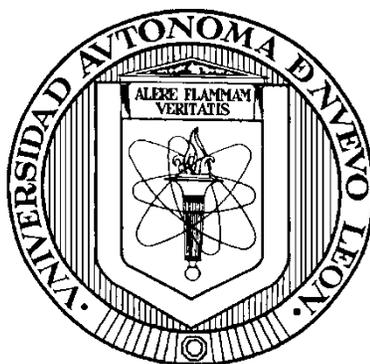


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



Alúminas modificadas y sus aplicaciones como catalizadores: Para la obtención de hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la fructosa y la degradación del tricloroetileno (TCE).

Por

CAROLINA SOLIS MALDONADO

Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables.

Diciembre, 2014

**Alúminas modificadas y sus aplicaciones como catalizadores: Para la
obtención de hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la fructosa y la
degradación del tricloroetileno (TCE).**

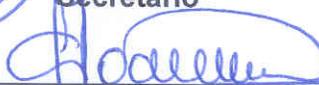
Aprobación de la Tesis:



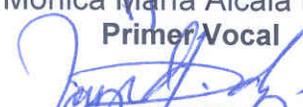
Dr. Javier Rivera de la Rosa
Presidente



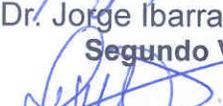
Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Secretario



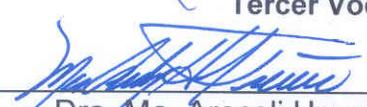
Dra. Mónica María Alcalá Rodríguez
Primer Vocal



Dr. Jorge Ibarra Rodríguez
Segundo Vocal



Dr. Domingo Ixtcoatl García Gutiérrez
Tercer Vocal



Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

DEDICATORIA

A mi Esposo

Fernando Capitanachi

Por estar siempre aquí, conmigo

Por tu gran amor, paciencia, comprensión apoyo y tu estímulo

Que es el secreto de mi éxito

Te Amo a Tu

AGRADECIMIENTOS

Durante este tiempo que realice mis estudios de doctorado recibí una cantidad innumerable de apoyos, consejos, estímulos, enseñanzas, compañías, experiencias, discusiones, críticas, datos y vivencias, que me acompañaron en mi vida personal y en mi carrera académica permitiendo la realización y finalización de esta tesis. Creí oportuno poder ocupar un espacio para poder agradecer a aquellos que transitaron conmigo este viaje, con mayor o menor intensidad.

Antes que nada quiero agradecer a Dios por ponerme en este camino y caminar conmigo.

También, quiero recalcar y agradecer el gran apoyo moral, espiritual y vivencial constante ofrecido por mi familia. Mi esposo Fernando, quien es una fuente de estímulo enorme, que se enorgullece con cada paso en mi carrera y que me llena de combustible y ganas por seguir adelante ante cualquier tipo de dificultad que surja. No está demás agradecer su persistente ayuda con distintas cuestiones de la vida cotidiana familiar que me permitió concentrarme enteramente en la investigación de mi proyecto de tesis.

También quiero agradecer públicamente a mis padres Carlos y Linda y a mis hermanos Armando, Javier, Alma, Isabel y Felipe, Lucia y Gaby, por haberme dado un importante soporte espiritual y todas las facilidades que tuvieron a mano para ofrecerme durante mi etapa de doctorando y estudiante. Más lejanamente en el tiempo, también me dieron todas la herramientas para formarme como la persona que soy.

A mi abuelita Santos, y mis tíos: Hna. Tomasa María, Humberto y Flor, Araceli y Victor, Ernesto y Lupita. A mi tíos, Martín, Caty, Carmela y Pepe, Guillermo (†) e Isabel; y primos que siempre me han dado su apoyo moral y espiritual.

Extiendo el agradecimiento a mi familia política, a mis suegros Gildardo (†) y Ofelia, a mis cuñados Gilda, Valeria y Eduardo, mis sobrinos Andrea, Rolando, Pablo, Ana y Daniela, por haberme dado tanto apoyo constantemente y cariño desde que formé parte de su familia.

Así como la gran amistad y apoyo por parte de mis amigas de años quien siempre me dieron ánimo para seguir adelante Argelia, Blanca Nava, Claudia López, Claudia Jurado, Diana Caballero, Gaby Corral, Jessica Cabrera, Lili Vega, Lupita Conde, María de Jesús Muñiz, Maru Gutiérrez, Mayela Serrato, Nidia Tovar, Sandra López y Verónica Medina.

Dicen que las más importantes oportunidades que pueden cambiar la vida de la gente surgen de la combinación exacta de estar precisa y simultáneamente en un determinado tiempo, lugar y con las personas indicadas. En este punto destaco el haber conocido al Dr. Javier Rivera de la Rosa, a quien le agradezco su confianza, por darme múltiples oportunidades, por aconsejarme constantemente acerca del próximo paso a seguir y por su rol de director de esta tesis.

Es un orgullo para mí haber podido discutir distintas cosas sobre los temas que me atañen con ellos, tanto con el Dr. Jaime Sánchez Valente, como con el Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez y el Dr. Marco J. Castaldi quienes lleva una persistente, intensa, reconocida, atrayente y exitosa carrera profesional en sus temas.

Tampoco no quiero dejar de mencionar a mis colegas y amigos, Carlos Lucio, Eileen Carrillo, Diana Bustos, Celia Pedroza, Daniela Martínez, Gloria Dimas, Ladislao Sandoval, Lina De León y Carina Sáenz con quienes además de pasar momentos muy agradables en el laboratorio, congresos o estancias me apoyaron con pequeñas o grandes cuestiones tanto profesionales como personales y que llevan a poder construir un todo, como esta tesis.

Le doy las gracias por anticipado a los miembros del jurado Dr. Javier Rivera De la Rosa, Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez, Dr. Carlos Lucio Ortiz, Dr. Jorge Ibarra Rodríguez y la Dra. Mónica Alcalá, por todas las apreciaciones y reflexiones que seguramente se transformarán en elementos constructivos de futuras investigaciones sobre este tema.

Probablemente, me haya olvidado de muchas otras personas que se relacionan directamente con aportes u otro tipo de colaboraciones para el desarrollo de esta tesis. Pero de igual forma les agradezco a ustedes y a todos los recién mencionados por su ayuda en la generación de esta tesis, que si bien es consecuencia de un trabajo individual, contó con el gran apoyo realizado desinteresadamente por parte de mucha gente.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ciencias Químicas y al Posgrado en Ciencias con orientación en los Procesos Sustentables por la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado. En particular a mi asesor, el Dr. Javier Rivera De la Rosa, a mis co-asesores Dr. Jaime Sánchez Valente y Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez, así como a las personas que formaron parte de mi comité: Dr. Carlos Lucio Ortiz, Dr. Jorge Ibarra Rodríguez y la Dra. Mónica Alcalá Rodríguez, por toda la retroalimentación brindada en su momento.

Agradezco también al Instituto Mexicano del Petróleo la oportunidad de realizar una estancia de investigación para llevar a cabo la síntesis de las alúminas por sol-gel y la caracterización por Mössbauer, en especial al Dr. Jaime Sánchez Valente y al Dr. Noel Nava.

Así como al Dr. Marco J. Castaldi del City University of New York (CUNY), donde realice una estancia de investigación en la Grove School of Engineering y al Dr. Hsin Wang por el apoyo en el uso del NMR.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), al Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez, Dr. Marco Navarro Garza, Dr. Enrique M. López Cuéllar, Dr. Alejandro Torres Castro por su apoyo en el uso del TEM.

Por último, un agradecimiento especial a Fundación UANL por el apoyo brindado en su momento y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

PRÓLOGO

El diseño de catalizadores se realiza con la intención de mejorar el proceso catalítico. La alúmina ha sido utilizada tanto como soporte y como catalizador en diferentes tipos de reacciones. En este trabajo se modificó la alúmina y se usó en dos reacciones diferentes:

1) La alúmina se modificó mediante la incorporación de óxido de hierro en bajas concentraciones por dos métodos. Este tipo de catalizadores han mostrado buen desempeño catalítico en la oxidación del tricloroetileno, disminuyendo los compuestos que dañan la capa de ozono. Sin embargo, no se ha reportado la interacción de la fase activa con el soporte. En este trabajo se determinaron las especies de óxido de hierro presente y su interacción con la alúmina.

2) Se modificó la acidez de la alúmina, con grupos ácidos orgánicos o inorgánicos para llevar a cabo la deshidratación de la fructosa para formar el hidroximetilfurfural (HMF). El HMF es considerado un candidato prometedor para reemplazar a los compuestos químicos derivados del petróleo. En este trabajo se evaluó la selectividad hacia el HMF en presencia de las alúminas modificadas con grupos ácidos.

La tesis consta de siete capítulos. El primer capítulo muestra una breve introducción. El segundo capítulo muestra los antecedentes utilizados para realizar este trabajo. El tercer capítulo muestra la hipótesis, los objetivos y metas de este proyecto. El cuarto capítulo muestra la metodología experimental. El quinto capítulo muestra los resultados y la discusión. El sexto y último capítulo presenta las conclusiones.

RESUMEN

Carolina Solís Maldonado

Fecha de Graduación: Diciembre, 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Alúminas modificadas y sus aplicaciones como catalizadores: Para la obtención de hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la fructosa y la degradación del tricloroetileno (TCE).

Número de páginas: 119

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: En la alúmina modificada con Fe_2O_3 por sol-gel y/o impregnación, el interés científico es determinar la especie de hierro presente y la interacción del Fe en la reacción de combustión del tricloroetileno, la cual es importante, ya que permite la modificación de los compuestos orgánicos volátiles hacia CO_2 , H_2O y HCl. En cuanto a los catalizadores de alúminas modificadas con grupos ácidos, se evaluó la selectividad hacia el hidroximetilfurfural en la reacción de deshidratación de la fructosa. Se usó como fuente de grupos ácidos inorgánicos el H_2SO_4 y H_3PO_4 incorporados por el método de sol-gel. Y como fuente de ácidos orgánicos se usó el mercaptopropil (grupo tiol) y la propanosultona (grupo sulfónico). La funcionalización del grupo tiol fue por el método de sol-gel y/o injerto, mientras que la bifuncionalización con el grupo sulfónico fue solo con el método de injerto.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró estudiar la incorporación del Fe en bajas concentraciones (0.39 %) en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de sol-gel (AFSG) e impregnación (AFI). Las fases de óxido de hierro identificadas en AFSG fueron maghemita, magnetita y hematita; mientras que para AFI, fueron hematita y maghemita. En trabajos anteriores se reportó que AFSG presentó mejor actividad a temperatura menor de 250 °C, después de esto AFI fue mejor. Por lo que se infirió que la hematita, que están sobre la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifica el mecanismo por encima de 250 °C, mejorando la adsorción de las moléculas de oxígeno o átomos para promover la selectividad hacia el CO_2 . Aunque AFI exhibió un mejor desempeño (> 250 °C), presentó inestabilidad estructural. En cuanto a los catalizadores ácidos de alúminas; los que tienen grupos orgánicos presentaron mejor desempeño. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada por sol-gel presentó mejores propiedades químicas, como es una mayor cantidad de grupos -OH que la alúmina comercial, lo que favoreció el anclaje de los grupos tiol y los grupos sulfónicos. Estas características permitieron que el catalizador de alúmina sintetizada por sol-gel y modificada con grupos tiol y sulfónico por el método de injerto presentara un mejor desempeño catalítico, con conversiones de fructosa de 72 % y selectividad hacia el HMF de 55 %; por lo tanto estos valores son competitivos con los reportados por investigaciones recientes.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

PRÓLOGO	i
RESUMEN.....	ii
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ABREVIATURAS.....	vii
NOMENCLATURA	viii
SIGLAS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	xi
ABREVIATURAS DE LOS CATALIZADORES.....	xii
Capítulo 1	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Alúmina	1
1.1.1. Generalidades de la alúmina.....	1
1.1.2. Naturaleza de la superficie de la alúmina	4
1.1.3. La alúmina como soporte y catalizador	6
1.1.4. Método de síntesis, sol-gel.....	7
1.1.5. Métodos de modificación	9
1.1.5.1. Impregnación.....	9
1.1.5.2. Injerto (grafting -en inglés-).....	10
1.2. Tricloroetileno.....	11
1.2.1. Generalidades del tricloroetileno	11
1.2.2. Catalizadores usados en la eliminación del tricloroetileno	13
1.3. Hidroximetilfurfural	14
1.3.1. Importancia del hidroximetilfurfural	14
1.3.2. Obtención del hidroximetilfurfural.....	16
1.3.3. Factores que intervienen en la selectividad hacia el hidroximetilfurfural.....	18
Capítulo 2	20
ANTECEDENTES	20
Capítulo 3	25
HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS	25
3.1. Hipótesis	25
3.2. Objetivos.....	25
3.3. Objetivos particulares	26
3.4. Metas.....	26
Capítulo 4	29
METODOLOGÍA.....	29
4.1. Catalizadores de alúminas modificadas con óxido de hierro.....	29
4.1.1. Método de síntesis de alúmina modificada con óxido de hierro	29
4.1.1.1. Síntesis de alúmina pura por el método de sol-gel (precursores inorgánicos)	29
4.1.1.2. Síntesis de alúmina modificada con 0.5 % óxido de hierro <i>in situ</i> por sol-gel.....	30
4.1.1.3. Síntesis de alúmina modificada con 0.5 % óxido de hierro por impregnación	31
4.1.2. Caracterización de alúminas modificadas con óxido de hierro.....	31
4.1.2.1. Microscopía electrónica de transmisión	31
4.1.2.2. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	32
4.1.2.3. Espectroscopia de Mössbauer	33
4.1.2.4. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.....	33
4.2. Catalizadores de alúminas modificadas con grupos ácidos	34
4.2.1. Método de síntesis de alúmina pura por sol-gel (precursores alcóxidos)	34
4.2.2. Método de síntesis de alúminas modificadas con ácidos inorgánicos	34
4.2.2.1. Alúmina sulfatada por el método de sol-gel	34
4.2.2.2. Alúmina fosfatada por el método de sol-gel	35
4.2.3. Método de síntesis de alúminas modificadas con ácidos orgánicos.....	35
4.2.3.1. Funcionalización de alúmina con el grupo tiol, método de sol-gel.....	36

4.2.3.2.	Funcionalización de alúmina con el grupo tiol, método de injerto.....	37
4.2.3.3.	Bi-funcionalización de alúmina con grupo sulfónico, método de injerto.....	37
4.2.4.	Caracterización de alúminas modificadas con grupos ácidos	38
4.2.4.1.	Análisis térmicos.....	38
4.2.4.2.	Difracción de rayos X.....	38
4.2.4.3.	Análisis elemental.....	39
4.2.4.4.	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.....	39
4.2.4.5.	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier con piridina	39
4.2.4.6.	Resonancia magnética nuclear	40
4.2.5.	Deshidratación de la fructosa en presencia de catalizadores ácidos	40
4.2.5.1.	Reacción de deshidratación de la fructosa	40
4.2.5.2.	Derivatización de la fructosa.....	41
4.2.5.3.	Derivatización del hidroximetilfurfural.....	42
4.2.5.4.	Disposición de los residuos generados.....	42
Capítulo 5	43
RESULTADOS y DISCUSION	43
5.1.	Catalizadores de alúmina modificados con óxido de hierro	43
5.1.1.	Microscopia electrónica de transmisión.....	43
5.1.2.	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	49
5.1.3.	Espectroscopia de Mössbauer.....	56
5.1.4.	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier	58
5.2.	Catalizadores de alúmina modificados con grupos ácidos	61
5.2.1.	Caracterización primaria	61
5.2.1.1.	Análisis térmicos.....	62
5.2.1.2.	Difracción de rayos X.....	72
5.2.2.	Deshidratación de la fructosa en presencia de los catalizadores ácidos	75
5.2.3.	Caracterización secundaria	81
5.2.3.1.	Análisis elemental.....	81
5.2.3.2.	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.....	82
5.2.3.3.	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier-py	85
5.2.3.4.	Resonancia magnética nuclear	91
Capítulo 6	102
CONCLUSIONES	102
REFERENCIAS	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Funcionalización de la alúmina con grupo tiol.....	36
Tabla 2. Parámetros de deconvolución de los catalizadores de alúmina	52
Tabla 3. Parámetros de Mössbauer de catalizadores AFSG y AFI.....	58
Tabla 4. Eventos térmicos en los catalizadores de alúminas	71
Tabla 5. Deshidratación de la fructosa.....	76
Tabla 6. Contenido de azufre en catalizadores con mejor desempeño.....	81
Tabla 7. Bandas relacionadas con la piridina en AC y ACmTS	86
Tabla 8. Bandas relacionadas con la piridina en AS y ASmTS.....	88
Tabla 9. Concentración sitios de ácidos de Brønsted y Lewis ($\mu\text{mol py g}^{-1}$)	90
Tabla 10. Especies de silicio terciarios de las muestras	94
Tabla 11. Señales del carbón.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fases cristalinas de la alúmina	3
Figura 2. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina	4
Figura 3. Sitios ácidos de Lewis y de Brönsted de la alúmina	5
Figura 4. Localización de grupos hidroxilos.	6
Figura 5. HMF como plataforma química	15
Figura 6. Isomerización de glucosa a fructosa y transformación a HMF	17
Figura 7. Deshidratación de la fructosa hacia el HMF	17
Figura 8. Micrografía de HRTEM de la alúmina pura	44
Figura 9. Micrografía de HRTEM del catalizador AFSG.	45
Figura 10. Micrografía de HRTEM del catalizador AFI.	46
Figura 11. Micrografía (a) y transformada rápida de Fourier (b), catalizador AFSG	48
Figura 12. Micrografía (a) y transformada rápida de Fourier (b), catalizador AFI	48
Figura 13. Espectro de alta resolución de XPS del Al 2p.	50
Figura 14. Espectro de alta resolución de XPS del O 1s	51
Figura 15. Espectro de alta resolución de XPS del Fe 2p	55
Figura 16. Espectro de Mössbauer.....	57
Figura 17. Espectro de FT-IR de catalizadores sintetizados	59
Figura 18. DTA/TGA y su respectiva derivada de la alúmina comercial.....	62
Figura 19. DTA/TGA y su respectiva derivada de la alúmina sintética.	63
Figura 20. TGA/DTA del MPTMS.....	64
Figura 21. TGA/DTA muestras con MPTMS incorporado por sol-gel.	65
Figura 22. TGA/DTA de alúmina comercial con MPTMS, método de injerto.	69
Figura 23. TGA/DTA de alúmina sintetizada con MPTMS, método de injerto.....	70
Figura 24. Patrón de difracción de rayos X de xerogel de alúmina (80-400°C).	72
Figura 25. Patrón de difracción de rayos X de AS (550 y 600°C) y AC.....	73
Figura 26. Patrón de difracción de rayos X de ASmTS y ACmTS	74
Figura 27. Patrón de difracción de rayos X de BSmTS.....	75
Figura 28. Deshidratación de fructosa	78
Figura 29. Espectro de IR de catalizadores con mejor desempeño catalítico	83
Figura 30. Espectro de FTIR de adsorción de piridina AC y ACmTS.....	87
Figura 31. Espectro de FTIR de adsorción de piridina AS y ASmTS	88
Figura 32. Espectro de FTIR de adsorción de piridina BSmTS	89
Figura 33. Especies de silicio terciario	91
Figura 34. Espectros de ²⁹ Si CP-MAS RMN del catalizador ACmTS.	93
Figura 35. Espectros de ²⁹ Si CP-MAS RMN del catalizador de ASmTS	93
Figura 36. Espectros de ²⁹ Si CP-MAS RMN del catalizador BSmTS.....	94
Figura 37. Espectros de ¹³ C CP-MAS RMN del catalizador ACmTS	96
Figura 38. Espectros de ¹³ C CP-MAS RMN del catalizador ASmTS.....	97
Figura 39. Espectros de ¹³ C CP-MAS RMN del catalizador de BSmTS.....	97
Figura 40. Forma de la estructura de la resonancia del ¹³ C de la ASmTS.....	99
Figura 41. Forma de la estructura de la resonancia del ¹³ C de la BSmTS.....	100
Figura 42. Forma de la estructura de la resonancia del ¹³ C de la ACmTS	101

ABREVIATURAS

λ	Longitud de onda
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
K	Kelvin
Å	Angström
BE	Energía de enlace
cm^{-1}	Centímetros a la menos 1
eV	Electrón volt
g/L	Gramos por litro
h	Horas
keV	Kilo electrón volt
mA	Miliamperio
mCi	Milicurie
mg	miligramos
MJ/L	Mega Joules/litro
mL	Mililitros
mL/min	Mililitros por minutos
mm/s	Milímetros por segundo
mmol	Milimoles
nm	Nanometros
psi	Libra-fuerza por pulgada cuadrada
RON	Número de octanaje

NOMENCLATURA

α -Al(OH) ₃	Bayerita
γ -Al(OH) ₃	Gibbsita
β -Al(OH) ₃	Nordstrandita
γ -Al ₂ O ₃	Gamma alúmina
γ -AlO(OH)	Boehmita
α -AlO(OH)	Diáspora
α -Fe ₂ O ₃	Hematita
γ -Fe ₂ O ₃	Maghemita
2POH	2-propanol
Ag	Plata
Al	Aluminio
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Nitrato de aluminio
Al(OH) ₃	Tri-hidróxido de aluminio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
Al ³⁺	Ion aluminio
AlO(OH)	oxi-hidróxidos de aluminio
ATB	Tri-secbutóxido de aluminio
Au	Oro
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida
C	Carbón
Cd	Cadmio
Cl ₂	Cloruros
Co	Cobalto
CO ₂	Monóxido de carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
DMA	Dimetilacetamida
DMF	2,5-dimetilfurano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido

Fe	Hierro
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Acetato de hierro
Fe_2O_3	Óxido de hierro III
Fe_3O_4	Magnetita
H_2O	Agua
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorhídrico
HMF	Hidroximetilfurfural
Ir	Iridio
KBr	Bromuro de potasio
MgAl_2O_4	Aluminato de magnesio
MIBK	Metil-isobutil-cetona
Mn	Manganeso
MPTMS	3-mercaptopropil trimetoxisilano
N_2	Nitrógeno
NaH	Hidruro de sodio
NH_4OH	Hidróxido de amonio
Ni	Niquel
O^{2-}	Ion oxígeno
-OH	Hidróxidos
Pb	Plomo
Pd	Paladio
Pt	Platino
py	Piridina
Rh	Rodio
Ru	Rutenio
Sb	Antimonio
SBA-15	Silice microporosa
Si	Silicio
TCE	Tricloroetileno

THF

Tetrahidrofurano

SIGLAS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

CP	Polarización cruzada
DRX	Difracción de rayos X
DTA	Análisis térmico diferencial
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
MAS	Rotación con ángulo mágico
RMN	Resonancia magnética nuclear
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

ABREVIATURAS DE LOS CATALIZADORES

A	Alúmina pura sintetizada por el método sol-gel (inorgánicos)
AC	Alúmina comercial
ACmT	Alúmina comercial modificada con grupo tiol por grafting
ACmTS	Alúmina comercial modificada con grupo tiol y sulfónico por grafting
AFI	Alúmina dopada con Fe por el método de impregnación
AFSG	Alúmina dopada con Fe por el método de sol-gel
APO ₄ -XX	Alúminas fosfatadas por sol-gel, XX= concentración molar del ácido (1:0.03, 1:0.06, 1:0.09)
AS	Alúmina pura sintetizada por el método sol-gel (alcóxidos)
ASmT	Alúmina sintetizada modificada con grupo tiol por grafting
ASmTS	Alúmina sintetizada modificada con grupo tiol y sulfónico por grafting
ASO ₄ -XX	Alúminas sulfatadas por sol-gel, XX= concentración molar del ácido (1:0.03, 1:0.06, 1:0.09)
BS1mT	Boehmita sintetizada modificada con grupo tiol 1
BS2mT	Boehmita sintetizada modificada con grupo tiol 2
BS3mT	Boehmita sintetizada modificada con grupo tiol 3
BS4mT	Boehmita sintetizada modificada con grupo tiol 4
BSmT	Boehmita sintetizada modificada con grupo tiol por sol-gel
BSmTS	Boehmita sintetizada modificada con grupo tiol por sol-gel y grupo sulfónico por grafting
SC/CC	Sin Calentamiento/Con catalizador
SC/SC	Sin Calentamiento/Sin Catalizador

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Alúmina

1.1.1. Generalidades de la alúmina

El óxido de aluminio, también conocido comúnmente como alúmina, forma, múltiples polimorfos y especies hidratadas, tanto cristalinas como amorfas, cuyas propiedades y aplicaciones son muy diferentes entre sí. Las características estructurales de algunas de las formas cristalinas son de interés para comprender tanto sus propiedades como los métodos para su preparación [1].

La forma cristalina de la alúmina tiene estequiometrías Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ que corresponde con un distinto nivel de hidratación y cuyas fórmulas pueden también escribirse como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n=0, 1, \text{ y } 3$ respectivamente [2].

El término alúmina no sólo se refiere al compuesto, sino a dos series de hidróxidos de aluminio con diferente grado de cristalinidad y contenido de OH⁻:

1. El tri-hidróxido de aluminio (Al(OH)₃) tiene tres formas cristalinas: gibbsita (γ -Al(OH)₃), bayerita (α -Al(OH)₃), y nordstrandita (β -Al(OH)₃). Estas pueden obtenerse por síntesis de hidróxidos amorfos, bajo condiciones específicas de pH y temperatura.
2. Los oxi-hidróxidos de aluminio AlO(OH) se conocen dos estructuras: la boehmita (γ -AlO(OH)) y diáspora (α -AlO(OH)). La boehmita es un importante precursor de la gamma alúmina (γ -Al₂O₃). La principal característica de la boehmita es un exceso de agua en sus enlaces. A partir de la deshidratación parcial del hidróxido de aluminio y del oxi-hidróxido (excepto diáspora) se obtienen la boehmita de gran cristalinidad y/o boehmita de baja cristalinidad (pseudoboehmita o boehmita microcristalina). La diferencia entre ellas, además del tamaño de cristal (boehmita de gran cristalinidad > 500 Å y boehmita de baja cristalinidad <100 Å) es la presencia de defectos y el contenido de agua en su estructura debido al tamaño del cristal.

Estos hidróxidos de aluminio son utilizados en muchas aplicaciones industriales tales como: soportes para catalizador, cerámicos y adsorbentes, a partir de los cuales se genera un gran interés.

El óxido de aluminio se puede obtener por la deshidratación térmica del trihidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) u oxi-hidróxidos de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$, en un intervalo de temperatura de los 400 a 1100 °C. Durante el proceso de deshidratación se pueden formar diferente transición de la alúmina, las cuales se identifican como: alfa (α), chi (χ), eta (η), delta (δ), kappa (κ), teta (θ) y gama (γ). La naturaleza del producto obtenido durante la deshidratación depende de la temperatura y del tipo de hidróxido usado como precursor (gibbsita, diáspora, bayerita y boehmita) [3].

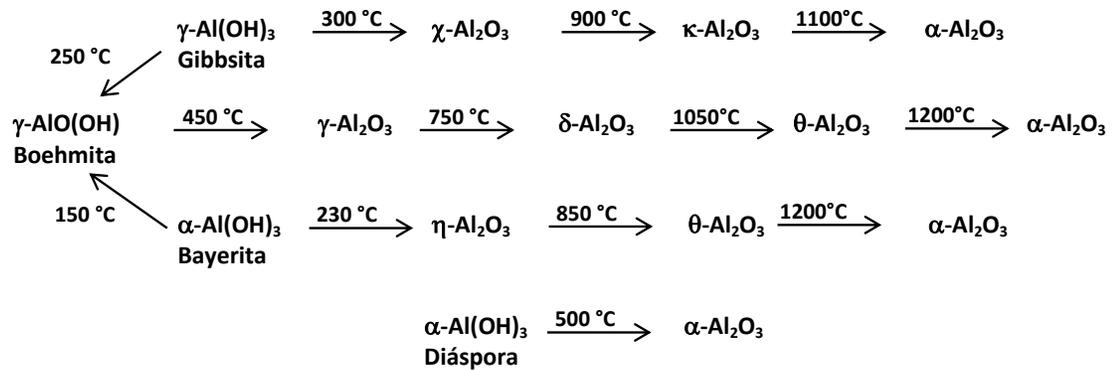


Figura 1. Fases cristalinas de la alúmina

Todas las alúminas de transición se basan en un empaquetamiento compacto de aniones O^{2-} en la red con Al^{3+} en sitios octaédricos y tetraédricos. Las alúminas $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentan un empaquetamiento cubico cerrado, mientras que $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan un empaquetamiento hexagonal compacto.

La estructura del cristal de las alúminas de transición son: γ (espinela cúbica), δ (ortorrómbica) y θ (monoclínica) todas ellas parte del mismo empaquetamiento

cúbico cerrado de oxígenos en la red y difiere en la distribución de los cationes aluminio entre sitios octaédricos y tetraédricos.

La γ -alúmina tiene una estructura tipo espinela ($MgAl_2O_4$), tiene capa de iones O^{2-} en un arreglo cúbico compacto y capas de iones Al^{3+} algunas veces en coordinación tetraédrica y otras octaédricas con el oxígeno que presentan un empaquetamiento cúbico cerrado [4].

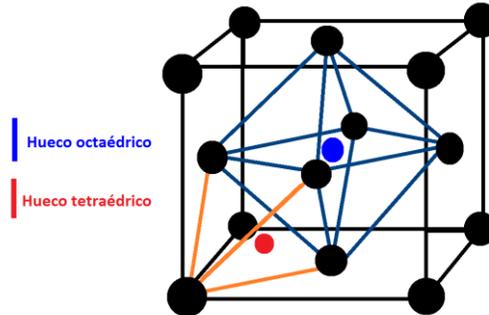


Figura 2. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina

1.1.2. Naturaleza de la superficie de la alúmina

La deshidratación parcial del hidróxido de aluminio u oxi-hidróxido permite la obtención de la alúmina. Durante el tratamiento térmico ocurre una pérdida de peso debido a la desorción física del agua ligada o condensada en los grupos hidroxilos dejando expuesto el ion Al^{+3} , que debido a su deficiencia electrónica se comporta como un sitio ácido de Lewis. Sin embargo algunos grupos hidroxilos permanecen en la superficie durante el tratamiento térmico y

actúan como donadores de protones, generando el carácter ácido de Brönsted, de cuya concentración dependen las propiedades catalíticas de la alúmina [5].

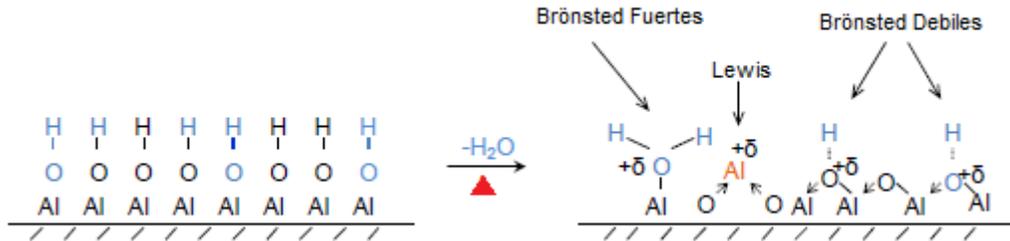


Figura 3. Sitios ácidos de Lewis y de Brönsted de la alúmina

El procesos de deshidratación del hidróxido de aluminio u oxi-hidróxido no ocurren a la misma temperatura, si no que se produce en forma progresiva en un rango de temperaturas. La reactividad en estado sólido tiene características muy distintas a la que ocurre en disolución. Las moléculas en una disolución se comportan primordialmente de forma independiente, ya que están muy alejadas entre sí y además todas están sometidas a un entorno idéntico, al menos en una media temporal. En un sólido los grupos funcionales pueden tener una reactividad muy distinta en función de su localización en la superficie, arista o interior del sólido, y estas diferencias se acentúan en los sólidos amorfos por su estructura irregular [6]. La proximidad mutua de los grupos funcionales hace que la transformación de algunos de ellos pueda afectar a la reactividad de aquellos que están cercanos. Por otra parte una reacción incompleta en un sólido puede generar un sólido de composición no estequiométrica en lugar de una mezcla de productos. Por ello, el nivel de hidratación de un óxido de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n=0$ a 3) y sus características estructurales pueden

ser muy variables en función del método de su tratamiento, de su exposición a la humedad del aire y de otros factores.

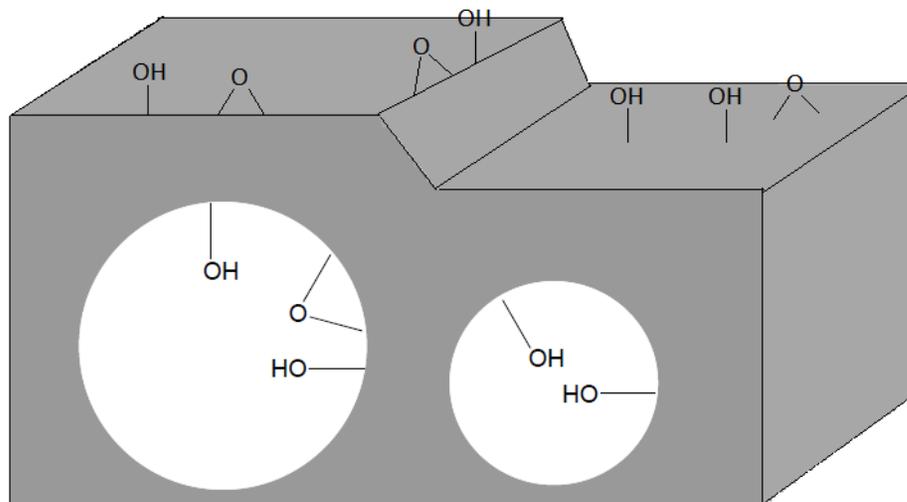


Figura 4. Localización de grupos hidroxilos.
Los grupos hidroxilos tienen entornos químicos y, por lo tanto, reactividad diferenciable.

1.1.3. La alúmina como soporte y catalizador

Los soportes son la base estructural de los catalizadores. Las características más importantes de un soporte son la porosidad y la permeabilidad, ya que éstos influyen en que se lleve a cabo la transferencia de una masa dada. Entre los soportes empleados en catálisis heterogénea, la alúmina es la más ampliamente usada, debido a que ésta cuenta con las características texturales adecuadas para el funcionamiento de un proceso catalítico [7]. Cuenta con áreas superficiales grandes, es altamente porosa, el volumen del poro permite el acceso a reactivos y productos, buena estabilidad estructural, puede prepararse con una amplia gama de propiedades texturales,

además de su bajo costo. La alúmina, como soporte catalítico, permite la dispersión de varios tipos de fases activas tales como óxidos de metales de transición, óxidos de metales nobles, grupos inorgánicos y grupos orgánicos [8]. Los catalizadores, permiten que la reacción se lleve a cabo por un mecanismo alternativo con menor energía de activación que en un proceso no catalizado, facilitando así la formación de compuestos e incrementando los beneficios dentro de un proceso. La actividad de los catalizadores, en parte depende de la extensión de su área superficial, por consiguiente los catalizadores sólidos casi siempre son porosos [9]. En los catalizadores de alúmina, la reacción tiene lugar en los centros activos (ácidos o básicos). En los catalizadores ácidos estos centros activos actúan como donadores o receptores de protones y en los básicos pueden actuar como receptor de hidrógeno [10].

1.1.4. Método de síntesis, sol-gel

Existen diversos métodos para obtener alúmina. Algunos métodos son más complejos que otros. Entre los métodos más empleados está la precipitación, co-precipitación, condensación, tratamiento hidrotérmico y sol-gel. La síntesis por el método de sol-gel ocurre en soluciones a bajas temperaturas. El término de sol-gel se usa con el fin de describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis (o hidroxilación) y condensación de precursores de moléculas sintéticas [11].

Las etapas de método sol-gel son las siguientes: hidrólisis, polimerización, gelación, secado, deshidratación y densificación.

- Hidrólisis: El proceso inicia con una mezcla de alcóxidos metálicos y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada, se usan generalmente ácidos o bases para acelerar la reacción.
- Polimerización: Reacciones de condensación que ocurren entre moléculas adyacentes en las cuales H_2O y ROH son eliminados y se forman enlaces metal-oxígeno. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del sol.
- Gelación: Las cadenas de polímeros se unen para formar redes en 3 dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve rígido, característica de un gel. El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. Formación de fase continua, compuesta por una matriz porosa, la cual retiene mecánicamente al solvente (agua) en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie. La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol a través de reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puente de hidrógeno y fuerza de atracción como de Van Der Waals y dipolo-dipolo.
- Secado: El agua y alcohol son removidos del sistema a temperatura moderadas ($<100^\circ C$) dejando un óxido metálico altamente hidroxilado con algún contenido residual de orgánicos.

- Deshidratación: Se aplica temperatura entre 400-800°C, para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, permitiendo obtener un óxido metálico cristalino con una microporosidad aproximada del 20 al 30 %.
- Densificación: Temperaturas típicas alrededor de los 1000 °C ocasionando la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso.

1.1.5. Métodos de modificación

La modificación de un catalizador se hace con la intención de mejorar su actividad catalítica. Se realiza incorporando grupos funcionales u óxidos de metales durante la síntesis, mediante un tratamiento previo al soporte y/o un tratamiento posterior.

1.1.5.1. Impregnación

La impregnación se realiza por medio de la adición de un volumen de disolución que contiene la cantidad de catalizador deseada y la eliminación posterior del disolvente. Parte del precursor catalítico queda adsorbido en la superficie del soporte y parte permanece simplemente retenido en los poros. Tras la etapa de secado la mayor parte del catalizador permanece en la superficie del soporte, tanto fuerte como débilmente adsorbido, obteniéndose una distribución de tamaños de partícula bastante heterogénea [12].

Se realiza en tres etapas:

- Impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo. La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por difusión.
- Secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros (50-200 °C). Durante este período la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se redistribuya por desorción y readsorción. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita, en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura.
- Activación del catalizador por calcinación. El precursor catalítico se convierte a su forma activa, con temperatura superior a 200 °C.

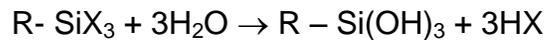
1.1.5.2. Injerto (grafting -en inglés-).

Las reacciones de injerto (funcionalización) se realizan generando primero sitios activos (radicales) en la superficie y luego permitiendo que éstos sirvan para injertar el grupo deseado. Este método es ampliamente utilizado debido a que es una forma simple de funcionalizar [13]. Mediante este tipo de reacción química, el grupo funcional injertado (agente modificador) queda unido por un enlace fuerte (covalente) a la superficie del soporte (grupos OH). Los

agentes modificadores más usados son los silanos, cuya fórmula general muestra dos clases de funcionalidad [14].



Por un lado, la X representa grupos hidrolizables, generalmente grupos cloro, etoxi o metoxi (alcoxi). Luego de su hidrólisis, se forma un grupo silanol reactivo que puede reaccionar con los grupos hidroxilo sobre la superficie de la alúmina.



Por otro lado, el grupo R representa un grupo orgánico no hidrolizable que puede tener una variedad de funcionalidades. Para este trabajo, un grupo sulfónico se va hacer reaccionar con el grupo orgánico R para unirse. Es decir, que debido al carácter multifuncional de los agentes modificantes reacciona en un extremo de la molécula con la superficie de la alúmina y en el otro extremo reacciona con el precursor del grupo sulfónico.

1.2. Tricloroetileno

1.2.1. Generalidades del tricloroetileno

El tricloroetileno (TCE) es un líquido denso e incoloro, no inflamable, de aroma más bien dulce y sabor dulce ardiente. Se caracteriza por presentar una baja solubilidad en agua y baja inflamabilidad, sin embargo posee una elevada volatilidad. A nivel industrial esta sustancia es utilizada fundamentalmente como producto de limpieza para desengrasar metales, no obstante posee otras aplicaciones en el procesado textil y en la producción de cerámica especial. Dentro de hidrocarburos clorados es el más usado. Está clasificado como

contaminante peligroso del aire en Estados Unidos y México [15,16], dado que esta sustancia química forma compuestos orgánicos volátiles que contribuyen de manera decisiva a la contaminación.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son una de las principales fuentes de contaminación del aire que provocan la destrucción de la capa de ozono y son precursores del ozono troposférico. Como consecuencia los COV reaccionan con los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera y la luz solar formando ozono a nivel del suelo [17]. Los COV están formados por una amplia variedad de compuestos orgánicos como son los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, halogenados, aldehídos, cetonas, glicoles, fenoles, éteres, ácidos y alcoholes. Los compuestos orgánicos volátiles clorados son los más persistentes de todos los hidrocarburos halogenados. Sus enlaces carbono-cloro son muy estables frente a la hidrólisis y, cuando hay una mayor cantidad de estos enlaces, más elevada es la resistencia a la degradación por acción fotocatalítica o biológica [18].

Los métodos de eliminación de los COV más importantes son la incineración, la oxidación catalítica, la adsorción, la condensación, entre otros. Diferentes autores han propuesto la oxidación catalítica como una tecnología para eliminar los COV, ya que es efectiva para degradarlos y se puede llevar a cabo a temperaturas sensiblemente inferiores a las requeridas en la incineración térmica. La combustión catalítica es una tecnología sustentable y juega un papel muy importante en la reducción de los contaminantes. Presenta ventajas, como alta eficiencia a muy bajas concentraciones de contaminantes, consumo de energía bajo, tamaños menores de equipo de depuración. Además permite

llevar la combustión hasta los productos finales de oxidación completa CO_2 y H_2O [19].

1.2.2. Catalizadores usados en la eliminación del tricloroetileno

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador. La catálisis homogénea se refiere a procesos en los que el catalizador está en solución con por lo menos uno de los reactivos. En un proceso catalítico heterogéneo interviene más de una fase; por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa. De estos dos tipos de catálisis, la heterogénea es la más común. La sencillez y lo completo de la separación de la mezcla de productos fluidos, del catalizador sólido, hace que la catálisis heterogénea sea económicamente atractiva, sobre todo porque muchos catalizadores son muy valiosos y es imperativo reutilizarlos.

En la superficie de los catalizadores sólidos, tienen lugar las reacciones químicas entre especies líquidas y/o gaseosas. Los catalizadores heterogéneos están compuestos generalmente por una fase activa y un soporte que le proporciona una elevada área superficial sobre la que se dispersa la fase activa [20, 21]. Los catalizadores reportados para la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles clorados son principalmente: los metales nobles y los óxidos metálicos.

Los metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au y Ag) son muy activos para la destrucción catalítica de los COV clorados, pero se envenenan fácilmente por HCl y Cl₂ producido a partir de la destrucción de estos materiales [22, 23].

Los óxidos metálicos (Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb) se han propuesto como los sustitutos potenciales para los catalizadores basados en metales nobles. En general son menos activo que los catalizadores de metales nobles para la destrucción de compuestos orgánicos volátiles clorados, pero pueden resistir a la desactivación por envenenamiento en gran medida [24, 25]. Se ha reportado que el óxido de hierro tiene una considerable actividad en la destrucción de compuestos orgánicos clorados [26, 27, 28].

1.3. Hidroximetilfurfural

1.3.1. Importancia del hidroximetilfurfural

Los compuestos furanos se consideran que tiene un alto potencial para la producción de productos químicos y combustibles. Uno de estos compuestos es el hidroximetilfurfural (HMF), que es un derivado de un furano con un grupo alcohol y un grupo aldehído. Además, el HMF es un intermediario versátil que a través de una variedad de reacciones como la hidrogenación selectiva (anillo furano con grupo aldehído), la oxidación selectiva (anillo furano con grupo alcohol) y la descomposición térmica o deshidratación pueden obtenerse productos valiosos como se describe en la Figura 5 [29].

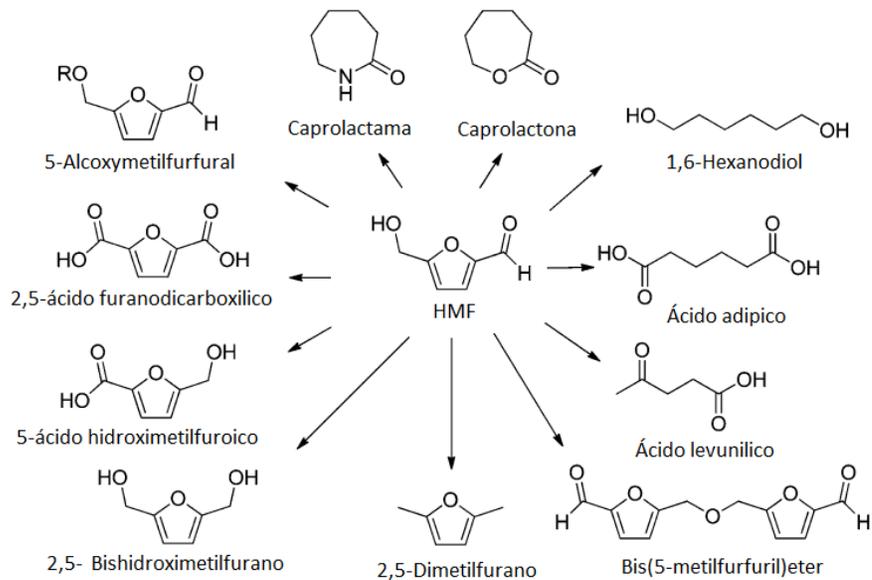


Figura 5. HMF como plataforma química

Uno de los productos más importantes que se pueden obtener a partir del HMF es el 2,5-dimetilfurano (DMF), un biocombustible líquido con propiedades óptimas para el uso en los motores de combustión y para reemplazar el consumo de derivados del petróleo. [30].

El DMF presenta algunas ventajas importantes al ser comparado con el etanol. Tiene una densidad de energía de 30 MJ / L, 40 % mayor que el etanol (21.3 MJ / L) y muy parecida a la de la gasolina (31.6 MJ / L). El punto de ebullición del DMF (366.5 °K) es mayor que el etanol (351.6 °K) y es por lo tanto menos volátil. El DMF no es soluble en el agua (la solubilidad en agua es de 1.47 g/L) [31]. El número de octanaje (RON por sus siglas en inglés Research Octane Number) del etanol es de 107 mientras que el DMF presenta 101; sin embargo el octanaje es superior al de la gasolina (96), lo que hace que funcione mejor en los motores [31, 32]. El etanol o alcohol etílico es actualmente el único

combustible líquido renovable que se produce a gran escala, pero presenta algunas limitaciones, tales como una baja densidad energética y alta volatilidad, además de contaminarse por absorción del agua atmosférica. Por otro lado, requiere de una gran cantidad de energía para el proceso de separación por destilación de la mezcla combustible-agua [33].

1.3.2. Obtención del hidroximetilfurfural

El HMF se produce a partir de la deshidratación de azúcares de hexosa, tales como glucosa y fructosa; seguida de una ciclación en presencia de un catalizador ácido. La producción del HMF depende de muchos factores tales como el tiempo, los tipos de solventes, la temperatura, la cantidad y tipo de catalizador y el azúcar utilizado [34].

La transformación catalítica de hexosas en furanos, involucra varios pasos como la deshidratación, la hidrólisis, isomerización, la reformación, la condensación aldólica, hidrogenación y oxidación [35, 36]. Numerosos estudios indica que la fructosa presenta mejores rendimientos que la glucosa, en condiciones ácidas. La glucosa es la materia prima más barata y disponible en abundancia, sin embargo, la deshidratación se lleva a cabo a una menor velocidad de reacción y con baja selectividad hacia el HMF comparado con la fructosa. Este bajo rendimiento se atribuye a que la glucosa presenta una estructura de anillo más estable; por lo tanto una baja fracción de moléculas de cadena abierta están presentes en la solución y como consecuencia una baja velocidad de enolización que determina la velocidad de generación del HMF [37]. La fructosa presenta una estructura de anillo menos estable y por ende,

una mayor cantidad de fracción de cadenas abiertas en la solución, de lo que resulta que su velocidad de enolización es más alta [38].

En el trabajo presentado por Choudhary *et al* se utilizó un catalizador ácido de Lewis en un medio acuoso para la isomerización de la glucosa y formar la fructosa como producto primario junto con una pequeña cantidad de manosa. Posteriormente el HMF se produjo por deshidratación de la fructosa en presencia de un catalizador ácido de Brönsted. Finalmente, la reacción continuó, el HMF se hidrolizó para formar ácidos levulínico y fórmico, como se muestra en la Figura 6 [39].

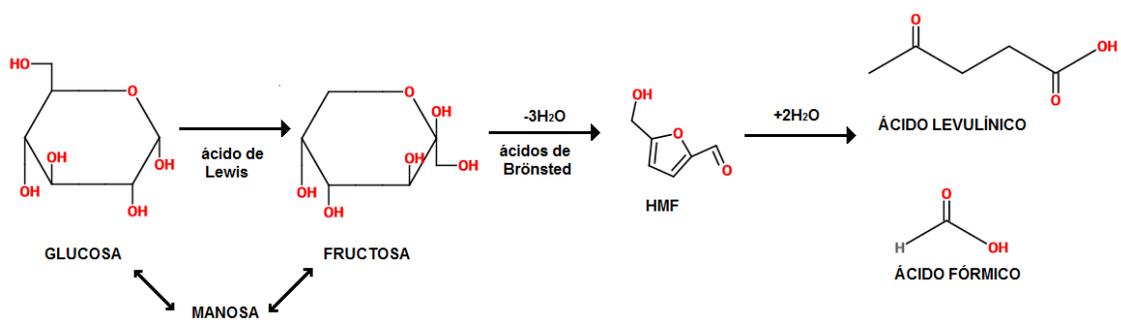


Figura 6. Isomerización de glucosa a fructosa y transformación a HMF

En la Figura 7 se presenta el mecanismo de la deshidratación de la fructosa a HMF en presencia de catalizadores ácidos de Brönsted.

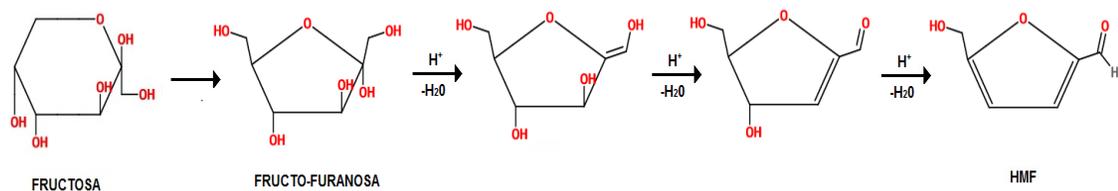


Figura 7. Deshidratación de la fructosa hacia el HMF

1.3.3. Factores que intervienen en la selectividad hacia el hidroximetilfurfural

El desarrollo de métodos eficientes para la producción de HMF a partir de hidratos de carbono ha sido estudiado desde hace casi un siglo. Hasta la década de 1980 la investigación en este campo se enfocó casi exclusivamente en el uso de catalizadores ácidos homogéneos en medio acuoso. Durante las últimas tres décadas se han producido algunos cambios con respecto al uso del agua como solvente por otros tipos de disolventes para mejorar el rendimiento y/o selectividad hacia el HMF. En base al tipo de sistema de disolvente utilizado, estos se pueden dividir en tres tipos: sistemas de una sola fase (tradicionales), los sistemas bifásicos y sistemas basados en líquidos iónicos [29].

- **Sistemas de una sola fase:** La formación de HMF consiste en un sistema acuoso con ácidos minerales como catalizadores (principalmente ácido sulfúrico y clorhídrico). Generalmente no es muy selectiva (<20 %), debido a que el HMF se rehidrata. El agua disuelve la mayor parte de los azúcares en altas concentraciones a diferencia de la mayoría de los disolventes orgánicos. Pero, debido a los rendimientos relativamente bajos de HMF en sistemas acuosos, el uso de disolventes orgánicos ha crecido desde la década de 1980. Disolventes como dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), acetona, ácido acético, y metanol han sido reportados en la literatura. El DMSO suprime las reacciones secundarias no deseadas, obteniendo un buen rendimiento de HMF (90 %). Sin embargo la separación del HMF es

difícil y requiere de procedimientos de aislamiento de alto consumo energético [40].

- **Sistemas bifásicos:** Se combina la deshidratación de azúcar en condiciones acuosas con una extracción *in situ* del HMF en una fase orgánica. Una ventaja importante que ofrece es que el HMF se separa de los productos intermedios y con ello se protege contra las reacciones de degradación. Román-Leshkov y Dumesic, investigaron el efecto del agua y disolvente orgánico en la deshidratación de la fructosa en un sistema bifásico. La adición de solventes como el 2-butanol y la metil-isobutilcetona (MIBK por sus siglas en inglés -methyl isobutyl ketone-) favorecen un aumento en la selectividad en la producción de HMF, además de facilitar la extracción del HMF de la solución [41].
- **Sistemas basados en líquidos iónicos:** Los líquidos iónicos típicamente consisten en una combinación de iones orgánicos e inorgánicos. Se utilizan ampliamente como disolventes en la conversión de la fructosa para formar HMF debido a su presión de vapor despreciable, no inflamabilidad, alta estabilidad térmica y química. Un proceso eficiente fue desarrollado por Zhao Hu, para la conversión de carbohidratos en 5-hidroximetilfurfural utilizando DMSO como disolvente y un líquido iónico ácido como catalizador. El rendimiento para HMF a partir de fructosa fue de 95.7 % a 120 °C/120 min [42].

Capítulo 2

ANTECEDENTES

Pocos trabajos hablan de la interacción que existe entre el soporte y el agente dopante a bajas concentraciones y la relación que tienen estos dos con su desempeño catalítico [43, 44]. Anteriormente se ha reportado la síntesis de alúmina por el método de sol-gel dopado con hierro al 5 % en peso o sin dopaje de hierro y el desempeño catalítico de estos materiales en la combustión del tricloroetileno [27]. Sin embargo no se tiene mucha información acerca de la alúmina dopada con hierro en concentraciones bajas (0.39 %), el tipo de interacción que tienen con el soporte y las propiedades fisicoquímicas que se generan. Por lo tanto, para dar continuidad a los trabajos previos realizados por el grupo de catálisis de la FCQ de la UANL, se estudiará la interacción del hierro con la alúmina, y la influencia que tienen estas durante la combustión catalítica del TCE, ya que en trabajos previos el hierro ha mostrado mejor desempeño comparado con otros metales [27].

Xiang *et al*, evaluaron las propiedades de Fe soportado en sílice mesoporosa preparada por el método de impregnación. Para esto determinaron las características estructurales, texturales y morfológicas de los sólidos antes de evaluar la actividad catalítica en la oxidación de fenoles y observaron que la impregnación húmeda dio lugar a materiales que exhiben una homogénea dispersión de muy pequeñas partículas de óxido de hierro dentro de la porosidad de sílice (esto limitado por el diámetro de los poros de la sílice mesoporosa -- 8 nm-) [46].

Özçelik *et al*, estudiaron la combustión del tolueno con catalizadores de óxido de Co, Fe y Mn soportada en clinoptilolita, observando una mejor actividad cuando aumentaba el contenido de óxido metálico para los tres catalizadores [47]. Mishra *et al*, observaron un mejor desempeño en la degradación de TCE en los catalizadores de mezclas de óxidos de manganeso y hierro, cuando contenían mayor concentración de hierro [48]. Esto nos permite suponer que la interacción de hierro y el rol que juega durante la combustión catalítica del TCE, es un punto clave para diseñar un mejor catalizador más activo, estable y selectivo para la degradación de compuestos orgánicos volátiles (COV).

Por otra parte, en el trabajo realizado por Shanks *et al*, estudiaron los nuevos retos que presenta la catálisis heterogénea en la conversión de materias primas renovables en importantes productos químicos y biocombustibles [49]. Los catalizadores pueden ser diseñados, modificados (adición de grupos funcionales) para hacer el material más estable, activo y selectivo en una reacción, siendo el diseño de catalizadores en esta aplicación una nueva fuente de línea de investigación para la catálisis heterogénea. Manzer *et al*, en su

estudio de desarrollo de conversión de biomásas a combustibles renovables, mencionan la importancia de la catálisis en esta línea y el gran reto para los expertos en catálisis para desarrollar nuevos catalizadores y procesos para la conversión de materias primas como son los carbohidratos en productos químicos renovables [50].

Existe un interés creciente en el uso de fuentes de carbono renovables para la producción de productos químicos y biocombustibles. Los hidratos de carbono disponibles en las biomásas son un recurso muy prometedor porque son la mayor fuente de carbón natural, renovable y relativamente económica [51]. La fructosa, glucosa y la sacarosa se consideran como los compuestos de hidratos de carbono superiores. De estos pueden obtenerse varios productos químicos furanos como es el 5-hidroximetilfurfural [52, 53]. El HMF se puede obtener a partir de la deshidratación de azúcares, catalizada por ácidos.

Diversos investigadores han estado trabajando con ácidos homogéneos en la reacción de deshidratación de la fructosa en HMF, tales como los ácidos minerales [54], ácidos orgánicos [55], o líquidos iónicos [56]. Los ácidos homogéneos han mostrado buenos porcentajes de rendimiento de HMF; pero tienen serios inconvenientes en cuanto a la separación y reciclado, así como la corrosión de materiales. Por su parte, los catalizadores ácidos heterogéneos han mostrado ser mejores en términos de selectividad, reciclado y no corrosión del material; algunos de estos catalizadores ácidos heterogéneos recientemente reportados son el óxido de niobio [57], zirconia sulfatada [58], zirconia con tungsteno [59].

La funcionalización con grupos sulfónicos en catalizadores de SBA-15 incrementa la acidez en la superficie del sólido; estos sitios ácidos de Brønsted se encuentran de manera más disponible, mejorando la selectividad hacia el HMF en la deshidratación de la fructosa [60, 61]. El grupo de investigación de James A. Dumesic y Susannah L. Scott ha reportado catalizadores de SiO₂ microporosa (SBA-15) modificada con dos grupos ácidos orgánicos (bifuncionalizada) para la reacción de deshidratación de fructosa para la producción selectiva de HMF. Ellos han reportado el porcentaje más alto de selectividad hasta ahora, que es de 74% para el HMF con 66% de conversión, [62, 63].

Sin embargo los sitios ácidos anclados en materiales mesoporosos como la SBA-15 suelen ser inestables, ya sea por colapso de la mesoestructura de la sílice bloqueando los sitios activos o el desprendimiento de los mismos [60], pero se ha demostrado que cuando son injertados en sílices ordenadas sintetizadas por co-condensación son más estables que cuando se incorporan en materiales de sílices no ordenadas [64].

La alúmina es un material mesoporoso y sus principales ventajas son bajo costo, buena estabilidad térmica, química, alta superficie específica y una superficie ácida. Es usado ampliamente como soporte y como presenta buenas propiedades catalíticas es usado como catalizador. Algunos autores han trabajado en el control de la acidez (Lewis y de Brønsted) de la alúmina mediante el uso de grupos ácidos inorgánicos [65, 66]. Cabe señalar que la alúmina tiene abundantes grupos hidroxilos superficiales lo que es muy adecuado para el

acoplamiento de grupos ácidos orgánicos (silanos) para la modificación de la acidez de la alúmina [67].

La selectividad hacia el HMF en la deshidratación de la fructosa depende de la temperatura, la cantidad y tipo de solvente usado en la reacción, por lo que se han evaluado diferentes solventes en sistemas bifásicos; dimetilsulfóxido (DMSO), metil isobutil cetona (MIBK), tetrahidrofurano (THF) [68], así como también el etanol, etilacetato, metanol, isopropanol, ter-butanol, acetona y agua desionizada para preparar la solución acuosa [69]. Román-Leshkov *et al*, evaluaron el efecto del solvente en la deshidratación de la fructosa a HMF, en una serie de sistemas bifásicos con alcoholes primarios, secundarios, cetonas y éteres [41].

En el presente estudio se llevará a cabo la síntesis de catalizadores de alúminas ácidas modificadas con grupos inorgánicos y orgánicos, para llevar a cabo la deshidratación de la fructosa en un medio bifásico de agua / MIBK:2-butanol.

Capítulo 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS

3.1. Hipótesis

En el diseño de catalizadores, la incorporación de óxidos metálicos o grupos ácidos durante la síntesis de la gamma alúmina favorece la formación de una mayor cantidad de sitios activos disponibles y modifica el desempeño catalítico, a diferencia de cuando se incorpora sobre la superficie del soporte ya sintetizado.

3.2. Objetivos

Determinar la interacción del Fe y la alúmina en los catalizadores sintetizados por sol-gel e impregnación y su relación en la degradación del tricloroetileno.

Modificar la acidez de la alúmina mediante la incorporación de grupos sulfónicos y fosfatos, para obtener catalizadores ácidos y llevar a cabo la deshidratación de la fructosa para obtener el hidroximetilfurfural.

3.3. Objetivos particulares

- 3.3.1. Sintetizar los catalizadores de alúmina modificada con óxido de hierro.
- 3.3.2. Obtener las propiedades catalíticas de la alúmina modificada con óxido de hierro.
- 3.3.3. Definir el modo en que interactúa el óxido de hierro con la alúmina.
- 3.3.4. Sintetizar los catalizadores de alúmina modificada con grupos ácidos.
- 3.3.5. Determinar la presencia de los grupos funcionales en los catalizadores de alúmina modificada con grupos ácidos.
- 3.3.6. Obtener el 5-hidroximetilfurfural (HMF) durante la deshidratación de la fructosa en presencia de los catalizadores ácidos.
- 3.3.7. Elucidar los grupos funcionales en los catalizadores ácidos con mejor desempeño catalítico.

3.4. Metas

3.4.1. Modificar el catalizador de alúmina por diversos métodos:

- Síntesis de alúminas mediante el método de sol-gel.
- Incorporación de Fe en la alúmina (Al_2O_3) por el método de sol-gel.
- Incorporación de Fe en la alúmina (Al_2O_3) por el método impregnación.
- Incorporación del grupo funcional tiopropil por el método de sol-gel o injerto.
- Incorporación del grupo funcional sulfónico por el método de injerto.
- Síntesis de alúminas fosfatadas por el método de sol-gel.
- Síntesis de alúminas sulfatadas por el método de sol-gel.

3.4.2. Caracterizar las alúminas modificadas con óxido de hierro con las siguientes técnicas:

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
- Espectroscopia de Mössbauer.
- Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

3.4.3. Caracterizar las alúminas modificadas con grupos ácidos con las siguientes técnicas:

- Análisis térmicos (TGA/DTA).
- Difracción de rayos X (DRX).
- Análisis elemental.
- Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

- Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con adsorción de piridina.
- Espectros de resonancia magnética nuclear (RMN).

3.4.4. Realizar las pruebas de deshidratación de la fructosa.

- Montar un equipo experimental para el estudio de la deshidratación de la fructosa.
- Desarrollar método cromatográfico para determinar el porcentaje de degradación de fructosa y selectividad hacia el hidroximetilfurfural durante la reacción de deshidratación en presencia de los catalizadores ácidos de alúmina.

Capítulo 4

METODOLOGÍA

Este capítulo está dividido en dos secciones, la primera parte está relacionada con las alúminas modificadas con óxido de hierro; la segunda parte con las alúminas modificadas con grupos ácidos inorgánicos y orgánicos. En cada una de estas secciones se indican los reactivos, material, condiciones de método de síntesis, de caracterización y de las pruebas de aplicación de cada material para la evaluación de su desempeño catalítico, según corresponda.

4.1. Catalizadores de alúminas modificadas con óxido de hierro

4.1.1. Método de síntesis de alúmina modificada con óxido de hierro

4.1.1.1. Síntesis de alúmina pura por el método de sol-gel

(precursores inorgánicos)

El catalizador de alúmina pura etiquetado como A, fue sintetizado utilizando como precursores el nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98 %, Aldrich) e hidróxido de amonio (NH_4OH 5 mol L^{-1} , Aldrich) y H_2O desionizada. En una

plancha de agitación se colocó un matraz bola de 3 boca, se agregó 600mL de H₂O y 48.08 g de Al(NO₃)₃·9H₂O. Una vez que la sal fue disuelta se agregó lentamente 48.08 g de NH₄OH, posteriormente un exceso de este mismo, para ajustar el medio a pH=9. Luego se dejó en agitación 24 horas para la formación del gel. El material obtenido (gel) se secó a 80 °C en una estufa para formar el xerogel, luego se calcinó a 600 °C durante un periodo de 6 horas en una mufla de temperatura programada. La plancha con agitación magnética marca Thermoscientific, la balanza analítica marca AND y la estufa marca Precision están ubicados en el Laboratorio de Ingeniería Química I de la FCQ de la UANL, San Nicolás de los Garza, N.L. La mufla de temperatura programada de marca Barnsted Thermolyne, modelo Furnace 47900 está ubicada en el Laboratorio de Vía Húmeda y Sol Gel, de la FCQ de la UANL, San Nicolás de los Garza, N.L.

4.1.1.2. Síntesis de alúmina modificada con 0.5 % óxido de hierro *in situ* por sol-gel

El catalizador etiquetado como AFSG, utilizó los mismos precursores que en el caso de la alúmina pura. Se disolvieron 48.08 g de Al(NO₃)₃·9H₂O e NH₄OH, dentro de un matraz de 3 bocas el cual, previamente tenía 600 mL de H₂O. Posteriormente se agregó 0.080 g de acetato de hierro (Fe(C₂H₃O₂)₂ 95 %, Aldrich) lo que equivale a un 0.39 % base Fe. Luego se agregó 400 mL de H₂O y un exceso de NH₄OH para ajustar el medio a pH=9. Se dejó en agitación magnética durante 24 horas para la formación del gel. El gel obtenido se secó a

80 °C en una estufa para obtener el xerogel, el cual finalmente se calcinó a 600 °C durante un periodo de 6 horas en una mufla de temperatura programada.

4.1.1.3. Síntesis de alúmina modificada con 0.5 % óxido de hierro por impregnación

Para el catalizador identificado como AFI, 2.5 g de la alúmina pura previamente sintetizada, fueron impregnados durante 1 hora en una solución de acetato de hierro (II). La solución fue preparada con 0.031 g de $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ disueltos en agua para obtener una concentración de 0.39% de Fe en la alúmina. Posteriormente la mezcla se secó a 80 °C en una plancha de calentamiento y el material obtenido fue calcinado a 600 °C durante un periodo de 6 horas en una mufla de temperatura programada.

4.1.2. Caracterización de alúminas modificadas con óxido de hierro

4.1.2.1. Microscopia electrónica de transmisión

La preparación de la muestra para el análisis de microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), consistió en colocar la muestra del catalizador (10 mg) en 5 mL de etanol (99.5%, J.T. Baker) con agitación. Después una gota de esta solución se colocó en una rejilla de cobre con encaje de carbón Tipo-A malla 300 como soporte (nombre comercial: lacey carbon type-A 300 mesh copper grids) y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de

transmisión FEI Titan G2 80-300 ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la UANL, Apodaca N.L. Para identificar los planos se usaron las fichas de difracción contenidos en la base de datos Joint Committee on Powder Diffraction Standards del International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD) del año 2000.

4.1.2.2. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Las pruebas de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) fueron realizadas en un equipo Camac-3 utilizando como fuente de excitación un ánodo de Al con una $\lambda=1486.6$ eV, no monocromática, con voltaje de aceleración de 15 keV y una corriente de filamento de 20 mA. Los espectros de baja resolución se hicieron en el rango de 1200 a 0 eV de energía de enlace (BE), con una resolución de 3.0 eV. Los espectros de alta resolución de Al2p, O1s y Fe2p se corrieron con una resolución máxima de 0.8 eV. El pico C1s a 284.5 eV BE se utilizó para compensar los efectos de la carga de superficie. El equipo de XPS está localizado en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, Ensenada, Baja California; los resultados fueron analizados con el programa CAMAC-3 desarrollado en el CNyN. Las deconvoluciones de las muestras fueron realizadas mediante la ecuación gaussiana (Ecuación 1) utilizando el programa de Origin 6.1.

Ecuación 1. Gaussiana

$$f(X) = I e^{-2 \frac{(X-Xc)^2}{w^2}}$$

Donde:

I: Intensidad del pico, (u.r)

Xc: Posición del pico, energía de enlace (eV)

w: ancho del pico

4.1.2.3. Espectroscopia de Mössbauer

El análisis por espectroscopia Mössbauer se llevó a cabo en un espectrómetro convencional (Wissel MRG-500) de aceleración constante. La detección de los 14.4 keV se realizó con un detector proporcional de Kriptón (Kr). Se utilizó una fuente de radiación gamma de 25 mCi de ⁵⁷Co en una matriz de rodio. El espectrómetro fue operado en el modo transmisión. El análisis fue realizado a temperatura del nitrógeno líquido (77° K = -196° C), a velocidad alrededor de 4 mm/s. El corrimiento isomérico es reportado con respecto al α-Fe. Los espectros obtenidos fueron ajustados mediante el programa NORMOS. El equipo de Mössbauer se encuentra ubicado en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F.

4.1.2.4. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet 6700. Las muestras fueron mezcladas con KBr y prensadas para formar pastillas las cuales fueron analizadas en modo de transmisión, en el intervalo de

4000-400 cm^{-1} . El software de gestión para el análisis de la muestra fue OMMNIC en el modo de transmisión. Los espectros fueron adquiridos con 32 exploraciones mediante una resolución de 4 cm^{-1} . El FTIR está ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la UANL, Apodaca N.L.

4.2. Catalizadores de alúminas modificadas con grupos ácidos

4.2.1. Método de síntesis de alúmina pura por sol-gel (precursores alcóxidos)

Para la síntesis de alúmina por sol-gel (etiquetados como AS), en un matraz de tres bocas se colocó el tri-secbutóxido de aluminio (ATB, 97%, Aldrich) y se disolvió en 2-propanol (2POH, 99.8%, Aldrich) a 80°C usando reflujo durante 3 h. Posteriormente el sistema se llevó a temperatura ambiente, luego se adicionó el agua desionizada y se dejó en agitación durante 24 h. El gel sintetizado se envejeció durante 24 h y se secó a 80 °C, finalmente se calcinó a 550 °C por 4 h. Las relaciones molares fueron las siguientes: 2-Propanol/ATB (60:1), H₂O/ATB(1:1).

4.2.2. Método de síntesis de alúminas modificadas con ácidos inorgánicos

4.2.2.1. Alúmina sulfatada por el método de sol-gel

Para la síntesis de alúminas sulfatadas por sol-gel (etiquetadas como ASO₄-XX, donde XX es la concentración molar del ácido), en un matraz de tres

bocas se colocó el tri-secbutóxido de aluminio y se disolvió en 2-propanol a 80°C usando reflujo durante 3 h. Posteriormente el sistema se llevó a temperatura ambiente; se adicionó lentamente una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 97.1 %, CTR) y se dejó en agitación durante 1 h. Luego se agregó el agua desionizada y se dejó en agitación durante 1 h. El gel sintetizado se envejeció durante 24 h y se secó a 80 °C, finalmente se calcinó a 550 °C por 4 h. Las relaciones molares fueron las siguientes: 2-Propanol/ATB (60:1), $\text{H}_2\text{O}/\text{ATB}(1:1)$, $\text{ATB}:\text{H}_2\text{SO}_4=1:0.03$, $1:0.06$, $1:0.09$.

4.2.2.2. Alúmina fosfatada por el método de sol-gel

La síntesis de alúmina fosfatadas por sol-gel (etiquetados como $\text{APO}_4\text{-XX}$, donde XX es la concentración molar del ácido), en un matraz de tres bocas se colocó el tri-secbutóxido de aluminio y se disolvió en 2-propanol a 80°C usando reflujo durante 3 h. Posteriormente el sistema se llevó a temperatura ambiente; se adicionó lentamente una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85.8 % (3N), Aldrich) y se dejó en agitación durante 1 h. Luego se agregó el agua desionizada y se dejó en agitación durante 1 h. El gel sintetizado se envejeció durante 24 h y se secó a 80 °C, finalmente se calcinó a 550 °C por 4 h. Las relaciones molares fueron las siguientes: 2-Propanol/ATB (60:1), $\text{H}_2\text{O}/\text{ATB}(1:1)$, $\text{ATB}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:0.03$, $1:0.06$, $1:0.09$.

4.2.3. Método de síntesis de alúminas modificadas con ácidos orgánicos

4.2.3.1. Funcionalización de alúmina con el grupo tiol, método de sol-gel

Durante la primera etapa de la síntesis de la alúmina (inicio de la hidrólisis), se colocó en un matraz de tres bocas el tri-secbutoxido de aluminio y se disolvió en 2-propanol a 80°C usando reflujo durante 3 h. Posteriormente se llevó a temperatura ambiente, luego se adicionó el agua desionizada para llevar a cabo la hidrólisis completa y se dejó en agitación durante 1 h. El gel sintetizado se envejeció durante 24 h y se secó a 80 °C, finalmente se calcinó a 100, 200, 240, 300 y 550 °C por 4 h. La incorporación *in situ* del 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS, 95%, Aldrich) como fuente de los grupos tiopropil fue de dos formas: se agregó antes o después de la etapa de hidrólisis total, con un tiempo de contacto de 1 y 24 h, respectivamente. En la Tabla 1 se presenta las etiquetas (BS#mT, donde B=boehmita, S=sintetizada, #=número, m=modificada y T=grupo tiol) con la cual se identificaron las alúminas sintetizadas por este método y sus respectivas relaciones molares.

Tabla 1. Funcionalización de la alúmina con grupo tiol

Relación	BS1mT	BS2mT	BS3mT	BS4mT
2POH/ATB*	60:1	60:1	60:1	60:1
H ₂ O/ATB*	1:1	1:1	1:1	1:1
ATB/ MPTMS*	1:0.03	1:0.03	1:0.08	1:0.08
MPTMS	0.4 mL (2.04 mmol) Antes de la hidrólisis		1.2 mL (6.13 mmol) Después de la hidrólisis	
mL H ₂ O : mL 2POH	1:1	20:1	20:1	20:0.5

*Relación molar

4.2.3.2. Funcionalización de alúmina con el grupo tiol, método de injerto

Se tomaron 1.5 g del catalizador de alúmina comercial (AC) marca CATALOX®SBa-200Alúmina (Sasol) o de la alúmina sintetizada (AS) en el punto 4.2 y se suspenden en 50 mL de tolueno (Aldrich); después se agregó 0.9 mL (4.60 mmol) de 3-mercaptopropil trimetoxisilano y se dejó en agitación con reflujo durante 36 h. La mezcla se filtró, y el sólido obtenido se lavó 3 veces con 15 mL de etanol (99.5%, Aldrich) y finalmente se secó a 80 °C en una estufa de bajo vacío a 15 psi durante 12 h. La alúmina comercial y la sintetizada que fueron funcionalizadas se etiquetaron como ACmT y ASmT, respectivamente. La estufa de bajo vacío utilizada fue una marca LAB LINE, modelo 360B-5 que está ubicada en el laboratorio de biotecnología de la FCQ de la UANL.

4.2.3.3. Bi-funcionalización de alúmina con grupo sulfónico, método de injerto

La incorporación del grupo propilsulfónico se llevó bajo condiciones de un flujo de N₂ en un matraz de tres bocas previamente enfriado a -78 °C, se agregaron 25 mL de tetrahidrofurano (THF, 99.9%, Tedia) y 1 g del catalizador (BSmT, ACmT o el ASmT) funcionalizados anteriormente (4.2.3.1 y 4.2.3.2.). Por otra parte se preparó una suspensión de NaH (60 % disperso en aceite mineral, Aldrich) en THF (400 mg/15 mL) y ésta fue agregada lentamente al matraz. Se dejó reposar 30 min, y después se agregó 1.3 mL (14.52 mmol) del 1, 3 propanosultona (≥99%, Aldrich) y se dejó en agitación cerca de 18 h, mientras el matraz alcanzaba la temperatura ambiente. La reacción se detuvo con agua desionizada (50 mL). Posteriormente se filtró, el sólido fue lavado tres

veces con 25 mL de hexano (95%, Aldrich) y 25 mL de etil acetato (Aldrich), después se lavó con 25 mL de HCl 0.5M etereal y 75 mL de metanol (99.98% J.T. Baker). El HCl 0.5M etereal consiste en 4.9 g de HCl (37%, CTR), 2.03 mL de metanol (99.97% J.T. Baker) y se aforó a 100 mL con éter etílico (Aldrich). Finalmente el sólido fue secado a 80 °C bajo vacío a 15 psi durante 12 h. Los catalizadores bifuncionalizados fueron identificados como BSmTS, ACmTS y ASmTS.

4.2.4. Caracterización de alúminas modificadas con grupos ácidos

4.2.4.1. Análisis térmicos

Los análisis térmicos se realizaron para determinar la estabilidad del grupo tiol en los xerogeles de la AS, BSmT, ACmT y ASmT. El análisis fue determinado en un equipo de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA por sus siglas en inglés) marca TA instruments, modelo SDT 2960, serie 2960-172; las condiciones de la rampa fueron 5°C/min a 1000°C, en una atmósfera de aire extraseco 100 mL/min, ubicado en el Laboratorio de Materiales III en la División de Estudios de Posgrado de la FCQ de la UANL.

4.2.4.2. Difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo para determinar la fase cristalina del material sintetizado. Para esto se empleó un equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012

ubicado en el laboratorio Materiales III en la División de Estudios de Posgrado de la FCQ de la UANL. Las condiciones a las que se corrieron las pruebas fueron escala 2 Teta, empezando en 5 ° y finalizando en 110 °, tamaño de paso 0.020 ° y tiempo de paso 4 segundos, temperatura 25 °C.

4.2.4.3. Análisis elemental

La concentración de azufre fue determinada sólo en los catalizadores que presentaron un mejor desempeño catalítico durante la reacción de deshidratación de la fructosa. El análisis se realizó mediante la técnica de análisis de combustión y detección de infrarrojos en un analizador de carbono y azufre marca ELTRA modelo: CS-2000, en COMIMSA (Corporación Mexicana de Investigación en Materiales SA de CV).

4.2.4.4. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

El seguimiento de los grupos funcionales de los catalizadores de alúmina modificada se llevó a cabo por espectrometría de FTIR; los análisis se llevaron a cabo de acuerdo a las condiciones ya mencionadas en párrafos anteriores (punto 4.1.2.4).

4.2.4.5. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier con piridina

Sólo se analizaron los catalizadores que presentaron mejor desempeño catalítico por FTIR utilizando piridina (py) como molécula sonda para determinar las propiedades ácidas de las muestras antes mencionadas. Las muestras son

analizadas en forma de pastillas autosoportadas. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo marca NICOLET FTIR modelo MAGNA 560, ubicado en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Los espectros fueron adquiridos con 50 barridos mediante una resolución de 4 cm^{-1} .

4.2.4.6. Resonancia magnética nuclear

El acomodo de los grupos funcionales (tiopropil y propilsulfónico será determinado sólo en los catalizadores que presentaron mejor desempeño catalítico. Los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR por sus siglas en inglés -Nuclear Magnetic Resonance-) en estado sólido con polarización cruzada (CP -Cross Polarization-) y rotación con ángulo mágico (MAS- Magic Angle Spinning-) para el carbono ^{13}C y silicio ^{29}Si , fueron determinados en un espectrómetro Varian Inova de 600 MHz equipado con una sonda PFG de resonancia triple y una sonda penta-nuclear. El equipo está ubicado en las instalaciones del City College de CUNY en el edificio de ciencias Marshak.

4.2.5. Deshidratación de la fructosa en presencia de catalizadores ácidos

4.2.5.1. Reacción de deshidratación de la fructosa

La reacción se llevó a cabo a las condiciones reportadas en el trabajo de Crisci *et al*, del grupo de Dumesic quienes han reportado la más alta selectividad hacia HMF [64]. En un reactor de vidrio de 10 mL, fueron agregados 50 mg de catalizador, 1.5 g de fructosa (Aldrich), 3.5 g de agua desionizada y 3 g de una mezcla de metil isobutil cetona (MIBK, 99.9%,

Fermont) y 2-butanol (Aldrich) con una relación de 7:3. Para esto la solución se mantuvo en agitación y se calentó a 180 °C durante 30 min, posteriormente la reacción fue detenida sumergiendo el reactor en un baño de enfriamiento. La fase acuosa y la orgánica se separaron por centrifugación, y se secó para luego ser derivatizados para determinar la concentración de fructosa y de HMF mediante un cromatógrafo de gases modelo HP5890 serie II equipado con inyector de split, un detector de ionización de flama (FID) y una columna Rxi®-5ms, 30m x 0.25mm ID y 0.25µm df (RESTEK). Este equipo está ubicado en el laboratorio de Ingeniería Química I de la FCQ de la UANL. Las condiciones en que se llevó a cabo la determinación de fructosa fueron las reportadas por Rojas *et al* [70]. En el caso de la determinación de HMF las condiciones del cromatógrafo fueron las siguientes: temperatura del inyector 250 °C y del detector 280 °C. La temperatura inicial del horno fue 70 °C por 1 min, con dos rampas de calentamiento, la primera rampa fue a 110 °C con 7°C/min y la segunda a 280 °C con 20 °C/min.

El porcentaje de selectividad fue definido como sigue; $\%Selectividad = (N_{HMF} / N_{R_{Fructosa}}) * 100$ donde N_{HMF} es el número de moles de HMF, $N_{R_{Fructosa}}$ es el número de moles de fructosa que reaccionó; de esta misma forma lo evaluaron Román-Leshkov y Dumesic [41].

4.2.5.2. Derivatización de la fructosa

En este proceso se llevan a cabo dos reacciones, la primera es la oximación. Para esto se tomó 10 mg de la muestra seca y se agregó 1 mL de

una solución de 0.5 g clorhidrato de hidroxilamina (J.T. Baker) en 10 mL de piridina (99.8 %, Tedia) y se calentó a 80°C durante 30min. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después a esta solución se le agregó 0.3 mL *N,O*-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA, Thermo scientific) y se calentó a 80 °C por 10 min con agitación para llevar a cabo la reacción de sililación. Finalmente se tomó 1 µl y se inyectó en el cromatógrafo.

4.2.5.3. Derivatización del hidroximetilfurfural

Se tomaron 10 mg de muestra seca y se disolvieron en 0.5 mL de piridina durante 1 min. Posteriormente se agregó 1 mL de BSTFA y se dejó reaccionar durante 15 min a temperatura ambiente con agitación. Finalmente se tomó 1 µl y se inyectó en el cromatógrafo.

4.2.5.4. Disposición de los residuos generados

Durante las pruebas de degradación de la fructosa, los residuos generados fueron colectados dentro del colector tipo “E” para sustancias tóxicas, orgánicas y cancerígenas, de acuerdo al reglamento de residuos peligrosos de la F.C.Q. de la U.A.N.L. Las reacciones de estudio fueron realizadas dentro de una campana de extracción que se mantuvo encendida y cerrada mientras se llevó a cabo las pruebas, solamente se abrió la ventana de la campana cuando se tomó la muestra.

Capítulo 5

RESULTADOS y DISCUSION

5.1. Catalizadores de alúmina modificados con óxido de hierro

5.1.1. Microscopia electrónica de transmisión

A continuación se presenta las imágenes obtenidas por HRTEM para los catalizadores de alúmina pura y las alúminas modificadas con hierro por sol-gel e impregnación. En este caso la muestra pura (A) se analizó para fines comparativos. En las micrografías de cada catalizador se trazaron líneas perpendiculares con la intención de resaltar las distancias interplanares (DI), ahí mismo se incluyó el promedio de cada una de esta.

En el catalizador A (Figura 8), se presenta la micrografía de alta resolución donde se puede apreciar un ordenamiento de planos cristalinos bien desarrollados. Se observa que tiene una morfología circular con un tamaño de cristalito aproximadamente 18 nm de diámetro y distancias interplanares 0.24 ± 0.02 nm y 0.25 ± 0.02 nm que pueden relacionarse con el plano (311) de la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) de la ficha JCPDS 00-050-074. Otros cristalitos de menor tamaño (diámetro de 2.6 nm) presentaron una DI 0.15 ± 0.01 nm,

crecieron hacia otra dirección con respecto a las anteriores y fueron relacionadas con el plano (511) de la γ - Al_2O_3 . En general se puede decir que los cristales de catalizador A poseen periodicidad de planos característicos de la γ - Al_2O_3 .

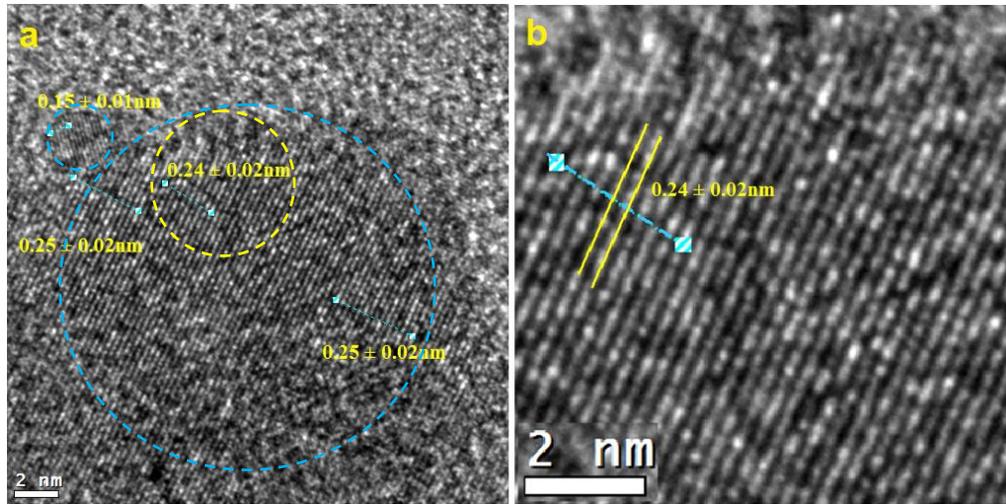


Figura 8. Micrografía de HRTEM de la alúmina pura
Donde: a) micrografía completa, b) acercamiento de la micrografía que está dentro del círculo amarillo del inciso a.

En la Figura 9 se presenta la micrografía de HRTEM del catalizador AFSG. Se observó que los planos cristalinos muestran diferente orientación, lo que probablemente provocó un tamaño promedio de cristalito menor a 8 nm, que es consistente con el reportado anteriormente por el grupo de trabajo de catálisis de FCQ de la UANL [71]. Las DI fueron relacionadas con la fase cristalina de la γ - Al_2O_3 , pero algunas de ellas también se pueden relacionar con fases cristalinas del óxido de hierro. Tal es el caso de la DI 0.20 ± 0.02 nm que puede relacionarse con el plano (400) del óxido de hierro de la magnetita (Fe_3O_4) de acuerdo a la ficha JCPDS 88-0866 y a la maghemita (γ - Fe_2O_3) de la ficha

JCPDS 24-0081 ($\text{Fe}_8^{\text{III}} \text{A}[\text{Fe}_{40/3}^{\text{III}} \diamond_{7/3}]_B \text{O}_{32}$, donde \diamond representa una vacante, A es una posición tetraédrica y B una posición octaédrica); esta misma DI también se puede relacionar con el plano (202) de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 87-1165) y/o al plano (400) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-050-0741). Del mismo modo, las DI de 0.28 ± 0.05 , 0.14 ± 0.01 y 0.21 ± 0.03 nm pueden correlacionarse con los tres diferentes planos del óxido de hierro, al igual que con algunos planos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las DI de 0.25 ± 0.01 y 0.12 ± 0.01 nm sólo se pueden relacionar con los óxido de hierro (magnetita, maghemita y hematita) ya mencionados.

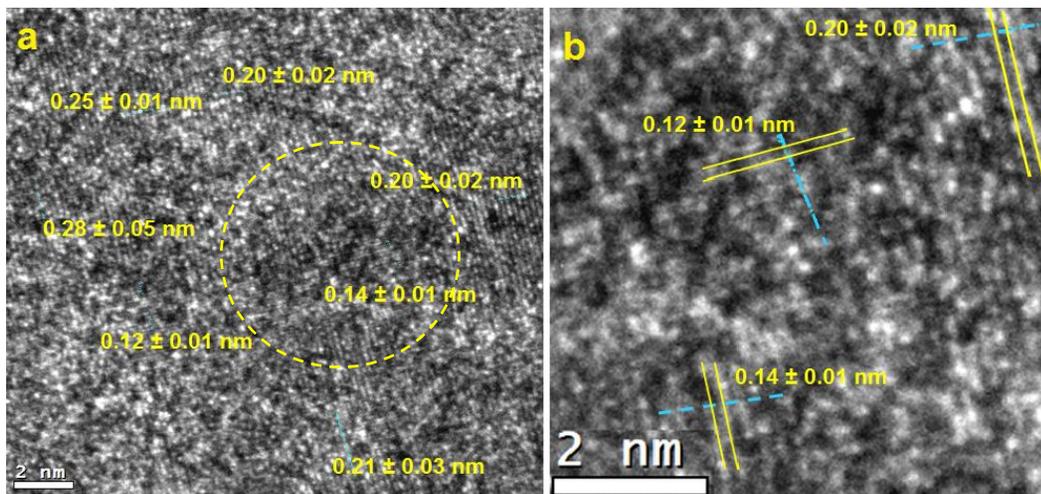


Figura 9. Micrografía de HRTEM del catalizador AFSG.
Donde: a) micrografía completa, b) acercamiento de la micrografía que está dentro del círculo amarillo del inciso a.

Como ya se mencionó en la parte experimental, la introducción de Fe en alúmina (AFSG) fue *in situ* durante la síntesis por sol- gel; esto pudo afectar la orientación del crecimiento de los cristalitos y una disminución en el tamaño, comparado con la muestra de alúmina pura (A). Algunas fases de óxido de hierro pueden crecer epitaxialmente sobre algunos planos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El

Fe en la muestra AFSG produce una variedad de defectos puntuales en la fase cristalina de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como son sitios atómicos vacantes en la estructura (vacancias) y/o átomos "extra" que se posicionan entre los sitios atómicos (autointersticiales) provocando distorsión de los planos; así como defectos de superficie como es el límites de grano.

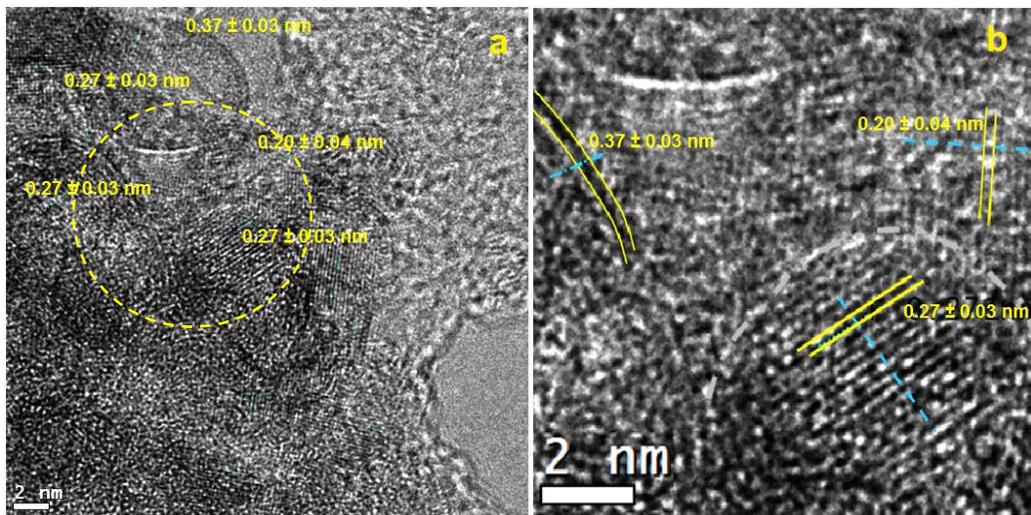


Figura 10. Micrografía de HRTEM del catalizador AFI.
Donde: a) micrografía completa, b) acercamiento de la micrografía que está dentro del círculo amarillo del inciso a.

La Figura 10 muestra el HRTEM del catalizador AFI y se puede ver que la micrografía de las nanopartículas muestra una morfología idéntica a la reportada en el trabajo de Lucio *et al*, quienes doparon alúmina con Fe (5 % en peso) por el método de sol-gel [27]. Estas nanopartículas más o menos esférica con diámetro de 7 a 11 nm tienen un límite de grano bien definido y no se parece a la morfología que presenta la alúmina pura (Figura 8), por lo que no puede relacionarse con la fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se identificaron DI de 0.37 ± 0.03 nm que se puede relacionar con el plano (012) de la hematita y el plano (210) de la maghemita; también se encontraron DI de 0.27 ± 0.03 nm que se relacionó con el plano (104) de la hematita y el plano (221) de la maghemita. Ninguna de estas distancia interplanares puede ser relacionada con la fase de óxido de hierro, magnetita (Fe_3O_4). La DI de 0.20 ± 0.04 se relacionó con el plano (202) para la hematita y con el plano (400) para la magnetita, maghemita y alúmina. Las especies de óxido de hierro que se identificaron fueron la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), esta última se ha reportado que se forma como producto de la oxidación del acetato de hierro (II). Lo anterior también puede ser relacionado con los datos obtenidos en trabajos previos por análisis térmicos (DTA/TGA) de la muestra de AFI [71].

La Figura 11 y Figura 12 presenta el modo de transformada rápida de Fourier (FFT por su siglas en inglés -Fast Fourier Transform-) para los catalizadores AFSG y AFI, respectivamente. Este análisis confirmó la naturaleza cristalina de ambos catalizadores y sugiere que algunas señales están relacionadas con diferentes fases de óxidos de hierro. La incorporación de hierro en el catalizador AFSG puede estar presente como un arreglo cristalino del óxido de hierro, tal como una sustitución en las posiciones intersticiales en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el caso del catalizador AFI, la fase de hierro encontrado en la superficie fue hematita y maghemita, aunque algunos cationes de Fe se pudieron haber introducido en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por difusión al momento de hacer la impregnación con acetato de hierro (II).

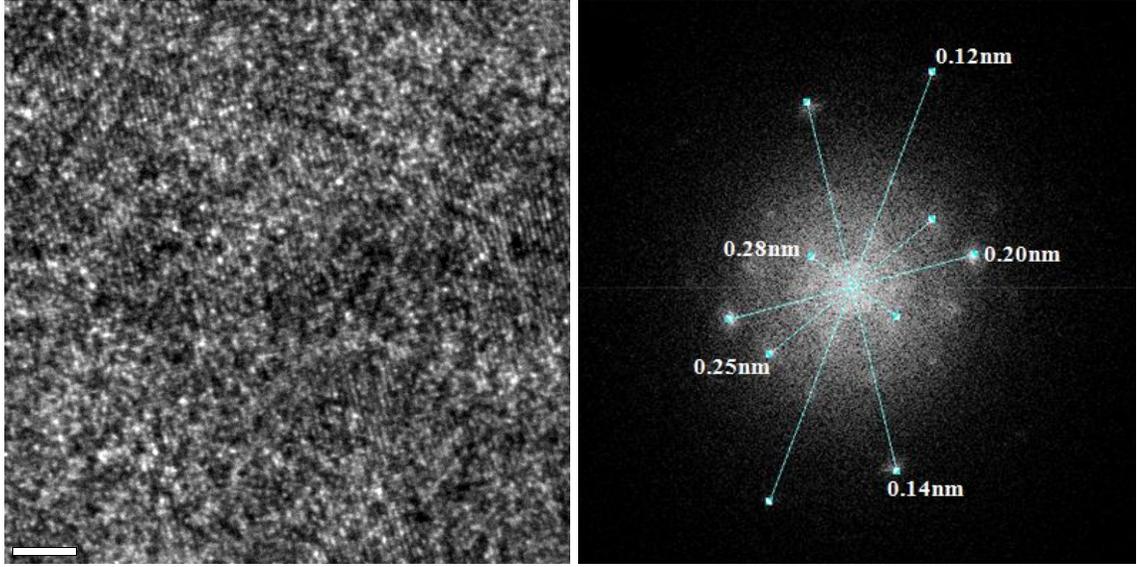


Figura 11. Micrografía (a) y transformada rápida de Fourier (b), catalizador AFSG

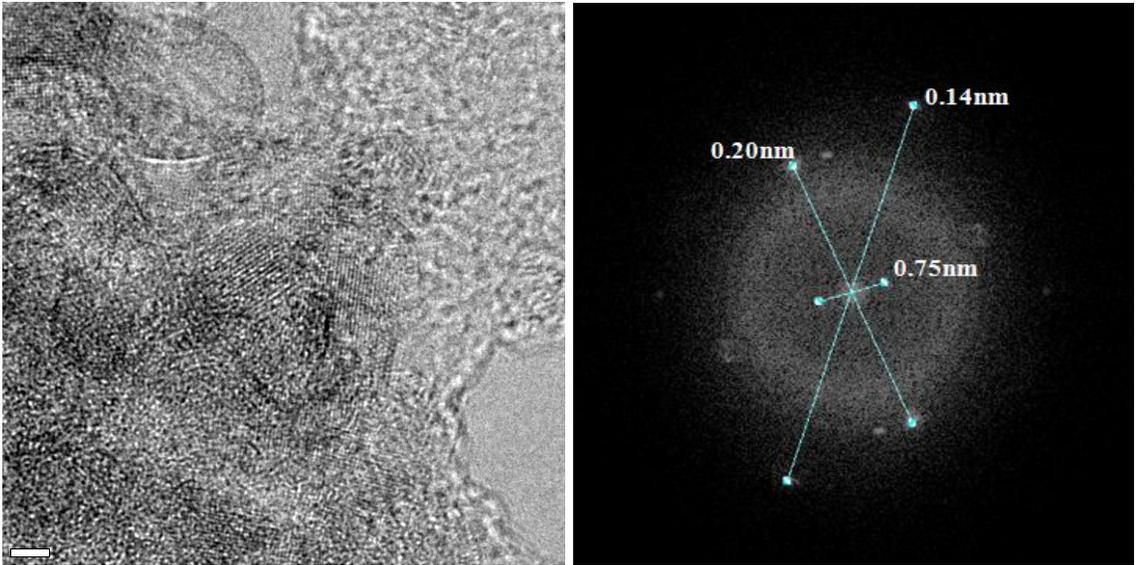


Figura 12. Micrografía (a) y transformada rápida de Fourier (b), catalizador AFI

5.1.2. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

En la Figura 13 y Figura 14 se presenta el espectro de XPS de alta resolución de Al 2p, y O 1s, respectivamente para los tres catalizadores sintetizados. Los catalizadores A y AFSG presentaron un pico a 76.7 eV que se puede atribuir a cationes de aluminio asociados con el nitrato adsorbido en la superficie cuando las muestras de alúmina por sol-gel son calcinadas a temperaturas superiores a 600 °C [72]. El catalizador AFI fue el que presentó la menor energía de enlace (BE) en la deconvolución asignada al Al-AO₃ donde A es el nitrógeno del NO₃⁻ (Tabla 2).

Todos los catalizadores sintetizados (A, AFSG y AFI) fueron preparados usando como precursor el nitrato de aluminio para formar la fase gamma alúmina a 600 °C, así que los residuos de NO₃⁻ anclados en la superficie del catalizador, eran de esperarse. Es importante destacar que, para preparar el catalizador AFI, el catalizador A fue impregnado con acetato de hierro y después se calcinó a 600 °C, lo que podría explicar por qué presentó menor energía de enlace.

Otro pico de la deconvolución a 74.3 eV del Al 2p es para el catalizador A que se puede relacionar con la especie de hidróxido de aluminio (Al(OH)_n) como se muestra en la Tabla 2. Para el catalizador AFSG y AFI el mismo pico de deconvolución mostró un valor menor de BE de 74.0 eV. Se puede decir que la inserción de Fe durante la síntesis por sol-gel o impregnación está influyendo en las especies de hidróxido de aluminio por sustitución del Al³⁺ o inserción en sitios intersticiales en la red. En la Tabla 2 se muestran los porcentajes relativos de ambos tipos de picos de deconvoluciones del Al 2p, Al-AO₃ y Al(OH)_n.

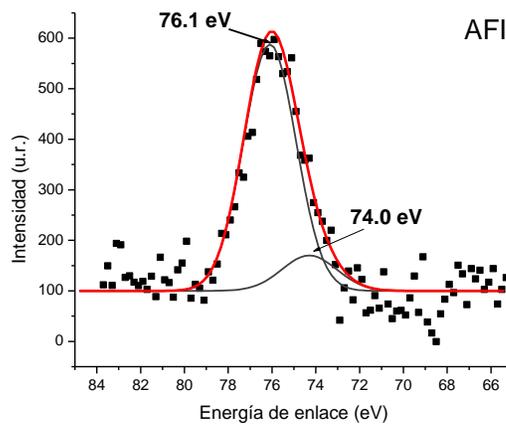
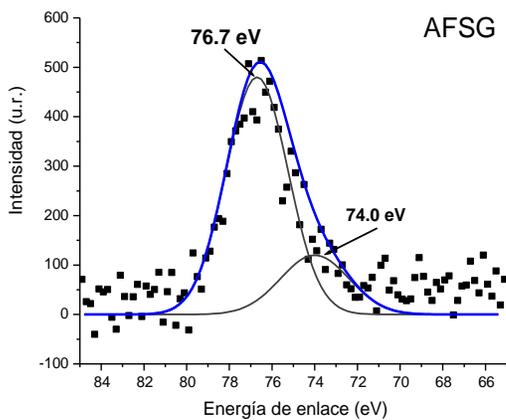
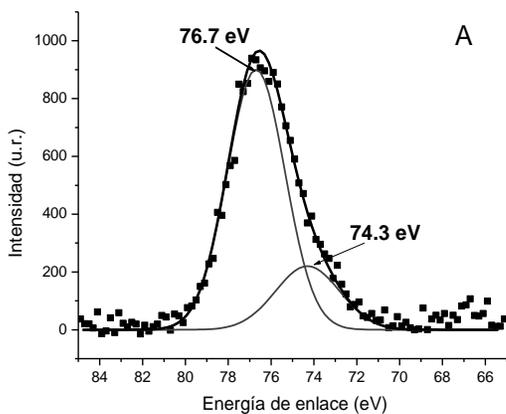


Figura 13. Espectro de alta resolución de XPS del Al 2p. Dato arrojado durante el análisis (■), deconvolución (línea gris) y la suma de deconvoluciones (línea de color).

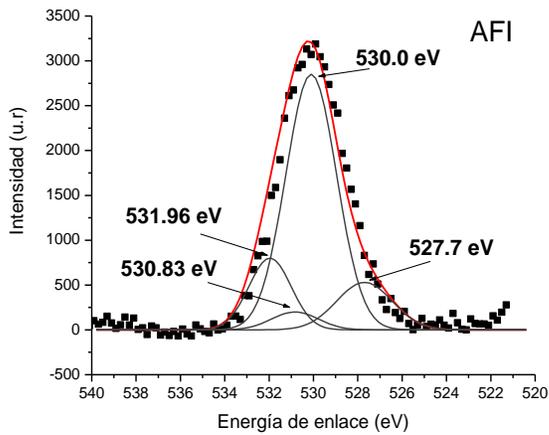
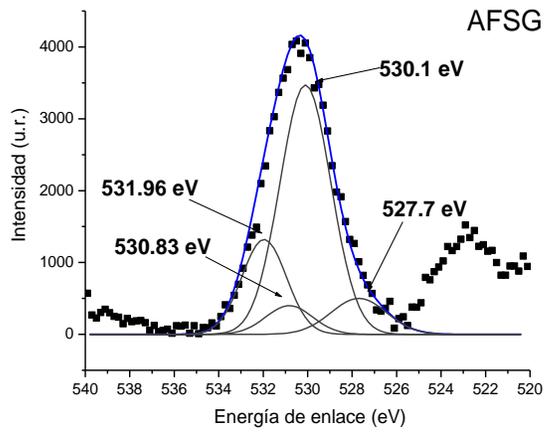
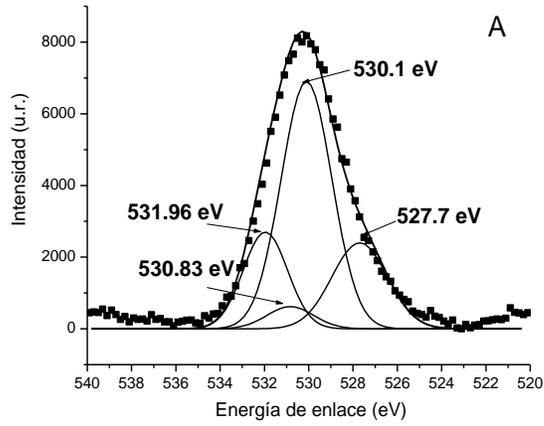


Figura 14. Espectro de alta resolución de XPS del O 1s
 Dato arrojado durante el análisis (■), deconvolución (línea gris) y la suma de deconvoluciones (línea de color).

Tabla 2. Parámetros de deconvolución de los catalizadores de alúmina

Catalizador	Pico asignado a catión	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área relativa %	
A	Al 2p	Al-AO ₃	76.70	2.7	79
		Al(OH) _n	74.30	3.0	21
	O 1s	O / γ -Al ₂ O ₃	531.96	2.0	19
		O _{ads}	530.83	2.1	5
		O ²⁻ /hydroxyl	530.10	2.3	56
O-Al		527.70	2.5	20	
AFSG	Al 2p	Al-AO ₃	76.70	2.9	78
		Al(OH) _n	74.00	3.2	22
	O 1s	O / γ -Al ₂ O ₃	531.96	2.0	20
		O _{ads}	530.83	2.1	7
		O ²⁻ /hydroxyl	530.10	2.3	63
		O-Al	527.70	2.5	10
	Fe 2P	Fe ²⁺ 2p _{3/2}	709.20	2.9	8
		Fe ³⁺ 2p _{3/2}	711.20	3.2	25
		Fe ²⁺ 2p _{1/2}	722.80	2.5	6
		Fe ³⁺ 2p _{1/2}	724.80	2.8	14
		Fe ²⁺ sat 2p _{3/2}	714.60	2.6	9
		Fe ³⁺ sat 2p _{3/2}	718.90	3.2	19
		Fe ²⁺ sat 2p _{1/2}	729.50	3.5	6
		Fe ³⁺ sat 2p _{1/2}	733.40	3.9	13
	AFI	Al 2p	Al-AO ₃	76.10	2.4
Al(OH) _n			74.00	2.5	13
O 1s		O / γ -Al ₂ O ₃	531.96	1.9	16
		O _{ads}	530.83	2.1	4
		O ²⁻ /hydroxyl	530.00	2.3	67
		O-Al	527.70	2.5	13
Fe 2p		Fe ²⁺ 2p _{3/2}	709.20	2.9	8
		Fe ³⁺ 2p _{3/2}	711.20	3.1	23
		Fe ²⁺ 2p _{1/2}	722.80	2.5	7
		Fe ³⁺ 2p _{1/2}	724.80	2.9	15
		Fe ²⁺ sat 2p _{3/2}	714.60	2.8	6
		Fe ³⁺ sat 2p _{3/2}	718.90	2.9	18
		Fe ²⁺ sat 2p _{1/2}	729.50	3.5	10
		Fe ³⁺ sat 2p _{1/2}	733.40	3.3	13

El catalizador AFI es el que tiene el menor porcentaje de Al(OH)_n, esto pudiera explicarse por alguna de estas dos razones: a) las especies de óxido de hierro formados en la superficie de la alúmina bloquean las especies de Al(OH)_n o b)

el tratamiento térmico adicional evaporó el acetato impregnado sobre el catalizador A y causó un mayor grado de deshidroxilación [73].

En cuanto a los espectros de XPS de alta resolución del O 1s (Figura 14) los catalizadores sintetizados presentaron cuatro tipo de picos que fueron asignados al oxígeno adsorbido (O_{ads}), oxígeno del hidróxidos (O^{2-} /hidróxido), oxígeno enlazado a aluminio (O-Al) y el oxígeno atómico en la matriz de la gamma alúmina ($O/\gamma-Al_2O_3$), en todos los catalizadores (A, AFGS y AFI) los valores de energía de enlace son muy parecidos.

El primer pico en el espectro O1s a 531.96 eV es asignado al oxígeno atómico en la matriz de γ -alúmina [72, 74], que presentó la misma energía de enlace en los tres catalizadores.

Un segundo pico a 530.83 eV se ha asignado al oxígeno adsorbido disociativamente e implica una unión más fuerte entre los átomos de oxígeno adsorbidos y los átomos de Al [74].

El tercer pico en 530.10 eV (para A y AFSG) se puede asignar al oxígeno del hidroxilo (O_2^- /hidróxido). Este pico es el que presenta el área más grande de los cuatro picos de deconvolución, solamente el pico del catalizador AFI mostró un cambio a menor valor de energía de enlace 530.0 eV [72]. El oxígeno en los grupos hidróxidos interactúa con las especies de óxido de hierro en la superficie de la alúmina. Esto se puede relacionar con las micrográficas HRTEM del catalizador AFI donde se observó algunas partículas de óxido de hierro.

El cuarto pico en 527.7 eV del espectro de O1s se ha asociado para los enlaces del O-Al [75], en los tres catalizadores sintetizados. El porcentaje relativo del

pico para AFSG y AFI disminuyó en comparación con el catalizador A, lo que indica que las especies de hierro disminuyen la cantidad de alúmina en la superficie expuesta (Tabla 2).

En la Figura 15 se muestran los espectros de alta resolución de la región Fe 2p. Debido a la baja concentración de Fe en las muestras AFSG y AFI, los datos experimentales de XPS recogidos fueron altamente dispersos y la señal de Fe 2p mostró una muy baja intensidad y no tan buena relación señal-ruido, por lo que fue difícil de analizar sus componentes por la curva-apropiada. Por lo tanto, teniendo en cuenta la alta dispersión de los datos experimentales, la relación de Fe^{3+}/Fe^{2+} se presenta en la Tabla 2, que se puede tomar como una aproximación, pero el análisis de Mössbauer (ver sección 5.1.3) es más específico acerca de la presencia de los dos tipos de cationes [76].

La Tabla 2 muestra la matriz relativas y porcentajes de Fe^{2+} y Fe^{3+} de los espectros de Fe 2p para los catalizadores AFSG y AFI. El catalizador AFI presentó una mayor proporción de Fe^{2+} en la superficie, de acuerdo al cálculo que se hizo de la relación de Fe^{3+}/Fe^{2+} para AFSG (2.48) y AFI (2.25). El XPS es la técnica que determina el porcentaje de los elementos (excepto H y He) en los primeros 10 nm de la superficie. Por lo que una posibilidad por lo que solo se haya detectado estos porcentajes es que los iones Fe^{3+} se puedan injertar por sustitución isomorfa en la estructura de la matriz o bien, porque el Fe^{3+} sólo sea adsorbido débilmente sobre la matriz polimérica, lo que podría conducir a la lixiviación durante las pruebas catalíticas [77].

La relación de O/Al de los catalizadores de alúmina se calculó por XPS, para el catalizador AS fue de 9.2 mientras que para AFSG y AFI fue de 7.1 y 7.3

respectivamente. Nuevamente se muestra como las especies de Fe disminuye el oxígeno de la alúmina. La relación Fe/Al por XPS es 0.09 y 0.13 para los AFSG y AFI, respectivamente.

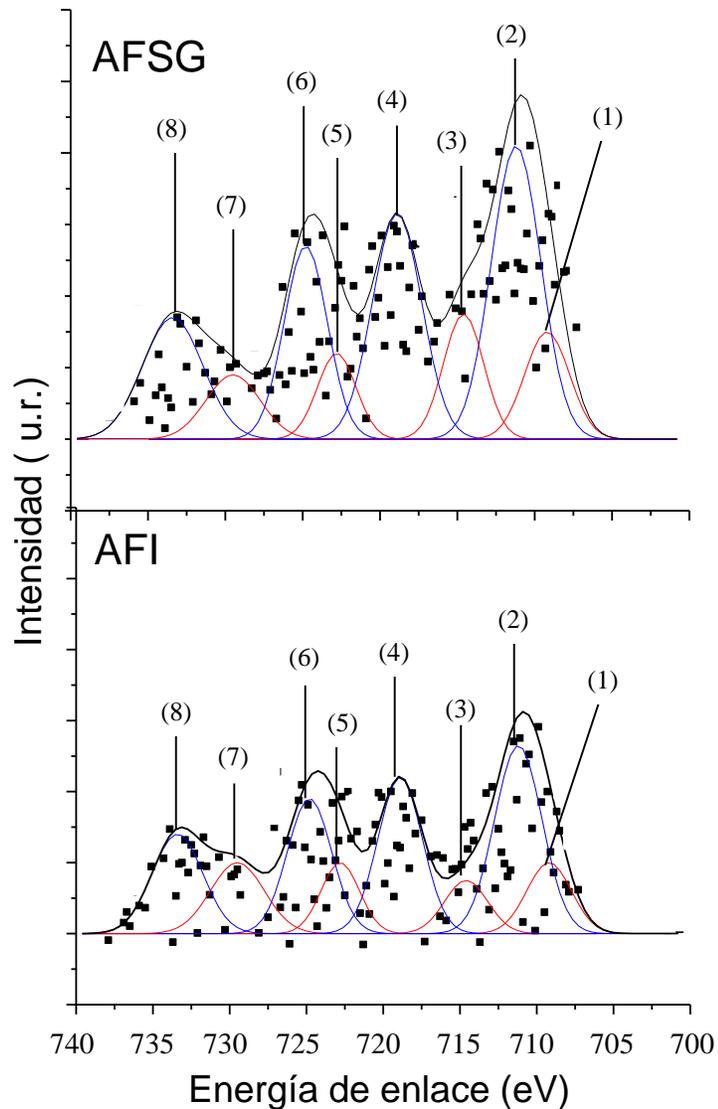


Figura 15. Espectro de alta resolución de XPS del Fe 2p
 Donde: (1) y (5) son Fe²⁺ 2p_{3/2}, 2p_{1/2}, (2) y (6) son Fe³⁺ 2p_{3/2}, 2p_{1/2}, (3) y (7) son el Fe²⁺ satelital, y por ultimo (4) y (8) son Fe³⁺ satelital.

5.1.3. Espectroscopia de Mössbauer

En Figura 16 se muestra el espectro de los catalizadores AFSG 0.3% Fe y AFI 0.3% Fe, donde se observa una baja absorción debido a la poca concentración de Fe. Ambas muestras presentan dos dobletes y no tiene componentes magnéticos. En la Tabla 3 se muestra los valores de corrimiento isomérico (IS) y el desdoblamiento cuadrupolar (QS), de los catalizadores de alúmina dopados con Fe por sol-gel (AFSG) e impregnación (AFI).

Para el caso de la alúmina dopada con 0.3 % Fe *in situ* por sol-gel (AFSG), los dobletes tienen unos desplazamientos isoméricos similares ($IS=0.25$ mm/s), pero diferentes desdoblamientos cuadrupolares ($QS_1= 0.94$ mm/s y $QS_2=0.37$ mm/s). Las muestras de alúmina dopada con 0.3 % Fe por impregnación (AFI), muestran diferentes valores de desplazamiento isomérico ($IS_1= 0.23$ mm/s y $IS_2=0.30$ mm/s) y de desdoblamientos cuadrupolares ($QS_1= 0.56$ mm/s y $QS_2= 0.35$ mm/s). Los valores de desplazamiento isomérico obtenidos para AFSG y AFI, son característicos de la especie de Fe^{+3} ($IS = 0.20$ a 0.41 mm/s) [78,79] y/o puede corresponder a la fase hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) [80-82].

Para la muestra de AFI, el QUA (QS_1) y el IS son valores que no se fijaron, y el programa de ajuste lo repitió tanto hasta encontrar los valores óptimos, mientras que para la muestra de AFSG, el valor QUA (QS_2) se fijó como una constante. Estos resultados son la razón por la cual el error de las muestras AFSG es varios cientos de veces mayor que para la muestra de AFI. No se observan propiedades magnéticas (sexto magnético) debido a que tiene un tamaño de cristal pequeño. Del ajuste se observó que las dos muestras tiene Fe^{+3} en

diferente proporción, es decir uno asignado al Fe^{+3*} en el bulk y el otro asignado al Fe^{+3**} en la superficie. El catalizador AFSG contiene 31 % Fe^{+3*} y 69 % Fe^{+3**} y AFI contiene 16 % Fe^{+3*} y 84 % Fe^{+3**} .

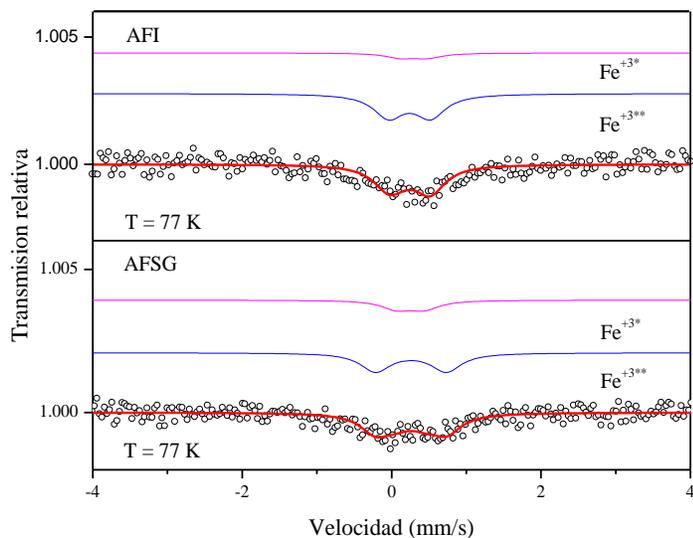


Figura 16. Espectro de Mössbauer

A una temperatura de 77 K a una velocidad de 4 mm/s de los catalizadores de alúmina dopada con Fe por impregnación al 0.3% (AFI) y alúmina dopada con Fe por sol-gel al 0.3 % (AFSG). *doblete corto= asignado al bulk, **doblete largo= asignado a la superficie

Por otra parte, se observó que el catalizador AFSG no presenta cambios en sus valores de IS mientras que AFI presentó un aumento de 0.23 a 0.30 mm/s, que se puede relacionar con una disminución en la densidad de electrones alrededor del núcleo de hierro, es decir, un debilitamiento de los enlaces de Fe-O [83]. AFSG presenta valores de QS (0.94mm/s) más altos que AFI (0.56 mm/s), lo que sugiere que los átomos de Fe en el catalizador AFSG se encuentran más en la superficie de alúmina y en AFI se encuentran en el bulk o en el núcleo de las partículas [80,84]. El alto valor de QS en AFSG también se

puede relacionar con alguna distorsión en la red del soporte por la incorporación de hierro durante la síntesis de la alúmina [83,85].

Tabla 3. Parámetros de Mössbauer de catalizadores AFSG y AFI.

Parametros	AFSG	Error	AFI	Error	Unidades
ISO (IS ₁)	0.25	± 3.60E-02	0.23	± 1.34E-04	mm/s
ISO (IS ₂)	0.25	± 8.43E-02	0.30	± 1.28E-04	mm/s
QUA (QS ₁)	0.94	± 7.88E-02	♦		mm/s
QUA (QS ₂)	♦		0.35	±1.72E-04	mm/s
Fe ^{+3*}	31		16		%
Fe ^{+3**}	69		84		%

IS: corrimiento isomérico. QS: desdoblamiento cuadrupolar. ♦QS₂ es el valor que se mantuvo fijo de 0.374 mm/s para AFSG, mientras que el QS₁ era un valor fijo de 0.56 mm/s para AFI, esto se hace para que χ^2 (error de ajuste) sea lo más bajo; Error= ±ERROR (1*STD). *doblete corto= asignado al bulk, **doblete largo= asignado a la superficie

5.1.4. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

La Figura 17 presenta los espectros de FT-IR para los tres catalizadores sintetizados, en el rango de baja frecuencia. Una banda a 1637 cm⁻¹ fue característica del modo de flexión de los enlaces O-H debido al modo de vibración de deformación de agua fisisorbida para los catalizadores A y AFI. Para el catalizador AFSG esta banda se desplazó a 1636 cm⁻¹, como consecuencia de una baja energía del acoplamiento de vibración de los grupos funcionales H-O. La intensa banda en 1385 cm⁻¹ que presentan los tres

catalizadores, corresponde al ion nitrato, lo cual es consistente con lo que se encontró en las señales XPS Al 2p.

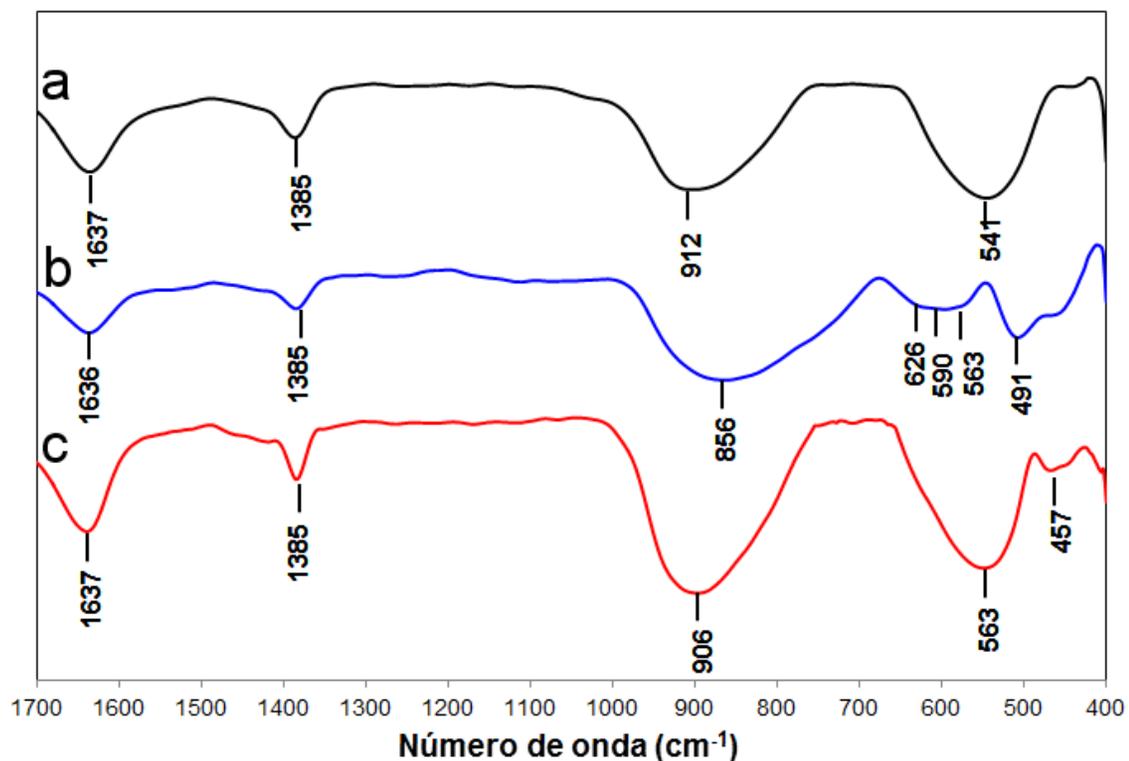


Figura 17. Espectro de FT-IR de catalizadores sintetizados
Donde: a) A, b) AFSG y c) AFI.

Las vibraciones del Al-O en los octaedros AlO_6 y tetraedros AlO_4 se caracterizan por las frecuencias de vibración presentes en el rango de 500-700 y 700-900 cm^{-1} , respectivamente. Para el catalizador de alúmina pura (Figura 17a), el espectro muestra una banda a 912 cm^{-1} , que puede asociarse con un sitio tetraédrico AlO_4 , y en el intervalo de 500-700 cm^{-1} la banda a 541 cm^{-1} puede relacionarse con el sitio octaédrico AlO_6 ; ambas bandas muestran la misma intensidad, lo que significa que hay un equilibrio entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para catalizador AFI (Figura 17c), su espectro muestra una banda ancha y fuerte a 906 cm^{-1} , que puede estar relacionado con sitios tetraédricos AlO_4 de menor energía del acoplamiento vibracional comparado con la muestra A (912 cm^{-1}). Este cambio pudo haber ocurrido por el tratamiento térmico aplicado al catalizador AFI, cuando el hierro se impregnó. Por otra parte, también se ha reportado una banda ancha en el intervalo de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ para la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que se relaciona con la especie de Fe-O-Fe [86], que a su vez se puede correlacionar con lo observado en el análisis de TEM. Las nanopartículas de hematita y maghemita fueron identificadas en la superficie del catalizador AFI, estos óxidos de hierro pueden haber contribuido a la ampliación de la banda en 906 cm^{-1} en los espectros de esta muestra. También se han identificado bandas relacionadas con la fase maghemita a 795 cm^{-1} y 892 cm^{-1} [87].

El catalizador AFSG (Figura 17b) presenta en el intervalo de $700\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$, una banda intensa y amplia centrada en 856 cm^{-1} y tres bandas que se relacionan con la maghemita ($563, 590\text{ y }626\text{ cm}^{-1}$). La banda relacionada con los sitios tetraédricos AlO_4 de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene un número de onda menor de lo reportado comúnmente para este tipo de sitio, lo que sugiere que el aluminio se encuentra en un sitio tetraédrico con una menor energía en la superficie del catalizador AFSG.

El catalizador AFI presentó una fuerte y amplia banda en 563 cm^{-1} , mientras que el catalizador AFSG presentó tres bandas, $563, 590\text{ y }626\text{ cm}^{-1}$, estas fueron relacionadas tanto con los sitios octaédrico AlO_6 o bien con la maghemita. Es

evidente que la concentración de sitios octaédricos AlO_6 en el catalizador AFI es mayor que en los catalizadores A y AFSG.

Darezereshki *et al*, han reportado que a números de onda menor de 640 cm^{-1} , se presentan dos bandas anchas en 586 cm^{-1} y 632 cm^{-1} relacionados con la fase maghemita; y otras dos bandas (fuertes y separadas) se observaron a 465 cm^{-1} y 539 cm^{-1} que se relacionaron con la fase hematita [87]. Estas bandas también fueron observadas en el espectro del catalizador AFSG en 626 , 590 , 563 y 491 cm^{-1} . Mientras que en el catalizador AFI la banda que se observó fue en 457 cm^{-1} que se relaciona con la fase de hematita.

5.2. Catalizadores de alúmina modificados con grupos ácidos

5.2.1. Caracterización primaria

La caracterización primaria consiste en dar seguimiento al primer grupo funcional incorporado en la alúmina y en determinar la fase de los materiales finales después de este proceso. La presencia y seguimiento del grupo funcional tiopropil del MPTMS incorporado *in situ* por el método de sol-gel (BS1mT, BS2mT, BS3mT y BS4mT) e injerto (ACmT y ASmT) se estudió mediante análisis térmico y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. La fase de los materiales sintetizados se determinó mediante difracción de rayos X.

5.2.1.1. Análisis térmicos

La Figura 18 presenta el TGA/DTA de la alúmina comercial. En el rango entre 50 a 200 °C se observó una pérdida de peso del 9 %, con dos eventos endotérmicos (80 y 190 °C) que fueron relacionados con la desorción del agua del ambiente adsorbido en el material [88].

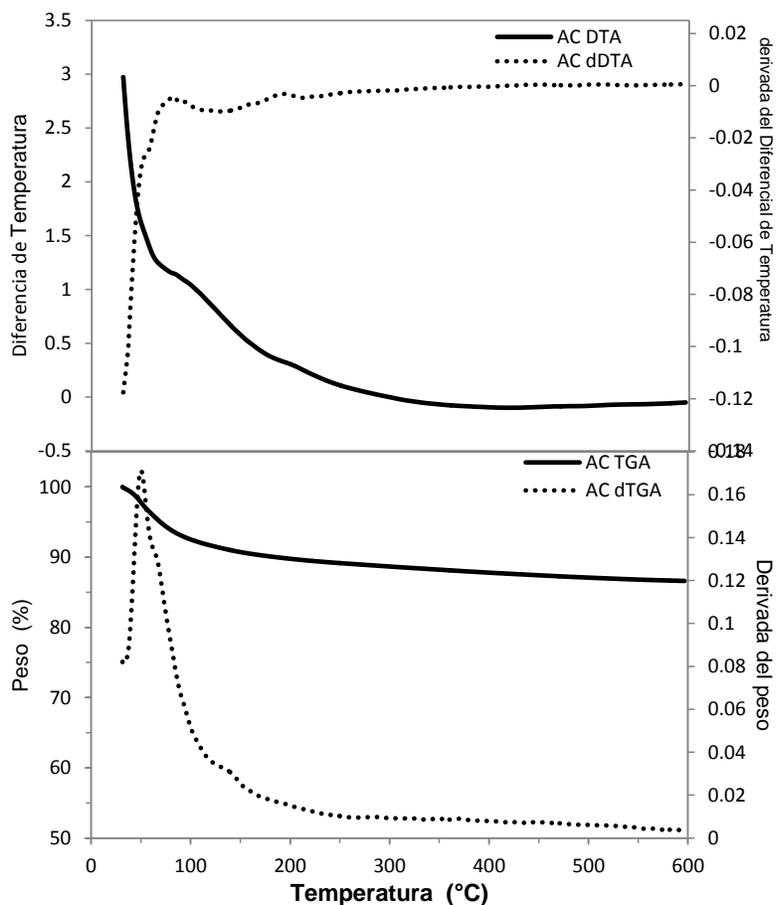


Figura 18. DTATGA y su respectiva derivada de la alúmina comercial.

La Figura 19 muestra el TGA/DTA de la alúmina sintetizada por el método de sol-gel. En el termograma se observa que se presentan tres eventos térmicos importantes. El primero de ellos, endotérmico, ocurre a temperatura menor de los 112 °C con una pérdida de peso del 25 % a temperatura de 48 y 66 °C, que

se puede relacionar con los residuos del propanol o agua adsorbidos en el xerogel [89]. Después tenemos un pequeño evento exotérmico con un 2 % de pérdida de peso que ocurre a los 168 °C producido por la combustión de compuestos orgánicos residuales procedentes del precursor, principalmente del 2-propanol y el ATB [90]. Finalmente, un tercer evento con pérdida de peso del 5 % se presenta alrededor de los 338-477 °C, que se relaciona con la deshidroxilación y reorganización estructural hacia la gamma-alúmina [91].

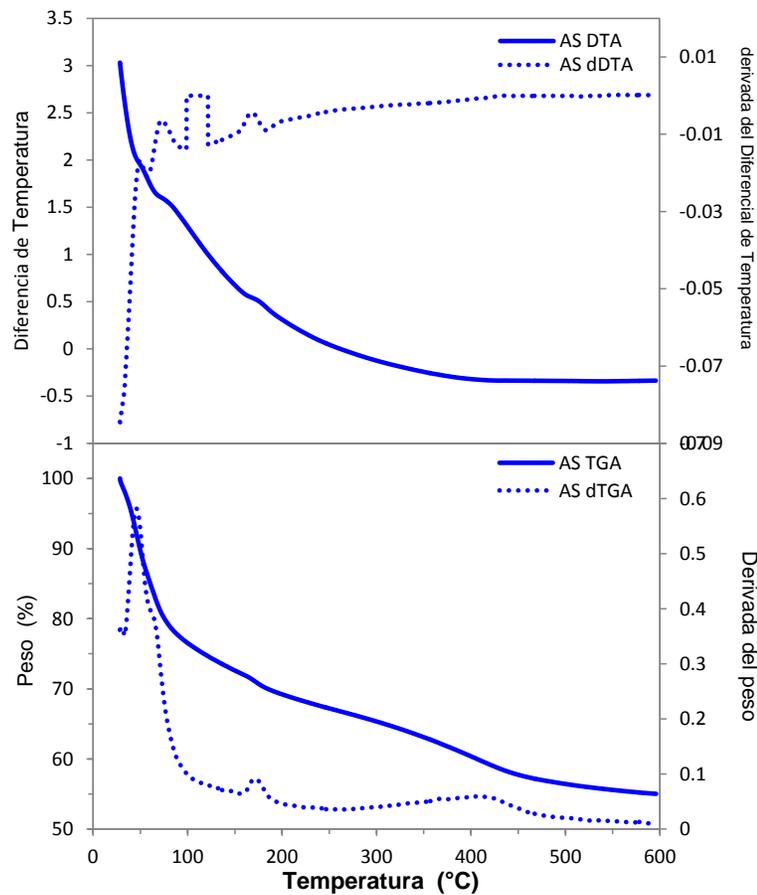


Figura 19. DTATGA y su respectiva derivada de la alúmina sintética.

En la Figura 20 se presentan el DTA/TGA del MPTMS (reactivo puro), que presenta dos eventos importantes. El primer evento ocurre antes de los 150°C, en 46, 100 y 134 °C relacionado con la desorción de agua físico-adsorbida [92]; el segundo evento ocurre alrededor de los 305-390 °C y se relaciona con la descomposición del grupo tiol [93]. Se observa un pequeño pico en la derivada de DTA a 710 °C con una pérdida menor al 0.1 % que se puede relacionar con la descomposición del grupo silanol [94] (Tabla 4).

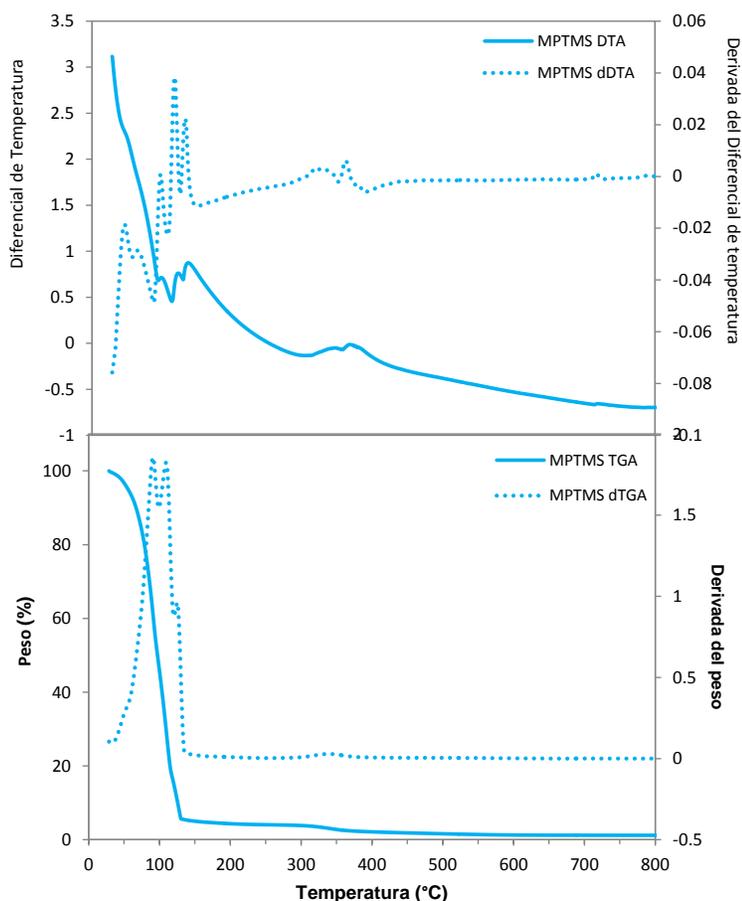


Figura 20. TGA/DTA del MPTMS

Hamoudi *et al*, mencionan que la pérdida de peso del MPTMS se da en etapas, desde los 250 °C hasta 750°C. En la primer etapa (250-350°C) la pérdida en

por ciento en peso es debida a la descomposición del grupol tiol, y la segunda etapa (>400 °) se atribuye a los grupos silanos con un menor porcentaje de pérdida en peso [95].

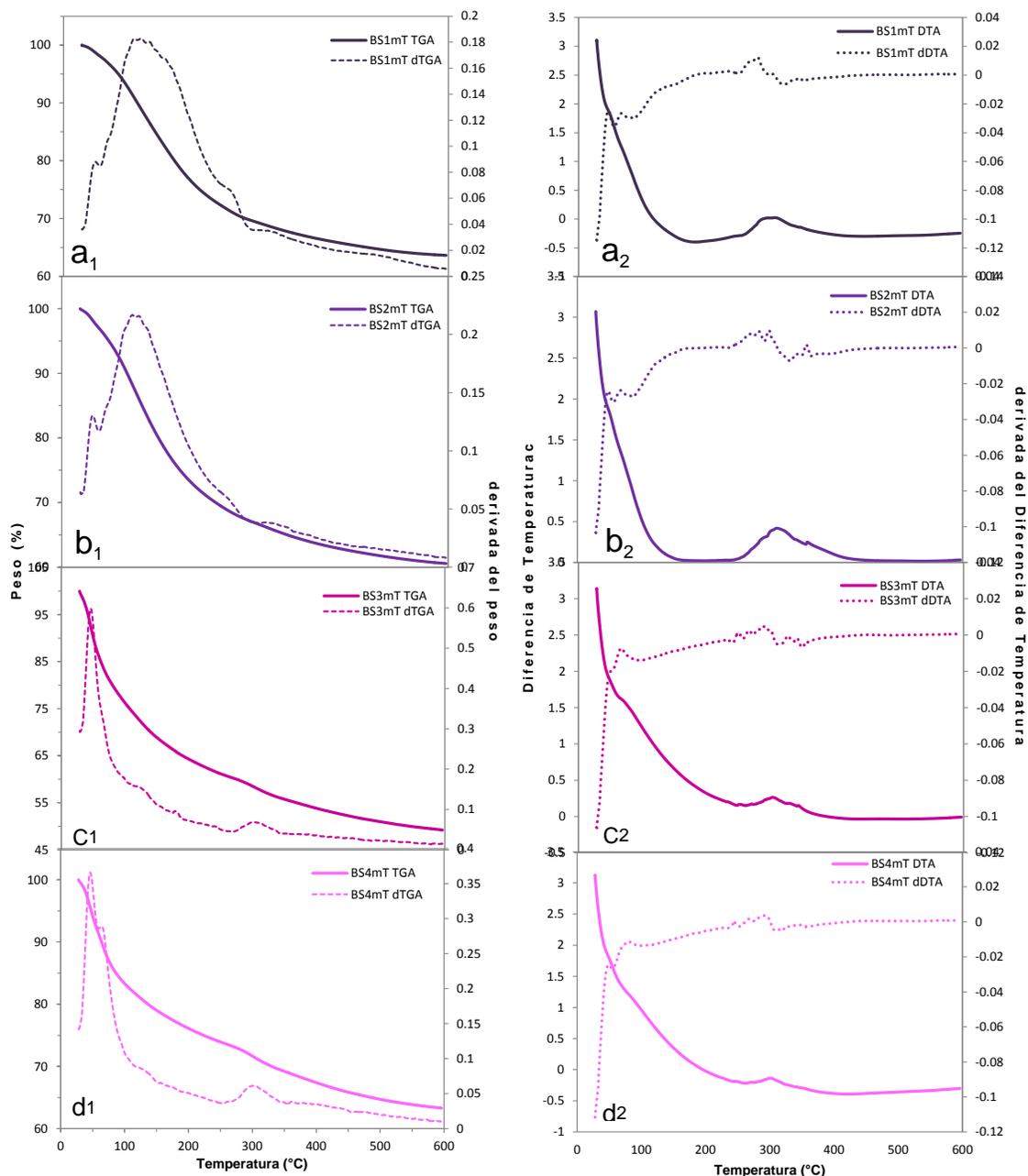


Figura 21. TGA/DTA muestras con MPTMS incorporado por sol-gel. Donde el 1 representa el TGA/dTGA y el 2 representa el DTA/dDTA para a) BS1mT, b)BS2mT, c)BS3mT y d)BS4mT.

En la Figura 21 se presentan los análisis termogravimétricos (1) y el diferencial de temperatura (2) con sus respectivas derivadas de los catalizadores BS1mT, BS2mT, BS3mT y BS4mT; en la Tabla 4 se presentan las temperaturas a las cuales los eventos fueron observados. En este punto hay que recordar que la incorporación del MPTMS *in situ* por el método de sol-gel en los catalizadores BS1mT y BS2mT fue antes de la etapa de la hidrólisis total; mientras que para BS3mT y BS4mT se agregó después.

Los cuatro catalizadores sintetizados y modificados con el MPTMS presentaron dos eventos en general. El primero de ellos se presenta a temperatura menor de 200 °C; con una pérdida de peso de 24, 27, 36 y 23 % para las muestras BS1mT, BS2mT, BS3mT y BS4mT, respectivamente. Los eventos térmicos se observaron en el DTA (derivada DTA) a 69, 109 y 133 °C para BS1mT (Figura 21a2); 68, 112 y 129 °C para BS2mT (Figura 21b2); 46, 118 y 177 °C para BS3mT (Figura 21c2) y en 46, 64 y 130 °C para el BS4mT (Figura 21d2), los cuales se pueden relacionar con la pérdida de los solventes o agua físico-absorbida. Podemos ver que aunque la pérdida de solventes en las cuatro muestras se reporta a temperatura menor a los 200 °C, el mayor porcentaje de pérdida en peso se presenta a diferentes temperaturas; es decir, que depende si el MPTMS se incorporó durante o después de la etapa de hidrólisis. El proceso de hidrólisis, polimerización y condensación de los materiales puede ser influenciado por muchos factores externos, como es el tipo de precursor, alcohol, cantidad de agua, pH, catalizadores ácidos o básicos, temperatura y la adición de otras sustancias [96]. En este caso, la velocidad de hidrólisis se vio afectada por la adición del MPTMS que provocó que algunas sustancias no

reaccionaran completamente. Primero, tenemos el caso de las muestras en que el MPTMS se agregó al término de la hidrólisis (BS3mT y BS4mT). Podemos ver en la derivada de TGA de estas muestras que el pico más intenso lo presentan en 46 °C con un ligero hombro en 64 °C para BS4mT, este evento se puede relacionar con la evaporación del propanol. Un ligero pico en 118 °C para BS3mT se relaciona con la evaporación del agua. Estas muestras presentaron los mismos eventos a temperaturas muy cercanas de la muestra de alúmina pura. Sin embargo en las muestras en que el MPTMS se agregó durante la hidrólisis (BS1mT y BS2mT), se observó que el pico más intenso lo presentan en 109 y 112 °C respectivamente, que se relaciona con la evaporación del agua que no alcanzó reaccionar. Además también se observó un desplazamiento en la evaporación del propanol, ya que se necesitó de una mayor temperatura (22 °C más) para poder eliminar al propanol que se encuentran en el interior de la estructura de forma retenida.

Un segundo evento en estas cuatro muestras es el relacionado con la descomposición del grupo tiol, que presenta una pérdida de peso entre 5 y 6 % [97]. En los termogramas se puede observar que ocurren entre los 250-371 °C (300 °C) para BS1mT; 240-385 °C (311°C) para BS2mT; 265-380 °C (300 °C) para BS3mT y en 240-360 °C (300 °C) para BS4mT. Es claro que la descomposición del tiol sufre un desplazamiento hacia menores temperaturas comparado contra el reactivo puro. La estabilidad del grupo tiol es importante, porque es donde se lleva a cabo el anclaje del grupo propilsulfónico. Este trabajo pretende evaluar el desempeño de catalizadores de alúminas bifuncionalizados con un grupo tiol y un grupo sulfónico; incorporando el grupo

tiol por dos métodos *in situ* por sol-gel y por el método de injerto. Sin embargo para obtener la fase gamma alúmina en las cuatro muestras sintetizadas por sol-gel, es necesario calcinar a 550 °C. Pero de acuerdo con los resultados obtenidos por TGA/DTA, la descomposición del grupo tiol comienza a partir de los 240 °C con picos centrado con mayor intensidad alrededor de los 300 °C. Por lo tanto, las muestras identificadas como BS1mT, BS2mT, BS3mT y BS4mT solo fueron calentadas hasta 240 °C para poder asegurar la presencia del grupo tiopropil.

Los termogramas de las alúminas, comercial y sintetizada, modificadas con el grupo tiol por el método de injerto se presentan en la Figura 22 y Figura 23, respectivamente. Los detalles de los eventos se presentan en la Tabla 4. Ambos materiales presentan tres eventos importantes. El primero de ellos ocurre a una temperatura menor de 200 °C, el cual presenta una pérdida de peso de 3.4 y 9 % para ACmT y ASmT, respectivamente; relacionado con la pérdida de solvente y agua físicoadsorbida [92].

Un segundo evento, exotérmico, está relacionado con la descomposición del grupo tiol del mercaptopropil funcionalizado en la alúmina que inicia alrededor de los 243 °C a 370 °C; centrándose el evento en 306 y 319 °C con pérdida de peso de 3 y 7 % para la ACmT y ASmT, respectivamente [98]. En estas muestras donde el MPTMS fue incorporado por el método de injerto, podemos observar que sufre un desplazamiento hacia menores temperaturas comparado contra el reactivo puro (345 °C), como se observó cuando fue agregado por el método de sol-gel. Lo anterior puede ser debido a que el MPTMS sufrió una

desestabilización durante el proceso de anclado en la superficie de las alúmina, modificando la fuerza de los enlaces del grupo tiol (-SH) [99].

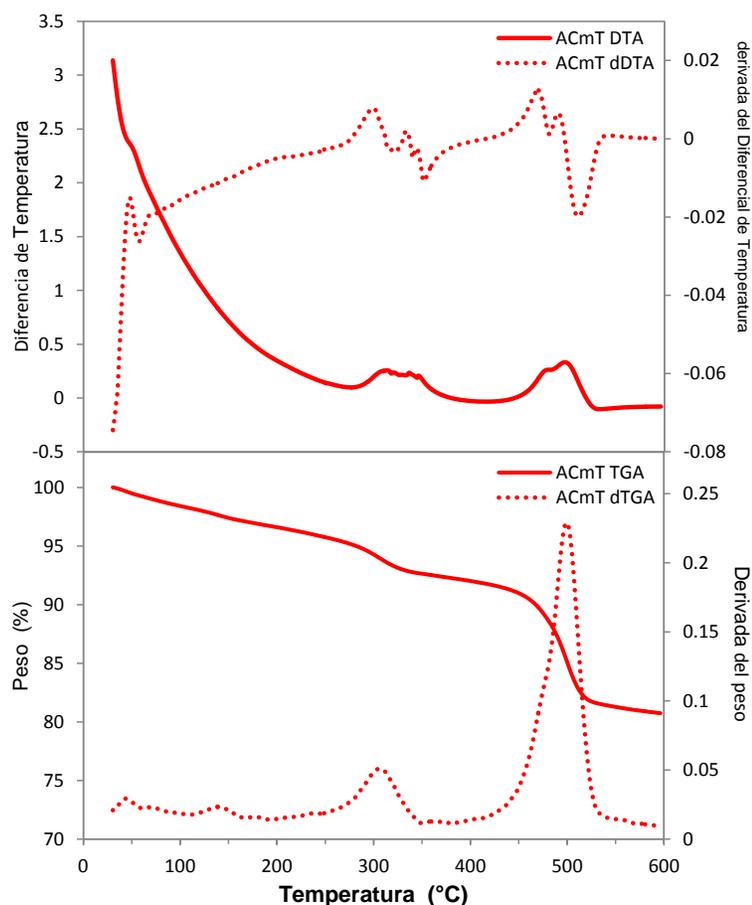


Figura 22. TGA/DTA de alúmina comercial con MPTMS, método de injerto.

El tercer evento, se relaciona con la descomposición de los silanos, como ya se ha mencionado. Un evento exotérmico se observó a 502 °C para ACmT y 549 °C para ASmT, con pérdidas de peso de 10 y 0.3 % respectivamente. En el DTA del reactivo puro, este evento fue observado a mayor temperatura (710 °C) y con menor porcentaje de pérdida en peso (< 0.1 %).

El porcentaje de pérdida de peso y la temperatura a la cual se presenta el evento de descomposición del grupo tiol es mayor en la ASmT; mientras que el porcentaje de pérdida de peso del silanol fue mayor y se presentó a menor temperatura en la ACmT. Esto quiere decir que los grupos orgánicos (tiol y octilo) del MPTMS injertados sobre la superficie de la alúmina sintética son más estables que cuando se colocan sobre la alúmina comercial [100].

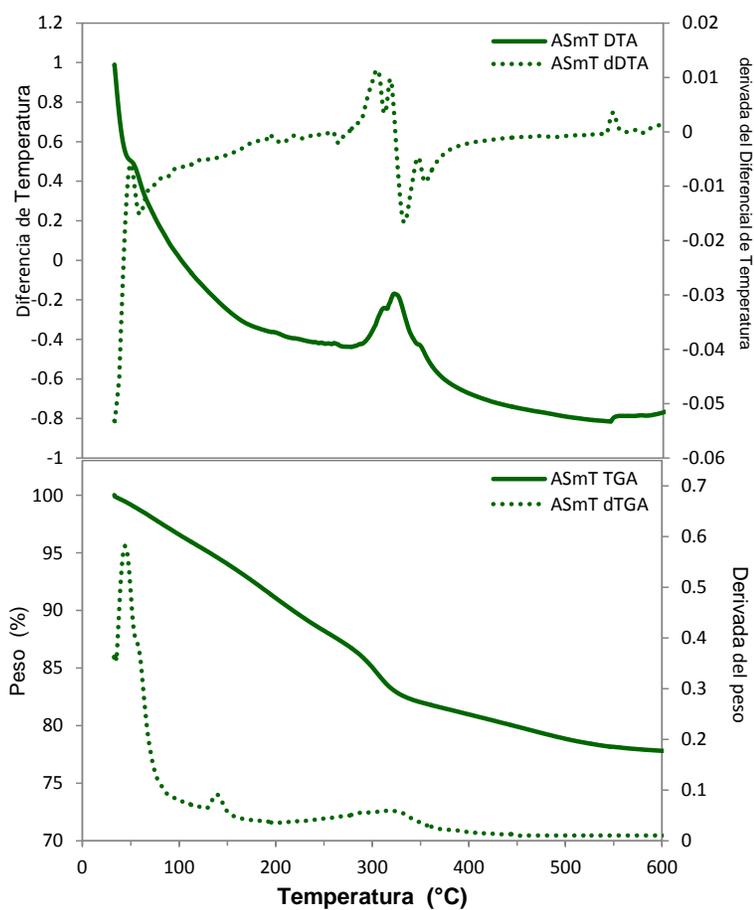


Figura 23. TGA/DTA de alúmina sintetizada con MPTMS, método de injerto.

Tabla 4. Eventos térmicos en los catalizadores de alúminas

	Desorción del solvente adsorbido			Descomposición del grupo tiol (SH)			Descomposición del grupo silanol		
	TGA (°C)	PP (%)	DTA (°C)	TGA (°C)	PP (%)	DTA (°C)	TGA (°C)	PP (%)	DTA (°C)
AC	50-200	9	80 y 190	-	-	-	-	-	-
AS	<112	25	48 y 66	-	-	-	-	-	-
	166-170*	2*	168*	338-477**	5**	400**	-	-	-
MPTMS	<150	95	46, 100 y 134	305-390	1.5	345	708-716	0.01	710
BS1mT	45-200	24	69, 109 y 133	250-371	5	300	-	-	-
BS2mT	45-200	27	68, 112 y 129	240-385	6	311	-	-	-
BS3mT	47-200	36	46, 118 y 177*	265-380	6	300	-	-	-
BS4mT	47-200	23	46, 64 y 130	240-360	5	300	-	-	-
ACmT	<200	3.4	40 y 60	243-370	3	306	502	10	492, 511
ASmT	<200	9	40 y 65	243-370	7	319	540	0.3	540

pp= pérdida de peso, *combustión de compuestos orgánicos del 2-propanol y el ATB , **deshidroxilación y formación de la gamma alúmina.

Con lo anterior, podemos decir que la funcionalización de las muestras de alúminas con un grupo tiol usando el MPTMS como fuente, tanto por método de sol-gel como injerto se logra con éxito. Sin embargo es importante señalar que una vez incorporado este grupo y para asegurar su presencia, el material no puede ser sometido a temperaturas mayores de los 250 °C. Por lo tanto las muestras BS1mT, BS2mT, BS3mT y BS4mT no podrán ser calcinadas a 550 °C para la obtención de la fase gamma alúmina; estos materiales sólo serán sometidos a temperaturas de 80 °C para el secado de la misma y posterior bifuncionalización.

5.2.1.2. Difracción de rayos X

En la Figura 24 se presenta el patrón de difracción de rayos X de los xerogel de alúmina sintetizados que fueron secados y calcinados a diferentes temperaturas. El xerogel secado a temperatura de 80 °C presentó bandas anchas con intensidades centradas en 13°, 28°, 38°, 49°, 65°, 72° las cuales se mantuvieron hasta los 400 °C [101, 102]. Estas bandas fueron relacionadas con los planos (020), (120), (031), (051), (200) y (000) características de boehmita [103, 104]. La fase boehmita con arreglo con base centrada ortorrómbica fue identificada con la ficha JCPDS-ICDD No. 01-074-1895.

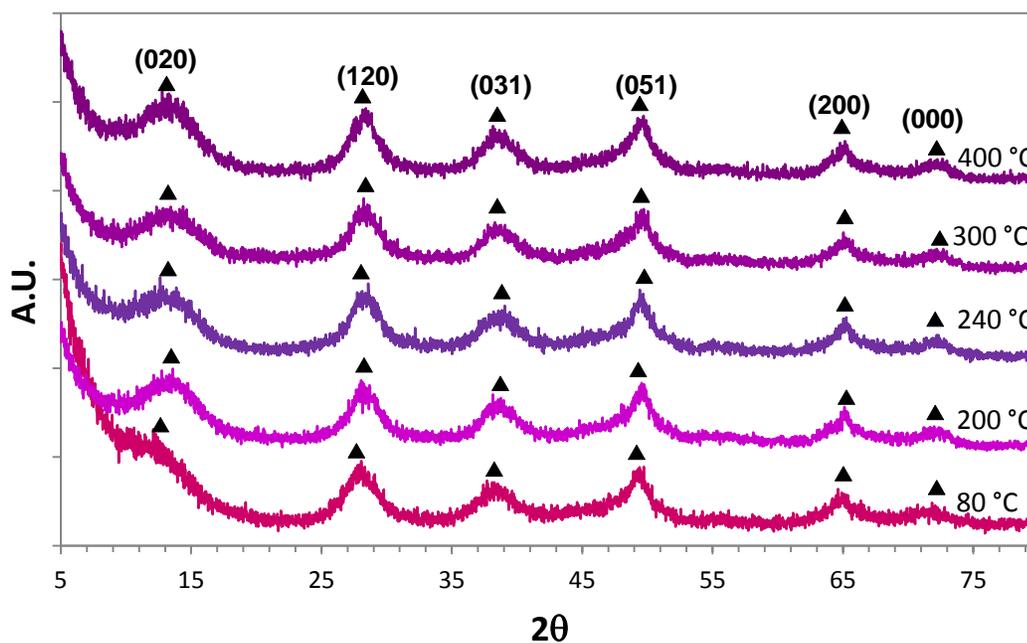


Figura 24. Patrón de difracción de rayos X de xerogel de alúmina (80-400°C). Fase boehmita (▲).

En la Figura 25 se presenta los xerogel de la alúmina sintetizada y calcinada a 550 y 600 °C, además del catalizador de alúmina comercial. El patrón de

difracción de rayos X en las tres muestras, se observó que presenta bandas anchas con intensidades centradas a 37° , 46° y 67° , características de la γ -alúmina [105, 106] relacionadas con los planos (311), (400) y (440) respectivamente [107, 108]. La fase γ -alúmina, cuyo arreglo es cúbico centrado en las caras [109, 110], fue confirmado mediante la ficha JCPDS-ICDD, No. 00-050-0741.

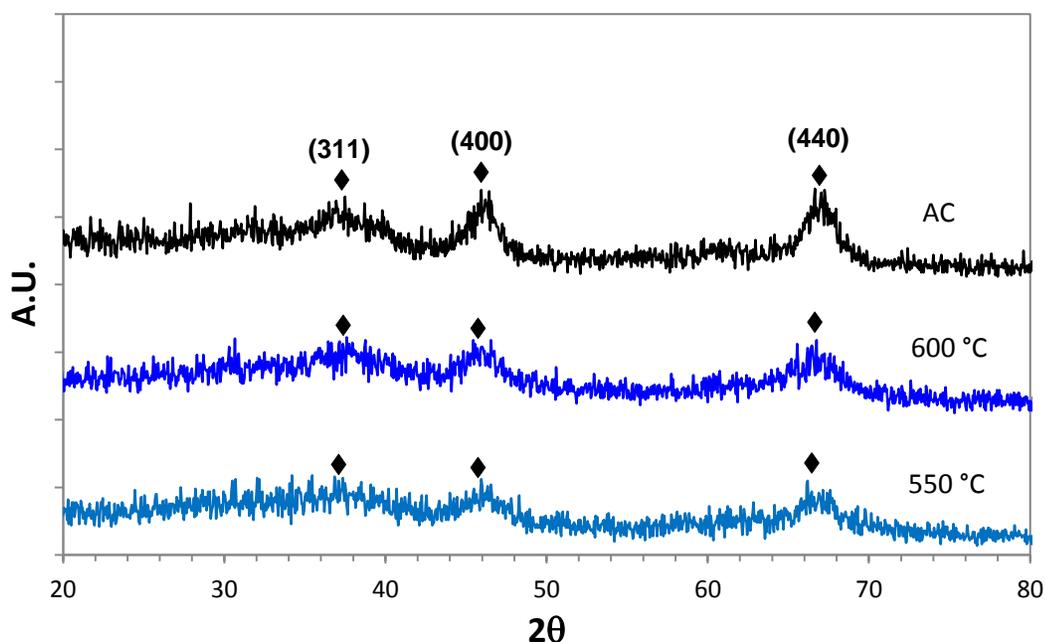
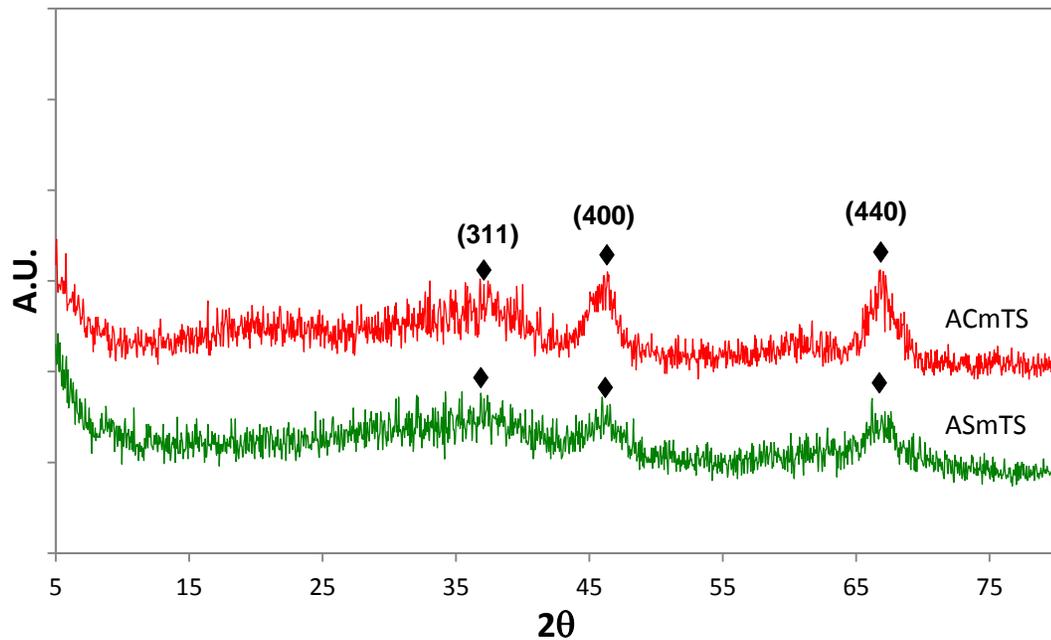


Figura 25. Patrón de difracción de rayos X de AS (550 y 600°C) y AC. Fase gamma alúmina (♦).

En el catalizador de alúmina comercial y sintetizada (Figura 26) modificada con el grupo tiol y sulfónico (ACmTS) por el método de injerto, la fase gamma alúmina es la misma que la de la matriz sin modificar, lo que indica que el injerto no afectó la estructura del cristal [100, 111].



**Figura 26. Patrón de difracción de rayos X de ASmTS y ACmTS .
Alúminas modificadas con el grupo tiol y sulfónico por el método de injerto.
Fase gamma alúmina (♦).**

La muestra de alúmina modificada con MPTMS in situ por sol-gel, se calcinó hasta 240 °C para no afectar la estabilidad del grupo tiol de acuerdo a lo mencionado en el capítulo de DTA/DTA; y posteriormente se agregó el grupo sulfónico por método de injerto, el patrón de DRX se muestra en la Figura 27. Se observó que estas muestras presentan bandas con intensidades centradas en 15°, 22°, 28°, 40°, 49°, 55°, 65° que puede relacionarse con la fase boehmita.

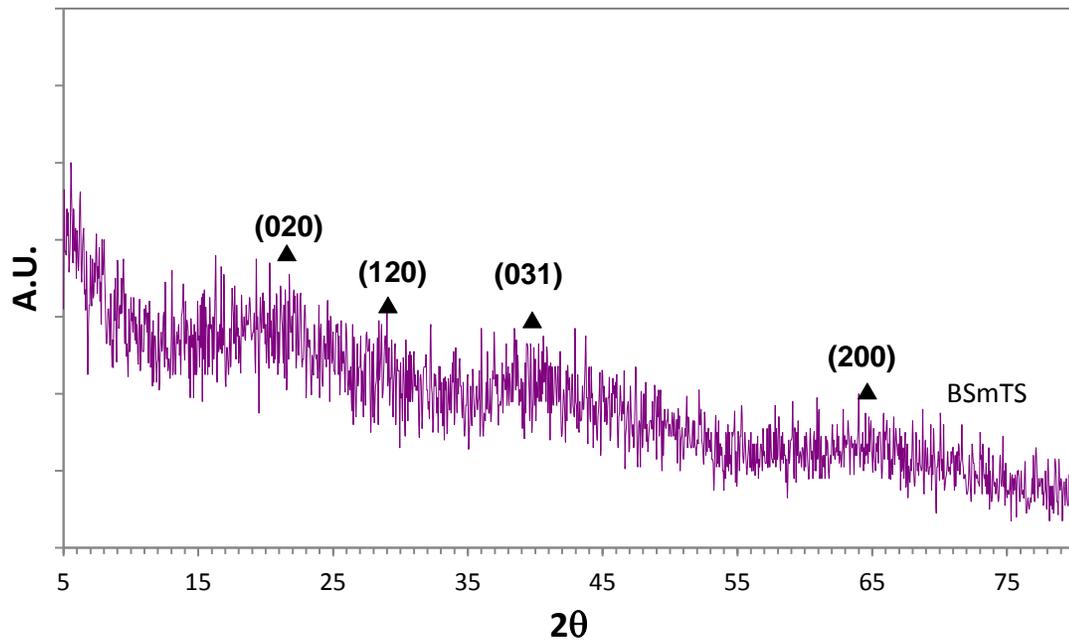


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X de BSmTS. Modificación con el grupo tiol por sol-gel y sulfónico por método de injerto. Fase boehmita (▲).

5.2.2. Deshidratación de la fructosa en presencia de los catalizadores ácidos

En Tabla 5 y Figura 28 se presentan los porcentajes de conversión de fructosa y selectividad hacia HMF para todos los catalizadores ácidos que se prepararon. La conversión de fructosa se define como moles de fructosa que se hacen reaccionar (N_{Fr}) por mol de fructosa iniciales, tal como se muestra en la Ecuación (2), donde N_{Fi} y N_{Ff} , son el número de moles fructosa presente antes y después de la reacción, respectivamente. La selectividad hacia el HMF Ecuación (3) fue calculada con los moles de HMF producido (N_{HMFp}) por moles de fructosa que se hacen reaccionar (N_{Fr}) [68, 112].

Tabla 5. Deshidratación de la fructosa

Catalizador*		% Conversión		% Selectividad	
		FRUCTOSA		HMF	
SC/SC	●	0.00		0.00	
SC/CC	●	0.00		0.00	
AC	●	25.00		0.04	
AS	●	53.00		0.37	
ACmTS	●	25.00		5.20	
ASmTS	●	72.00		55.00	
BS1mTS	●	11.00		0.48	
BS2mTS	●	47.00		43.00	
BS3mTS	●	0.24		1.72	
BS4mTS	●	0.00		0.00	
ASO4 03	●	0.00		0.00	
ASO4 06	●	0.00		0.00	
ASO4 09	●	14.00		0.05	
APO4 03	●	0.00		0.00	
APO4 06	●	0.00		0.00	
APO4 09	●	0.00		0.00	

* Ver las abreviaturas de los catalizadores.

Ecuación (2)

$$\% \text{ Conversión} = \frac{N_{Fi} - N_{Ff}}{N_{Fi}} \times 100$$

Ecuación (3)

$$\% \textit{Selectividad} = \frac{N_{HMFp}}{N_{Fi} - N_{Ff}} \times 100$$

Se corrió una reacción en el cual no se agregó ningún tipo de catalizador, la reacción se llevó a cabo durante 30 min a 180 °C (SC/CC), al mismo tiempo que se llevó a cabo una prueba sin calentamiento (SC/SC). En ambos casos, presentaron porcentaje de conversión y selectividad nulas. Luego se evaluaron los catalizadores de alúmina sin modificar, tanto la comercial como la sintetizada. La alúmina comercial y sintética, mostraron un 25 y 53 % de conversión, respectivamente. Ambos catalizadores presentaron un porcentaje de selectividad hacia HMF casi nulo, (AC= 0.4 y AS=0.37 %).

También se evaluó los catalizadores de AC y AS que fueron modificados con los grupos ácidos orgánicos por el método de injerto. La ACmTS, presentó la misma conversión (25 %) y un ligero incremento de selectividad hacia el HMF (5.2 %). Mientras que la ASmTS presentó un aumento en la conversión de 53 a 72 % y un incremento considerable hacia la selectividad hacia el HMF de 0.37 a 55 %.

Después se muestran los catalizadores que también fueron modificados con grupos ácidos orgánicos *in situ* durante la etapa de hidrólisis. Los catalizadores que se modificaron antes de que concluyera la hidrólisis total, BS1mTS y BS2mTS presentaron 11 y 47 % conversión, con selectividad hacia HMF de 0.5 y 43 %, respectivamente. Mientras que los que se modificaron después de que terminó la hidrólisis total presentaron conversión y selectividad casi nulas.

Por último se presentan los catalizadores que fueron modificados con ácidos inorgánicos. Las alúminas sulfatadas con 0.09 de concentración molar del ácido sulfúrico presentaron un 14 % de conversión y una selectividad hacia HMF casi nula de 0.05 %. Mientras que el resto de las alúminas sulfatadas (0.03 y 0.06 M) y fosfatadas no presentaron conversión ni selectividad.

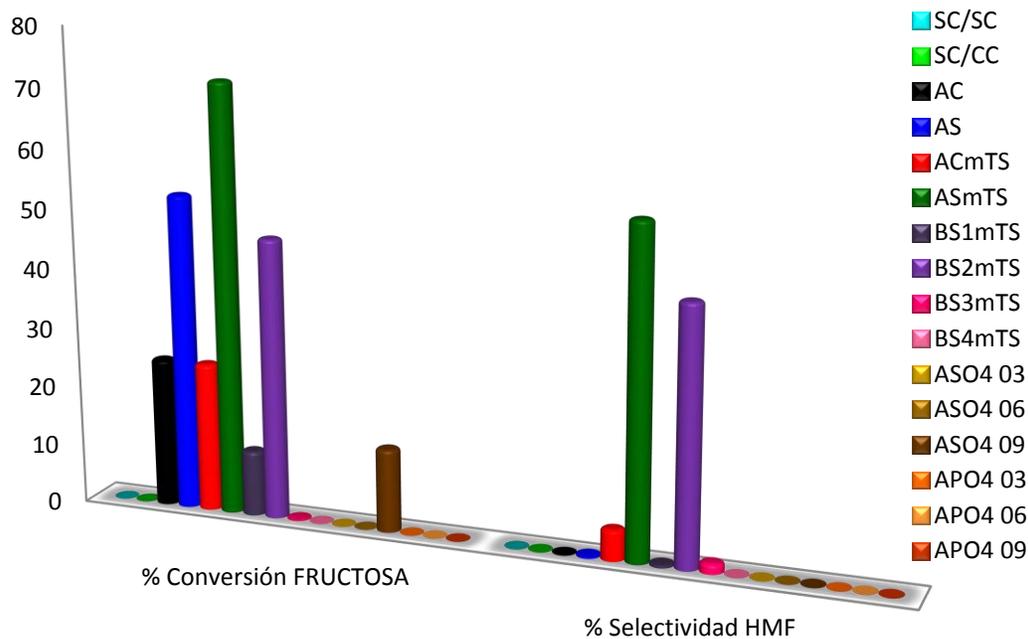


Figura 28. Deshidratación de fructosa

Como era de esperarse, la reacción sin catalizador presentó una actividad casi nula, con y sin calentamiento [113, 114]. Los catalizadores de alúmina sin modificar comercial y sintético presentan una conversión y selectividad similar a los reportados por algunos autores [115], las cuales son bajas. En cambio los catalizadores de alúmina modificados con grupos ácidos presentaron un mejor desempeño. Es importante señalar que hasta hoy muchos investigadores trabajan en el diseño y/o modificación de catalizadores ácidos usando como

soporte la zirconia, óxido titanio y sobre todo la sílice; pero pocos reportan el uso de alúmina para llevar a cabo la reacción de deshidratación de la fructosa [116].

En las alúminas modificadas con grupos orgánicos por el método de injerto y sol-gel observamos una baja conversión catalítica y selectividad hacia el HMF comparada contra otros trabajos [56, 117, 118]. Sin embargo, no sólo el catalizador es el que define la actividad sino la cantidad de éste, así como otros factores como la concentración de fructosa, el tipo de solvente, la temperatura y tiempo de reacción. Las condiciones de reacción estudiadas en este trabajo fueron similares a las reportadas por Crisci *et al*, quienes modificaron la sílice SBA-15 con grupos tiol y sulfónicos por el método de injerto y lo compararon contra SBA-15 sintetizada y modificada por el método de condensación [62]. Estos investigadores obtuvieron una conversión de 64 % y una selectividad de 61 % para la sílice modificada por el método de injerto; mientras que la SBA-15 modificada por condensación un 66 y 74 %. Sin embargo el grupo de Dumesic y Scott han estado trabajando en el diseño y modificación del catalizador para mejorar el desempeño catalítico y en el estudio de la reacción con otras condiciones obteniendo mejores resultados [60, 63, 68, 119]. P. Van Der Graaff *et al*, modificaron la SBA-15 por condensación con grupos tiol y sulfónicos y llevaron a cabo la reacción en otras condiciones (temperatura, tiempo y solvente) obteniendo una conversión de 97 % y rendimiento de 79 a 85 % [120]. Así que aunque se han estado reportando mejores resultados a los obtenidos en este trabajo, podemos resaltar que el porcentaje de selectividad hacia el HMF obtenido por la ASmTS (55 %) es cercano al promedio de lo que se

reporta hasta hoy, además se puede observar que es superior comparado contra la ACmTS (5.20 %). Lo cual quiere decir que las propiedades iniciales del catalizador definen las nuevas propiedades del catalizador modificado y su desempeño catalítico; por lo tanto éste puede ser manipulado y mejorado.

En los catalizadores de alúminas sulfatadas, no se observó una buena selectividad hacia el HMF, incluso el catalizador que presentó la mayor conversión (ASO4 09) no mostró selectividad. Se ha reportado el uso de catalizadores sólidos sulfatados con mejor porcentajes de conversión y de selectividad [113] que el catalizador ASO4 09. Como el de Xinhua Qi *et al*, que modificaron la zirconia con H_2SO_4 (1M) por el método de impregnación y realizaron la deshidratación de la fructosa con diferentes cargas del catalizador (0.02 y 0.05 g) obteniendo 72.8 % de selectividad hacia HMF a mayor carga [58]; quizás la baja concentración de H_2SO_4 (< 0.09 M) y la poca disponibilidad de los sitios ácidos en la superficie (sol-gel) no favoreció el desempeño del catalizador.

Del mismo modo, las alúminas fosfatadas no presentaron ningún tipo de actividad durante la reacción; aunque se ha reportado selectividad hacia el HMF mayor al 50 % en la deshidratación de la fructosa usando catalizadores con grupos fosfatos [121]. Probablemente esté bajo desempeño sea por la misma razón que en el caso de las alúminas sulfatadas, la baja concentración de ácido y la disponibilidad de los sitios no favorecen la reacción. Ken Tsutsumi *et al*, observaron un incremento en el rendimiento de HMF conforme aumentan la concentración de H_3PO_4 (0.23 a 9.2 M), sugiriendo una concentración óptima de 4.6 M para obtener un 40 % de rendimiento [122].

5.2.3. Caracterización secundaria

Con los datos obtenidos hasta el momento en las pruebas de deshidratación de la fructosa y para correlacionar el desempeño catalítico con el catalizador, a continuación se presentará una caracterización secundaria. Las siguientes técnicas: análisis elemental, FTIR, FTIR-py, y NMR se emplearon para elucidar las propiedades químicas y físicas de los materiales que presentaron un mejor desempeño catalítico (ASmTS y BSmTS) y para fines comparativos se caracterizaron la AC, AS y ACmTS.

5.2.3.1. Análisis elemental

En la Tabla 6 se presenta el porcentaje de azufre presente en el catalizador. Donde la ASmTS presenta 5.5 %, ACmST 4.0 % y BSmTS 2.8 % [60, 62, 64].

Tabla 6. Contenido de azufre en catalizadores con mejor desempeño.

Catalizador	% Conversión Fructosa	% Selectividad HMF	% Azufre en el catalizador
AC	25	0.04	-
AS	53	0.37	-
ACmTS	25	5.2	4.0
ASmTS	72	55	5.5
BS2mTS	47	43	2.8

Se puede decir que la selectividad hacia el HMF puede estar relacionada con la presencia de azufre en el catalizador, ya que los catalizadores que no fueron

modificados presentan selectividad casi nula. Y pudiéramos pensar que entre mayor contenido de azufre mejor selectividad, como se observa para ASmTS (55 % selectividad hacia HMF). Luego tenemos que el catalizador que presenta mayor contenido de azufre después del ASmTS es el ACmTS, pero presenta una selectividad hacia HMF de 5.2 %. Sin embargo el catalizador de BSmTS que tiene una menor concentración de azufre (2.8 %) muestra una mejor selectividad hacia HMF de 43 %.

Definitivamente la selectividad está relacionada con el contenido de azufre, sin embargo es necesario saber qué tipo de grupos azufre tenemos en nuestro catalizador. En este punto, es bueno recordar que la modificación de los catalizadores se hizo con la intención de poner grupos tioles (-SH) y grupos sulfónicos (SO₃H) para aumentar la acidez, ambos tienen un azufre. Y que los grupos tioles favorecen el cambio de la fructosa a su forma furanosa. Por lo que pudiéramos pensar que el contenido de azufre en la BSmTS en su mayoría puede ser del grupo tiol y que aunque es poco, puede ser lo suficiente para obtener la forma furanosa de la fructosa y favorecer la selectividad hacia HMF.

5.2.3.2. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 29 se presenta el espectro de infrarrojo de los catalizadores que muestran mejor desempeño. Se puede observar que todos los catalizadores con y sin modificación presentan bandas alrededor de los 3480 y 1650 cm⁻¹ relacionados con los grupos OH y H₂O, respectivamente [123]. De igual modo, también se observa que todos los catalizadores muestran dos

bandas alrededor de los 880 y 530 cm^{-1} que se relacionan con los sitios tetraédricos y octaédricos de la alúmina, respectivamente [124]. Luego tenemos que los catalizadores modificados ACmTS, ASmTS y BSmTS presentan bandas alrededor de los 2848 y 2927 cm^{-1} que se relacionan con las vibraciones del estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces C-H del metil (CH_3 y CH_2) del grupo propil del MPTMS [100]. Así mismo se observó una banda muy pequeña alrededor de 2564 cm^{-1} la cual corresponde al enlace de grupo tiol (SH), la cual prácticamente desapareció al llevarse a cabo bifuncionalización con los grupos sulfónicos [125]. Lo que dio origen a la aparición de nuevas bandas alrededor de los 1055, 1375 and 1232 cm^{-1} que se relacionan con grupos sulfónicos [126].

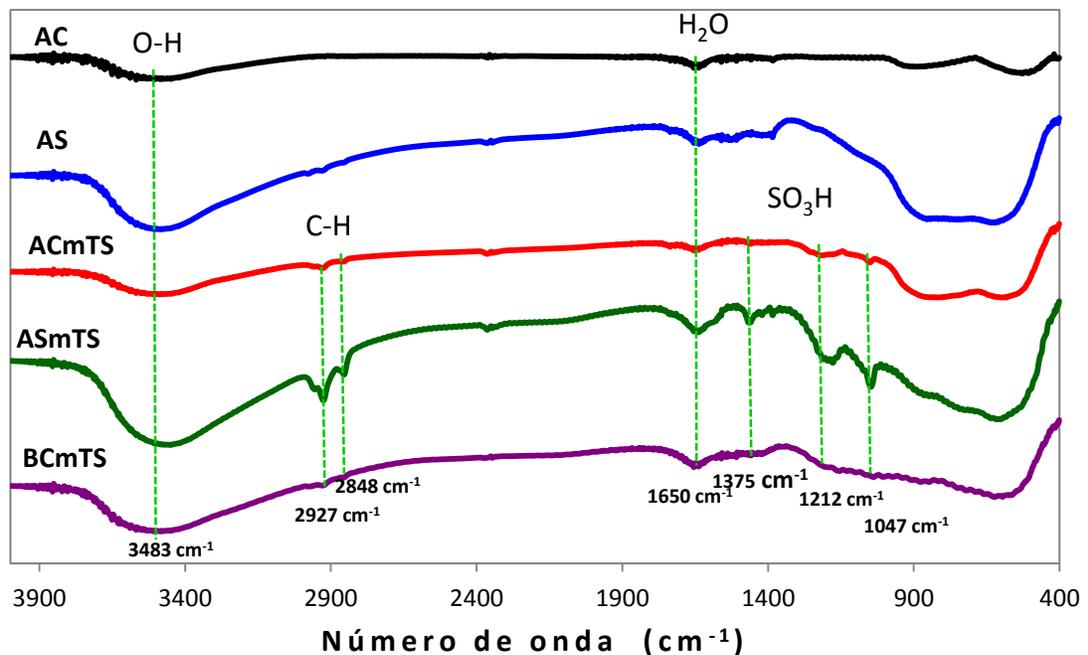


Figura 29. Espectro de IR de catalizadores con mejor desempeño catalítico

De acuerdo a lo observado en la Figura 29, tanto el catalizador comercial como el sintético presentan una superficie con grupos hidróxilos (OH). Esta característica es importante ya que los grupos OH favorecen el anclaje del grupo tiol [127]. Por lo que podríamos suponer que entre mayor cantidad de grupos OH disponibles en la superficie del catalizador de alúmina, mayores posibilidades del anclaje de los grupo tiol. En la Figura 29, se observa claramente que la banda en 3483 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones de los grupos OH en el catalizador AS es más intensa que la AC, lo cual era de esperarse ya que el método de síntesis de sol-gel favorece una mayor cantidad de grupos -OH. Por lo tanto al llevar a cabo la funcionalización con el MPTMS, las bandas de los enlaces C-H del metil del grupo propil del MPTMS son más intensas en la ASmTS, lo que quiere decir que hay una mayor cantidad del grupo funcionalizado.

Después de esto, se llevó a cabo la bifuncionalización con los grupos sulfónicos, los cuales se unen a los grupos -SH disponibles en la superficie, por lo que la intensidad de la banda en 2564 cm^{-1} se dice que disminuye [127]. Cabe señalar que no todos los grupos -SH son ocupados por los grupos sulfónicos, algunos quedan libres. Las bandas relacionadas con los grupos sulfónicos fueron más intensas en la ASmTS, debido a que este catalizador presentó mayor cantidad de grupos -SH disponibles.

Por último tenemos que la banda de grupo OH del BSmTS es más intensa que el de la AC, por lo tanto la posibilidad de más grupos -SH anclados en los grupos OH de la boehmita es mayor. Lo que pudo favorecer la formación de la forma furanosa de la fructosa, obteniendo mayor selectividad hacia HMF.

5.2.3.3. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier-py

A continuación se presentan los espectros de infrarrojo de adsorción de piridina de los catalizadores que presentaron mejor desempeño catalítico, los cuales se evaluaron a diferentes temperaturas.

A temperatura ambiente el catalizador de alúmina comercial sin modificación (Figura 30a) presenta bandas alrededor de 1444, 1491, 1585 y 1616 cm^{-1} ; el catalizador de alúmina sintetizada sin modificar (Figura 31a) también presentó estas mismas bandas pero en 1443, 1490, 1589 y 1610 cm^{-1} . Estas bandas se relacionan con los sitios ácidos de Lewis y fueron estables hasta temperatura de 400 °C; se observa que en ambos catalizadores la intensidad de las bandas decrece y se desplaza hacia un número de onda mayor conforme se incrementa la temperatura, lo que quiere decir que los enlaces van perdiendo fuerza. La banda que observamos alrededor de 1444 y 1443 cm^{-1} (AC y AS) se relaciona con la presencia de piridina que está unido a hidrógeno adsorbido en los sitios de Lewis débiles [128]. Mientras que la banda en 1585 y 1589 cm^{-1} de la AC y AS, respectivamente; se relaciona con un sitio aprótico de la piridina enlazada a un hidrógeno en un sitio tipo Lewis [129]. La banda en 1616 cm^{-1} de la AC y 1610 cm^{-1} en la AS fueron relacionadas con un enlace de piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis de fuerza moderada [130], algunos investigadores asignan esta banda a las vacantes del aluminio tetraédrico [66, 129, 131]. Por último la banda alrededor de los 1490 cm^{-1} se puede relacionar con la piridina adsorbida tanto en sitios ácidos de Lewis como de Brønsted [132].

El catalizador de alúmina comercial modificado (ACmST) a temperatura ambiente presentó las cuatro bandas relacionadas con los sitios de Lewis (1444, 1491, 1585 y 1616 cm^{-1}), además de una nueva banda en 1537 cm^{-1} que es relacionada con los sitios ácidos tipo Brönsted [133] (Figura 30b) (Tabla 7). Sin embargo, esta última banda en 1537 cm^{-1} sólo se presentó a temperatura ambiente mientras que las interacciones tipo Lewis solo fueron estables hasta 200 °C. En la Tabla 9 se presenta la acidez de estos materiales. La AC presentó un 34 % de pérdida de acidez tipo Lewis al llevarse a cabo la modificación con los grupos funcionales.

Tabla 7. Bandas relacionadas con la piridina en AC y ACmTS

Temp °C	Número de onda (cm^{-1})									
	AC	ACmTS	AC	ACmTS	AC	ACmTS	AC	ACmTS	AC	ACmTS
50	1444	1444	1491	1490		1537	1585	1585	1616	1616
100	1448	1448	1490	1491			1586	1584	1614	1618
200	1450		1490				1586	1588	1613	1608
300	1450						1586		1613	
400	1452						1585		1613	

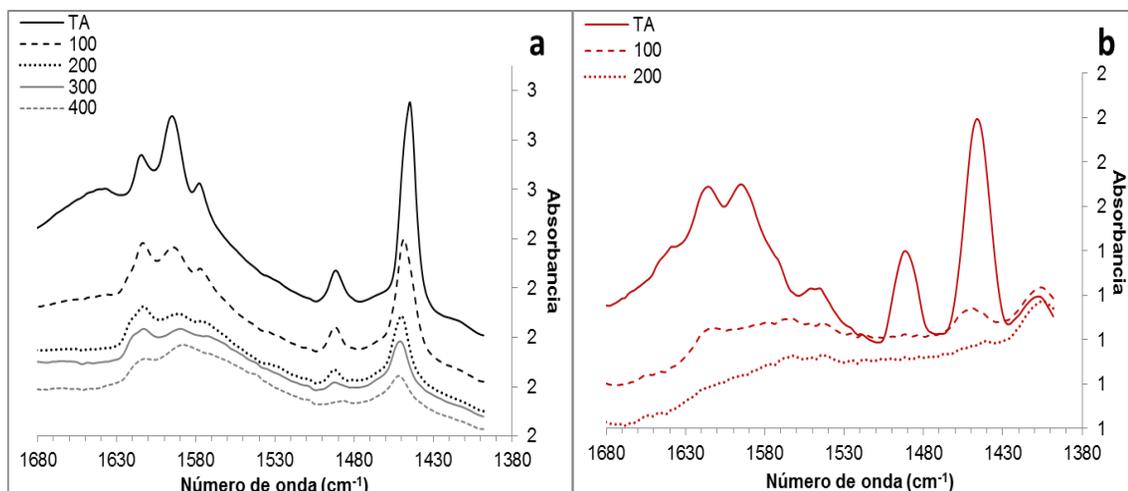
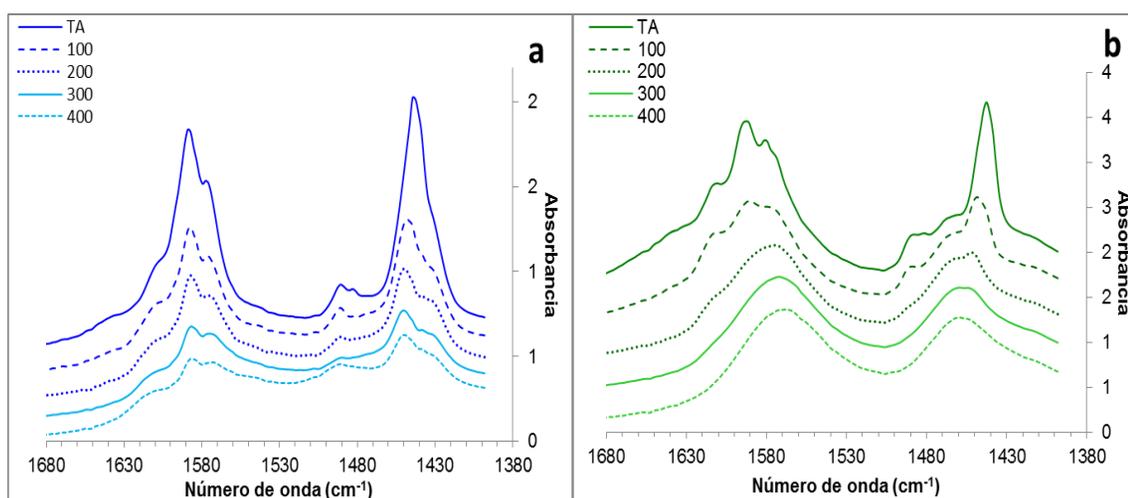


Figura 30. Espectro de FTIR de adsorción de piridina AC y ACmTS a) alúmina comercial sin modificar (AC) y b) alúmina comercial modificada (ACmTS).

Por otra parte, el catalizador de alúmina sintetizada modificada, siguió presentando las mismas bandas que presentaba antes de ser modificado (1443 , 1490 , 1589 y 1610 cm^{-1}), que fueron relacionadas con los sitios ácidos tipo Lewis alrededor de 1443 , 1490 , 1580 y 1610 cm^{-1} (Tabla 8). Podemos observar que las bandas relacionadas con los sitios ácidos de Lewis van decreciendo con el aumento de la temperatura debido a la desorción de la piridina (Figura 31b). Sin embargo a diferencia de la AC modificada, observamos que a temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$ estas bandas siguen presentes, lo que nos habla de sitios ácidos de Lewis más fuertes. Este catalizador sintetizado con y sin modificar no presentó bandas características de los sitios de Brönsted. Al llevarse a cabo la modificación de la AS con los grupos funcionales, la acidez se vio afectada con una pérdida de 48 % (Tabla 9).

Tabla 8. Bandas relacionadas con la piridina en AS y ASmTS

Temp °C	Número de onda (cm ⁻¹)							
	AS	ASmTS	AS	ASmTS	AS	ASmTS	AS	ASmTS
50	1443	1443	1490	1490	1589	1580	1610	1610
100	1448	1447	1490	1491	1588	1578	1610	1611
200	1450	1458	1490		1588	1573	1610	1605
300	1450	1459			1588	1574	1610	
400	1450	1459			1588		1610	



**Figura 31. Espectro de FTIR de adsorción de piridina AS y ASmTS
a) alúmina sintética sin modificar (AS) y b) alúmina sintética modificada (ASmTS).**

En la Figura 32 se presenta el catalizador de la boehmita modificado *in situ* durante la síntesis. Podemos observar que presentó bandas estables hasta los 400 °C alrededor de 1443, 1485, 1585 y 1612 cm⁻¹ que como ya se explicó en párrafos anteriores se pueden relacionar con los sitios ácidos tipo Lewis. Este catalizador presentó una acidez muy baja, sin embargo ésta se mantuvo estable hasta los 400 °C (Tabla 9).

En la Tabla 9 se presenta la cantidad de sitios de ácidos de Brönsted y Lewis en los catalizadores de alúmina ($\mu\text{mol Py g}^{-1}$). A temperatura ambiente el catalizador que presenta la mayor cantidad de sitios ácidos Lewis es la AS, después la AC y por último la boehmita, que está por muy debajo con respecto a las anteriores.

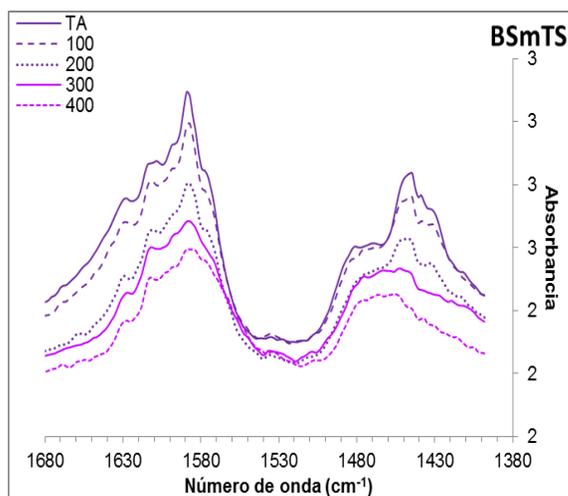


Figura 32. Espectro de FTIR de adsorción de piridina BSmTS

A 100 °C se observó una pérdida de 45 % de acidez en los catalizadores de AC y AS. Luego tenemos que a 200, 300 y 400 °C la AC presentó 74, 82 y 91 % de pérdida; mientras que a estas mismas temperaturas la AS presentó un 60, 74 y 78 % pérdida de acidez, respectivamente. Después, estos mismos catalizadores al ser modificados con los grupos funcionales presentaron una disminución de la concentración de los sitios ácidos a temperatura ambiente con un 34 % para la AC y un 48% para la AS. Sin embargo, la AS que es el catalizador que presenta mayor pérdida de acidez, se observa que los enlaces de los nuevos sitios ácidos formados en la superficie del catalizador son más estables; a 100 y 200 °C se observa una pérdida de acidez de 60 y 90 %

mientras que la AC presenta una pérdida de 93 y 99 %. La boehmita fue el catalizador que presentó la menor cantidad de sitios acidez de Lewis, pero también la menor pérdida de los sitios ácidos con un 11, 32, 71 y 79 % de pérdida de acidez a 100, 200 300 y 400 °C respectivamente.

Tabla 9. Concentración sitios de ácidos de Brönsted y Lewis ($\mu\text{mol py g}^{-1}$)

Temp °C	AC		ACmTS		AS		ASmTS		BSmTS	
	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
50	0	271	10	180	0	1336	0	689	0	28
100	0	149	3	15	0	734	0	274	0	25
200	0	71	3	1	0	537	0	68	0	19
300	0	48	0	0	0	353	0	31	0	8
400	0	25	0	0	0	291	0	20	0	6

Con lo anterior, es claro que la modificación de las alúminas con los grupos funcionales, disminuye el carácter ácido de estas. Esta disminución de la acidez puede depender de varios factores, como es el origen de la alúmina (sintética o comercial) y el método de introducción del grupo tiol (injerto o *in situ*). Los grupos silanos incorporados en la alúmina interactúan con los grupos hidróxidos de la superficie, sin embargo no todos los grupos OH pueden participar en el acoplamiento debido al efecto estérico [134]. Además la disponibilidad de grupos OH también puede determinar si los átomos de silicio injertados se unen a uno, dos o tres oxígeno [13]. Luego se tiene la incorporación del grupo sulfónico, que puede unirse al grupo S-H; pero también puede unirse a los grupos OH de la alúmina formando puentes con el aluminio. Por lo que durante

el proceso de enlace de los grupos sulfónicos con los OH de la superficie de la alúmina pudiera estar ocupando u obstruyendo los sitios de coordinación insaturada del aluminio, disminuyendo los sitios ácidos tipos Lewis [66].

5.2.3.4. Resonancia magnética nuclear

A continuación se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) en estado sólido con polarización cruzada (CP) y rotación con ángulo mágico (MAS) para el carbono ^{13}C y silicio ^{29}Si .

El espectro de ^{29}Si CP/MAS NMR confirmó la unión del MPTMS con los grupos hidróxilos de las muestras. La T^n denota la especie de silicio terciario (tres enlaces Si-O); donde el superíndice ($n=0, 1, 2, 3$) indica el número de enlaces Si-O- unidos al centro [135].

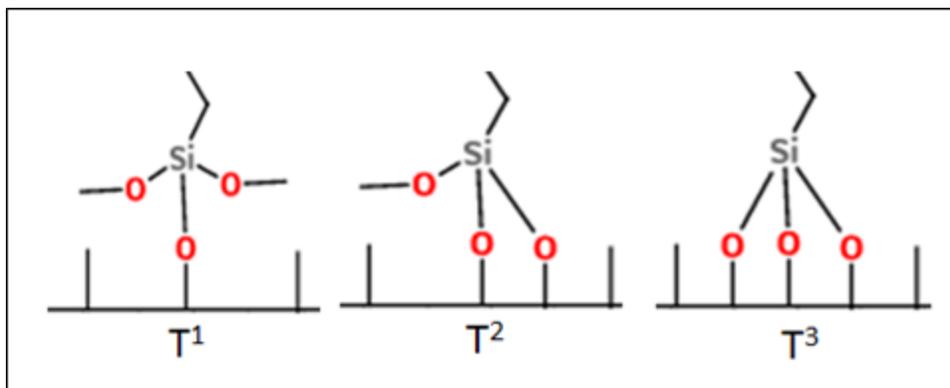


Figura 33. Especies de silicio terciario

Los tres catalizadores presentaron señales características de los enlaces del silicio terciario. El catalizador de ACmTS exhibió señales en -65, -55 y -48 ppm, correspondiente a T^3 , T^2 y T^1 entornos al átomo de silicio, respectivamente (Figura 34). De igual modo ASmTS presentó estas mismas señales en -65, -56 y -48 ppm (Figura 35) y el catalizador BSmTS en -62, -55 y -46 ppm (Figura 36) [136, 137].

Lo anterior significa que cada molécula del MPTMS, el Si está unido a la estructura de la alúmina o boehmita por medio de uno, dos o tres grupos hidróxilos de la superficie. Aunque los tres catalizadores presentan los tres enlaces, es claro que en todos se presenta una mayor cantidad de enlaces tipo T^2 (enlaces con dos grupos hidróxido), la abundancia relativa de cada sitio de T^n depende de la técnica de modificación. Las proporciones de átomos de silicio (T^n) se estimaron a partir de la relación de las áreas de los picos (Tabla 10) [100].

Por otra parte, el espectro de ^{13}C CP/MAS NMR permitió darle seguimiento a la bifuncionalización del grupo sulfónico y confirma si el anclaje del grupo sulfónico sobre el grupo tiol fue exitoso. La Figura 37, Figura 38 y Figura 39, presenta los NMR de los catalizadores ACmTS, ASmTS y BSmTS, respectivamente.

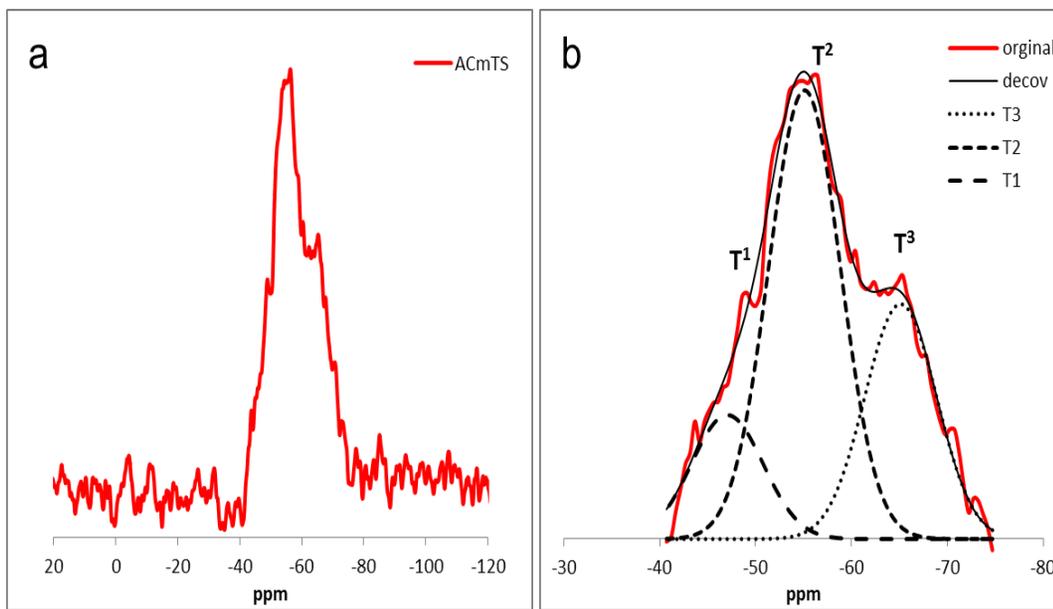


Figura 34. Espectros de ^{29}Si CP-MAS RMN del catalizador ACmTS. Donde: alúmina comercial modificado (a), y su respectivas bandas de la deconvolución utilizando perfiles Gaussianos (b).

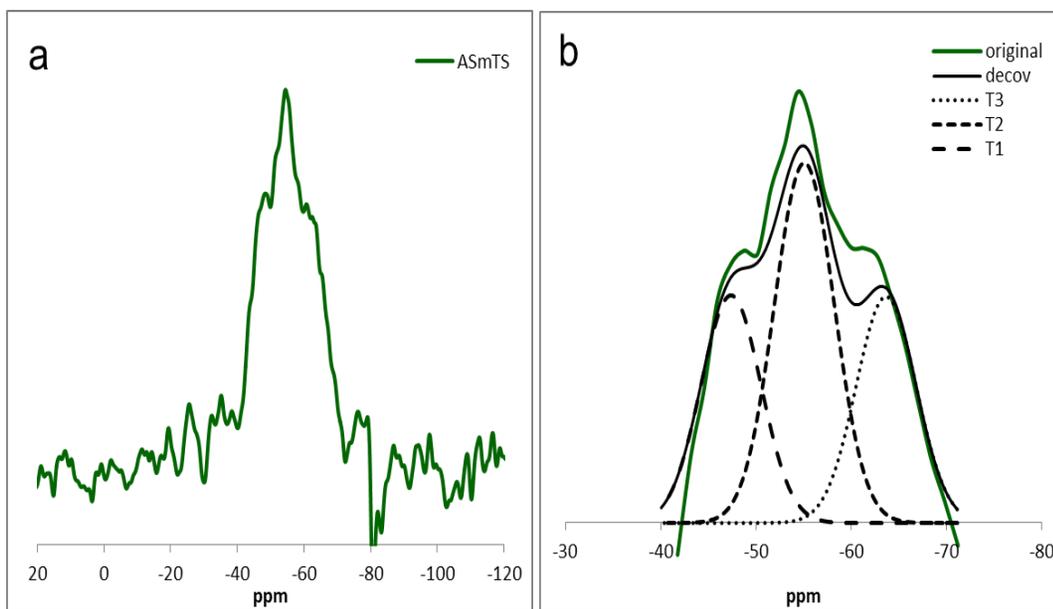


Figura 35. Espectros de ^{29}Si CP-MAS RMN del catalizador de ASmTS Donde: alúmina sintetizada modificado (a), y su respectivas bandas de la deconvolución utilizando perfiles Gaussianos (b).

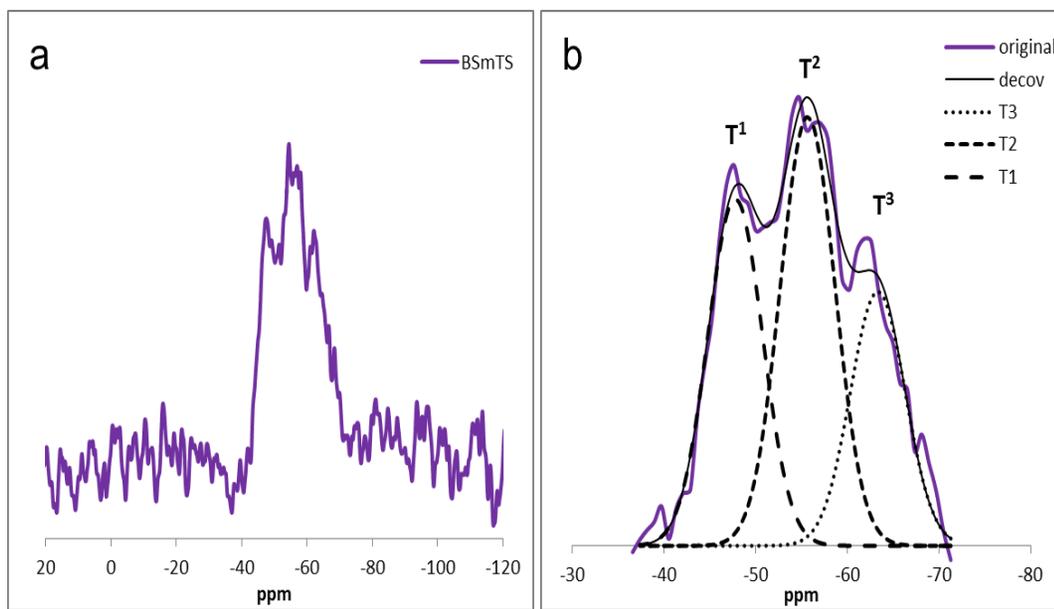


Figura 36. Espectros de ^{29}Si CP-MAS RMN del catalizador BSMTS
Donde: la boehmita sintetizada modificado (a), y su respectivas bandas de la
deconvolución utilizando perfiles Gaussianos (b).

Tabla 10. Especies de silicio terciarios de las muestras

	T^1	T^2	T^3
^{29}Si -	-47 ppm	-55 ppm	-65 ppm
CPMAS	$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{AlO})_1\text{Si}^*(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	$(\text{CH}_3\text{O})(\text{AlO})_2\text{Si}^*(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	$(\text{AlO})_3\text{Si}^*(\text{CH}_2)_3\text{SH}$
ACmTS	15 %	56 %	29 %
ASmTS	28 %	44 %	28 %
BSmTS	34 %	41 %	25 %

La señal que se observa alrededor de los 13-15 ppm para ACmTS, ASmTS y BSmTS, está relacionada con el carbón que está unido directamente al silicio (-Si-CH₂-) [138]. Para los catalizadores modificados por el método de injerto, se observan dos señales del carbón directamente unido al grupo tioéter (-CH₂-S-CH₂-) en 30 y 36 ppm para ACmTS; y 38 ppm para ASmTS [64]. Un pequeño pico en 36 ppm fue observado en el catalizador BSmTS donde el MPTMS fue incorporado *in situ* durante la hidrólisis por el método de sol-gel. Una señal en 25, 25 y 27 ppm se presenta en ACmTS, ASmTS y BSmTS, respectivamente; que puede corresponder a -CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂- o bien con -CH₂CH₂SH [139, 140]. Para ACmTS y ASmTS la señal en 25 ppm confirma la incorporación del grupo sulfónico (-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-); mientras que para la BSmTS (27 ppm) sugiere la persistencia de grupos tiopropil sin modificar (CH₂CH₂SH).

Para el catalizador de ASmTS, la señal en 25 ppm pueden corresponder al grupo tioeter y/o etanotiol (-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂- y/o -CH₂CH₂SH) con un área de 32 % (Tabla 11), mientras que la señal en 38 ppm solo se relacionado con la señal del grupo tioeter (-CH₂-S-CH₂-) con un 11 %. Por lo tanto, este catalizador ASmTS presentan estas dos tipos de estructuras, es decir tiene material funcionalizado y bifuncionalizado (Figura 40). Lo mismo se observó para el catalizador BSmTS que presenta un 33 % relacionado con el grupo grupo tioeter y/o etanotiol (25 ppm) y 9% con el grupo tioeter en 36 ppm Figura 41). Sin embargo el catalizador ACmTS presento 28 % relacionado con el grupo grupo tioeter y/o etanotiol y 34 % al grupo tioeter; por lo que este catalizador solo presento un tipo material: bifuncionalizado (Figura 42).

La señal alrededor de 50 ppm para ACmTS, ASmTS y BSmTS se puede relacionar tanto con $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ como para $-\text{SiOCH}_3$ [139, 140]. Un pequeño porcentaje del precursor del grupo sulfónico no fue anclado en la superficie de la alúmina de acuerdo a lo esperado. Dado que se observó una señal de la resonancia del carbón alrededor de los 72 ppm en los catalizadores de ASmTS y BSmTS que se relacionada con el anillo del 1,3-propanosultone el cual quiere decir que este no se está abriendo y uniéndose con el grupo tiol [141]. Una señal en 61 ppm se relaciona con los residuos de los solventes usados para hacer los lavados de los catalizadores [137, 142]. La Tabla 11 presenta los porcentajes de las áreas de las señales que presentaron los espectros de ^{13}C CP/MAS NMR de los catalizadores.

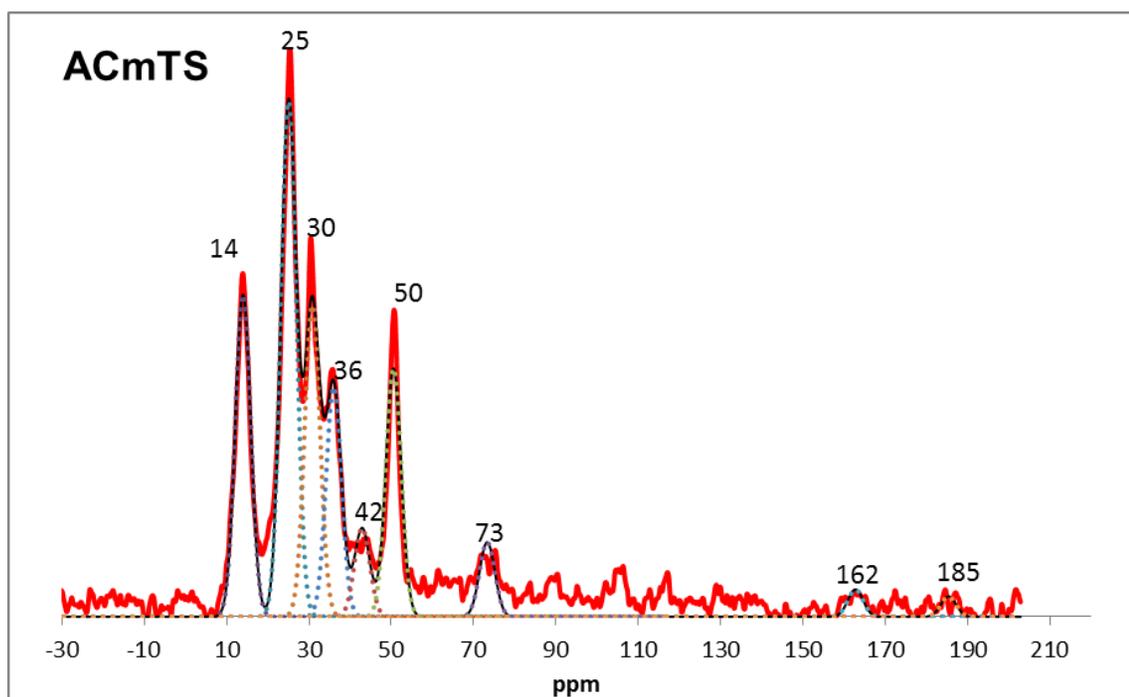


Figura 37. Espectros de ^{13}C CP-MAS RMN del catalizador ACmTS

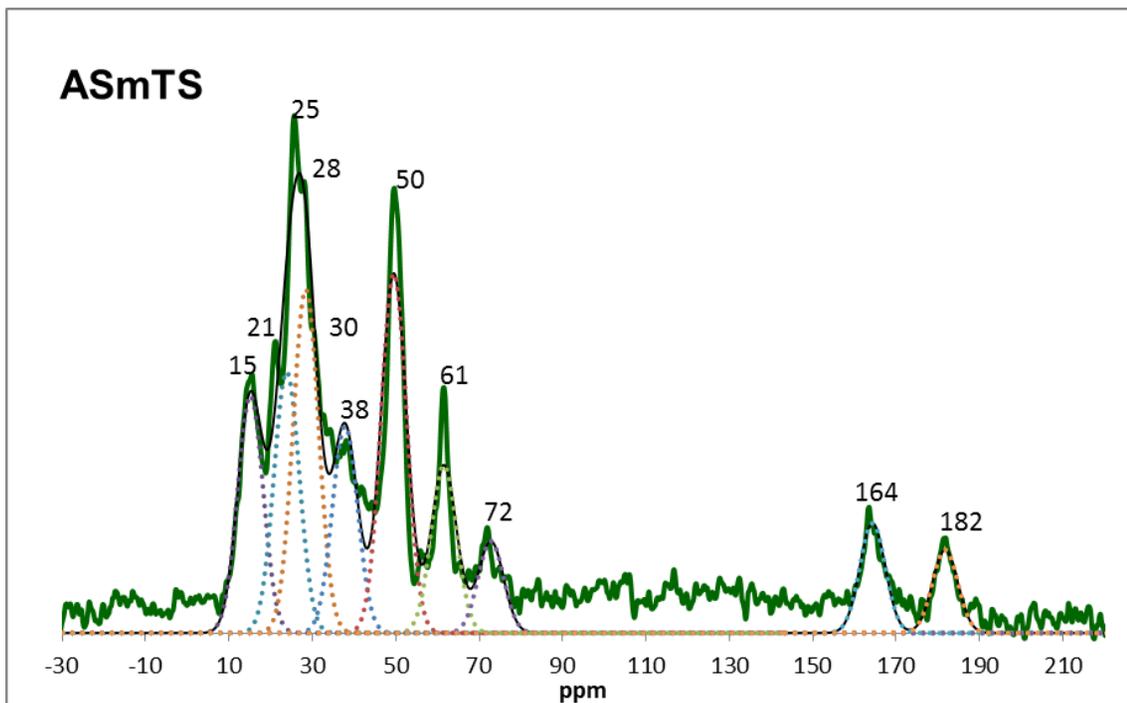


Figura 38. Espectros de ^{13}C CP-MAS RMN del catalizador ASmTS

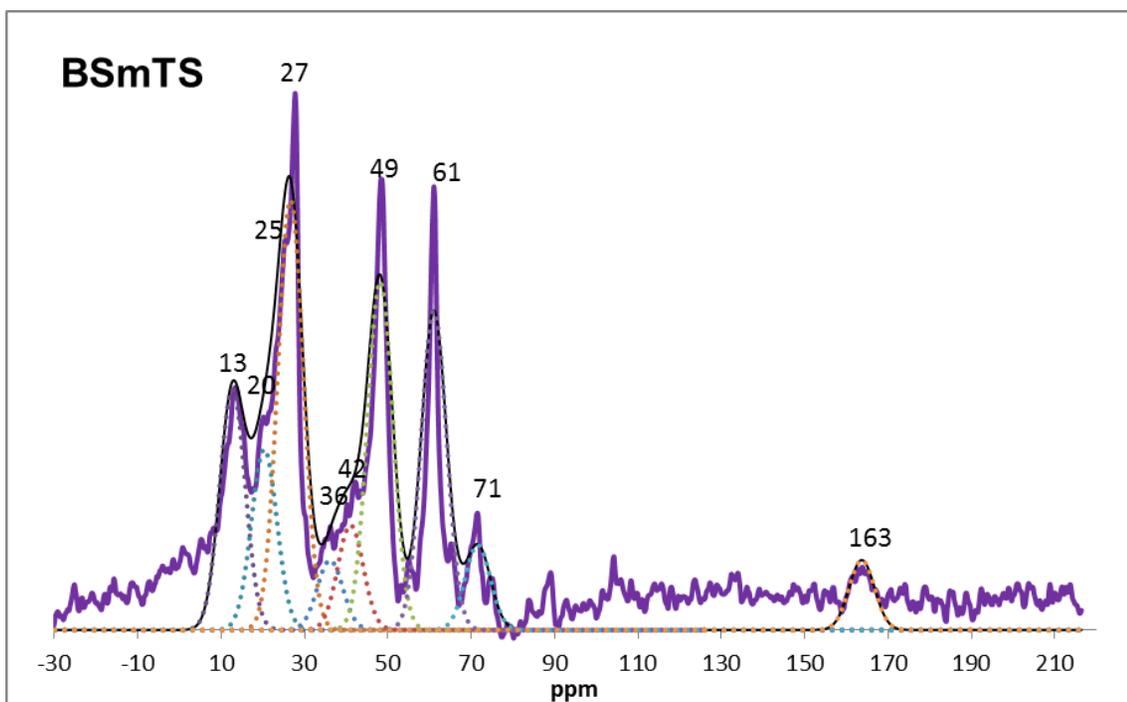


Figura 39. Espectros de ^{13}C CP-MAS RMN del catalizador de BSmTS

Tabla 11. Señales del carbón

C relacionado	ACmTS		ASmTS		BSmTS	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Si (-Si-CH ₂ -) (13-15 ppm)	14	18	15	13	13	13
-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ - / -CH ₂ CH ₂ SH (21-33 ppm)	25	28	21, 25, 28, 30	32	20, 25, 27	33
-CH ₂ -S-CH ₂ - (30-42 ppm)	30, 36, 42	34	38	11	36	9
-CH ₂ -SO ₃ H / -SiOCH ₃ (50 ppm)	50	13	50	19	42, 49	18
Residuos de solvente (etoxi) (60-62 ppm)		---	61	9	61	17
Anillo 1,3-propanosultone (70-73 ppm)	73	4	72	5	71	5
C=O (160-185 ppm)	162	1	164	6	163	4
	185	1	182	4		

Los resultados obtenidos por esta técnica se pueden relacionar con lo obtenido en la reacción de deshidratación de la fructosa de la siguiente manera. Los catalizadores que presentaron mejor desempeño catalítico (ASmTS y BSmTS) son los que tiene disponibles los dos grupos funcionales. Como se mencionó anteriormente el grupo sulfónico lleva a cabo la deshidratación de la fructosa y el grupo tiol lleva a cabo el cambio de fructosa a su forma furanosa, por lo que

la presencia del grupo tiol favoreció la selectividad hacia el HMF. Mientras que el catalizador de ACmTS solo muestra disponible los grupos sulfónicos por lo que solo presenta conversión y poca selectividad hacia el HMF debido a la falta de grupo tiol disponible.

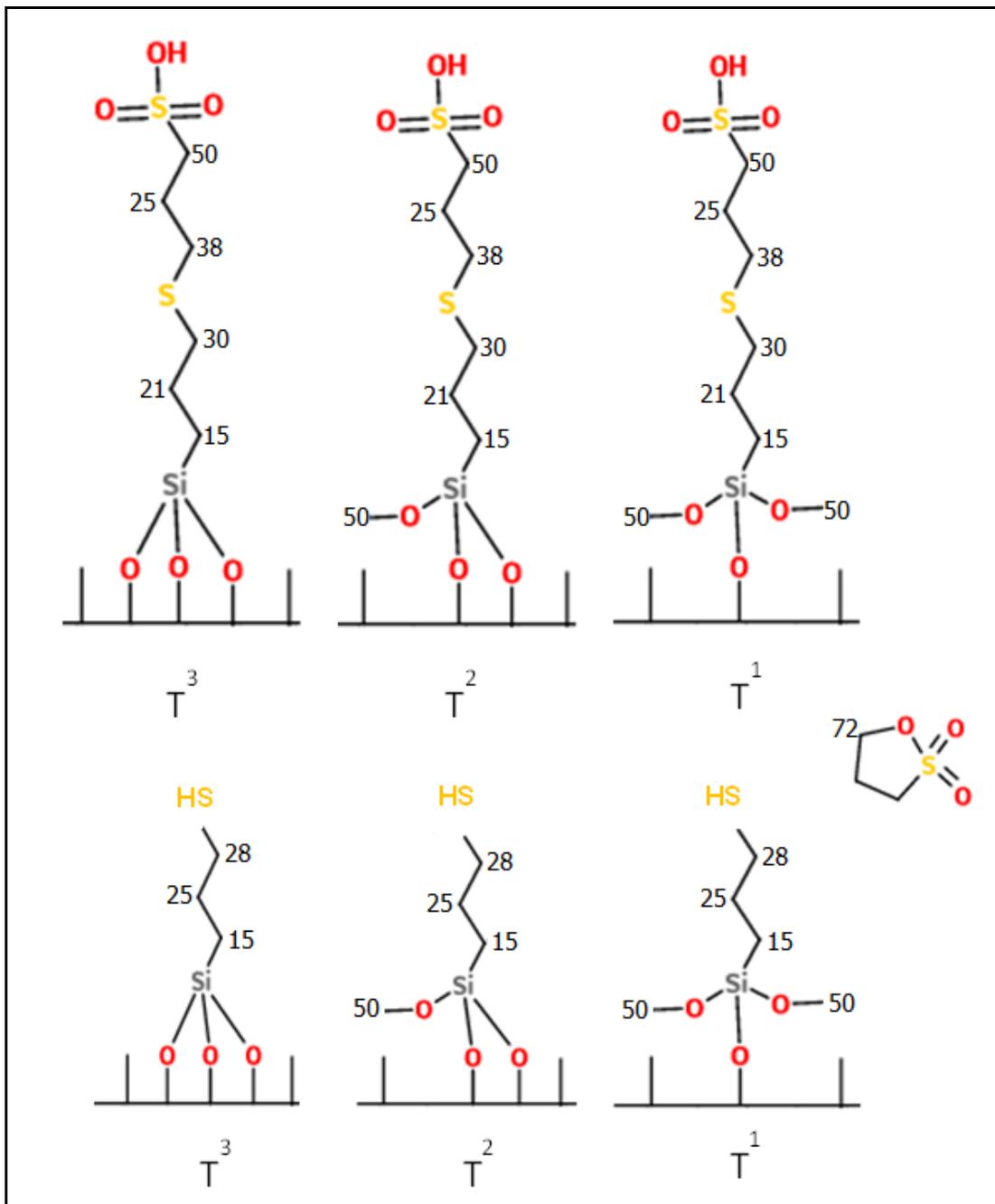


Figura 40. Forma de la estructura de la resonancia del ^{13}C de la ASmTS

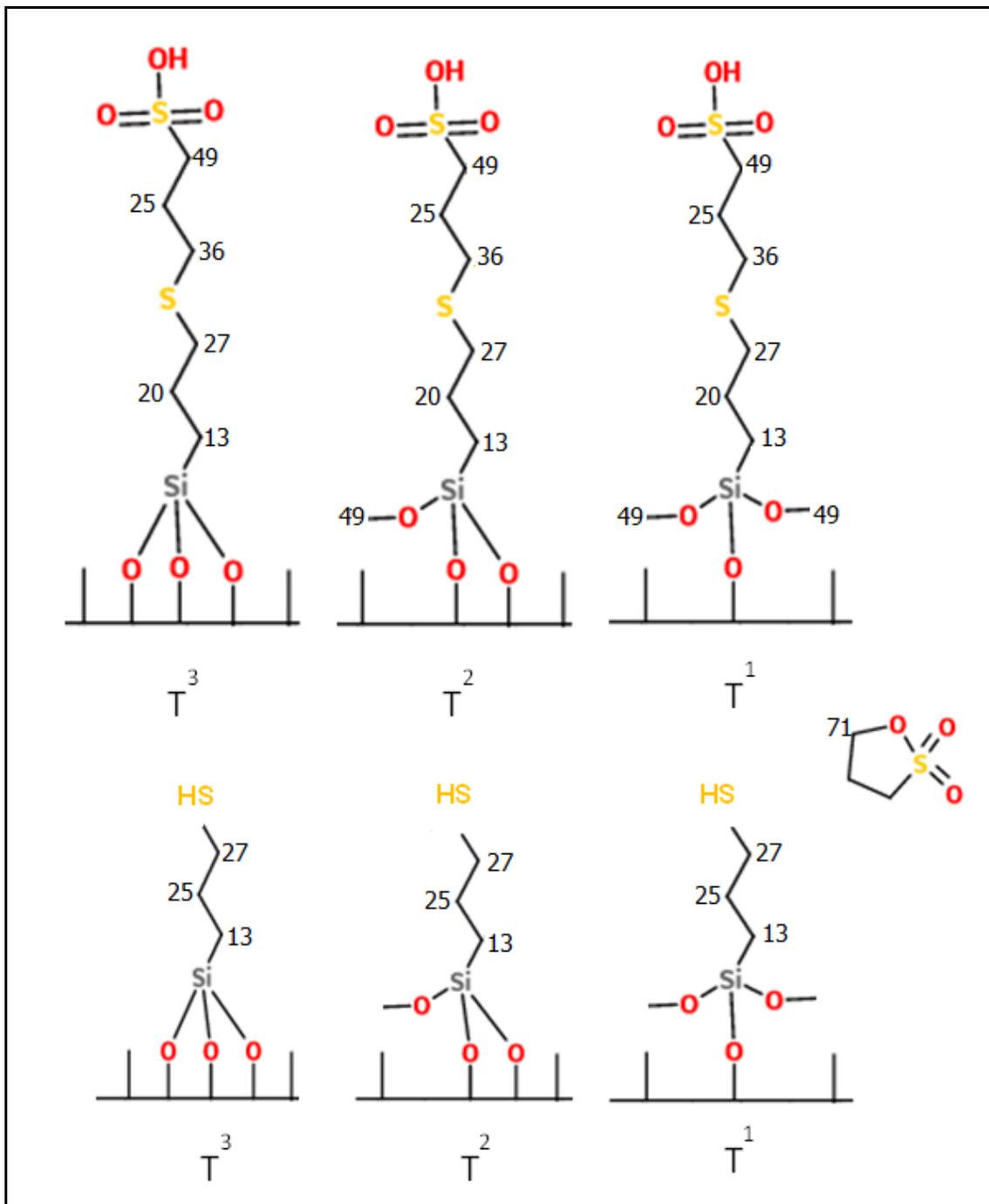


Figura 41. Forma de la estructura de la resonancia del ^{13}C de la BSmTS

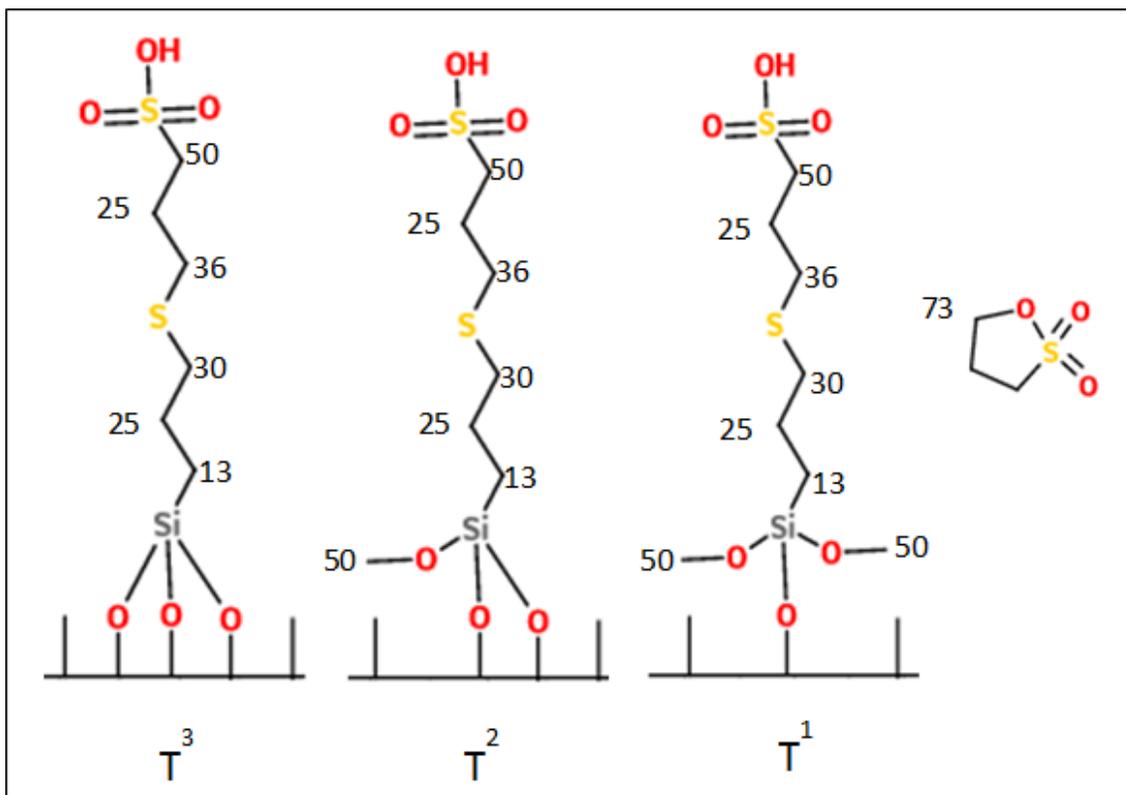


Figura 42. Forma de la estructura de la resonancia del ^{13}C de la ACmTS

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Se estudió el papel de Fe incorporado de dos formas diferentes, a bajas concentraciones *in situ* por el método de sol-gel (AFSG) y/o por impregnación (AFI).

1. La inclusión del óxido de hierro por sol-gel en la red de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, provocó que los planos cristalinos de la alúmina crecieran en diferentes orientaciones, disminuyendo el tamaño del cristalito. Además, influyó en las especies de hidróxido de la alúmina (por sustitución de un sitio Al^{3+} o sitios de inserción intersticial en la matriz) y disminuyó el porcentaje en la relación de O-Al, favoreció el grado de covalencia de los enlaces Fe-O. Las fases de óxidos de hierro identificadas en AFSG fueron hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y magnetita (Fe_3O_4). El óxido de hierro presente tanto en AFSG como en AFI no presentó propiedades magnéticas debido a que tiene un tamaño de cristal pequeño.
2. En el caso de óxido de hierro incorporado por impregnación (AFI), las nanopartículas de este catalizador presentaron una morfología de forma

más o menos esférica y de manera segregada, que fueron identificadas como hematita y magnetita. Este catalizador también presentó una disminución del porcentaje de la relación de O-Al, sin embargo a diferencia del AFSG, presenta una mayor relación de Fe-Al. Algunos cationes Fe se introdujeron en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por difusión de hierro (II) durante el tratamiento de impregnación con acetato de hierro, favoreciendo de esta manera su localización en el bulto. AFI presentó una disminución de la densidad de electrones alrededor del núcleo del hierro, lo que habla de un debilitamiento de los enlaces de Fe-O, de tal modo que facilitó el desplazamiento del oxígeno, punto clave en el desempeño catalítico. El hierro en AFI se encuentra mejor distribuido en el bulto y no en la superficie, como es el caso de AFSG.

3. La presencia de Fe modificó y aumentó la concentración de los sitios tetraédrica AlO_4 y octaédricos AlO_6 en la alúmina; en particular, el catalizador AFI fue el que presentó una mayor concentración de sitios octaédricos.
4. Las nanopartículas de óxido de hierro como la hematita, en el catalizador AFSG como en AFI, están de forma disponible en la γ -alúmina modifican el mecanismo para desarrollar una mejor adsorción de moléculas de oxígeno (O_2) o átomos de O para promover la selectividad hacia CO_2 . Esta disponibilidad es mejor en AFSG ya que se encuentra más en la superficie del catalizador.

5. La incorporación del óxido de hierro durante la síntesis de la gamma alúmina, si favorece la formación de una mayor cantidad de sitios activos disponibles y modifica el desempeño catalítico, que cuando se incorpora sobre la superficie del soporte ya sintetizado.

Por otra parte, se sintetizó catalizadores ácidos de alúmina usando como fuente grupos inorgánicos y orgánicos. Se llevó a cabo la deshidratación de la fructosa en presencia de estos catalizadores modificados.

1. Los catalizadores de alúmina modificados con grupos ácidos orgánicos presentaron mejor desempeño catalítico, que los modificados con ácidos inorgánicos, debido a la concentración de estos últimos no fue suficiente.
2. La funcionalización del grupo tiol se realizó por el método de sol-gel y grafting. Estos dos métodos de funcionalización, fueron efectivos para la incorporación del grupo mercaptopropil en las alúminas. Se logró un mayor grado de funcionalización del grupo tiol mediante el método de grafting.
3. La técnica de FTIR confirmó que el catalizador de alúmina sintetizada presentó una mayor concentración de grupos OH que la alúmina comercial. Esto favoreció un mayor anclaje de grupo tiol y por lo tanto una mayor existencia de estos para su posterior bifuncionalización con el grupo sulfónico, logrando la disponibilidad y estabilidad de ambos grupos funcionales como se observó en NMR. Mientras que la alúmina comercial presentó una baja concentración de grupos OH por lo tanto, una baja

concentración de grupo tiol anclado. Un alto porcentaje del grupo tiol anclado fue funcionalizado con los grupos sulfónicos; como resultado, el NMR confirmó una mayor presencia de grupos sulfónicos que de grupo tiol.

4. El grupo tiol anclado por el método grafting en la alúmina sintetizada presentó mejor estabilidad (319 °C) que la alúmina comercial (306 °C) como se observó en los análisis térmicos. Con los dos métodos el MPTMS presentó una desestabilización sin embargo, el proceso de síntesis directa por sol-gel afectó más las fuerzas de los enlaces del grupo tiol que cuando solo se incorpora en la superficie.
5. La incorporación del grupo tiol por sol-gel, se realizó de dos formas: durante y después del proceso de hidrolisis de la síntesis de las boehmitas. Cuando se realizó durante el proceso de hidrolisis, modificó la reacción de polimerización. Aunque los catalizadores de boehmitas, no fueron los que presentaron mejor desempeño catalítico, es importante destacar que el que mostró un mejor desempeño durante la deshidratación de la fructosa, fue el catalizador de boehmita al que se le incorporó el MPTMS durante el proceso de hidrolisis (estabilidad grupo tiol, 311 °C) y no al que se le incorporó al terminar este proceso (estabilidad del grupo tiol, 300 °C).
6. Las características mencionadas en los puntos anteriores permitieron que el catalizador ASmTS presentará mejor actividad catalítica, con conversiones de fructosa de 72 % y selectividad hacia el HMF de 55 %;

valores que son competitivos con los reportados por investigaciones recientes.

7. La incorporación de grupos ácidos durante la síntesis de la gamma alúmina, no favorece la formación de una mayor cantidad de sitios activos disponibles, a diferencia de cuando se incorpora sobre la superficie del soporte ya sintetizado.
8. Se logró la obtención de catalizadores ácidos de alúmina mediante la incorporación de grupos funcionales: tiol y sulfónico, que son grupos reportados que direccionan la deshidratación de la fructosa hacia la formación preferencial de HMF.

REFERENCIAS

1. Roberto Rinaldi, Ulf Schuchardt. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H_2O_2 . *Journal of Catalysis*. 227, 109–116, 2004.
2. Steve S. Zumdahl, Donald J. Decoste. *Chemical principles*. Séptima edición. Brooks/Cole p 506, 2013.
3. Wefers K., Misra Ch. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa, Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories 1987.
4. Michael F. Ashby, David R. H. Jones. *Materiales para Ingeniería 2. Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño*. Editorial Reverté. p204, 2009.
5. Duwaid F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford. *Química Inorgánica*, volumen 2. Editorial Reverté, S.A. p778, 1998
6. Fogler H. Scott. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Tercera edición. Prentice Hall. p587, 2001.
7. Saad Ismail; Omar Mohamed. *Synthesis of Organic Compounds over Selected Types of Catalysts*; Faculty of Science and Nursing, Jerash Private University, Jordan, p7, 2011.
8. Pedro Ramos Castellanos. *Medio ambiente, calidad ambiental*. Aquilafuente. Ediciones Universidad de Salamanca. p164, 2002.
9. Smith J.M. *Ingeniería de las reacciones químicas*; México D. F; Editorial Continental. p774, 1996.
10. Paloma Ballesteros García, Rosa Ma. Claramunt Vallespí, Dionisia Saenz del Castillo, Enrique Teso Vilar. *Química orgánica avanzada*. Universidad Nacional de educación a distancia Madrid. ISBN electrónico 978-84-362-6799-0. p142, 2013
11. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.inc. 1990
12. Luis M. Carballo Suárez. *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia. ISBN 958-701-207-0.
13. A. P. Wight and M. E. Davis. *Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts*. *Chem. Rev.* 102, 3589-3614, 2002.

14. Hua Zou, Shishan Wu, Jian Shen. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. Chem. Rev. 108, 3893–3957, 2008.
15. List of the 33 Urban Air Toxics. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ttn/atw/urban/list33.html>
16. Secretaria de medio ambiente y recursos naturales. Acuerdo por el que se determina el listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RETC). <http://www.semarnat.gob.mx/>
17. Gilbert M. Master, Wendell P. Ela. Introducción a la ingeniería medioambiental. Tercera edición, Pearson Educación S.A. Madrid. ISBN978-84-8322-444-1, 2008.
18. Yang Soo Won. Thermal decomposition of trichloroethylene under a reducing atmosphere of hydrogen. Korean J. Chem Eng, 26 (1), 36-41, 2009.
19. O. Demoulin, G. Rupprechter, Seunier, B. Le Clef, M. Navez, P. Ruiz. Investigation of Parameters Influencing the Activation of a Pd/ γ -Alumina Catalyst during Methane Combustion. J. Phys. Chem. B, 109, 20454-20462, 2005.
20. Magali Ferrandon, Magnus Beg, and Emilia Bjornbom. Thermal stability of metal-supported catalysts for reduction of cold-start emissions in a wood-fired domestic boiler. Catalysis today. 53 (4), 647-659, 1999.
21. Guido Saracco and Vito Specchia. Catalytic filters for the abatement of volatile organic compounds. Chemical Engineering science. 55 (5), 897-908, 2000.
22. Kim Ki-Joong, Kim Young-Hwa, Ahn y Ho-Geun, Catalytic Performance of nanosized Pt-Au alloy catalyst in oxidation of methanol and toluene, Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 7(11), 3795-3799, 2007.
23. Padilla J. M., Del Angel G y Navarrete J., Improved Pd/ γ Al₂O₃-Ce catalyst for benzene combustion, Catalysis Today. 133-135, 541-547, 2008.
24. Beatriz Miranda, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, Aurelio Vega, Fernando V. Díez. Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: Kinetic studies and correlation with adsorption properties. Chemosphere 66, 1706-1715, 2007.
25. Ting Ke Tseng, Ling Wang, Chiun Teh Ho, Hsin Chu. The destruction of dichloroethane over a gamma-alumina supported manganese oxide catalyst. Journal of Hazardous Materials 178, 1035–1040, 2010.
26. János Halász, Mária Hodos, István Hannus, Gyula Tasi, Imre Kiricsi. Catalytic detoxification of C₂-chlorohydrocarbons over iron-containing

- oxide and zeolite catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265, 171–177, 2005.
27. Lucio-Ortiz C.J.; Rivera-De la Rosa J.; Hernández A.; De los Reyes J.A.; Del Ángel P.; Muñoz S.; De León L. M.; Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al_2O_3 by sol–gel method and its use in trichloroethylene combustion. *J Sol-Gel Sci Technol.* 58, 374-384, 2011.
 28. Hailin Wang, Hua Tian, Zhengping Hao. Study of DDT and its derivatives DDD, DDE adsorption and degradation over Fe-SBA-15 at low temperature. *Journal of Environmental Sciences* 24 (3) 536–540, 2012.
 29. Robert-Jan van Putten, Jan C. Van der Waal, Ed de Jong, Carolus B. Rasrendra, Hero J. Heeres and Johannes G. de Vries, *Chem. Rev.* 113, 1499–1597, 2013.
 30. J. Will Medlin. Chemical and Biochemical catalysis for next generation biofuels. Chapter 3. *Surface Science Studies Relevant for Metal-catalyzed Biorefining Reactions. Chemical and Biochemical Catalysis for Next Generation Biofuels*, 33-63. DOI:10.1039/9781849732857-00033, 2011.
 31. David A. Rothamer, Jamie H. Jennings. Study of the knocking propensity of 2,5-dimethylfuran gasoline and ethanol–gasoline blends. *Fuel* 98, 203–212, 2012.
 32. Chongming Wang, Hongming Xu, Ritchie Daniel, Akbar Ghafourian, Jose Martin Herreros, Shijin Shuai, Xiao Ma. Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. *Fuel* 103, 200–211, 2013.
 33. Carlos de Castroa, Óscar Carpintero, Fernando Frechoso, Margarita Mediavilla, Luis J. de Miguel. A top-down approach to assess physical and ecological limits of biofuels. *Energy* 64, 506-512, 2014.
 34. Kuster, B. F. M. Manufacture of 5-hydroxymethylfurfural. *Starch/Staerke*, 42, 314–321, 1990.
 35. Eduardo Primo Yúfera. *Química orgánica básica y aplicada. Dela molécula a la industria. Tomo II. Editorial Reverté.* p879, 2007.
 36. Werner Müller-Esterl. *Bioquímica. Fundamentos para medicina y ciencia de la vida. Editorial Reverté.* p19, 2008.
 37. Xinli Tong, Yang Ma, Yongdan Li. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General.* 385, 1–13, 2010.
 38. Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr. Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *Catalysis Communications* 9, 2244–2249, 2008.

39. Vinit Choudhary, Samir H. Mushrif, Christopher Ho, Andrzej Anderko, Vladimiro Nikolakis, Nebojsa S. Marinkovic, Anatoly I. Frenkel, Stanley I. Sandler, and Dionisios G. Vlachos. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 3997–4006, 2013.
40. V.V. Ordonsky, J. van der Schaaf, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis. The effect of solvent addition on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system over zeolites. *Journal of Catalysis* 287, 68–75, 2012.
41. Yuriy Román-Leshkov, James A. Dumesic. Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. *Top Catal* 52, 297–303, 2009.
42. Zhao Hu, Bing Liu, Zehui Zhang, Lianqing Chen. Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by acidic ionic liquids in dimethyl sulfoxide. *Industrial Crops and Products* 50, 264–269, 2013
43. Hongjing Wu, Giuseppe Pantaleo, Valeria La Parola, Anna M. Venezia, Xavier Collard, Carmela Aprile, Leonarda F. Liotta. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M = Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects. *Applied Catalysis B: Environmental* 156–157, 350–361, 2014.
44. J.C. Mogica-Betancourt, A. López-Benítez, J.R. Montiel-López, L. Massin, M. Aouine, M. Vrinat, G. Berhault, A. Guevara-Lara. Interaction effects of nickel polyoxotungstate with the Al₂O₃-MgO support for application in dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis* 313, 9–23, 2014.
45. Rivera J. R., Hernández A., Rojas F., Ledezma J. Sol-gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia, Catalytic combustion activity of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 315, 147–155, 2008.
46. L. Xiang, S. Royer, H. Zhang, J.M Tatibouet, J. Barrault, S. Valange. Properties of iron based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes. *Journal of hazardous materials* 171, 1175-1184, 2009.
47. Zeynep Özçelik, Gülin S. Pozan Soylu, Ismail Boz. Catalytic combustion of toluene over Mn, Fe and Co-exchanged clinoptilolite support. *Chemical Engineering Journal* 155, 94–100, 2009.
48. Mishra T., Mohapatra P., Parida K.M. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction. *Applied catalysis B: Environmental* 79, 279-285, 2008.
49. Brent H. Shanks. Conversion of biorenewable feedstocks: New challenges in heterogeneous catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 10212–10217, 2010.

50. Leo E. Manzer. Recent Developments in the Conversion of Biomass to Renewable Fuels and Chemicals. *Top Catal.* 53, 1193–1196, 2010.
51. Arvind H. Jadhav, Hern Kim, In Taek Hwang. Efficient selective dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using dicationic room temperature ionic liquids as a catalyst. *Catalysis Communications* 21, 96–103, 2012.
52. Jincui Shi, Yan Yang, Ningning Wang, Zhanxin Song, Haiyan Gao, Yongmei Xia, Wei Li, Haijun Wang. Catalytic conversion of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural using simple ionic liquid/DMF binary reaction media. *Catalysis Communications* 42, 89–92, 2013.
53. Nishita Lucas, Ganesh Kokate, Atul Nagpure, Satyanarayana Chilukuri. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural over ordered AISBA-15 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 181, 38–46, 2013.
54. Yu Yanga, Changwei Hua, Mahdi M. Abu-Omar. The effect of hydrochloric acid on the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural in $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O/THF}$ biphasic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 376, 98–102, 2013.
55. Nan Jiang, Renliang Huang, Wei Qi, Rongxin Su, Zhimin He. Effect of formic acid on conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in aqueous/butanol media. *Bioenerg. Res.* DOI 10.1007/s12155-011-9141-7, 2011.
56. Yuan Li, Hui Liu, Changhua Song, Xiaomin Gu, Huaming Li, Wenshuai Zhu, Sheng Yin, Changri Han. The dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural efficiently catalyzed by acidic ion-exchange resin in ionic liquid. *Bioresource Technology* 133, 347–353, 2013.
57. Fenfen Wang, Hai-Zhen Wu, Chun-Ling Liu, Rong-Zhen Yang, Wen-Sheng Dong. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb_2O_5 catalyst in organic solvent. *Carbohydrate Research* 368, 78–83, 2013.
58. Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications* 10, 1771–1775, 2009.
59. R. Kourieh, V. Rakic, S. Bennici, A. Auroux. Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts. *Catalysis Communications* 30, 5–13, 2013.
60. Mark H. Tucker, Anthony J. Crisci, Bethany N. Wigington, Neelay Phadke, Ricardo Alamillo, Jinping Zhang, Susannah L. Scott, James A. Dumesic. Acid Functionalized SBA-15-Type Periodic Mesoporous Organosilicas and Their Use in the Continuous Production of 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Catal.* 2, 1865–1876, 2012.

61. Donghua Zuo, James Lane, Dan Culy, Michael Schultz, Allison Pullar, Michael Waxman. Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental* 129, 342–350, 2013.
62. Anthony J. Crisci, Mark H. Tucker, James A. Dumesic, Susannah L. Scott. Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. *Top Catal.* 53, 1185–1192, 2010.
63. David H. K. Jackson, Dong Wang, Jean Marcel R. Gallo, Anthony J. Crisci, Susannah L. Scott, James A. Dumesic, and T. F. Kuech. Amine Catalyzed Atomic Layer Deposition of (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane for the Production of Heterogeneous Sulfonic Acid Catalysts. *Chem. Mater.* 25, 3844–3851, 2013.
64. Anthony J. Crisci, Mark H. Tucker, Ming-Yung Lee, Se Gyu Jang, James A. Dumesic, Susannah L. Scott. Acid-functionalized SBA-15-type silica catalysts for carbohydrate dehydration. *ACS Catal.* 1, 719–728, 2011.
65. Jaime S. Valente, Sofía Falcón, Enrique Lima, Marco A. Vera, Pedro Bosch, Esteban López Salinas. Phosphating alumina: A way to tailor its surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials.* 94, 277–282, 2006.
66. Jaime Sanchez Valente, Esteban López Salinas, Xim Bokhimi, Jorge Flores, Ana M. Maubert, and Enrique Lima. Sulfated nanocapsular aluminas: Controlling their Brønsted and Lewis acidity. *J. Phys. Chem. C* 113, 16476-16484, 2009.
67. V. Smuleac, D.A. Butterfield, S.K. Sikdar, R.S. Varma, D. Bhattacharyya. Polythiol-functionalized alumina membranes for mercury capture. *Journal of Membrane Science* 251, 169–178, 2005.
68. Mark H. Tucker, Ricardo Alamillo, Anthony J. Crisci, Gretchen M. Gonzalez, Susannah L. Scott, James A. Dumesic. Sustainable solvent systems for use in tandem carbohydrate dehydration hydrogenation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1, 554–560, 2013.
69. Jitian Liu, Yu Tang, Kaigui Wua, Caifeng Bi, Qiu Cui. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol. *Carbohydrate Research* 350, 20–24, 2012.
70. Elba Rojas-Escudero, Ana Luisa Alarcón-Jiménez, Patricia Elizalde-Galván, Francisco Rojo-Callejas. Optimization of carbohydrate silylation for gas chromatography. *Journal of Chromatography A.* 1027, 117–120, 2004.
71. Carolina Solis Maldonado, Tesis Maestria, Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE). UANL, Agosto 2011.
72. Sampanthar J. T.; Zeng H. C.; Synthesis of $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposites via Decomposition of

$\text{Co}^{\text{II}}_{0.73}\text{Co}^{\text{III}}_{0.27}(\text{OH})_{2.00}(\text{NO}_3)_{0.23}(\text{CO}_3)_{0.02}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in a Sol-Gel-Derived gamma- Al_2O_3 Matrix. Chem. Mater. 13, 4722-4730, 2001.

73. Maryam Khosravi Mardkhe, Kamyar Keyvanloo, Calvin H. Bartholomew, William C. Hecker, Todd M. Alam, Brian F. Woodfield. Acid site properties of thermally stable, silica-doped alumina as a function of silica/alumina ratio and calcination temperature. Applied Catalysis A: General 482, 16–23, 2014.
74. Ma C.; Chang Y.; Ye W.; Shang W.; Wang C. Supercritical preparation of hexagonal γ -alumina nanosheets and its electrocatalytic properties. Journal of Colloid and Interface Science. 317, 148–154, 2008.
75. Tae-Kyung H.; Jong-Chang W.; Chang-II K. Dry etching characteristics of HfAlO_3 thin films in BCl_3/Ar plasma using inductively coupled plasma system. Vacuum. 85, 932-937, 2011.
76. G. Bhargava, I. Gouzman, C. M. Chun, T. A. Ramanarayanan and S. L. Bernasek, Appl. Surf. Sci, 253, 4322–4329, 2007.
77. G. P. Ricci, Z. N. Rocha, S. Nakagaki, K. A. D. F. Castro, A. E. Miller-Crotti, P. S. Calefi, E. J. Nassar and K. J. Ciuffi, Appl. Catal. A, 389, 147-154, 2010.
78. Yanyan Z.; Xiaodong W.; Ai Qin W.; Guotao W.; Junhu W.; Tao Z. Identification of the chemical state of Fe in barium hexaaluminate using Rietveld refinement and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. J. Catal. 283, 149–160, 2011.
79. Kiyoshi N.; Ryosuke K.; Isao S.; Jun O.; Yasuhiro Y. Dilute magnetic properties of Fe doped Al_2O_3 powders prepared by sol-gel method. Hyperfine Interact. 208, 65–69, 2012.
80. Ramselaar W. L. T. M.; Crajé M. W. J.; Hadders R.H.; Gerkema E. Sulfidation of alumina-supported iron and iron-molybdenum oxide catalysts. Applied Catal. 65, 69-84, 1990.
81. Pailhé N.; Wattiaux A.; Gaudon M.; Demourgues A. Correlation between structural features and vis-NIR spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite and $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel oxides ($A=\text{Mg}, \text{Zn}$). J. Solid State Chem. 181, 1040–1047, 2008.
82. Schmal M.; Scheunemann R.; Ribeiro N. F. P.; Bengoa J. F.; Marchetti, S. G. Synthesis and characterization of Pt/Fe-Zr catalysts for the CO selective oxidation. Appl. Catal., A. 392, 1–10, 2011.
83. Kubuki S.; Nishida T. Effect of Fe_2O_3 content on the local structure and crystallization mechanism of calcium gallate glasses. J. Radioanal. Nucl. Chem. 246, 43-49, 2000.
84. Tsoncheva T., Paneva D., Mitov I.; Huwe H.; Fröba M.; Dimitrov M.; Minchev C. Iron modified mesoporous carbon and silica as catalysts for methanol decomposition. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 83, 299-305, 2004.

85. José Antonio Toledo Antonio, Tesis Doctorado. Sustitución de Fe^{+3} por Al^{+3} en la ferrita de zinc. UAM, 1998.
86. Shafi K. V. P. M.; Ulman A.; Dyal A.; Yan X.; Yang N.; Estournes C.; Fournes L.; Wattiaux A.; White H.; Rafailovich M. Magnetic enhancement of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by sonochemical coating. *Chem. Mater.* 14, 1778-1787, 2002.
87. Darezereshki E. One-step synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Mater. Lett.* 65, 642–645, 2011.
88. R. Molina and G. Poncelet. α -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared with Nickel Acetylacetonate. 2. A Study of the Thermolysis of the Metal Precursor. *J. Phys. Chem. B* 103, 11290-11296, 1999.
89. Seung-Moon Kim, Yun-Jo Lee, Jong Wook Bae, H.S. Potdar, Ki-Won Jun. Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General* 348, 113-120, 2008.
90. Ignacio Contreras-Andrade, Armando Vázquez-Zavala, and Tomás Viveros. Influence of the Synthesis Method on the Catalytic Behavior of Pt and PtSn/ Al_2O_3 Reforming Catalyst. *Energy & Fuels.* 23, 3835–3841, 2009.
91. J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez. Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol Gel Alumina Catalyst. *J. Phys. Chem. B* 103, 299-303, 1999.
92. Bin Yu, Xin Wang, Weiyi Xing, Hongyu Yang, Xiaofeng Wang, Lei Song, Yuan Hu, Siuming Lo. Enhanced thermal and mechanical properties of functionalized graphene/thiol-ene systems by photopolymerization technology. *Chemical Engineering Journal.* 228, 318–326, 2013.
93. Hsien-Ming Kao, Tzu-Yi Shen, Jyun-Da Wu, Lung-Ping Lee. Control of ordered structure and morphology of cubic mesoporous silica SBA-1 via direct synthesis of thiol-functionalization. *Microporous and Mesoporous Materials.* 110, 461–471, 2008.
94. Lilian R. Avila, Emerson H. de Faria, Katia J. Ciuffi, Eduardo J. Nassar, Paulo S. Calefi, Miguel A. Vicente, Raquel Trujillano. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *Journal of Colloid and Interface Science.* 341, 186–193, 2010.
95. S. Hamoudi, S. Kaliaguine. Sulfonic acid-functionalized periodic mesoporous organosilica. *Microporous and Mesoporous Materials.* 59, 195–204, 2003.
96. Fausto Rubio Alonso, Tesis Doctoral, Estudio químico-físico de la preparación por el método sol-gel de materiales del sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, Instituto de cerámica y vidrio, C.S.I.C. Madrid, España, 1994.

97. Nicolas Vollea, Françoise Giulieri, Alain Burr, Sophie Pagnotta, Anne Marie Chaze. Controlled interactions between silanol groups at the surface of sepiolite and an acrylate matrix: Consequences on the thermal and mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics*. 134, 417–424, 2012.
98. D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.* 12, 2448-2459, 2000.
99. Maciej Trejda, Katarzyna Stawicka, Anna Dubinska, Maria Ziolk. Development of niobium containing acidic catalysts for glycerol esterification. *Catalysis Today*. 187, 129– 134, 2012.
100. Dongjiang Yang, Blain Paul, Wujun Xu, Yong Yuan, Erming Liu, Xuebin Ke, Robert M. Wellard, Cheng Guo, Yao Xu, Yuhang Sun, Huaiyong Zhu. Alumina nanofibers grafted with functional groups: A new design in efficient sorbents for removal of toxic contaminants from water. *Water research*. 44, 741–750, 2010.
101. Nan Yao, Guoxing Xiong, Yuhong Zhang, Mingyuan He, Weishen Yang. Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol–gel method. *Catalysis Today*. 68, 97–109, 2001.
102. Qian Liu, Aiqin Wang, Xuehai Wang, Peng Gao, Xiaodong Wang, Tao Zhang. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol. *Microporous and Mesoporous Materials* 111, 323–333, 2008.
103. Mirla Rodríguez, Ángela B. Sifontesa, Franklin J. Méndez, Yraida Díaz, Edgar Cañizales, Joaquín L. Brito. Template synthesis and characterization of mesoporous γ - Al_2O_3 hollow nanorods using *Stevia rebaudiana* leaf aqueous extract. *Ceramics International*. 39, 4499–4506, 2013.
104. Aloisio Magela de Aguilar Cruz, Jean Guillaume Eon. Boehmite-supported vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 167, 203-213, 1998.
105. Maria Iaponeide Fernandez Macedo. Kinetic of the $\gamma \rightarrow \alpha$ alumina phase transformation by quantitative X ray diffraction. *J. Mater. Sci.* 42:2830-2836, 2007.
106. Maria I.F. Macedo. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate. *Journal of sol gel. Science and technology* 30, 135-140, 2004.
107. Norihiro Suzuki. One-step synthesis of hierarchical porous γ -alumina with high surface area. *J. Sol-gel Sci. Technol.* 53, 428-433, 2010.

108. Song Xiao Lan. Synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles by chemical precipitation method. *J. Cent South Univ. Technol.* 12, (5) ID: 1005-9784 (2005) 05-0536-06.
109. Yuan Zhang. Macroporous alumina monoliths prepared by filling polymer foams with alumina hydrosols. *J. Mater Sci.* 44, 931-938, 2009.
110. Yanxia Hao. Preparation of ZrO₂- Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their characterization. *Materials Science and Engineering A* 367, 243-247, 2004.
111. Wei Lin Li, Shuan Bao Tian, and Feng Zhu. Sulfonic Acid Functionalized Nano- γ -Al₂O₃: A New, Efficient, and Reusable Catalyst for Synthesis of 3-Substituted-2H-1,4-Benzothiazines. *ScientificWorldJournal*. 2013:838374. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/838374>, 2013
112. Fengli Yang, Qishun Liu, Xuefang Bai, Yuguang Du. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology* 102, 3424–3429, 2011.
113. Yanhua Wang, Xinli Tong, Yongtao Yan, Song Xue, Yangyang Zhang. Efficient and selective conversion of hexose to 5-hydroxymethylfurfural with tin–zirconium-containing heterogeneous catalysts. *Catalysis Communications* 50, 38–43, 2014.
114. Thomas S. Hansen, Jerrik Mielby and Anders Riisager. Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chem.* 13, 109–114, 2011.
115. Saikat Dutta, Sudipta De, Astam K. Patra, Manickam Sasidharan, Asim Bhaumik, Basudeb Saha. Microwave assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* 409– 410,133– 139, 2011.
116. Tianfu Wang, Michael W. Nolte, Brent H. Shanks. Catalytic dehydration of C₆ carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chem.*16, 548-572, 2014.
117. Yin-Ying Lee, Kevin C.-W. Wu. Conversion and kinetics study of fructose-to-5-hydroxymethylfurfural (HMF) using sulfonic and ionic liquid groups bi-functionalized mesoporous silica nanoparticles as recyclable solid catalysts in DMSO system. *Chem. Phys.* 14, 13914–13917, 2012.
118. Xingcui Guo, Quan Cao, Yijun Jiang, Jing Guan, Xiaoyan Wang, Xindong Mu. Selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous SBA-15-SO₃H in ionic liquid BmimCl. *Carbohydrate Research* 351, 35–41, 2012.
119. Yomaira J. Pagán-Torres, Tianfu Wang, Jean Marcel R. Gallo, Brent H. Shanks, James A. Dumesic. Production of 5-

Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. *ACS Catal.* 2, 930–934, 2012.

120. William N.P. van der Graaff, Karen Garrido Olvera, Evgeny A. Pidko, Emiel J.M. Hensen. Stability and catalytic properties of porous acidic (organo)silicamaterials for conversion of carbohydrates. *J. Mol. Catal. A: Chem.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.013>. 2013.
121. Pornlada Daorattanachai, Pongtanawat Khemthong, Nawin Viriyapempikul, Navadol Laosiripojana, Kajornsak Faungnawakij. Conversion of fructose, glucose, and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural by alkaline earth phosphate catalysts in hot compressed water. *Carbohydrate Research* 363, 58–61, 2012.
122. Ken Tsutsumi, Natsuki Kurata, Eri Takata, Kayo Furuichi, Masaru Nagano, Kenji Tabata. Silicon semiconductor-assisted Brønsted acid-catalyzed dehydration: Highly selective synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 1009–1014, 2014.
123. Liqiang Wu, Zhikui Yin. Sulfonic acid functionalized nano γ -Al₂O₃ catalyzed per O-acetylated of carbohydrates. *Carbohydrate Research* 365, 14–19, 2013.
124. Carolina Solis Maldonado, Javier Rivera De la Rosa, Carlos J. Lucio-Ortiz, Aracely Hernández-Ramírez, Felipe F. Castillón Barraza, Jaime S. Valente. Low Concentration Fe-Doped Alumina Catalysts Using Sol-Gel and Impregnation Methods: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance during the Combustion of Trichloroethylene. *Materials*. 7, 2062-2086, 2014.
125. Martín H. Marchena, MaraGranada, AndreaV.Bordoni, María Joselevich, HoracioTroiani, Federico J.Williams, AlejandroWolosiuk. Organized thiofunctionalgroupsinmesoporouscoreshellcolloids. *Journal of Solid State Chemistry* 187, 97–102, 2012.
126. Roozbeh Javad Kalbasi, Ahmad Reza Massah, Behnam Daneshvarnejad. Preparation and characterization of bentonite/PS-SO₃H nanocomposites as an efficient acid catalyst for the Biginelli reaction. *Applied Clay Science* 55, 1-9, 2012.
127. Dang Viet Quang, Jae Eun Lee, Jong-Kil Kim, You Na Kim, Godlisten N. Shao, Hee Taik Kim. A gentle method to graft thiol-functional groups onto silica gel for adsorption of silver ions and immobilization of silver nanoparticles. *Powder Technology* 235, 221–227, 2013.
128. Ahmed I. Osman, Jehad K. Abu-Dahrieh, David W. Rooney, Samih A. Halawy, Mohamed A. Mohamed, Adel Abdelkader. Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental* 127, 307– 315, 2012.

129. Guangci Li, Yunqi Liu, Zhe Tang, Chenguang Liu. Effects of rehydration of alumina on its structural properties, surface acidity, and HDN activity of quinolone. *Applied Catalysis A: General* 437– 438, 79– 89, 2012.
130. C. García Sancho, I. Agirrezabal Telleria, M.B. Güemez, P. Maireles Torres. Dehydration of D-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, APCATB 13115, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.013>. 2014.
131. Tomoyuki Kitano, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka. Acid property of Nb₂O₅/Al₂O₃ prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: Effect of pH on the structure and acid property. *Catal. Today*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013>, 2013.
132. Shouying Huang, Yue Wang, Zengzhu Wang, Bing Yan, Shengping Wang, Jinlong Gong, Xinbin Ma. Cu-doped zeolites for catalytic oxidative carbonylation: The role of Brønsted acids. *Applied Catalysis A: General* 417– 418, 236– 242, 2012.
133. I.S. Pieta, M. Ishaq, R.P.K. Wells, J.A. Anderson, Quantitative determination of acid sites on silica–alumina, *Applied Catalysis A: General* 390, 127–134, 2010.
134. Sang H. Hyun, Sang Y. Jo, Beom S. Kang. Surface modification of γ -alumina membranes by silane coupling for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science* 120, 197-206, 1996.
135. Aee-Young Park, Haejin Kwon, Ae Ja Woo, Sung-Jin Kim. Layer double hydroxide surface modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane by covalent bonding. *Adv. Mater.* 17, 1, 106-109, 2005.
136. Qihua Yang, Mahendra P. Kapoor, Shinji Inag. Sulfuric Acid-Functionalized Mesoporous Benzene-Silica with a Molecular-Scale Periodicity in the Walls. *J. AM. Chem. Soc.* 124, 9694-9695, 2002.
137. Po-Jui Chiu, Shanmugam Vetrivel, Anthony S. T. Chiang, Hsien-Ming Kao. Synthesis and characterization of cubic periodic mesoporous organosilicas with a high loading of disulfide groups. *NewJ. Chem.* 35, 489–494, 2011.
138. Hsien-Ming Kao, Po-Jui Chiu, Guang-Liang Jheng, Chia-Chun Kao, Chung-Ta Tsai, Shueh-Lin Yau, Hui-Hsu Gavin Tsai, Yi-Kang Chou. Oxidative transformation of thiol groups to disulfide bonds in mesoporous silicas: a diagnostic reaction for probing distribution of organic functional groups. *New J. Chem.* 33, 2199–2203, 2009.
139. David Britt, Chain Lee, Fernando J. Uribe-Romo, Hiroyasu Furukawa, Omar M. Yaghi. Ring-Opening Reactions within Porous Metal-Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* 49, 6387–6389, 2010.
140. Yuriy L. Zub. Synthesis of Functionalized Mesoporous Silicas, Structure of Their Surface Layer and Sorption Properties. A.P. Shpak,

P.P. Gorbyk (eds.), *Nanomaterials and Supramolecular Structures*, DOI 10.1007/978-90-481-2309-4_14, C Springer Science+Business Media B.V. 2009.

141. Eric L. Margelefsky, Ryan K. Zeidan, Véronique Dufaud, Mark E. Davis. Organized Surface Functional Groups: Cooperative Catalysis via Thiol/Sulfonic Acid Pairing. *J. AM. Chem. Soc.* 129, 13691-13697, 2007.
142. Hui-Hsu Gavin Tsai, Po-Jui Chiu, Guang-Liang Jheng, Chun-Chiang Ting, Yu-Chi Pan, Hsien-Ming Kao. Synthesis and solid-state NMR characterization of cubic mesoporous silica SBA-1 functionalized with sulfonic acid groups. *Journal of Colloid and Interface Science* 359 (2011) 86–94