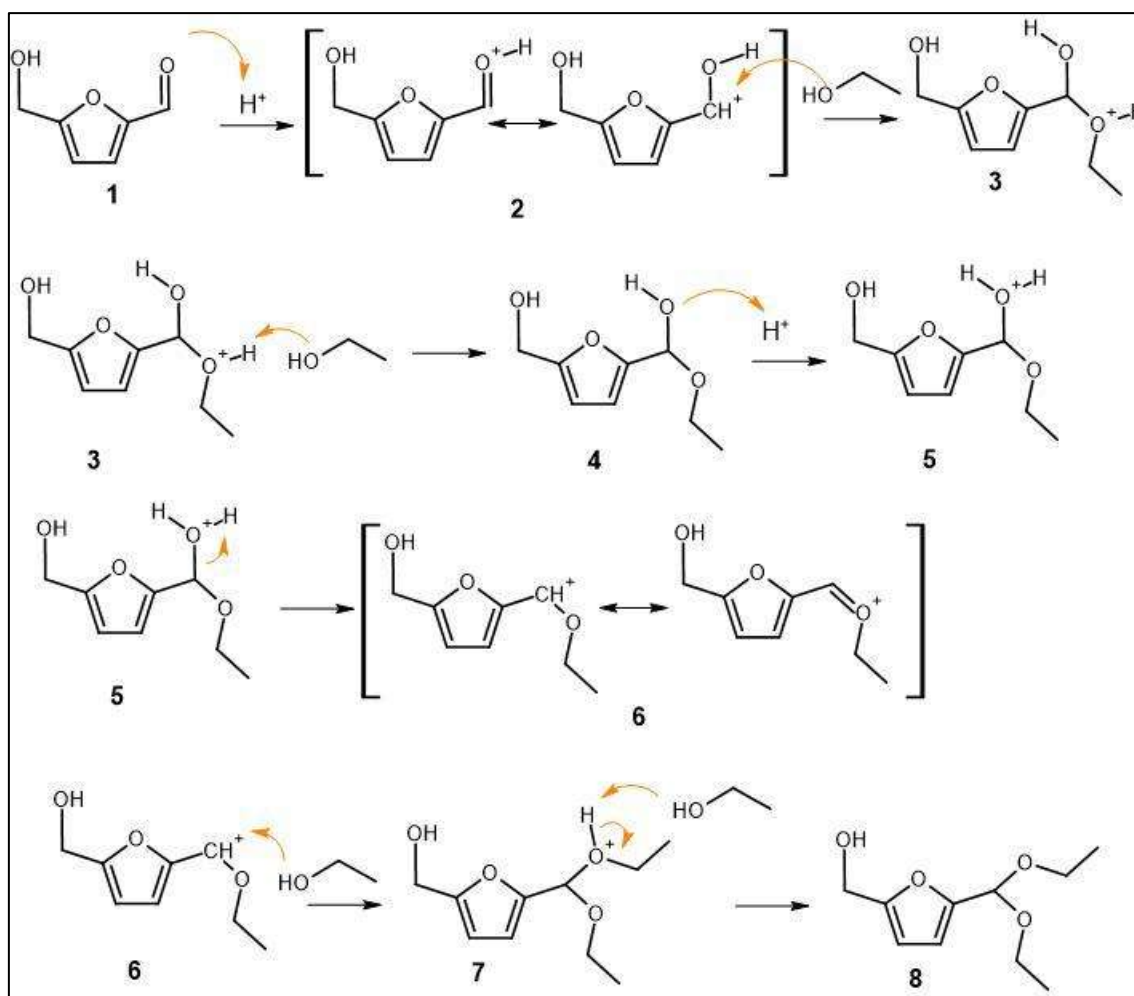


Figura 2.4. Ruta de reacción para la síntesis de EMF y LE a partir de HMF, Parte I

Por su parte, el grupo hidroxilo del HMF se adsorbe en un sitio ácido de Brönsted del catalizador, es decir, se protona (9), ocasionando que se forme una molécula de agua donde se encontraba el grupo hidroxilo (10), el cual es un buen grupo saliente (11) y, por ende, se ioniza para formar un carbocatión (12), después ocurre la desprotonación para generar el alqueno (13), por último, la olefina generada reacciona con el alcohol primario (etanol) (14) y así se forma el diacetal de 5-etoximetilfurfural (15) (Figura 2.5).

En este punto las rutas comienzan a tomar diferentes rumbos, la primera de ellas es la eliminación de las dos moléculas de alcohol para regresar al correspondiente grupo carbonilo del HMF, es decir, se desprotege, y nos forma el EMF (16). Por otro lado, en la segunda ruta el diacetal producido pierde el formiato de etilo (17a), seguido de la adición de etanol en las posiciones 1 y 4 del anillo de furano para producir 2-etoxi-5-metilen-2,5-dihidrofurano (17b), que se lleva a cabo bajo la presencia de sitios ácidos de Lewis. Durante esta adición en las posiciones 1 y 4, el producto libera una molécula de etanol.

Posteriormente se produce la apertura del anillo con una molécula de agua (**17c**), seguida de la isomerización que conduce a la formación de levulinato de etilo (**17**) (**Figura 2.5**).

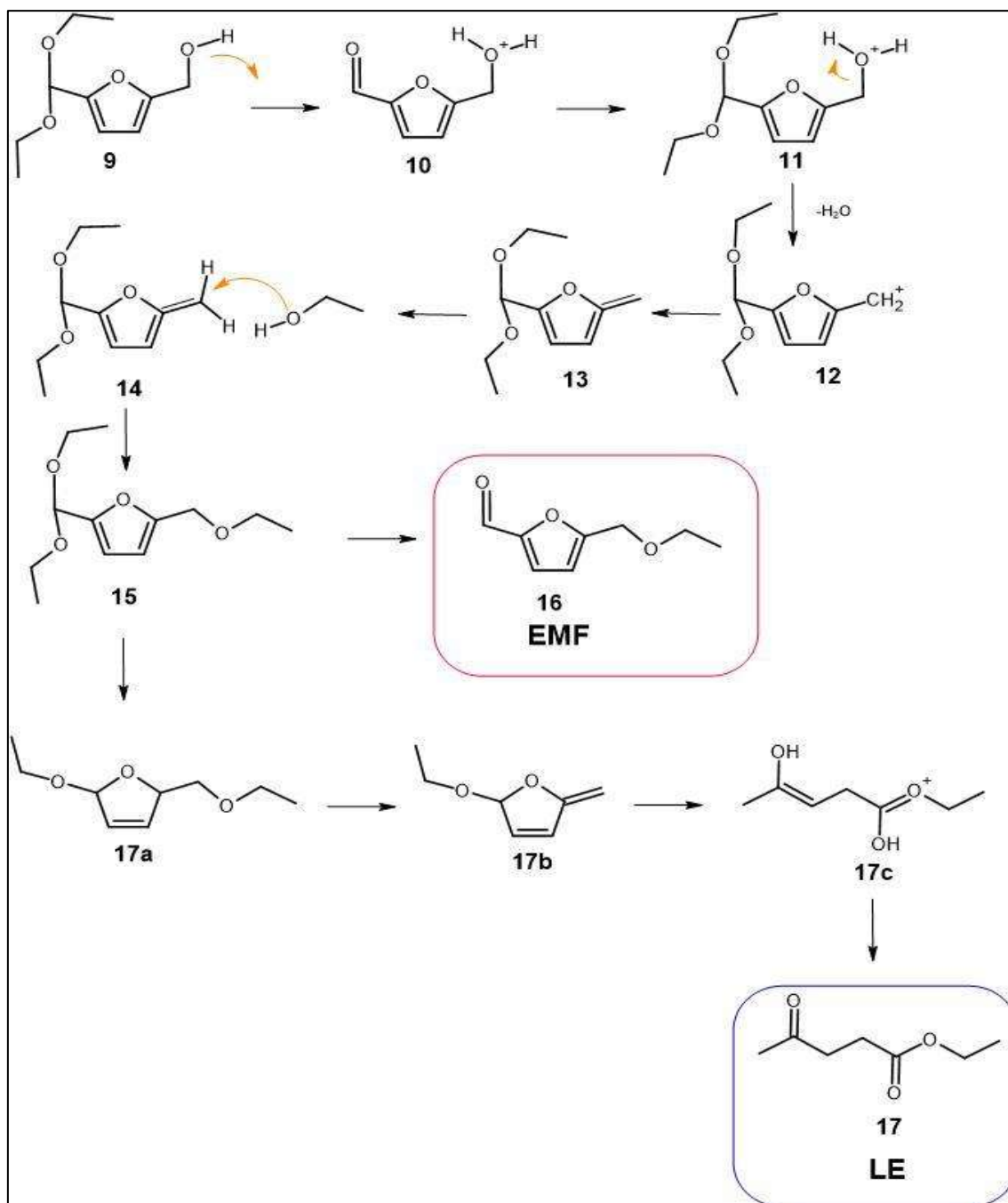


Figura 2.5. Ruta de reacción para la síntesis de EMF y LE a partir de HMF, Parte II

En resumen, el vistazo general del mecanismo global, se ilustra en la **Figura 2.6** (Xiang, et al., 2021) (Chen, et al., 2019) (Roylance & Choi, 2016) (Nikbin, Caratzoulas, & Vlachos, 2013) (Balakrishnan, et al., 2012) (Wade, 2012):

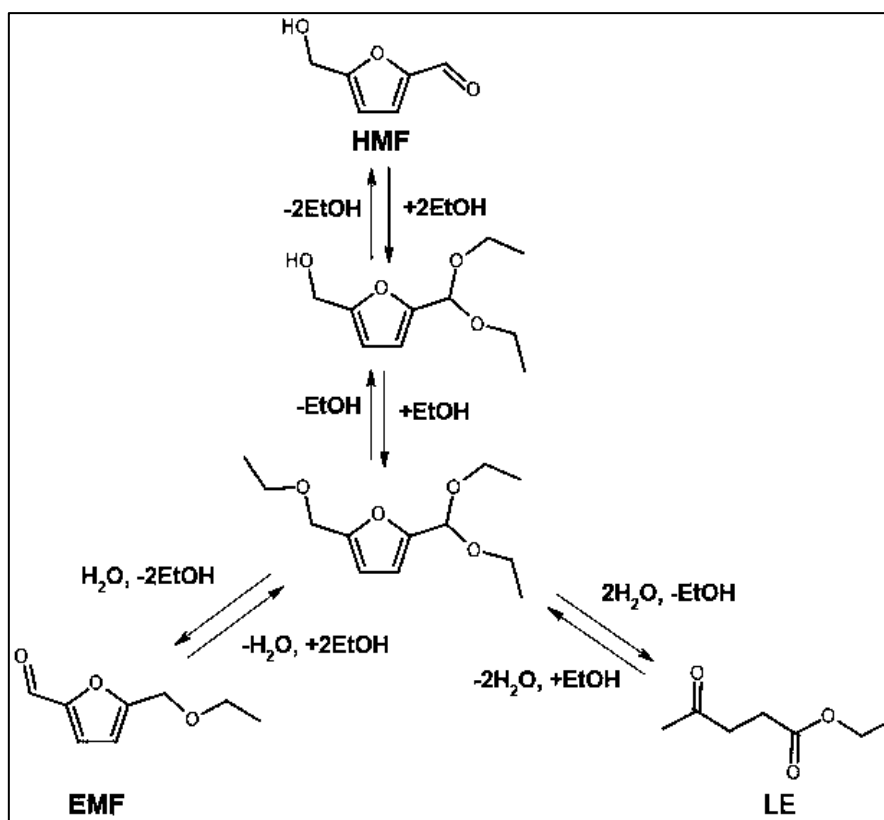


Figura 2.6. Ruta de reacción global para la síntesis de EMF y LE a partir de HMF

2.6 Aspectos cinéticos y termodinámicos de la conversión de HMF a EMF y LE

Actualmente, existen muy pocas investigaciones en la determinación de aspectos cinéticos y termodinámicos en la conversión de HMF hacia EMF y LE. Es por ello que la información en este campo se encuentra muy limitada, sin embargo, partiendo de otros reactivos sí existen reportes y son los ejemplos que se ilustra a continuación.

2.6.1 Parámetros termodinámicos.

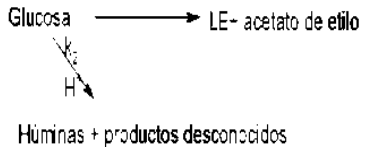
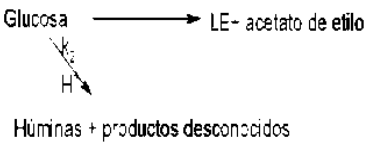
En un estudio reciente, donde se lleva a cabo la esterificación directa de ácido levulínico a LE sobre el catalizador $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron los siguientes parámetros termodinámicos (Pastore & D'Ambrosio, 2021): $\Delta H = 10.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ y $\Delta S = 40.18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$.

Por su parte, He y colaboradores, convirtieron glucosa a EMF y LE sobre el catalizador Zr-Sn-Fe-Al-O-S. Dando como resultado los siguientes datos: $\Delta H^\ddagger = 56.71$ y 48.49 kJ/mol ; y $\Delta G^\ddagger = 89.23$ y 89.63 kJ/mol para EMF y LE, respectivamente (He, et al., 2022).

2.6.2 Parámetros cinéticos.

En los estudios cinéticos recientes de la literatura se encuentran diferentes modelos, partiendo de diferentes materias primas y catalizadores totalmente diferentes (**Tabla 2.2**). La mayoría de los estudios cinéticos reportados a profundidad se llevaron a cabo bajo catalizadores homogéneos, por ejemplo, H_2SO_4 , mientras que pocos estudios con catalizadores heterogéneos se han desarrollado y he ahí la gran importancia de esta investigación.

Tabla 2.2. Estudios cinéticos reportados en la literatura.

Materia prima y catalizador	Modelo cinético	Temperaturas de reacción (°C)	E ₁ (kJ/mol)	E ₂ (kJ/mol)	Ref.
HMF Cat = PY – PW-1	$HMF \rightarrow EMF + LE$	80 - 140	70.0	77.2	(Wang, et al., 2017)
Glucosa Cat = Zr-Sn-Fe-Al-O-S	$Glucosa \rightarrow HMF \rightarrow EMF \rightarrow LE$	140 - 160	61.72	52.01	(He, et al., 2022)
Glucosa Cat = H ₂ SO ₄ + Zeolita USY	$Rastrojo\ de\ maíz \rightarrow EMF$	170 - 210	131.1	39.70	(Chen, et al., 2019)
Glucosa Cat=H ₂ SO ₄		180-200	79.91	145.81	(Xu, et al., 2013)
Glucosa Cat=H ₂ SO ₄		160-200	122.6	70.97	(ZHU, CHANG, MA, & DU, 2014)

2.7 Estructuras metal-orgánicas como catalizadores (MOFs)

Recientemente, una nueva clase de materiales se han estado utilizando en el campo de la catálisis. Esta nueva clase de materiales, reciben el nombre de estructuras organometálicas o por sus siglas en inglés MOFs (“*Metal-organic Frameworks*”). Los MOFs son conocidos comúnmente como polímeros de coordinación y/o materiales cristalinos porosos (Wei, et al., 2020). Que se construyen principalmente por grupos o iones metálicos junto con ligantes orgánicos que se unen por medio de enlaces covalentes coordinados (Wen, et al., 2018).

Estos materiales, reciben gran atención actualmente, ya que presentan una gran diversidad estructural de ensamblaje. Son materiales cristalinos perfectamente definidos, presentan áreas específicas grandes con diámetros de poro definidos que van desde 0 (no porosos) hasta 9.8 nm (Chen, et al., 2018). Cuyas propiedades son aplicadas dentro del campo de la catálisis heterogénea. Sin embargo, debido a la frágil unión de coordinación entre los nodos metálicos y los ligantes orgánicos, la inestabilidad, especialmente la sensibilidad a la humedad limita su aplicación práctica en muchas reacciones de conversión de la biomasa. Pero gracias a que la mayoría de estos materiales (MOFs) se sintetizan con metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, etc.) y ligantes orgánicos que contienen elementos tales como C, H, O, N, y S, que suelen ser elementos claves en sistemas catalíticos, lo que contrarresta sus desventajas, por lo tanto, su actividad en el campo de la catálisis se encuentra en aumento especialmente en la transformación de la biomasa lignocelulósica.

Por lo general, las estructuras organometálicas son conocidos por su acidez tipo Lewis, que se origina en sus sitios metálicos abiertos, en las unidades de construcción secundarias (SBU) y su acidez tipo Brönsted otorgado por sus ligantes orgánicos. Desde su estructura porosa, existen diferentes posibilidades para introducir funcionalidades ácidas de tipo Brönsted (Herbst & Janiak, 2016).

Ahora bien, ya que la gran mayoría de los MOFs son materiales cristalinos microporosos surge la siguiente pregunta, ¿Pueden las moléculas de plataforma tales como glucosa, 5-HMF, ácido levulínico y otras moléculas derivadas de la biomasa difundirse en los MOFs? Esta pregunta fue respondida por medio de una simulación molecular realizada por Kruger y colaboradores, quienes resumieron los diámetros de diferentes moléculas de plataforma en comparación con los tamaños de poro de algunos catalizadores tipo MOFs (**Figura 2.7**) (Herbst & Janiak, 2017).

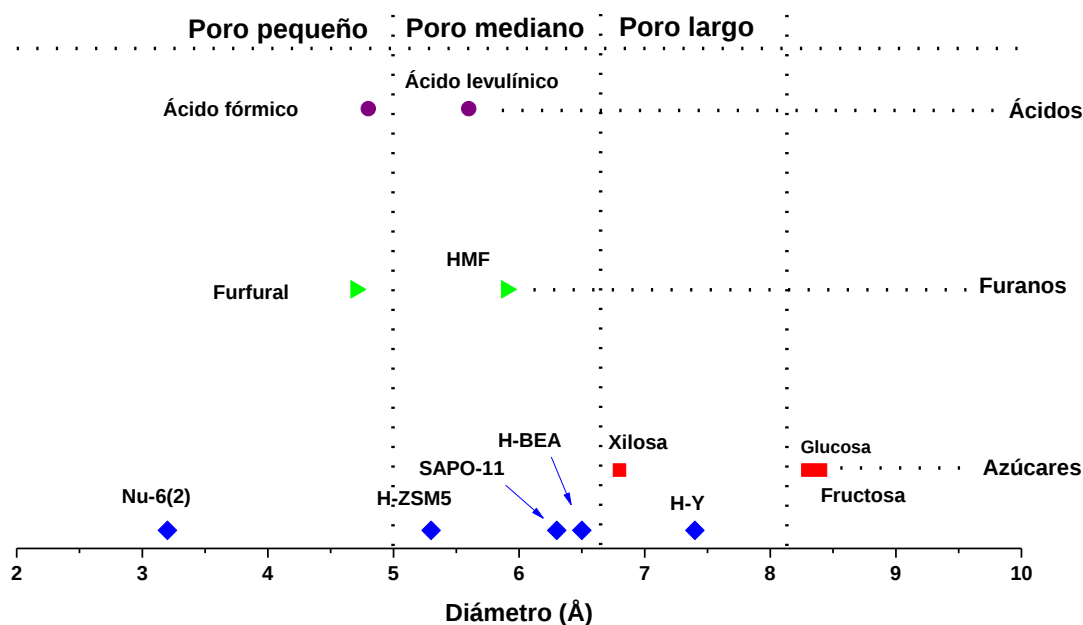


Figura 2.7. Comparación de las dimensiones del poro del catalizador (puntos azules) y las dimensiones moleculares de los carbohidratos (rojo) y los productos químicos de plataforma derivados de la biomasa (verde y violeta).

Para desarrollar catalizadores MOFs eficientes para el uso de la catálisis en las transformaciones de la biomasa, se debe obtener una mejor comprensión en ellos con respecto a:

- Cuál es la interacción entre las modificaciones del ligante orgánico e incorporación de metales en los soportes de los MOFs;
- Tamaños de poro;
- Tipo de poro (micro, meso o macroporoso) que se forma para un transporte de masa más eficiente;
- Estabilidad en el agua;
- Y mejorar los métodos de caracterización de MOFs con respecto a sus propiedades catalíticas (Li D., et al., 2019).

Las estrategias tradicionales de los catalizadores se han basado principalmente en materiales mono funcionales para transformaciones químicas y, si bien pueden ofrecer los productos deseados para una amplia gama de sustratos, carecen de eficiencia cuando se trata de moléculas complejas (Li, Fang, Smith Jr., & Yang, 2016). Los catalizadores sólidos bifuncionales proporcionan un método eficiente para transformar reactivos

complejos en productos, ya que integran pasos catalíticos secuenciales para la conversión selectiva de derivados de biomasa en biocombustibles y productos químicos de valor agregado, y evitan la formación de subproductos (Fhang, et al., 2017) (Li, et al., 2016). Los catalizadores bifuncionales han contribuido al mejoramiento de la eficiencia de los procesos catalíticos, especialmente aquellos que involucran a moléculas de plataforma derivados de la biomasa. Por lo que se requieren de catalizadores bifuncionales que permitan pasos catalíticos secuenciales, como es el caso descrito en este proyecto de tesis, es decir, en la conversión de HMF a EMF y LE, como se ilustró en la **Figura 2.6** y dentro la gama de catalizadores bifuncionales presentes, los catalizadores del tipo MOF son los materiales idóneos para llevar a cabo estas transformaciones, debido a que poseen de manera inherente sitios ácidos de Brönsted y Lewis que permiten la formación de los productos deseados (EMF y LE). De las propiedades más sobresalientes de las estructuras organometálicas tenemos las siguientes (**Tabla 2.3**):

Tabla 2.3. Propiedades relevantes de los materiales MOFs.

Propiedades	MOFs**
Estabilidad térmica	Normalmente, comienzan a desestabilizarse después de los 300 °C, aunque esto dependerá principalmente del enlace de coordinación entre el ligante y el metal.
Estabilidad química	Estabilidad química limitada, especialmente frente al agua en la mayoría de los casos.
Área superficial (BET)	Hasta 5,000 m ² /g
Acidez tipo Lewis	Iones metálicos de estructura accesible
Acidez tipo Brönsted	Funcionalización a través del ligante orgánico (por ejemplo, SO ₃ H)

** (Herbst & Janiak, 2017), (Dhakshinamoorthy, et al., 2011)

Y de las distintas aplicaciones que se encuentran reportadas utilizando catalizadores tipo MOFs, tenemos las siguientes (**Tabla 2.4**).

Tabla 2.4. Transformaciones de la biomasa con los materiales MOFs.

Conversión de los catalizadores en diferentes procesos derivados de la biomasa	
Material	Estructuras organometálicas
1.- Esterificación del ácido oleico	MIL-101(Cr)-SO ₃ H con 93% de conversión bajo las siguientes condiciones de operación: T = 150 °C; t _{reacción} = 20 min; m _{catalizador} = 0.1 g; ácido oleico= 1 mL, etanol =10 mL (Hasan, et al., 2015).
2.- Conversión de Fructuosa a 5-HMF	MIL-101(Cr)-SO ₃ H con una conversión >99, bajo las siguientes condiciones de operación: T = 120 °C; t _{reacción} = 1 h; m _{catalizador} = 0.3 g; m _{Fructuosa} = 0.5 g; V _{DMSO} = 5 mL (Chen, et al., 2014)

Con base en la **Tabla 2.4**, se concluye que este tipo de catalizadores son muy utilizados en el campo de la catálisis y especialmente en la conversión de moléculas de plataforma derivados de la biomasa, por sus propiedades antes mencionadas, ya que esto permite una mejoría en rendimientos y selectividades de algunos productos de valor agregado.

3. METODOLOGÍA.

En este capítulo se describe la metodología y condiciones experimentales a las cuales se efectuaron la síntesis de los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H. Así como también, se menciona la explicación de las técnicas de caracterización de los catalizadores y las condiciones de operación a las que se llevaron a cabo las reacciones catalíticas y el análisis de los productos de reacción. En la **Figura 3.1** se ilustra el diagrama de flujo que se siguió para concretar las actividades de una manera ordenada.

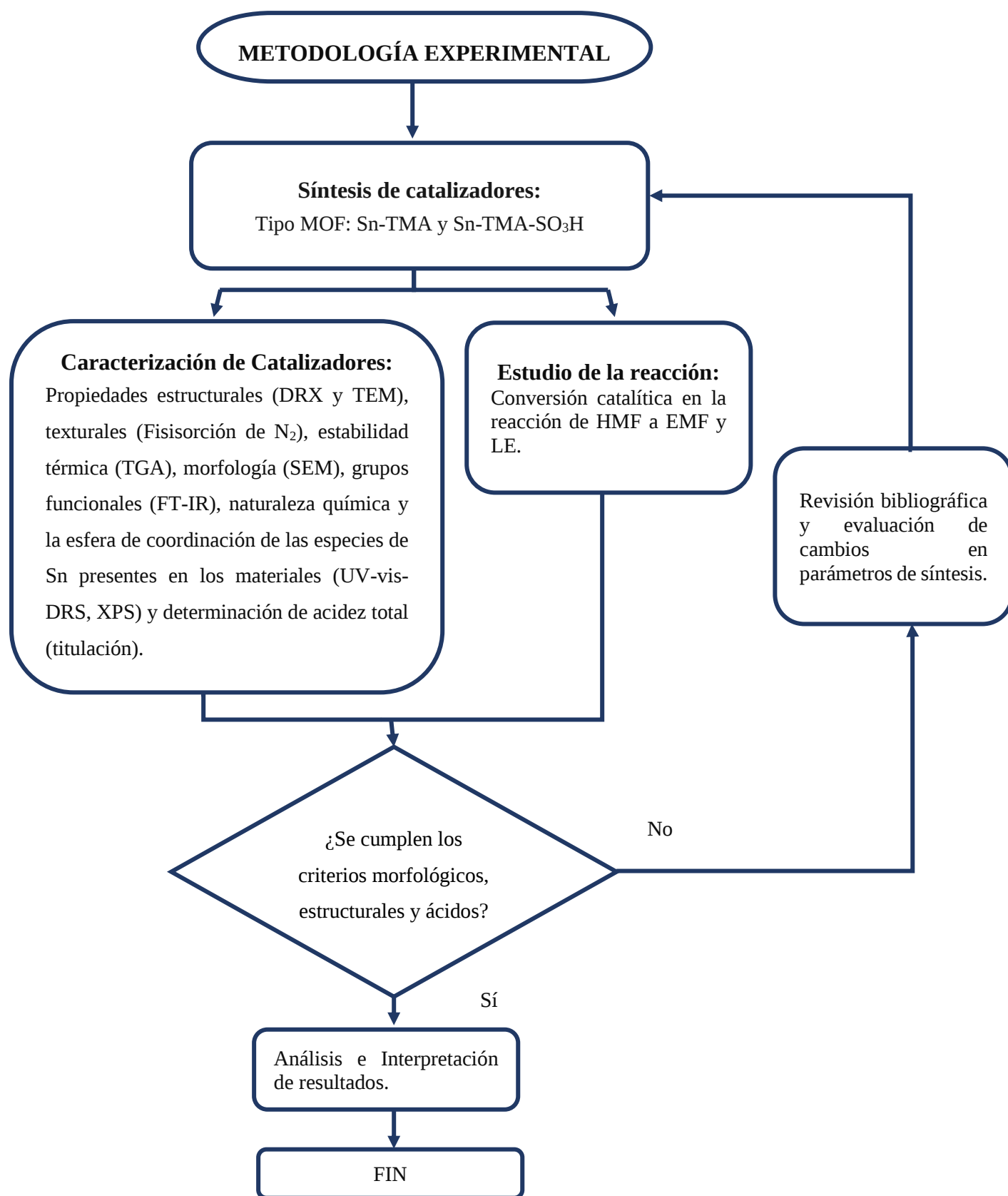


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental

3.1 Síntesis de catalizadores tipo MOFs

3.1.1 Sn-TMA

Se disolvieron 1.2 mmol de cloruro estañoso dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 10 mL de etanol. La solución del ligante orgánico se preparó disolviendo 0.6 mmoles de ácido trimésico (TMA) en 10 mL de etanol mediante vórtex y sonicación durante 10 minutos. La solución de estaño fue añadida gota a gota a la solución del ligante bajo constante agitación. La solución resultante se transfirió a un reactor de síntesis hidrotérmica, el cual fue sellado y calentado a 120 °C durante 24 h. Después de enfriarse el reactor a temperatura ambiente, el precipitado blanco con tonos grisáceos fue lavado dos veces con agua destilada mediante centrifugación a 7000 rpm durante 3 minutos. El producto final fue secado a 80 °C durante 3 h.

3.1.2 Sn-TMA-SO₃H

Se disolvieron 1.2 mmol de cloruro estañoso dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 10 mL de etanol. La solución del ligante orgánico se preparó disolviendo 0.6 mmoles de 5-sulfoisoftálico de sodio en 10 mL de agua mediante vórtex y sonicación durante 10 minutos. La solución de estaño fue añadida gota a gota a la solución del ligante bajo constante agitación. La solución resultante se transfirió a un reactor de síntesis hidrotérmico, el cual fue sellado y calentado a 120 °C durante 24 h. Después de enfriarse el reactor a temperatura ambiente, el precipitado amarillo fue lavado dos veces con agua destilada mediante centrifugación a 7000 rpm durante 3 minutos. El producto final fue secado a 80°C durante 3 h.

3.2 Caracterización de los catalizadores

3.2.1 Difracción de rayos X

Con el fin de analizar el arreglo cristalino y los planos cristalográficos de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H. Todos los materiales fueron caracterizados por DRX de ángulo normal con tiempo de exposición de 5 min, en un equipo D8 *Advance Davinci* de marca Bruker, ubicado en el Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales ubicada en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

3.2.2 Fisisorción de N₂.

Para determinar el área específica, por el método BET, y la distribución de tamaños de poros, por el modelo BJH, se realizaron isotermas de adsorción-desorción de N₂. Las pruebas se realizaron en el equipo de fisisorción de N₂ Quantachrome Autosorb iQ instrument empleando una temperatura de degasificación de 250 °C por 2 h, ubicado en la División de Estudios de Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de los materiales se realizó en un rango de 30 a 800 °C, bajo una atmósfera de N₂ (22 mL/min), utilizando una rampa de calentamiento de 10° C/min, de 25 °C a 700 °C. Estos experimentos se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000, ubicado en el Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

La determinación de la morfología de los materiales MOFs se realizó en el microscopio JEOL JSM7-600F donde se hicieron micrografías escala de 1 µm a 1000, 2000, 5000 y 10000 magnificaciones. El análisis cuantitativo de los contenidos de estaño y azufre en los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H 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.

3.2.5 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

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

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

Para la determinación de la esfera de coordinación del Sn incorporado a los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H, se les aplicó la espectroscopía Ultravioleta-Visible, en la modalidad de análisis de sólidos (reflectancia difusa), con esfera de integración. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 200 nm a 1300 nm, en un espectrómetro Shimadzu Uv-2600, ubicado en el Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de Tabasco en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

3.2.7 Acidez Total (Titulación)

Con el fin de determinar la acidez total, ésta se determinó por titulación, valorada con una solución de NaOH 0.010 N. A cada catalizador se le añadió una solución de NaCl 1 M que fue agitada durante 24 h y después se procedió a titular.

3.2.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Para la determinación de la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, y además para conocer el estado químico de los elementos en la superficie de los catalizadores del estado de oxidación con la cual están enlazados los diferentes átomos (C, Sn y S). Las mediciones se realizaron en un equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, modelo JEOL JPS-9200, ubicado en el centro conjunto de investigación en química sustentable UAEM-UNAM.

3.2.9 Microscopía electrónica de transmitancia (TEM).

Para determinar los planos cristalinos de los materiales y la distancia interplanar que existe entre ellos, así como también, observar que el Sn se encuentre incorporado dentro de las estructuras de los MOFs, se realizaron mediciones en un microscopio de emisión de campo y su voltaje de aceleración fue de 200 kV, modelo JEOL JEM TEM

2010F, ubicado en la Universidad Autónoma de México. Se adquirieron imágenes tanto en modo STEM como en modo HRTEM.

3.3 Estudio de la reacción química

3.3.1 Actividad Catalítica

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 130 °C. En una corrida típica, el reactivo (HMF), el catalizador y el disolvente (etanol) se mezclaron en el reactor, luego se les introdujo N₂ puro para eliminar el aire. Se añadieron 0.1 g de cada catalizador a la mezcla de 0.200 g de HMF en 20 mL de etanol, la temperatura de reacción se fijó en 130 °C y la reacción se llevó a cabo durante 6 h a 300 RPM de agitación constante. Transcurrido el tiempo de reacción, el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente, para posteriormente someter la solución resultante a centrifugación por 15 min para recuperar el catalizador.

Los productos resultantes de las reacciones se cuantificaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo hp Hewlett Packard 4890D equipado con una columna capilar HP-5 (30m × 0.32mm x 0.25 nm) y un detector de flama ionizante (FID) con N₂ como gas auxiliar. La temperatura de la columna comenzó en 40 °C hasta alcanzar una temperatura de 250 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y se inyectaron alícuotas de 1 µL de cada muestra. La cuantificación de HMF, EMF y LE se realizó utilizando curvas de calibración construidas con los estándares químicos comerciales. El % de conversión de HMF y los rendimientos de los productos (EMF y LE) se determinaron mediante las siguientes ecuaciones:

$$Conversión_{HMF} = \frac{n_{iniciales,HMF} - n_{finales,HMF}}{n_{iniciales,HMF}} * 100 \quad (3.1)$$

$$Rendimiento_i = \frac{\text{moles formados del producto } i}{\text{moles iniciales de HMF}} \quad (3.2)$$

3.3.2 Cálculo de parámetros cinéticos

Usando el catalizador Sn-TMA-SO₃H, se realizaron reacciones a 0.5, 1, 3 y 6 h a las temperaturas de 90, 110 y 130 °C para estimar los parámetros cinéticos y la energía de activación, considerando que la reacción sigue una cinética de pseudo-primer orden.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la etapa experimental. El primer apartado corresponde a la caracterización de los catalizadores por las técnicas de DRX, TEM, STEM, Fisisorción de N₂, SEM, TGA, FT-IR, UV-Vis-DRS, XPS y determinación de acidez total por titulación. Mientras que en el segundo apartado se describen los resultados de los experimentos catalíticos y la determinación de los parámetros cinéticos.

4.1 Caracterización de los catalizadores

4.1.1 Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H (**Figura 4.1.**), muestran señales de difracción en $2\theta = 26, 33$ y 52° que corresponden a los planos cristalográficos (110), (101) y (211), respectivamente, estas señales pertenecen a la fase cristalina de casiterita con estructura tetragonal de rutilo (JCPDS No. 41-1445) (Debatara, et al., 2017) y además, nos indican que los grupos de Sn fueron incorporados correctamente dentro de dichas estructuras (Ghosh & Das, 2020). Ambos patrones de difracción muestran una alta cristalinidad, ya que sus bandas son muy estrechas, esto es gracias al entorno químico que se genera cuando utilizamos metales de transición como centros metálicos junto con el TMA como ligante orgánico, ya que se adiciona un electrón extra en los orbitales d, ocasionando que la cristalinidad mejore (Sel, et al., 2015). Sin embargo, se observa un ligero ensanchamiento y debilitamiento en las intensidades del material Sn-TMA-SO₃H, lo que indica una pequeña disminución en el ordenamiento de la estructura. Este fenómeno es algo común cuando se carga un óxido sobre la estructura (Lanzafame, et al., 2011), pero esto no se debe a ese fenómeno, esto se explica, porque los MOFs son materiales que dependen mucho de la forma de síntesis, es decir, al utilizar un precursor diferente (5-sulfoisoftálico de sodio por TMA), el MOF Sn-TMA-SO₃H sustituye sus grupos de ácido carboxílico por ácidos sulfónicos, y por ende, los enlaces de coordinación cambian, repercutiendo directamente en la cristalinidad (Ma, et al., 2019) (Sahiner, et al., 2014).

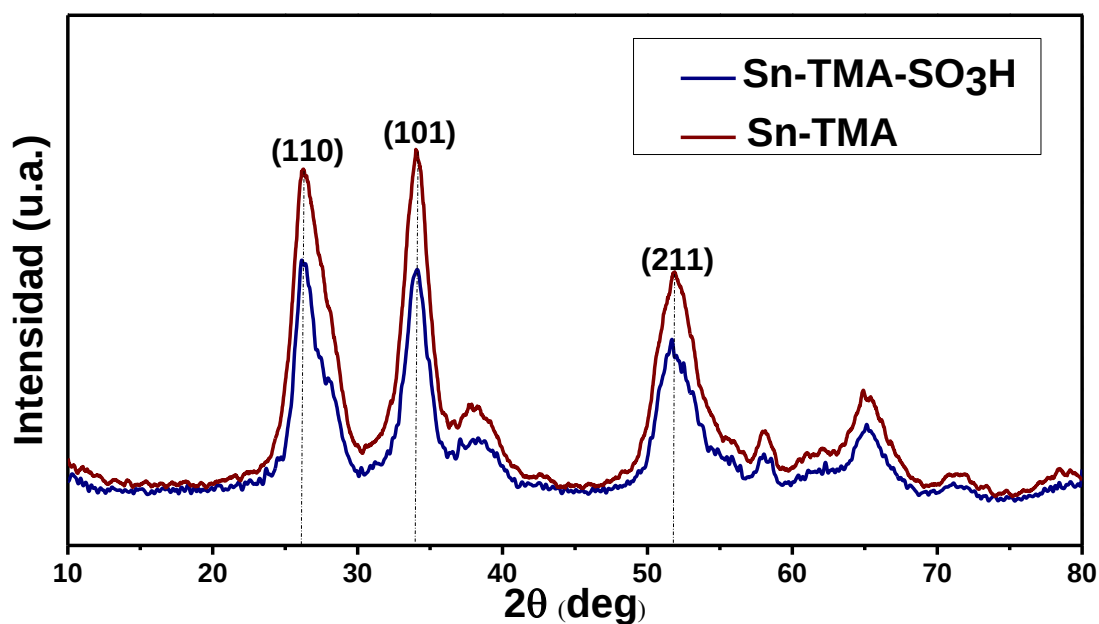


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X para los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H

Ya que se cuenta con los planos cristalinos de cada catalizador, se procedió a obtener la distancia interplanar, el parámetro de red y el tamaño de cristal utilizando para tal efecto la Ley de Bragg, **Ecuación 3.4** y **3.5**, y la ecuación de Scherrer (**Ecuación 3.6**), respectivamente.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (3.4)$$

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.5)$$

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6)$$

Donde θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes (en este caso se trabajó con Cu K α cuya $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), β es la línea que se ensancha a la mitad de la intensidad máxima (FWHM). En la **Tabla 4.1** se resumen los parámetros calculados para cada material.

Tabla 4.1. Parámetros cristalográficos de los materiales sintetizados

Material	Plano	d (nm)	a ₀ (nm)	D (nm)
Sn-TMA	(110)	0.34	0.48	2.39
	(101)	0.26	0.37	
	(211)	0.18	0.43	
Sn-TMA-SO ₃ H	(110)	0.34	0.48	2.55
	(101)	0.26	0.37	
	(211)	0.18	0.43	

Con base en la **Tabla 4.1**, se aprecia claramente que el ensamblaje con grupos sulfónicos no presentó aumentos significativos en las distancias interplanares, d, lo que significa que el haber sustituido grupos de ácido carboxílico por grupos sulfónico, no modificó el arreglo cristalino del material, sino que el ensamblaje con el centro metálico se coordinó adecuadamente (Ma, et al., 2019) y los tamaños de cristales, en realidad son muy idénticos. Por su parte, las micrografías TEM (**Figura 4.2**) muestran que los materiales resultaron ser porosos, ya que dentro de los círculos azules de la **Figura 4.2** se observa que existen huecos entre las partículas, lo que demuestra su porosidad (Ramaswamy, et al., 2008).

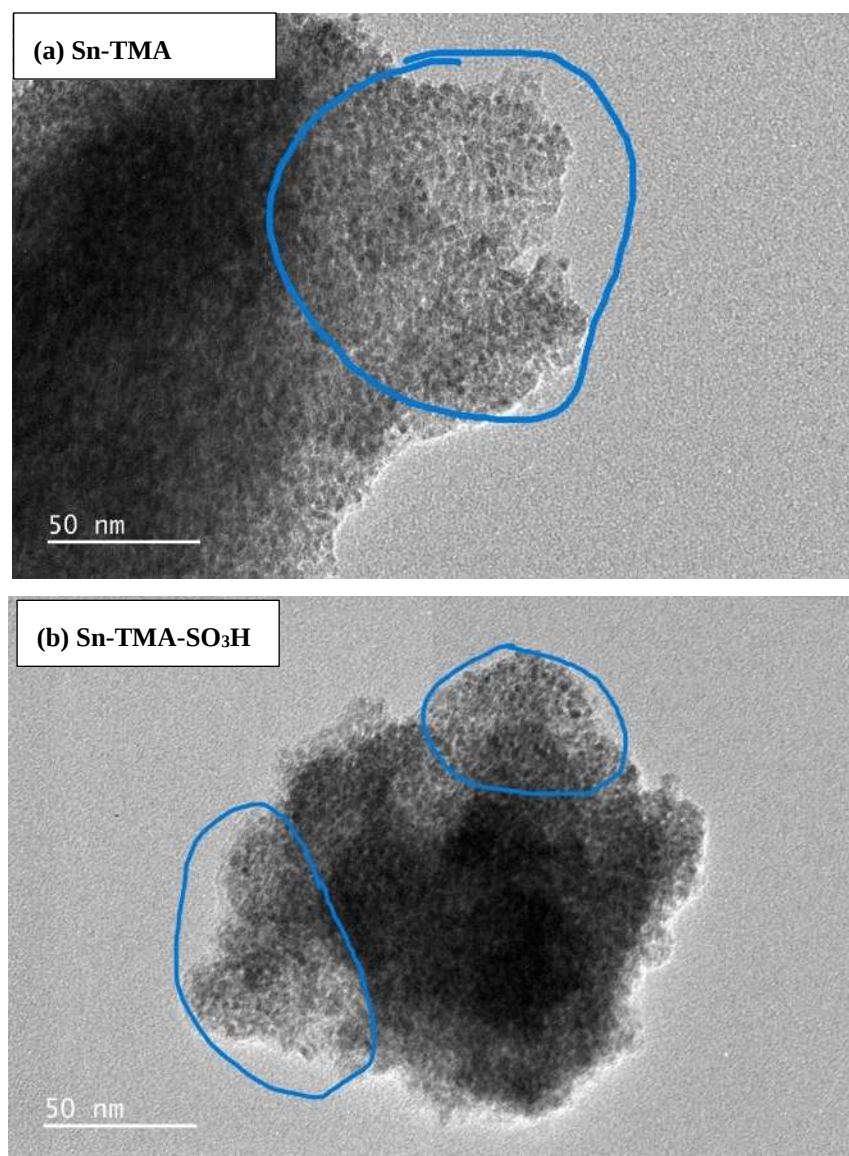


Figura 4.2. Micrografías TEM de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO₃H a 50 nm

Además, si nos acercamos un poco más, se observan los planos cristalinos de los materiales (**Figura 4.3**), que son las líneas paralelas con espacios estrechos, los cuales son idénticos para cada material. La determinación de las distancias interplanares fue medido por el programa ImageJ, que concuerda con lo mencionado en los difractogramas obtenidos por el DRX al utilizar la Ley de Bragg (**Tabla 4.2**), y, además, las imágenes también revelan la existencia de los distintos límites de grano.

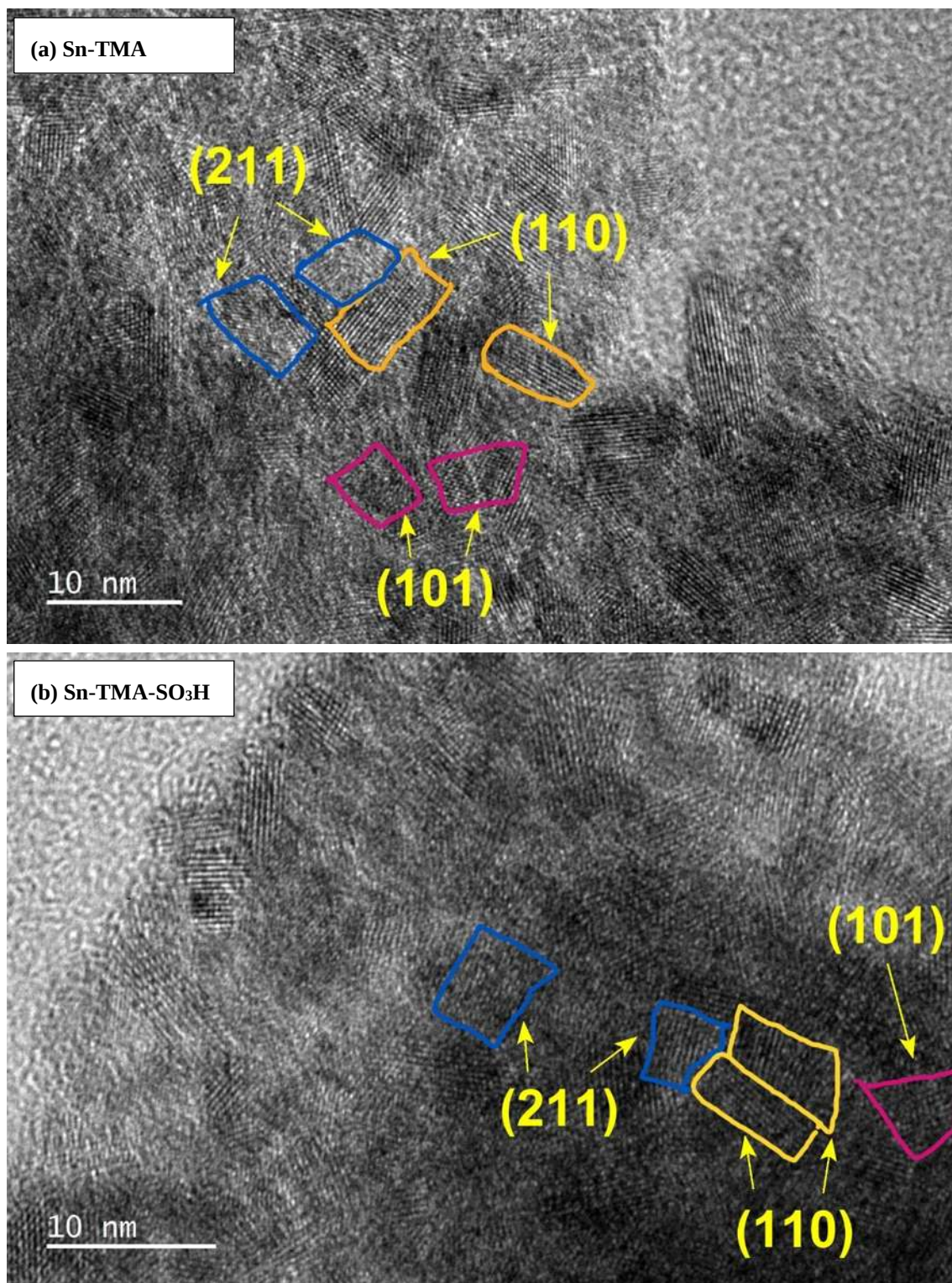


Figura 4.3. Planos cristalográficos en las micrografías de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO₃H obtenidas en el modo HRTEM

Tabla 4.2. Obtención de las distancias planares por medio de las imágenes HRTEM

Sn-TMA			
d (nm)	(110)	(101)	(211)
1	0.369	0.253	0.140
2	0.318	0.281	0.104
3	0.337	0.281	0.117
Sn-TMA-SO₃H			
d (nm)	(110)	(101)	(211)
1	0.358	0.251	0.117
2	0.309	0.275	0.112
3	0.358	0.288	0.117

Por lo tanto, las distancias interplanares obtenidos por la modalidad HRTEM (**Tabla 4.2**) concuerdo con aquellos obtenidos con el DRX (**Tabla 4.1**).

Bajo la modalidad de contraste Z acoplado al TEM, se observa claramente la incorporación de Sn a los MOFs. Las nanopartículas de Sn aparecen como objetos oscuros en cada uno de los planos que se correlaciona directamente con el arreglo tetragonal en donde los átomos de Sn se encuentran en el centro de cada celda y la dispersión de las partículas del ligante orgánico (TMA) parecen ser uniformes (Ma, et al., 2019). Se concluye que el Sn se ha incorporado satisfactoriamente como partículas de metal altamente dispersas (**Figura 4.4**) (Mayoral, et al., 2017).

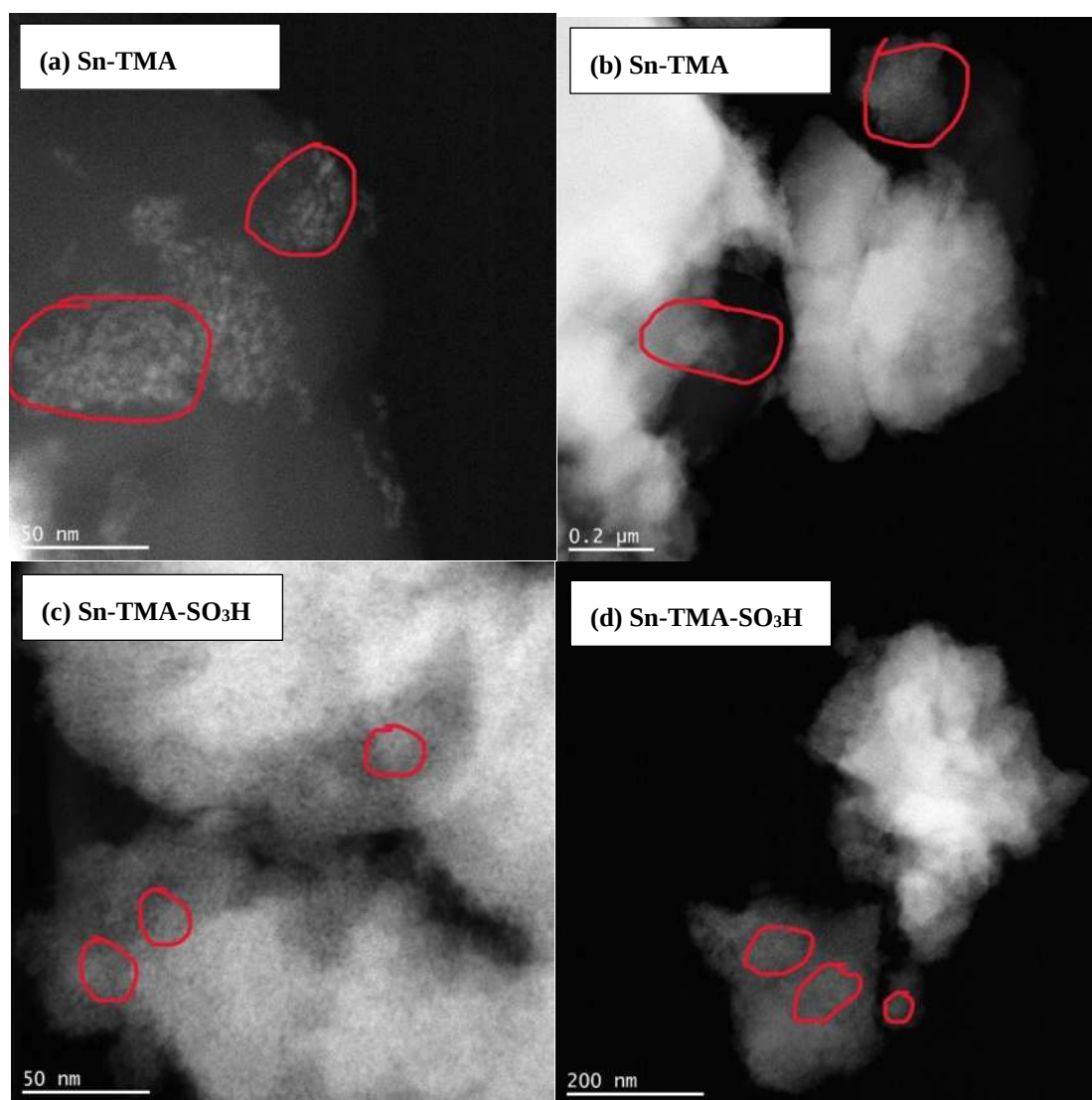


Figura 4.4. Micrografías de contraste Z de los materiales (a) 50 nm Sn-TMA, (b) 200 nm Sn-TMA, (c) 50 nm Sn-TMA-SO₃H y (d) 200 nm Sn-TMA-SO₃H

4.1.2 Fisisorción de N₂ y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La fisisorción de N₂ de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H (**Figura 4.5**) dio como resultado isothermas tipo IV, características de los materiales mesoporosos, corroborando así lo mencionado por la técnica HRTEM, junto con bucles de histéresis tipo H2, propios de los sistemas con poros de “cuello de botella” (Thommes, et al., 2015) (Zhang, et al., 2019).

La distribución del tamaño de poro (**Figura 4.6**) coincide con lo analizado anteriormente en las isothermas de adsorción. El MOF Sn-TMA presentó un diámetro de poro promedio de 3.40 nm y el Sn-TMA-SO₃H de 1.43 nm. La **Tabla 4.3.**, muestra los valores de área específica, diámetro de poro promedio y volumen de poro de los

catalizadores sintetizados. Donde se aprecia claramente que el catalizador que presentó la mayor área específica fue el Sn-TMA-SO₃H. Es importante destacar que, el MOF Sn-TMA-SO₃H a pesar de poseer los mismos elementos químicos, es decir Sn y TMA, no se ensamblan de la misma manera, puesto que, dentro de su estructura química, un grupo sulfónico ha sustituido a un grupo de ácido carboxílico, y por ende la coordinación entre los iones metálicos y el ligante orgánico es diferente. Es decir, que los grupos sulfónicos no se depositan en la superficie del catalizador, sino que forman parte de los enlaces de coordinación del MOF, es por ello que la morfología es diferente, y el diámetro de poro disminuye, pero no por un efecto de obstrucción de poro, sino por un efecto de coordinación a nivel molecular (Sel, et al., 2015) (Ma, et al., 2019) (Sahiner, et al., 2014) (Lalonde, et al., 2013).

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los materiales.

Material	S _{BET} (m ² /g)	D _{BJH} (nm)	V _{poro} (cc/g)
Sn-TMA	40.5	3.407 nm	0.050
Sn-TMA-SO ₃ H	139.6	1.430 nm	0.085

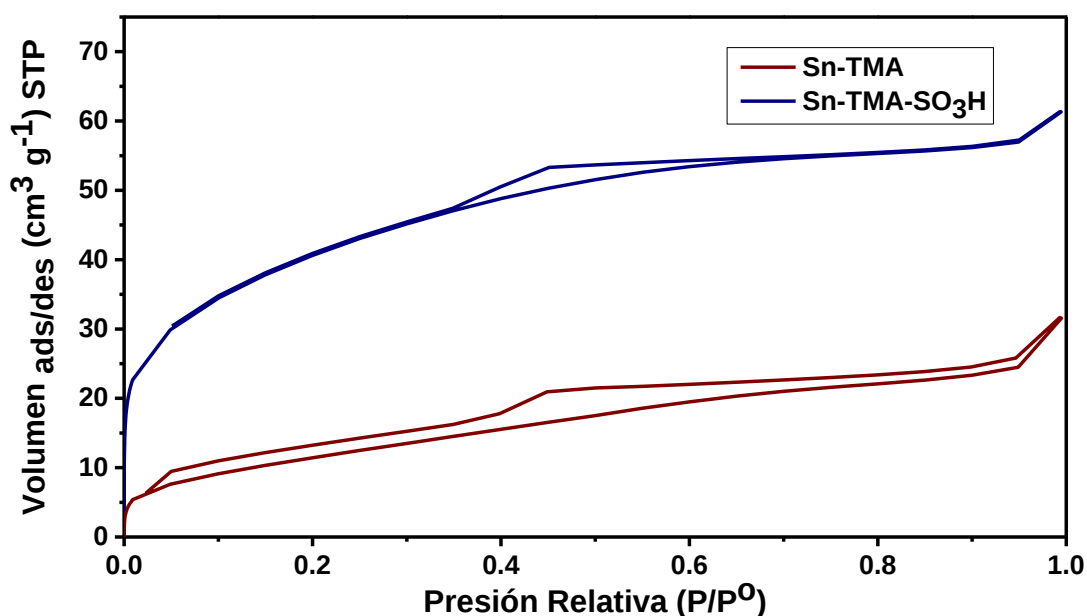


Figura 4.5. Isothermas de adsorción-desorción de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H

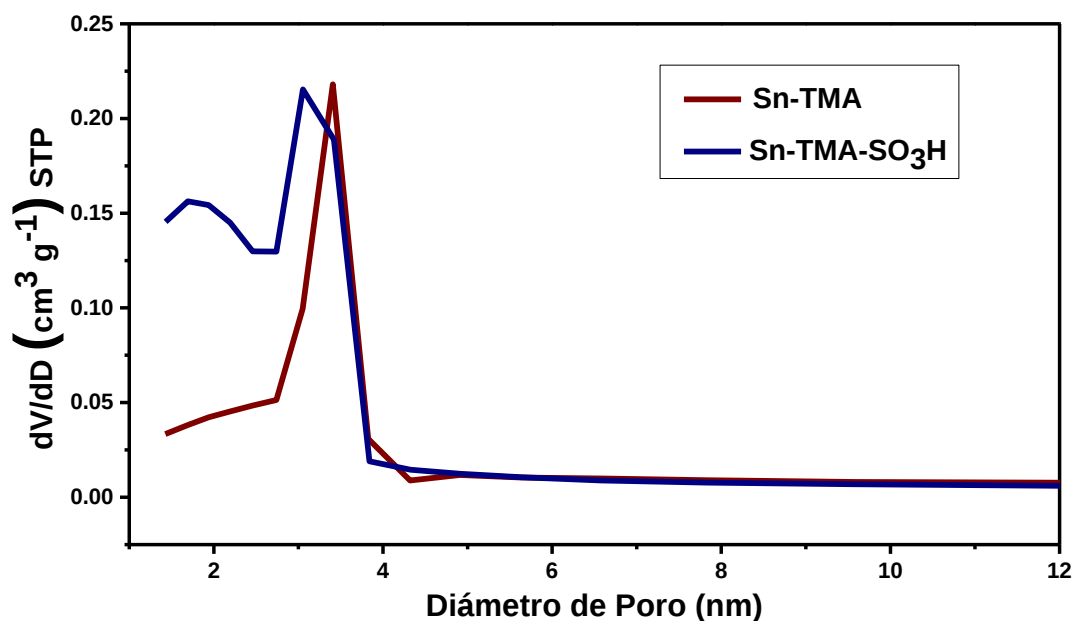


Figura 4.6. Distribución de diámetro de poro para los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H

Las micrografías obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido, nos mostró que los cristales de los materiales MOFs (Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H) exhibieron diferentes morfologías, cuyas partículas tienen forma de distintos polígonos irregulares 3D dispersas al azar, los cuales resultan ser similares a las morfologías encontradas en la literatura para los catalizadores MOFs donde también se empleó el TMA como ligante orgánico y metales de transición como iones metálicos (**Figura 4.7**) (Chong, et al., 2019). El promedio de la longitud de los cristales se determinó examinando 20 cristales de las imágenes SEM, utilizando el software ImageJ, los cuales resultaron de 7.53 y 3.46 μm para Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H, respectivamente.

Por otra parte, el análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), confirma la presencia de estaño y azufre en los materiales. Los espectros EDS para los catalizadores sintetizados se presentan en el APÉNDICE A.

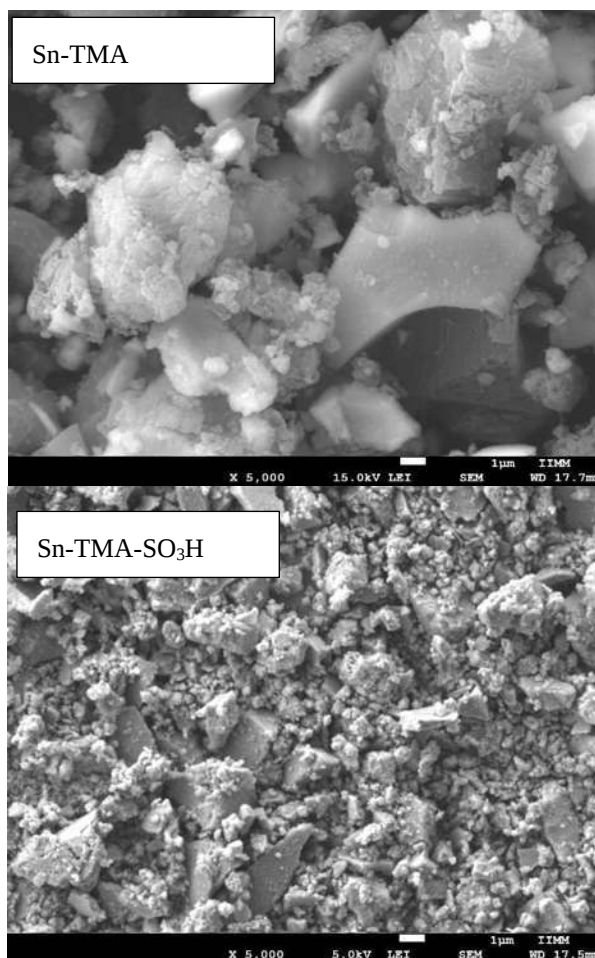


Figura 4.7. Micrografías de los materiales (a) Sn-TMA, (b) Sn-TMA-SO₃H

4.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos de los dos materiales resultaron con tres pérdidas de masa importantes. El termograma del Sn-TMA indica la pérdida de masa en el intervalo de 25-183°C debido a agua fisisorbida y debido a la lenta deshidroxilación de los grupos -OH proveniente de los grupos -COOH del ligante TMA (6.51%w), posteriormente le sigue una segunda pérdida de 183-590 °C debido a la descomposición del TMA (15.22%w), cuyo punto de fusión es de 300 °C y finalmente de 590-700 °C se da la descomposición completa de la materia orgánica del MOF para dar lugar a la formación del SnO₂ (1.22%w) (**Figura 4.8**). En el termograma del MOF Sn-TMA-SO₃H, primero se observa la pérdida de agua fisisorbida en el intervalo de 25-128 °C (3.82%w), luego se da la descomposición parcial del ligante orgánico de 128-603 °C (6.36%w); y finalmente, se descompone por completo la materia orgánica del MOF en el intervalo de 603-700 °C (1.21%w) para dar lugar al SnO₂ (**Figura 4.8**). Las temperaturas marcadas fueron comprobadas por la primera derivada de los termogramas (**Figura 4.9**).

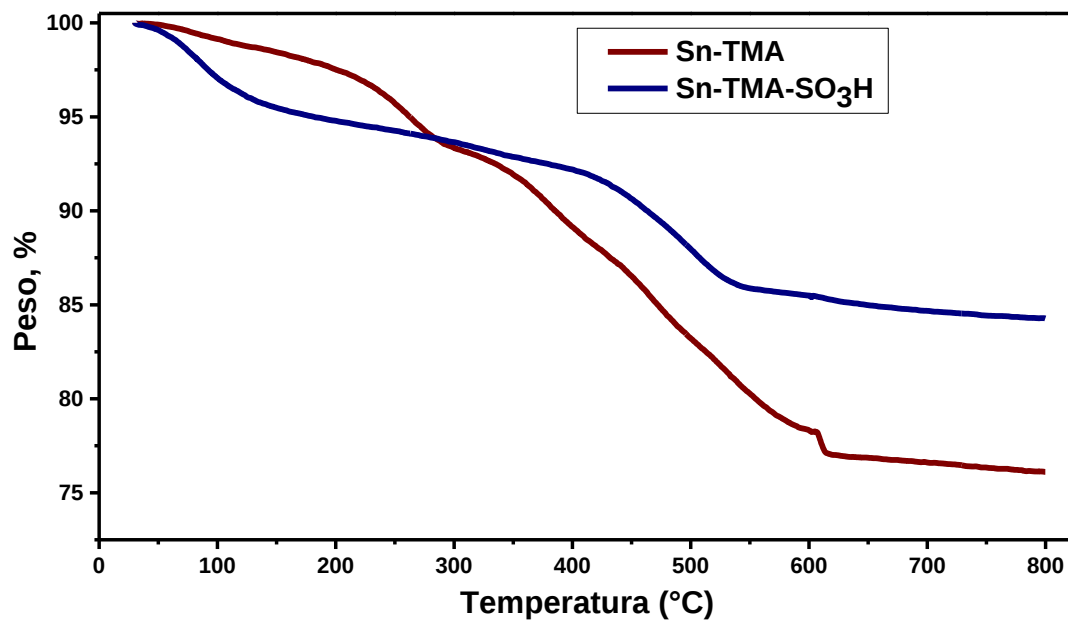
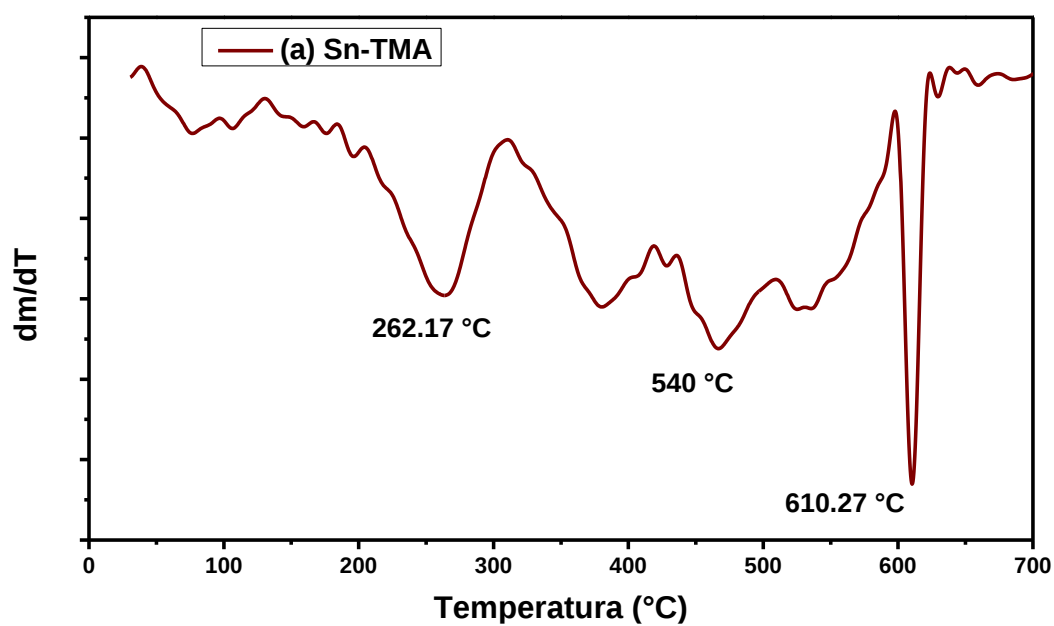


Figura 4.8. Termogramas de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H



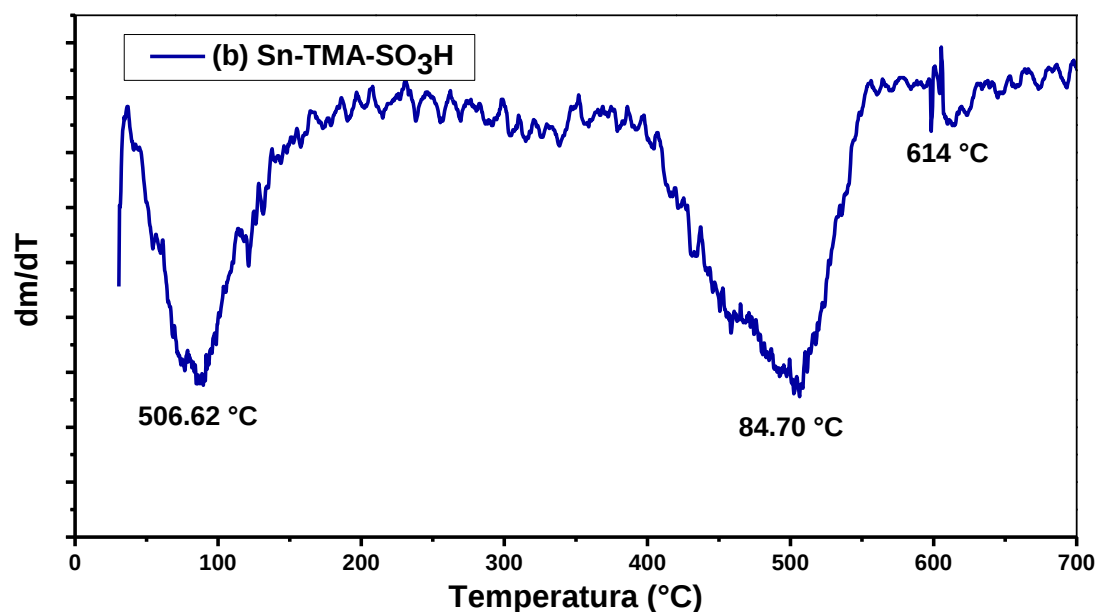


Figura 4.9. Derivada de los termogramas de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO₃H

Con base en los resultados, se observa que el material térmicamente más estable resultó ser el Sn-TMA-SO₃H siguiendo la tendencia Sn-TMA-SO₃H > Sn-TMA.

Se observa directamente que los materiales MOFs en general presentan pérdidas muy pequeñas de materia y esto se asocia principalmente a su estabilidad química y la manera en que se coordinan los centros metálicos con los ligantes orgánicos. Se cree que la fuerza de los enlaces coordinados es responsable de la estabilidad termodinámica de los MOFs. Por lo tanto, cuanto más fuertes sean los enlaces coordinados, se espera que se forme una estructura más estable y, por ende, pierda menor cantidad de materia.

La fuerza de unión se puede predecir aplicando el principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson (*Hard and Soft Acids and Bases* y/o *HSAB*) (Pearson, 1968). De acuerdo con el principio HSAB, los MOFs estables se pueden formar mediante el ensamblaje de bases duras (como los ligantes de carboxilatos) con iones metálicos de alta valencia [como Sn (IV), Ti (IV), Zr (IV), Al (III), Fe (III) y Cr (III)], o por ensamblaje de bases blandas (tales como ligantes de imidazolato, pirazolato, triazolato y tetrazolato) con iones metálicos divalentes blandos [tales como Zn (II), Cu (II), Mn (II), etc.]. Las fuerzas de enlace entre metal-ligante con un ligante dado están correlacionadas positivamente con las cargas de los cationes metálicos y negativamente correlacionadas con el radio iónico (Bunzen, 2021). Por lo tanto, los MOFs sintetizados en este proyecto (Sn-TMA y Sn-

TMA-SO₃H) al estar conformados por una base dura (como lo es el TMA, un ligante carboxilato) junto con un ión metálico de alta valencia (como el Sn) su estabilidad química se ve favorecida, ya que la atracción entre los iones metálicos de Sn y el ácido trimésico es esencialmente electrostática (Ma, et al., 2019). Aunado a este ensamblaje, el material Sn-TMA-SO₃H dentro de su estructura presenta una base blanda (grupo -SO₃H), otorgándole mayor estabilidad térmica gracias a su entorno químico.

4.1.4 Espectroscopia de transmisión de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros de FTIR para los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H muestran una banda entre 500 – 600 cm⁻¹ que se asocia con la vibración de estiramiento del enlace Sn-O (Yue, et al., 2021) (Ghosh & Das, 2020). Las bandas a 1383 y 1621 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de enlace C-C y C=O, del ácido trimésico, respectivamente (Ghosh & Das, 2020). Para el Sn-TMA-SO₃H se encuentran otras bandas a 1025, 1180 y 1228 cm⁻¹, que corresponden a la vibración de enlace S-O, O=S=O y al grupo -SO₃H, respectivamente (**Figura 4.10**) (Ma, et al., 2019). Los cuales sugieren que, en ambos materiales, los grupos funcionales añadidos fueron incorporados correctamente. Además, la banda ancha, localizada en el intervalo de 3500 - 3200 cm⁻¹, confirma la presencia de moléculas de agua fisisorbida en todos los MOFs sintetizados, lo que indica la presencia de moléculas de agua coordinadas (Reyad-Raslan, 2015) y resulta menos intensa para el catalizador Sn-TMA-SO₃H.

Es evidente que, debido a la interacción de los iones carboxilato con los iones Sn, la frecuencia de estiramiento C = O alrededor de 1700 cm⁻¹ perteneciente al TMA se desplazó hacia longitudes de onda más altas (números de onda más bajos) y niveles de energía más bajos, así como también su deformación al conectar la estructura orgánica con los iones metálico y grupos sulfónicos (Sel, et al., 2015).

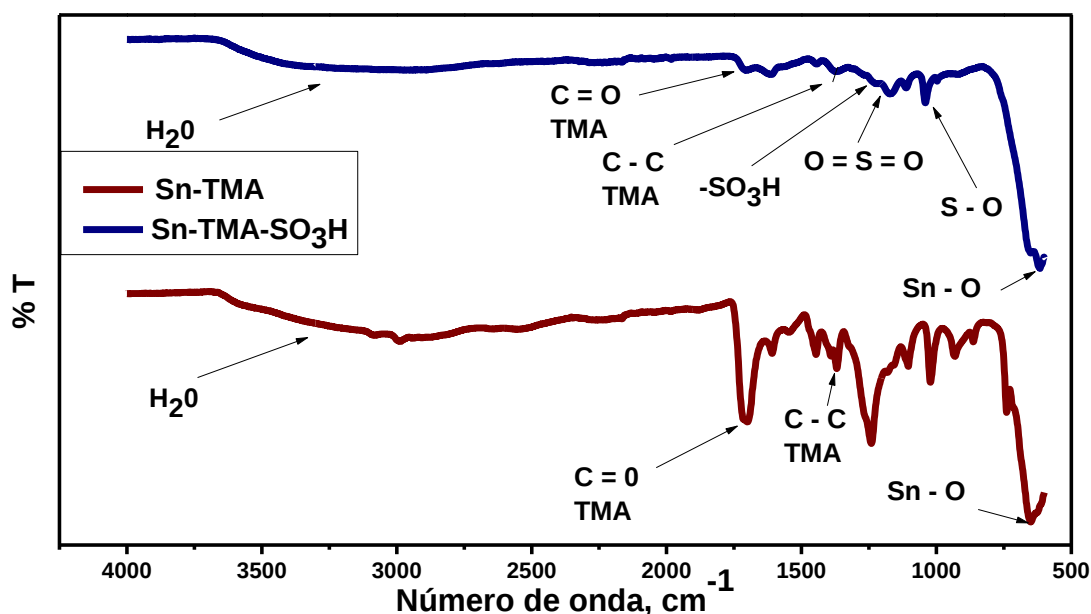


Figura 4.10. Espectros FTIR de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H

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

Mientras que el análisis EDS confirmó la presencia de Sn en las estructuras organometálicas, esta técnica no nos provee evidencias sobre la naturaleza de las especies formadas. Por lo tanto, la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se utilizó para identificar la esfera de coordinación del Sn incorporado dentro de ellos. Para el análisis fue necesario realizar una deconvolución en los espectros para discernir entre las diferentes configuraciones que el Sn presenta en los MOFs, donde se observa en la deconvolución de los espectros UV-Vis-DRS (**Figura 4.11**) que el Sn se incorpora de tres formas diferentes dentro de los MOFs. Se ha reportado que la banda a 220 nm se relaciona con la presencia de los iones de Sn coordinados tetraédricamente, mientras que a 270 nm los iones de Sn se coordinan octaédricamente en las estructuras organometálicas (Lorenti, et al., 2019). También se identifican especies de SnO₂ debido a la presencia de la banda a 360 nm, la cual no se considera como un sitio ácido activo. Los resultados de la técnica de deconvolución de los espectros de la **Figura 4.11**, se muestra en la **Tabla 4.4**. Donde se observa que la incorporación de Sn dentro de los MOFs se da principalmente en forma de Sn octaédrico (Sn(VI)) el cual se asocia a sitios ácidos de Brönsted, seguido de SnO₂ y por último Sn tetraédrico (Sn(IV)) el cual se asocia con sitios ácidos de Lewis (Lorenti, et al., 2019).

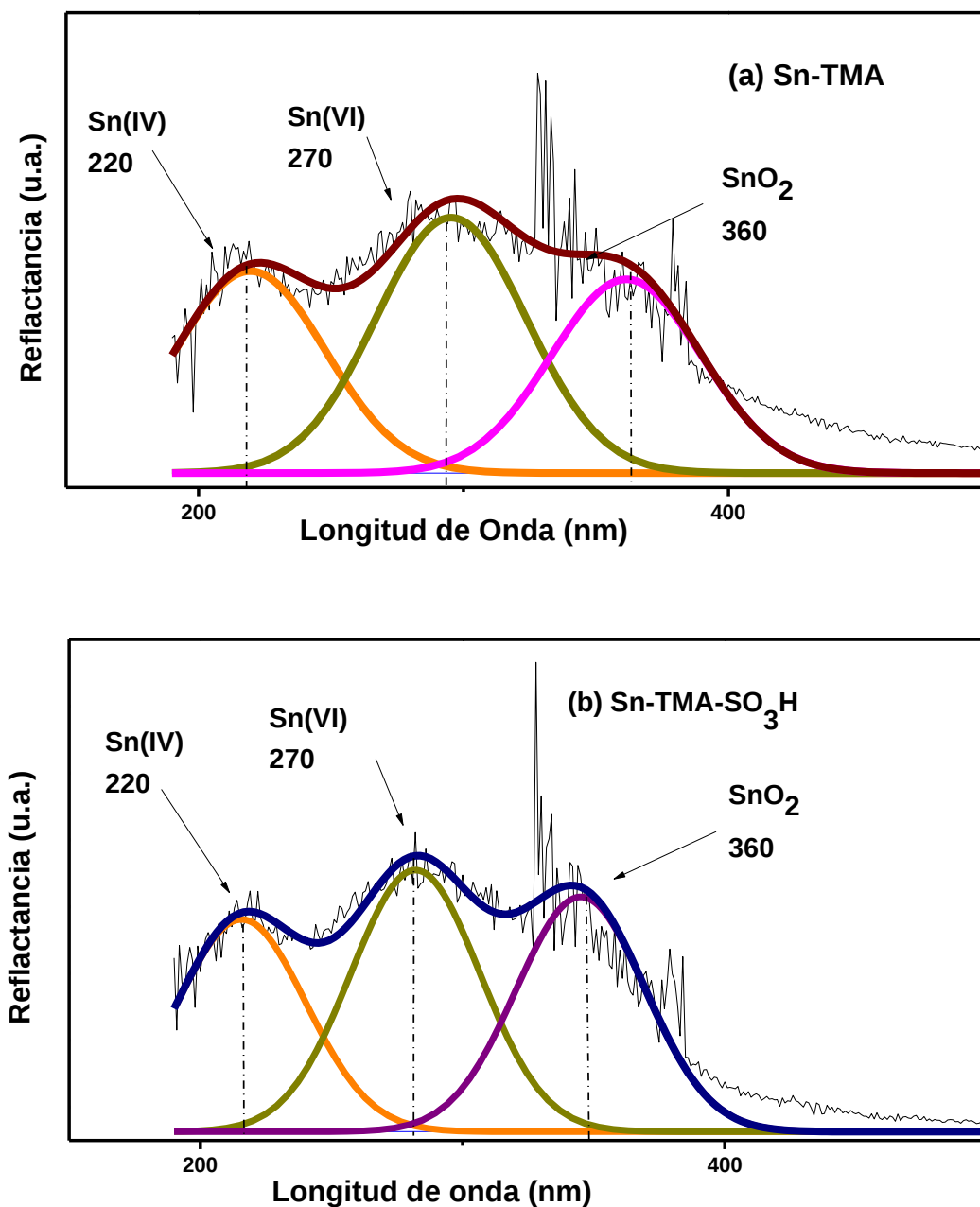


Figura 4.11. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales (a) Sn-TMA y (b) Sn-TMA-SO₃H

Tabla 4.4. Porcentajes de diferentes especies de Sn de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H.

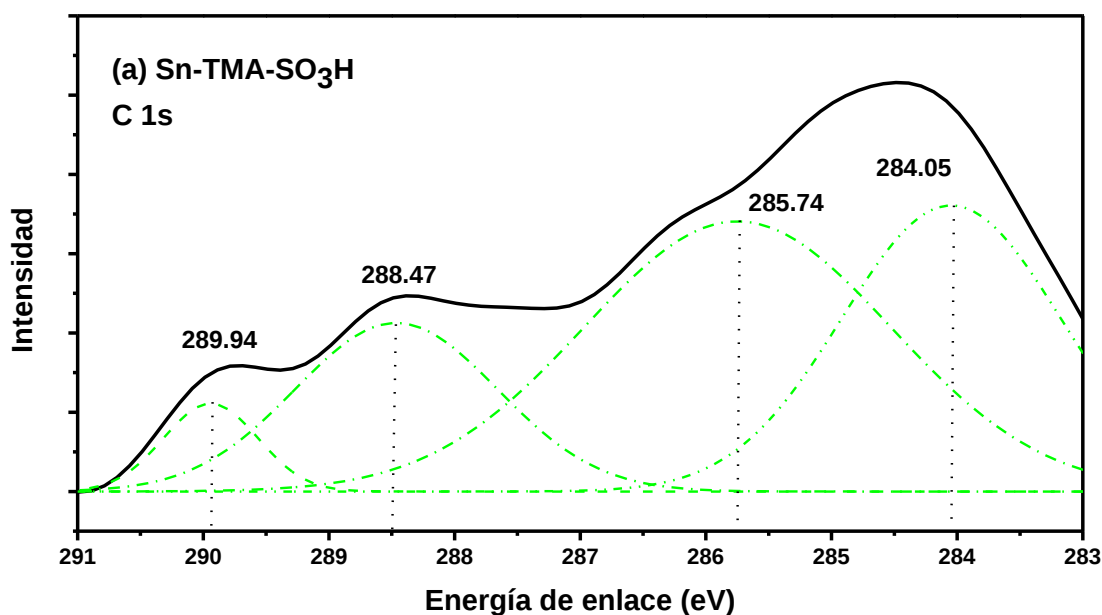
Catalizador	Porcentajes (%)		
	Sn Tetraédrico.	Sn Octaédrico.	SnO ₂ .
Sn-TMA	27.67	41.13	31.20
Sn-TMA-SO ₃ H	26.70	38.63	34.67

4.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis XPS se realizó para detectar la presencia de los diferentes elementos en la estructura organometálica.

Los espectros XPS de C 1s para el material Sn-TMA-SO₃H (**Figura 4.12a**) presentó 4 energías de enlace, las cuales fueron 284.05, 285.74, 288.47 y 289.94 eV. La contribución de energía más baja (284.05 eV) se asigna al carbono alifático (C-C) en la estructura Sn-TMA-SO₃H, mientras que la banda a 285.74 eV se puede asociar con los átomos de carbono del anillo de fenilo, correspondientes al anillo del ácido trimésico (Classen, et al., 2007). La energía a 288.47 eV indica claramente la existencia de un carbono en la forma de carbonilo (C=O) (Chen Z. , et al., 2014). Por último, la contribución de energía más alta (289.94 eV) se asocia al carbono con hibridación sp² en el anillo aromático (Vinu, et al., 2005).

Mientras que para el material Sn-TMA (**Figura 4.12b**), también se encontraron cuatro energías de enlace, las cuales fueron 283.97, 286.00, 287.88 y 288.86 eV. La contribución de energía más baja (283.97 eV) se asigna al carbono alifático (C-C) en la estructura MOF, seguido de la banda a 286.00 eV que se asocia con los átomos de carbono del anillo de fenilo. La tercera energía (287.88 eV) se asocia con la existencia del carbono en forma de carbonilo (C=O) y, por último, la banda a 288.86 eV que se asocia a la hibridación sp² en el anillo aromático (Classen, et al., 2007) (Chen Z. , et al., 2014) (Vinu, et al., 2005).



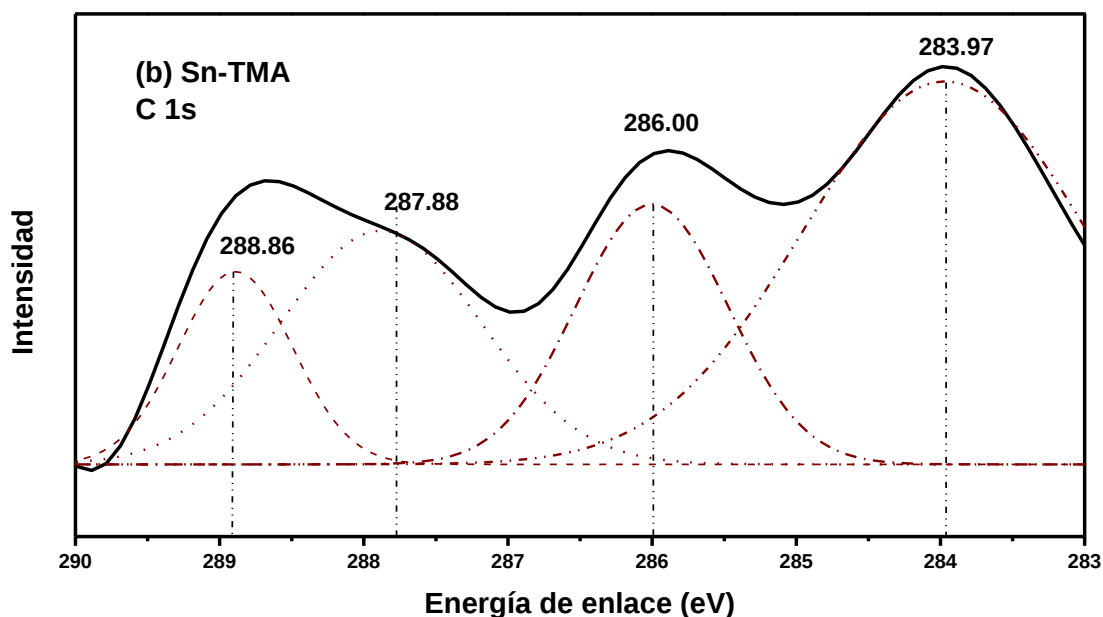


Figura 4.12. Espectros C 1s de los materiales (a) Sn-TMA-SO₃H y (b) Sn-TMA

Comparando ambos espectros, se observa que prácticamente presentan los mismos estados de oxidación, solamente que existe un pequeño desfaseamiento y una ligera disminución en las intensidades. Esto tiene mucha lógica, ya que los precursores con los cuales se sintetizaron estos MOFs, tienen mucha similitud entre ellos y, por ende, presentan los mismos grupos funcionales. Con respecto a su intensidad, esto se debe a que el ácido trimésico presenta mayor cantidad de enlaces carbono dentro de su estructura, mientras que la sal de 5-sulfoisoftálico de sodio sustituye ciertos de estos enlaces de carbono por enlaces con grupos sulfónico, cosa que impacta principalmente en sus intensidades y esto también se corrobora con el análisis FTIR, ya que para esa técnica también es notoria la disminución en las intensidades de los espectros.

Los espectros para el Sn 3d de estos materiales presentaron dos regiones ($d_{5/2}$ y $d_{3/2}$). Para el material Sn-TMA-SO₃H en la región $3d_{5/2}$ encontramos dos bandas, la primera está localizada en 485.50 eV (**Figura 4.13a**), que se asocia con el Sn octaédricamente coordinado, mientras que la banda a 487.32 eV, se asocia al Sn tetraédricamente coordinado. Por otro lado, en la región $3d_{3/2}$, también encontramos dos bandas, ubicadas en 494.55 y 495.22 eV (**Figura 4.14a**), los cuales se asocian al Sn octaédrico y tetraédrico, respectivamente (Tang, et al., 2014). El Sn coordinado octaédricamente se asocia principalmente con sitios ácidos de Brönsted, mientras que el Sn enlazado tetraédricamente se asocia con los sitios ácidos de Lewis (Tang, et al., 2014).

Para el material Sn-TMA, de igual forma se divide en dos regiones ($d_{5/2}$ y $d_{3/2}$). En la región de $3d_{5/2}$ encontramos dos bandas, la primera localizada en 486.03 eV, que se asocia con el Sn octaédricamente coordinado, mientras que la banda a 487.42 eV se asocia al Sn tetraédricamente coordinado (**Figura 4.13b**). En la región $3d_{3/2}$, de igual forma encontramos las dos energías de enlace 494.54 y 496.53 eV (**Figura 4.14b**), correspondientes al Sn octaédrico y tetraédrico, respectivamente.

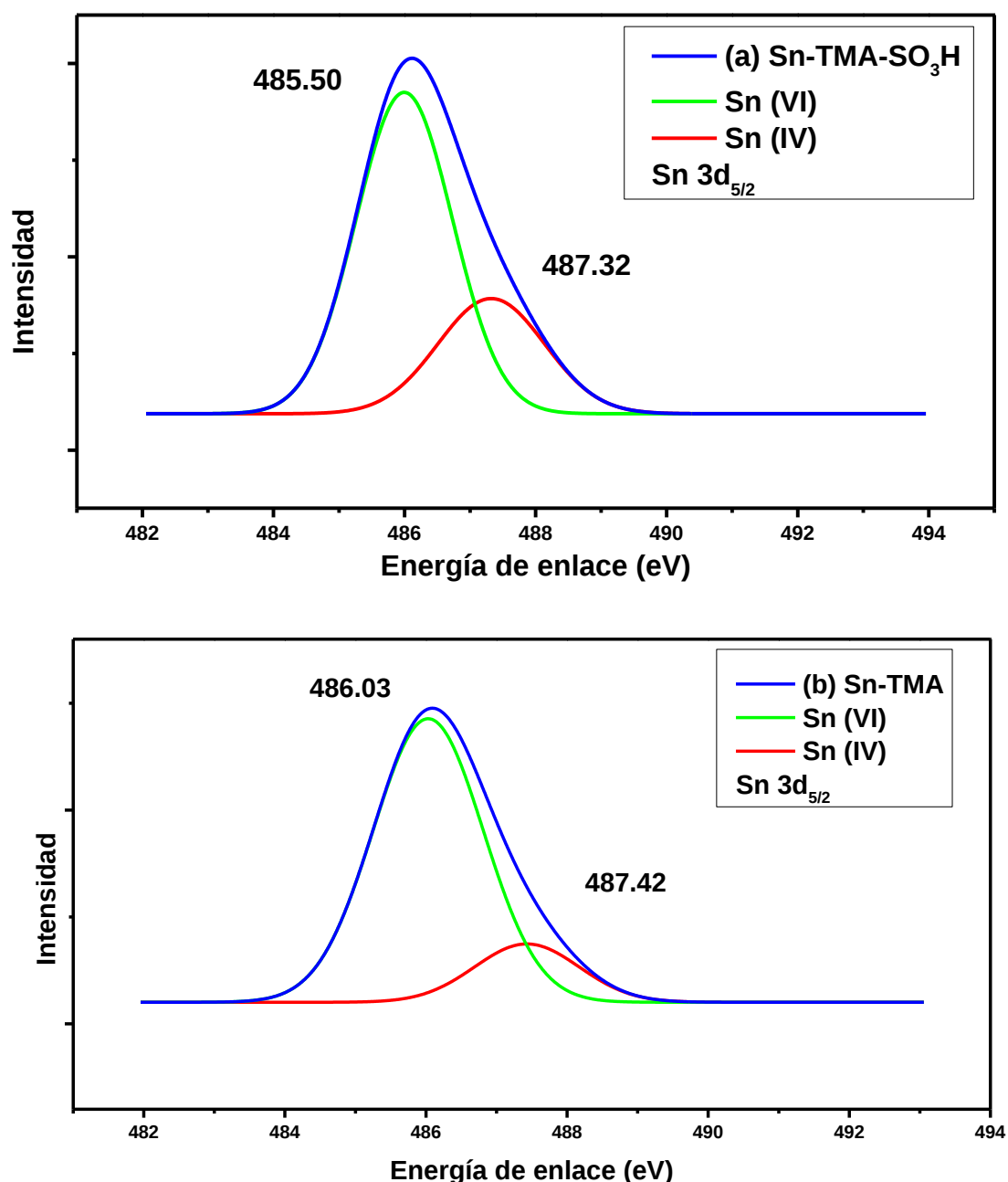


Figura 4.13. Espectros XPS de Sn 3d_{5/2} de los materiales (a) Sn-TMA-SO₃H y (b) Sn-TMA

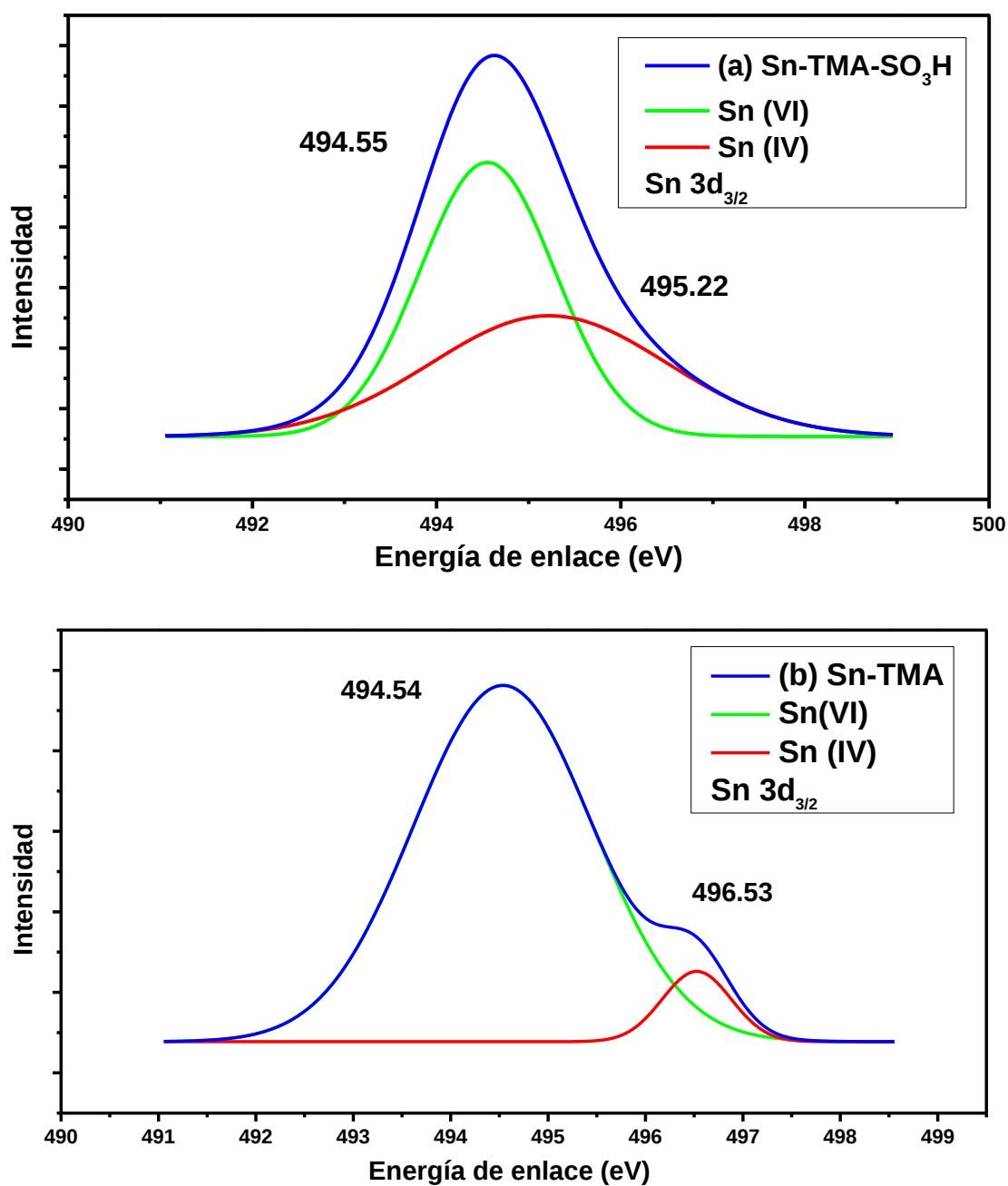


Figura 4.14. Espectros XPS de Sn 3d_{3/2} de los materiales (a) Sn-TMA-SO₃H y (b) Sn-TMA

Se observa claramente en los espectros (**Figura 4.14 y Figura 4.13**) con sus respectivas deconvoluciones, que el Sn octaédrico es el que se encuentra en mayor porcentaje para ambos materiales, y el Sn tetraédrico se encuentra en menor cantidad, datos que pueden ser corroborados con los obtenidos por medio de la técnica UV-Vis-DRS. Dicho lo anterior, se concluye que el Sn se coordina mayormente de forma octaédrica en la superficie del material, el cual se asocia con los sitios ácidos de Brönsted.

Para el material Sn-TMA-SO₃H, además de los espectros ya mencionados, también se mostraron los espectros correspondientes al azufre y oxígeno, ya que este material está funcionalizado con grupos sulfónicos. Se revela la existencia de S en la estructura de dicho material (**Figura 4.15**), la banda del espectro de S 2p localizada en 168.31 eV se atribuye a la energía de enlace de S 2p_{3/2}, que es típica del grupo -SO₃H (Hu, et al., 2018).

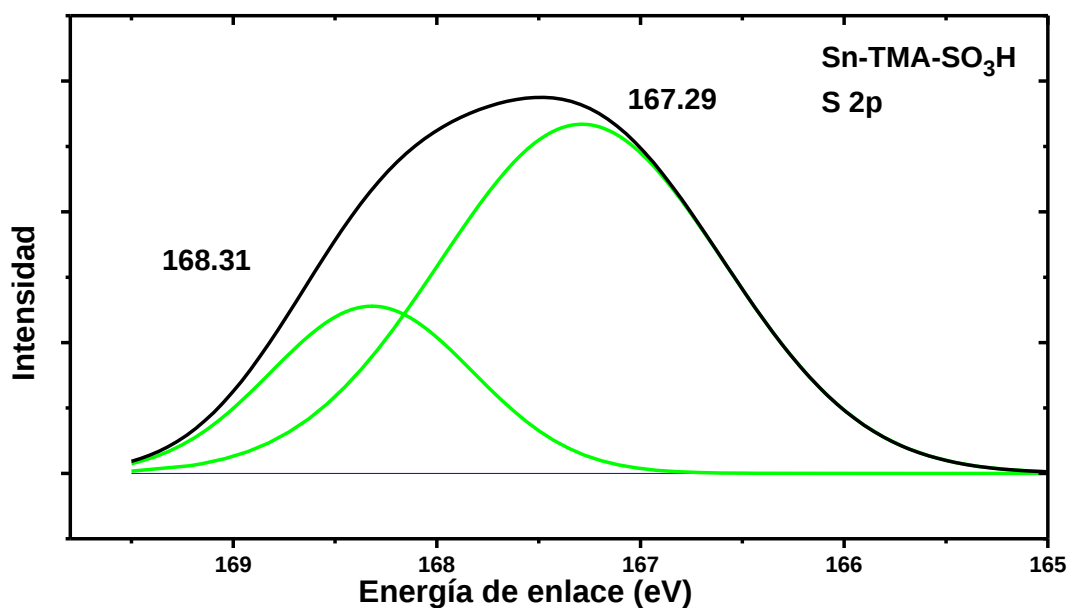


Figura 4.15. Espectro S 2p_{3/2} del material Sn-TMA-SO₃H

Para corroborar lo mencionado en el espectro de azufre, se obtuvo el espectro de O 1s (**Figura 4.16**), donde se encontraron dos bandas. La primera de ellas localizada a 531.61 eV, que se asocia al enlace S-OH y la segunda se localiza a 533.30 que se asocia al S=O (Wei, et al., 2015) (Hu, et al., 2018).

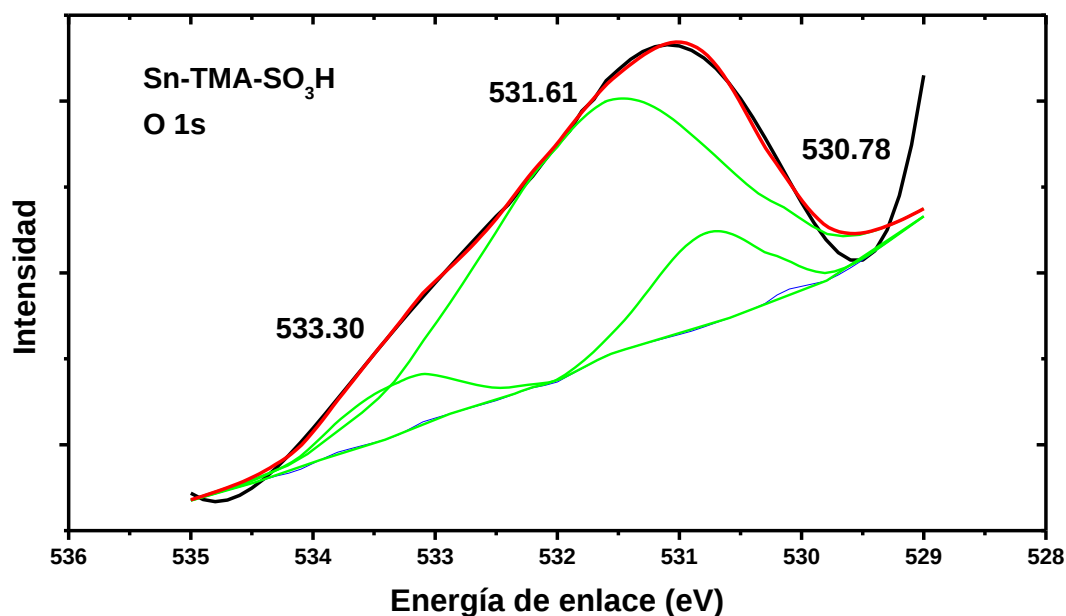


Figura 4.16. Espectro O 1s del material Sn-TMA-SO₃H

Por lo tanto, se puede inferir por la presencia de oxígeno y azufre que los grupos de ácido sulfónico se unieron con éxito a la superficie de Sn-TMA-SO₃H. Además, también se observa que la estructura del TMA no se destruye con la incorporación de los grupos sulfónicos.

4.1.7 Acidez total (Titulación)

Los resultados de acidez total, medida por titulación se presentan en la **Tabla 4.5**. Se puede apreciar que los materiales tipo MOFs son más ácidos, inclusive que la SBA-15 funcionalizada. De todos los catalizadores, el Sn-TMA-SO₃H es ligeramente superior al Sn-TMA, esto puede atribuirse al reemplazo de un grupo -COOH del ligante TMA por un grupo -SO₃H. Además, la acidez total del catalizador Sn-TMA-SO₃H es superior a todos aquellos catalizadores tipo SBA-15. Por lo tanto, la concentración de sitios ácidos sigue el patrón Sn-TMA-SO₃H > Sn-TMA > Sn-SBA-15-PrSO₃H > Sn-SBA-15 > SBA-15.

Tabla 4.5. Resultados de acidez total de los materiales MOFs y comparación con algunos catalizadores mesoporosos

Material	Acidez total (mmol H ⁺ /g)
Sn-TMA	2.01
Sn-TMA-SO ₃ H	2.23
SBA-15	0.61
Sn-SBA-15	0.76
Sn-SBA-15-PrSO ₃ H	1.04

4.1.8 Prueba indirecta de acidez de Brönsted (esterificación de ácido oleico).

Con el objeto de estimar de forma indirecta la acidez de Brönsted en los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H, se realizó la conversión catalítica del ácido oleico, ya que, con base en lo reportado en la literatura, esta reacción se lleva a cabo principalmente sobre sitios ácidos de Brönsted (Oliveira, et al., 2010). Para nuestros materiales, se obtuvieron valores de conversión de ácido oleico de 14.43% y 25.49% para Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H, respectivamente (**Figura 4.17**); lo cual se relaciona a la mayor concentración de sitios ácidos de Brönsted del material Sn-TMA-SO₃H. Además, es importante mencionar que las condiciones para el estudio de esta prueba de reacción fueron: T = 80 °C; t_{reacción} = 1 h; m_{catalizador} = 0.500 g; m_{ácido oleico} = 10 g; relación molar etanol/AO = 15:1. Por lo tanto, podemos inferir que el catalizador Sn-TMA-SO₃H presenta mayor concentración de sitios ácidos de Brönsted gracias al grupo -SO₃H.

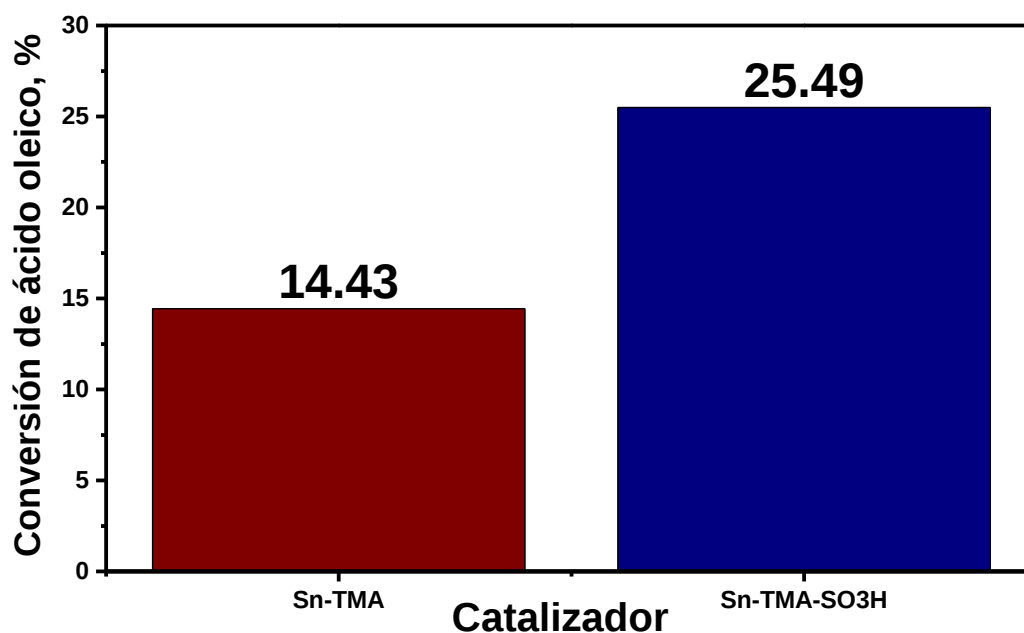


Figura 4.17. Esterificación de ácido oleico a 80 C y 1 h de reacción.

4.2 Estudio de la reacción.

4.2.1 Actividad catalítica.

Los experimentos de conversión de HMF se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable a 130° C, 2.5 bar y 300 RPM durante 6 h. En una corrida típica, se disolvieron 0.2 g de HMF en 20 mL de etanol y se cargaron con 0.1 g de cada catalizador. En la **Figura 4.18** se presentan los resultados de conversión de HMF y rendimiento de EMF y EL para los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H y se compara con un experimento realizado sin catalizador. El catalizador Sn-TMA-SO₃H con la presencia de especies de Sn y grupos sulfónicos, incrementa la acidez y por lo tanto aumenta tanto la conversión de HMF como el rendimiento hacia EMF y LE que se ajusta con lo reportado en la literatura (Quereschi, et al., 2020). Para el cálculo de la conversión de HMF y los rendimientos de los productos se utilizaron las ecuaciones (3.1) y (3.2), respectivamente.

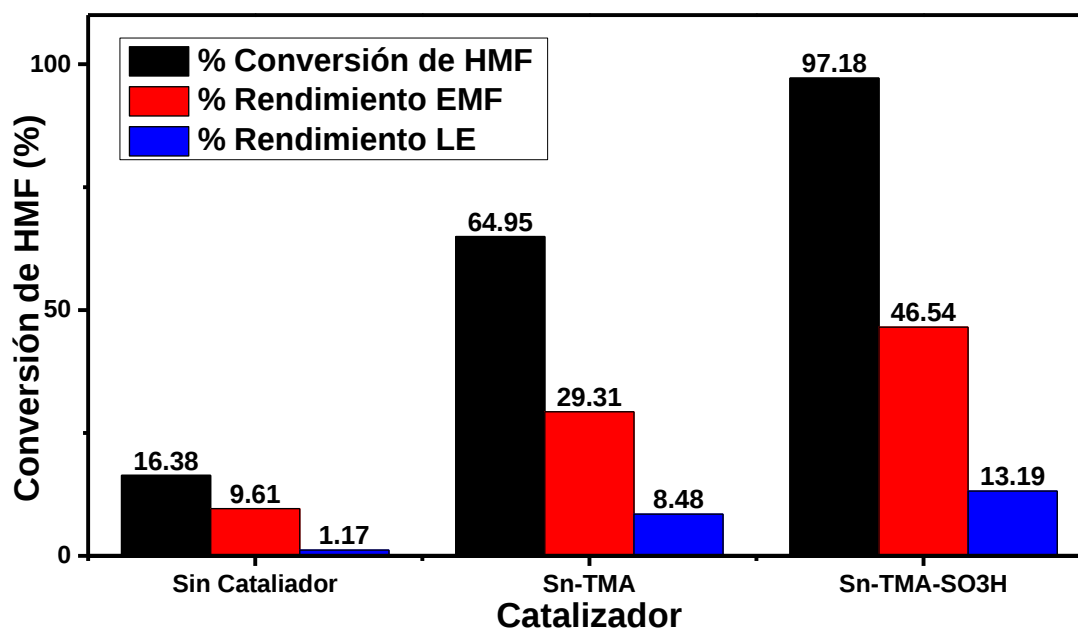


Figura 4.18. Conversión y rendimiento para los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H a T=130 °C, P= 2.5 bar, 300 RPM, $m_{\text{cat}}=0.1\text{g}$, $m_{\text{HMF}}=0.2\text{ g}$ y $V_{\text{EtOH}}=20\text{ mL}$.

Se observa en la **Figura 4.18**, que la reacción en ausencia de catalizador convierte muy poca cantidad de HMF, y, por ende, su rendimiento es muy bajo, mientras que cuando se utilizan los catalizadores en las pruebas de reacción, los rendimientos aumentan notablemente, lo que indica el uso imperativo de los catalizadores, además se aprecia claramente que con la incorporación de los grupos sulfónicos a la estructura Sn-TMA, tanto la conversión como los rendimientos aumentaron casi al doble. Este resultado se puede atribuir a la mayor acidez del catalizador Sn-TMA-SO₃H, ya que el aumento de los rendimientos va en concordancia con el incremento de la acidez superficial de cada catalizador y recae mayormente en los sitios ácidos de Brönsted, porque fue el catalizador Sn-TMA-SO₃H el que presentó mayor actividad catalítica y se sabe, por las técnicas de caracterización que su acidez predominante es la de Brönsted. Por lo tanto, se decidió trabajar con este material (Sn-TMA-SO₃H) para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción.

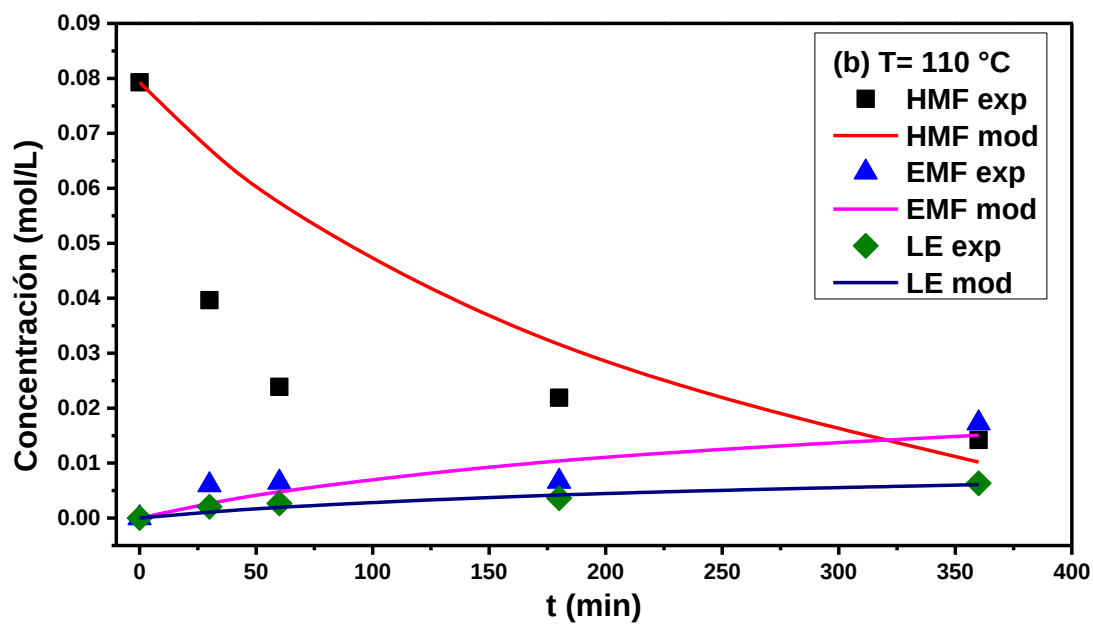
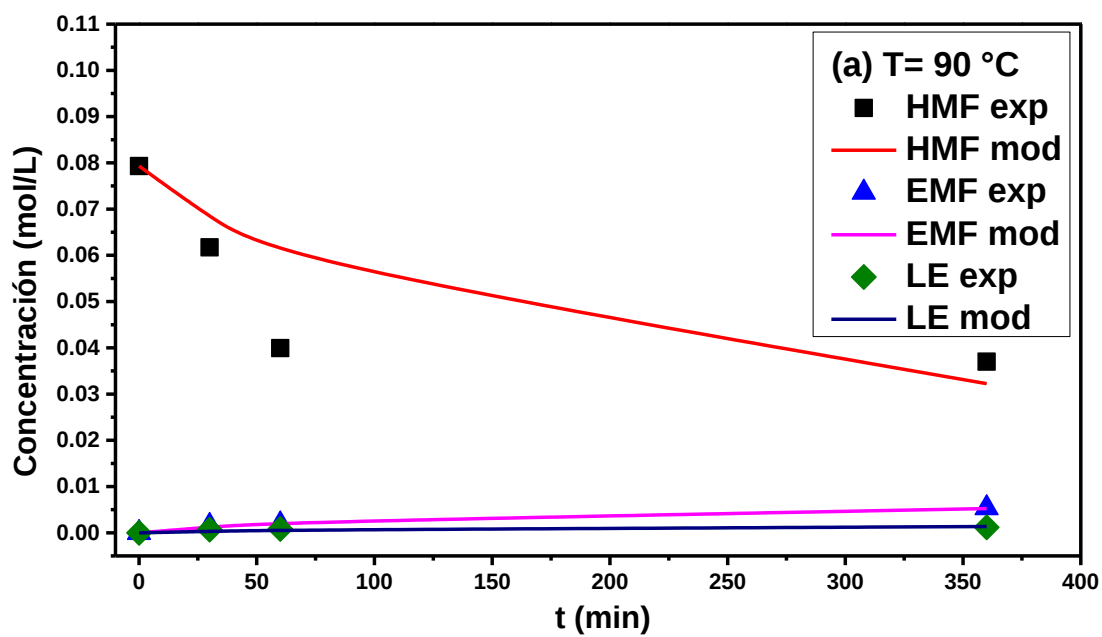
4.2.2 Determinación de parámetros cinéticos.

Con base en lo mencionado en la sección anterior, se seleccionó al catalizador Sn-TMA-SO₃H para estudiar su comportamiento catalítico a diferentes temperaturas (90, 110 y 130 °C). En la **Figura 4.19a** se observa que el HMF se convierte muy lentamente a 90 °C, provocando que nuestros productos de interés tarden en formarse y su concentración

sea menor de 0.006 mol/L para ambos productos (EMF y LE). Por su parte a 110 °C (**Figura 4.19b**), vemos que, con un aumento en la temperatura de reacción, la conversión de HMF se ve incrementada notablemente. Esto contribuye a que nuestros productos se formen con concentraciones significativas, y, por último, a 130 °C (**Figura 4.19c**) la conversión es de 97.18% y los productos son obtenidos a concentraciones importantes de 0.038 y 0.011 mol/L para EMF y LE, respectivamente, siendo el EMF el producto dominante. Por lo tanto, se observa que la conversión de HMF y la formación de los productos (EMF y LE) se favorecen a alta temperaturas y tiempos de reacción largos y con base en el comportamiento de las gráficas de la **Figura 4.19**, se aprecia que los perfiles de concentración del reactivo (HMF) y los productos (EMF y LE) siguen un comportamiento gráfico parecido a las reacciones paralelas, es decir, el reactivo se consume gradualmente mientras que ambos productos se producen a la par sin que ninguno de ellos se consuma al transcurrir el tiempo.

Ahora bien, tomando en consideración el modelo cinético para reacciones paralelas (**Figura 4.20**) y las rutas de reacción propuestas en la **Figura 2.3**, se observa que el comportamiento del EMF es acorde a la ruta III, mientras que LE sigue la ruta I. De esta forma, se ve claramente el comportamiento competitivo entre ambos productos (EMF y LE) (**Figura 4.21**), ya que presentan intermediarios en común (Balakrishnan, Sacia, & Bell, 2012) (Lai & Zhang, 2011) (Chen, et al., 2019) (Kumari, et al., 2018).

Por lo tanto, se propuso un modelo cinético de reacción simplificado (**Figura 4.20**) basado en las siguientes suposiciones: (1) la formación de intermediarios es insignificante y la reacciones de HMF a EMF y LE se consideran irreversibles; (2) todos los subproductos son huminas; (3) el HMF cumple con la ruta propuesta (**Figura 4.21**) y (4) la concentración del solvente se considera constante porque se encuentra en exceso, y, por ende, se supone que no participa en la cinética de la reacción.



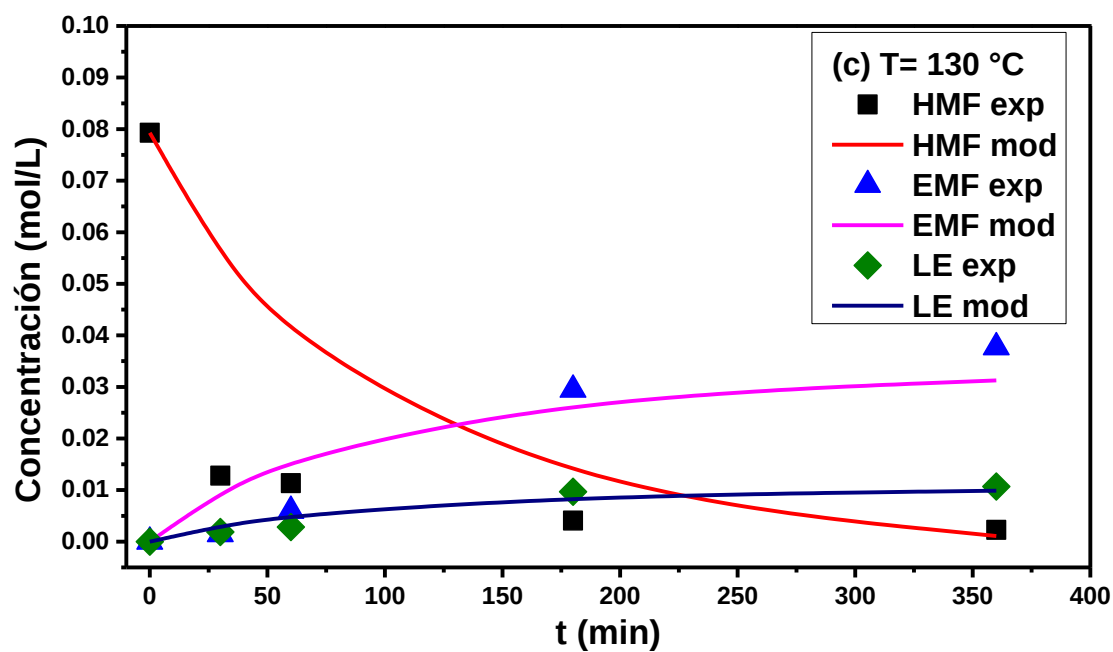


Figura 4.19. Comportamiento cinético de la conversión de HMF a EMF y LE a diferentes temperaturas (a) T=90 °C, (b) T=110 °C y (c) T=130 °C

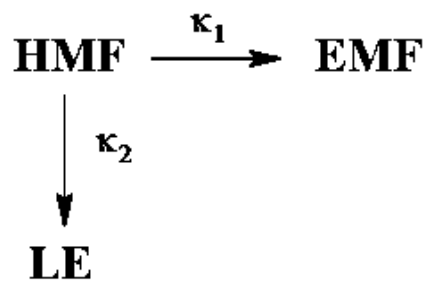


Figura 4.20. Modelo cinético de HMF

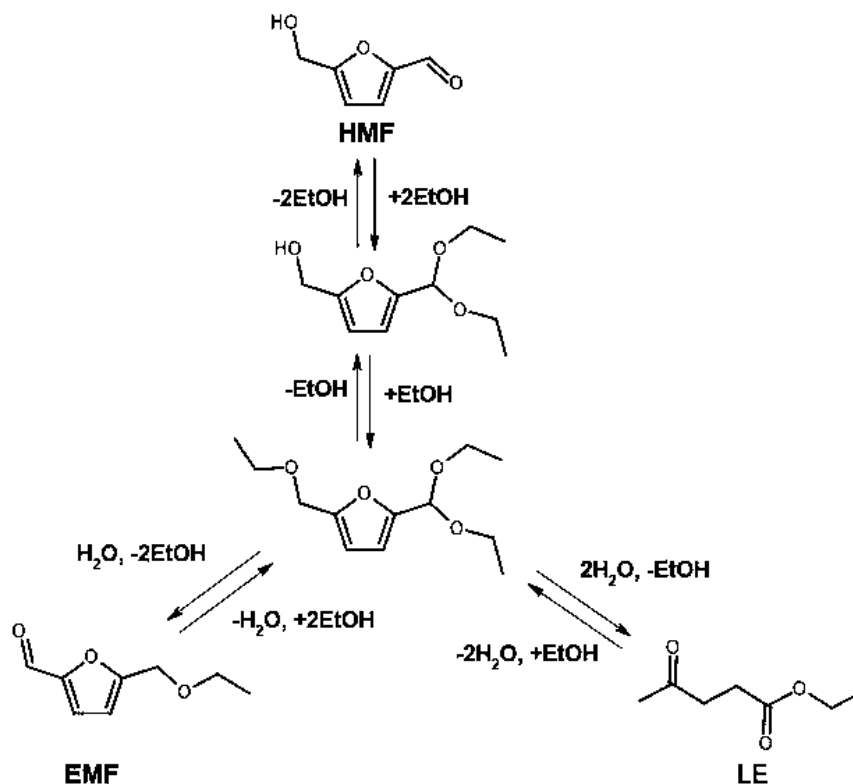


Figura 4.21. Ruta de reacción competitiva entre los productos EMF y LE

Con base en el modelo de las reacciones paralelas (**Figura 4.20**), se obtuvieron las ecuaciones (4.1) y (4.2) que corresponden al balance de materia en un reactor batch para los productos EMF y LE, las cuales se resolvieron de manera analítica y resultaron en las ecuaciones (4.3) y (4.4).

$$\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_{EMF}}{dt} = k_1 C_{HMF} \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_{LE}}{dt} = k_2 C_{HMF} \quad (4.2)$$

$$C_{EMF} = \frac{C_{HMF0} k_1 W}{V(k_1 + k_2)} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (4.3)$$

$$C_{LE} = \frac{C_{HMF0} k_2 W}{V(k_1 + k_2)} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (4.4)$$

Donde:

W= masa de catalizador en g;

t= tiempo de reacción en min, y

k= constante de velocidad de reacción en L / min g de catalizador

Para evaluar los parámetros cinéticos de las ecuaciones (4.3) y (4.4) utilizamos el software Polymath por medio del método de regresión no lineal, cuyo modelo ajustó a una cinética de primer orden para reacciones paralelas, dando como resultado las constantes de velocidad que se ilustran en la **Tabla 4.6**, columnas 2 y 3. Es importante destacar que el modelo ajustó de mejor manera a los productos (EMF y LE) que al reactivo (HMF) como se observa en las gráficas de la **Figura 4.19**.

Tabla 4.6. Constantes cinéticas a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	k_1 (L/ g _{cat} min)	r_1^2	k_2 (L/ g _{cat} min)	r_2^2	k_1/k_2
90	5.07×10^{-4}	0.99	3.19×10^{-4}	0.98	0.96
110	1.24×10^{-3}	0.82	5.01×10^{-4}	0.90	2.48
130	4.76×10^{-3}	0.82	1.50×10^{-3}	0.92	3.16

Se observa claramente que las constantes de velocidad de reacción aumentaron conforme aumentó la temperatura, lo que indica que a temperaturas más altas y tiempos de reacción más prolongados se obtiene mayor concentración de productos (EMF y LE). Por su parte las relaciones de las constantes cinéticas (columna 6) de la **Tabla 4.6** nos indican que a medida que aumentamos la temperatura de reacción el producto EMF se ve más favorecido en comparación con LE.

Por otro lado, para calcular la energía de activación, se utilizó la ecuación de Arrhenius, y los resultados se muestran en la **Tabla 4.7**. Se observa que la energía de activación para el EMF es superior con respecto a la energía de activación del LE, casi por el doble, 83.32 y 46.80 kJ/mol, respectivamente. Lo que indica que la velocidad de reacción para el EMF es más sensible a cambios de temperaturas, además, esto presenta un efecto positivo en el rendimiento de EMF en comparación con la del LE y se puede corroborar con la **Figura 4.19**, ya que sigue esta tendencia.

De las pocas investigaciones reportadas que han calculado la energía de activación, P.A. & Darbha, parten de HMF para la obtención de EMF y LE, cuyas energías de activación son de 88.3 y 32.6 kJ/mol, respectivamente (P. A. & Darbha, 2020), que prácticamente son muy similares a los calculados en este proyecto de tesis, que resultaron ser de 83.32 y 46.80 kJ/mol, para EMF y LE, respectivamente. En otro

estudio relacionado se reportó que la energía de activación del EMF partiendo de HMF se estimó de 61.72 kJ/mol (He, et al., 2022) que no está muy alejado de nuestro valor (83.32 kJ/mol). En resumen, las energías de activación para ambos productos (EMF y LE) calculadas en este proyecto se encuentran dentro del rango reportado en la literatura.

Tabla 4.7. Energía de activación y factor preexponencial de los productos EMF y LE

Producto	Energía de activación (kJ/ mol)	Factor preexponencial	r^2
EMF	83.32	2.93×10^8	0.99
LE	46.80	1.53×10^4	0.93

4.2.3 Discusión general

Se lograron sintetizar estructuras organometálicas porosas novedosas, denominados Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H las cuales poseen la estructura cristalina tetragonal de rutilo (**Figura 4.1**), con sus planos característicos (JCPDS No. 41-1445) (Debataraja, et al., 2017), acorde a lo reportado en la literatura (Ghosh & Das, 2020). Ya que el material Sn-TMA-SO₃H es prácticamente nuevo y su aplicación todavía no está reportada, resultó interesante observar cómo este influiría en el ensamblaje del nuevo MOF, para nuestra sorpresa, el MOF (Sn-TMA-SO₃H) no modificó las distancias interplanares de los arreglos cristalinos, demostrando que la sustitución de los grupos de ácido carboxílico por los grupos sulfónico, permitió un entorno químicamente estable y por ende, el ensamblaje se lleva correctamente sin repercutir con el arreglo cristalino (Ma, et al., 2019) (Sahiner, et al., 2014). Ahora bien, para confirmar la presencia de los planos cristalográficos característicos de la estructura cristalina tetragonal de rutilo, fue necesario el uso de la técnica TEM, pues con ella lo corroboramos (**Figura 4.3**) y con la técnica STEM (**Figura 4.2**) corroboramos la presencia de las nanopartículas de estaño en los MOFs como se observó en la **Figura 4.4**.

Por otro lado, las propiedades texturales de los MOFs (**Figura 4.5 y Tabla 4.3**) nos muestra que efectivamente se trata de materiales porosos (corroborando así lo que mostró la técnica HRTEM), esto gracias a las isothermas de adsorción-desorción tipo IV, que son características de los materiales porosos. Sin embargo, lo más importante a discutir en esta sección es la notable disminución del área superficial (**Tabla 4.3**) para el

material Sn-TMA-SO₃H, ya que se esperaba que la funcionalización se llevara a cabo como en los materiales tradicionales donde los grupos sulfónicos se depositan en el interior y reducen tanto su área específica como su diámetro de poro (Tututi-Ríos, et al., 2021). Sin embargo, durante la incorporación de especies metálicas o grupos sulfónicos en los MOFs se ve afectada la manera en que se ensamblan las estructuras organometálicas, ya que como se recordará, los centros metálicos de los MOFs se unen con ligantes orgánicos por medio de enlaces covalentes coordinados. Entonces en nuestro caso al sustituir uno de los grupos de ácido carboxílico de la TMA por un grupo sulfónico del 5-sulfoisoftálico de sodio, lo que estamos haciendo es una modificación a la estructura química, es decir, se ha sustituido un grupo sulfónico por un grupo de ácido carboxílico, y por ende la coordinación entre los iones metálicos y el ligante orgánico es diferente. Es decir, que los grupos sulfónicos no se depositan en la superficie del catalizador, sino que forman parte de los enlaces de coordinación del MOF. Es por ello que la morfología es diferente, y el diámetro de poro disminuye, pero no por un efecto de obstrucción de poro, sino por un efecto de coordinación a nivel molecular (Sel, et al., 2015) (Ma, et al., 2019) (Sahiner, et al., 2014). La técnica SEM (**Figura 4.7**) nos corrobora esta información, ya que demuestra que la morfología cambio por el efecto de la incorporación del grupo sulfónico y disminuyendo así también el tamaño de los cristales para el material Sn-TMA-SO₃H.

De las características más sobresalientes de las estructuras organometálicas sintetizadas aquí, la estabilidad térmica es una de ellas, ya que ésta resultó ser alta, esto es gracias al entorno químico tan favorable que se forma y se explica con base en el principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson (*Hard and Soft Acids and Bases* y/o *HSAB*) (Melnikov, et al., 2020) (Pearson, 1968). De acuerdo con el principio HSAB, los MOF que son estables se forman mediante el ensamblaje de bases duras (tales como los ligantes de carboxilatos) con iones metálicos de alta valencia [como Sn (IV), Ti (IV), Zr (IV), Al (III), Fe (III) y Cr (III)], o por ensamblaje con bases blandas (tales como ligantes de imidazolato, pirazolato, triazolato y tetrazolato) con iones metálicos divalentes blandos [tales como Zn (II), Cu (II), Mn (II), etc.] (Pearson, 1968). Las fuerzas de enlace entre metal-ligante con un ligante dado están correlacionadas positivamente con las cargas de los cationes metálicos y negativamente correlacionadas con el radio iónico (Bunzen, 2021). Por lo tanto, nuestro MOF Sn-TMA-SO₃H al estar conformado tanto con una base dura (como lo es la TMA, un ligante carboxilato) como con ácido duro como es

el caso del ión metálico Sn de alta valencia, y aunado al ensamblaje con la base blanda (grupos sulfónicos, $-\text{SO}_3\text{H}$), su entorno químico es muy estable y favorable, y por ende resistente a la temperatura. Nuevamente aquí hacemos hincapié, en la enorme ventaja de haber sustituido un grupo de ácido carboxílico por un grupo sulfónico, ya que las ventajas tan interesantes se deben a esta sustitución de una parte del ligante orgánico.

Se ha discutido ampliamente como ha repercutido el incorporar grupos sulfónicos al material (Sn-TMA), sin embargo, el estaño también contribuye en las propiedades tan interesantes de estos materiales. El Sn puede generar diferentes tipos de sitios ácidos gracias a sus propiedades metálicas y en cómo se coordina con la estructura organometálica, generando principalmente acidez de tipo Lewis, aunque también genera acidez tipo Brönsted (Tututi-Ríos, et al., 2021). Esto se debe a que actúa como el centro metálico y se encuentra enlazado con los oxígenos del ligante orgánico (TMA) por medio de enlaces covalentes coordinados, y aquí es donde pueden ocurrir dos cosas: (1) debido a la diferencia en las electronegatividades, entre el estaño y el oxígeno, los electrones del estaño son atraídos hacia el oxígeno, creando una carga residual positiva en los átomos de estaño y por consiguiente produce la acidez tipo Lewis (Luo, Lewis, & Román-Leshkov, 2016); y (2) la incorporación de los metales tetravalentes a la estructura dirige a un exceso de carga negativa, que se neutraliza por protones, formándose así la acidez de tipo Brönsted (Ferrini, et al., 2017). Por esta razón, se utilizó la técnica UV-Vis-DRS para cuantificar y observar cómo se coordina el estaño dentro de los MOFs, resultando ser de tres formas diferentes (**Figura 4.11**), es decir, que se coordina de forma tetraédrica, octaédrica y como SnO_2 , dichos sitios se asocian con las bandas a 220, 270 y 360 nm, respectivamente (Lorenti, et al., 2019), los cuales presentaron los porcentajes de 41.13% como Sn Octaédrico y 27.67 % de Sn tetraédrico para el Sn-TMA- SO_3H y de 38.63 % (Sn octaédrico) y 26.70 % (Sn tetraédrico) para el Sn-TMA (**Tabla 4.4**). Es evidente que el estaño presente en los materiales Sn-TMA y Sn-TMA- SO_3H se coordinan mayormente de manera octaédrica, lo que se asocia a una mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted, que se pudo corroborar por medio de la técnica XPS (**Figura 4.13 y 4.14**) (Tang, et al., 2014). Esta ventaja de que el Sn se incorpore de diferentes maneras y a su vez nos proporcione acidez bifuncional al material, aunado con la incorporación de grupos sulfónicos, promueve las reacciones de deshidratación y apertura de anillo del HMF para obtener dos productos muy valiosos, etoximetilfurfural y levulinato de etilo, ya que, con base en lo reportado en la literatura, nos mencionan que para obtener conversiones de

HMF altas y rendimientos considerables de los productos (EMF y LE) es necesario el uso de catalizadores bifuncionales (He, et al., 2022) (Flannelly, et al., 2015). Por esta razón, se utilizó Sn como centro metálico para formar principalmente acidez tipo Lewis, aunque el análisis nos demostró que proporciona mayormente acidez tipo Brönsted, la acidez de Lewis sigue siendo un aporte del estaño (**Tabla 4.4**). Mientras que los grupos sulfónicos se utilizaron para incrementar los sitios ácidos de Brönsted. Estos datos pueden corroborarse, gracias a que el material Sn-TMA-SO₃H fue quien presentó mayor conversión de HMF y rendimientos de productos (EMF y LE) (**Figura 4.18**), gracias a su mayor concentración en los sitios ácidos totales (determinada por titulación) (**Tabla 4.5**).

Debido a lo anterior, se determinaron los parámetros cinéticos utilizando el material Sn-TMA-SO₃H. Los datos experimentales obtenidos a 90° C, 110° C y 130° C ajustaron a un modelo irreversible de primer orden de reacciones paralelas, cuyos resultados se muestran en la **Figura 4.19** y **Tabla 4.6** donde se ve claramente el incremento de la constante de velocidad de reacción conforme aumenta la temperatura, y el producto EMF siempre se ve favorecido acorde a la relación de constantes (**Tabla 4.6**). Las energías de activación se calcularon por medio de la ecuación de Arrhenius, las cuales resultaron de 83.32 y 46.80 kJ/mol para el EMF y LE, respectivamente, que están dentro del rango de energías reportadas en la literatura (He, et al., 2022) (Tiong, Yap, Gan, & Yap, 2020).

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- El procedimiento de síntesis de los catalizadores Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H utilizando el ácido trimésico como ligante orgánico y cloruro estañoso dihidratado como especies de Sn para los centros metálicos, fue exitoso, ya que permitió el ensamblaje correcto de las especies de Sn⁺⁴ con el ligante orgánico TMA, el cual se efectúa de dos formas i) como centro metálico que une a los ligantes orgánicos para así formar el arreglo cristalino y repetitivo y ii) por la formación de nanopartículas poliméricas de SnO₂ en una coordinación octaédrica localizadas en la superficie del material, este arreglo puede corroborarse con las técnicas DRX y TEM.
- Se logró incorporar Sn en la estructura de los MOFs, sin deformar la red cristalina, aunque una fracción también se deposita como SnO₂. La técnica UV-Vis DRS nos aclaró que el Sn se coordina mayormente en su forma octaédrica, que brinda principalmente acidez tipo Brönsted y, además, se corroboró con los porcentajes elementales calculados por medio de la técnica XPS, los cuales resultaron ser de 9.06% de Sn Octaédrico y 8.37% de Sn tetraédrico para el Sn-TMA-SO₃H y de 5.26% (Sn octaédrico) y 17.94% (Sn tetraédrico) para el Sn-TMA.
- La incorporación de grupos sulfónicos (-SO₃H) al material Sn-TMA, se realizó apropiadamente (**Figura 4.10**). Estos grupos funcionales forman parte del entorno químico del MOF, de este modo se incrementa la concentración de sitios ácidos totales. Esto da como resultado un catalizador capaz de acelerar la reacción de deshidratación y apertura de anillo del HMF para obtener dos productos muy valiosos, etoximetilfurfural y levulinato de etilo.
- Debido a que el catalizador Sn-TMA-SO₃H presentó mayor concentración de sitios ácidos totales (determinada por titulación), área específica (BET) y mayor estabilidad térmica, fue quien logró una mayor actividad catalítica y rendimiento a 130 °C y 6 h de reacción en la conversión de HMF (97.17 %) hacia EMF y LE (46.54 y 13.19 %, respectivamente), cumpliendo con la hipótesis propuesta.
- La eterificación de HMF a EMF y su posterior deshidratación y apertura de anillo a LE se ajustó a un modelo cinético de pseudo-primer orden para reacciones paralelas, con valores de energía de activación de 83.32 y 46.80 kJ/mol, respectivamente. El análisis también reveló que la velocidad de reacción aumenta

conforme incrementa la temperatura, siendo el EMF el producto dominante como se observa en las relaciones de las constantes de velocidad de las reacciones.

5.2 Recomendaciones para trabajos a futuro

- Principalmente se recomienda realizar el estudio de adsorción de piridina analizada por FT-IR para determinar la acidez superficial de los catalizadores, y discernir correctamente con los sitios ácidos fuertes o débiles, y si corresponden a sitios ácidos de Lewis o Brönsted.
- Para la obtención de un modelo cinético más robusto, se recomienda realizar un balance de sitios ácidos por el método de Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson (LHHW), lo cual requiere un mayor número de pruebas de reacción.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, E., Alam, M. I., Pant, K. K., & Haider, M. A. (2016). Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks. *Green Chemistry*, 18(18), 4804. doi:10.1039/c6gc01523a
- Alipour, S., Omidvarborna, H., & Kim, D.-S. (2017). A review on synthesis of alkoxymethyl furfural, a biofuel candidate. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71(1), 908-926. doi:10.1016/j.rser.2016.12.118
- Aljammal, N., Jabbour, C., Thybaut, J., Demeestere, K., & Francis, V. (2019). Metal-organic frameworks as catalysts for sugar conversion into platform chemicals: State-of-the-art and prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 401, 213064. doi:10.1016/j.ccr.2019.213064
- Allen, M. C., Hoffman, A. J., Liu, T.-W., Webber, M. S., Hibbitts, D. D., & Schwartz, T. J. (2020). Highly Selective Cross-Etherification of 5-Hydroxymethylfurfural with Ethanol. *ACS Catalysis*, 10(12), 6771 - 6785. doi:10.1021/acscatal.0c01328
- Antar, M., Lyu, D., Nazari, M., Shah, A., Zhou, X., & Smith, D. L. (2021). Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110691. doi:10.1016/j.rser.2020.110691
- Balakrishnan, M., Sacia, E. R., & Bell, A. T. (2012). Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates. *Green Chemistry*, 14, 1626. doi:10.1039/c2gc35102a
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: ACADEMY PRESS. INC.

- Bunzen, H. (2021). Chemical stability of metal-organic frameworks for applications in drug delivery. *ChemNanoMat*, 7(9), 998-1007. doi:10.1002/cnma.202100226
- Cabrera-Munguia, D., González, H., Tututi-Ríos, E., & Gutiérrez-Alejandre, A. (2018). Acid properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO₃H (M = Al, Ti) materials and their role on esterification of oleic acid. *Journal of Materials Research*, 33(21), 3634-3645. doi:10.1557/jmr.2018.374
- Chen, B., Xu, G., Chang, C., Zheng, Z., Wang, D., Zhang, S., . . . Zou, C. (2019). Efficient One-Pot Production of Biofuel 5-Ethoxymethylfurfural from Corn Stover: Optimization and Kinetics. *Energy & Fuels*, 33(5), 4310-4321. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b00357
- Chen, B., Yan, G., Chen, G., Feng, Y., Zeng, X., Sun, Y., . . . Lin, L. (2020). Recent progress in the development of advanced biofuel 5-ethoxymethylfurfural. *BMC Energy*, 2(1), 2. doi:10.1186/s42500-020-00012-5
- Chen, J., Li, K., Chen, L., Liu, R., Huang, X., & Ye, D. (2014). Conversion of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Recyclable Sulfonic Acid-Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Green Chemistry*, 16(5), 2490 - 2499. doi:10.1039/C3GC42414F
- Chen, Y.-Z., Zhang, R., Jiao, L., & Jiang, H.-L. (2018). Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 362, 1-23. doi:10.1016/j.ccr.2018.02.008
- Chen, Z., Zhang, Q., Huang, L., Li, R., Li, W., Xu, G., & Cheng, H. (2014). Surface Modification of ITO Nanoparticles by Trimesic Acid: A Combined Experimental and DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36), 21244-21249. doi:10.1021/jp5063447

- Chong, K. C., Foo, P. L., Lai, S. O., Thiam, H. S., Lee, S. S., & Lau, W. J. (2019). Preparation and characterization of chromium metal organic framework with trimesic or terephthalic acid in carbon dioxide adsorption. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 670, 012002. doi:10.1088/1757-899X/670/1/012002
- Classen, T., Lingenfelder, M., Wang, Y., Chopra, R., Virojanadara, C., Starke, U., . . . Kern, K. (2007). Hydrogen and Coordination Bonding Supramolecular Structures of Trimesic Acid on Cu(110). *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(49), 12589-12603. doi:10.1021/jp076037o
- Cong, W.-J., Nanda, S., Li, H., Fang, Z., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Metal–organic framework-based functional catalytic materials for biodiesel production: a review. *Green Chemistry*, 23(7), 2595-2618. doi:10.1039/d1gc00233c
- de Lucas Herguedas, A., del Peso Taranco, C., Rodríguez García, E., & Prieto Paniagua, P. (2012). *BIOMASA, BIOCMBUSTIBLES Y SOSTENIBILIDAD*. Madrid: Centro Tecnológico Agrario y Agroalimentario. ITAGRA.CT .
- Debataraja, A., Zulhendri, D. W., Yuliarto, B., Nugraha, H., & Sunendar, B. (2017). Investigation of Nanostructured SnO₂ Synthesized with Polyol Technique for CO Gas Sensor Applications. *Procedia Engineering*, 170, 60-64. doi:10.1016/j.proeng.2017.03.011
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Corma, A., & Garcia, H. (2011). Delineating similarities and dissimilarities in the use of metal organic frameworks and zeolites as heterogeneous catalysts for organic reactions. *Dalton Transactions*, 40(24), 6344-6360. doi:10.1039/C1DT10354G

- Dhaneswara, D., Fajar, J., Brahmarshi, A., & Delayori, F. (2018). The Role of Modification SBA-15 Mesoporous Silica with CPTMS in Cd Adsorptions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 299, 012063. doi:10.1088/1757-899X/299/1/012063
- Fan, W., Verrier, C., Queneau, Y., & Popowycz, F. (2019). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Organic Synthesis: A Review of its Recent Applications Towards Fine Chemicals . *Current Organic Synthesis*, 16(4), 583-614 . doi:10.2174/1570179416666190412164738
- 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. doi:10.1016/j.ccr.2017.05.010
- Fhang, Z., Smith Jr., R. L., & Li, H. (2017). *PRODUCTION OF BIOFUELS AND CHEMICALS WITH BIFUNCTIONAL CATALYSTS* (Primera ed.). Singapore: Springer.
- Flannelly, T., Dooley, S., & Leahy, J. J. (2015). Reaction Pathway Analysis of Ethyl levulinate and 5-Ethoxymethylfurfural from D-Fructose Acid Hydrolysis in Ethanol. *Energy Fuels*, 29(11), 7554–7565. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01481
- Ghosh, A., & Das, G. (2020). Green synthesis of a novel water-stable Sn(II)-TMA metal-organic framework (MOF): Efficient adsorbent for fluoride in the aqueous medium in the wide pH range. *New Journal of Chemistry*, 44(4), 1354-1361. doi:10.1039/C9NJ05861C

- Gilkey, M. J., & Xu, B. (2016). Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. *ACS Catalysis*, 6(3), 1420-1436. doi:10.1021/acscatal.5b02171
- Gounder, R. (2014). Hydrophobic microporous and mesoporous oxides as Brønsted and Lewis acid catalysts for biomass conversion in liquid water. *Catalysis Science & Technology*, 4(9), 2877-2886. doi:10.1039/C4CY00712C
- Guo, T., Qiu, M., & Qi, X. (2019). Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*, 572, 168-175. doi:10.1016/j.apcata.2019.01.004
- Harmer, M. A., & Sun, Q. (2001). Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 45-62. doi:10.1016/S0926-860X(01)00794-3
- Hasan, Z., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2015). Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): an efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. *Chemical Engineering Journal*, 278(23), 265-271. doi:10.1016/j.cej.2014.09.025
- He, Y., Zhang, L., Liu, Y., Yi, S., Yu, H., Zhu, Y., & Sun, R. (2022). Sulfated complex metal oxides solid acids with dual Brønsted-Lewis acidic property for production of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132279. doi:10.1016/j.cej.2021.132279
- Henkel, K., Haeberle, J., Müller, K., Janowitz, C., & Schmeißer, D. (2019). Preparation, properties and electronic structure of SnO₂. *Single Crystals of Electronic Materials*, 547-572. doi:10.1016/B978-0-08-102096-8.00016-1

- Herbst, A., & Janiak, C. (2016). Selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) instead of levulinic acid with MIL-101Cr MOF-derivatives. *New Journal Chemistry*, 40(9), 7958-7967. doi:10.1039/C6NJ01399F
- Herbst, A., & Janiak, C. (2017). MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. *CrystEngComm*, 19, 4092–4117. doi:10.1039/C6CE01782G
- Hu, N., Kong, Z., He, L., Ning, P., Gu, J., Miao, R., . . . Duan, P. (2018). Effective transesterification of triglyceride with sulphonated modified SBA-15 (SBA-15-SO₃H): Screening, process and mechanism. *Inorganica Chimica Acta*, 482, 846-853. doi:10.1016/j.ica.2018.07.032
- Kumari, P. K., Rao, B. S., Dhana Lakshmi, D., Sai Paramesh, N. R., Sumana, C., & Lingaiah, N. (2018). Tungstophosphoric acid supported on mesoporous niobiumoxophosphate: an efficient solid acid catalyst for etherification of 5-hydroxymethylfurfural to 5-ethoxymethylfurfural. *Catalysis Today*, 325(1), 53-60. doi:10.1016/j.cattod.2018.06.047
- Lai, L., & Zhang, Y. (2011). The Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose in Isopropyl Alcohol: A Green and Efficient System. *ChemSusChem*, 4(12), 1745–1748. doi:10.1002/cssc.201100489
- Lalonde, M., Bury, W., Karagiari, O., Brown, Z., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2013). Transmetalation: routes to metal exchange within metal–organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(18), 5453-5468. doi:10.1039/C3TA10784A
- Lanzafame, P., Papanikolaou, G., Barbera, K., Centi, G., & Perathoner, S. (2019). Etherification of HMF to biodiesel additives: The role of NH₄⁺ confinement in

- Beta zeolites. *Journal of Energy Chemistry*, 36, 114-121.
doi:10.1016/j.jechem.2019.07.009
- Lanzafame, P., Temi, D. M., Perathoner, S., Centi, G., Macario, A., Aloise, A., & Giordano, G. (2011). Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts. *Catalysis Today*, 175(1), 435-441. doi:10.1016/j.cattod.2011.05.008
- Leal, J. F., Grekin, R., Pinto, A., & Maciel, R. (2017). Making Levulinic Acid and Ethyl Levulinate Economically Viable: A Worldwide Technoeconomic and Environmental Assessment of Possible Routes. *Energy Technology*, 6(4), 613–639. doi:10.1002/ente.201700594
- Li, D., Xu, H.-Q., Jiao, L., & Jiang, H.-L. (2019). Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *EnergyChem*, 1(1), 100005. doi:10.1016/j.enchem.2019.100005
- Li, H., Fang, Z., Smith Jr., R. L., & Yang, S. (2016). Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 55, 98-194. doi:10.1016/j.pecs.2016.04.004
- Liu, J., Zhang, C., Song, D., Guo, Y., & Leng, J. (2021). Efficient transformation of 5-hydroxymethylfurfural to ethyl levulinate over the Brønsted acidic ionic liquid functionalized dendritic fibrous nanosilica spheres. *Microporous and Mesoporous Materials*, 326, 111354. doi:10.1016/j.micromeso.2021.111354
- Liu, Y., Liu, X., Li, M., Meng, Y., Li, J., Zhang, Z., & Zhang, H. (2021). Recyclable Zr/Hf-Containing Acid-Base Bifunctional Catalysts for Hydrogen Transfer Upgrading of Biofurans: A Review. *Frontiers in Chemistry*, 9, 812331. doi:10.3389/fchem.2021.812331

- Lorenti, J. P., Scolari, E., Albuquerque, E. M., Fraga, M. A., & Gallo, J. M. (2019). Tailoring Sn-SBA-15 properties for catalytic isomerization of glucose. *Applied Catalysis A: General*, 581, 37-42. doi:10.1016/j.apcata.2019.05.009
- Lu, F., Ji, X., Yang, Y., Deng, W., & Banks, C. E. (2013). Room temperature ionic liquid assisted well-dispersed core-shell tin nanoparticles through cathodic corrosion. *RSC Advances*, 3(41), 18791-18793. doi:10.1039/C3RA43532F
- Luo, G., Yan, S., Qiao, M., & Fan, K. (2007). RuB/Sn-SBA-15 catalysts: Preparation, characterization, and catalytic performance in ethyl lactate hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 332(1), 79-88. doi:10.1016/j.apcata.2007.08.007
- Luo, H. Y., Lewis, J. D., & Román-Leshkov, Y. (2016). Lewis Acid Zeolites for Biomass Conversion: Perspectives and Challenges on Reactivity, Synthesis, and Stability. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 7(1), 663-692. doi:10.1146/annurev-chembioeng-080615-034551
- Ma, Z., Zou, J., Hu, C., Zhu, W., Khan, D., Zeng, X., & Ding, W. (2019). Preparation and hydrogen storage properties of MgH₂-trimesic acid-TM MOF (TM=Co, Fe) composites. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(10), 2132-2143. doi:10.1016/j.jmst.2019.05.049
- Mar, W. W., & Somsook, E. (2012). Sulfonic-Functionalized Carbon Catalyst for Esterification of High Free Fatty Acid. *Procedia Engineering*, 32, 212 – 218. doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1259
- Mayoral, A., Mahugo, R., Sánchez-Sánchez, M., & Díaz, I. (2017). Cs-corrected STEM imaging of both pure and Ag-supported metal-organic framework MIL-100(Fe). *ChemCatChem*, 9(18), 3497-3502. doi:10.1002/cctc.201700519

- Melnikov, F. G., Gavin, T., LoPachin, R. M., Anastas, P. T., Coish, P., & Herr, D. W. (2020). Application of the hard and soft, acids and bases (HSAB) theory as a method to predict cumulative neurotoxicity. *Neurotoxicology*, 79, 95-103. doi:10.1016/j.neuro.2020.04.009
- Menegazzo, F., Ghedini, E., & Signoretto, M. (2018). 5-HYDROXYMETYLFURFURAL (HMF) PRODUCTION FROM REAL BIOMASSES. *Molecules*, 23(2201), 1-18. doi:10.3390/molecules23092201
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1979). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation.
- Nikbin, N., Caratzoulas, S., & Vlachos, D. (2013). On the Brønsted Acid-Catalyzed Homogeneous Hydrolysis of Furans. *ChemSusChem*, 6(11), 2066-2068. doi:10.1002/cssc.201300432
- Oliveira, C. F., Dezaneti, L. M., Garcia, F. A., de Macedo, J. L., Dias, J. A., Dias, S. C., & Kayne, S. P. (2010). Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, 372(2), 153-161. doi:10.1016/j.apcata.2009.10.027
- P. A., C., & Darbha, S. (2020). Catalytic conversion of HMF into ethyl levulinate – A biofuel over hierarchical zeolites. *Catalysis Communications*, 140, 105998. doi:10.1016/j.catcom.2020.105998
- Pastore, C., & D'Ambrosio, V. (2021). Intensification of Processes for the Production of Ethyl Levulinate Using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Energies*, 14(5), 1273. doi:10.3390/en14051273
- Pearson, R. G. (1968). Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, 45(9), 581. doi:10.1021/ed045p581

- Peixoto, A. F., Ramos, R., Moreira, M. M., Soares, O. S., Ribeiro, L. S., Pereira, M. F., . . . Freire, C. (2021). Production of ethyl levulinate fuel bioadditive from 5-hydroxymethylfurfural over sulfonic acid functionalized biochar catalysts. *FUEL*, 3030, 121227. doi:10.1016/j.fuel.2021.121227
- Peterson, G. W., DeCoste, J. B., Glover, T. G., Huang, Y., Jasuja, H., & Walton, K. S. (2013). Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties of the metal–organic frameworks Cu₃(BTC)₂ and UiO-66. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 48-53. doi:10.1016/j.micromeso.2013.02.025
- Pivetta, M., Pacchioni, G. E., Fernandes, E., & Brune, H. (2015). Temperature-dependent self-assembly of NC–Ph₅–CN molecules on Cu(111). *The Journal of Chemical Physics*, 142(10), 101928. doi:10.1063/1.4909518
- Portillo, G., Mukherjee, A., & Dumont, M.-J. (2019). Insights into HMF catalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 1-34. doi:10.1016/j.jiec.2018.10.002
- Quereschi, S., Ahmad, E., Pant, K. K., & Dutta, S. (2020). Insights into Microwave-Assisted Synthesis of 5-Ethoxymethylfurfural and Ethyl Levulinate Using Tungsten Disulfide as a Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(4), 1721-1729. doi:10.1021/acssuschemeng.9b03231
- Ramaswamy, V., Shah, P., Lazar, K., & Ramaswamy, A. V. (2008). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Sn-SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves. *Catalysis Surveys from Asia*, 12(4), 283–309. doi:10.1007/s10563-008-9060-6
- Reyad-Raslan, A. K. (2015). TRABAJO FINAL DE MASTER SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK

- AEROGELS. *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL-ORGANIC FRAMEWORK AEROGELS*. Universidad del País Vasco, Leioa, Guipúzcoa, Spain.
- Rosatella, A., Simeonov, S., Farde, R., & Afonso, C. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, 13(4), 754-793. doi:10.1039/C0GC00401D
- Roylance, J. J., & Choi, K.-S. (2016). Electrochemical reductive biomass conversion: direct conversion of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-hexanedione (HD) via reductive ring-opening. *Green Chemistry*, 18(10), 2956-2960. doi:10.1039/C6GC00533K
- Sahiner, N., Sel, K., Ozturk, O. F., Demirci, S., & Terzi, G. (2014). Facile synthesis and characterization of trimesic acid-Cu based metal organic frameworks. *Applied Surface Science*, 314(1), 663-669. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.023
- Sel, K., Demirci, S., Meydan, E., Yildiz, S., Ozturk, O. F., Al-Lohedan, H., & Sahiner, N. (2015). Benign Preparation of Metal–Organic Frameworks of Trimesic Acid and Cu, Co or Ni for Potential Sensor Applications. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 44(1), 136-143. doi:10.1007/s11664-014-3444-3
- Serrano-Ruiz, J. C., West, R. M., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1(1), 79-100. doi:10.1146/annurev-chembioeng-073009-100935
- Shah, P., Ramaswamy, A., 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.
doi:10.1016/j.micromeso.2006.10.042
- Siril, P. F., Shiju, N. R., Brown, D. R., & Wilson, K. (2009). Optimising catalytic properties of supported sulfonic acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), 95-100. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.032
- Song, H., Rioux, R. M., Hoefelmeyer, J. D., Komor, R., Niesz, K., Grass, M., . . . Somorjai, G. A. (2006). Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 128(9), 3027-3037. doi:10.1021/ja057383r
- Tang, B., Dai, W., Wu, G., Guan, N., Li, L., & Hunger, M. (2014). Improved Postsynthesis Strategy to Sn-Beta Zeolites as Lewis Acid Catalysts for the Ring-Opening Hydration of Epoxides. *ACS Catalysis*, 4(8), 2801-2810. doi:10.1021/cs500891s
- Teong, S. P., Yi, G., & Zhang, Y. (2014). Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. *Green Chemistry*, 16(4), 2015-2026. doi:10.1039/c3gc42018c
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
- Tiong, Y. W., Yap, C. L., Gan, S., & Yap, W. S. (2020). Kinetic and thermodynamic studies of oil palm mesocarp fiber cellulose conversion to levulinic acid and

- upgrading to ethyl levulinate via indium trichloride-ionic liquids. *Renewable Energy*, 146, 932-943. doi:10.1016/j.renene.2019.07.024
- Tututi-Ríos, E., González, H., Cabrera-Munguia, D. A., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. L. (2021). Acid properties of Sn-SBA-15 and Sn-SBA-15-PrSO₃H materials and their role on the esterification of oleic acid. *Catalysis Today*. doi:10.1016/j.cattod.2021.09.008
- Vinu, A., Ariga, K., Mori, T., Nakanishi, T., Hishita, S., Golberg, D., & Bando, Y. (2005). Preparation and Characterization of Well-Ordered Hexagonal Mesoporous Carbon Nitride. *Advanced Materials*, 17(13), 1648-1652. doi:10.1002/adma.200401643
- Wade, L. G. (2012). *Química Orgánica, Volumen 2*. Ciudad de México: Pearson Educación.
- Wang, T., Nolte, M. W., & Shanks, B. H. (2014). Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry*, 16(2), 548-572. doi:10.1039/C3GC41365A
- Wang, Z., & Chen, Q. (2018). Variations of Major Product Derived from Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural over a Modified MOFs-Derived Carbon Material in Response to Reaction Conditions. *Nanomaterials*, 8(7), 492. doi:10.3390/nano8070492
- Wang, Z., Li, H., Fang, C., Zhao, W., Yang, T., & Yang, S. (2017). Simply assembled acidic nanospheres for efficient production of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose. *Energy Technology*, 5(11), 2046-2054. doi:10.1002/ente.201700153

- Wanga, Z., & Chen, Q. (2016). Conversion of 5-hydroxymethylfurfural into 5-ethoxymethylfurfural and ethyl levulinate catalyzed by MOFs-based heteropolyacid materials. *Green Chemistry*, 18(21), 5884-5889. doi:10.1039/C6GC01206J
- Wei, Y., Ling, X., Zou, L., Lai, D., Lu, H., & Xu, Y. (2015). A facile approach towards preparation of sulfonated multi-walled carbon nanotubes and their dispersibility in various solvents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 507-513. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.07.005
- Wei, Y.-S., Zhang, M., Zou, R., & Xu, Q. (2020). Metal–Organic Framework-Based Catalysts with Single Metal Sites. *Chemical Reviews*, 120(21), 12089–12174. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00757
- Wen, Y., Zhang, J., Xu, Q., Wu, X.-T., & Zhu, Q.-L. (2018). Pore surface engineering of metal–organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 376, 248-276. doi:10.1016/j.ccr.2018.08.012
- Whitaker, M. R., Parulkar, A., & Brunelli, N. (2020). Selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose in the presence of an acid functionalized SBA-15 catalyst modified with a sulfoxide polymer. *Molecular Systems Design & Engineering*, 268(1), 257-268. doi:10.1039/C9ME00093C
- Xiang, Y., Wen, S., Tian, Y., Zhao, K., Guo, D., Cheng, F., . . . Yin, D. (2021). Efficient synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated organic polymer catalyst. *RSC Advances*, 11(6), 3585 - 3595. doi:10.1039/d0ra10307a
- Xu, G.-Z., Chang, C., Zhu, W.-N., Li, B., Ma, X.-J., & Du, F.-G. (2013). A comparative study on direct production of ethyl levulinate from glucose in ethanol media

- catalysed by different acid catalysts. *Chemical Papers*(67), 1355-1363.
doi:10.2478/s11696-013-0410-0
- Yue, L., Zhang, Y., Cao, Y., Zhou, S., Han, Y., & Li, Z. (2021). Characterization of Sn-MOF and its adsorption application for Acid Red 3R. *Materials Letters*, 282, 128647. doi:10.1016/j.matlet.2020.128647
- Zainol, M. M., Asmadi, M., Iskandar, P., Wan Ahmad, W. A., Amin, N. A., & Hoe, T. T. (2020). Ethyl levulinate synthesis from biomass derivative chemicals using iron doped sulfonated carbon cryogel catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 281, 124686. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124686
- Zhang, Y., Yang, B., Yang, Z., & Ye, G. (2019). Ink-bottle Effect and Pore Size Distribution of Cementitious Materials Identified by Pressurization–Depressurization Cycling Mercury Intrusion Porosimetry. *Materials*, 12(9), 1454. doi:10.3390/ma12091454
- Zheng, X., Gu, X., Ren, Y., Zhi, Z., & Lu, X. (2016). Production of 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid from lignocellulose in aqueous solution and different solvents. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(6), 917-931. doi:10.1002/bbb.1720
- ZHU, W., CHANG, C., MA, C., & DU, F. (2014). Kinetics of Glucose Ethanolysis Catalyzed by Extremely Low Sulfuric Acid in Ethanol Medium. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(2), 238-242. doi:10.1016/S1004-9541(14)60049-5

7. APÉNDICES

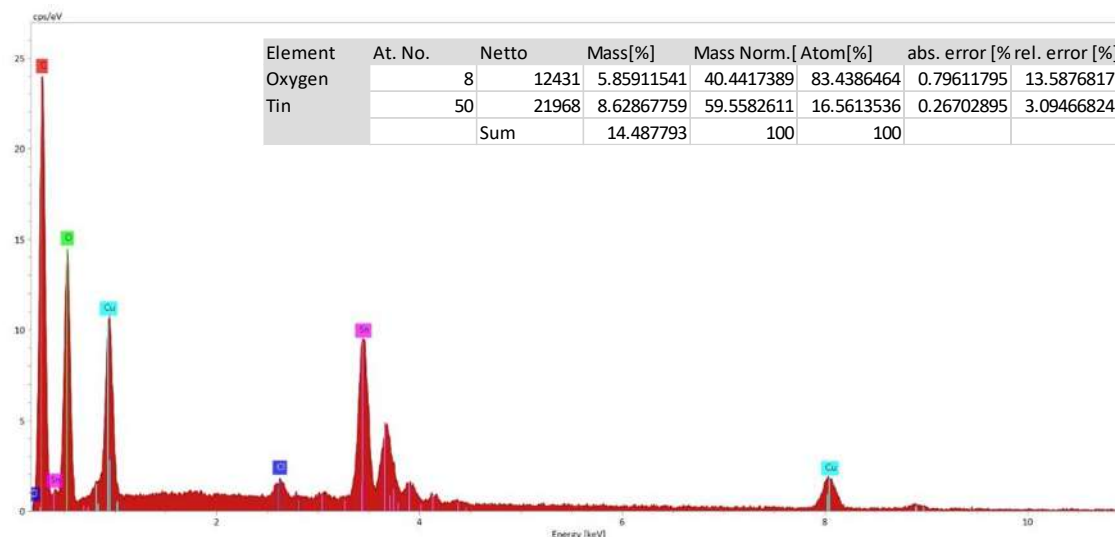
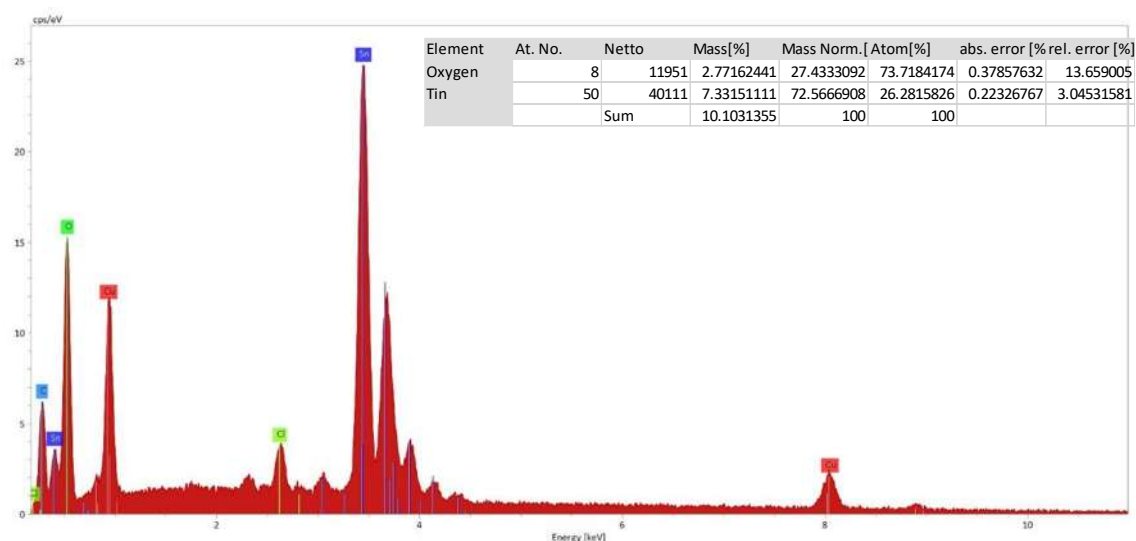
7.1 APÉNDICE A. Espectros obtenidos por espectroscopia de energía dispersiva de los materiales Sn-TMA y Sn-TMA-SO₃H

Figura 7.1. Espectros EDS del material Sn-TMA junto su tabla de composición

Figura 7.2. Espectros EDS del material Sn-TMA-SO₃H junto su tabla de composición

7.2 APÉNDICE B. Curvas de calibración de los reactivos involucrados en la producción de LE

La caracterización de los productos fue por medio del cromatógrafo hp Hewlett Packard 4890D y para la cuantificación e identificación se utilizó el método externo estándar para determinar la curva de calibración de los componentes de la reacción. Se

utilizaron los estándares de 5-Hidroximetilfurfural, levulinato de etilo y 5-etoximetilfurfural. Con los cuales se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

Curva de calibración de HMF

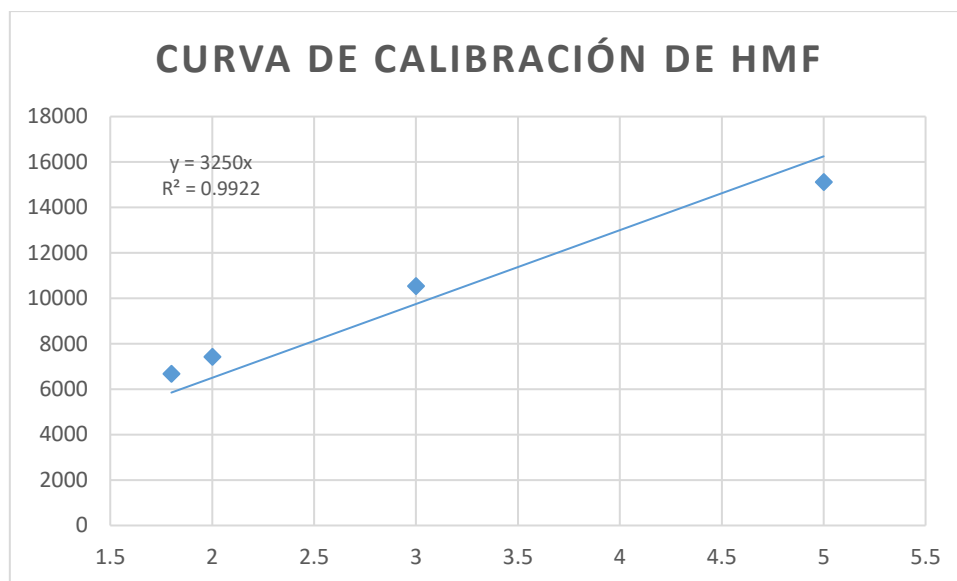


Figura 7.3. Curva de calibración de HMF obtenida por CG

Curva de calibración de LE

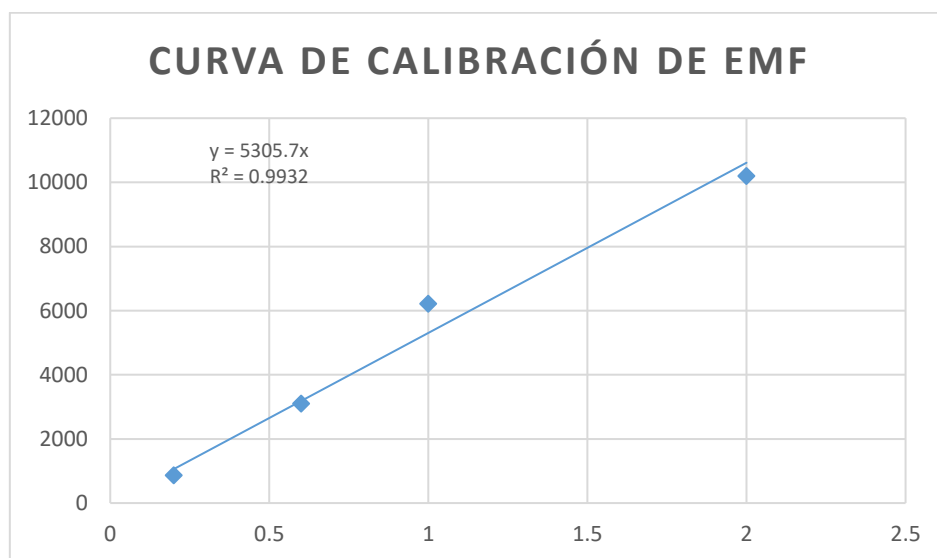


Figura 7.4. Curva de calibración de LE obtenida por CG

Curva de calibración de EMF

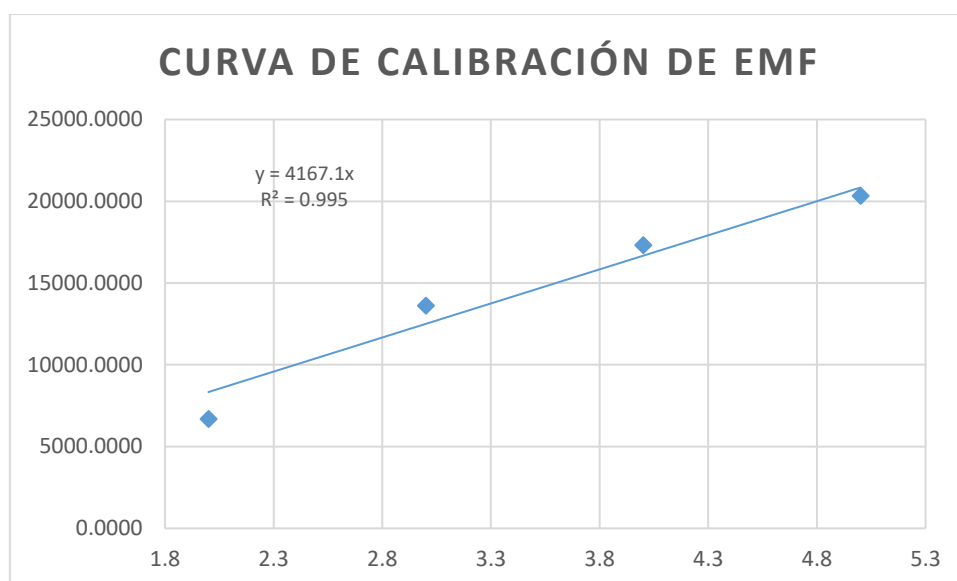


Figura 7.5. Curva de calibración de EMF obtenida por CG

Se observa claramente que, en las tres ecuaciones determinadas, el parámetro R es muy bueno, por lo que se puede concluir que la ecuación se ajustó de manera adecuada.

7.3 APÉNDICE C. Cromatogramas de las pruebas de reacción a 130 °C, 6 h y 300 RPM

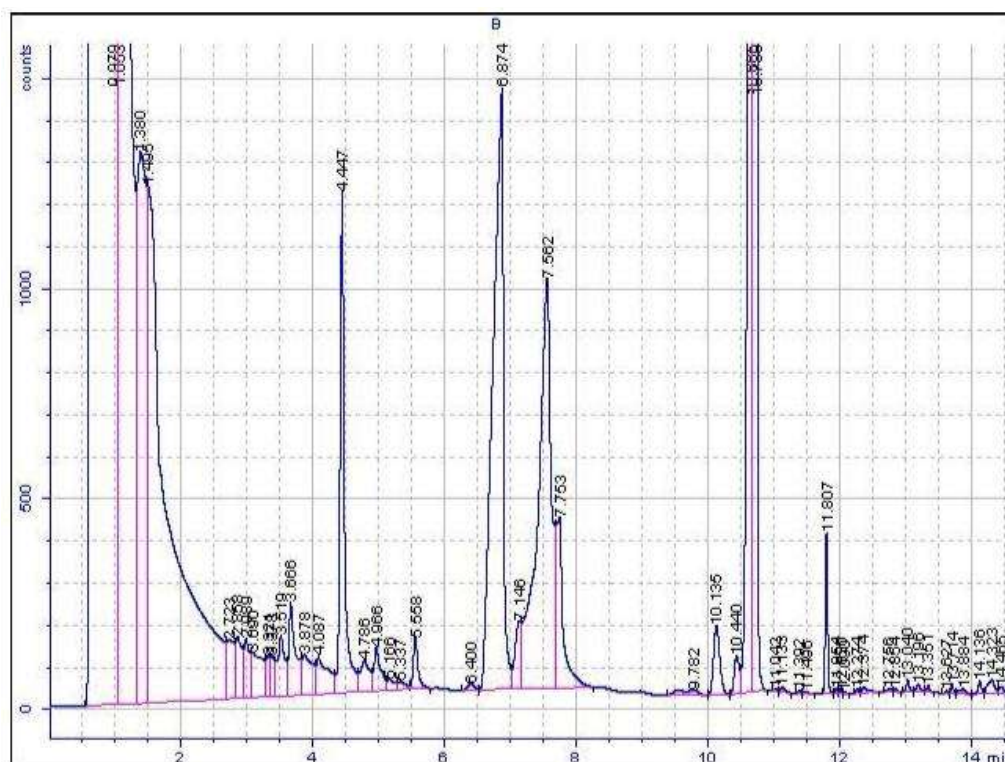


Figura 7.6. Cromatograma de los productos obtenidos con el catalizador Sn-TMA a 130 °C y 6 h de reacción

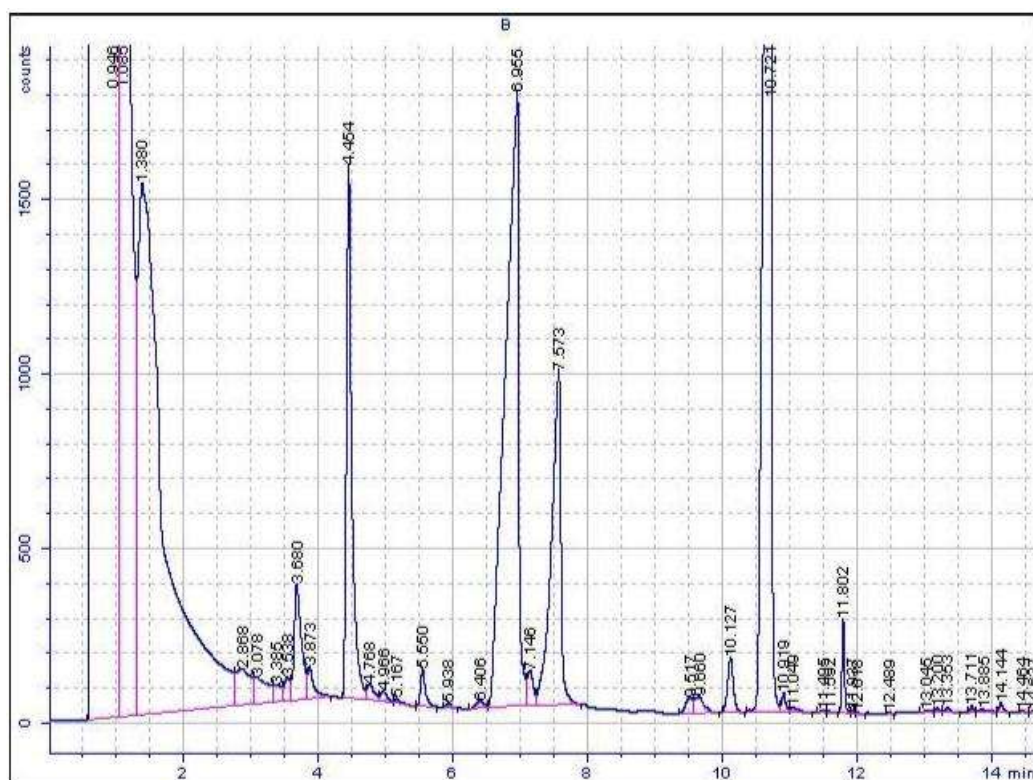


Figura 7.7. Cromatograma de los productos obtenidos con el catalizador Sn-TMA-SO₃H a 130 °C y 6 h de reacción