



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

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



*Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Sn-SBA-15
para la generación de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa*

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

I.Q. Arturo Alejandro Rojas Punzo

DIRECTOR:

Dr. Horacio González Rodríguez

CO-ASESORA:

Dra. Ana Alejandra Vargas Tah

FEBRERO DE 2020

MORELIA, MICHOACÁN DE OCAMPO, MÉXICO

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	iv
RESUMEN	v
ABSTRACT	vii
NOMENCLATURA	ix
AGRADECIMIENTOS	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. <i>Generalidades</i>	1
1.2. <i>Justificación</i>	3
1.3. <i>Planteamiento del problema</i>	3
1.4. <i>Hipótesis</i>	3
1.5. <i>Objetivo General</i>	4
1.6. <i>Objetivos Particulares</i>	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. <i>Antecedentes</i>	5
<i>Hidrolisis de Oligo- y Polisacáridos.</i>	6
<i>Catálisis Bifuncional de ácidos de Brønsted y Lewis para producir HMF</i>	6
<i>Cinética y termodinámica de las reacciones involucradas en la obtención de HMF</i>	7
2.2. <i>5-Hidroximetilfurfural</i>	8
2.3. <i>Tipos de sitios ácidos</i>	9
2.4. <i>Catalizadores Heterogéneos</i>	9
<i>Materiales tipo SBA-15</i>	9
<i>Sn-SBA-15 en la isomerización de glucosa</i>	10
<i>Incorporación de grupos orgánicos al material SBA-15</i>	12
3. METODOLOGÍA	13
3.1. <i>Síntesis de catalizadores Sn-SBA-15</i>	13
3.2. <i>Experimentos catalíticos</i>	14
3.3. <i>Caracterización de los catalizadores</i>	14

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1. <i>Fisisorción de N₂</i>	17
4.2. <i>Difracción de Rayos X de ángulo bajo</i>	19
4.3. <i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	20
4.4. <i>Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa</i>	22
4.5. <i>Adsorción de piridina analizada por FT-IR</i>	23
4.6. <i>Resultados de pruebas de actividad</i>	25
<i>Identificación de los productos de reacción mediante UV-Vis</i>	25
<i>Resultados de cromatografía de líquidos de alta eficiencia</i>	26
<i>Efecto de la concentración de HCl en el gel de síntesis</i>	29
<i>Efecto del precursor de Sn</i>	29
<i>Efecto de la incorporación de grupos sulfónicos</i>	30
<i>Resultados de prueba de actividad a diferentes intervalos de tiempo</i>	33
<i>Discusión General de Resultados</i>	35
5. CONCLUSIONES	37
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
APÉNDICES	41
<i>APÉNDICE A</i>	41
<i>APÉNDICE B</i>	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Conversión de glucosa a HMF mediante la combinación de isomerización/deshidratación.....	2
Figura 2. Rutas esquemáticas para la producción de compuestos biofuránicos a partir de lignocelulosa. ...	5
Figura 3. Ruta de reacción para producir HMF a partir de glucosa utilizando AlCl_3 & H_3PO_4	7
Figura 4. Esquema de reacción general para la producción de HMF y subsecuentes productos.....	7
Figura 5. Esquema general de síntesis de la SBA-15.....	10
Figura 6. Representaciones esquemáticas de los sitios cerrados (Superior) y abiertos (Inferior) en zeolita Sn-Beta. Izquierda: deshidratada (tetraédrica), Derecha: hidratada (octaédrica).....	11
Figura 7. Representación de la incorporación del Sn y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ en la SBA-15.....	12
Figura 8. Isotermas de fisisorción de nitrógeno de los catalizadores sintetizados.....	18
Figura 9. Distribución de diámetro de poro de los catalizadores sintetizados.....	18
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo y zona ampliada de las reflexiones de los planos (1 1 0) & (2 0 0) de los catalizadores sintetizados.....	20
Figura 11. Micrografías de los catalizadores A) 0.07-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1, B) 1.1-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1, C) 0.07-Sn-SBA-15-SO ₃ H-2, D) 0.07-Sn-SBA-15-1, E) 0.07-Sn-SBA-15-2 y F) 1.1-Sn-SBA-15-1.	21
Figura 12. Espectro de análisis EDS del catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1.....	22
Figura 13. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores sintetizados.....	23
Figura 14. Espectros de FT-IR Py de los catalizadores sintetizados.....	24
Figura 15. Resultados de análisis por espectrometría UV-VIS para los productos de reacción con los catalizadores sintetizados.....	26
Figura 16. Conversión de glucosa en las pruebas de actividad.....	27
Figura 17. Esquema de reacción para la generación de HMF a partir de glucosa.....	29
Figura 18. Rendimiento de HMF con los diferentes catalizadores sintetizados.....	30
Figura 19. Relación de concentración de sitios ácidos de Lewis con la conversión de glucosa.....	31
Figura 20. Relación de concentración de sitios ácidos de Brønsted con el rendimiento de HMF.....	32
Figura 21. Concentración de HMF, glucosa y fructosa en pruebas de actividad con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1 a t = 0, 10, 30, 45, 60 y 120 min.	33
Figura 22. Rendimiento de HMF vs conversión de glucosa en pruebas de actividad con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1 a t = 0, 10, 30, 45, 60 y 120 min.	34
Figura 23. Cromatograma del análisis HPLC de producto de prueba catalítica utilizando SBA-15 como catalizador con condiciones T =170° C y t = 60 min.	35

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Información general sobre el 5-hidroximetilfurfural.	8
Tabla 2. Catalizadores sintetizados por el método de sol-gel.	13
Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.	19
Tabla 4. Concentración de sitios ácidos de Lewis y Brønsted en los catalizadores sintetizados.....	25
Tabla 5. Conversión de glucosa y rendimiento de HMF de los catalizadores sintetizados	28

RESUMEN

Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Sn-SBA-15 para la generación de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa

I.Q. Arturo Alejandro Rojas Punzo

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez

La conversión de biomasa por medio de catálisis heterogénea ácida es una ruta sobresaliente para la producción sustentable de combustibles y productos químicos. Ya que generalmente estos procesos se llevan a cabo de manera multi-etapa, es necesaria la integración de diferentes tipos de transformaciones en un solo sistema catalítico. Una forma de hacer esto es combinar los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en la estructura local del catalizador, introduciendo la cooperación entre dichos sitios se genera un efecto sinérgico (catálisis bifuncional). En este proyecto se analizó el efecto del balance entre la acidez de Brønsted y Lewis en catalizadores sólidos del tipo Sn-SBA-15, sobre la actividad y selectividad para la producción de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de glucosa. Con este fin se realizó la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales Sn-SBA-15 variando la relación de los sitios ácidos de Brønsted (*Brønsted Acid Site*) y sitios ácidos de Lewis (*Lewis Acid Site*) o relación BAS/LAS por sus siglas en inglés. Los catalizadores Sn-SBA-15 se prepararon mediante el método sol-gel *in situ*. Para comprender y relacionar el funcionamiento de estos catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas se caracterizaron mediante fisisorción de N₂, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y acidez superficial mediante FT-IR de piridina adsorbida. Para variar la relación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis en los catalizadores se llevó a cabo la incorporación de estaño mediante dos precursores distintos, la incorporación de grupos -PrSO₃H y la variación de la concentración de HCl del método sol-gel (0.07M y 1.1M). Los resultados indican que mediante los catalizadores Sn-SBA-15-SO₃H fue posible promover la reacción consecutiva de generación de HMF a partir de glucosa. Se obtuvieron catalizadores con ambos tipos de sitios ácidos, los cuales alcanzaron rendimientos de hasta 55% a 170° C.

Palabras clave: Santa Barbara Amorphous - 15, HMF, catálisis heterogénea, BAS/LAS.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of bifunctional catalysts of Sn-SBA-15 for the generation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose

BSc. Arturo Alejandro Rojas Punzo

Supervisor: Dr. Horacio González Rodríguez

The conversion of biomass by means of acid heterogeneous catalysis is an outstanding route for the sustainable production of fuels and chemical products. Since these processes are generally carried out in a multi-stage manner, the integration of different types of transformations into a single catalytic system is necessary. One way to do this is to combine Brønsted and Lewis acid sites in the local structure of the catalyst, introducing cooperation between these sites generates a synergistic effect (bifunctional catalysis). In this project, the effect of the balance between Brønsted and Lewis acidity in solid catalysts of the Sn-SBA-15 type on the activity and selectivity for the production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from glucose was analyzed. To this end, the synthesis, characterization and catalytic evaluation of the Sn-SBA-15 materials were performed by varying the ratio of the Brønsted Acid Sites / Lewis Acid Sites (BAS/LAS). Sn-SBA-15 catalysts were prepared by the sol-gel *in situ* method. To understand and relate the operation of these catalysts with their physicochemical properties, they were characterized by N₂ fisisorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-Vis spectroscopy of diffuse reflectance and surface acidity by adsorbed pyridine FT-IR. To modify the ratio BAS/LAS in the catalysts, the incorporation of tin was carried out by means of two different precursors, also the incorporation of -PrSO₃H and different HCl concentrations (0.07M and 1.1M) were studied. The results indicate that by means of the Sn-SBA-15-SO₃H catalysts it was possible to promote the consecutive reaction of HMF generation from glucose. Catalysts with both types of acid sites were obtained, which reached yields of up to 55% at 170 ° C.

Key words: Santa Barbara Amorphous - 15, HMF, heterogeneous catalysis, BAS/LAS.

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción
HMF	5-hidroximetilfurfural
BAS/LAS	Relación sitios ácidos de Brønsted / sitios ácidos de Lewis
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
EEDRX	Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X
UV-Vis DRS	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa
FT-IR Py	Adsorción de Piridina analizada por Infrarrojo por Transformada de Fourier
0.07-Sn-SBA-15-1	Catalizador Sn-SBA-15 sintetizado en medio ácido a 0.07M y utilizando el precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0.07-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1	Catalizador Sn-SBA-15 sintetizado en medio ácido a 0.07M, con grupos sulfónicos y utilizando el precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0.07-Sn-SBA-15-2	Catalizador Sn-SBA-15 sintetizado en medio ácido a 0.07M y utilizando el precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0.07-Sn-SBA-15-SO ₃ H-2	Catalizador Sn-SBA-15 sintetizado en medio ácido a 0.07M, con grupos sulfónicos y utilizando el precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.1-Sn-SBA-15-1	Catalizador Sn-SBA-15 sintetizado en medio ácido a 1.1M y utilizando el precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.1-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1	Catalizador Sn-SBA-15 sintetizado en medio ácido a 1.1M, con grupos sulfónicos y utilizando el precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

AGRADECIMIENTOS

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Un suministro de energía segura, confiable y asequible es fundamental para la estabilidad económica y el desarrollo de cualquier país. El notorio desbalance entre la demanda y la oferta de energía -con importantes consecuencias sobre los precios de la energía, la amenaza de un cambio climático perturbador y la erosión de la seguridad energética- plantea grandes desafíos a los responsables de la toma de decisiones energéticas y ambientales. Una de las posibles soluciones a este problema es el uso de la biomasa.

La biomasa lignocelulósica es la porción no comestible de la biomasa, y se ha llevado a cabo una extensa investigación en su conversión en químicos de alto valor agregado. El químico de plataforma HMF, producido a partir de la deshidratación de hexosas catalizada por un ácido de Brønsted, es considerado uno de los productos químicos de mayor valor agregado¹. Se ha demostrado que el HMF se forma a partir de la deshidratación las hexosas en forma de furanosa²⁻⁴. Aunque la glucosa es la hexosa más abundante y menos costosa, presenta bajas cantidades de isómero de furanosa en solución y, por lo tanto, su deshidratación en HMF toma lugar con baja selectividad⁵. En contraste, la fructosa, que presenta un mayor porcentaje de la forma de furanosa en solución acuosa⁶, puede deshidratarse a HMF con rendimientos más altos utilizando sistemas con solventes y catalizadores ácidos de Brønsted homogéneos y heterogéneos⁷⁻¹³.

Si bien la glucosa se puede obtener de la celulosa por hidrólisis con rendimientos de 98 a 100%, la isomerización de la glucosa a fructosa se limita económicamente al 42%¹⁴, ya que requiere pasos de separación adicionales y costosos. Como consecuencia, el precio final de mercado de la fructosa es significativamente más alto que el de la glucosa. Para obtener HMF con altos rendimientos a partir de la glucosa, estudios recientes han intentado llevar a cabo las reacciones de isomerización y deshidratación de glucosa hacia HMF en un solo sistema catalítico (Figura 1).

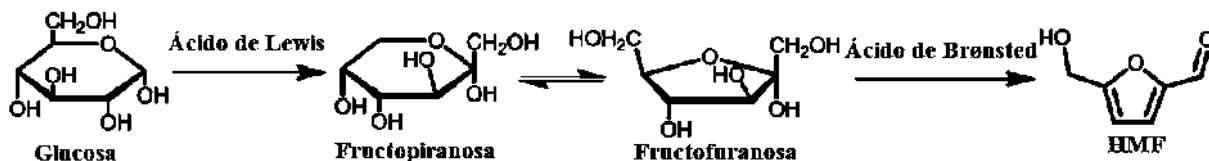


Figura 1. Conversión de glucosa a HMF mediante la combinación de isomerización/deshidratación.

La utilización de catalizadores homogéneos puede ser un problema, ya que estos catalizadores conducen a problemas de corrosión que requieren materiales de construcción costosos, así como una difícil separación al final del proceso. Por consiguiente, el proceso se mejoraría con el uso de catalizadores heterogéneos. Estos catalizadores sólidos deben presentar tanto acidez de Lewis como de Brønsted para lograr convertir glucosa a HMF en un solo sistema catalítico. En comparación con los sistemas catalíticos monofuncionales (acidez de Brønsted o de Lewis, pero no ambos), se ha demostrado que los catalizadores bifuncionales exhiben un rendimiento notablemente alto en conversiones tanto en fase gaseosa como en fase líquida ¹⁵⁻¹⁷.

Entre los varios tipos de catalizadores ácidos sólidos existentes se encuentran zeolitas, heteropoliácidos y resinas poliméricas, cuyas características como diámetros de poro o baja estabilidad térmica los hacen poco atractivos para la producción de HMF a partir de glucosa. Por otra parte, el material SBA-15 presenta características adecuadas para la reacción de isomerización/deshidratación de glucosa, como lo son su diámetro de poro (material mesoporoso), su alta estabilidad térmica, su gran área superficial y la capacidad de modificarlo con la adición de metales y/o grupos funcionales ¹⁸.

Por lo tanto, en esta tesis se propone sintetizar y caracterizar catalizadores del tipo Sn-SBA-15 con diferente relación de acidez BAS/LAS. Empleando estos catalizadores para la conversión de glucosa, se analizará cómo se modifican las rutas de reacción y por tanto la actividad y selectividad hacia productos de alto valor, a medida que la relación BAS/LAS se modifica en el catalizador.

1.2. *Justificación*

Los problemas ambientales asociados a los combustibles fósiles y el proyectado agotamiento de las reservas de éstos han fomentado la búsqueda de nuevas fuentes de energía y combustibles, siendo uno de los puntos de interés el uso de carbohidratos como fuentes de energía, al ser éstos la principal fuente de carbono en la naturaleza. Sin embargo, los carbohidratos, al presentar un alto porcentaje de oxígeno en su estructura molecular, presenta baja densidad energética y mala combustión, por lo que deben ser transformados en otros compuestos para ser utilizados como combustibles. Mediante el proceso de deshidratación, los carbohidratos pueden ser transformados en compuestos furánicos, como el HMF.

Un proceso relevante para la investigación actual involucra las reacciones de isomerización/deshidratación de glucosa para la producción de HMF, este último un producto de alto valor agregado considerado como un químico de plataforma. Por lo tanto, en este proyecto se propone llevar a cabo la síntesis y caracterización de catalizadores ácidos del tipo Sn-SBA-15, así como generar un estudio sistemático que analice el efecto de la relación de acidez BAS/LAS sobre la actividad y selectividad en la producción de HMF.

1.3. *Planteamiento del problema*

Analizar el impacto del balance entre los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en catalizadores de tipo Sn-SBA-15, para obtener alta selectividad hacia la generación de HMF a partir de glucosa.

1.4. *Hipótesis*

La incorporación de Sn (y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$) en la estructura del material SBA-15 modificará la relación BAS/LAS, y esto afectará la rapidez relativa de las etapas catalíticas. Por lo tanto, se espera que tanto la conversión de glucosa como la selectividad hacia HMF se favorezca en función del balance apropiado en la relación entre dichos sitios ácidos.

1.5. *Objetivo General*

Modificar las propiedades ácidas de los catalizadores SBA-15 mediante la incorporación de diferentes cantidades de Sn (y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ como referencia) y analizar el efecto de la relación de sitios ácidos BAS/LAS en estos catalizadores sobre sus propiedades fisicoquímicas, actividad catalítica y selectividad en la reacción de isomerización/deshidratación de glucosa para producir HMF.

1.6. *Objetivos Particulares*

- I. Empleando el método de sol-gel (*in-situ*) encontrar las condiciones apropiadas para modificar las propiedades ácidas de los catalizadores Sn-SBA-15 mediante la incorporación de diferentes cantidades de Sn (y grupos sulfónicos $-\text{PrSO}_3\text{H}$).
- II. Analizar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores del tipo Sn-SBA-15 mediante su caracterización (Fisisorción de N_2 , difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y acidez superficial mediante FT-IR de piridina adsorbida) y relacionarlas con sus propiedades catalíticas.
- III. Determinar la influencia del tiempo de residencia y el tipo de catalizador sobre la conversión de glucosa y rendimiento de HMF en un reactor por lotes.

Hidrolisis de Oligo- y Polisacáridos.

Los azúcares simples hidrolizados a partir de biomasa sobre catalizadores químicos y enzimáticos se han utilizado para estudiar la producción de combustibles líquidos/gaseosos (p. ej., Etanol, butanol, hidrógeno y metano) o la formación de productos químicos (p. ej., Ácidos orgánicos, compuestos furánicos/aromáticos, y polioles) ^{20,21}. En la conversión de oligo y polisacáridos (por ejemplo, celobiosa y celulosa) en monosacáridos como la glucosa por hidrólisis, los catalizadores químicos homogéneos generalmente muestran una buena actividad, pero requieren condiciones de reacción drásticas ($> 180^{\circ} \text{C}$), y tienen problemas de tratamiento de desechos y reciclaje, especialmente para cuando se usan ácidos minerales (por ejemplo, H_2SO_4 , H_3PO_4 y HNO_3). Las enzimas, por otro lado, tienen buena selectividad, pero generalmente son ineficientes, caras y susceptibles a las impurezas ²². En este sentido, el uso de catalizadores ácidos sólidos o catalizadores soportados que sean estables y recuperables podría resolver los problemas inherentes tanto en los catalizadores homogéneos como en los catalizadores enzimáticos para promover reacciones de hidrólisis selectivas y eficientes que se puedan realizar en condiciones suaves sin desechos ambientales.

La conversión de carbohidratos catalizada por ácidos de Brønsted en solución acuosa avanza a través de una red compleja de pasos elementales tales como protonación, desprotonación, isomerización, deshidratación, hidratación y transferencia de hidrógeno intramolecular. Estas reacciones implican una gran cantidad de intermediarios, que son propensos a reacciones secundarias. El mecanismo, la cinética y la termodinámica de la conversión de azúcar han sido objeto de muchos estudios experimentales y teóricos con el enfoque principal en la deshidratación de fructosa a HMF ²³⁻²⁷.

Catálisis Bifuncional de ácidos de Brønsted y Lewis para producir HMF

En la deshidratación de fructosa, el ácido de Lewis (por ejemplo, AlCl_3) o el ácido de Brønsted (por ejemplo, HCl , H_2SO_4 y H_3PO_4) promueven por sí solos la formación de HMF con alta eficiencia (20 min), pero con rendimientos menores al 60% a condiciones de reacción moderadas (120°C). Sin embargo, una mezcla de ácidos de Lewis y Brønsted (por ejemplo, AlCl_3 y H_3PO_4) en un solo sistema catalítico es capaz de lograr producir HMF a partir de fructosa con rendimientos tan altos como 92.6% bajo condiciones de reacción idénticas ²⁸. Se propone al complejo de fructosa-fosfato- AlCl_3 formado in situ como la razón del aumento en la estabilidad de la fructofuranosa durante la reacción (Figura 3), seguido de la deshidratación con el ácido protónico para dar HMF. Binder y Raines demostraron que la glucosa, la celulosa e incluso el rastrojo de maíz también podrían convertirse en HMF (48 a 81% de rendimiento) a temperaturas de 100°C a 140°C en un solo paso con catalizadores de CrCl_3 y HCl ²⁹.

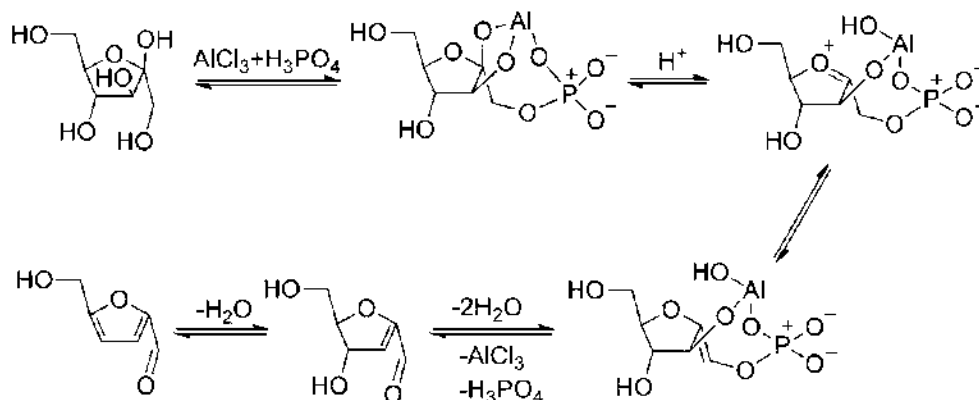


Figura 3. Ruta de reacción para producir HMF a partir de glucosa utilizando AlCl_3 & H_3PO_4 .

Para producir HMF a partir de glucosa en reacciones en cascada usando CrCl_3 junto con HCl en medios acuosos, los catalizadores ácidos de Lewis son activos para la isomerización de glucosa a fructosa, mientras que los catalizadores ácidos de Brønsted son favorables para promover posteriormente la reacción de deshidratación para dar HMF³⁰.

De manera general, la conversión de glucosa hacia HMF y sus subsecuentes productos se puede representar con el siguiente esquema de reacción (Figura 4).

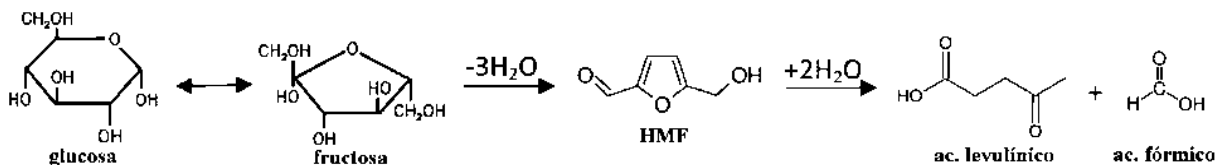


Figura 4. Esquema de reacción general para la producción de HMF y subsecuentes productos.

Cinética y termodinámica de las reacciones involucradas en la obtención de HMF

En un proceso comercial, la glucosa se convierte primero en fructosa a través de un proceso enzimático utilizando D-xilosa isomerasa que da como resultado una mezcla de equilibrio glucosa: fructosa 42:50. La separación cromatográfica se usa para producir una corriente rica en fructosa (jarabe de maíz con alto contenido de fructosa) y una corriente rica en glucosa que se devuelve al recipiente de reacción para una conversión adicional.

Este proceso de isomerización-separación hace que la fructosa sea mucho más cara que la glucosa y representa un importante cuello de botella en la producción de productos químicos derivados del azúcar. Ahora bien, la zeolita Sn-Beta demostró ser capaz de catalizar la reacción de isomerización

en condiciones en las que el proceso enzimático no puede funcionar (altas temperaturas, ambientes altamente ácidos); por lo tanto, su uso como reemplazo de la enzima representa un enfoque prometedor para la reducción de los costos de fructosa. Además, se ha demostrado que la isomerización de glucosa catalizada por Sn-beta se puede acoplar con otros catalizadores (por ejemplo, catalizador ácido de Brønsted) y se puede realizar en disolventes orgánicos para generar secuencias de reacción de "un solo paso" que producen de manera eficiente productos químicos de valor agregado, como es el HMF ³¹.

Para la reacción de isomerización no enzimática de glucosa a fructosa se encontró que tiene una variación de entalpía de 8.5 KJ/mol, indicando que es una reacción endotérmica, con una cinética de primer orden y unas energías de activación de 110 y 118 KJ/mol para las reacciones inversa y directa, respectivamente ³².

2.2. 5-Hidroximetilfurfural

Tabla 1. Información general sobre el 5-hidroximetilfurfural.

Historia	Aplicado como un marcador de procesamiento térmico o almacenamiento. Los métodos colorimétricos se desarrollaron en la década de 1950 para determinar HMF en productos lácteos calentados.
Análisis	Las técnicas modernas se basan principalmente en HPLC junto con detección UV. Se han descrito otros enfoques, como la electroforesis capilar, la cromatografía iónica o la detección fotométrica.
Ocurrencia en alimentos	Presente en muchos alimentos diferentes (industriales y domésticos) que están sujetos a tratamiento térmico. Los alimentos principales incluyen miel, café, jugos de frutas, dulces, pasteles, pasta de tomate, productos de cereales procesados, leche tratada con calor y bebidas alcohólicas.
Principales rutas de formación	Formado como intermedio en la reacción de Maillard y durante la deshidratación de hexosas catalizada por ácido. La formación de HMF depende de la temperatura, el pH y la actividad del agua.
Riesgos a la salud	El HMF a concentraciones muy altas es citotóxico, causa irritación en los ojos, el tracto respiratorio superior, la piel y las membranas mucosas. Los datos in vitro disponibles generados en los sistemas celulares sugieren que el HMF no representa un riesgo grave para la salud humana, pero se han planteado algunas preocupaciones junto con las posibles propiedades genotóxicas de metabolitos específicos.
Información reglamentaria	Los estándares de calidad europeos y el Codex Alimentarius permiten un máximo de 40 mg/kg de HMF en miel. La industria del jugo de frutas ha establecido un valor estándar de 20 mg/kg como límite superior para el producto.

2.3. Tipos de sitios ácidos

Los ácidos protónicos, tales como H_2SO_4 y HCl , fueron definidos por S.A. Arrhenius en 1903 como cualquier especie que contiene hidrógeno que es capaz de liberar protones; y una base fue definida como cualquier especie capaz de liberar iones hidróxido en solución acuosa. Esta definición fue modificada por J.M. Brønsted y T.M. Lowry de forma independiente en 1923, ellos definieron a un ácido como cualquier especie que puede liberar protones, mientras que una base es cualquier especie que puede aceptar protones.

Esta teoría se usó para explicar las reacciones iniciadas a través de la transferencia de protones, tales como la esterificación y las reacciones aldólicas. En el mismo 1923, G.N. Lewis propuso una definición alternativa: un ácido es cualquier especie que puede aceptar un par de electrones a través de su agrupación electrónica incompleta para formar un enlace dativo o de coordinación, mientras que una base es cualquier especie capaz de donar un par de electrones para formar un enlace dativo o de coordinación. Según la definición de Lewis, el ácido y la base de tipo Brønsted también son de tipo Lewis, pero lo contrario no se cumple.

2.4. Catalizadores Heterogéneos

Entre los varios tipos de catalizadores ácidos sólidos existentes se encuentran zeolitas, heteropoliácidos y resinas poliméricas, cuyas características como diámetro de poro o baja estabilidad térmica los hacen poco atractivos para la conversión de biomasa lignocelulósica.

Materiales tipo SBA-15

En busca de nuevos materiales constituidos por SiO_2 , Zhao y col., sintetizaron en 1998 un nuevo tipo de material mesoporoso con una estructura hexagonal bidimensional uniforme, nombrada SBA-15. Su síntesis se realizó mediante el uso de surfactantes poliméricos neutros: Pluronic 123 (P123) como agentes templantes. Comparado con las zeolitas microporosas, este material se caracteriza por grandes poros de hasta aproximadamente 30 nm, de acuerdo a las condiciones de síntesis (Figura 5), lo cual permite que moléculas voluminosas como los triglicéridos se transporten sin mayor dificultad dentro de sus cavidades. Además, tienen gran estabilidad hidrotérmica, superficie hidrofóbica y un grosor de la pared del poro de 3.1-6.4nm, que es superior en comparación con el material mesoporoso MCM-41.

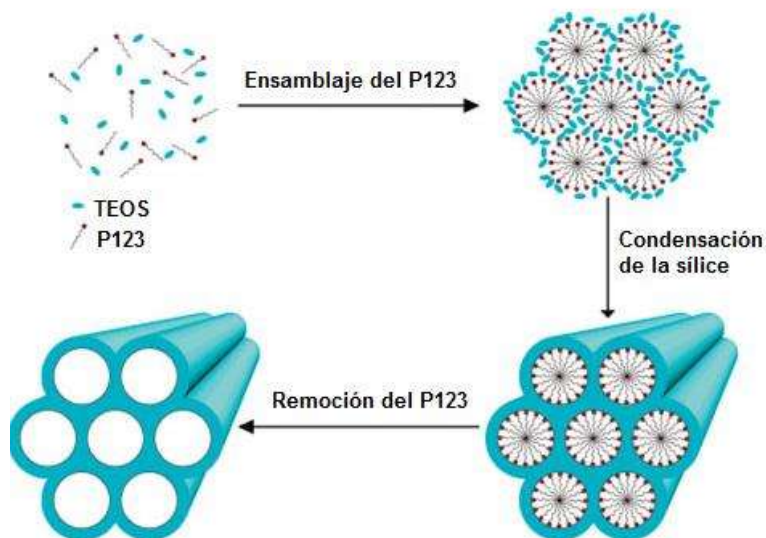


Figura 5. Esquema general de síntesis de la SBA-15.

La sílice mesoporosa SBA-15 sólo contiene grupos silanol en su superficie, lo que la convierte en un material con fuerza ácida débil y catalíticamente poco activo. Es por ello que, con el objeto de hacerla más activa para la catálisis ácida, es necesario introducir en su estructura diferentes átomos como Al, Ti (IV), Zr (IV) o Sn (IV) con valencia menor a la del Si en la estructura de la SBA-15, creando cargas negativas en su estructura, las cuales pueden ser compensadas por protones, generando acidez en estos materiales³³.

Sn-SBA-15 en la isomerización de glucosa

Como ya se ha dicho anteriormente, la glucosa se puede convertir en HMF utilizando una combinación de ácidos de Lewis y Brønsted. El primero es responsable de isomerizar la glucosa en fructosa, que posteriormente es deshidratada por el ácido de Brønsted. Las combinaciones de HCl con ácidos de Lewis tales como zeolita Sn-Beta^{34,35} han mostraron un buen rendimiento para la producción de HMF. De hecho, la zeolita Sn-Beta ganó popularidad en los últimos años como un catalizador ácido de Lewis sólido compatible con el agua para la isomerización, la retrocondensación de aldol y la reacción de Diels-Alder. En el caso de la isomerización de glucosa, se han identificado dos sitios Sn diferentes: (i) los sitios cercanos, en los que Sn está coordinado tetraédricamente con el marco de sílice [Sn (OSi) 4]; y (ii) los sitios abiertos, formados por la hidrólisis de un enlace en los sitios cercanos [Sn (OSi) 3 (OH)]³⁵.

Los sitios abiertos también tendrán un grupo silanol vecino [(OSi) 3Si-OH] formado en la hidrólisis. Los estudios mecanísticos indicaron que los sitios abiertos son responsables de la isomerización de la glucosa en fructosa, y la coordinación de la glucosa se lleva a cabo tanto en el Sn como en los sitios vecinales de Si-OH^{36,37}. Por lo tanto, para que el sitio Sn sea activo para la formación de fructosa, es necesario un grupo silanol vecino. Las zeolitas, debido a su naturaleza cristalina, tienen una baja concentración de grupos silanol y, por lo tanto, el Sn debe estar abierto para proporcionar el silanol vecino. Por otro lado, la sílice amorfa tiene una alta concentración de grupos silanol superficiales y, por lo tanto, sería un soporte ideal para Sn. Otra consideración importante es que la zeolita beta tiene microporos con un diámetro menor que el tamaño de la glucosa (0,86 nm). Por lo tanto, para la isomerización de glucosa en fructosa, un catalizador ácido de Lewis ideal basado en Sn-sílice debe contener iones de Sn coordinados con la estructura de sílice, alto contenido de grupos silanol y tamaños de poro grandes. En este contexto, la Sn-SBA-15 parece ser un candidato prometedor para la isomerización de glucosa, ya que generalmente presenta una alta densidad de grupos silanol, una elevada área superficial (> 600 m²/g) y tamaño de poro amplio (> 6 nm).

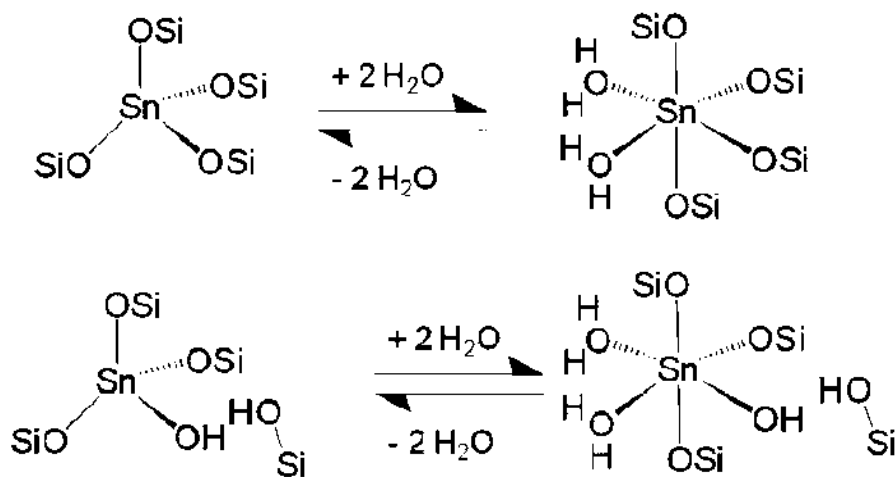


Figura 6. Representaciones esquemáticas de los sitios cerrados (Superior) y abiertos (Inferior) en zeolita Sn-Beta. Izquierda: deshidratada (tetraédrica), Derecha: hidratada (octaédrica).

Incorporación de grupos orgánicos al material SBA-15

El grupo $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$ puede ser incorporado a la estructura del catalizador SBA-15 y su acidez puede ser modulada por la elección de diferentes precursores organosulfónicos. La literatura indica que la adición de éstos y otros grupos orgánicos promueven una fuerte acidez superficial y mayor hidrofobicidad³⁸. La funcionalización con grupos sulfónicos $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$, permite casi exclusivamente la formación de acidez del tipo Brønsted³⁹.

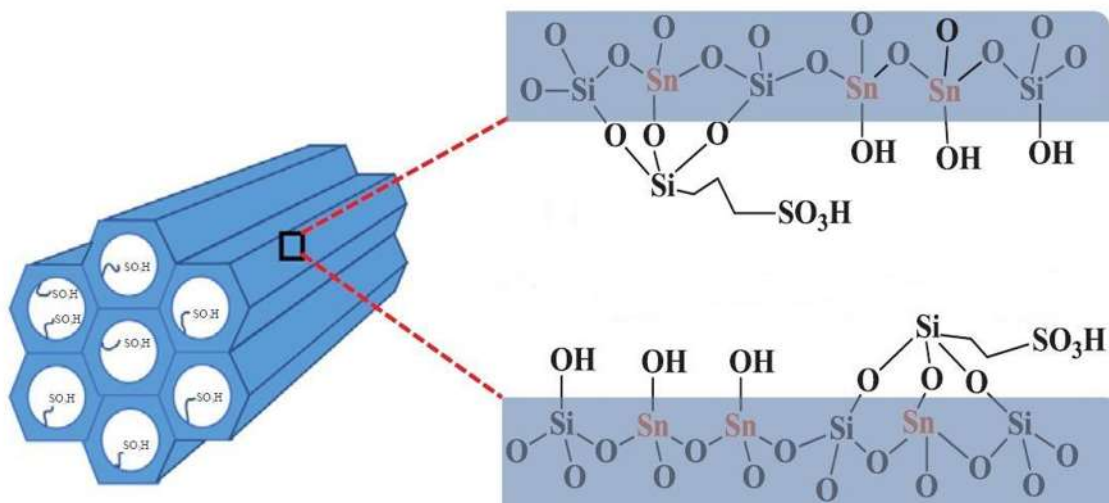


Figura 7. Representación de la incorporación del Sn y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ en la SBA-15.

3. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de catalizadores Sn-SBA-15

El catalizador Sn-SBA-15 se preparó disolviendo Pluronic 123 (P123) y NaCl en una solución de HCl (a diferentes concentraciones 0.07 M y 1.1 M), a 40° C con agitación constante durante 2 h, después se agregó tetraetilortosilicato (*TEOS*) gota a gota para dejar pre-hidrolizar la solución por 2 h más. Se añadió por último a la solución el precursor de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y se dejó en agitación durante 24 h a 40° C. La solución se sometió a la etapa de madurado en un autoclave, a 100° C durante 24 h. La solución obtenida se filtró y lavó con agua destilada hasta ser neutralizada, el sólido filtrado se secó nuevamente a 100° C durante 12 h para luego ser calcinado a 550° C con rampa de calentamiento de 1° C/min.

Para el material Sn-SBA-15-SO₃H, se siguió el procedimiento anterior con la adición de mercaptopropiltrimetoxisilano con peróxido de hidrógeno (MPTMS-H₂O₂). La solución obtenida después del madurado se filtró y lavó con agua destilada hasta pH neutro, el sólido se secó a 100° C durante 12 h para después ser sometido a dos lavados consecutivos de etanol a ebullición a reflujo para retirar trazas del surfactante.

En la Tabla 2 se presentan los catalizadores sintetizados en este trabajo, se observa que el primer número en la nomenclatura de los catalizadores indica la concentración del medio ácido (solución HCl) utilizado en la síntesis y el último número indica si se utilizó el primer ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o segundo ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) precursor de estaño, además de señalar si se incorporaron o no grupos sulfónicos. Además, se sintetizaron SBA-15 y SBA-15-SO₃H para utilizarlos como blancos a comparar durante las caracterizaciones de los materiales sintetizados.

Tabla 2. Catalizadores sintetizados por el método de sol-gel.

Nomenclatura del Catalizador	Acidez del medio de síntesis	Precursor de Sn	Incorporación de grupos sulfónicos
0.07-Sn-SBA-15-1	0.07 M	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	--
0.07-Sn-SBA-15-2	0.07 M	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	--
0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1	0.07 M	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Si
0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2	0.07 M	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Si
1.1-Sn-SBA-15-1	1.1 M	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	--
1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-2	1.1 M	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Si

3.2. Experimentos catalíticos

Los estudios catalíticos se realizaron en un sistema de reactores múltiples serie 5000 Parr de acero inoxidable de 75 ml provisto de un software para el control automático del proceso a 170° C. En una corrida típica, las reacciones se cargaron con 0,025 g de catalizador y 10 ml de una solución con 2% en peso de glucosa en el solvente orgánico tetrahidrofurano (THF) y agua en relación 9:1 respectivamente. Las reacciones se terminaron enfriando el reactor en baño de hielo.

Las mezclas de reacción se cuantificaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo VARIAN ProStar con una unidad de inyección automática, detector de UV e índice de refracción con una columna Phenomex, Rezex ROA organicacid H⁺ 300*7.8mm a 60° C usando H₂SO₄ 0.5mN como fase móvil. La cuantificación de glucosa, fructosa y 5-hidroximetilfluorfral (HMF) se realizó utilizando curvas de calibración construidas con productos químicos estándar comerciales. El HMF se analizó con un detector UV a 254 nm y los monosacáridos utilizando un detector de índice de refracción. Además, todas las muestras se analizaron en un espectrofotómetro UV-VIS.

3.3. Caracterización de los catalizadores

○ Fisisorción de N₂

Para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro por el método de BET y el modelo de BJH respectivamente, se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción de N₂. Previamente a la adsorción, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación a vacío, con el fin de eliminar todo tipo de compuestos inicialmente adsorbidos sobre su superficie. Posteriormente, se dosificó la cantidad adecuada de nitrógeno para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a saturación ($P/P_0=0,995$), después se procede a disminuir la presión, registrándose en todos los casos las ramas de adsorción y desorción de la isoterma. La prueba se realizó en el equipo de fisisorción de N₂ Quantachrome Autosorb IQ instrument, ubicado en la División de Estudios de Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

○ Difracción de Rayos-X (DRX)

Con el fin de analizar si los catalizadores SBA-15 modificados siguen teniendo el arreglo cristalino hexagonal típico del material, todos los materiales serán caracterizados por Difracción de Rayos X de Ángulo Bajo (SAXRD) en el intervalo de $0.1^\circ < 2\theta < 5^\circ$ con una rapidez de giro de 0.02°/s en un equipo Bruker D8 Advance ubicado en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de los materiales se estudió por medio de un microscopio electrónico de barrido. Se utilizó un microscopio JEOL JSM7600F, ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

- Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Esta técnica de caracterización proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. Con ella se pretende estudiar el entorno, es decir la coordinación de los átomos de Sn incorporados en los catalizadores.

- Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR Py)

La intención de este estudio fue determinar la acidez total (acidez de Brønsted y de Lewis) de los catalizadores sintetizados. Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro *FT-IR* utilizando pastillas muy delgadas de catalizador (aproximadamente 20 mg). Estas muestras fueron activadas desgasificando la celda a 450° C por 2 horas. Los experimentos de adsorción consistieron de 3 minutos de contacto del catalizador activado con vapor de piridina (5 Torr), lo cual permite la saturación de la superficie disponible. Después de esto se llevó a cabo la evacuación a diferentes temperaturas (175, 195 y 215° C); los espectros fueron obtenidos después de cada evacuación. Los espectros fueron obtenidos de un espectrómetro *Thermo Scientific Nicolet 6700*, ubicado en la UNICAT-Facultad de Química de la UNAM.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la fase experimental. El primer apartado corresponde a la caracterización de los catalizadores por las técnicas de fisisorción de N_2 , DRX, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y adsorción de piridina analizada por FT-IR, mientras que en el segundo apartado se describen los resultados de los experimentos catalíticos.

4.1. Fisisorción de N_2

En la figura 8 se presentan las isothermas de adsorción y desorción de N_2 , las cuales demuestran que todos los catalizadores presentaron una isoterma tipo IV, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC es característica de los materiales mesoporosos⁴⁰.

Las isothermas de los catalizadores 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, 0.07-Sn-SBA15-SO₃H-2, 0.07-Sn-SBA-15-2 y 1.1-Sn-SBA-15-1 mostraron una histéresis del tipo I, cuyo recorrido de su isoterma de desorción entre $P/P_0=0.4-0.9$ es indicativo de mesoporos de forma cilíndrica. En los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1 y 0.07-Sn-SBA-15-1, se observó una isoterma de desorción irregular a alta presión relativa (histéresis tipo II), esto sugiere la presencia de poros en forma de cuello de botella en estos catalizadores^{41,42} En comparación con la isoterma de la SBA-15 prístina, todos los catalizadores sintetizados presentan un cierto grado de deformación lo que es indicativo de que su estructura porosa se ha modificado y se han generado poros de diferente tamaño.

La distribución de tamaño de poro (Figura 9) de cada uno de los catalizadores coincide con lo anteriormente analizado en sus isothermas de adsorción. Los catalizadores 1.1-SBA-15-1 y 1.1-SBA-15-SO₃H-1 poseen una distribución estrecha de tamaño de poro (Tabla 3), teniendo un diámetro de poro promedio de 6.6 nm (siendo los más cercanos al diámetro de poro promedio de la SBA-15 prístina, 6.7 nm). En tanto que los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1, 0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2 presentaron una distribución de diámetro de poro bimodal.

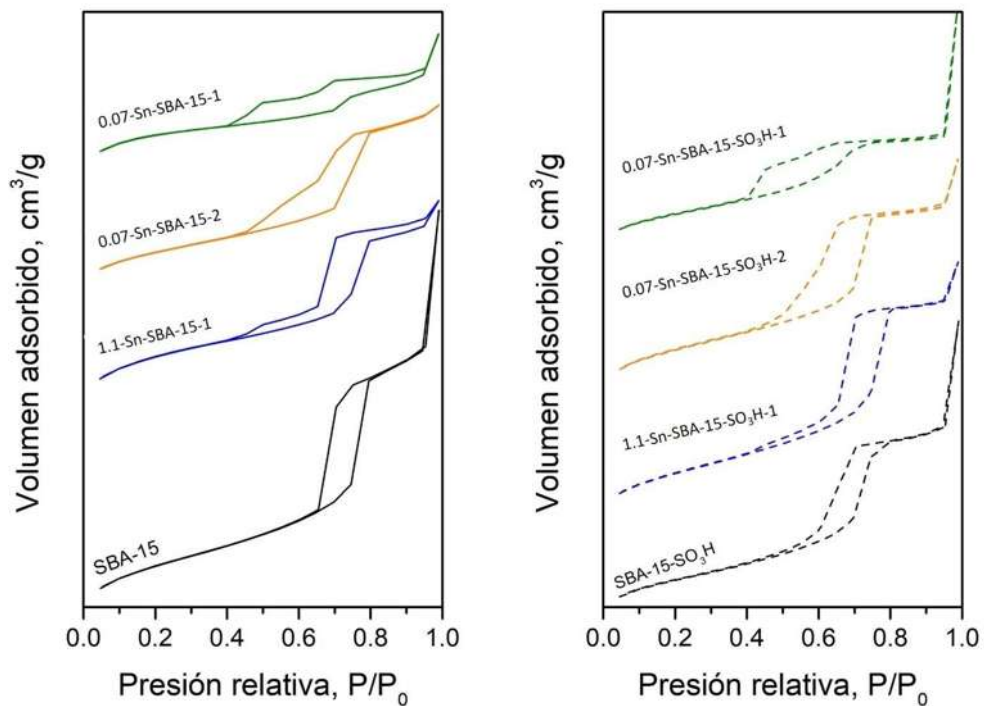


Figura 8. Isothermas de fisisorción de nitrógeno de los catalizadores sintetizados.

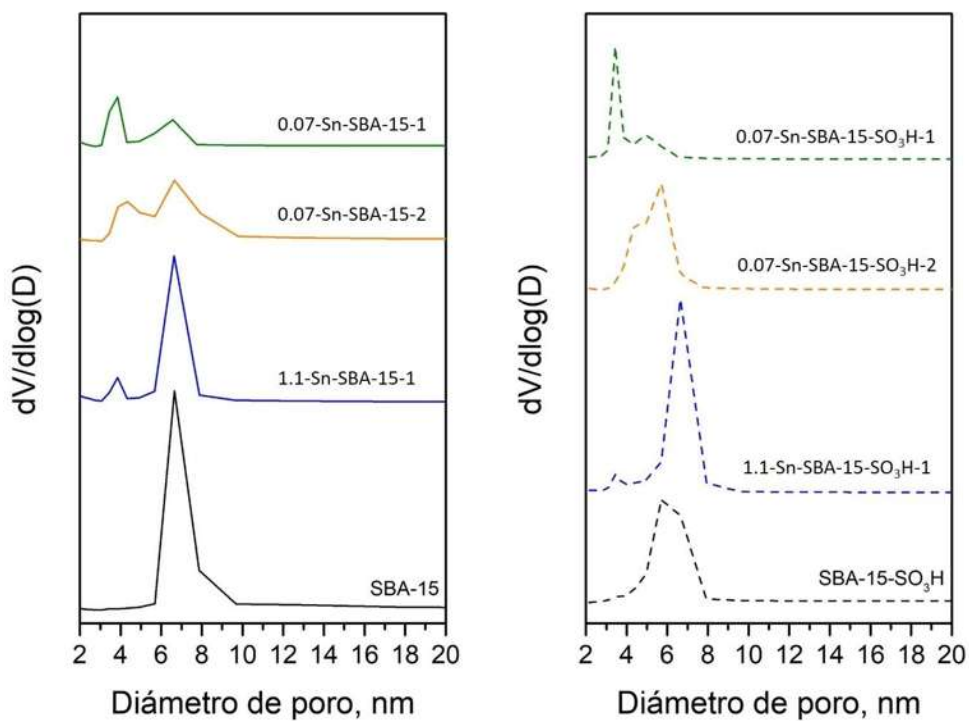


Figura 9. Distribución de diámetro de poro de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Parámetro a_0 [Å]	Espesor de pared [Å]	S_{BET} [m ² /g]	D_{BHH} [Å]	Si/Sn	Si/S
SBA-15	122	55	786	67	-	-
SBA-15-SO ₃ H	122	65	571	57	-	37
0.07-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1	116	78/51	512	38/65	62	17
1.1-Sn-SBA-15-SO ₃ H-1	131	65	640	66	111	17
0.07-Sn-SBA-15-SO ₃ H-2	120	63	630	57	48	28
0.07-Sn-SBA-15-1	122	84/56	760	38/66	66	-
0.07-Sn-SBA-15-2	122	81/56	665	41/66	9	-
1.1-Sn-SBA-15-1	120	54	761	66	304	-

Además, en la Tabla 3 también se puede observar una disminución tanto del área superficial específica como del diámetro de poro en los catalizadores funcionalizados con grupos sulfónicos, esto se atribuye a la incorporación de dichos grupos en la estructura de la SBA-15. Por su parte, el incremento en el espesor de pared también es un efecto resultante de la funcionalización con grupos sulfónicos^{42,43}.

4.2. Difracción de Rayos X de ángulo bajo

En los difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados (Figura 10) se puede observar un pico intenso alrededor de $2\theta = 0.8^\circ$ presente en todas las muestras, el cual es característico de un arreglo hexagonal y se le asigna al plano (1 0 0). Además, al hacer un aumento a la región entre 1 y 2° , se pueden apreciar en los catalizadores 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, 1.1-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2 otros dos picos alrededor de $2\theta = 1.4^\circ$ y 1.7° correspondientes a las reflexiones de los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente. La ausencia de dichos picos se relaciona con la disminución del espesor de pared en los catalizadores.

Se presentó una ligera disminución en la intensidad de la señal $2\theta=0.8^\circ$ para los catalizadores 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 y 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2 indicando materiales con estructura hexagonal ordenada; no obstante, los catalizadores 1.1-Sn-SBA-15-1, 0.07-Sn-SBA-15-2, 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1 y 0.07-Sn-SBA-15-1 exhibieron una disminución muy notoria en la intensidad de dicha señal, lo cual denota que la incorporación de estaño a la estructura de la SBA-15 origina una estructura hexagonal parcialmente ordenada^{18,33}.

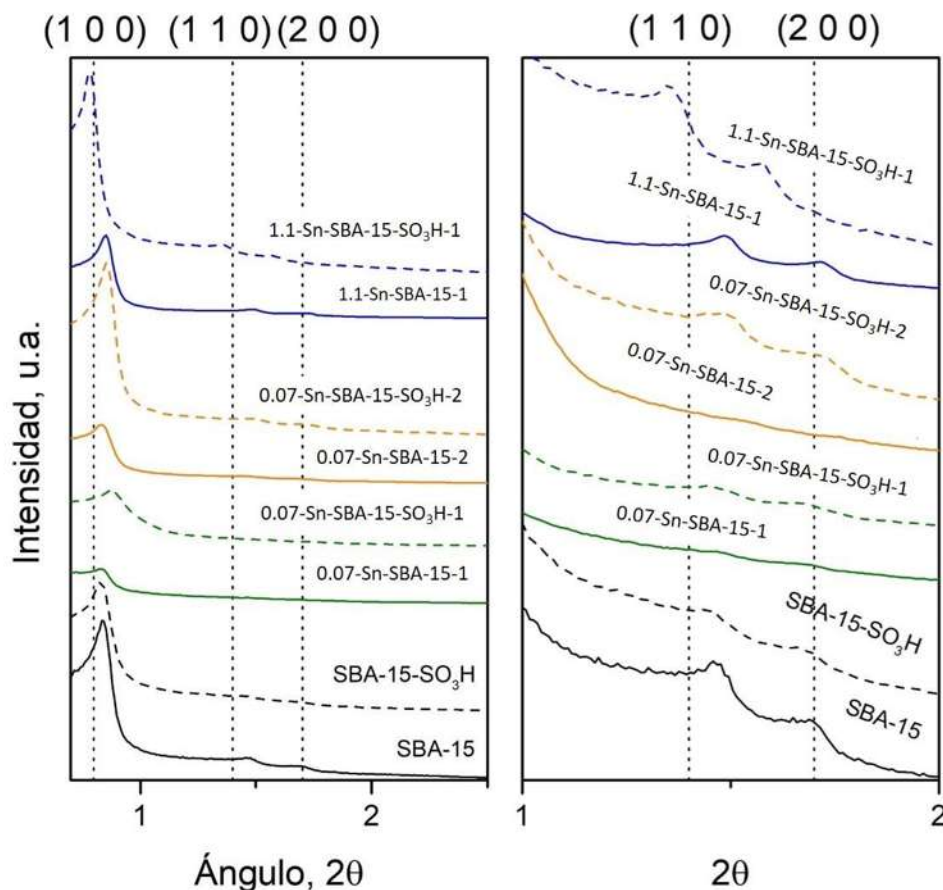


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo y zona ampliada de las reflexiones de los planos (1 1 0) & (2 0 0) de los catalizadores sintetizados.

4.3. Microscopia Electrónica de Barrido

El análisis de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM* por sus siglas en inglés) mostraron que los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1, 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2, 0.07-Sn-SBA-15-2 y 1.1-Sn-SBA-15-1 poseen estructuras en forma de barras redondeadas (Figura 11) típica de los catalizadores SBA-15. En tanto que, el catalizador 0.07-Sn-SBA-15-1 se constituyó de partículas que tienen forma esférica y de menor tamaño, en comparación con el resto de los catalizadores sintetizados. Por otra parte, el análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (*EDS*), confirma la presencia de estaño y azufre en los materiales (Figura 12). El resto de los espectros *EDS* para los catalizadores sintetizados se presentan en el APÉNDICE A.

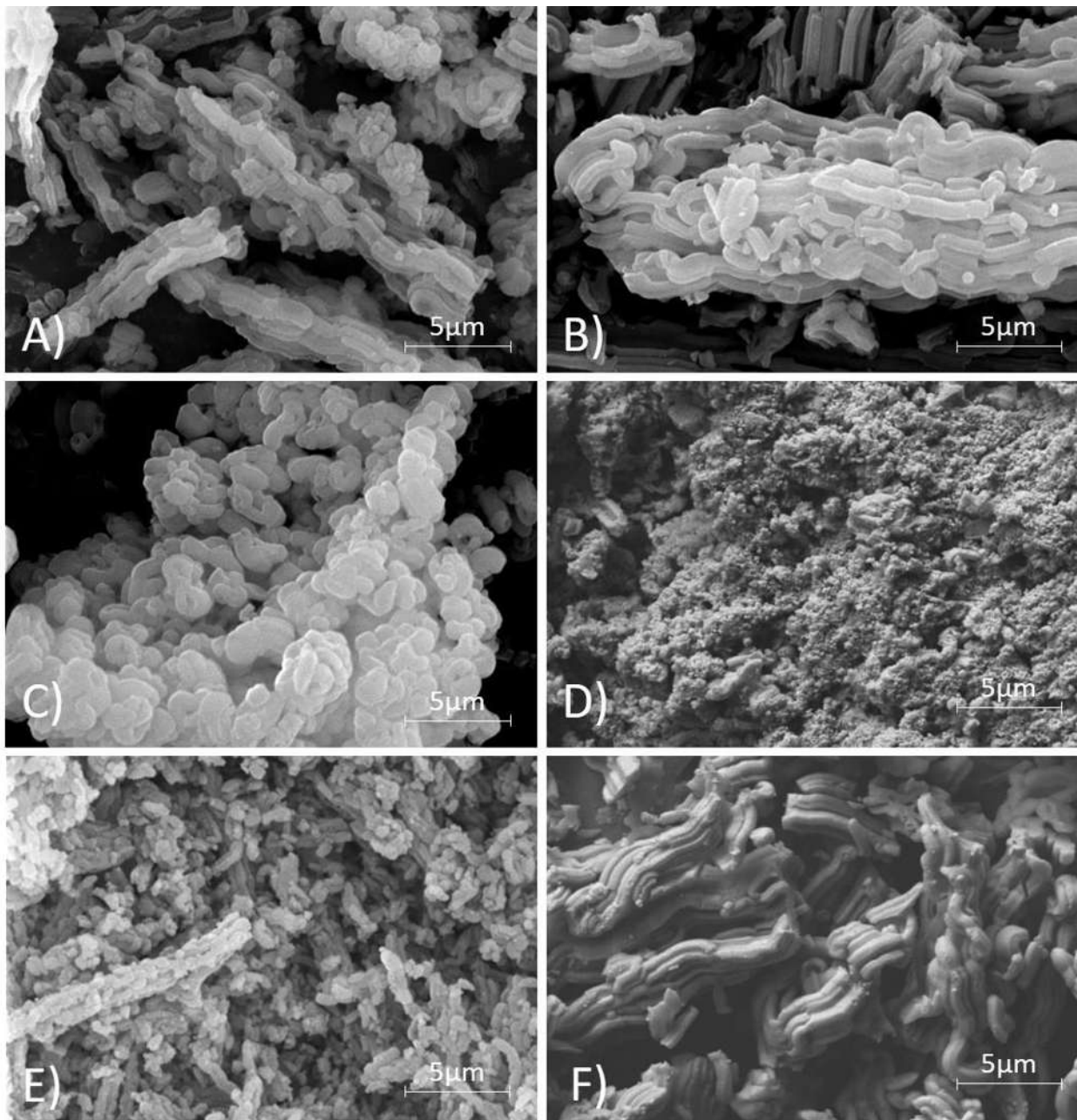


Figura 11. Micrografías de los catalizadores A) 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1, B) 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, C) 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2, D) 0.07-Sn-SBA-15-1, E) 0.07-Sn-SBA-15-2 y F) 1.1-Sn-SBA-15-1.

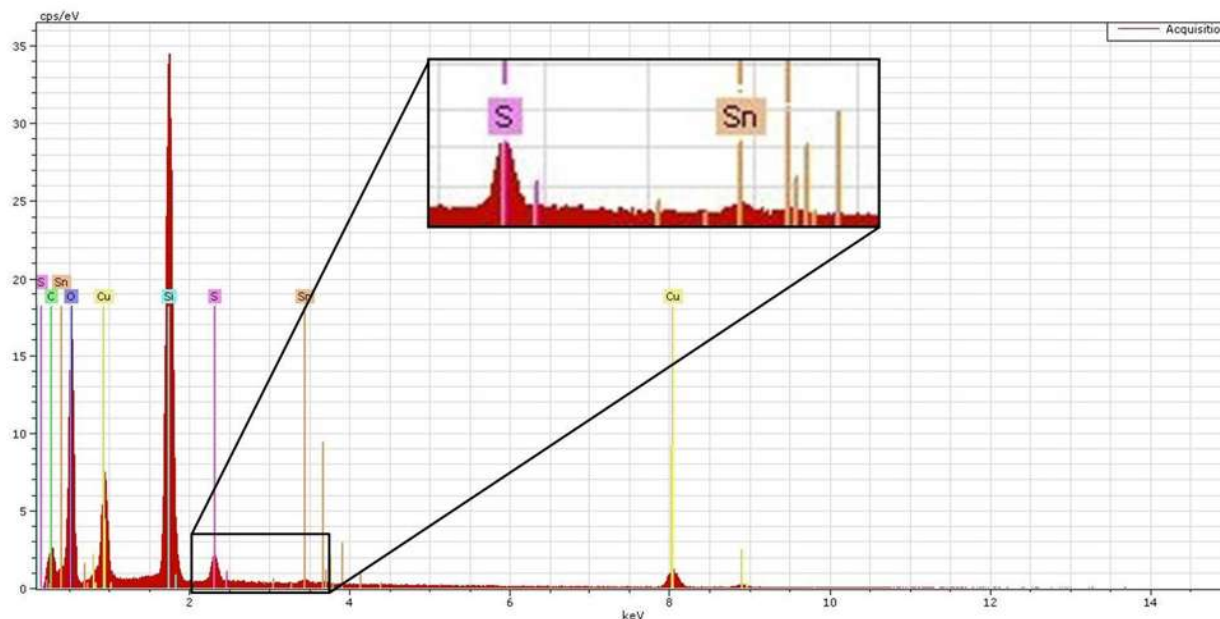


Figura 12. Espectro de análisis EDS del catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1.

4.4. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Los espectros UV-Vis de los catalizadores sintetizados (Figura 13) presentan una banda a 210 nm la cual indica Sn (IV) coordinado tetraédricamente dentro de la SBA-15. Cuando dichos sitios se hidratan, muestran especies de Sn penta- y hexa-coordinadas alrededor de 220 y 250 nm respectivamente. Las tres especies antes mencionadas presentan acidez de Lewis⁴³. Además, puede identificarse la presencia de SnO₂ polimérico hexa-coordinado por la banda a 280 nm, el cual se deposita fuera de la red de sílice de la SBA-15 y no funciona como un sitio ácido fuerte⁴⁴.

El espectro correspondiente al catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 exhibe una banda principal a 210 nm, lo que indica una predominancia de la especie tetraédricamente coordinada del Sn (sitio ácido tipo Lewis). Esto puede ser una de las posibles causas por la que este catalizador presento el mayor rendimiento de HMF. Por otra parte, en los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2 se observa una presencia mayor de SnO₂ en comparación con el resto de los catalizadores, lo cual se puede correlacionar con la distribución de poro bimodal presente en estos catalizadores ya que el SnO₂ puede causar un bloqueo parcial o total de los mesoporos.

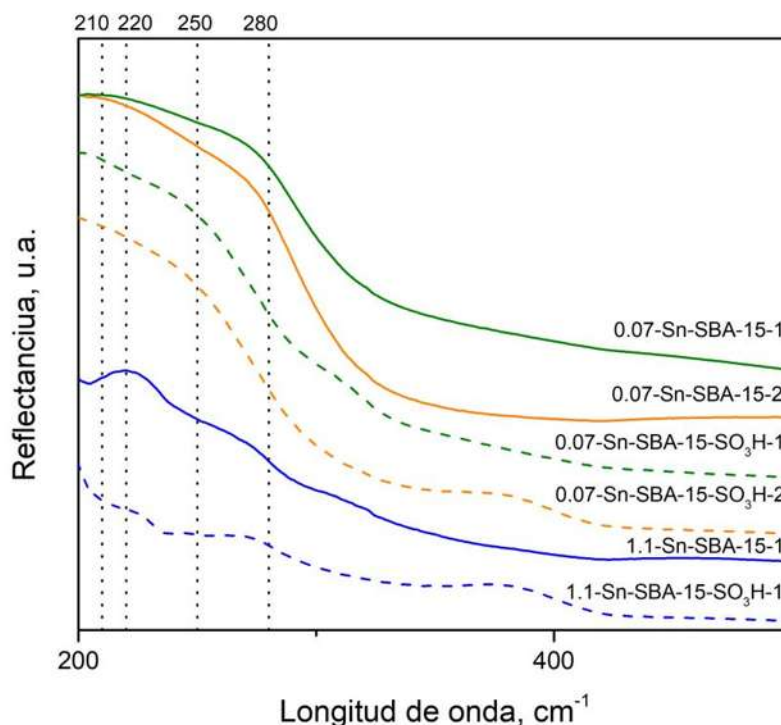


Figura 13. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores sintetizados.

4.5. Adsorción de piridina analizada por FT-IR

La acidez superficial de los catalizadores sintetizados fue determinada a través de la adsorción de piridina analizada por FT-IR. Los espectros de FT-IR en la región de 1700 a 1400 cm^{-1} (Figura 14) exhiben las típicas señales asociadas a los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. La banda a 1456 cm^{-1} fue asignada a sitios ácidos de Lewis, en tanto que la banda a 1547 cm^{-1} corresponde a los sitios ácidos de Brønsted. La banda a 1446 cm^{-1} fue asignada al enlace de hidrógeno que forma la piridina con los grupos silanol (SiOH). En efecto, todas las muestras mostraron este típico pico referente al enlace de hidrógeno de los grupos SiOH con la piridina. Aunado a ello, los espectros de FT-IR de la SBA-15 no mostraron ninguna banda asociada con la acidez de Lewis o Brønsted, lo cual sugiere que se requiere de la incorporación de estaño y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ en su estructura para generar sitios ácidos, los cuales son necesarios para catalizar las reacciones de isomerización y deshidratación de glucosa.

En la Tabla 4 se puede apreciar que la incorporación de estaño en la SBA-15 genera mayormente sitios ácidos de Lewis mientras que, la adición de grupos sulfónicos favorece a la creación de sitios ácidos de Brønsted.

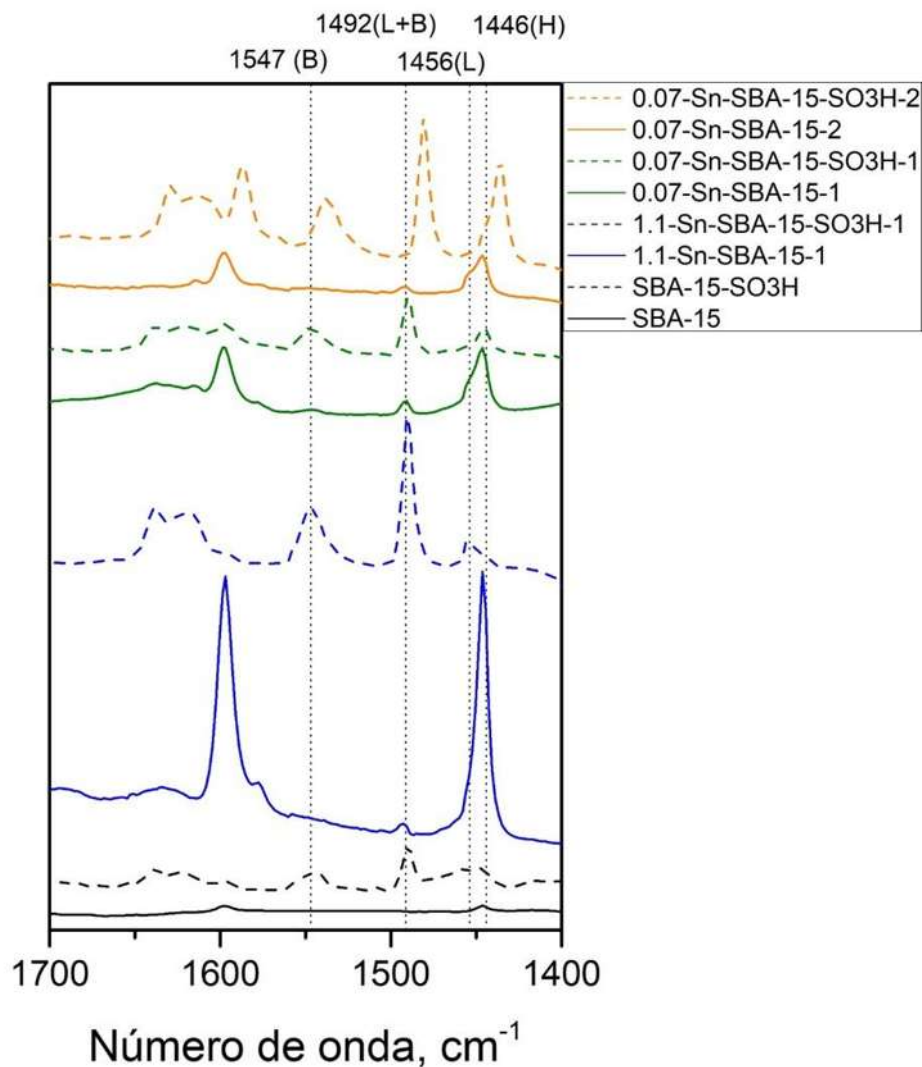


Figura 14. Espectros de FT-IR Py de los catalizadores sintetizados.

A partir de la intensidad de las bandas localizadas a 1456 cm^{-1} (sitios ácidos de Lewis) y a 1547 cm^{-1} (sitios ácidos de Brønsted) para los catalizadores sintetizados, fue posible estimar los moles de piridina adsorbida por los sitios ácidos de Lewis y Brønsted por gramo de catalizador.

En base a la relación BAS/LAS, los catalizadores se pueden ordenar de la siguiente manera: $0.07\text{-Sn-SBA-15-SO}_3\text{H-1} > 1.1\text{-Sn-SBA-15-SO}_3\text{H-1} > 0.07\text{-Sn-SBA-15-SO}_3\text{H-2} > 0.07\text{-Sn-SBA-15-1} > 0.07\text{-Sn-SBA-15-2} > 1.1\text{-Sn-SBA-15-1}$, lo que confirma la premisa de que el adicionar grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ a los catalizadores se aumenta su concentración de sitios ácidos de Brønsted.

Tabla 4. Concentración de sitios ácidos de Lewis y Brønsted en los catalizadores sintetizados.

Catalizador	BAS [$\mu\text{mol/g}$]	LAS [$\mu\text{mol/g}$]	C_T [$\mu\text{mol/g}$]	BAS/LAS
0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1	70	9	79	7.8
1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1	200	30	230	6.7
0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2	100	23	123	4.3
SBA-15-SO₃H	48	14	62	3.4
0.07-Sn-SBA-15-1	12	39	51	0.3
0.07-Sn-SBA-15-2	7	24	31	0.3
1.1-Sn-SBA-15-1	0	7	7	0.0

Se puede observar que la incorporación de grupos sulfónicos a los catalizadores aumenta considerablemente la concentración total de sitios ácidos, siendo el caso del catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 el que presentó el incremento más notable (Tabla 4). Por otra parte, en los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1 y 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2 la adición de grupos sulfónicos generó la disminución de concentración de sitios ácidos de Lewis.

4.6. Resultados de pruebas de actividad

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en reactor de acero inoxidable a 170° C durante 1 h. En una corrida típica, las reacciones se cargaron con 0,025 g de catalizador y 10 ml de una solución con 2% en peso de glucosa en el solvente orgánico tetrahidrofurano (THF) y agua en relación 9:1 respectivamente. Además, con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, que presentó la mayor generación de HMF, se realizaron pruebas de actividad variando el tiempo de reacción.

Identificación de los productos de reacción mediante UV-Vis

Para identificar la presencia de HMF se realizó un análisis mediante un espectrómetro UV-Vis a las muestras obtenidas de las pruebas de actividad. Este análisis fue meramente cualitativo ya que sólo se buscó la presencia del pico característico del HMF a una longitud de onda $\lambda = 284$ nm.

En la Figura 15 se observa que todos los catalizadores presentaron el pico característico del HMF con diferentes intensidades, dicha intensidad se relaciona con la cantidad de HMF presente en las muestras. Los catalizadores se pueden ordenar de la siguiente manera en base a la intensidad de sus picos: 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, > 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2 > 0.07-Sn-SBA-15-2 > 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1 > 0.07-Sn-SBA-15-1 > 1.1-Sn-SBA-15-1, con objeto de inferir el grado de conversión hacia HMF previo al análisis por HPLC.

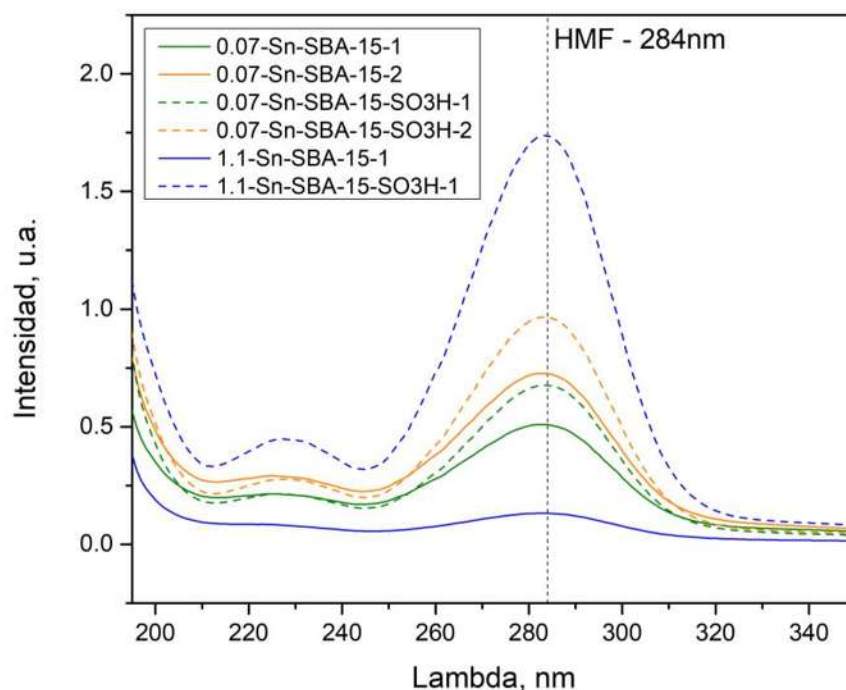


Figura 15. Resultados de análisis por espectrometría UV-VIS para los productos de reacción con los catalizadores sintetizados.

Resultados de cromatografía de líquidos de alta eficiencia

Con el fin de analizar el efecto de la relación BAS/LAS en la conversión de glucosa hacia HMF se realizó el análisis HPLC a los productos de las pruebas de actividad. En este análisis se identificaron y cuantificaron las áreas de las señales correspondientes a los compuestos de interés, en este caso glucosa, fructosa y HMF. Se presenta un ejemplo de los cromatogramas obtenidos del análisis por HPLC en el APÉNDICE B.

En la Tabla 6 se presentan el rendimiento porcentual del HMF, así como la conversión de glucosa para cada catalizador ordenado en base a su relación BAS/LAS. Se puede observar que el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 presentó el mejor rendimiento (45%) lo cual se puede atribuir a que es el catalizador con mayor concentración de sitios ácidos totales (Tabla 4). En general se aprecia un mejor rendimiento por parte de los catalizadores que poseen grupos sulfónicos con la excepción del catalizador 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1, esto se puede deber a que dicho catalizador presenta una baja concentración de sitios ácidos de Lewis por lo que no logra isomerizar la glucosa.

De igual manera, el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-1, el cual también presenta una baja concentración de sitios ácidos de Lewis, da valores de conversión y rendimiento bajos lo que, aunado con los resultados del catalizador 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1, es prueba de la necesidad de sitios ácidos de Lewis para el paso de isomerización de glucosa.

Por otra parte, los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2 convierten el 99% (Figura 16) de glucosa, sin embargo, no generan un rendimiento alto de HMF. Lo anterior es debido a que dichos catalizadores presentan una alta concentración de sitios ácidos de Lewis, pero una baja concentración de sitios ácidos de Brønsted. Esto confirma la premisa de que los sitios ácidos tipo Brønsted favorecen la deshidratación de fructosa hacia HMF.

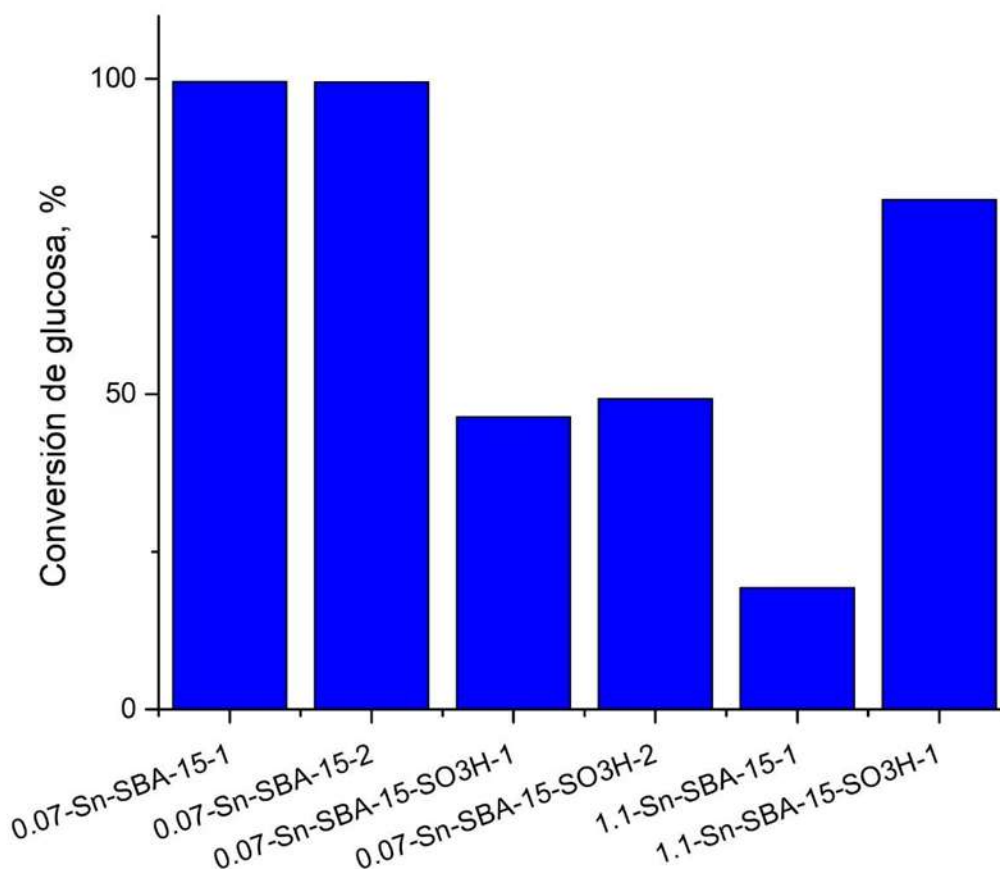


Figura 16. Conversión de glucosa en las pruebas de actividad.

A continuación, se presenta en la Tabla 5 la conversión de glucosa y el rendimiento de HMF obtenido con cada catalizador sintetizado, donde es apreciable que es necesaria la presencia de sitios ácidos de Brønsted para lograr la deshidratación hacia HMF, así como comprobar que es necesaria de igual manera la acidez de Lewis como se observa con el catalizador 0.07-Sn-SBA-

15-SO₃H-1 el cual, a pesar de tener la mayor relación BAS/LAS entre los catalizadores sintetizados, obtuvo un pobre rendimiento hacia HMF.

En resumen, a partir de este análisis se puede concluir que ambos tipos de sitios ácidos son necesarios para la conversión de glucosa hacia HMF. Por un lado, una concentración alta de LAS favorecerá la isomerización de glucosa a fructosa mientras que una concentración alta de BAS favorecerá la deshidratación de fructosa a HMF, sin embargo, se ha demostrado que la conversión de monosacáridos a HMF forma subproductos como ácido levulínico, ácido fórmico y polímeros insolubles (huminas)⁴⁵.

Tabla 5. Conversión de glucosa y rendimiento de HMF de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Conversión de glucosa [%]	Rendimiento de HMF [%]	BAS [μmol/g]	LAS [μmol/g]	BAS/LAS
0.07-Sn-SBA-15-SO3H-1	46.38	11.71	70	9	7.8
1.1-Sn-SBA-15-SO3H-1	80.83	31.52	200	30	6.7
0.07-Sn-SBA-15-SO3H-2	49.26	17.16	100	23	4.3
0.07-Sn-SBA-15-1	99.56	15.96	12	39	0.3
0.07-Sn-SBA-15-2	99.50	15.14	7	24	0.3
1.1-Sn-SBA-15-1	19.28	3.03	0	7	0.0

La conversión de glucosa se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión de glucosa} = \frac{\text{gramos de glucosa a tiempo } t}{\text{gramos de glucosa iniciales}} * 100$$

El rendimiento de HMF se calculó mediante la relación:

$$\text{Rendimiento de HMF} = \frac{\text{gramos de HMF a tiempo } t}{\text{gramos de glucosa iniciales}} * 100$$

El rendimiento de fructosa se calculó mediante la relación:

$$\text{Rendimiento de fructosa} = \frac{\text{gramos de fructosa a tiempo } t}{\text{gramos de glucosa iniciales}} * 100$$

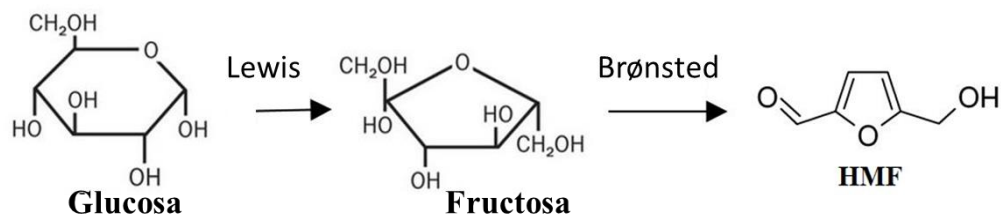


Figura 17. Esquema de reacción para la generación de HMF a partir de glucosa.

Efecto de la concentración de HCl en el gel de síntesis

Al comparar los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1 y 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, se observa una marcada diferencia en sus pruebas de actividad ya que el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 duplica la conversión de glucosa y triplica el rendimiento de HMF. Una posible explicación a esto es que dicho catalizador mantiene una estructura cristalina semejante a la SBA-15 (Figura 8 y 9) con concentraciones de sitios ácidos de Lewis y Brønsted altas (en comparación con el resto de los catalizadores sintetizados). Sin embargo, los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1 y 1.1-Sn-SBA-15-1 presentan un comportamiento opuesto ya que con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-1 se obtuvo una conversión de glucosa del 19% y un rendimiento de HMF del 3%, los cuales fueron los valores más bajos entre todos los catalizadores. Una posible explicación a esto es la baja concentración de ambos tipos de sitios ácidos en el catalizador.

En conclusión, la adición de grupos sulfónicos demuestra ser clave para un buen rendimiento catalítico ya que, aunque el aumentar la acidez del gel de síntesis prueba ser beneficioso para la estructura cristalina del material ya que conserva las características de la SBA-15⁴³, sin embargo, la ausencia de los grupos sulfónicos y una acidez del gel de síntesis alta generan un catalizador poco activo (baja conversión de glucosa y bajo rendimiento de HMF).

Efecto del precursor de Sn

Si comparamos los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2, su desempeño catalítico resulta similar (Tabla 5) ya que ambos presentan conversión de glucosa (Figura 16) y rendimiento de HMF (Figura 18) semejantes, así como una relación BAS/LAS y propiedades texturales equivalentes (Tabla 3) a pesar de exhibir una morfología distinta (Figura 11). De igual forma, ambos catalizadores presentan concentraciones de sitios ácidos semejantes. Todo lo anterior, es análogo para los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1 y 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2, lo que puede ser prueba de que el precursor de estaño no es una variable crucial para el rendimiento catalítico.

Efecto de la incorporación de grupos sulfónicos

Se puede apreciar en la Figura 18 que al agregar grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ mejora el rendimiento de HMF de los catalizadores, lo cual, como se había discutido anteriormente en la caracterización, sucede debido a que la incorporación de dichos grupos funcionales favorece el mantener una estructura cristalina hexagonal ordenada, típica de la SBA-15, además de aumentar considerablemente la concentración de sitios ácidos del tipo Brønsted en los catalizadores (Tabla 4), los cuales benefician el paso de deshidratación de fructosa en el esquema de reacción.

En resumen, la adición de grupos sulfónicos a los catalizadores del tipo Sn-SBA-15 sintetizados favorece el rendimiento de HMF, de igual manera, la incorporación de dichos grupos sulfónicos ayuda a mantener una estructura hexagonal ordenada típica de la SBA-15.

En la figura 18 se aprecia que el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 fue el que presentó mayor rendimiento de HMF por lo cual fue el candidato elegido para realizar pruebas de actividad a diferentes tiempos de reacción.

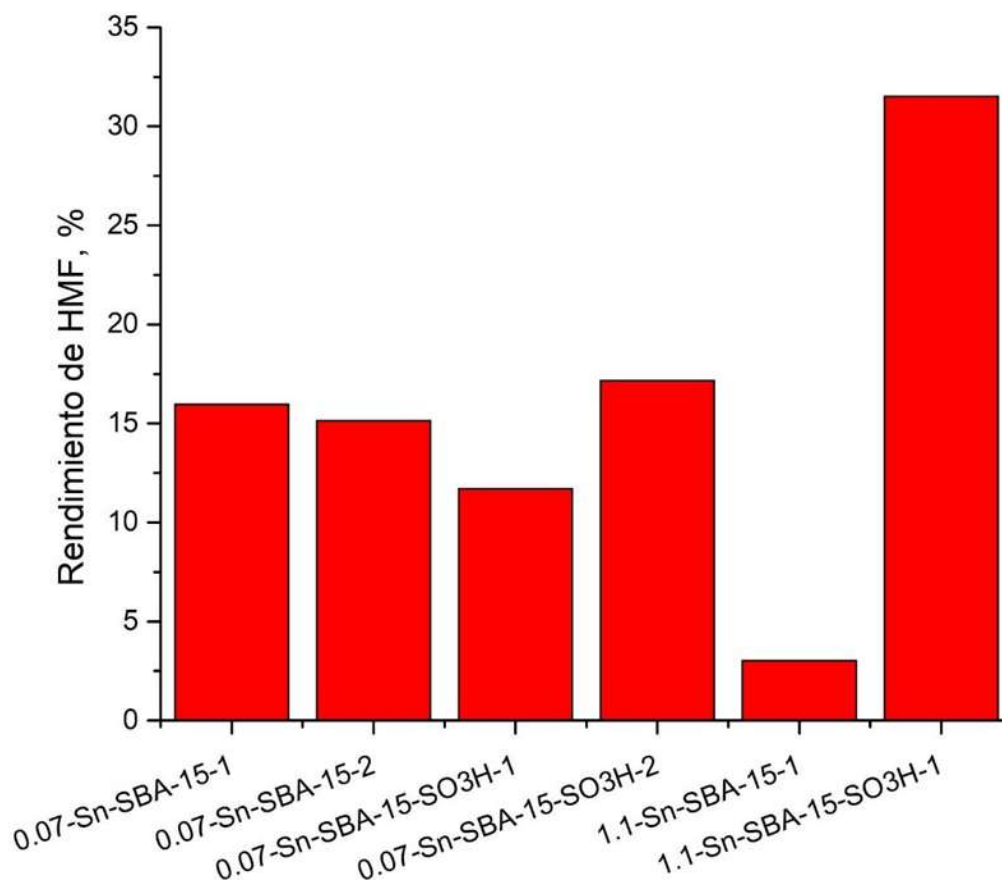


Figura 18. Rendimiento de HMF con los diferentes catalizadores sintetizados.

En las figuras 19 y 20 se puede apreciar que existe una relación entre la concentración de sitios ácidos de Lewis y Brønsted con la conversión de glucosa y rendimiento de HMF respectivamente, donde se confirma que la concentración de sitios tipo Lewis favorece la isomerización y la concentración de sitios tipo Brønsted favorece a la deshidratación de fructosa. Esto es válido en el intervalo de concentraciones de sitios ácidos que se estudió en este trabajo.

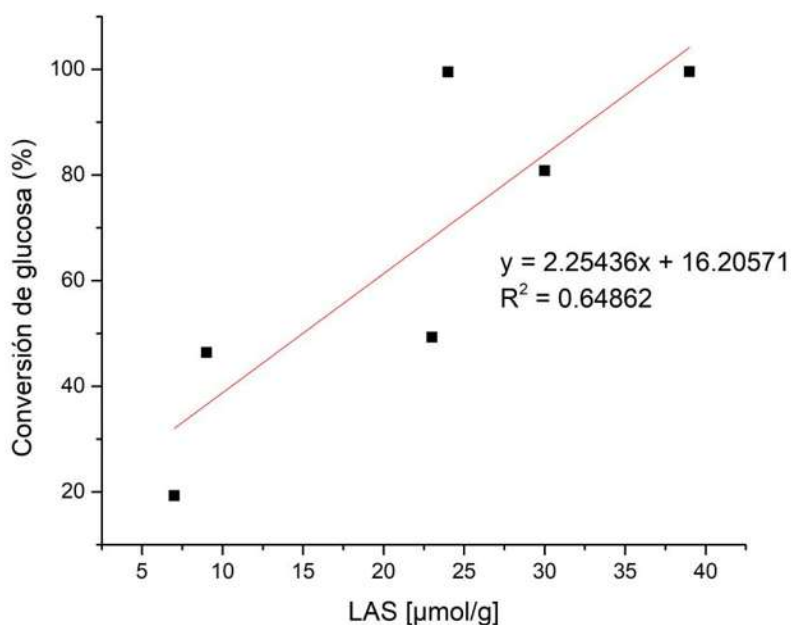


Figura 19. Relación de concentración de sitios ácidos de Lewis con la conversión de glucosa.

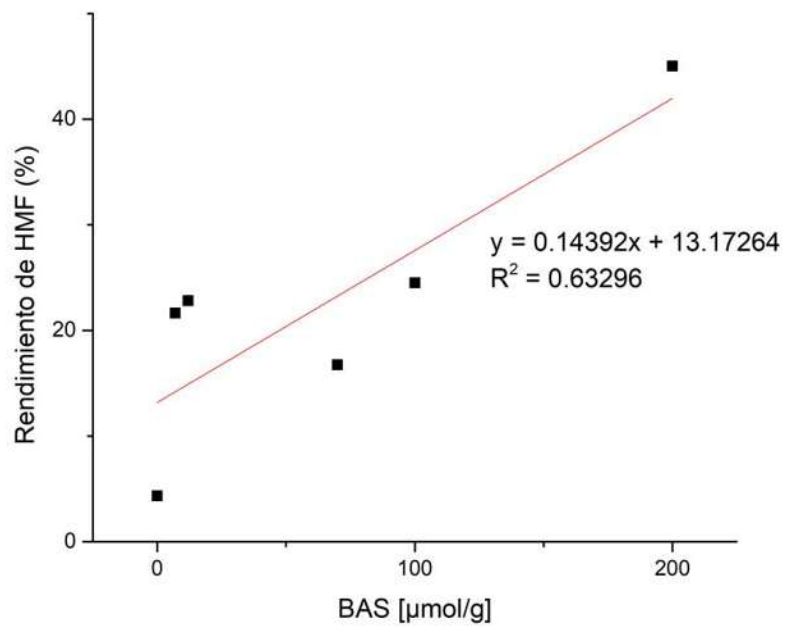


Figura 20. Relación de concentración de sitios ácidos de Brønsted con el rendimiento de HMF.

Resultados de prueba de actividad a diferentes intervalos de tiempo

Ya que el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 fue el que presentó mayor conversión de glucosa, se realizaron pruebas de actividad con $t = 10, 30, 45, 60$ y 120 min (Figura 21), donde se observa un comportamiento típico de una reacción consecutiva (Figura 17), es decir, conforme transcurre el tiempo de reacción y se va consumiendo la glucosa se observa la aparición de fructosa como producto intermedio ya que empieza a deshidratarse para generar HMF.

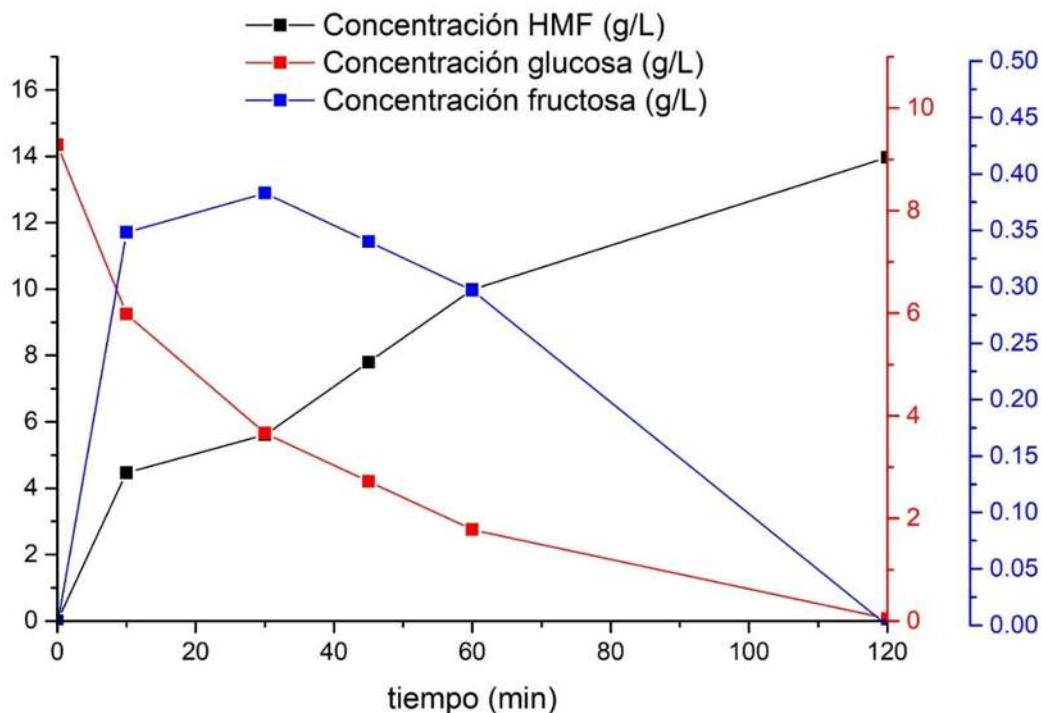


Figura 21. Concentración de HMF, glucosa y fructosa en pruebas de actividad con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 a $t = 0, 10, 30, 45, 60$ y 120 min.

Como se aprecia en la Figura 21, la baja concentración de fructosa detectada a diferentes intervalos de tiempo es indicativo de una rápida velocidad de reacción de isomerización, de igual manera en la Figura 22, donde se presenta el rendimiento de HMF y fructosa contra la conversión de glucosa, se aprecian rendimientos bajos de fructosa lo que apoya la premisa anterior.

Además, se puede apreciar en la Figura 22 que dos catalizadores (0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2) no cumplen con la tendencia de aumentar el rendimiento de HMF conforme incrementa la conversión de glucosa, una posible explicación a esto puede ser que estos catalizadores presentan una la presencia mayor de SnO₂ comparado a los demás catalizadores sintetizados (Figura 13), dicho óxido no funciona como un sitio ácido fuerte⁴⁴ y puede causar un bloqueo

parcial o total de los mesoporos de los materiales lo que podría inhibir la reacción de deshidratación de fructosa hacia HMF y favorecer otras rutas catalíticas.

Las bajas concentraciones de fructosa y rendimientos de HMF son evidencia de que la fructosa no sigue completamente la vía de deshidratación hacia HMF, por lo que se intuye que se están formando otros productos secundarios. Esto se confirma mediante el análisis por HPLC, donde se presentaron señales de compuestos desconocidos tanto en el detector UV como en el de IR.

Además, Herbst y col. afirman que en la conversión de monosacáridos a HMF, se forman subproductos como ácido levulínico, ácido fórmico, glucodisacáridos, levoglucosano, oligómeros y polímeros solubles, y polímeros insolubles (huminas)⁴⁵. Esto es una de las posibles causas de los bajos rendimientos de HMF obtenidos con los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2. Sin embargo, se logró obtener un rendimiento de HMF del 55% a $t = 120\text{min}$ con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, dicho rendimiento es equiparable al obtenido en otras investigaciones sobre el mismo sistema de reacción como por ejemplo Lorenti y col. Quienes obtienen un rendimiento de HMF del 57%⁴³.

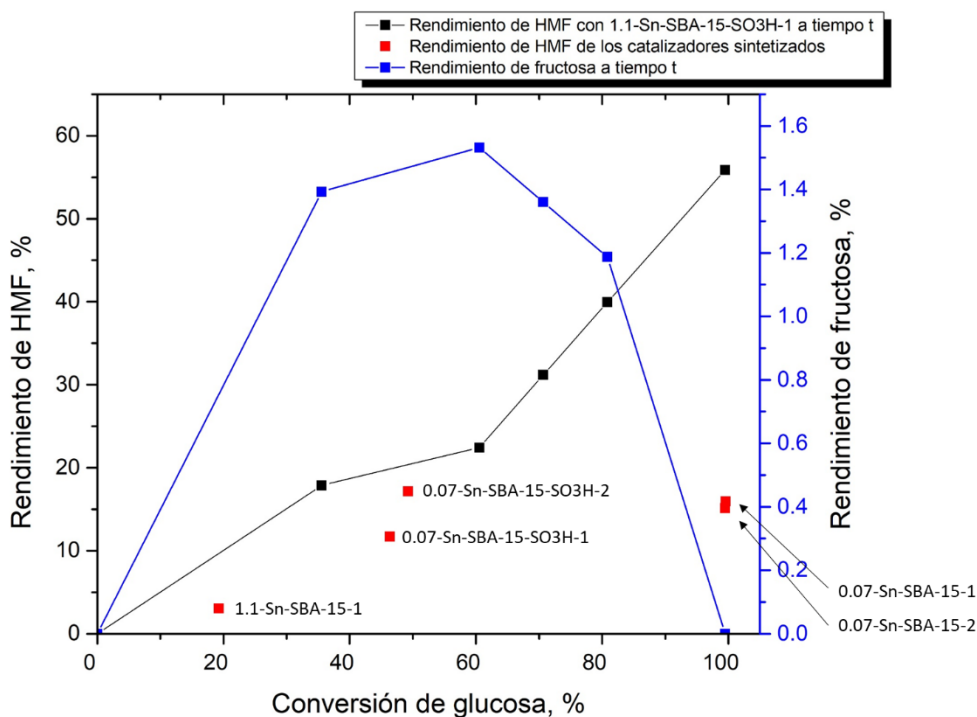


Figura 22. Rendimiento de HMF vs conversión de glucosa en pruebas de actividad con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 a $t = 0, 10, 30, 45, 60$ y 120 min .

Discusión General de Resultados

Con el objetivo de modificar las propiedades ácidas del material SBA-15 así como analizar el efecto de la relación de sitios ácidos BAS/LAS en la conversión de glucosa hacia HMF, primeramente, se sintetizó SBA-15 la cual, al ser caracterizada, mostró una estructura hexagonal bien definida en su difractograma de rayos X (Figura 10) y una distribución de diámetro de poro uniforme (Tabla 3) con un diámetro promedio de alrededor de 6.7 nm. Sin embargo, presenta propiedades ácidas muy limitadas³³, hecho que se observa en su análisis por FTIR de piridina adsorbida (Figura 14). Debido a lo anterior, presenta nula actividad catalítica en la conversión hacia HMF como se observa en la Figura 20, donde no se aprecia la señal característica de HMF a un tiempo de retención alrededor de $T_r = 65$ min.

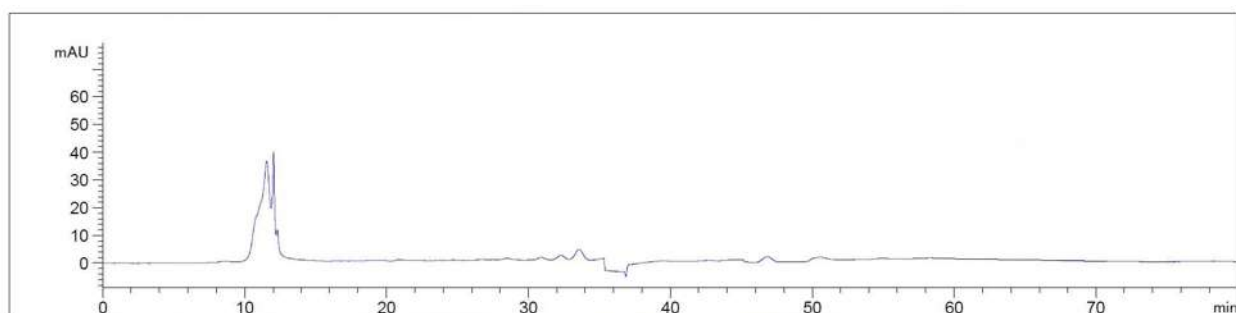


Figura 23. Cromatograma del análisis HPLC de producto de prueba catalítica utilizando SBA-15 como catalizador con condiciones $T = 170^\circ \text{C}$ y $t = 60$ min.

Como se mencionó anteriormente, es necesaria la presencia de sitios ácidos de tipo Lewis y Brønsted para catalizar la isomerización de glucosa y la deshidratación de fructosa respectivamente^{32,45}. Por esta razón se decidió modificar las propiedades ácidas del material SBA-15 mediante la incorporación de Sn y grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ *in-situ* a su estructura. Aunado a ello, se estudiaron variables importantes del método sol-gel como son la acidez del gel de síntesis y el precursor de estaño, ya que, de acuerdo a la literatura, ambos son clave para la correcta sustitución del Sn dentro de la red de sílice.

En primera instancia, se realizó únicamente la incorporación de Sn al material SBA-15, sintetizando así los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1, 0.07-Sn-SBA-15-2 y 1.1-Sn-SBA-15-1 los cuales presentaron una estructura hexagonal parcialmente ordenada (Figura 10) con excepción del catalizador 1.1-Sn-SBA-15-1 el cual mantuvo una estructura hexagonal ordenada más semejante a la de la SBA-15. De igual manera, este último catalizador mantuvo propiedades texturales análogas a la SBA-15 (Tabla 3).

Por otra parte, los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2 presentaron una distribución bimodal de diámetro de poro (Figura 9). Una posible causa de dichas deformaciones en la estructura y disminución diámetro de poro en estos materiales es la presencia de SnO₂ (Figura 13) ya que bloquea completa o parcialmente los mesoporos de los catalizadores. En comparación con la SBA-15, todos los catalizadores exhibieron un aumento en la concentración de sitios ácidos de Lewis y Brønsted (Figura 14), siendo más predominante la acidez tipo Lewis. Sin embargo, el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-1 presentó una baja concentración de sitios ácidos de Lewis, lo cual explica la baja conversión de glucosa con este catalizador (Figura 16).

Debido a la baja concentración de sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores Sn-SBA-15 y a su pobre generación de HMF (Tabla 5), se exploró la incorporación de grupos -PrSO₃H en dichos catalizadores, con la finalidad de proporcionarles mayor acidez tipo Brønsted y favorecer la deshidratación de fructosa hacia HMF^{38,42}. Para ello se sintetizaron catalizadores Sn-SBA-15-SO₃H variando la acidez del gel de síntesis y el precursor de estaño.

En general, la incorporación de grupos -PrSO₃H a los catalizadores se realizó conservando una estructura hexagonal ordenada, ya que se aprecia un menor decremento en el pico correspondiente al plano (1 0 0) en los difractogramas de rayos X (Figura 10), no obstante, al igual que en los catalizadores Sn-SBA-15, el catalizador preparado con una mayor acidez en el gel de síntesis, 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1, presenta la menor deformación en su estructura hexagonal y en su distribución de diámetro de poro (Figura 9). Además, la incorporación de grupos sulfónicos aumentó el espesor de pared en todos los catalizadores aportándoles una mayor estabilidad estructural³⁹. Aunado a todo lo anterior, se puede comprobar mediante los resultados de adsorción de piridina que los grupos sulfónicos efectivamente proveyeron de una mayor concentración de sitios ácidos tipo Brønsted a los catalizadores (Figura 14), por lo cual todos los catalizadores presentaron una mayor relación BAS/LAS con lo que se favoreció notoriamente la generación de HMF (Tabla 5). Sin embargo, los catalizadores con grupos exhibieron una menor conversión de glucosa con la excepción del catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 el cual no sólo mejoró ampliamente la conversión de glucosa sino además fue el catalizador con mejor rendimiento de HMF en las pruebas de actividad (55% a 120 min), rendimientos semejantes son obtenidos en otros estudios catalíticos.⁴³

5. CONCLUSIONES

- La producción de 5-hidroximetilfurfural es factible mediante el uso de catalizadores ácidos heterogéneos del tipo Sn-SBA-15-SO₃H. Estos catalizadores mesoporosos son capaces de promover simultáneamente las reacciones de isomerización de glucosa y deshidratación de fructosa, lo cual se asocia principalmente a la generación de sitios ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis, cuando el Sn y los grupos –PrSO₃H se incorporan al material SBA-15.
- La incorporación *in-situ* de Sn en la SBA-15 permitió obtener especies de Sn⁴⁺ en coordinación tetraédrica dentro de la red de sílice, generando principalmente sitios ácidos de Lewis en los catalizadores, los cuales demostraron favorecer la conversión de glucosa.
- La incorporación de grupos –PrSO₃H a los materiales Sn-SBA-15 incrementó la proporción de sitios ácidos de Brønsted con respecto a los de Lewis en los catalizadores, lo cual favoreció las reacciones de deshidratación de productos intermediarios, generando principalmente HMF.
- El análisis de las especies de Sn mostró que, además del estaño tetraédrico coordinado en la estructura de sílice, existe una contribución de SnO₂ el cual ha demostrado antes que no es activo en la reacción estudiada en este trabajo, como se observa en los catalizadores 0.07-Sn-SBA-15-1 y 0.07-Sn-SBA-15-2.
- La concentración de HCl (0.07 y 1.1 M) y la adición de grupos –PrSO₃H mostraron afectar significativamente las propiedades estructurales de la Sn-SBA-15, impactando su actividad catalítica. El aumento de la concentración de ácido sin la incorporación de grupos –PrSO₃H condujo a una pobre incorporación de Sn⁴⁺, por lo que conservó la estructura hexagonal representativa de la SBA-15. Además, el tipo de precursor de estaño mostró no ser una variable clave para la conversión de glucosa y rendimiento de HMF.

- La alta concentración de HCL (1.1M) en el medio de síntesis junto con la incorporación de grupos $-\text{PrSO}_3\text{H}$ probaron ser condiciones favorables para la generación de un catalizador activo en el sistema de reacción estudiado ya que el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1 presentó la mayor actividad catalítica con una conversión de glucosa de 99% y un rendimiento de HMF de 55% a 170° C y 120 min.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem* **2010**, *12*, 539–554.
- (2) Antal Jr., M. J.; Mok, W. S. L.; Richards, G. N. *Carbohydr Res* **1990**, *199*, 91–109.
- (3) Guan, J.; Cao, Q. A.; Guo, X. C.; Mu, X. D. *Comput Theor Chem* **2011**, *963*, 453–462.
- (4) Amarasekara, A. S.; Williams, L. D.; Ebede, C. C. *Carbohydr Res* **2008**, *343*, 3021–3024.
- (5) Pagan-Torres, Y. J.; Wang, T. F.; Gallo, J. M. R.; Shanks, B. H.; Dumesic, J. A. *ACS Catal* **2012**, *2*, 930–934.
- (6) Robyt, J. F. *Essentials of Carbohydrate Chemistry*. Springer Pub Co **1998**.
- (7) Moreau, C.; Finiels, A.; Vanoye, L. *J Mol Catal Chem* **2006**, *253*, 165–169.
- (8) Roman-Leshkov, Y.; Chheda, J. N.; Dumesic, J. A. *Science* **2006**, *312*, 1933–1937.
- (9) Chheda, J. N.; Roman-Leshkov, Y.; Dumesic, J. A. *Green Chem* **2007**, *9*, 342–350.
- (10) Crisci, A. J.; Tucker, M. H.; Lee, M. Y.; Jang, S. G.; Dumesic, J. A.; Scott, S. L. *ACS Catal* **2011**, *1*, 719–728.
- (11) Zhao, H.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. C. *Science* **2007**, *316*, 1597–1600.
- (12) Binder, J. B.; Raines, R. T. *Am Chem Soc* **2009**, *131*, 1979–1985.
- (13) Yong, G.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. *Angew Chem* **2008**, *47*, 9345–9348.
- (14) Zhang, Y.; Hidajat, K.; Ray, A. K. *Biochem Eng J* **2004**, *21*, 111–121.
- (15) Udaya, V.; Gormley, R. J. Bifunctional Catalysis in Syngas Conversions. *Catal Today* **1990**, *6*, 207–234.
- (16) Li, H.; Fang, Z.; Smith, R. L.; Yang, S. Efficient Valorization of Biomass to Biofuels with Bifunctional Solid Catalytic Materials. *Prog Energy Combust Sci* **2016**, *55*, 98–194.
- (17) Huang, Y.; Long, B.; Tang, M.; Rui, Z.; Balogun, M. S.; Tong, Y.; Ji, H. Bifunctional Catalytic Material: An Ultra-Stable and High-Performance Surface Defect CeO₂ Nanosheets for Formaldehydethermal Oxidation and Photocatalytic Oxidation. *Appl Catal B Env.* **2016**, *181*, 779–787.
- (18) Cabrera-Munguia, D. A.; Tututi-Ríos, E.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Rico, J. L.; González, H. Reaction Study for the Esterification of Oleic Acid over M-SBA-15-SO₃H (M=Al, Ti) Catalysts. *Energy Procedia* **2017**, *142*, 590–596.
- (19) Li, H.; Yang, S.; Rüsager, A.; Pandey, A.; Sangwan, R. S.; Saravanamurugan, S.; Luque, R. Zeolite and Zeotype-Catalysed Transformations of Biofuranic Compounds. *Green Chem* **2016**, *18*, 5701–5735.
- (20) Guo, F.; Fang, Z.; CC, X.; Smith, R. L. Solid Acid Mediated Hydrolysis of Biomass for Producing Biofuels. *Prog Energy Combust Sci* **2012**, *38*, 672–690.
- (21) Vilcocq, L.; Castillo, P. C.; Carvalheiro, F.; Duarte L. C. Hydrolysis of Oligosaccharides over Solid Acid Catalysts: A Review. *Chem Sus Chem* **2014**, *7*, 1010–1019.
- (22) Hu, L.; Lin, L.; Wu, Z.; Zhou, S.; Liu, S. Chemocatalytic Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts. *Appl Catal B Env.* **2015**, *174*, 225–243.
- (23) Schwiderski, M.; Kruse, A.; Grandl, R.; Dockendorf, D. Comparison of the Influence of a Lewis Acid AlCl₃ and a Brønsted Acid HCl on the Organosolv Pulping of Beech Wood. *Green Chem* **2014**, *16*, 1569–1578.
- (24) Cará, P. D.; Pagliaro, M.; Elmekawy, A.; Brown, D. R.; Verschuren, P.; Shiju, N. R.; Rothenberg, G. Hemicellulose Hydrolysis Catalysed by Solid Acids. *Cat Sci Technol* **2013**, *3*, 2057–2061.
- (25) Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K. Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts. *Green Chem* **2008**, *10*, 1033–1037.
- (26) Lanzafame, P.; Temi, D. M.; Perathoner, S.; Spadaro, A. N.; Centi, G. Direct Conversion of Cellulose to Glucose and Valuable Intermediates in Mild Reaction Conditions over Solid Acid Catalysts. *Catal Today* **2012**, *179*, 178–184.
- (27) Sahu, R.; Dhepe, P. L. A One-Pot Method for the Selective Conversion of Hemicellulose from Crop Waste into C₅ Sugars and Furfural by Using Solid Acid Catalysts. *Chem Sus Chem* **2012**, *5*, 751–761.
- (28) Liu, Y.; Li, Z.; Hou, Y.; Wei, Z. A Novel Route towards High Yield 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose Catalyzed by a Mixture of Lewis and Brønsted Acids. *RSC Adv* **2014**, *42*, 2035–2038.
- (29) Binder, J. B.; Raines, R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 1979–1985.
- (30) Choudhary, V.; Mushrif, S. H.; Ho, C.; Anderko, A.; Nikolakis, V.; Marinkovic, N. S.; Frenkel, A. I.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl) Furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 3997–4006.
- (31) Rajabbeigi, N.; Torres, A. I.; Lew, C. M.; Elyassi, B.; Ren, L.; Wang, Z.; Cho, H. J.; Daoutidis, P.; Tsapatsis, M. On the Kinetics of the Isomerization of Glucose to Fructose Using Sn-Beta. *Chem. Eng. Sci.*

-
- (32) Cruz-Pérez, N. Estudio Cinético de La Isomerización Glucosa-Fructosa. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1995.
- (33) Cabrera-Munguía, D. A.; González, H.; Tututi-Ríos, E.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Rico, J. L. Acid Properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO₃H (M = Al, Ti) Materials and Their Role on Esterification of Oleic Acid. *J Mater Res* **2018**, *33*, 3634–3645.
- (34) Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Roman-Leshkov, Y.; Hwang, S. J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; et al. *Proc Natl Acad Sci* **2012**, *109*, 9727–9732.
- (35) Roman-Leshkov, Y.; Davis, M. E. *ACS Catal* **2011**, *1*, 1566–1580.
- (36) Bermejo-Deval, R.; Orazov, M.; Gounder, R.; Hwang, S. J.; Davis, M. E. *ACS Catal* **2014**, *4*, 2288–2297.
- (37) Rai, N.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. *ACS Catal* **2013**, *3*, 2294–2298.
- (38) Manayil, J. C.; dos Santos, V. C.; Jentoft, F. C.; Mesa, M. G.; Lee, A. F.; Wilson, K. Octyl Co-Grafted PrSO₃H/SBA-15: Tunable Hydrophobic Solid Acid Catalysts for Acetic Acid Esterification. *Chem Cat Chem* **2017**, *9*, 2231–2238.
- (39) Chen, S. Y.; Yokoi, T.; Tang, C. Y.; Jang, L. Y.; Tatsumi, T.; Chan, J. C. C.; Cheng, S. Sulfonic Acid-Functionalized Platelet SBA-15 Materials as Efficient Catalyst for Biodiesel Synthesis. *Green Chem* **2011**, *13*, 2920–2930.
- (40) Othman, A. L. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **2011**, *5*, 2874–2902.
- (41) Chen, Y.; Huang, Y.; Jinghai, X.; Xiuwen, H.; Xinhe, B. Direct Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Titanium-Substituted SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves. *Appl Catal Gen* **2004**, *273*, 185–191.
- (42) Jeenpadiphat, S.; Björk, E. M.; Odén, M.; Tungasmita, D. N. Propylsulfonic Acid Functionalized Mesoporous Silica Catalysts for Esterification of Fatty Acids. *J Mol Catal Chem* **2015**, *410*, 253–259.
- (43) Lorenti, J. P.; Scolari, E.; Albuquerque, E. M.; Fraga, M. A.; Gallo, J. M. R. Tailoring Sn-SBA-15 Properties for Catalytic Isomerization of Glucose. *Appl Catal Gen* **2019**, *581*, 37–42.
- (44) Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V. Oxidation of Ethylbenzene over Ti, V and Sn Containing Silicalites with MFI Structure. *Appl Catal Gen* **1996**, *143*, 75–85.
- (45) Herbst, A.; Janiak, C. Selective Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Instead of Levulinic Acid with MIL-101Cr MOF-Derivatives. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 7958–7967.

APÉNDICES

APÉNDICE A

En este apéndice se anexan los análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (*EDS*) de los materiales sintetizados.

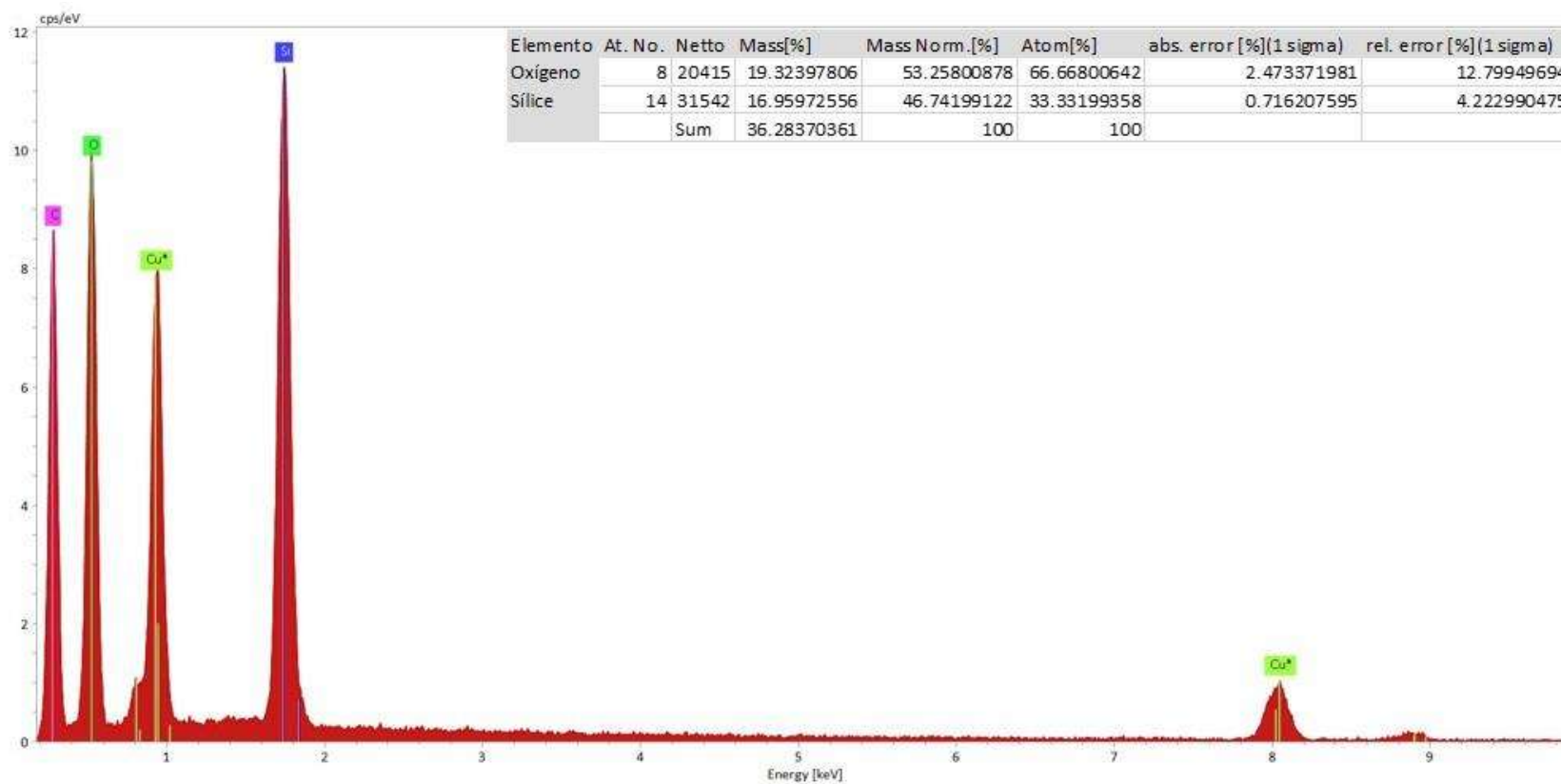


Figura A 1. Análisis EDS del material SBA-15.

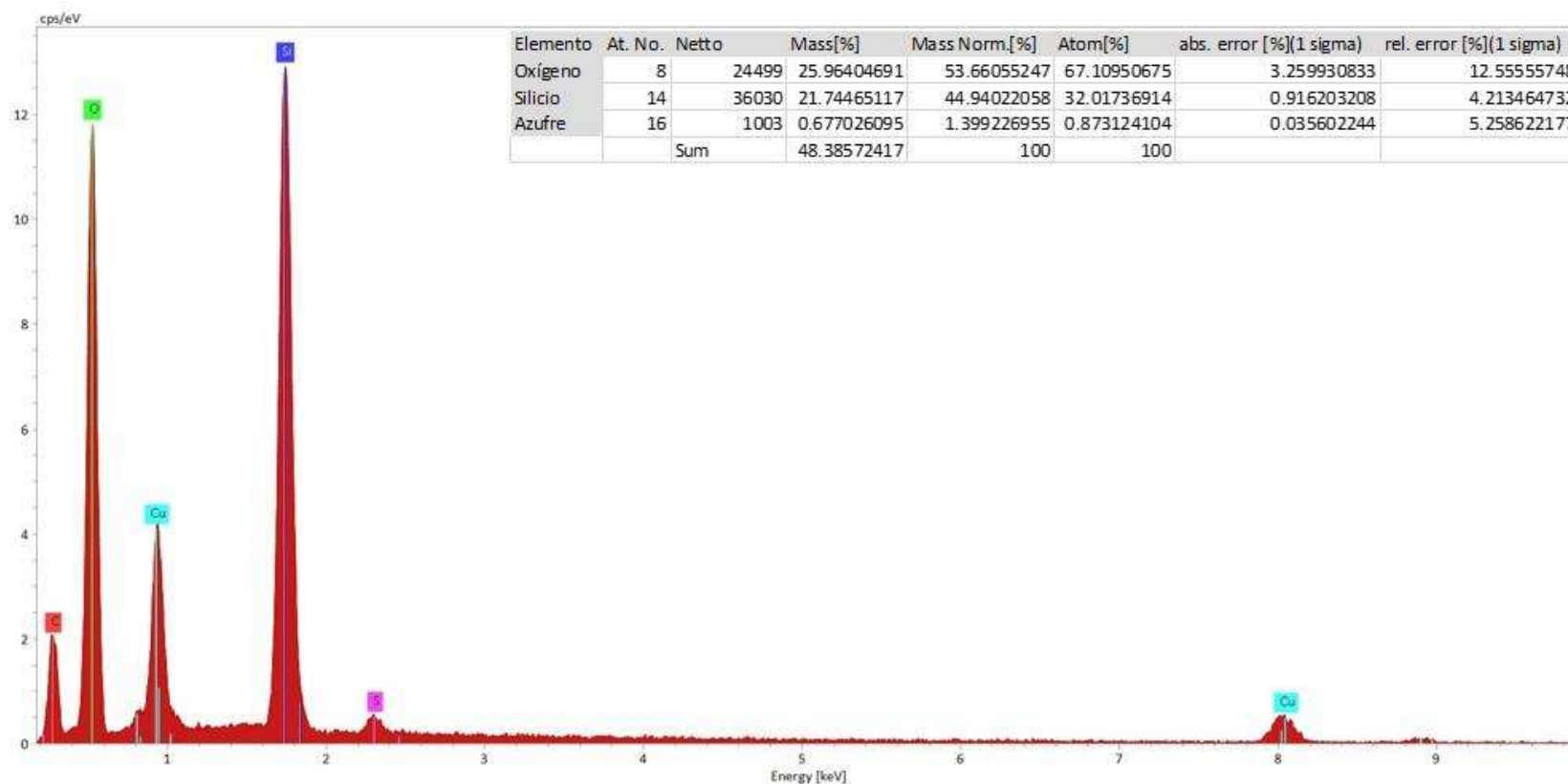


Figura A 2. Análisis EDS del catalizador SBA-15-SO₃H.

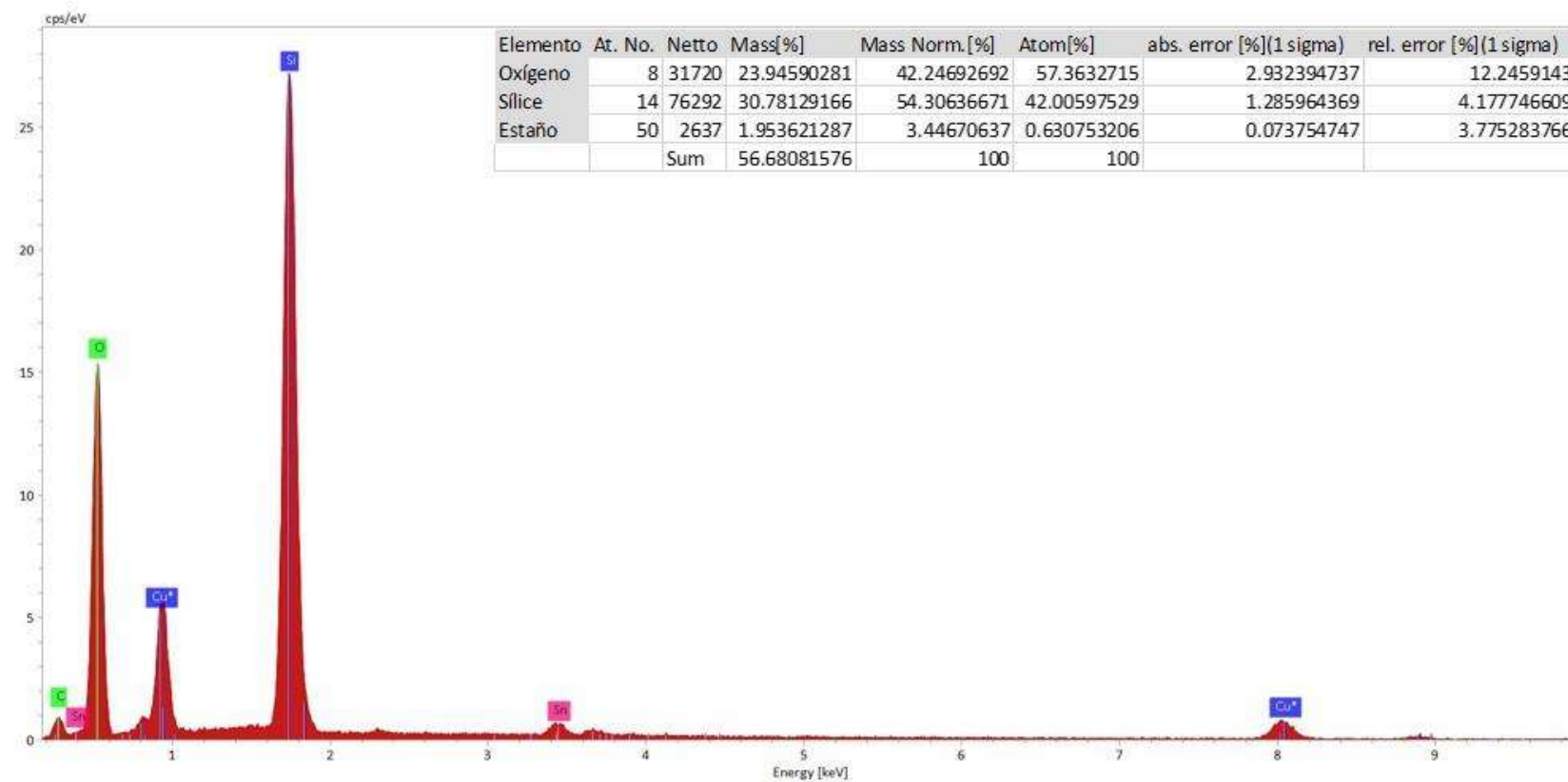


Figura A 3. Análisis EDS del catalizador 0.07-Sn-SBA-15-1.

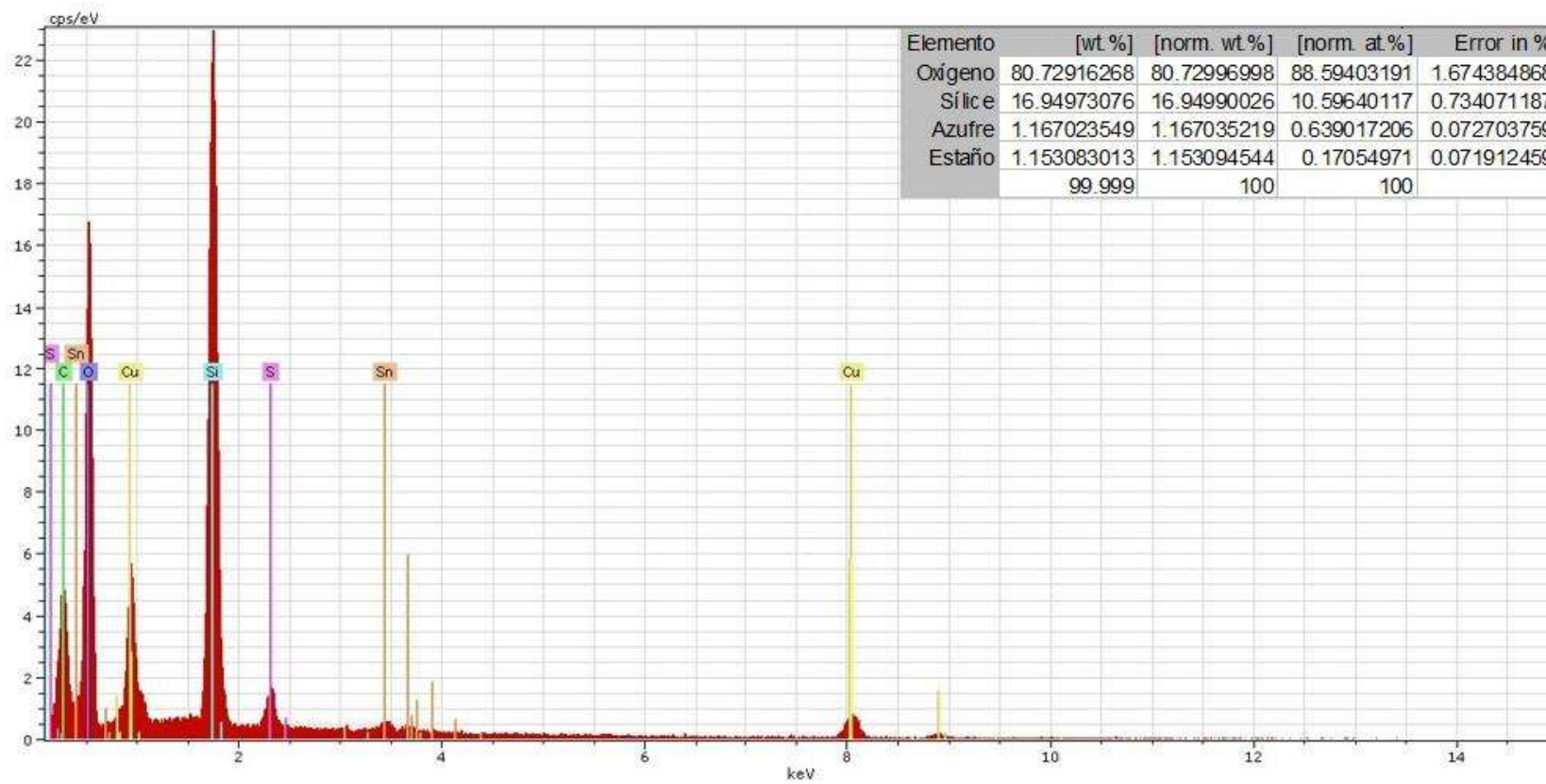


Figura A 4. Análisis EDS del catalizador 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-1.

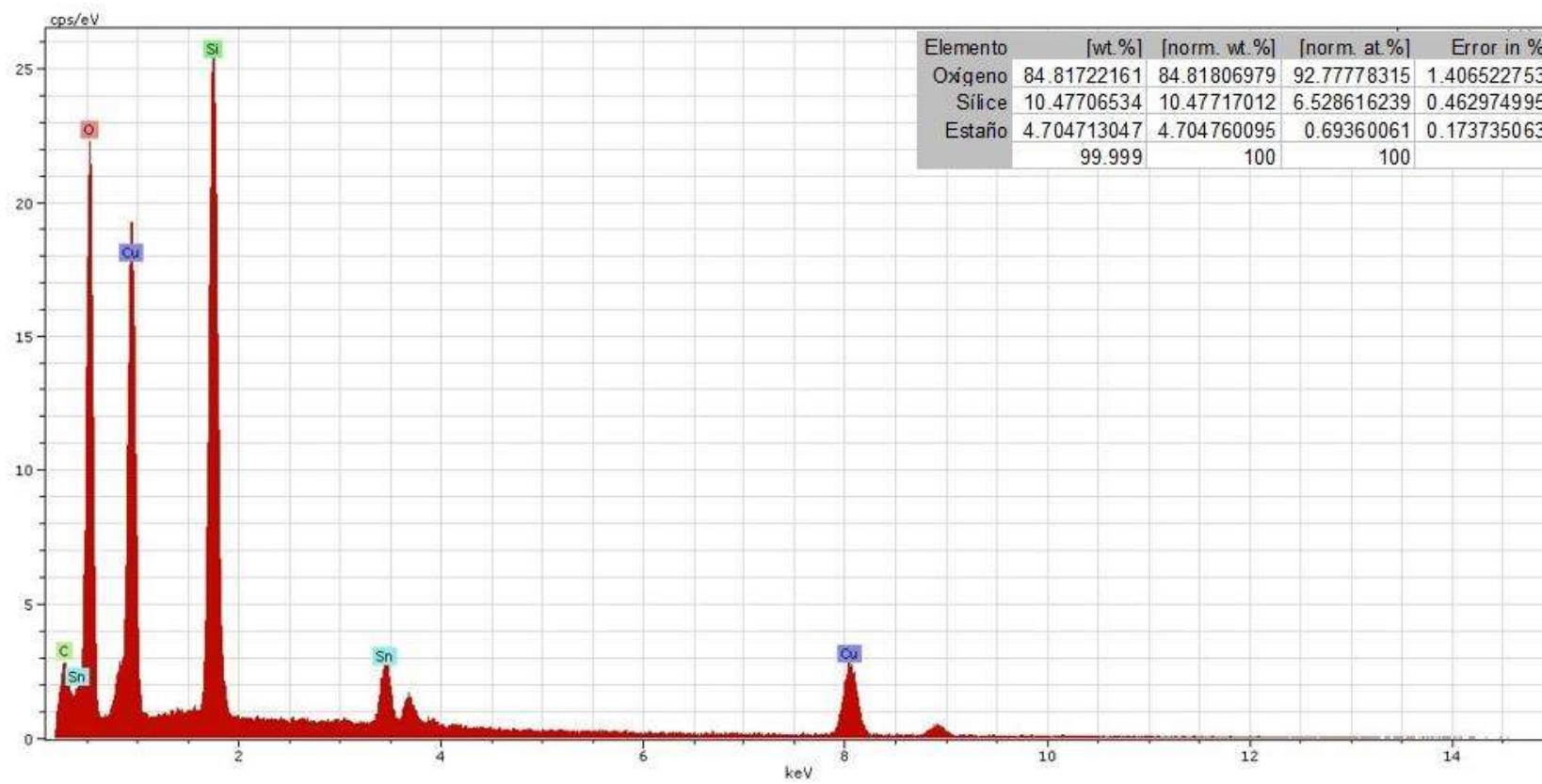


Figura A 5. Análisis EDS del catalizador 0.07-Sn-SBA-15-2.

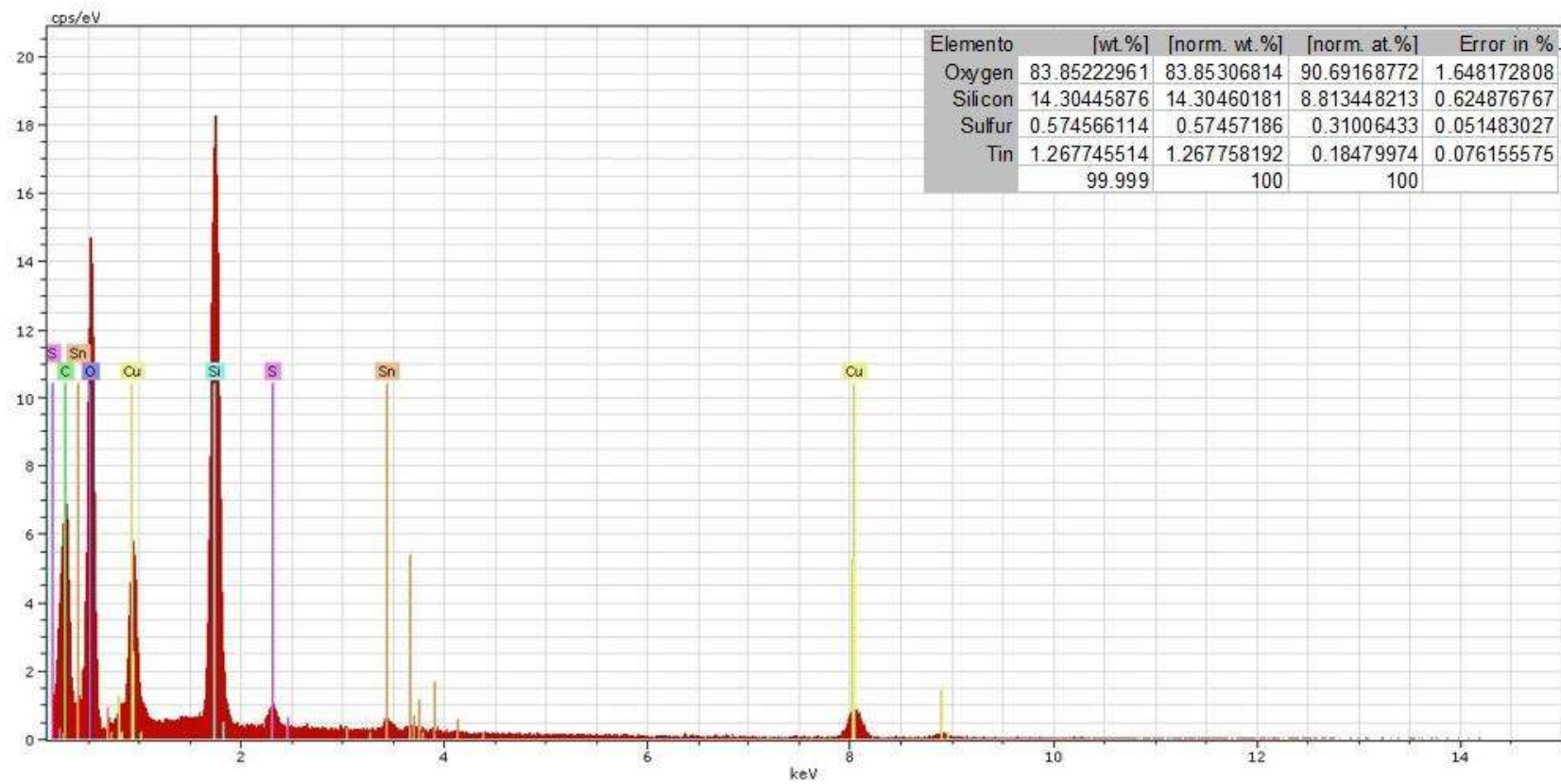


Figura A 6. Análisis EDS del catalizador 0.07-Sn-SBA-15-SO₃H-2.

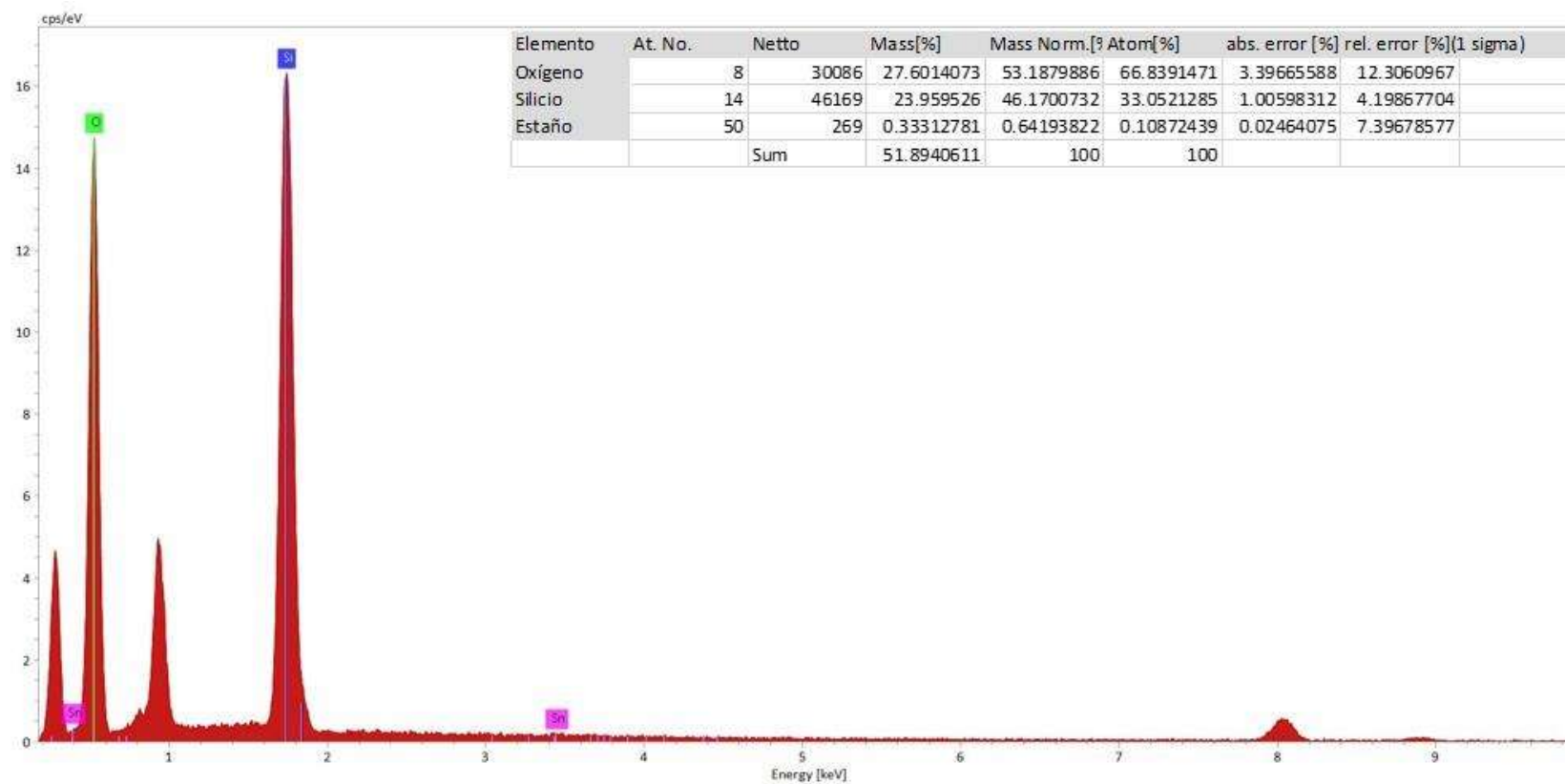


Figura A 7. Análisis EDS del catalizador 1.1-Sn-SBA-15-1.

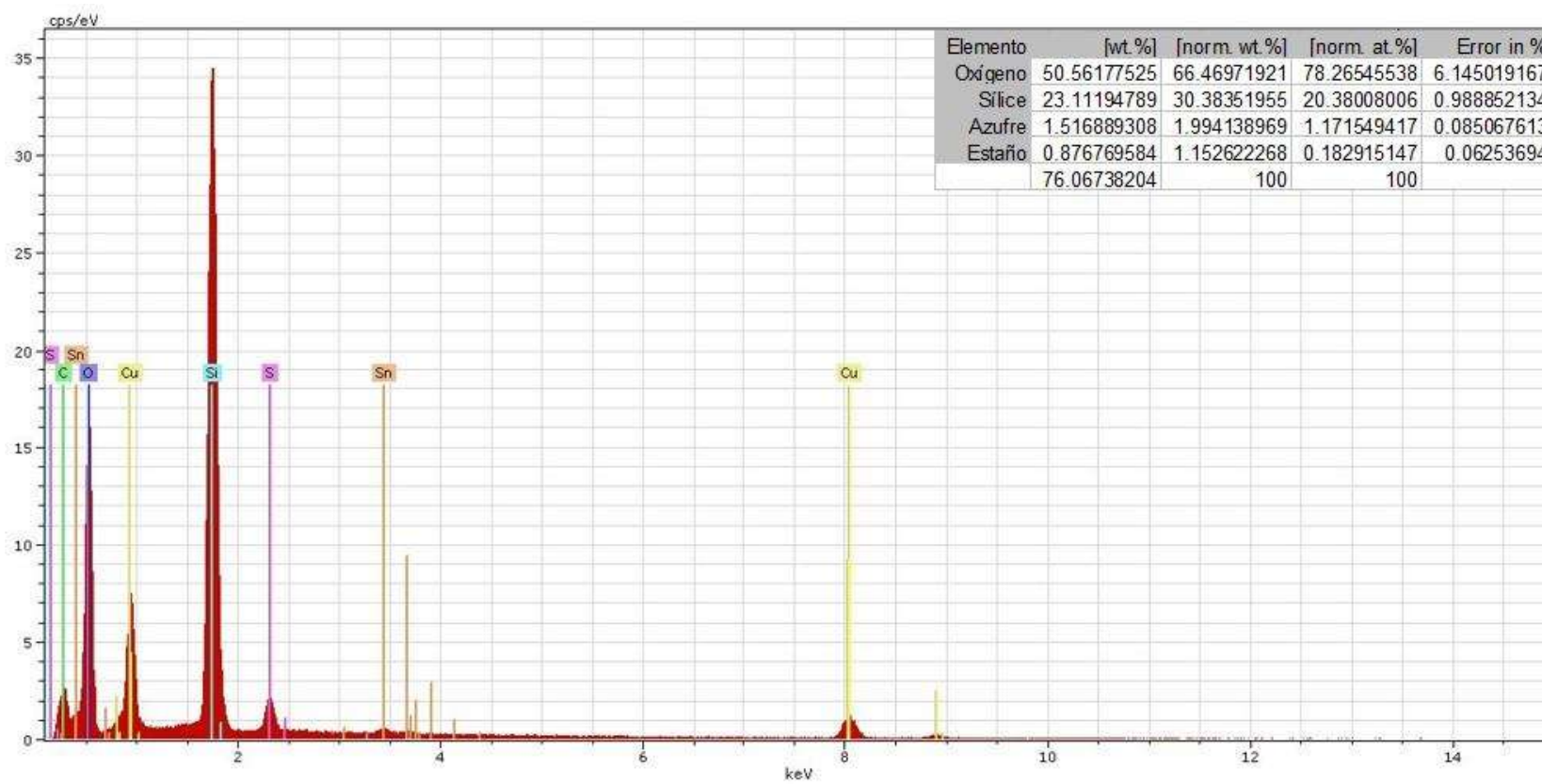


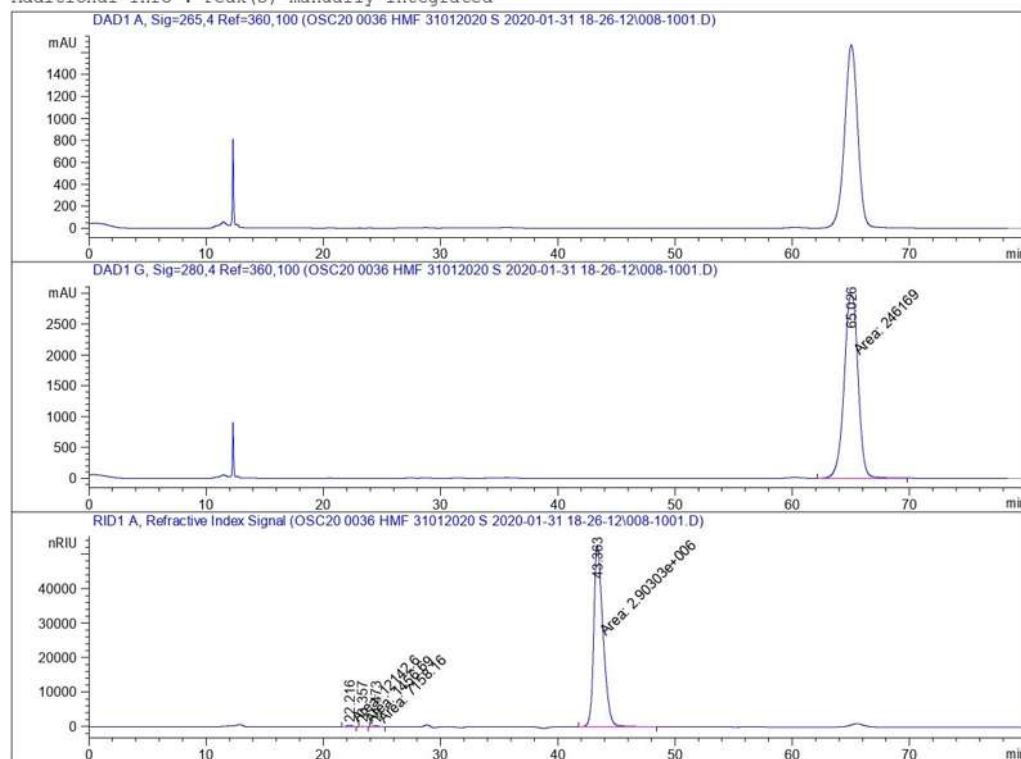
Figura A 8. Análisis EDS del catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1.

APÉNDICE B

Data File C:\CHEM32\2\DATA\OSC20 0036 HMF 31012020 S 2020-01-31 18-26-12\008-1001.D
 Sample Name: M-6

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :   10
Acq. Instrument : DAD-IR                     Location  : Vial 8
Injection Date  : 2/1/2020 7:19:44 AM        Inj       :    1
                                           Inj Volume: 10.000 µl
Method         : C:\CHEM32\2\DATA\OSC20 0036 HMF 31012020 S 2020-01-31 18-26-12\AZUCARES G S
                Y F .M (Sequence Method)
Last changed   : 1/31/2020 6:26:12 PM by SYSTEM
Additional Info : Peak(s) manually integrated
    
```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      :      Signal
Multiplier    :      1.0000
Dilution      :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Figura B 1. Cromatogramas HPLC de la prueba de actividad con el catalizador 1.1-Sn-SBA-15-SO₃H-1.