

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL CÓRDOBA

DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS
PARA LA OBTENCIÓN DE BIOPRODUCTOS
QUÍMICOS DE FUENTES RENOVABLES

Doctorado en Ingeniería – Mención Química

Período 2016 – 2020

JURADO DE TESIS

Dra. Moyano, Elizabeth Laura

Dr. Grau, Javier

Dr. Gómez Costa, Marcos

Centro de Investigación en
Nanociencia y Nanotecnología



Sergio Federico Mayer

icmm
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

DOCTORANDO

Ing. Sergio Federico Mayer

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC)

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Horacio Falcón

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba

CODIRECTORES DE TESIS

Dr. José Antonio Alonso

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Dra. María Laura Martínez

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC)

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba

ACERCA DE ESTE DOCUMENTO

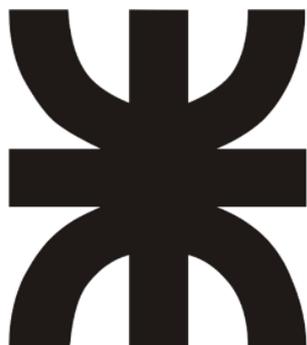
Este Trabajo de Tesis de la carrera de Doctorado en Ingeniería con Mención en Química se terminó de escribir en agosto de 2020 por el Ing. Químico Sergio Federico Mayer.

Consiste en un documento diseñado para ser **leído de manera digital**, por lo que incluye múltiples entradas de referencias cruzadas hacia fórmulas y ecuaciones, figuras, tablas, secciones y apartados, etc., que facilitan la navegación por el texto.

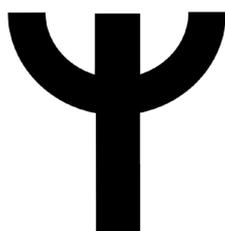
Para la lectura de este Trabajo de Tesis, se recomienda cualquier edición de Acrobat Reader (gratuito), que puede descargar desde la página web oficial de Adobe, [aquí](#). Las referencias cruzadas aquí contenidas están destacadas en color **dorado**. Para navegar a través del documento, haga clic (o Ctrl + clic, según su configuración) sobre la referencia cruzada y será redirigido al sector del texto referenciado. Para continuar con la lectura en el punto anterior, presione la combinación de teclas Alt (izq.) + flecha izq. del teclado numérico. Puede navegar hacia atrás y hacia adelante con las combinaciones de teclas Alt (izq.) + flecha izq. y Alt (izq.) + flecha der. del teclado numérico.

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento que acredita al trabajo y a su autor (Sergio F. Mayer).

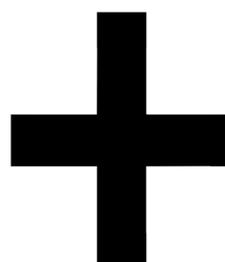
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL



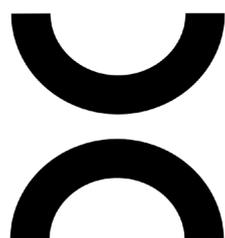
El símbolo de «la araña», como comúnmente se la llama, posee un significado mayor a la mera representación isotópica de las iniciales **UTN (Universidad Tecnológica Nacional)**. Representa su forma y su dinámica, los valores y el fin último de la existencia de la Institución.



Este es el símbolo medieval del hombre, como objetivo final de la Institución, ya sea **formando personas** o brindando directa o indirectamente **soluciones a sus necesidades**.



Este signo es representativo de una totalidad **técnica positiva**, incorporando la moral, los valores y la **responsabilidad que su utilización implica**.



Los arcos de circunferencia representan la dinámica de la **tecnología en constante evolución**. Además de recordarnos que la Institución debe evolucionar acorde a los cambios tecnológicos, nos alientan a ser también parte de dicha **evolución permanente**.

Fuente: [UTN – La Plata](#)

AGRADECIMIENTOS

*A mis directores, por sus lecciones, pláticas, recomendaciones, PACIENCIA,
y un largo etc...*

A mis adorables padres y hermanos, cuyo apoyo es continuo, incondicional y perenne.

A mi abuela fierrera, por sus charlas y mates prepandemia.

A mi familia en general, por todo su AMOR y su cálida presencia.

A Bea, por el cariño y la estabilidad que me brinda.

*A mi familia política, por su asilo y auspicio,
en especial durante los meses de redacción de este documento.*

*A Héctor, Seba y mis estudiantes, colegas que me brindaron
la oportunidad de comprender el significado de la palabra Vocación.*

A mi cuñada, por su generosidad y sus consejos.

A mis amigos.

A mis colegas.

A Mica[‡].

GRACIAS

[‡]A ver si con esta dedicatoria me devuelve el calcetín izquierdo que me enterró...

RESUMEN

En el presente Trabajo de Tesis se propone la optimización de sistemas de reacción y el diseño de materiales catalíticos para la obtención de productos químicos de valor agregado a partir de materias primas de origen renovable; más específicamente, en la obtención de 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa mediante catálisis ácida heterogénea.

En «**Introducción**» se elabora un marco teórico y un estado del arte para contextualizar la labor aquí desarrollada, donde se exponen los avances más significativos en la materia, además de definir ciertos conceptos clave para una comprensión más cabal del contenido. En «**Justificación y Objetivos**» se manifiesta de manera sintética la motivación de este Trabajo de Tesis, y se proponen sus objetivos generales y específicos. En el capítulo «**Métodos experimentales**» se describen los equipos e implementos utilizados para los diferentes estudios catalíticos, y se definen las técnicas instrumentales de caracterización, y los métodos empleados en las síntesis realizadas. Los capítulos «**Síntesis y Caracterización de Materiales**» y «**Reacciones Catalíticas**» mencionan los antecedentes más notables en materia de síntesis de materiales y estudios catalíticos, respectivamente, y detallan las tareas llevadas a cabo en el curso de esta investigación, junto con los resultados a los que se ha arribado, con su discusión y conclusiones independientes. Finalmente, un capítulo de «**Conclusiones Generales**» resume sintéticamente los resultados más significativos de este Trabajo de Tesis. La unidad «**Referencias**» reúne toda la bibliografía citada en este documento, en orden alfabético. En el último capítulo, «**Apéndice**», se expone la producción científica generada a partir de esta investigación, y finaliza con los estudios que podrían llevarse a cabo a futuro para culminar las labores aquí desempeñadas.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN

- 1.1. Marco teórico
- 1.2. Estado del arte
 - 1.2.1. Carbohidratos y sus derivados
 - 1.2.1.1. Glucosa
 - 1.2.1.2. Fructosa
 - 1.2.1.3. 5-hidroximetilfurfural
 - 1.2.2. Catálisis
 - 1.2.3. Deshidratación de fructosa a HMF
 - 1.2.3.1. Mecanismos de reacción de deshidratación de fructosa a HMF
 - 1.2.3.2. Reacciones de competencia

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

- 2.1. Justificación del Trabajo de Tesis
- 2.2. Objetivo Principal
- 2.3. Objetivos Particulares
 - 2.3.1. Síntesis de materiales
 - 2.3.2. Caracterizaciones
 - 2.3.3. Ensayos catalíticos

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

- 3.1. Drogas y reactivos
- 3.2. Equipos e implementos para la síntesis de materiales
 - 3.2.1. Síntesis de materiales de estructura tipo pirocloro
 - 3.2.1. Síntesis de materiales mesoporosos
- 3.3. Equipos e implementos para los ensayos catalíticos
- 3.4. Métodos de síntesis de materiales
 - 3.4.1. Síntesis cerámica
 - 3.4.2. Intercambio ácido

-
- 3.4.3. Síntesis por hidrólisis-oxidación
 - 3.4.4. Síntesis sol-gel
 - 3.4.4.1. Proceso de cocondensación
 - 3.4.5. Postratamientos de materiales mesoporosos
 - 3.4.5.1. Funcionalización *ex situ*
 - 3.4.5.2. Impregnación húmeda
 - 3.4.5.3. Reducción de anclajes metálicos
 - 3.4.5.4. Sulfatación
 - 3.5. Técnicas instrumentales de análisis y caracterización
 - 3.5.1. Técnicas de difracción
 - 3.5.1.1. Difracción de rayos X
 - 3.5.1.2. Difracción de neutrones en polvo
 - 3.5.2. Método de Rietveld
 - 3.5.3. Microscopía
 - 3.5.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión
 - 3.5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido
 - 3.5.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
 - 3.5.5. Técnicas adicionales de caracterización de materiales
 - 3.5.5.1. Análisis Termogravimétricos
 - 3.5.5.2. Reducción Térmica Programada
 - 3.5.5.3. Desorción Térmica Programada de amoníaco
 - 3.5.5.4. Determinación de propiedades texturales
 - 3.5.5.5. Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente
 - 3.5.6. Técnicas cromatográficas para ensayos catalíticos
 - 3.5.6.1. Cromatografía Gaseosa
 - 3.5.6.2. Cromatografía Líquida de Alta Resolución

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

- 4.1. Motivación
- 4.2. Materiales de fase tipo pirocloro
 - 4.2.1. Antecedentes
 - 4.2.2. Métodos de síntesis
 - 4.2.2.1. Vía 1
 - 4.2.2.2. Vía 2
 - 4.2.3. Variables de síntesis
 - 4.2.4. Nomenclatura de pirocloros defectuosos
 - 4.2.5. Pirocloros defectuosos de antimonio-telurio
 - 4.2.5.1. Preparación de muestras
 - 4.2.5.2. Caracterizaciones y discusión
 - 4.2.6. Pirocloros defectuosos mixtos de metales B^I - B^{II}
 - 4.2.6.1. Preparación de las muestras
 - 4.2.6.2. Caracterizaciones y discusión
- 4.3. Materiales mesoporosos tipo SBA-15
 - 4.3.1. Antecedentes

-
- 4.3.2. Variables de síntesis
 - 4.3.3. Nomenclatura de materiales mesoporosos
 - 4.3.4. Materiales mesoporosos SBA-15 y Ti-SBA-15
 - 4.3.4.1. Preparación de muestras
 - 4.3.4.2. Caracterizaciones y discusión
 - 4.3.5. Materiales mesoporosos funcionalizados con galio
 - 4.3.5.1. Preparación de muestras
 - 4.3.5.2. Caracterizaciones y discusión
 - 4.3.6. Materiales mesoporosos funcionalizados con estaño
 - 4.3.6.1. Preparación de muestras
 - 4.3.6.2. Caracterizaciones y discusión
 - 4.3.7. Materiales mesoporosos funcionalizados con zirconio y estaño
 - 4.3.7.1. Preparación de muestras
 - 4.3.7.2. Caracterizaciones y discusión
- 5. REACCIONES CATALÍTICAS**
- 5.1. Antecedentes
 - 5.2. Variables de reacción
 - 5.3. Nomenclatura de los ensayos catalíticos
 - 5.4. Reacciones catalíticas con materiales de fase tipo pirocloro
 - 5.4.1. Reacciones catalíticas en DMSO
 - 5.4.1.1. Procedimientos
 - 5.4.1.2. Análisis y discusión
 - 5.4.2. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos H₂O-MIBK
 - 5.4.2.1. Procedimientos
 - 5.4.2.2. Análisis y discusión
 - 5.4.3. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos optimizados H₂O-FO
 - 5.4.3.1. Procedimientos
 - 5.4.3.2. Análisis y discusión
 - 5.5. Reacciones catalíticas con materiales mesoporosos
 - 5.5.1. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos
 - 5.5.1.1. Análisis y discusión
 - 5.5.2. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos optimizados
 - 5.5.2.1. Análisis y discusión
- 6. CONCLUSIONES GENERALES**
- 6.1. Síntesis y caracterización de materiales
 - 6.2. Reacciones catalíticas
 - 6.3. Consideraciones finales
- 7. REFERENCIAS**
- 8. APÉNDICE**
- 8.1. Producción científica
 - 8.1.1. Congresos
 - 8.1.2. Revistas científicas
 - 8.1.3. Perspectivas futuras

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo, un **Marco teórico** le pondrá en contexto con la realidad socioeconómica que definió y define el mercado energético mundial, su dependencia de las fuentes de energía no renovables y las metas planteadas por organismos internacionales. Encontrará también un **Estado del arte**, que le expondrá los avances más significativos y actualizados en materia del aprovechamiento de fuentes no convencionales de energía, además de fundamentos y otros contenidos recurrentes a lo largo de este Trabajo de Tesis, procurando distinguir las fronteras del conocimiento sobre los contenidos que aquí se abordan. A modo de complemento, también se le recomendará bibliografía que reúne conceptos más extensos que los aquí elaborados para una comprensión más exhaustiva de la materia. Sin más preámbulos, comencemos...

1.1. Marco teórico

El sistema energético de un país tiene por objetivo proporcionar energía limpia y accesible a todos los consumidores por igual, sean la industria y el comercio como los habitantes en sus hogares. Entre los servicios que dependen de este bien se pueden identifi-

car, a grandes rasgos, la iluminación, el transporte, el calor y la alimentación de equipos electrónicos y mecánicos. Aunque la energía es el motor de la economía y consecuentemente es un recurso prioritario para toda nación, el acceso a ella no es equitativo entre países ni entre los distintos sectores de su población. En la **Figura 1-1** se resume la evolución energética mundial (incluyendo la aviación y navegación internacional) en el período 1971-2017, la distribución porcentual de consumo según su fuente para los años 1973 y 2018, junto con el consumo total en megatoneladas equivalentes de petróleo (Mtepⁱ), y el modo de consumo registrado para el año 2017, tomados de la IEA (IEA,

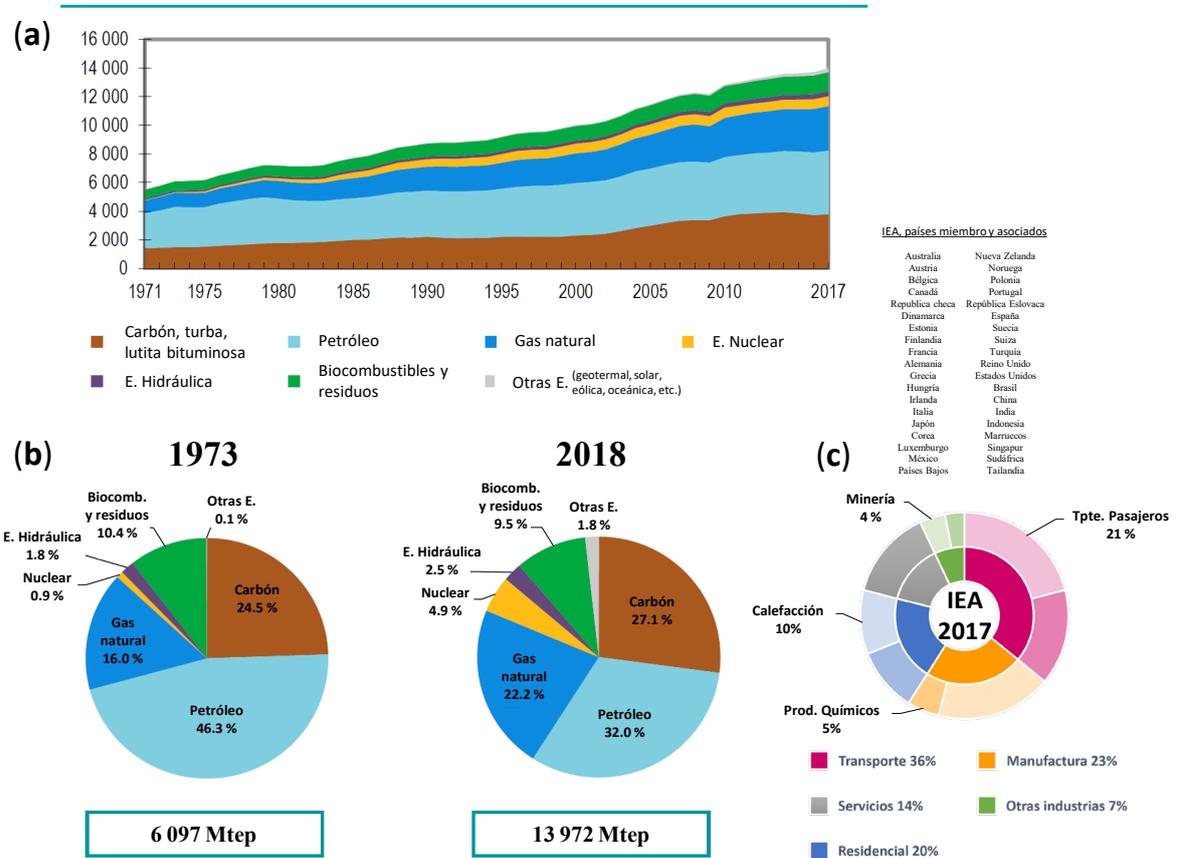


Figura 1-1. (a) Evolución energética global discriminada según la fuente energética entre los años 1971 y 2017. (b) Cantidad de energía consumida en megatoneladas equivalentes de petróleo, clasificada porcentualmente según el origen de la fuente, (c) Modo de consumo energético de países miembro y asociados de la *International Energy Agency*, año 2017.

ⁱ Mtep: Megatoneladas equivalentes de petróleo; 1 tep = 11 630 kWh

2018). Las distintas fuentes energéticas demuestran una tendencia creciente en todos los casos, puesto que el consumo energético global también ha ido en aumento; de esta manera, resulta de utilidad comparar los valores de producción y consumo de forma porcentual y no absoluta. Por ejemplo, se destaca que, en el año 2017, el consumo conjunto entre gas natural (azul), carbón, turba, esquistos bituminosos (marrón) y petróleo (celeste) había disminuido apenas en un 6.33 % con respecto al año 1973, siendo los combustibles fósiles la fuente energética mayoritariamente empleada —en el año 2018, representan el 81.3 % del total consumido—. Esta dependencia en las energías fósiles otorga un poder económico muy centralizado en favor de los países productores, mientras que aquellos que no disponen de estos recursos ocupan una posición global desfavorecida, situación que a su vez ha sido promotora de conflictos bélicos desde hace décadas (Klare, 2002). Mundialmente, unos 840 000 000 habitantes —aproximadamente un 13 % de la población global total— aún no tiene acceso a servicios modernos de electricidad, según datos del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) (PNUD, 2020). Además, de acuerdo con la información suministrada por la Organización de las Naciones Unidas (ONUⁱⁱ), la energía es el principal factor contribuyente al cambio climático, y es responsable del 60 % de todas las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero (ONU, 2015). Otro dato de interés es que, en el año 2015, apenas el 17.5 % del consumo final de energía provino de fuentes renovables. Desde la revolución industrial, el consumo de combustibles fósiles condujo a un aumento de la liberación de gases a la atmósfera, fundamentalmente de dióxido de carbono. Todo esto nos sugiere que los actuales sistemas energéticos no abordan las necesidades fundamentales de accesibilidad y sostenibilidad,

ⁱⁱ ONU: Organización de las Naciones Unidas

y la continuidad de las prácticas habituales puede comprometer las perspectivas de las generaciones futuras. Salvo que se tomen cartas en el asunto de manera urgente y se ponga revertir estos efectos, se espera que el calentamiento global y el cambio climático consecuente sean inevitables, vulnerando el bienestar y progreso de la humanidad en su conjunto. En el marco del Programa 21 (ONU, 1992a) presentado durante la Declaración de Río sobre el Medioambiente y el Desarrollo, y en donde al menos 178 países firmaron su compromiso, la ONU ya nos advertía en la Agenda 21 que «la mayor parte de la energía del mundo se produce y consume en formas que no podrían perdurar si la tecnología permaneciera constante o si las magnitudes globales aumentaran notablemente» (ONU, 1992b). Esto, sumado al hecho de que, por ejemplo, el consumo energético total del año 2018 dobla la energía consumida en 1983, establece una situación que debe ser tratada diligentemente, considerando que la demanda de energía como bien de consumo y motor económico se incrementa a un ritmo acelerado, a la par que la población mundial y la incorporación de productos tecnológicos en la cotidianidad, con el consecuente incremento de la demanda energética.

Son estas las razones principales por las que se definió el séptimo Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) que apela a «garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos», y donde los Estados Miembros se comprometen a alcanzar las tres metas siguientes para el año 2030:

- «7.1 De aquí a 2030, garantizar el acceso universal a servicios energéticos asequibles, fiables y modernos
- 7.2 De aquí a 2030, aumentar considerablemente la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas

-
- 7.3 De aquí a 2030, duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética»

Es decir, dentro de la principal agenda mundial en materia de igualdad y derechos humanos, se hace un llamamiento a encontrar alternativas energéticas que favorezcan el acceso universal a fuentes de energía no contaminantes. Un control sobre la generación de energía renovable fundamentada en un balance de emisiones de carbono neutro es una de las claves para alcanzar la sostenibilidad. En este sentido, el término *energía sostenible* se refiere a la energía renovable producida y utilizada de modo que garantice el desarrollo humano a largo plazo. No se refiere simplemente a un suministro continuo de energía, sino a una producción que atienda a necesidades ambientales, sociales y económicas en un equilibrio que sea posible mantener a largo plazo, fomentando el bienestar humano o, al menos, siendo compatible con aquel (Rodríguez-Dono, 2003).

Entre las distintas opciones de fuentes de energía compatibles con el desarrollo sustentable se encuentra la biomasa, la cual consiste en una alternativa muy promisoriosa, al ser la única fuente de carbono ampliamente disponible después del petróleo y el carbón. La conversión de la energía solar en biomasa por medio de la fotosíntesis, aun tratándose de un proceso energéticamente poco eficiente (alrededor del 1-4 %), genera anualmente unas 40 mil millones de toneladas equivalentes de petróleo en forma de azúcares, almidones, lignocelulosas, proteínas, etc. (Wickens, Lieth & Whittaker, 1977). Este proceso de *fotosíntesis* —una serie de reacciones complejas que llevan a cabo las plantas— es el encargado de transformar el dióxido de carbono atmosférico y el agua disponible en glucosa y oxígeno.

El término *biomasa* se usa para describir de manera colectiva toda la materia orgánica biodegradable de origen vegetal y animal, viva o muerta, incluyendo la presente en los residuos de la industria agrícola y en los residuos sólidos urbanos. Un adecuado aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía, por medio de su conversión a otros productos de valor energético o de valor agregado, a través del empleo de tecnologías no contaminantes, ofrece una triple ventaja: tiene funciones en la producción de energía o productos de química fina, contrarresta el deterioro del medioambiente y favorece la gestión de residuos (DaSilva, Carioca, PannirSelvan & Aroro, 1987). En efecto, los residuos biodegradables siempre han estado disponibles en todos los países, y en la actualidad se los encuentra mayoritariamente en aquellos en vías de desarrollo. Supone, así, una fuente descentralizada y virtualmente inagotable de energía que debe ser aprovechada si se desea disponer de un sistema energético que resulte accesible, económico y no contaminante, exactamente la premisa de la energía sustentable. Es importante mencionar que, desde el punto de vista ambiental, el aprovechamiento energético de la biomasa no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance de emisiones de dióxido de carbono liberado a la atmósfera es cero, y una correcta gestión político-ambiental puede garantizar un sistema funcional y sin huella de carbono. Ciertamente, el consumo de este recurso ya sea en forma de alimentos, combustible o materia prima, da como resultado la generación de dióxido de carbono y agua, esencial para reiniciar el ciclo de fotosíntesis, impidiendo un incremento neto de las concentraciones de CO₂ atmosférico. Esta fuente puede contribuir efectivamente a los sectores más demandantes de energía, *i. e.*, al transporte (36 %) y al sector energético residencial (20 %), además de poder resultar de apoyo en los procesos de manufactura (23 %), como la obtención de productos químicos (5 %).

1.2. Estado del arte

La construcción del estado del arte es un caleidoscopio que nos ofrece diversas imágenes de nuestro objeto de estudio y nos da la posibilidad de elegir de ellas la que tiene mayor claridad y ofrece el mejor panorama de investigación.

Mariela Jiménez (Jimenez Vasquez, 2009)

1.2.1. Carbohidratos y sus derivados

La biomasa está conformada por carbohidratos, lignina, ácidos grasos, lípidos, proteínas, etc. Los primeros, en particular, son los más abundantes y, por lo tanto, probablemente aquellos de los que la industria más dependerá. Casi todas las plantas y animales sintetizan y metabolizan carbohidratos, utilizándolos para almacenar energía, por lo que son clave para el desarrollo de la vida. Las unidades de glucosa son generadas y polimerizadas en las plantas mediante el proceso de fotosíntesis; luego, según la cantidad de unidades fundamentales contenidas en un carbohidrato, este puede ser clasificado en monosacárido, disacárido o polisacárido. Los monosacáridos, o azúcares simples, son las unidades de carbohidratos más reducidas, y por tanto no se pueden hidrolizar a unidades más simples, haciendo las veces de «ladrillo» de los que se componen otros sacáridos mayores. Los monosacáridos más abundantes son la glucosa y la fructosa. Los disacáridos, por su parte, son carbohidratos que se pueden hidrolizar dando lugar a dos unidades de monosacárido. El ejemplo más común es la sacarosa o azúcar de mesa, la cual está constituida por una unidad de glucosa y una de fructosa. Otros disacáridos son la celobiosa y la maltosa (disacáridos formados por dos moléculas de glucosa). Los polisacári-

dos, formadas por cadenas de n elementos monosacáridos, son carbohidratos que se pueden hidrolizar generando múltiples unidades de azúcares simples. Los polisacáridos son polímeros naturales —*biopolímeros*— de los carbohidratos. Dentro de los polisacáridos podemos encontrar el almidón, la celulosa y la hemicelulosa (Villanueva Martínez, 2018). A pesar de su abundancia, en términos de su aprovechamiento energético, los carbohidratos presentan una desventaja, y es su alto contenido de oxígeno en sus estructuras moleculares. Existen al menos tres formas de disminuirlo eficazmente. La primera es mediante la eliminación de pequeñas moléculas altamente oxidadas, como CO_2 , formaldehído o ácido fórmico, como ocurre por ejemplo en el proceso de fermentación de azúcares a etanol, donde se libera CO_2 . La segunda consiste en un tratamiento de hidrogenólisis, donde se remueve un átomo de O a expensas de una molécula de H_2 para formar agua. La tercera se basa en la eliminación directa de una molécula de agua de su estructura, sin la incorporación de H_2 al medio. La deshidratación de azúcares genera una variedad amplia de productos de interés industrial, como los furanos y el ácido levulínico.

De entre los productos de deshidratación, los furánicos son considerados por la comunidad científica como uno de los más importantes, debido a su potencial como materia prima para la obtención de productos químicos y combustibles (Kuster, 1990; van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013; Ordonsky, Sushkevich, Schouten, Van Der Schaaf & Nijhuis, 2013; Yan, Yang, Tong, Xiang & Hu, 2009). Publicaciones recientes de múltiples autores se orientan en la obtención de derivados furánicos a partir de procesos de deshidratación de hexosas, con especial atención por el 5-hidroximetilfurfural (HMF, o 5-HMFⁱⁱⁱ). El HMF destaca de otras plataformas químicas por

ⁱⁱⁱ HMF, 5-HMF: 5-hidroximetilfurfural

conservar los 6 carbonos provenientes de la hexosa a partir de la que se obtiene, y se han reportado elevadas selectividades en sus procesos de obtención, especialmente a partir de fructosa, también denominada *D-fructosa*, *D-levulosa*, o simplemente *levulosa* (Yan, Yang, Tong, Xiang & Hu, 2009; Song, Wang, Qu, Huang, Li & Chen, 2016). Pese a las elevadas selectividades conseguidas en su obtención, la dificultad de lograr altas conversiones y rendimientos provoca que el costo de generación del HMF hoy en día sea prohibitivo como para ser empleado industrialmente, lo que restringe su potencial como un producto químico plataforma.

A continuación, se resumen las características principales de la glucosa y la fructosa, dos carbohidratos de interés, y detalles acerca del 5-hidroximetilfurfural y su obtención.

1.2.1.1. Glucosa

La glucosa es un monosacárido con fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. Es una aldohexosa, es decir, contiene 6 átomos de carbono, y posee su grupo carbonilo unido al primer carbono de la molécula, correspondiente al del aldehído. Es una forma de azúcar muy abundante que se encuentra libre en las frutas y en la miel. Tiene un rendimiento energético es de $3.75 \text{ kcal}\cdot\text{g}^{-1}$ en condiciones estándar (Villanueva Martínez, 2018). La glucosa posee dos enantiómeros, la D-glucosa, forma mayoritaria que puede hallarse en la naturaleza, y la L-glucosa, la cual se presenta de manera escasa. Antiguamente era denominada *dextrosa*, por poseer la propiedad óptica propia de un sacárido *dextrógiro*, de rotar el plano de la luz polarizada que lo atraviesa en sentido horario. El carbono que posee el grupo carbonilo en su forma lineal se denomina *carbono anomérico* en su forma cíclica, y determinará un nuevo tipo de isomería conocida como *anomería*, según sea la posición de su nuevo grupo oxidrilo: en la forma α el grupo hidroxilo del carbono anomérico queda

por debajo del plano de la molécula y opuesto al grupo hidroximetilo enlazado al C⁵, mientras que en la forma β el oxidrilo se sitúa por arriba de dicho plano, del mismo lado que el C⁵-CH₂-OH.

1.2.1.2. Fructosa

La fructosa, de igual fórmula molecular que la glucosa (C₆H₁₂O₆) y de nombre sistemático 1,3,4,5,6 pentahidroxi-2-hexenona, es un monómero de sacárido. Es una cetohecosa, ya que su grupo carbonilo es de tipo cetona, es decir, el grupo está enlazado al segundo carbono de la cadena, en contraste con la glucosa. Estos dos monosacáridos son tautómeros, moléculas con la misma fórmula molecular pero que se diferencian en la posición de uno de sus grupos funcionales (Stick & Williams, 2009). El calor de combustión de la D-fructosa es de 3.75 kcal·g⁻¹, igual al de la glucosa. A temperatura ambiente, la fructosa es un cristal blanco, inodoro y muy dulce —según Tewari y otros, 3 veces más que la glucosa (Goldberg & Tewari, 1989)—. Es el más soluble en agua de todos los carbohidratos, y también presenta cierta solubilidad en solventes polares orgánicos e inorgánicos. Sus propiedades fisicoquímicas pueden encontrarse en bases de datos digitales, como la que proporciona el *National Institute of Standards and Technology* (NIST^{iv}) (Shen, Siderius, Krekelberg & Hatch, 2018a).

La **Figura 1-2** representa las proyecciones de Fisher y la conformación de silla para las moléculas de glucosa y fructosa. En rojo se destaca el oxidrilo que le otorga el prefijo D a ambos azúcares, a la derecha de la cadena en la proyección de Fisher.

^{iv} NIST: *National Institute of Standards and Technology*

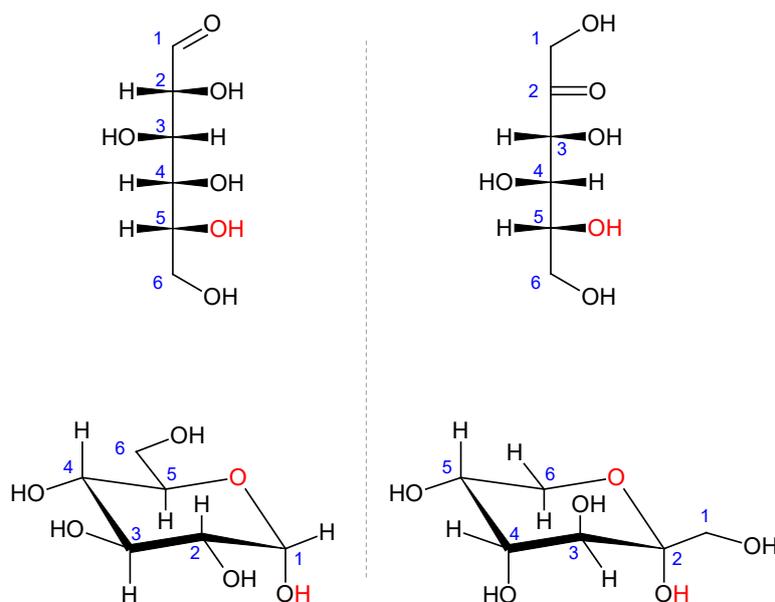


Figura 1-2. Proyecciones de Fisher y conformación de silla para los monosacáridos de (a) glucosa y (b) fructosa. Es debido al grupo funcional OH destacado en rojo, a la derecha en la proyección de Fisher, que se les asigna el prefijo D (*dextro*) a ambas moléculas.

En una disolución de fructosa hay simultáneamente dos formas piranosas y dos formas furanosas en equilibrio, además de trazas en forma de cadena abierta. La piranosas es semejante al pirano, un anillo de 6 miembros donde 5 son átomos de C y uno, el heteroátomo, es un átomo de O; la furanosas sigue este mismo principio, con 5 elementos por anillo, siendo uno de ellos el heteroátomo de O. Las cuatro especies se resumen en la **Figura 1-3**. Algunos autores consideran que la fructosa es más apta que la glucosa en la reacción de deshidratación a HMF debido al hecho de que la primera presenta prevalencia de la fase furanosas, la cual posee mayor reactividad y selectividad a HMF, mientras que la glucosa se encuentra mayoritariamente como fase piranosas (Amarasekara, Williams & Ebede, 2008; Wang, Nolte & Shanks, 2014). Otros estudios recientes, en cambio, demuestran que la tautomería de esta molécula es muy rápida y por tanto no debería suponer una limitación a la velocidad global de obtención del producto (van Putten, van der Waal,

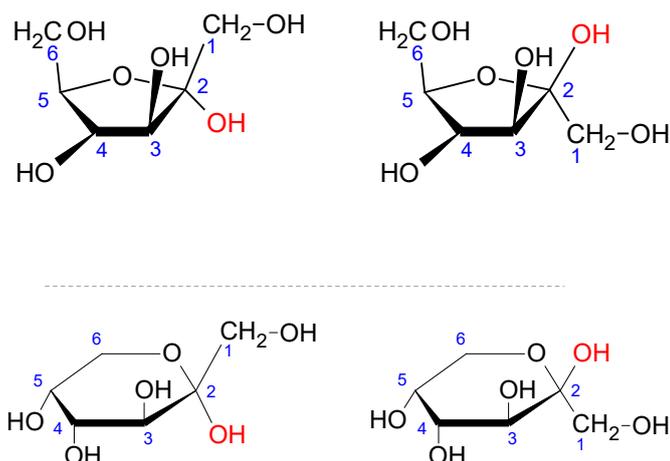


Figura 1-3. Representaciones de las cuatro formas más abundantes de la fructosa. Las formas β representan el 88 %, en abundancia. (a) Forma furanosa del sacárido, en sus disposiciones α y β . (b) Ídem, para su forma piranosa.

de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013; Akien, Qi & Horváth, 2012; Kimura, Nakahara & Matubayasi, 2011).

1.2.1.3. 5-hidroximetilfurfural

El HMF es un compuesto furánico cuya obtención fue primeramente descrita en el siglo XIX. Düll (Düll, 1895) manifestó su formación al calentar inulina con solución de ácido oxálico, mientras que en el mismo año, Kiermayer (Kiermayer, 1895) trabajó sobre un procedimiento similar de síntesis, pero a partir de bagazo de caña de azúcar. El HMF consiste en un anillo de furano (heterociclo con un átomo de O en su anillo, y dos dobles enlaces entre los $C^2=C^3$ y $C^4=C^5$) con un grupo hidroximetilo unido al carbono C^2 y un carbaldehído al carbono opuesto, C^5 . Los compuestos furánicos cumplen la regla de Hückel y son aromáticos con anillo deslocalizado, lo que les confiere la estabilidad característica de estos compuestos (Hückel, 1931). Es un sólido color ocre amarillento, de olor semejante al caramelo, o a flores de manzanilla (Budavari, 1989). En la web del

NIST se resumen sus propiedades fisicoquímicas (Shen, Siderius, Krekelberg & Hatch, 2018b). El HMF es considerado como una plataforma química, precursora de múltiples productos de valor agregado: polímeros, productos de química fina y farmacéutica, agroquímicos, aditivos alimentarios, fragancias, adhesivos, derivados para la industria química, e incluso biocombustibles, entre otros (van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013; Rosatella, Simeonov, Frade & Afonso, 2011). El HMF ha sido postulado como una plataforma química versátil para producir, entre otros, 2,5-dimetilfurano (Román-Leshkov, Barrett, Liu & Dumesic, 2007), compuesto orgánico que ha sido señalado como el biocombustible del futuro (Villanueva Martínez, 2018). Posee un poder calorífico de $3.51 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$, similar a la energía contenida en la nafta comercial, de alrededor de $3.5 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$, y un 50 % más que la contenida en el etanol ($2.3 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$). Además, su número de octanos es de 119 (Thananathanachon & Rauchfuss, 2010), y al ser inmisible con el agua y poseer menor volatilidad que el etanol (punto de ebullición de 92-94 °C, vs. 78 °C), se emplaza como un biocombustible promisorio para la sustitución de los de origen fósil (Kadla & Van De Ven, 2013). El HMF es útil no solo como intermedio para la producción del biocombustible dimetilfurano, sino también de otras moléculas importantes, como el ácido levulínico, el ácido 2,5-furandicarboxílico, el 2,5-diformitilfurano, dihidroximetilfurano y ácido 5-hidroxi-4-ceto-2-pentenoico (Rosatella, Simeonov, Frade & Afonso, 2011). Algunos de estos, junto con la estructura del HMF (**1**), se resumen en la **Figura 1-4** (van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013). Por ejemplo, alcoximetil furfurales (**2**), el ácido 2,5-furandicarboxílico (**3**), el ácido 5-hidroximetilfuroico (**4**), el bishidroximetilfurano (**5**), el 2,5-dimetilfurano (**6**) y el diéster de HMF (**7**) son derivados de furano con un alto potencial en aplicaciones de combustible o polímero. Entre los compuestos no furánicos

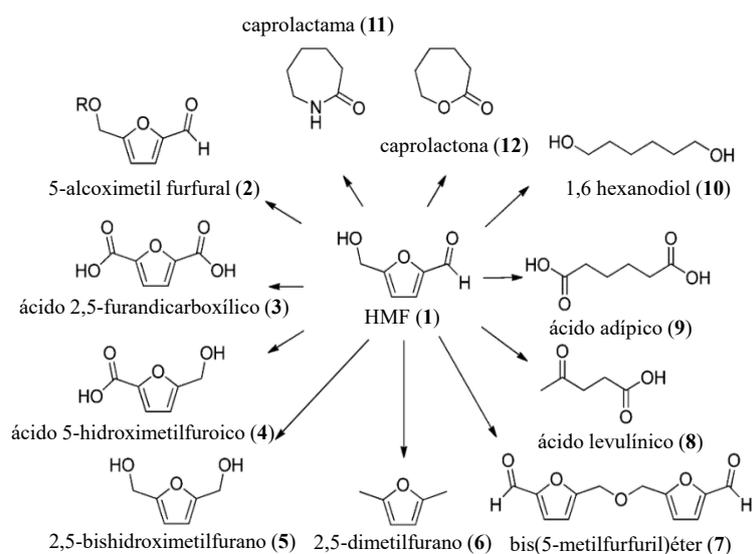


Figura 1-4. Compuestos de interés industrial derivados del HMF como plataforma química.

valiosos que se pueden obtener por procesos químicos, con HMF como intermediario, están el ácido levulínico (8), ácido adípico (9), 1,6-hexanodiol (10), caprolactama (11) y caprolactona (12) (Patel, Serrano-Ruiz, Dumesic & Anex, 2010). Respecto al aprovechamiento del HMF como materia prima para procesos industriales, la empresa Avantium ha presentado varias patentes tecnológicas entre los años 2007 y 2010 sobre la producción de alcoximetiléteres y ésteres a partir de HMF (Gruter, 2007; Gruter & Manzer, 2010; Gruter, 2010; Gruter & Dautzenberg, 2007).

Para más información acerca de los productos derivados a partir del HMF, orientados a los combustibles y sus aditivos, se recomienda la lectura de la revisión titulada *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels* (Climent, Corma & Iborra, 2014).

Acerca de la obtención de HMF a partir de azúcares, se reportaron diversos métodos de preparación utilizando catálisis ácida homogénea y heterogénea, originalmente en medio acuoso. Este tema fue revisado por primera vez en 1951 por Newth (Newth, 1951), y

desde entonces se han publicado varias revisiones importantes, incluida una de Moye (Moye, 1966), acerca de métodos de síntesis y aplicaciones industriales del HMF (Rosatella, Simeonov, Frade & Afonso, 2011). Por ejemplo, Musau y Munavu presentan trabajos en los que obtienen una conversión cuasicuantitativa de fructosa al disolverla y calentarla en un solvente orgánico polar, el dimetilsulfóxido (DMSO^v), sin empleo de catalizadores (Musau & Munavu, 1987). Años antes, Cope ya patentaba un sistema de producción y extracción continua de HMF con medio de reacción bifásico agua-solvente para minimizar la descomposición del producto (Cope, 1959). Zhao *et al.* incursionan en las reacciones de sistemas bifásicos de reacción al aplicar un catalizador de heteropoliácido en la deshidratación de una solución acuosa al 30 % en peso de fructosa en presencia de tres equivalentes de volumen de metilisobutilcetona (MIBK^{vi}), produciendo una elevada selectividad a HMF, con una conversión del 78 % después de 1 h a 115 °C (Zhao, Wang, Zhao, Wang & Wang, 2011). No obstante, no todas las propuestas son funcionales: Rigal *et al.* presentaron un sistema trifásico de DMSO como solvente, MIBK como agente extractivo de HMF y resinas de intercambio iónico como catalizador ácido heterogéneo para la obtención del HMF a partir de D-fructosa como sustrato. Los reportes indican rendimientos al producto de hasta 97 %, pero con un reparto muy pobre, ya que el MIBK logró extraer apenas el 2 % del producto (Rigal, Gorrichon, Gaset & Heughebaert, 1985; Rigal & Gaset, 1985). Otros autores reportaron reacciones de deshidratación de fructosa para la obtención de HMF promovidas por sales inorgánicas en medio alcohólico (Liu, Tang, Wu, Bi & Cui, 2012). Incluso se han propuesto diferentes mecanismos de reacción y modelos cinéticos para la obtención de HMF a partir de azúcares,

^v DMSO: Dimetilsulfóxido

^{vi} MIBK: Metilisobutilcetona

en medios catalizados homogénea y heterogéneamente, en diferentes solventes (Shimanouchi, Kataoka, Tanifuji, Kimura, Fujioka & Terasaka, 2016; Marzo, Gervasini & Carniti, 2012; Toftgaard Pedersen, Ringborg, Grotkjær, Pedersen & Woodley, 2015; Dutta, De & Saha, 2013; Tan-Soetedjo, Van De Bovenkamp, Abdilla, Rasrendra, Van Ginkel & Heeres, 2017; Li, Lu, Yuan & Liu, 2009).

Si bien la fructosa es el sustrato más estudiado por los investigadores, no es la única fuente propuesta para la obtención del HMF. Entre los sacáridos más estudiados, también se encuentra la D-glucosa. En general, se ha informado que la deshidratación de la glucosa tiene menores velocidades de reacción y selectividad a HMF en comparación con los de fructosa a iguales condiciones experimentales, lo cual se debería a la estabilidad de su anillo (Kuster, 1990). En solución acuosa, la apertura del anillo ocurre en una fracción pequeña de moléculas y, como consecuencia, presenta una baja tasa de enolización que limita la velocidad de generación de HMF. Esto favorecería el establecimiento de reacciones de competencia que derivarían en la formación de *productos de inversión* (Thompson, Anno, Wolfrom & Inatome, 1954). Estos productos son condensados poliméricos que se forman en las mismas condiciones ácidas que las empleadas para el proceso de hidrólisis (Kuster & S. van der Baan, 1977). No obstante, existe un fuerte incentivo para producir directamente el 5-HMF, de alto valor agregado, a partir del desarrollo de procesos que utilicen glucosa en lugar de fructosa, al estar disponible de forma más económica y abundante. Por ejemplo, la glucosa puede ser isomerizada a fructosa en medio acuoso acidificado de manera relativamente sencilla, y el equilibrio favorece la formación de esta última, por lo que una reacción donde ocurre la isomerización de glucosa a fructosa, y luego una deshidratación de esta a HMF, es factible. De hecho, es lo que ha sido reportado por algunos autores, y aunque las conversiones y selectividades a HMF

son generalmente menores que aquellas obtenidas a partir de fructosa, ofrecen una vía alternativa de mayor factibilidad comercial. Algunos aportes significativos son los realizados por Chundury y Szmant, donde incursionan en la deshidratación de la glucosa mediante el uso de diferentes disolventes, empleando ácido mineral como catalizador. Estos autores reportaron que la deshidratación de glucosa a 5-HMF no es selectiva en agua pura, donde obtenían valores cercanos al 6 %. De manera similar, el rendimiento a HMF en un disolvente polar aprótico, como el DMSO, también es bajo (menos del 42 %) con respecto al obtenido a partir de fructosa, incluso para soluciones relativamente diluidas de glucosa (3 % p/p) (Chundury & Szmant, 1981). Roman-Leshkov *et al.* (Román-Leshkov, Chheda & Dumesic, 2006) describen un sistema optimizado basado en el anterior, que consiste en DMSO y una solución acuosa de alimentación de glucosa al 10 % p/p como medio reactivo, y una mezcla de MIBK/2-butanol (70:30 p/p) como el solvente de extracción. Allí reportan selectividades del 11 % en agua pura, y 53 % con presencia de DMSO y el disolvente de extracción. Wang y otros estudian las propiedades catalíticas de varios catalizadores y solventes para la conversión de fructosa y glucosa en HMF, y anuncian rendimientos de hasta 76 % (Wang, Tong, Yan, Xue & Zhang, 2014). Un estudio mecanístico y termodinámico del proceso de conversión de glucosa a HMF fue publicado en 2019 por Wang *et al.* (Wang, Fu, Li, Huang, Glaser & Zhao, 2019). Allí, se explica la transformación de la glucosa por isomerización a fructosa por un proceso determinado por una etapa de apertura, isomerización y cierre de su anillo, continuado con una triple deshidratación de la fructosa intermediaria por vía cíclica hasta la obtención del HMF. Sus diferentes modelos de simulación permitieron determinar las barreras energéticas tentativas de ambas etapas en 23.9 y 31.2 kcal/mol, respectivamente.

Además de los solventes convencionales, es sabido que el empleo de líquidos iónicos como medio de reacción promueve la hidrólisis de celulosa a glucosa, y su conversión a HMF por los mecanismos descritos. Por ejemplo, se describen rendimientos virtualmente cuantitativos en la conversión de celulosa a glucosa y celobiosa al emplear ([EMIM]CL) como solvente (Morales-de la Rosa, Campos-Martin & Fierro, 2012). Otro estudio reciente anuncia rendimientos a HMF de 82 y 65 % a partir de fructosa y glucosa, respectivamente, disueltas en líquidos iónicos y catalizadas por zirconia sulfatada (B. Nasirudeen, C. Hailes & R.G. Evans, 2017).

Autores como X. Tong *et al.* actualizan reportes previos en una revisión general de la historia de la síntesis de HMF y sus campos de aplicación, donde describen catalizadores y sistemas de reacción, incluyendo una propuesta de sistema continuo de generación de HMF mediante deshidratación de azúcares (Tong, Ma & Li, 2010). En esta misma dirección, autores como van Putten *et al.* reúnen una gran cantidad de información sobre el HMF, las primeras publicaciones sobre sus propiedades y obtención, y los datos más actualizados hasta el año 2013 en una revisión muy completa (van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013).

1.2.2. Catálisis

Albert M. Vannice y William H. Joyce reportan en sus escritos (Vannice, 2005) que la catálisis es el fenómeno en el que una cantidad relativamente pequeña de un material externo, llamado *catalizador*, aumenta la velocidad de una reacción química sin ser consumido. Aunque ampliamente utilizado en muchos procesos industriales, la catálisis no fue reconocida hasta que Berzelius introdujo el término en 1836, y ese mismo siglo otros

pioneros trabajaron en este campo, incluyen Davy, Faraday, Bertholet, Ostwald y Sabatier (Burwell, 1987; Laidler, 1985; J.M. & Thomas, 1997). Según el autor, «la catálisis es un campo interdisciplinario, y un estudio exhaustivo de las reacciones catalíticas requiere conocimientos de química, física, matemáticas, ingeniería química y ciencias de los materiales [...] uno debe tener una comprensión suficiente de cada disciplina para:

- a) diseñar adecuadamente los experimentos cinéticos,
- b) caracterizar satisfactoriamente los catalizadores,
- c) adquirir datos de velocidad válidos y expresarlos correctamente,
- d) comprobar posibles defectos en estos datos cinéticos,
- e) proponer modelos de reacción razonables,
- f) derivar expresiones de velocidad adecuadas basadas en estos modelos y, finalmente,
- g) evaluar la consistencia física y termodinámica de los parámetros de ajuste contenidos en estas ecuaciones de velocidad» (Vannice, 2005).

Es importante hacernos con la definición propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC^{vii}), quien denomina *catalizador* a «Una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin modificar el cambio de energía estándar general de Gibbs en la reacción» (IUPAC, 2019a). La reacción donde interviene un catalizador se denomina *catálisis*. El catalizador puede ser un agente externo a la reacción, aunque también puede participar como un reactivo o como un producto de la reacción. También

^{vii} IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, *International Union of Pure and Applied Chemistry*

se debe destacar que las palabras catalizador y catálisis no deben emplearse cuando la sustancia añadida reduce la velocidad de reacción, en este caso se habla de *inhibidor*.

La catálisis puede clasificarse como catálisis *homogénea*, en la que solo intervienen las especies reaccionante en una única fase, y catálisis *heterogénea*, en la que la reacción se produce en o cerca de una *interfase* (entre fases), es decir en el límite entre dos fases materiales distintas —v. gr., sólido y líquido, sólido y gas—. Cuando una reacción es catalizada por uno de los productos de una reacción, esta se denomina *autocatálisis*. Por el contrario, la catálisis provocada por un grupo funcional perteneciente a un reactivo, en vez de un producto, se llama catálisis *intramolecular*. Aunque es cierto que el término «catálisis» es frecuentemente utilizado cuando la sustancia catalizadora se consume en la reacción (por ejemplo: en la hidrólisis de ésteres catalizada por bases), esto no es del todo correcto y, estrictamente, dicha sustancia debería ser llamada *activador*.

Las reacciones efectuadas a lo largo de esta investigación han sido catalizadas exclusivamente por sólidos ácidos, por lo que a continuación se dará una breve descripción de los conceptos que rodean a la catálisis heterogénea.

Una reacción catalítica heterogénea implica, en líneas generales, una sucesión de tres etapas: la adsorción de reactivos de una fase fluida (líquida o gaseosa) sobre la superficie de un catalizador —en este caso sólido—, la reacción superficial de especies adsorbidas, y la desorción de productos en la fase fluida. La presencia de un catalizador proporciona una secuencia alternativa de pasos elementales para lograr la reacción química deseada, respecto a las etapas que ocurrirían en su ausencia. Si las barreras energéticas del camino catalítico son mucho más bajas que las barreras del camino no catalítico, se pueden lograr mejoras significativas en la velocidad de reacción mediante el uso de dicho catalizador.

El primer paso necesario en una reacción catalítica heterogénea implica la activación de una molécula reactiva por adsorción sobre la superficie del catalizador, a través de un enlace químico relativamente fuerte. Este modo de adsorción se llama *quimisorción*, en donde solo es posible conformar una única capa, o *monocapa*, de moléculas adsorbidas. Una vez «saturada» la superficie, no pueden quimisorberse más moléculas hasta tanto se liberen los sitios activos.

La siguiente etapa de una catálisis heterogénea consiste en la reacción superficial de las moléculas quimisorbidas sobre la superficie del catalizador. Usualmente esta etapa se denomina *etapa determinante de la velocidad general de reacción* (RDS^{viii}), ya que suele ser la etapa limitante o «cuello de botella energético» de la reacción, con la mayor energía de activación de todo el proceso. En general, si existe un paso determinante de la velocidad, se considera que todos los otros pasos de la secuencia catalítica se encuentran en un estado de cuasiequilibrio, esto es, que tienen constantes cinéticas de reacción mucho mayores que las de la RDS. Este paso determinante está gobernado por la tasa de ciclos catalíticos que se completan en un sitio activo del catalizador; esta magnitud, *frecuencia de renovación* (TOF^{ix}), está definida por la ecuación:

$$r_t = \frac{1}{\bar{S}} \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

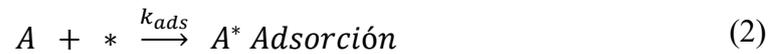
donde \bar{S} es el número de sitios activos intervinientes en la reacción, $\frac{dn}{dt}$ es el número de ciclos catalíticos completados por unidad de tiempo, y r_t es la TOF, en unidades de (tiempo⁻¹). La TOF representa el límite inferior a la actividad verdadera porque solo una

^{viii} RDS: Paso limitante de la velocidad, *rate-determining step*

^{ix} TOF: Tasa de ciclos catalíticos completados por sitio activo, *turnover frequency*

fracción del número total de átomos superficiales puede contribuir a la velocidad de reacción, aunque este concepto resultó ser especialmente útil para estudiar velocidades de reacción en superficies uniformes como monocristales metálicos, láminas metálicas y partículas metálicas soportadas (Davis & Davis, 2003).

Por último, ocurre la desorción de los productos, aunque existe de igual manera una tasa de desorción de reactivos, puesto que la adsorción-desorción de una especie libre A depende de un equilibrio cinético con una constante de equilibrio determinada por el proceso descrito en las ecuaciones químicas (2) y (3):



$$K_{ads} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{[A^*]}{[A][*]} \quad (4)$$

donde A^* corresponde a la especie A quimisorbida en el sitio activo $*$, mientras que k_{ads} y k_{des} son las constantes de quimisorción y desorción, respectivamente, que definen la constante de equilibrio de adsorción K_{ads} , relacionada con las concentraciones de las especies reaccionantes, como se muestra en la ecuación (4).

En el marco de este Trabajo de Tesis se elaboró una discusión cinética y el correspondiente ajuste de las constantes de velocidad para un catalizador sintetizado y caracterizado en el curso de esta investigación (sección 5.4.2.2). En el capítulo 5 del manual *Fundamentals of chemical reaction engineering* (Davis & Davis, 2003) se encuentra todo el contenido aquí discutido, y se realizan los desarrollos algebraicos necesarios para la evaluación cinética de estos procesos. Además, *Kinetics of Catalytic Reactions* (Vannice,

2005) complementa esta información con un estupendo resumen de técnicas de caracterización de catalizadores sólidos, ejemplos y desarrollos catalíticos y cinéticos, en un estudio del estado del arte de esta ciencia, con amplio contenido referenciado. Se recomienda referirse a estas bibliografías para una interpretación más cabal de la catálisis heterogénea y la cinética química.

1.2.3. Deshidratación de fructosa a HMF

1.2.3.1. Mecanismos de reacción de deshidratación de fructosa a HMF

En la comunidad científica aún no existe un consenso sobre cuál es el mecanismo exacto de reacción de deshidratación de fructosa a HMF. Se han propuesto dos vías de síntesis —la cíclica, y la acíclica—, y las aportaciones que defienden una u otra son muy variadas, pero no hay certeza aún sobre cuál de ellas es la que procede, debido a que existe poca evidencia que las respalde. Anet sostiene que el mecanismo de deshidratación de fructosa debe ser acíclico (Anet, 1960, 1962, 1964). Los esfuerzos del autor a principios de la década de 1960 condujeron a la identificación de diferentes hexosas e intermedios que apoyan esta teoría. Por ejemplo, confirmó la existencia de la especie 3-desoxiglucos-2-eno (**14**), el cual se obtiene a partir de la deshidratación del intermediario 1,2-enodiol (**13**), recurrente en este mecanismo (**Figura 1-5** (van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013)).

Los mecanismos cíclicos propuestos comienzan en todos los casos a partir de la cetofuranosa cíclica. Se cree que el primer paso es la deshidratación del hemiacetal en el C² (el C unido al grupo CH₂-OH y enlazado al O del anillo en sentido horario), formando un carbocatión terciario que se estabiliza al establecer un enlace π con el C³, el cual libera

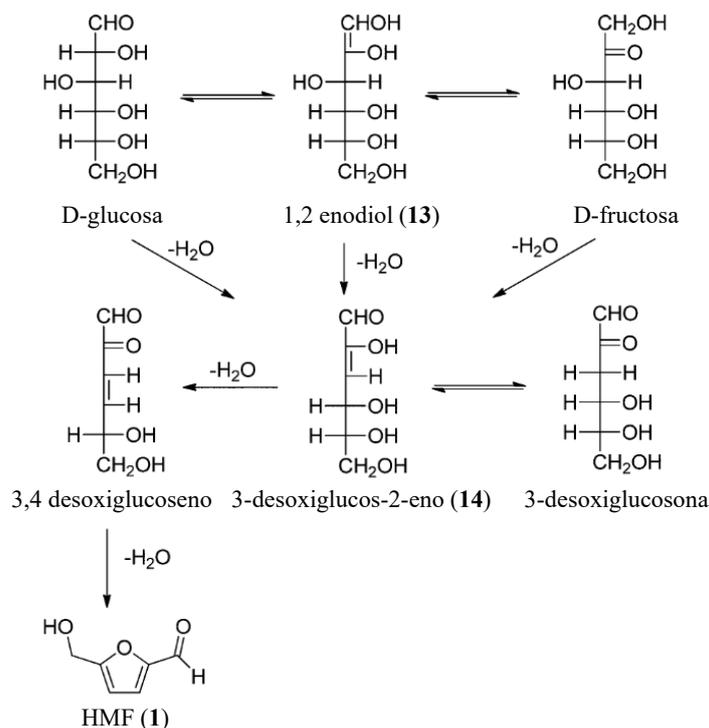


Figura 1-5. Mecanismo de reacción de deshidratación de glucosa y fructosa por vía acíclica, propuesto por Anet E.F.L.J. en 1964.

un H^+ . Esto es seguido por dos deshidrataciones consecutivas en el anillo para formar el HMF. El consumo de la fructofuranosa desplaza el equilibrio hacia su formación a partir de la fructopiranososa, por principio de Le Châtelier (Klemensiewicz, 1950). Wang y otros sostienen que la cinética más lenta observada en la reacción a partir de glucosa respalda el mecanismo cíclico como la vía de deshidratación de fructosa a HMF, que involucra la forma de furanosa como intermediario (Wang, Nolte & Shanks, 2014). Según los autores, para desarrollar un proceso eficiente de conversión de glucosa a HMF, se requiere un método eficaz que integre una primera isomerización de glucosa a fructosa y la posterior deshidratación de fructosa a HMF. El mecanismo cíclico de reacción, que a su vez se sustenta en estudios recientes por RNM (Akien, Qi & Horváth, 2012) y por experimentos con D_2O , se resume en la **Figura 1-6** (van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013).

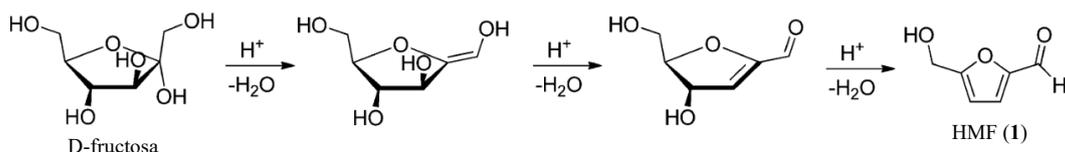


Figura 1-6. Mecanismo de reacción de deshidratación fructosa a HMF por vía cíclica, revisado por van Putten *et al.*

Indistintamente del mecanismo que se adopte para la reacción de formación del HMF, la evidencia indica que, al iniciar la reacción desde glucosa, la etapa limitante de la velocidad es la isomerización —a fructosa o enediol, según sea el mecanismo considerado—, mientras que, al iniciar desde fructosa, la etapa limitante es la primera deshidratación. Esto ayuda a comprender las limitantes y formulaciones cinéticas adecuadas para el mecanismo de reacción que se considere (Villanueva Martínez, 2018).

1.2.3.2. Reacciones de competencia

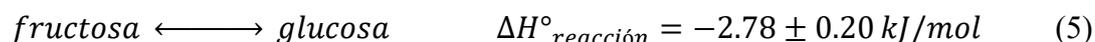
La deshidratación de fructosa a HMF presenta reacciones de competencia que limitan la selectividad que se puede lograr hacia el producto, dando lugar a la formación de múltiples derivados que, según el caso, pueden o no presentar interés tecnológico. En esta sección se resumen las reacciones de competencia que pueden ocurrir en medios acidificados, empleados a lo largo de esta investigación.

1.2.3.2.1. Isomerización de fructosa a glucosa

Al tratarse de tautómeros, la fructosa y la glucosa pueden transformarse entre sí en medios que propicien la isomerización. Se emplean enzimas específicas para dicha tarea, pero los ácidos de Lewis también pueden catalizar este tipo de reacciones (Román-Leshkov, Moliner, Labinger & Davis, 2010). En efecto, como veremos **más adelante**, ciertos materiales sintetizados en este trabajo, que presentan acidez de Lewis, lograron

convertir parte de la fructosa en glucosa. Esta reacción, aunque deseada si se parte de glucosa, no se pretende que ocurra al emplear una solución de partida de fructosa, ya que disminuye la concentración del sustrato y la fuerza impulsora de la reacción. Esto se debe a que la deshidratación de fructosa tiene una velocidad que depende de la concentración de dicho sustrato (se trata de una reacción de primer orden).

La fructosa y la glucosa, con entalpías estándar de formación muy similares entre sí, isomerizan en una reacción con $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ relativamente bajo (Tewari, 1990), siguiendo la ecuación (5). De acuerdo con la formulación de Van't Hoff (6), que sirve para determinar la constante de equilibrio en función de la entalpía estándar de reacción y la temperatura, esta última influirá muy levemente en este equilibrio y, por lo tanto, controlar esta variable no permitiría desplazarlo hacia la fructosa de una manera eficiente.



$$\frac{d \ln(K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{eq}}{T^2} \quad (6)$$

Según Tewari y Goldberg (Tewari & Goldberg, 1985), la reacción (5) presenta una constante de equilibrio $K_{eq} = 1.15 \pm 0.02$ a temperatura ambiente, con tendencia a disminuir a mayores temperaturas, aunque según las condiciones empleadas, es posible que la concentración de fructosa sea incluso menor.

1.2.3.2.2. Rehidratación del HMF

A pesar de no haber sido identificada en las reacciones llevadas a cabo en el curso de esta investigación, la rehidratación del HMF a ácido levulínico y fórmico es una de las principales reacciones de competencia para tiempos de residencia prolongados que pro-

vocan una disminución en la selectividad hacia el producto, puesto que ocurren en las mismas condiciones de reacción que su obtención. Basándonos en los perfiles de concentración de HMF en reacciones de deshidratación en medio ácido, es posible identificar un tiempo óptimo de residencia; si se mantienen las condiciones de temperatura y acidez, se puede advertir un incremento en las concentraciones de ácido levulínico y fórmico a expensas del rendimiento a HMF (Kuster & S. van der Baan, 1977; Moreau, Durand, Razigade, Duhamet, Faugeras, Rivalier, Pierre & Avignon, 1996; Kuster, 1977; van Dam, Kieboom & van Bekkum, 1986; Girisuta, Janssen & Heeres, 2006; Zhang & Weitz, 2012; Choudhary, Mushrif, Ho, Anderko, Nikolakis, Marinkovic, Frenkel, Sandler & Vlachos, 2013). Es por esta razón que, en general, se acepta que la formación de estos ácidos pasa por la rehidratación de HMF y no se obtienen directamente de los azúcares.

1.2.3.2.3. Obtención de furfural

El furfural también es otro subproducto de importancia que se puede generar durante la obtención del HMF. En la mayoría de las reacciones llevadas a cabo a lo largo de este trabajo, las cantidades de furfural obtenidas han sido tan pequeñas que típicamente no fue posible diferenciarlo del HMF. Hasta ahora no se sabe bien si el furfural se forma directamente a partir de los carbohidratos reactantes, del HMF, o a través de otros intermediarios. La mejor aproximación de la que se dispone a la fecha es que experimentos *in situ* de ^{13}C con RMN con fructosa marcada en su C^1 mostraron que para sus condiciones específicas de reacción, el C^1 de la fructosa se convertía en el carbonilo del HMF, así como en el carbonilo en furfural (Zhang & Weitz, 2012). Chheda y otros sostienen que la formación de furfural, a partir de xilosa, ocurre a través de mecanismos acíclicos de reacción (Chheda, Román-Leshkov & Dumesic, 2007).

1.2.3.2.4. Formación de oligómeros y polímeros

Los materiales poliméricos solubles e insolubles conforman otro grupo de subproductos. Los polímeros insolubles se denominan generalmente *huminas*, mientras que los *ácidos fúlvicos* y *húmicos* constituyen al grupo de polímeros solubles. En este Trabajo de Tesis se hablará de huminas en un sentido amplio de ambos tipos de polímeros. De acuerdo con la descripción de Zandvoort *et al.*, las huminas son subproductos poliméricos carbonosos formados durante la catálisis ácida de deshidratación de azúcares a productos químicos plataforma, como el furfural y el HMF, a través de reacciones entre los productos, los reactivos y otros intermediarios de reacción generados (Van Zandvoort, Koers, Weingarth, Bruijninx, Baldus & Weckhuysen, 2015). A lo largo de esta investigación, las huminas se presentan como los subproductos indeseados más frecuentes, dada la elevada acidez de los catalizadores empleados, por lo que es importante repasar qué se sabe hasta ahora acerca de su formación. Dumesic y otros informan una selectividad hacia el HMF disminuida en reacciones de deshidratación de fructosa cuando se incorporan cantidades iniciales de HMF a la mezcla de reacción (Román-Leshkov, Chheda & Dumesic, 2006). Las pruebas de estabilidad del HMF a temperatura ambiente en líquidos iónicos acidificados por resinas de intercambio y en ausencia de azúcares, demostraron una pérdida de HMF despreciable luego de ser sometido a temperatura, recuperándose el 97.6 % del HMF (Qi, Watanabe, Aida & Richard Lee Smith, 2009). En general, se cree que las huminas se forman a partir de la condensación polimérica del HMF con azúcares o con algún derivado o intermediario de reacción (Román-Leshkov, Chheda & Dumesic, 2006). Atkien, Qi y Horváth propusieron la formación de huminas por medio del intermediario 2,6-anhidro-β-D-fructofuranosa, uno de los detectados por RMN de ¹³C (Akién, Qi & Horváth, 2012), mientras que este año, Shen, Shan y Liu estudiaron por espectroscopía

infrarroja con transformada de Fourier (FTIR^x) la formación de huminas a partir de HMF en medio ácido y ausencia de sacáridos, donde encontraron que la reacción está fuertemente gobernada por la temperatura —reacciones de 14 días a 4 °C llevaron tan solo 10 min a 170 °C—, y que la participación del ácido levulínico es fundamental en su formación (Shen, Shan & Liu, 2020).

Debido a su compleja estructura y composición, la naturaleza de las huminas no está muy bien caracterizada. Un reciente estudio de espectroscopía infrarroja (IR^{xi}) sobre huminas formadas a partir de HMF indicó la presencia de grupos furano e hidroximetilo del HMF en las huminas (Patil & Lund, 2011). Por su parte, Zhang *et al.* estudiaron la formación de microesferas carbonosas a partir de HMF generadas durante la deshidratación de fructosa, y también propusieron un mecanismo para su formación (Zhang, Yang, Liu, Sun, Zhang & Xue, 2012). Cheng y otros, por su parte, confirmaron por técnicas espectroscópicas la existencia de algunas especies oligoméricas y poliméricas sugeridas en simulaciones (Cheng, Everhart, Tsilomelekis, Nikolakis, Saha & Vlachos, 2018), y monitorearon por dispersión de rayos X de ultra bajo ángulo la formación *in situ* de oligómeros solubles, y su crecimiento hasta los agregados mayores de huminas, donde se determinó una energía de activación aparente de formación de 102 ± 0.4 kJ/mol (Cheng, Goulas, Quiroz Rodriguez, Saha & Vlachos, 2020). En este momento, las aplicaciones más probables para estas huminas son como combustible, particularmente para generar calor para las diversas operaciones unitarias de la producción de HMF, o como compost (van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013).

^x FTIR: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*

^{xi} IR: Infrarrojo/o, *Infrared*

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1. Justificación del Trabajo de Tesis

Los sistemas basados en el aprovechamiento de la biomasa, aplicados a la generación de energía renovable y a la química fina, ofrecen la valiosa oportunidad de atender las necesidades de poblaciones más vulnerables, contribuyendo a una distribución más racional de la riqueza, y así promover el desarrollo de países no productores de combustibles fósiles, especialmente en aquellos territorios predominantemente rurales. La biomasa celulósica, que se encuentra en una gran variedad de residuos agrícolas y forestales, y que también es generada en cultivos dedicados a su obtención —cultivos energéticos—, es una materia prima renovable que puede ser utilizada para la producción de azúcares y su posterior conversión a combustibles y productos químicos. El potencial de aplicación de sus derivados es lo que imprime relevancia a este Trabajo de Tesis, en procura de contribuir a los conocimientos actuales sobre la transformación de sacáridos en furanos, compuestos de interés tecnológico.

Es sabido que la utilización de líquidos iónicos, de solventes difícilmente separables del producto o de soluciones muy ácidas no serían la opción elegida por las empresas para su montaje de producción a escala industrial debido a su complejidad, costo y riesgos a la seguridad y al medioambiente, y buena parte de las propuestas científicas halladas en bibliografía suponen alguno o varios de estos obstáculos.

Debido a esto es por lo que, en el marco de este Trabajo de Tesis, se ha decidido incursionar en nuevos sistemas catalíticos que impliquen el desarrollo de catalizadores novedosos, junto al estudio de las distintas variables de reacción y su impacto sobre los rendimientos a HMF, con el objeto de mejorar los reportados hasta la fecha. De esta manera, esta investigación está dedicada a contribuir al estado del arte con nuevos enfoques y propuestas que ayuden a la comunidad científica a estar un paso más cerca de lograr sustituir las energías fósiles por otras de origen renovable, y adecuar los sistemas energéticos para contribuir a un futuro con mayor igualdad, menor contaminación y mejor aprovechamiento de los recursos naturales.

2.2. Objetivo Principal

El objetivo principal de este Trabajo de Tesis es el desarrollo de materiales catalíticos ácidos autosoportados, como los óxidos tipo pirocloro, y de catalizadores nanoestructurados basados en soportes mesoporosos tipo SBA-15, además de la aplicación de los materiales sintetizados en la obtención de 5-hidroximetilfurfural a partir de un hidrato de carbono simple (fructosa) en sistemas de solventes que excluyan líquidos iónicos, con el estudio de las variables de reacción que más impacto infieran sobre los sistemas catalíticos, con objeto de maximizar los rendimientos y selectividades hacia el HMF.

2.3. Objetivos Particulares

Para lograr cumplir el objetivo principal propuesto, se plantearon los siguientes Objetivos Particulares o Específicos:

2.3.1. Síntesis de materiales

- a) Sintetizar materiales cristalinos de estructura tipo pirocloro de Sb, Te, Nb y W, en su fase de potasio y posterior intercambio ácido para la obtención de materiales catalíticos con acidez de Brønsted.
- b) Sintetizar materiales funcionalizados de estructura mesoporosa tipo SBA-15, con incorporación de Ga, Ti, Sn, Zr y de grupos $-\text{SO}_4\text{H}$ superficiales para la generación de sitios ácidos de Brønsted/Lewis.

2.3.2. Caracterizaciones

- a) Caracterizar propiedades estructurales y superficiales de los materiales sintetizados, procurando optimizar las variables consideradas de interés para su aplicación como catalizadores ácidos.
- b) Estudiar la incorporación de los heteroátomos y grupos funcionales ácidos a los materiales tipo SBA-15, junto con la manera en que los tratamientos afectan las propiedades texturales del material soporte, con objeto de obtener una elevada dispersión de sitios activos sobre la matriz porosa.
- c) Analizar la acidez generada en todos los materiales sintetizados, tanto tipo de sitios ácidos como en su fuerza ácida.

2.3.3. Ensayos catalíticos

- a) Diseñar e implementar un sistema de reacción por lotes que garantice la máxima reproducibilidad de los experimentos, a fin de generar valores homogéneos y coherentes entre sí, y facilitar a cualquier interesado en este estudio la posibilidad de reproducir las medidas catalíticas desarrolladas en este Trabajo de Tesis.
- b) Evaluar las características de los catalizadores sintetizados en su capacidad de transformación del sustrato al producto, en aras de una optimización de sus métodos de síntesis.
- c) Identificar cómo influyen las variables más significativas de reacción para maximizar los rendimientos y selectividades al producto, en busca de resultados competitivos y de interés tecnológico en el campo de la catálisis ambiental.

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En esta sección encontrará una breve reseña referida a reactores, solventes y otros sistemas e implementos de reacción utilizados en las síntesis de materiales, los ensayos catalíticos y las caracterizaciones de materiales y productos de reacción. Además, se describen en detalle los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas en el curso de esta investigación, como así también las familias de materiales sintetizados. A modo de complemento, también podrá encontrar bibliografía recomendada.

3.1. Drogas y reactivos

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de materiales debieron ser seleccionados con el grado de pureza adecuado que permita la obtención de materiales reproducibles, tanto en su composición como en su estructura. A menos que se especifique lo contrario, los reactivos se emplearon como fueron recibidos de los proveedores, sin tratamientos de purificación adicionales, permaneciendo almacenados en las condiciones recomendadas por su fabricante. Como las síntesis y ensayos catalíticos han sido realizados en distintos laboratorios a lo largo de este Trabajo de Tesis, también han sido diversas las marcas

comerciales y sus proveedores. En cada sección se hace mención del tipo, pureza y marca comercial de los reactivos empleados.

3.2. Equipos e implementos para la síntesis de materiales

La realización de las reacciones de síntesis de materiales requiere de una serie de equipos y elementos de laboratorio que depende del tipo de material a sintetizar. Además de elementos mencionados a continuación, se emplearon materiales convencionales de laboratorio, como espátulas de acero, vidrios de reloj, cápsulas para pesar, balanzas, material volumétrico estándar, pipetas y propipetas, barras magnéticas agitadoras, varillas agitadoras, frascos, contenedores de muestras y consumibles.

3.2.1. Síntesis de materiales de estructura tipo pirocloro

Para la síntesis de materiales cristalinos de estructura tipo pirocloro se emplearon cápsulas de alúmina, porcelana y zirconia, según el tipo de experimentos, además de morteros de ágata para la molienda de los reactivos. Los procesos de síntesis se llevaron a cabo en muflas de laboratorio con temperaturas de hasta 900 °C. Para los tratamientos de intercambio ácido se utilizaron placas calefactoras con agitación magnética y tubos condensadores (**Figura 3-1(a)**). Para la recuperación de los sólidos intercambiados se emplearon sistemas de filtración compuestos por un Kitasato y un embudo filtrante de vidrio frito (panel **(b)**) —en ciertos casos con conectores esmerilados, panel **(c)**—, conectados a un sistema de vacío de laboratorio. Además, según el tipo de síntesis, se utilizó una centrífuga Beckman Coulter Avanti J-E de alta velocidad para la recuperación de materiales coloidales. Por último, todos los materiales intercambiados fueron secados en estufas convencionales.

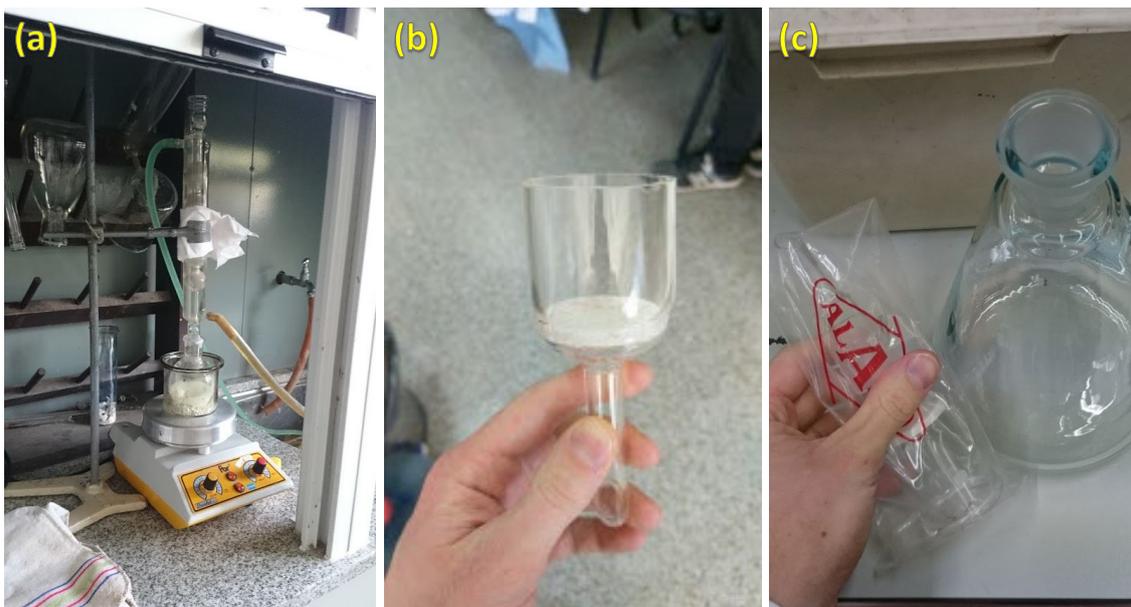


Figura 3-1. (a) Sistema de intercambio ácido en funcionamiento para un catalizador autosoportado del tipo pirocloro. (b) Embudo filtrante de vidrio fritado resistente al ácido sulfúrico concentrado. (c) Sistema de filtrado: embudo y Kitasato.

3.2.1. Síntesis de materiales mesoporosos

Para las síntesis de materiales mesoporosos por el método sol-gel, descritas **más adelante**, se usaron baños térmicos de laboratorio para un control efectivo de la temperatura. Para la incorporación de alcóxidos se empleó una bureta graduada, logrando un goteo constante y homogéneo de la sustancia en el medio, el cual fue removido por un agitador mecánico de varilla. El envejecimiento se realizó en estufas de laboratorio (hasta 150 °C). Para la eliminación del agente plantilla se empleó un sistema de filtración de vacío, compuesto por un Kitasato, un embudo Büchner, papel filtrante de celulosa y una trampa de vacío convencional. También se realizaron tratamientos pirolíticos de desorción por flujo de N_2 en hornos tubulares verticales con empleo de reactores de vidrio y gas de arrastre. Este sistema ha sido específicamente diseñado por investigadores pertenecientes al Cen-

tro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC^{xii}) de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC^{xiii}). Además, se empleó un horno tubular para la calcinación de las muestras.

Para los tratamientos postsíntesis de estos materiales se requirió, además de algunos de los equipos y elementos previamente mencionados, de una centrífuga de mesa convencional —velocidad de rotación de hasta 4 000 min⁻¹—, o de un evaporador rotativo de laboratorio, según el caso. Además, se empleó un sistema de reducción por flujo de hidrógeno, similar al sistema pirolítico de desorción, aunque con reactor de acero y juntas metálicas roscadas, específicamente diseñado para este fin por miembros de NANOTEC.

3.3. Equipos e implementos para los ensayos catalíticos

En el marco de este Trabajo de Tesis se optó por un sistema de reacción por lotes, o tipo *batch*; se emplearon reactores comerciales Ace Pressure Tube 8648-04 (Ace Glass Incorporated, Vineland NJ, EE. UU.). Estos reactores tubulares de vidrio de borosilicato de pared gruesa poseen un volumen nominal de 15 mL y soportan presiones de hasta 150 psig (10.35 bar), y emplean un tapón de politetrafluoroetileno (PTFE^{xiv}) con un anillo tórico de FETFE[®], en formato de «sellado frontal» (*front seal*). Además, por cada reactor se empleó una pequeña barra agitadora, para la formación *in situ* de una emulsión de reacción en los sistemas de solventes bifásicos, y la suspensión del catalizador sólido en todos los casos.

^{xii} NANOTEC: Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología

^{xiii} UTN-FRC: Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba

^{xiv} PTFE: Politetrafluoroetileno

Para el calentamiento y el control de la agitación, tanto del baño térmico como de los reactores, se hizo uso de placas calefactoras con agitación magnética con termopar de inmersión. La temperatura es controlada en circuito cerrado por el PLC de la placa. Se emplearon aparatos de marca Decalab, VELP e ICA, en modelos con control de temperatura de hasta 150 a 250 °C por sonda de inmersión, según el modelo. Se seleccionó el aceite de silicona como medio calefactor de reacción, debido a las altas temperaturas utilizadas —de hasta 160 °C—.

Para lograr una mayor productividad, se optó por el diseño de un sistema que permitiera montar hasta reactores en paralelo en un único baño térmico. En la **Figura 3-2** se muestran los distintos sistemas de reacción que fueron empleados, compuesto por el baño de aceite de silicona, los distintos soportes portareactores y los reactores montados durante ensayos catalíticos. Primeramente, se seleccionó un sistema constituido por un único baño de aceite de silicona, donde eran sumergidos dos o tres reactores sujetos por pinzas unidas a un soporte universal, como muestra la **Figura 3-2(a)**. Sin embargo, no se obtuvo una buena reproducibilidad en los experimentos, probablemente por la diferencia de altura de cada reactor con respecto al fondo del baño térmico, además de la heterogeneidad en la longitud y grosor de pared de los reactores, y el efecto que los gradientes de temperatura del baño térmico tendrían sobre estas diferencias. Para lograr una mayor similitud entre ensayos, se diseñó un soporte que permitiera la sujeción y regulación en altura de hasta cuatro reactores para su uso simultáneo. El modelo, digitalizado empleando un software de diseño paramétrico, fue luego producido por modelado por deposición fundida, comúnmente conocido como FDM^{xv} (*Fused Deposition Modeling*) o im-

^{xv} FDM: Modelado por deposición fundida, *Fused Deposition Modeling*

presión 3D. En total se fabricaron tres modelos de soporte en materiales resistentes a la temperatura, distribuidos en dos lugares de trabajo. Las versiones finales se fabricaron en ABS^{xvi}, un copolímero conformado por monómeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, y en nylon 6, o policaprolactama; ambos materiales presentan muy buena resistencia térmica y mecánica. El soporte en ABS (rojo) utiliza anillos espaciadores suplementarios fijos para lograr la equidistancia de cada reactor al fondo del contenedor de aceite de silicona. El soporte de nylon (blanco) emplea cuatro anillos roscados para la calibración en altura de cada reactor individual.

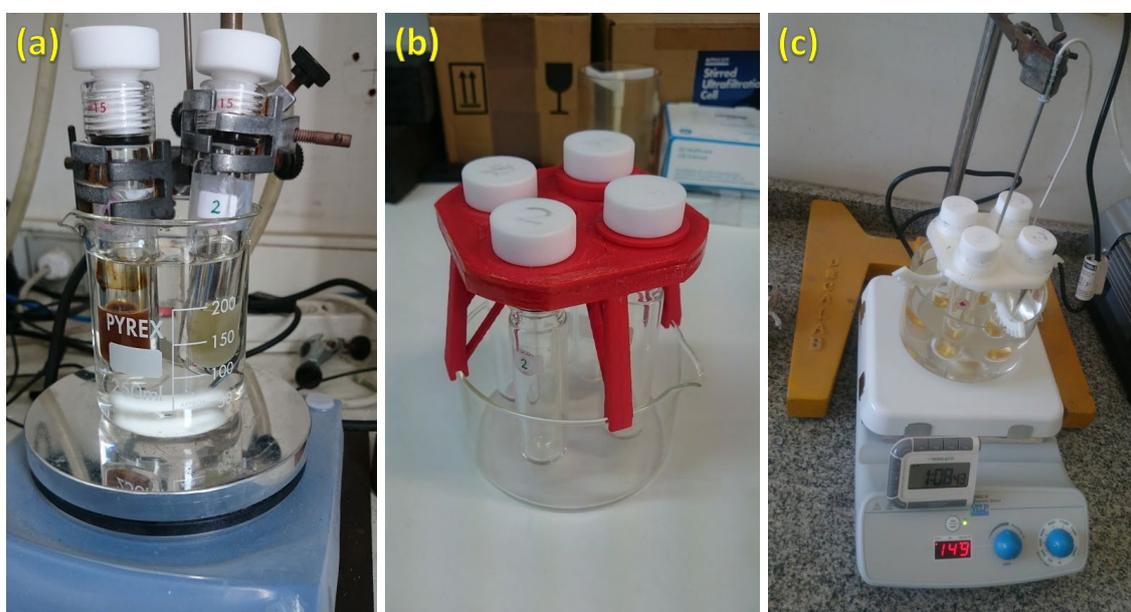


Figura 3-2. (a) Montaje de sistema de reacción previo al diseño de soportes de alturas regulables. (b) Sistema de soporte de ABS con anillos espaciadores fijos. (c) Sistema portareactores de nylon 6 con anillos de altura regulable, durante ensayo catalítico.

^{xvi} ABS: Copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno

3.4. Métodos de síntesis de materiales

Según el tipo de material a sintetizar, se emplearon distintos métodos de síntesis con sus correspondientes postratamientos. A continuación, se describen simplídicamente las técnicas empleadas para la obtención de los catalizadores mesoporosos y cristalinos.

3.4.1. Síntesis cerámica

Este es el método de síntesis de obtención de materiales sólidos cristalinos por excelencia, y ha sido empleado para sintetizar la mayor parte de los materiales tipo pirocloro preparados. La síntesis cerámica es un método muy extendido dentro de la síntesis de materiales, debido a su relativa simplicidad y elevada selectividad. Es una técnica que requiere de altas temperaturas y atmósferas oxidativas, inertes o reductoras, según el material a sintetizar.

En la síntesis cerámica, muy bien descrita en la bibliografía (Rao & Biswas, 2015), generalmente se parte de mezclas estequiométricas de óxidos, oxalatos, carbonatos o nitratos de los elementos que se desean obtener en el compuesto final. Los aniones de C y N se volatilizan o descomponen durante el proceso de reacción debido a las elevadas temperaturas, favoreciendo la transformación de las fases reactivas a nuevas fases de producto. Ciertos óxidos y sales presentan una volatilidad considerable a las temperaturas a las que ocurren los procesos de síntesis, por lo que se deben incorporar excesos estequiométricos de reactivo, o emplear cápsulas selladas que limiten la sublimación.

Los reactivos empleados en la síntesis cerámica determinan de qué material deben ser los recipientes de síntesis, ya que ciertos compuestos son más inertes que otros frente a

determinadas sustancias. Por ejemplo, la alúmina, la sílica y el platino son materiales aptos y empleados para la síntesis de óxidos metálicos, mientras que los calcogenuros y sulfuros suelen sintetizarse en recipientes de grafito. Además, pueden encontrarse crisoles de porcelana, zirconia, wolframio, tántalo, oro, etc. En cuanto al horno, la mayoría de las síntesis cerámicas —incluidas las realizadas en esta investigación— son realizadas en hornos eléctricos de resistencia, aunque se pueden alcanzar mayores temperaturas con hornos de arco eléctrico, o de láser de CO₂.

Los procesos de migración y nucleación de fases nuevas generalmente presentan elevadas energías de activación y baja cinética química, propias de la difusión iónica de metales y otras especies a través de una red cristalina compacta. La migración iónica ocurre inicialmente a través de bordes de grano de los reactivos pulverizados y en íntimo contacto. A medida que avanza la reacción, los iones deben atravesar los granos de productos, que funcionan como barreras energéticas que limitan la circulación de estas especies. Para compensar estos efectos y acelerar las síntesis cerámicas existen varios métodos, aunque el más empleado es la molienda intermedia entre varios tratamientos térmicos. Esto se realiza con calentamientos iniciales a temperaturas moderadas, donde se pretende una rápida difusión con la menor pérdida posible de reactivos por volatilidad. Luego, estas mezclas se muelen manualmente en morteros resistentes —como los de ágata—, y se tratan térmicamente a mayores temperaturas. De esta manera se logra reducir el tiempo de síntesis y la temperatura máxima alcanzada.

Una dificultad que presenta la síntesis cerámica es que no se encuentran maneras simples de hacer seguimiento de las reacciones, ya que los tratamientos ocurren en entornos aislados a muy alta temperatura. Para el seguimiento, se emplea un monitoreo constante

de los productos intermedios obtenidos entre etapas, con técnicas que incluyen la difracción por rayos X, análisis termogravimétricos y de calorimetría diferencial. Por esta razón este método es esencialmente empírico, y a menudo es necesario repetir una misma síntesis hasta encontrar una vía factible de obtención del producto deseado. De este modo, es frecuente que las nuevas síntesis de materiales partan de otras ya conocidas, dirigidas a productos similares, y a partir de allí se apliquen cambios a las diferentes condiciones experimentales, como ser temperaturas, tiempos y número de etapas.

3.4.2. Intercambio ácido

Se realizó este tratamiento sobre todos los materiales obtenidos por el método de **Síntesis cerámica**, descrito anteriormente, con objeto de convertirlos en catalizadores ácidos. A diferencia de la **Síntesis por hidrólisis-oxidación**, los materiales obtenidos por la vía cerámica no se pueden obtener con acidez de Brønsted nativa, sino que se los sintetiza en forma metálica, típicamente alcalina o alcalinotérrea.

Un tratamiento de intercambio ácido es un tipo de intercambio iónico, en donde las especies que se incorporan al sustrato son protones H^+ o, como veremos más adelante, grupos hidronio H_3O^+ , a expensas de algún otro catión. Existe muy buena bibliografía que trata sobre el intercambio iónico. Dyer publicó, como parte de la enciclopedia titulada «*Encyclopedia of Separation Science*», un capítulo donde se resume la historia, la cinética, las aplicaciones y los materiales más relevantes aplicados a este proceso (Dyer, 2000).

Se puede definir al intercambio iónico como una reacción química de cualquier tipo entre dos sustancias, cada una compuesta por especies cargadas positiva y negativamente

llamadas *iones*, en donde ocurra el intercambio de una o más especies iónicas (Walton, 2016). SenGupta narra en sus escritos (SenGupta, 2017) que, a pesar de tratarse de un proceso históricamente conocido a partir de los textos bíblicos y aristotélicos, no fue empleada en términos científicos hasta 1850, cuando J.T. Way y H.S. Thomson describieron con asombrosa precisión los procesos de intercambio iónico que ocurrían en muestras de tierra, de donde dedujeron cuatro principios fundamentales del intercambio iónico:

- 1) El proceso difería de un proceso de adsorción física
- 2) El intercambio ocurrido presentaba equivalencia iónica
- 3) El proceso era reversible
- 4) Algunos iones se intercambiaban más favorablemente que otros

De acuerdo con el autor, un **intercambiador iónico** se define idealmente como una **red de «co-iones fijos»**, que pueden ser permeados y neutralizados eléctricamente por el **contraión móvil** de la fase acuosa (líquida). La *red* es una estructura de fase continua, amorfa o cristalina, que se mantiene unida por enlaces covalentes o energía reticular (en el caso de sólidos iónicos). En el caso de los intercambiadores iónicos poliméricos, predominan los enlaces covalentes y la red se suele denominar *matriz*. Los *co-iones fijos* son cargas eléctricas (positivas o negativas) excedentes en la red, o matriz, que no pueden abandonar su fase. Los *contraiones móviles* son solutos con cargas opuestas a los co-iones fijos, y compensan las cargas electrostáticas en la fase del intercambiador y también pueden ser reemplazados por otros iones del mismo signo de manera equivalente. A diferencia de los co-iones fijos, los contraiones pueden penetrar dentro y fuera de la red del intercambiador y, al hacerlo, mantienen la electroneutralidad tanto en la fase líquida como en la fase sólida.

Los dos requisitos para el intercambio iónico (cargas iónicas fijas sobre un material de soporte o red, y la permeabilidad del material a una solución de contraiones) se cumplen en una cantidad sorprendentemente grande de materiales. Los materiales con cargas negativas fijas (como el representado en la **Figura 3-3**) intercambian iones positivos o cationes, y el proceso se denomina *intercambio catiónico*. Este es el caso de los materiales tipo pirocloros sintetizados durante esta investigación, presentados en el apartado 4.2. La matriz gris de la figura representa la red covalente de los pirocloros, y los cationes K^+ son desplazados por grupos hidronio H_3O^+ que ocupan sus sitios cristalográficos, confiriéndole al material propiedades catalíticas ácidas. Como se verá, los protones se adicionan junto con moléculas de agua que conforman los grupos ácidos que sustituirán a los K^+ .

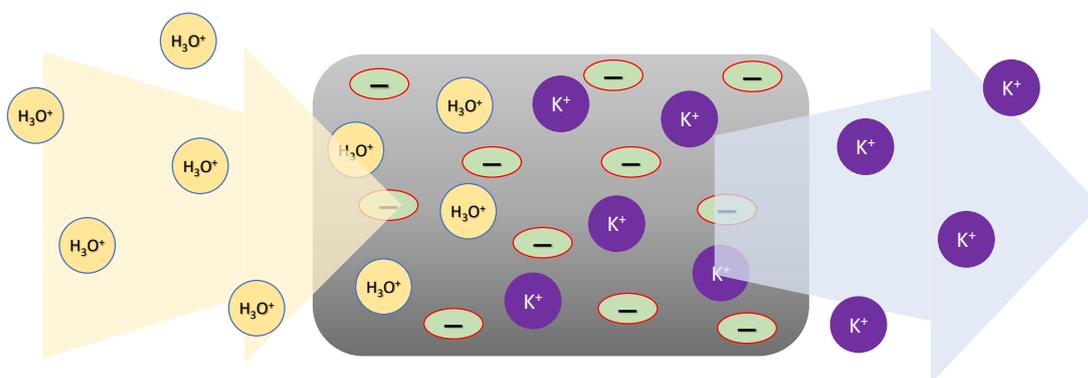


Figura 3-3. Ejemplo de intercambiador catiónico, donde una red con co-iones fijos de carga negativa permite la permeabilidad de iones K^+ , que son sustituidos por grupos ácidos H_3O^+ durante un proceso de intercambio ácido.

El intercambio catiónico para un sistema generalizado se puede definir como el equilibrio planteado en la ecuación (7):



sistema para el cual la constante de equilibrio depende de:

$$K_{ec} = f(\gamma_{i,j}, \vartheta_{i,j}) \approx \frac{[A_{ac}^+][B^+ Red^-]}{[B_{ac}^+][A^+ Red^-]} \quad (8)$$

donde el subíndice *ac* indica que la especie está en solución en el medio líquido, $(\gamma_{i,j}, \vartheta_{i,j})$ son los coeficientes de actividad de la fase acuosa y sólida, respectivamente, para un único ion de cada especie *i, j* participante, y $[X]$ denota concentración de la especie *X*. Red^- es la red con sus co-iones fijos, neutralizada por las especies catiónicas A^+ y B^+ a la izquierda y derecha del equilibrio, respectivamente. Para el caso puntual representado en la **Figura 3-3**, A^+ es K^+ y B^+ es el grupo hidronio, H_3O^+ .

Se puede demostrar (Dyer, 2000) que la fuerza impulsora de la reacción de intercambio es función de la temperatura (T^{xvii}), y que a mayor valor de *T*, mayor será la espontaneidad de la reacción (menor será el valor de energía libre estándar por carga equivalente). La velocidad del intercambio iónico está gobernada por tres etapas: una difusión iónica a través de la película alrededor de la partícula de intercambiador —dependiente de la velocidad de agitación y la concentración total de la solución externa—, una difusión interna que determina el grado de avance de los iones dentro de la red —y que depende exclusivamente del tamaño de la partícula—, y una etapa de reacción química que depende de la naturaleza de la red, de los iones y de sus cargas. Por estas razones, los intercambios ácidos de los materiales diseñados en el curso de esta investigación se llevaron a cabo a temperaturas elevadas, con ácidos fuertes concentrados y en medios agitados.

3.4.3. Síntesis por hidrólisis-oxidación

En sentido estricto, una reacción de hidrólisis es aquella en la que el agua participa como reactivo, sin importar de qué proceso particular se trate. En este contexto, la síntesis

^{xvii} *T*: Temperatura

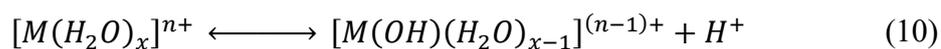
por hidrólisis-oxidación es una reacción de *solvolisis*, es decir, aquella donde el solvente es también un reactivo en gran exceso, acompañado con la oxidación de la especie reaccionante que no es el agua.

Las reacciones solvolíticas usualmente son *reacciones de sustitución, i. e.*, reacciones donde un átomo o grupo de átomos en una molécula son sustituidos por otros átomos o grupos de átomos. Es característico de estos procesos que el solvente actúa de o genera *nucleófilos*, especies que reaccionan cediendo pares de electrones libres a otras llamadas *electrófilos*. Las reacciones de solvolisis suelen nombrarse de acuerdo con el solvente de reacción, siendo *hidrólisis* para el caso del agua (Kotz & Treichel, 2020).

En términos generales, para un compuesto de fórmula AB (donde A y B son átomos o grupos de átomos) y el agua, con fórmula HOH , una reacción de hidrólisis genérica viene dada por la reacción reversible:



Para este tipo de procesos, los reactivos distintos del agua y los productos de hidrólisis pueden ser moléculas neutras, como en la mayoría de los procesos que involucran compuestos orgánicos, o bien moléculas iónicas, como en los casos de hidrólisis de sales, ácidos y bases (Augustyn, Bauer, Duignan, et al., 2016). La coordinación con un ion metálico positivo generalmente mejora la acidez de los ligandos que contienen hidrógeno, como el agua y el amoníaco. Por lo tanto, muchos iones metálicos en solución acuosa exhiben un comportamiento ácido. Tal comportamiento se ejemplifica mediante reacciones de hidrólisis dadas por el siguiente equilibrio:



donde M representa un ion metálico de carga n , y x es el número de coordinación de moléculas de agua.

La acidez de tales iones acuosos depende de la carga, el tamaño y la configuración electrónica del ion metálico. Esta dependencia se refleja en los valores de las constantes de disociación ácida, que varían desde aproximadamente 10^{-14} para el ion Li^+ hidratado —ligeramente mayor que el del agua pura, para la cual la constante de disociación $K_w = 10^{-15.7}$ —, a aproximadamente 10^{-2} para el ion de uranio U^{4+} hidratado —equivalente al de un ácido bastante fuerte— (Kauffman & Halpern, 2018).

Los equilibrios ácido-base se establecen generalmente en una fracción de segundo, por lo que son reacciones rápidas. Sin embargo, en algunos casos la hidrólisis de un ion metálico puede ir acompañada de polimerización para formar complejos di- o polinucleares con puentes de hidroxilo u oxígeno. Este es el proceso que ocurre al solvatar iones metálicos de Sb, utilizado para la obtención de materiales con acidez nativa, como el caso del ácido antimónico —un catalizador estudiado en el marco de esta investigación—.

Las síntesis realizadas durante esta investigación por este proceso fueron llevadas a cabo en medios oxidativos generados por soluciones de peróxido de hidrógeno, para lograr la oxidación de las especies intervinientes. De esta manera, el proceso global se denomina hidrólisis-oxidación. Se debe destacar que, aunque algunas sales pueden reaccionar violentamente durante este tipo de procesos exotérmicos (Inorganic, 1968), el tratamiento realizado sobre óxidos de las especies metálicas mostraron una reactividad moderada, sin liberación excesiva de calor.

3.4.4. Síntesis sol-gel

El proceso sol-gel es una ruta química de síntesis a baja temperatura de materiales cerámicos de uno o múltiples componentes en forma de películas sólidas delgadas, polvos ultrafinos, materiales porosos de alta superficie, minerales abrasivos densos y fibras continuas de cerámica y vidrio. Este método de síntesis fue empleado en este Trabajo de Tesis para la obtención de diferentes materiales mesoporosos, es decir, materiales con tamaños de poros comprendidos entre los 2 y los 50 nm (IUPAC, 2019b).

Phulé y Wood definen las cualidades y requerimientos principales del proceso sol-gel en un sucinto resumen que se empleó de guía para esta sección (Phulé & Wood, 2001). La síntesis sol-gel implica la preparación de una mezcla precursora (un *sol* o una solución, siendo el primero una dispersión de partículas coloidales termodinámicamente inestable de una fase en un medio fluido), que al pasar por un proceso de gelación (*gel* se refiere en este contexto a un material constituido por una red tridimensional de una fase sólida entretejida con una fase líquida continua, atrapada e inmovilizada) finalmente se convierte en un producto final a través de una etapa que puede implicar secado, secado en vacío, reacciones con el sol, gelificación de los precursores y curado (a menudo empleando calor, como un tratamiento térmico por calcinación). Las principales ventajas asociadas con los procesos sol-gel incluyen bajas temperaturas de procesamiento, altos niveles de pureza, control de las concentraciones de dopantes y la capacidad de sintetizar materiales multicomponentes en diferentes formas de productos, con cierto control de la estructura mesoscópica (Phulé & Wood, 2001). Además, se logra un contacto íntimo entre los reactivos, al conseguir coloides con tamaños de partícula inferiores a los $\sim 10 \mu\text{m}$ que se pueden obtener de una molienda manual, o incluso partir de soluciones de reactivos.

Un *sol-gel polimérico* es un proceso sol-gel en el que se utilizan soluciones de alcóxidos metálicos (u otros productos químicos), como el tetraetilortosilicato (TEOS^{xviii}) empleado para la obtención de materiales mesoporosos de silicio, o el etóxido de titanio (TEOT^{xix}) para la incorporación de titanio a la red silícea por reacción de cocondensación. Para lograr la conformación de este tipo de estructuras, es necesaria la utilización de *agentes plantillas* (también denominados *surfactantes* o *agentes direccionadores de estructura*), los cuales inducen al sistema en estudio hacia la fase material deseada, proceso sumamente sensible al pH de síntesis, la temperatura de trabajo, el tipo de agente plantilla utilizado y las concentraciones de las fuentes metálicas y de surfactante. Por último, el proceso de envejecimiento de un sol-gel alcóxido por el cual precipitan los sólidos cerámicos se denomina *precipitación de sol*, o simplemente *precipitación química*.

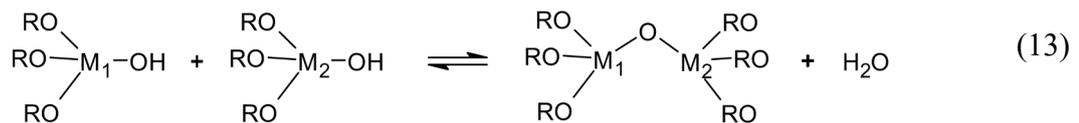
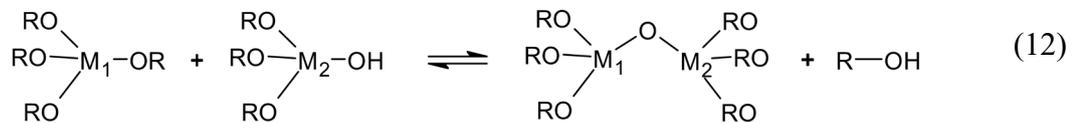
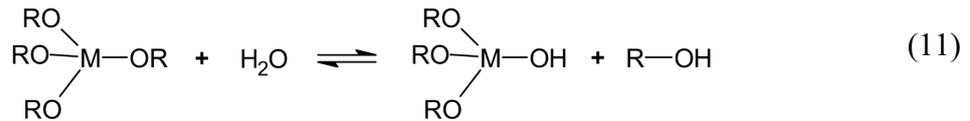
La base química del sol-gel polimérico es similar al conocido proceso de polimerización. Se parte de alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, siendo M^{n+} un catión metálico de valencia n y (OR) el grupo alcoxi u otros productos químicos metalorgánicos que pueden usarse como precursores. Los precursores *metalorgánicos* se caracterizan por la presencia de enlaces $M-O$ y son diferentes de los precursores *organometálicos*, que se caracterizan por la presencia de enlaces $M-C$.

Las moléculas de alcóxido existen como especies de bajo peso molecular, generalmente monómeros u oligómeros pequeños, dependiendo de los alcóxidos particulares utilizados, el solvente y otros factores. La polimerización de estas especies ocurre a través de la hidrólisis del enlace $M-OR$ con agua, y de reacciones de condensación que involu-

^{xviii} TEOS: Tetraetilortosilicato

^{xix} TEOT: Etóxido de titanio

cran al grupo $M-OH$ resultante, como se muestra en las ecuaciones (11) y (12). El agua actúa como el «iniciador» y se agrega externamente, aunque por lo general luego es generada *in situ* durante la condensación (13). Los ácidos o bases se emplean como catalizadores para estas reacciones. Si se permite que las reacciones de policondensación ocurran en un grado significativo, el sol original puede transformarse en un gel.



Los productos de las reacciones de condensación pueden ser alcohol, agua, o ambos, dependiendo del alcóxido utilizado. Estas reacciones finalmente conducen a la formación de una red que consiste en enlaces metal-oxígeno, en procesos que suelen requerir de varios días de polimerización, envejecimiento y secado. Una característica importante de estas reacciones es que pueden ocurrir a bajas temperaturas ($T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$), una de las razones por las que se emplean alcóxidos metálicos para el procesamiento en gel de cerámicas y vidrios. La **Figura 3-4** muestra un esquema de obtención de algunos materiales de interés por el proceso sol-gel.

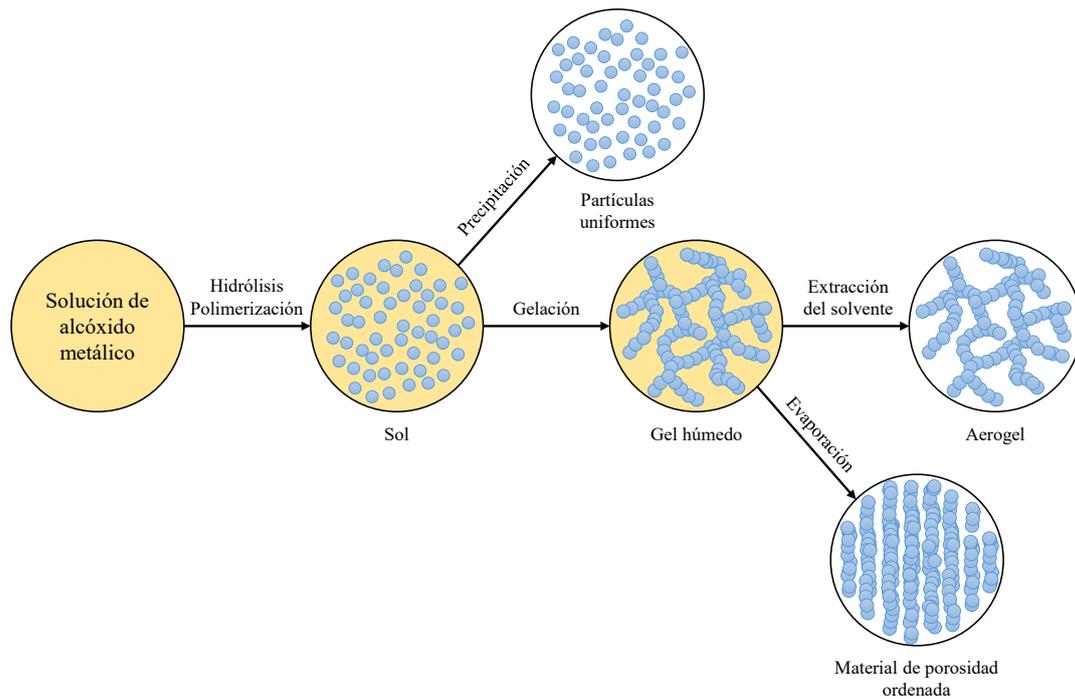


Figura 3-4. Esquema de obtención de algunos materiales por el proceso de sol-gel, método empleado en la preparación de los materiales mesoporosos en el curso de esta investigación.

3.4.4.1. Proceso de cocondensación

Si las reacciones presentadas en las ecuaciones (11) a (13) son llevadas a cabo con alcóxidos de dos o más cationes diferentes, *i. e.*, $M_1 \neq M_2$, la reacción se denomina de *condensación cruzada* o *cocondensación*, aunque se suele llamar *síntesis directa*. En principio, una solución que contiene diferentes alcóxidos podría usarse para construir una red de cationes mixtos. En la práctica, sin embargo, las distintas velocidades de hidrólisis y policondensación de diferentes alcóxidos suponen un problema. Además, debido a la insolubilidad u otros factores (como reactividad extrema, costo, etc.), ciertos metales pueden introducirse en forma de otros precursores que no reaccionan por hidrólisis y policondensación. Se han propuesto distintas alternativas, incluida la prehidrólisis de los alcóxidos metálicos que reaccionan más lentamente, así como la estabilización de aquellos altamente reactivos mediante el proceso de modificación molecular, entre otras (Phulé &

Khairulla, 1990). Por ejemplo, la incorporación por condensación cruzada de Ti a redes de Si a partir de etóxidos de ambos metales, implica iniciar el proceso de hidrólisis con el alcóxido de silicio, ya que su velocidad de reacción es muy inferior a la del de titanio, el cual es capaz de hidrolizarse incluso con el agua de la humedad ambiente (Kim & Kim, 2003; Zhang, Lu, Han, Li, Xiu, Ying & Li, 2002). Se ha reportado la incorporación por síntesis directa de múltiples metales, incluyendo Ti (Ledesma, Vallés, Rivoira, Martínez, Anunziata & Beltramone, 2014), Zr (Fuxiang, Feng, Yongli, Ruifeng & Kechang, 2007) y Sn (Shah, Ramaswamy, Lazar & Ramaswamy, 2007). Para los casos en que no es posible incorporar especies externas por cocondensación, se recurre a otros métodos para la incorporación de metales en red, o fuera de ella, como se verá a continuación.

3.4.5. Postratamientos de materiales mesoporosos

Ciertos materiales porosos generados por el método de sol-gel no poseen propiedades catalíticas *per se*, por lo que con frecuencia se emplean a modo de soportes para el anclaje de *heteroátomos* activos —especies ajenas a la red que mediante sustituciones isomórficas reemplazan a los átomos que la constituyen—; puntualmente para el caso de redes silíceas, como se presenta en la **Figura 3-5**, se lo hace mediante la incorporación de metales distintos del Si. El proceso genérico de postratamiento suele denominarse en bibliografía como *postsíntesis (grafting)*. Si bien más adelante se describen con exactitud las fases silíceas sintetizadas durante esta investigación, es necesario mencionar que los sólidos obtenidos por este proceso consisten en una red polimérica amorfa de silicio y oxígeno que presentan silanoles terminales en su interior y en la superficie. Consisten en polisilicatos de la forma presentada en la **Figura 3-5**, terminados en grupos funcionales silanol $Si-OH$, que funcionan como centros reactivos que permiten el anclaje de distintas

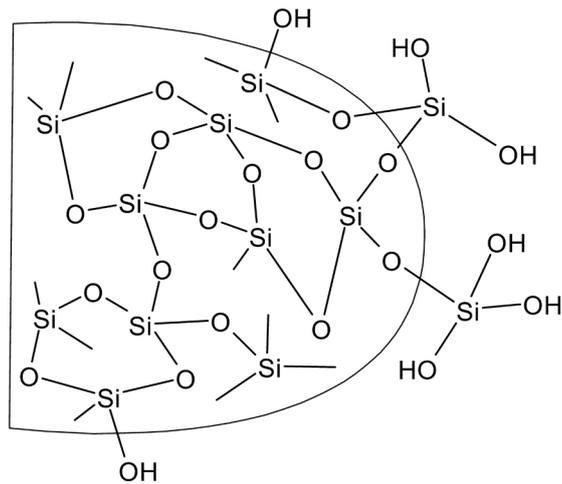


Figura 3-5. Representación gráfica de un polímero amorfo de silicio (polisilicato), con grupos silanoles externos que actúan como centros activos para la incorporación de heteroátomos extrared. Los grupos $Si-OH$ interiores —bloqueados— no se muestran.

especies en la superficie del sólido. Los silanoles interiores son inaccesibles y no están disponibles para reaccionar con elementos externos, pero luego de cada tratamiento térmico pueden seguir condensando la estructura, liberando agua.

3.4.5.1. Funcionalización *ex situ*

El proceso de *funcionalización ex situ*, frecuentemente encontrado en bibliografía como *metalización* (aluminación, galización, estañización, etc.), aplicado sobre materiales porosos, consiste en la incorporación de heteroátomos dispersos dentro de los canales mesoporosos, sobre la superficie del sólido e incluso ocupando posiciones tetraédricas en red, en las capas más externas de sólidos obtenidos por el método de sol-gel. Por primera vez descrito por Kao, Ting y Chao (Kao, Ting & Chao, 2005), y luego presentado en un proceso similar por Anunziata Beltramone y Cussa (Anunziata, Beltramone & Cussa, 2007), este método facilita la incorporación de especies dentro de los canales porosos del material estructural de soporte. Es empleado principalmente para la obtención de materiales con heteroátomos sustitutos que no pueden incluirse a la red por el método de con-

densación cruzada. El aluminio es un ejemplo típico, donde su alcóxido no polimeriza a valores de pH inferiores a 3, condición de acidez insuficiente para la obtención de múltiples materiales silíceos amorfos. De esta manera, la incorporación se realiza *a posteriori*, una vez obtenido el material soporte por el método sol-gel. Se ha demostrado la incorporación tetraédrica de Al, en sustitución isomórfica con el Si (Dragoi, Dumitriu, Guimon & Auroux, 2009), como los trabajos pioneros reportados por nuestro equipo, sobre incorporación de Al en materiales tipo SBA-3 (Anunziata, Beltramone, Martínez & Belon, 2007). También se ha reportado la incorporación de Ga y Al a materiales mesoporosos (El Berrichi, Cherif, Tessonier, Louis, Fraissard, Ledoux & Pham-Huu, 2005; Ledesma, Martínez & Beltramone, 2018).

En este proceso, una solución de un reactivo que servirá de fuente del heteroátomo (como alcóxidos, o sales del metal) se lleva a temperaturas moderadas, que suelen optimizarse de manera empírica ($T < 100\text{ °C}$, típicamente cercana a los 50 °C para evitar la evaporación del solvente). Luego se le añade la matriz silícea a modificar, y se agita durante varias horas (entre 2 y 24 h, también definido empíricamente). El sólido es recuperado por filtración o centrifugación, luego secado en estufa y finalmente calcinado para una correcta incorporación y formación de especies oxidadas del metal.

3.4.5.2. Impregnación húmeda

Otro método de incorporación de heteroátomos metálicos a la red obtenida por sol-gel es mediante una deposición de especies oxidadas en su superficie. Este proceso suele llevarse a cabo cuando se desean introducir óxidos de heteroátomos superficiales, como la extendida deposición de óxidos de zirconio sobre materiales silíceos para conferirle acidez de Lewis al soporte, o como punto de anclaje para la posterior sulfatación (Yadav

& Murkute, 2004). También se emplea como etapa previa a la reducción de los metales a su estado de oxidación cero, como en la deposición de metales nobles en forma metálica sobre la superficie.

El postratamiento por *impregnación húmeda* (*wet impregnation*) se realiza embebiendo el material (poroso, en este caso) en una solución que contiene el metal a introducir, por lo general en forma de iones metálicos, en un exceso de disolvente. Este último puede ser cualquiera que presente cierta volatilidad, desde agua destilada hasta solventes orgánicos como etanol o tolueno. El tratamiento prosigue con la eliminación inmediata del solvente, mediante su evaporación al aplicar vacío y calor, aunque el líquido también puede evaporarse al aire, o en una atmósfera inerte durante varias horas o incluso días. El efecto logrado será la deposición de una sal, un compuesto metalorgánico u otro del metal base en la superficie interior —canales y poros— y exterior del sólido. El tratamiento finaliza con una calcinación que induce la descomposición del compuesto metálico y la formación del óxido superficial correspondiente, el cual se habrá anclado a la red a través de reacciones de condensación o sustitución de silanoles terminales. El tratamiento se llama *impregnación húmeda incipiente* (*incipient wetness impregnation*) cuando el volumen de solvente empleado para la preparación de la solución del metal a incorporar es igual o ligeramente inferior al volumen total de poros del material soporte (Deraz, 2018).

La principal diferencia entre la impregnación húmeda y la metalización *ex situ* es que en esta última se intenta incorporar en posiciones tetraédricas la mayor cantidad posible de un metal que es difícil (o imposible) de incorporar *in situ*, mientras que en la impregnación húmeda lo que se pretende es depositar especies oxidadas ancladas exclusivamente a la superficie del soporte, de manera que estén expuestas y disponibles al medio,

particularmente de interés en la obtención de catalizadores. Se han reportado materiales conteniendo Ti (Luan, Maes, Van Der Heide, Zhao, Czernuszewicz & Kevan, 1999), Zr y Sn (Yang, Hidajat & Kawi, 2009), obtenidos por este método de síntesis.

3.4.5.3. Reducción de anclajes metálicos

La reducción de anclajes metálicos tiene por finalidad conseguir materiales con sitios activos en su forma metálica, con estado de oxidación cero. El proceso suele proseguir al de impregnación húmeda, y consiste en una reducción de las especies oxidadas a temperaturas elevadas mediante un flujo de gas que crea una atmósfera reductora, generalmente conteniendo una mezcla de gas inerte e hidrógeno. Si bien es frecuente la calcinación previa del material a reducir, ciertas veces es posible someterlo a una reducción directa. Por ejemplo, cloruros metálicos depositados por impregnación pueden convertirse en cloruro de hidrógeno, el cual se elimina de forma gaseosa, y el metal con valencia cero.

Para una apropiada reducción de las especies a su forma metálica es necesario establecer una temperatura de tratamiento que permita una reducción completa del metal, la cual puede obtenerse de bibliografía o mediante un ensayo de reducción térmica programada (TPR^{xx}), que permite determinar la temperatura de máxima tasa de consumo del gas reductor. Para estos postratamientos debe asegurarse que, si el material que se desea reducir posee más de una especie metálica potencialmente reducible, la temperatura de reducción seleccionada para el proceso no afecte a aquellas que se deseen conservar en forma oxidada. La mejor manera de asegurarse de que esto no ocurra es realizando un estudio por TPR a la matriz, previo a la impregnación húmeda de la especie a reducir, de manera que

^{xx} TPR: Reducción térmica programada, *Temperature Programmed Reduction*

pueda determinarse fácticamente que el soporte no resultará afectado por el tratamiento. Este tipo de postratamiento suele emplearse para la obtención de soportes porosos con metales nobles depositados en su superficie, como aquellos que incorporan Pt (Ekou, Especel & Royer, 2011), Ir (Ledesma, Martínez & Beltramone, 2018) y sus aleaciones (Vallés, Ledesma, Pecchi, Anunziata & Beltramone, 2017) superficiales.

3.4.5.4. Sulfatación

El proceso de sulfatación sirve específicamente para convertir materiales que disponen de sitios ácidos de Lewis en sólidos ácidos con posibilidad de liberar protones (es decir, que posean acidez de Brønsted). El proceso requiere de la existencia de sitios ácidos que puedan enlazarse a grupos sulfato ácido, de manera que hagan de punto de anclaje. El hidrógeno de estos grupos establece un enlace de puente de hidrógeno con los silanoles adyacentes, debilitando el enlace $H-O$ del grupo silanol y permitiendo que el protón se libere, confiriéndole de esta manera acidez de Brønsted al material. Un ejemplo de este proceso ocurre en materiales silíceos modificados con Zr tetraédrico (**Figura 3-6**).

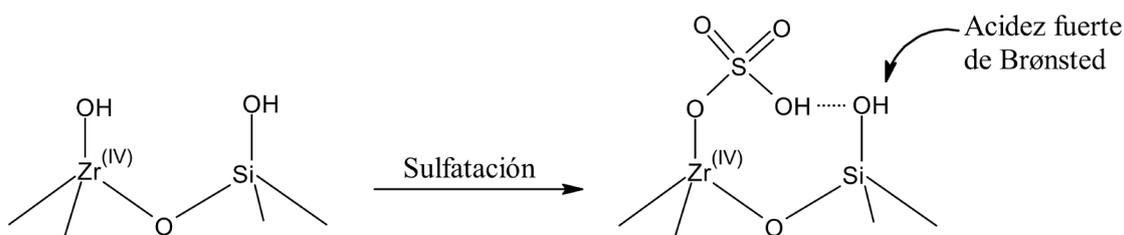


Figura 3-6. Proceso de sulfatación de un material con acidez de Lewis (Zr tetraédrico). El mecanismo de generación de acidez de Brønsted ocurre a través de interacciones por puente de hidrógeno entre el H del grupo sulfato y el oxígeno del grupo silanol terminal $Si-OH$.

3.5. Técnicas instrumentales de análisis y caracterización

A continuación, se detallan los fundamentos de las distintas técnicas instrumentales de análisis y caracterización empleadas a lo largo de este Trabajo de Tesis, así como los

equipamientos utilizados en las síntesis de materiales y en las reacciones catalíticas, como así también los lugares donde se realizaron los experimentos.

3.5.1. Técnicas de difracción

Estas técnicas integran las medidas realizadas tanto en laboratorio como en grandes instalaciones científicas. Esta sección se basó en bibliografía (Schajer, 2013) que incluye la descripción de las distintas técnicas de difracción.

3.5.1.1. Difracción de rayos X

3.5.1.1.1. Difractómetros de laboratorio

La Difracción de Rayos X (XRD^{xxi}) consiste en una técnica no destructiva de análisis estructural de materiales a nivel atómico o molecular. Si bien funciona mejor para materiales que son cristalinos o parcialmente cristalinos (es decir, que tienen un ordenamiento estructural periódico), también pueden emplearse para el estudio de materiales no cristalinos. Durante esta investigación, los análisis por XRD fueron realizados sobre polvo y no sobre monocristal, por lo que XRD hará siempre referencia a este tipo de análisis.

La técnica se fundamenta en la generación de rayos X, constituidos por fotones —una forma de luz— con longitudes de onda (λ) del orden de las décimas de nanómetro. Estos fotones son generados al acelerar e impactar electrones con suficiente energía sobre un metal (típicamente Cu, para los difractómetros de laboratorio). Cuando los rayos X se difractan desde una sustancia con estructuras con distancias del orden de los nanómetros,

^{xxi} XRD: Difracción de rayos X (de polvo), *Powder X-Ray Diffraction*

se producen patrones de difracción característicos, con reflexiones o «picos» que pueden ser estudiados para determinar la composición, la cristalinidad y la pureza de la muestra medida. Para obtener una radiación de una única longitud de onda, se recurre al empleo de monocromadores, filtrando la luz «blanca» emitida por el objetivo metálico para aislar sus líneas más intensas; para el caso de cobre, $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, con longitudes de onda muy cercanas, eliminándose $K\beta$.

Al irradiar una muestra con rayos X, estos la atraviesan, «rebotando» en las nubes electrónicas de los átomos que componen cada familia de planos atómicos, con índices de Miller hkl , y cambiando la dirección del haz en un ángulo diferente al incidente. Este ángulo, θ_{hkl} , es el ángulo de difracción para una determinada familia de planos hkl . Algunos de estos haces difractados se cancelan entre sí por fenómenos de interferencia destructivos, pero si los haces tienen longitudes de onda similares (específicamente, si son múltiplos enteros de una misma λ), se produce una interferencia constructiva, donde se suman para crear un nuevo haz de mayor amplitud. Este aumento de amplitud se traduce en una intensidad mayor para este ángulo específico de difracción. Se debe mencionar que, debido al *factor de forma* o de *dispersión atómica* (la capacidad de un átomo de dispersar una onda electromagnética), la amplitud del haz de rayos X dispersado depende del número atómico Z , por lo que los rayos X no son eficaces para la detección de elementos ligeros, como el hidrógeno, o la identificación precisa de átomos en la muestra, debido al débil contraste entre elementos adyacentes de la Tabla Periódica. La intensidad de la reflexión y el ángulo de difracción se pueden usar para determinar la diferencia entre los planos atómicos usando la Ley de Bragg, $n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl}$, donde n es un número entero y d_{hkl} es la distancia entre los planos atómicos. La mayor intensidad de difracción se da en planos densamente poblados de átomos, lo que se puede usar para de-

terminar la composición o la estructura cristalina. La **Figura 3-7** (Perles, 2015) representa el fenómeno de difracción para un cristal simple (estructura del NaCl). Típicamente, la penetración de los rayos X en la muestra es del orden de 0.025 mm.

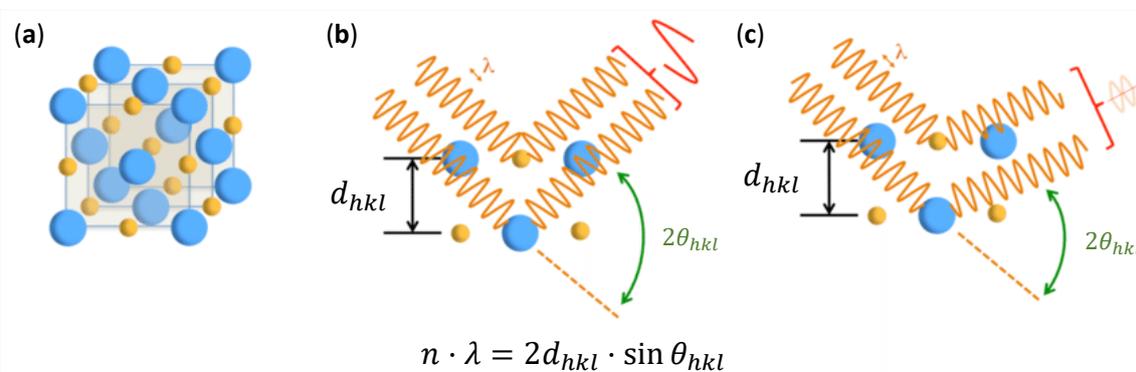


Figura 3-7. Fenómeno de difracción aplicando la Ley de Bragg. (a) Cristal con estructura de NaCl. (b) Fenómeno de interferencia constructiva, se cumple la condición enunciada en la Ley de Bragg. (c) Fenómeno de interferencia destructiva, no se cumple el enunciado.

Para la caracterización rutinaria y para el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld de las muestras sintetizadas se emplearon datos de XRD obtenidos con un difractómetro de laboratorio Bruker D8 Advance (Bruker Nano GmbH, Berlín, Alemania; **Figura 3-8**) de geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, a 40 kV y 30 mA con radiación Cu $K\alpha$, de longitud de onda media $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, Cu $K\alpha_2 = 1.5444 \text{ \AA}$), instalado en el Instituto de Ciencias de Materiales (ICMM^{xxii}) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC^{xxiii}), en Cantoblanco, España. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente (RT ^{xxiv}).

^{xxii} ICMM: Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

^{xxiii} CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

^{xxiv} RT : Temperatura ambiente, *Room Temperature*



Figura 3-8. Difractómetro de laboratorio Bruker D8 Advance (Bruker Nano GmbH, Berlín, Alemania) del ICMM – CSIC (Madrid, España), empleado para las caracterizaciones rutinarias de muestras cristalinas sintetizadas.

3.5.1.1.2. Fuente de luz de sincrotrón

Para la obtención de datos de Difracción de Rayos X empleando una fuente de luz de Sincrotrón (SXR^{xxv}) se emplean los rayos X de la misma manera que en los instrumentos con fuentes de luz tradicionales. Sin embargo, estos rayos X son mucho más intensos y de mucha más energía, por lo que penetran en los materiales mucho más profundamente, en el orden de los milímetros. Esta penetración permite la caracterización de largo alcance de la que la XRD tradicional es incapaz. La fuente de los rayos X son las instalaciones de radiación sincrotrón, y comúnmente se usan rayos X «duros» con una energía de más de

^{xxv} SXR^{xxv}: Difracción de rayos X por luz de sincrotrón, *Synchrotron X-Ray Diffraction*

50 keV (menos de 0.25 Å de longitud de onda). En comparación, la XRD tradicional usa rayos X «blandos» que varían entre energías de 18 a 5 keV (0.7 a 2 Å de longitud de onda). La ventaja que presentan los rayos X de mayor energía, *i. e.*, de longitudes de onda más cortas, es que con ellos es posible estudiar un intervalo mucho más amplio de reflexiones, con lo cual la información disponible también es mayor.

Los datos de SXRD fueron adquiridos en la línea de luz de Difracción de Polvo y Ciencia de Materiales (MSPD; **Figura 3-9** (BarcelonaTech, 2018)), en el difractómetro de alta resolución angular en las instalaciones de CELLS-ALBA (Barcelona, España), seleccionando un haz incidente con una energía de 28 keV y $\lambda = 0.44271$ Å, utilizándose el modo de alta resolución angular (configuración MAD). En todos los casos, el polvo policristalino a estudiar fue contenido en un capilar de vidrio sellado de 0.7 mm de diá-

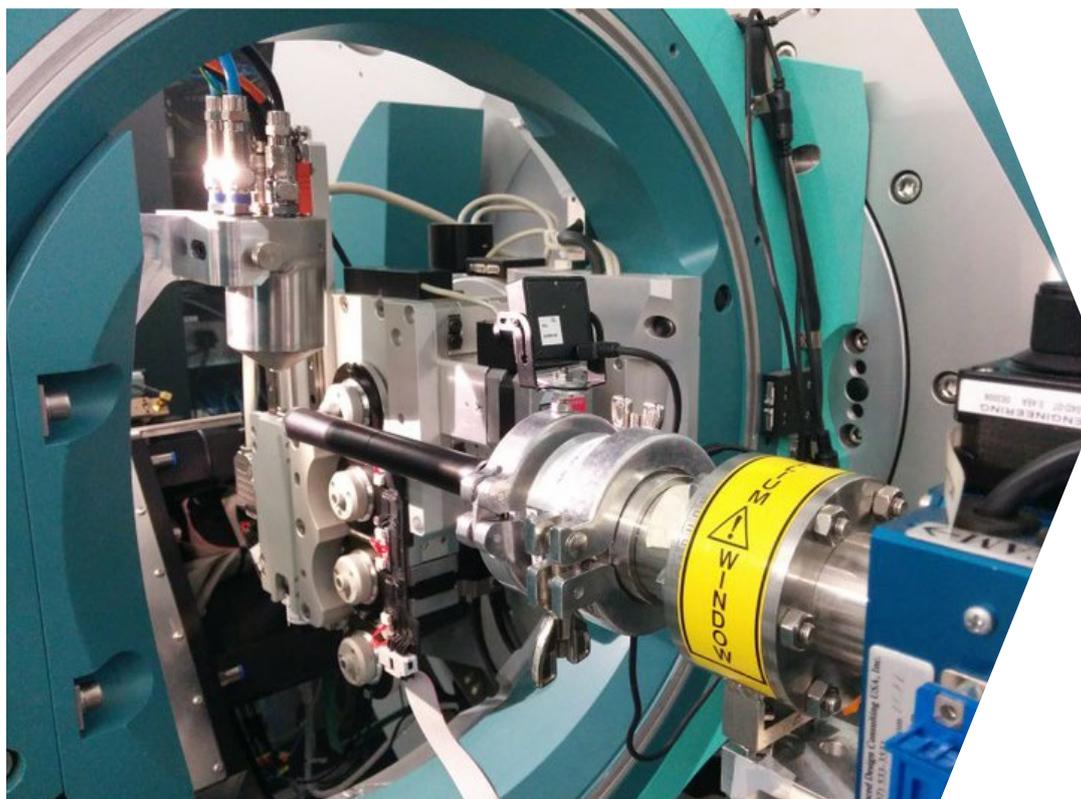


Figura 3-9. Instrumento Difracción de Polvo y Ciencia de Materiales, perteneciente a las instalaciones de CELLS-ALBA (Barcelona, España) donde se determinaron los patrones de SXRD de las muestras cristalinas estudiadas.

metro, que se rotó durante la adquisición. Como en la difracción de laboratorio, todas las medidas fueron realizadas a *RT*.

3.5.1.2. Difracción de neutrones en polvo

La Difracción por haces de neutrones en polvo (NPD^{xxvi}), así como los métodos de XRD, miden el ángulo de Bragg de la radiación dispersada, el cual se relaciona con el espacio entre los planos cristalográficos de la muestra estudiada. Esta técnica utiliza radiación penetrante al igual que los dos métodos de difracción anteriores; sin embargo, los neutrones interactúan directamente con el núcleo del átomo, y la contribución a la intensidad difractada es diferente a la de los rayos X, que interactúan con los electrones. Mientras que por XRD, el llamado factor de dispersión (*scattering factor*) o factor de difusión es proporcional al número atómico, el factor de *scattering* o longitud de Fermi por neutrones presenta una variación distribuida al azar a lo largo de la tabla periódica, de manera que los átomos livianos (de bajo valor de *Z*) pueden contribuir con tanta fuerza a la intensidad de neutrones difractada como los átomos de *Z* elevados y, por lo tanto, los neutrones difractan igualmente bien materiales constituidos por átomos de casi cualquier número atómico. La dispersión característica varía irregularmente de isótopo a isótopo; por ejemplo, el H tiene un factor de *scattering* negativo, mientras el del ²H (o D, deuterio) es positivo. Elementos vecinos como el hierro y el manganeso, que son indiscernibles por rayos X, son muy contrastantes para los neutrones. La penetración de los neutrones es, en general, muy grande, por lo que es una técnica que permite examinar el volumen completo (*bulk*) del material. No obstante, existen excepciones de elementos fuertemente absorben-

^{xxvi} NPD: Difracción por haces de neutrones en polvo, *Neutron Powder Diffraction*

tes, como el B, Cd y algunas tierras raras (Gd, Sm, Eu y Dy). Además, mientras que los rayos X siguen un factor de forma propio, los neutrones carecen de este, de manera que se observan intensidades elevadas incluso a altos ángulos de difracción, mientras que en XRD y SXRD la fortaleza de la difusión decae a medida que aumenta el ángulo de difracción. Los neutrones para la NPD pueden generarse por fisión o espalación.

Los experimentos de NPD fueron realizados en el difractómetro de polvo de alta resolución D2B (**Figura 3-10**), con una longitud de onda seleccionada de $\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$, donde en cada caso se emplearon de 2 a 3 g de muestra contenidos en un portamuestras de vanadio, transparente a los neutrones, con tiempos de adquisición de 2 h. El instrumento se emplaza en el Institut Laue-Langevin (ILL), en Grenoble, Francia. Todas las medidas fueron realizadas a *RT*.

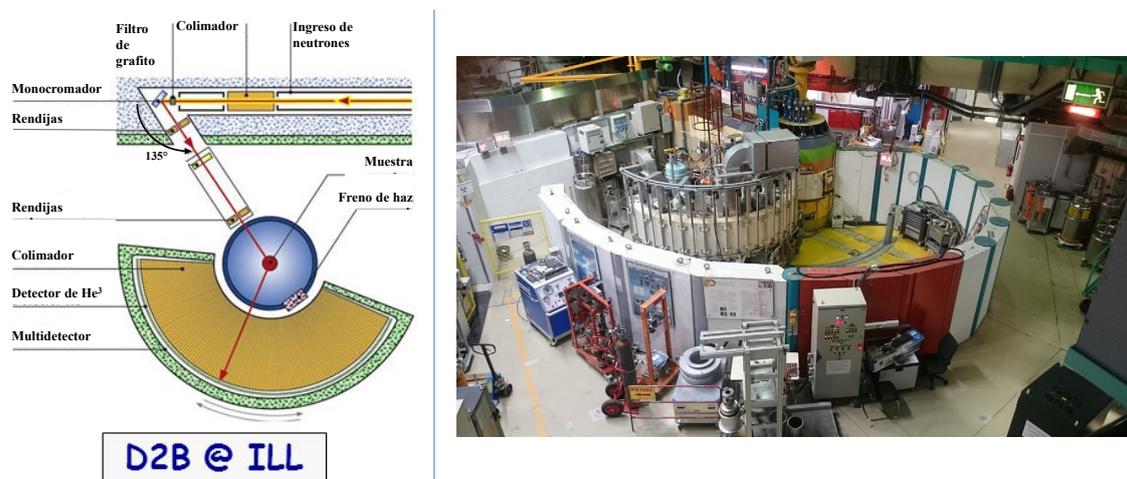


Figura 3-10. Difractómetro de polvo de alta resolución D2B del Institut Laue-Langevin (Grenoble, Francia) empleado en la difracción por haces de neutrones de las muestras cristalinas estudiadas.

3.5.2. Método de Rietveld

El método de Rietveld, empleado durante en el curso de este Trabajo de Tesis para el tratamiento de datos de difracción de muestras cristalinas, es una herramienta que, me-

diante un ajuste teórico del patrón de difracción con respecto a un modelo que incluye factores estructurales y experimentales, proporciona información detallada acerca la estructura cristalina de un material. Es una herramienta creada por Hugo Rietveld (Rietveld, 1967, 1969), que se aplica desde 1969 para el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de neutrones y rayos X. Puede utilizarse para conocer las proporciones en una mezcla de fases, las posiciones atómicas de cada especie cristalográficamente independiente, parámetros de red, y otras características como el tamaño promedio de cristal y las tensiones cristalinas (*strain*) en cada fase. El contenido aquí presentado está basado en el libro titulado *Introduction to the Rietveld method* (Young, 1993) asistido por los resúmenes de Ramón García (Ramón García, 2007) y Petrick Casagrande y Blanco (Petrick Casagrande & Blanco, 2004).

El método de Rietveld consiste en realizar un ajuste de mínimos cuadrados entre una función teórica y un patrón de difracción experimental, basándose en un modelo que incluye los aspectos que afectan sobre el patrón, como estructurales (grupo espacial, parámetros de red, posiciones atómicas, factores ocupacionales, factores de desplazamiento «térmicos» o de Debye-Waller, etc.), microestructurales (tamaño de cristalita, microdeformaciones) e instrumentales (anchura de pico a media altura ($FWHM^{xxvii}$), polarización de haz, factores de *scattering*, función de resolución instrumental, etc.). Este ajuste es conocido como *refinamiento Rietveld*. En comparación con los métodos de refinamiento convencionales de monocristal, en que se utilizan como datos las intensidades integradas de cada pico, en el método de Rietveld se utiliza el perfil completo de difracción. Eso simplifica mucho la tarea, pues no es necesaria la integración individual de cada reflexión,

^{xxvii} FWHM: Anchura de pico a media altura, *Full Width at Half Maximum*

lo que en el caso de simetrías bajas (ortorrómbica, monoclinica, triclínica...) con alto grado de solapamiento entre reflexiones, es prácticamente imposible.

La función minimizada durante el refinamiento Rietveld se denomina *residuo* (*residual*), denotado S_y , donde

$$S_y = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - y_{ci})^2}{y_i} \quad (14)$$

donde y_i es la *intensidad observada* en el punto i -ésimo, e y_{ci} es la *intensidad calculada* para dicho punto, y n el *número total de puntos* en el difractograma estudiado. De esta manera, lo que se minimiza es la suma de las diferencias de intensidades de cada punto, entre la recogida en un barrido por pasos, y la calculada por el modelo para ese punto del diagrama. En otras palabras, cuanto más parecido sea el perfil experimental al teórico, menor será el residuo S_y .

Un patrón de difracción de polvo de un material cristalino puede considerarse como una colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno de los cuales tiene una altura de pico, una posición de pico, una anchura, colas que decaen gradualmente con la distancia desde la posición de pico y un área integrada que es proporcional a la *intensidad de Bragg*, I_K , donde K representa los *índices de Miller* (h, k, l) de una *reflexión de Bragg*. I_K es proporcional al cuadrado del valor absoluto del *factor de estructura*, $|F_K|^2$. En todos los patrones de difracción de polvo, salvo en aquellos muy simples, estos perfiles no están resueltos del todo, sino que se superponen parcialmente entre sí en un grado sustancial. Para abordar esto, es necesario aportar un modelo de partida razonablemente bueno, de

manera que el método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructura y no un método de solución de estructura *per se*.

Las intensidades calculadas y_{ci} se computan a partir del $|F_K|^2$ obtenido a partir del modelo estructural propuesto, por medio de la suma de las contribuciones calculadas de las reflexiones de Bragg vecinas (dentro de un intervalo determinado) más el aporte del fondo:

$$y_{ci} = s \sum_i L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (15)$$

con s como *factor de escala* —el cual depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación incidente, y la sensibilidad del detector, entre otros—, K como los índices de Miller para la reflexión de Bragg correspondiente — h, k, l —, L_K como una *función* de los parámetros de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ como la *función del perfil de la reflexión* —gaussianas, lorentzianas, o combinaciones de ellas (Voigt, pseudo-Voigt, Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt), entre otras—, P_K como la *función de orientación preferencial* —significativo cuando no se obtiene una distribución aleatoria de las cristalitas o dominios de difracción coherente en la muestra, como en el caso de materiales laminares—, A como *factor de absorción efectiva* —dependiente de la geometría del instrumento y considerado constante para los equipos de laboratorio normalmente empleados— e y_{ci} como la *intensidad del fondo* del punto i -ésimo.

Esta misma expresión es calculada por el programa empleado para el refinamiento. En el marco de este Trabajo de Tesis, para los refinamientos Rietveld de estructuras cristalinas se empleó el *software* FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1993). Dicho programa in-

cluye en el cálculo de y_{ci} parámetros como: un factor de corrección de asimetría, un factor de transmisión para el cálculo de la absorción, y parámetros de corrección que pueden ser definidos por el usuario.

El factor de estructura para cada reflexión se define como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-M_j} \quad (16)$$

donde x_j, y_j, z_j son los *parámetros de posición atómica* del átomo j -ésimo en la celda unidad, f_j es el factor de difusión atómica —longitud de Fermi, para los neutrones—, N_j es el *cociente* entre la ocupación real del átomo j -ésimo y la multiplicidad del sitio cristalográfico que ocupa, y M_j viene dado por:

$$M_j = 8\pi^2 \langle u_s \rangle^2 \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2} \quad (17)$$

con $\langle u_s \rangle$ como el *vector de desplazamiento atómico instantáneo* del átomo j -ésimo, y $\langle u_s \rangle^2$ la *desviación cuadrática media del factor de desplazamiento* del átomo j -ésimo, paralelo al vector de difracción. A su vez, el *factor de desplazamiento isotrópico* se define como $B = 8\pi^2 \langle u_s \rangle^2$, el cual también suele ser llamado *factor de Debye-Waller* —nombre con el que, además, se designan a otras expresiones dependientes de $\langle u_s \rangle$, pero que difieren entre sí según el campo de aplicación, *i. e.*, cristalografía clásica, cristalografía de macromoléculas y proteínas, espectroscopía, etc.—. Los factores de desplazamiento a menudo son denominados *factores térmicos (thermal factors)*, expresión que no es estrictamente correcta y cuyo uso fue desalentado por la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr, de sus siglas en inglés), ya que las vibraciones térmicas nos son las únicas respon-

sables de las cantidades $\langle u_s \rangle$ o B , sino que estas también engloban los desplazamientos atómicos estáticos y dinámicos. Si desea profundizar en los conceptos relacionados a cada uno de los parámetros anteriores y cómo se aplican en el cálculo, se recomienda referirse a la bibliografía citada.

La idea del refinamiento estructural es la minimización del residuo S_y por cuadrados mínimos, en busca de un «ajuste óptimo» entre el patrón observado y el calculado a través de procesos iterativos. Sin embargo, al tratarse de funciones no lineales, los resultados tenderán a mínimos locales («falsos mínimos») y no globales, por lo que es imprescindible partir de un modelo inicial ceñido lo mejor posible al real. Para juzgar el grado de adecuación que presentan, se necesita de varios criterios que den idea de la calidad del ajuste. Estos indicadores pueden a su vez ser utilizados para evaluar la aproximación lograda entre ambos patrones en cada ciclo de iteración y deducir si el refinamiento es convergente a valores razonables, y para advertir si se ha acercado lo suficiente a su finalización como para poder detener el proceso de refinamiento. Basados en la técnica de análisis de difracción de monocristales, para el método de Rietveld se emplea habitualmente una serie de *factores de discrepancia* o «valores R » (*R-values*) de ajuste. Las R programadas en FULLPROF se definen a continuación:

$$R\text{-Bragg} \quad R_B = \frac{\sum I_K(\text{obs}) - I_K(\text{calc})}{\sum I_K(\text{obs})} \quad (18)$$

$$R\text{-perfil ponderado} \quad R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right)^{1/2} \quad (19)$$

$$R\text{-perfil} \quad R_p = \frac{\sum (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))}{\sum (y_i(\text{obs}))} \quad (20)$$

$$R\text{-perfil ponderado esperado} \quad R_{exp} = \left(\frac{N - P + C}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right)^{1/2} \quad (21)$$

con $w_i = 1/(\sigma_i)^2$, donde σ_i es la desviación estándar de la intensidad calculada para el punto i -ésimo, I_K como la intensidad asignada a la K -ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento, y la cantidad $N - P + C$ indicada en R_{exp} como el número de grados de libertad, donde N es el número de puntos utilizados en el refinamiento, P es el número de parámetros refinados y C es el número de restricciones.

Desde un punto de vista estrictamente matemático, R_{wp} es la más significativa de estas R porque el numerador es el residuo que se minimiza. Por la misma razón, también es el que mejor refleja el progreso del refinamiento. El R -Bragg está sesgado en favor del modelo adoptado, ya que se deduce a partir de este, y no es afectado por las reflexiones que pudiera haber en el patrón de difracción y que no pertenecieran a las fases modeladas. La *calidad de ajuste (goodness of fit) S*, definida como $S = R_{wp}/R_{exp}$, es un criterio numérico útil que permite evaluar cuán satisfactorio es un refinamiento. Cantidades igual o menores a 1.3 se consideran muy satisfactorias. Relaciones próximas a 2 probablemente advierten que se debe investigar más a fondo las razones, y cuestionar la idoneidad de su modelo. No obstante, la calidad de los datos y su estadística de conteo pueden llevar a que S adopte valores incluso mucho menores que la unidad, algo que en general sugiere un problema en los datos, por lo que se recomienda discreción al momento de su interpretación.

Todos los refinamientos de Rietveld llevados a cabo en este Trabajo de Tesis emplearon las funciones de perfil de reflexión tipo pseudo-Voigt o Thompson-Cox-Hastings

pseudo-Voigt. El fondo o *background* de cada refinamiento fue ajustado, cuando fue posible, con un polinomio de Chebyshev de hasta 24 parámetros; alternativamente se empleó una interpolación lineal de al menos 40 puntos.

3.5.3. Microscopía

Existe amplia literatura que describe las técnicas de microscopía electrónica. La fuente bibliográfica empleada para la sección de microscopía corresponde al libro titulado *MATERIALS SCIENCE* (Marikani, 2017).

3.5.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM^{xxviii}) funciona con los mismos principios básicos que el microscopio óptico, pero utiliza electrones en lugar de luz (fotones). Debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz, la resolución óptima que se puede obtener para las imágenes TEM es mucho mejor que la de un microscopio óptico. Por lo tanto, los análisis mediante TEM pueden revelar información muy fina de la estructura interna (en algunos casos detalles tan pequeños como átomos individuales), permitiendo identificar defectos en los materiales que son muy difíciles de estudiar mediante otras técnicas.

La iluminación proviene de un cañón de electrones (*electron gun*) emitidos por un filamento de W o LaB₆. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100-1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra del-

^{xxviii} TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión, *Transmission Electron Microscopy*

gada, transparente a los electrones. Mientras que una parte de estos electrones son transmitidos y otros son dispersados, algunos dan lugar a interacciones que producen emisiones de luz, rayos X, electrones Auger, etc. El haz de electrones emitido se enfoca en un haz pequeño, delgado y coherente mediante una lente condensadora. Este haz está restringido por la apertura de dicha lente para proteger a la muestra de la incidencia de muchos electrones «perdidos», y evitar así el sobrecalentamiento y minimizar la generación de rayos X. Luego, el rayo impacta la muestra y se transmite parcialmente a través de ella, dependiendo de su grosor y su transparencia electrónica. Esta porción transmitida es enfocada por la lente del objetivo en una imagen en la pantalla de fósforo o en una cámara de dispositivo de carga acoplada (CCD^{xxix}). Se pueden utilizar aperturas objetivas opcionales para mejorar el contraste al bloquear los electrones difractados a alto ángulo. El área de apertura seleccionada permite al usuario examinar la difracción periódica de electrones producida por el ordenamiento periódico de átomos en la muestra. Finalmente, la imagen es agrandada al atravesar la lente intermedia y del proyector. Las áreas más oscuras de la imagen generada implican una pobre transmisión electrónica a través de la muestra, mientras que las más claras se obtienen cuando un mayor número de electrones consiguen atravesarla. Una muestra debe ser lo suficientemente delgada para que permita la transmisión de los electrones. En términos generales y con instrumentos apropiados, en las mejores condiciones se puede obtener una resolución de imagen TEM de aproximadamente 1.5 Å.

Durante el transcurso de esta investigación, las imágenes de TEM se tomaron con un microscopio de transmisión JEOL JEM EXII 1200 de alto contraste (JEOL Ltd., Akis-

^{xxix} CCD: Cámara de dispositivo de carga acoplada, *Charged Couple Device camera*

hima, Tokio, Japón), operando a 80 kV, con resolución cercana a 1 nm (**Figura 3-11**). El instrumento se halla en la Unidad de Microscopía Electrónica del Centro de Investigaciones agropecuarias (CIAP, ex-IFFIVE) perteneciente al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) en Córdoba, Argentina.



Figura 3-11. Microscopio de transmisión electrónica JEOL JEM EXII 1200 (80 kV).

3.5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva (SEM-EDX^{xxx}) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra e identificar la naturaleza de las especies atómicas presentes en esta. Emplea el mismo principio de interacción con la materia que la microscopía TEM, al utilizar un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

^{xxx} SEM-EDX: Microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy*

Un flujo producido por un cañón de electrones es atraído por un ánodo, luego concentrado por una lente condensadora y finalmente enfocado con una lente objetivo hacia una muestra. Esta debe, o bien ser conductora, o bien recubrirse por pulverización con una capa de alguna sustancia conductora (típicamente grafito u oro). Cuando se hacen impactar los electrones sobre la muestra, se generan electrones secundarios. Estos son luego recibidos por un detector llamado de Everhart-Thornley, al frente del cual se halla una jaula de Faraday o una pantalla colectora de electrones. Esta jaula consiste en una malla o anillo metálicos al que se le aplica un potencial positivo de 300 V para atraer estos electrones secundarios. Los electrones son acelerados con un potencial de 12 kV dentro de la jaula e impactados contra un centellador (un disco con un recubrimiento metálico que actúa como un colector). Cuando los electrones acelerados inciden sobre esta superficie son convertidos en fotones, los cuales son conducidos a fotomultiplicadores que los transducen en una señal eléctrica amplificada. Luego del procesamiento del voltaje generado se obtiene una imagen, corresponde a la superficie de la muestra. De esta manera se puede determinar la topografía (análisis textural superficial) y morfología (tamaño, forma, arreglo) de un material.

Complementariamente al estudio superficial, es posible realizar un análisis químico de la muestra mediante energía dispersiva (el componente EDX de la técnica). Cada átomo tiene un número único de electrones ubicados en posiciones específicas, en condiciones normales. Estas posiciones pertenecen a ciertas capas, que tienen energías diferentes y discretas. Al incidir la muestra con el haz de electrones producido por el cañón, puede ocurrir la excitación de los electrones propios de la muestra. Esto provoca el salto energético hacia capas electrónicas de mayor energía, generando un «hueco» en su posición anterior. Cuando los electrones de alta energía se relajan a sus niveles basales, se produce

una transición energética que puede liberar fotones con longitudes de onda correspondientes a la de los rayos X. Esta radiación tiene una energía cuantizada e igual a la diferencia energética entre dos capas electrónicas, que a su vez depende del número atómico del átomo emisor y es característica de cada elemento. De esta manera, los rayos X sirven de «huella digital» y se pueden emplear para identificar el tipo de elementos que existen en una muestra y cuantificar su abundancia y dispersión.

Los estudios por SEM-EDX fueron realizados con un microscopio de sobremesa Hitachi TM-1000 (Hitachi High-Technologies Corporation, Minato, Tokio, Japón) con voltaje de aceleración de 15 kV y tiempos de adquisición de 90 s. El instrumento, correspondiente al de la **Figura 3-12**, cuenta con un sistema de microanálisis mediante un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva. Se encuentra en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP^{xxxii}) perteneciente al CSIC, en Cantoblanco, España.



Figura 3-12. Microscopio de barrido electrónico de sobremesa Hitachi TM-1000 (15 kV).

^{xxxii} ICP: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica – CSIC

3.5.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopía de radiación infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas vibracionales basadas en la interacción entre la radiación electromagnética en la región infrarroja y la materia. Es una herramienta poderosa para analizar muestras cuantitativa y cualitativamente, ya sean inorgánicas u orgánicas, en forma de gases, líquidos y sólidos, que permite identificar los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidos entre el infrarrojo lejano ($\lambda < 25 \mu\text{m}$) o $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$, el infrarrojo medio ($\lambda = 2.5\text{-}25 \mu\text{m}$) o $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ y el infrarrojo cercano ($\lambda < 2.5 \mu\text{m}$) o $14285\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

El espectro IR puede obtenerse haciendo pasar radiación a través de una muestra y determinando qué fracción de la radiación incidente se absorbe a una energía particular. La espectroscopía IR se fundamenta en la observación y el estudio de cómo interactúa la radiación incidente a una muestra con las vibraciones moleculares de dicho material. La absorción de energía electromagnética infrarroja en una molécula puede causar transiciones entre niveles de energía rotacionales y vibracionales desde el estado de energía fundamental. Como otros procesos de absorción en técnicas espectroscópicas, la absorción de radiación IR es un proceso cuantizado, es decir que los grupos funcionales de las moléculas solo absorben radiación IR a frecuencias seleccionadas (energías) que corresponde a cambios de energía en el orden de 2 a 10 kcal/mol. La radiación en este intervalo corresponde a las frecuencias vibratorias de estiramiento y flexión de los enlaces en moléculas covalentes. Para absorber radiación IR, los enlaces en la molécula deben tener un momento dipolar no nulo. Los *modos vibracionales* pueden ser *estiramiento* (cambio en la longitud de enlace) o *flexión* (cambio en el ángulo de enlace). El estiramiento puede

ser *simétrico* (en plano) o *asimétrico* (fuera de plano), y la vibración de flexión se identifica como *balanceo* o *tijereteo* cuando se mueve en la misma o en opuesta dirección, respectivamente.

El principio de detección de la Espectroscopía IR con Transformada de Fourier (FTIR) está basado en el fenómeno físico de interferometría. El interferómetro de Michelson, empleado en la mayoría de los espectrómetros FTIR, utiliza un divisor de haz, normalmente compuesto de KBr recubierto con germanio (para IR medio) para dividir el haz de radiación de la fuente IR en dos partes; una parte es reflejada a un espejo estacionario y la otra parte se transmite a un espejo móvil, perpendicular al anterior. Cuando los haces se reflejan hacia atrás, se recombinan en el divisor del haz (*beam splitter*), produciendo patrones de interferencia constructiva/destructiva debido a las diferencias de distancia de camino recorrido por ambos componentes del haz, y parte del haz recombinado alcanza posteriormente al detector. Después de que la energía IR ha sido absorbida selectivamente por una muestra ubicada entre el *splitter* y el detector, las fluctuaciones en la intensidad de la energía que llega al detector se digitalizan en tiempo real, produciendo un *interferograma* que contiene toda la información requerida para la elaboración del espectro IR de la muestra, aunque esta información está en el dominio del tiempo. Para obtener un espectro IR convencional, el interferograma se convierte al dominio de la frecuencia utilizando la transformación de Fourier, un algoritmo matemático utilizado para decodificar el interferograma y obtener información interpretable sobre las frecuencias individuales.

La espectroscopia IR es fundamental para la investigación de catalizadores sólidos, ya que permite la identificación selectiva y el seguimiento de especies superficiales, tanto para el estudio de materiales, como de reacciones que ocurren en la interfase gas/sólido y

líquido/sólido. En catalizadores sólidos, permite la detección de los modos vibracionales de grupos hidroxilo superficiales (los estiramientos -OH corresponden a la región de $3800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) y, en algunos casos, también de enlaces superficiales de metal-oxígeno, como en el caso de los silanoles terminales Si-OH de materiales silíceos. Además, pueden emplearse para caracterizar la acidez y la basicidad superficial de sólidos.

Si bien existen diversas técnicas de caracterización —como la desorción térmica programada, microcalorimetría, termogravimetría, etc.— que, con el uso de «moléculas sonda», permiten estudiar las interacciones sólido-gas y sólido-líquido, y así determinar la cantidad y fuerza con la que se adsorben las moléculas al material, se requiere de técnicas espectroscópicas para tener una idea más directa de lo que sucede en la adsorción. Por esto, junto al costo moderado de los instrumentos de FTIR y los fundamentos bien establecidos, las técnicas espectroscópicas de IR encuentran hoy una amplia aceptación.

Los espectros de las moléculas adsorbidas se pueden investigar mostrando, por ejemplo, la protonación de bases bastante fuertes (como la piridina o el amoníaco) sobre grupos -OH ácidos de Brønsted, o la formación de enlaces de hidrógeno con bases más débiles (como nitrilos y monóxido de carbono) y la perturbación del espectro de las moléculas sonda sobre los sitios ácidos de Lewis. El empleo de moléculas sonda de diferentes tamaños también puede proporcionar información sobre la ubicación y accesibilidad de los sitios activos dentro o fuera de los microporos, permitiendo una descripción topológica de los catalizadores. Una descripción detallada de las distintas moléculas sonda y sus aplicaciones se pueden encontrar en las publicaciones de Busca (Busca, 2007) y de Martins *et al.* (Martins, Berlier, Bisio, Coluccia, Pastore & Marchese, 2008).

Los espectros de FTIR fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet 5700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EE. UU.), equipado con un accesorio de reflectancia difusa (DRIFTS) y un detector MCT-A de alta sensibilidad. Todos los espectros se registraron a *RT* con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 128 barridos, y se presentaron en unidades de Kubelka-Munk. Inicialmente, los catalizadores fueron secados a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h bajo flujo de He. Además, para evaluar la fuerza ácida y el tipo de sitios ácidos, se realizaron, según el caso, mediciones espectrales de piridina (FTIR-pir^{xxxii}) o acetonitrilo deuterado (FTIR-ACND^{xxxiii}) adsorbidos en las muestras. La saturación con vapores de calidad analítica se realizó exponiendo las muestras a presiones de 46 mmHg a temperatura ambiente y manteniendo estas condiciones por 12 h, prosiguiendo con la desgasificación por 30 min en flujo de He. Luego de registrar el segundo espectro de FTIR, se sometió cada muestra a la desgasificación a distintas temperaturas por tiempos de 1 h contando a partir de la estabilización y se dejó enfriar hasta *RT*, prosiguiéndose a la determinación de espectros de FTIR. El equipo está ubicado en el ICP – CSIC (Cantoblanco, España).

3.5.5. Técnicas adicionales de caracterización de materiales

3.5.5.1. Análisis Termogravimétricos

El análisis termogravimétrico (TGA^{xxxiv}) es una técnica en la que la masa de una muestra es registrada en función del tiempo o de la temperatura, a medida que se incrementa la temperatura de la muestra siguiendo un cierto programa de calentamiento en una at-

^{xxxii} FTIR-pir: Espectroscopía IR con Transformada de Fourier de piridina adsorbida

^{xxxiii} FTIR-ACND: Espectroscopía IR con Transformada de Fourier de acetonitrilo deuterado adsorbido

^{xxxiv} TGA: Análisis termogravimétrico, *Thermogravimetric Analysis*

mósfera específica. Permite, por ejemplo, determinar el contenido de agua de hidratación de una muestra y la temperatura necesaria para su eliminación, identificar la temperatura de descomposición y de cambios de fase de sólidos en procesos en los que exista una variación de masa, y estudiar la temperatura óptima de eliminación de compuestos orgánicos depositados en catalizadores sólidos usados, para una adecuada regeneración por calcinación, entre otros.

Los análisis termogravimétricos se emplearon para determinar la estabilidad de catalizadores nuevos, y las temperaturas óptimas de regeneración de catalizadores usados. Se empleó un Analizador Termogravimétrico Mettler-Toledo TG 50 (Mettler-Toledo International Inc., Columbus, OH, EE. UU.), con un controlador PLC Salicru (Salicru, Sant Celoni, Barcelona, España). En todos los casos la atmósfera empleada fue aire, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Los instrumentos pertenecen al ICMM – CSIC (Cantoblanco, España).

3.5.5.2. Reducción Térmica Programada

Los análisis de reducción térmica programada (TPR) consisten en el estudio de la química de la superficie de los óxidos metálicos en condiciones térmicas variables, un factor importante en los estudios de catálisis. Los instrumentos permiten adquirir datos cuantitativos (o incluso cualitativos, según su construcción) acerca de la reducción de óxidos metálicos con mezclas de gases que se hacen fluir sobre estos a temperaturas controladas. Proporciona además información precisa sobre las tasas de reducción, aportando conclusiones sobre el material, o perfiles de reducción a los que deberían someterse los catalizadores fabricados.

Estos análisis se realizaron con un analizador Micromeritics Chemisorb 2720 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, EE. UU.), con un flujo de $14 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2/N_2 10 mol% a distintas temperaturas, previa desgasificación de cada muestra por 1 h a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Las rampas de temperatura usualmente empleadas fueron de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El equipo pertenece al NANOTEC – UTN-FRC (Córdoba, Argentina).

3.5.5.3. Desorción Térmica Programada de amoníaco

La desorción térmica programada (TPD^{xxxv}) es un método muy difundido, fundamentado en procesos de cuantificación de la desorción de sustancias previamente quimisorbidas sobre el material de estudio. Si se cuantifica, esta técnica permite determinar el número total de sitios susceptibles de una molécula sonda en particular bajo ciertas condiciones y proporciona información sobre la distribución de las fuerzas de estos sitios. La técnica se encuentra bien desarrollada en literatura; se recomienda la lectura del capítulo *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods* (Rakić & Damjanović, 2013) del libro «*Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*».

El estudio de materiales por TPD comienza por un proceso de quimisorción. La quimisorción ocurre con la formación de enlaces químicos, debida a la superposición de los orbitales moleculares de las moléculas sonda adsorbidas con los de los átomos que conforman los sitios activos de la superficie del sólido. Estos enlaces se caracterizan por energías de disociación que típicamente exceden los 50 kJ/mol . La muestra sólida suele exponerse a un exceso de moléculas sonda para asegurar la saturación de todos los sitios. Las especies débilmente adsorbidas son eliminadas por evacuación o purga, y luego la

^{xxxv} TPD: Desorción térmica programada, *Temperature-Programmed Desorption*

molécula sonda es desorbida de la muestra por calentamiento con un programa de temperatura, en donde T suele variar linealmente con el tiempo. Un flujo de gas inerte o *carrier* arrastra las moléculas que evolucionan a partir de los sitios de anclaje, a medida que aumenta la temperatura, y las conduce hasta un detector que las cuantifica. La tasa de desorción se mide en función de la temperatura, ya sea detectando el gas desprendido (p. ej. mediante un detector de conductividad térmica) o monitoreando las especies retenidas, *v. gr.*, gravimétricamente. Las moléculas más comunes utilizadas para TPD son amoníaco para sitios ácidos y dióxido de carbono para sitios básicos. El análisis de TPD de amoníaco (TPD-NH₃) se emplea para determinar la abundancia y fuerza ácida de sitios ácidos presentes en un sólido. La temperatura de desorción se toma como una medida cualitativa de la fuerza de la interacción.

Los ensayos de TPD-NH₃ se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem II, equipado con detector de conductividad térmica (TCD). En un análisis típico, la muestra se seca a 200 °C durante 15 min, luego se calienta a 100 °C y se la trata con una corriente de NH₃ en He al 5 % durante 30 min; el amoníaco fisisorbido se purga con una corriente de helio a esa misma temperatura durante 30 min, y a continuación comienza la detección mientras se aplica una rampa de 10 °C/min hasta la temperatura final, empleando helio como gas de arrastre. La señal se registra a razón de un punto por segundo. Estas caracterizaciones fueron realizadas en el ICP – CSIC (Cantoblanco, España).

3.5.5.4. Determinación de propiedades texturales

3.5.5.4.1. Isotermas de adsorción-desorción

La adsorción de gas es una herramienta de uso muy extendido para la caracterización de la textura de sólidos porosos y polvos finos. La literatura que estudia los conceptos y

fenómenos que intervienen en este proceso es numerosa; este resumen está extraído íntegramente del documento *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)* (Thommes, Kaneko, Neimark, Olivier, Rodriguez-Reinoso, Rouquerol & Sing, 2015) y de las referencias bibliográficas citadas en él.

En general, la *adsorción* se define como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en las proximidades de una interfaz. En el caso de los sistemas de gas/sólido, la adsorción tiene lugar cerca de la superficie y fuera de la estructura sólida. El material en estado adsorbido se conoce como *adsorbato*, mientras que el *adsorbente* es la superficie donde se produce la adsorción. La *fisisorción* es un fenómeno general: ocurre cada vez que un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido. El proceso opuesto a la adsorción es la *desorción*, en el que la cantidad de adsorbato adsorbida disminuye progresivamente. Cuando las curvas (o puntos) de adsorción-desorción no coinciden, surge la *histéresis*. La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como *isoterma de adsorción*.

Si bien en las recomendaciones de 1985 de la IUPAC, las isotermas de fisisorción se agruparon en seis tipos (Sing, Everett, Haul, Moscou, Pierotti, Rouquerol & Siemieniowska, 1995), se han ido actualizando en los últimos años y hoy se agrupan en 6 tipos de isotermas (**Figura 3-13(a)**). A su vez, se han informado muchas formas diferentes de ciclos de histéresis, pero las principales se muestran en la **Figura 3-13(b)**. Los tipos H1, H2(a), H3 y H4 se identificaron en la clasificación original de IUPAC de 1985, que ahora se extiende a la luz de hallazgos más recientes.

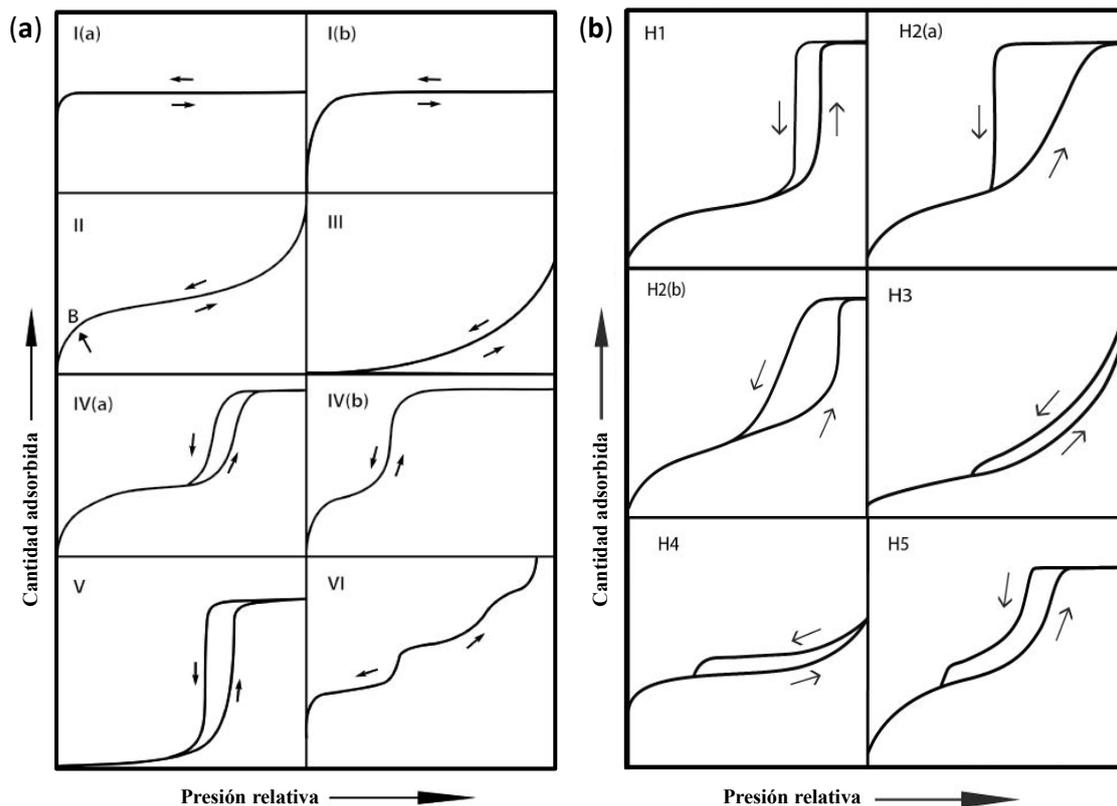


Figura 3-13. Clasificación actual de tipos de isothermas de fisisorción (adsorción-desorción) (a) y de ciclos de histéresis (b).

Las isothermas de tipo IV son generadas por adsorbentes mesoporosos (como geles, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos). El comportamiento de adsorción en los materiales mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-fluido. En este caso, la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes mesoporosas es seguida por la condensación capilar en los poros, fenómeno por el cual un gas se condensa en una fase similar a un líquido en un poro a una presión p menor que la presión de saturación p° del seno líquido, donde p es la presión de equilibrio y p° la presión de vapor de saturación a la temperatura de adsorción. Una característica típica de las isothermas de tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión).

En el caso de una isoterma tipo IV(a), la condensación capilar está acompañada de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho de poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura (por ejemplo, para la adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos a 77 K, la histéresis comienza a ocurrir para poros más anchos que ~4 nm). Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor ancho, se observan isotermas de tipo IV(b) completamente reversibles, no presentes durante esta investigación.

Los ciclos de histéresis generalmente se asocian con condensación capilar. Esta forma de histéresis puede atribuirse a la metaestabilidad de adsorción o a efectos de red. En estructuras de poros más complejas, la ruta de desorción a menudo depende de los efectos de la red y de varias formas de bloqueo de poros. Estos fenómenos ocurren si poros relativamente anchos tienen acceso a la superficie externa solo a través de cuellos estrechos —p. ej. en el caso de los «poros tintero» (*ink-bottle pore shape*)—. Durante este Trabajo de Tesis, solo se observaron los ciclos H1, H2 y H5 para los distintos materiales mesoporosos analizados, por lo que se describen brevemente a continuación.

Los ciclos tipo H1 se presentan en materiales que exhiben un intervalo estrecho de mesoporos uniformes, como en el caso de las sílices obtenidas por plantillas (*v. gr.*, MCM-41, MCM-48, SBA-15). Por lo general, los efectos de red son mínimos y el ciclo estrecho y empinado es un claro signo de condensación retardada en la rama de adsorción. Los ciclos de histéresis de tipo H2 están dados por estructuras de poros más complejas en las que los efectos de la red son considerables. En los ciclos H2(a), la rama de desorción muy empinada, que es su rasgo más característico, se atribuye al bloqueo/percolación de poros en un margen estrecho de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación. Los ciclos H2(a) son, por ejemplo, dados por muchos geles de sílica. El ciclo tipo

H2(b) también está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución del tamaño del ancho del cuello es bastante más amplia. Se han observado ejemplos de este tipo de ciclos de histéresis con espumas de sílice y en ciertas sílices mesoporosas ordenadas después de aplicados tratamientos hidrotérmal. Por su parte, aunque el ciclo tipo H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados (p. ej., sílices de plantilla hexagonal obstruidas). Una característica común que presentan los ciclos de histéresis H5 con los tipos H3 y H4 es el fuerte descenso de la rama de desorción. En general, este ocurre en un intervalo estrecho de *presiones relativas* p/p° , para un fluido y temperatura determinados (p. ej. a $p/p^\circ \sim 0.4-0.5$ para nitrógeno a temperaturas de 77 K).

3.5.5.4.2. Área superficial BET

Si bien el modelo denominado *Non-local Density Functional Theory* (NLDFT) se está popularizando en años recientes para las determinaciones de área superficial de sólidos nanoporosos, el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET^{xxxvi}) continúa siendo el procedimiento más utilizado para evaluar la superficie de materiales porosos y finamente divididos, a pesar de la debilidad de sus fundamentos teóricos. De hecho, el área BET es considerada el «área accesible» en sólidos no porosos, macroporosos o mesoporosos (es decir, que proporcionan una isoterma bien definida de Tipo II o Tipo IV(a)).

Existen dos etapas involucradas en la aplicación del método BET. Primero, es necesario transformar una isoterma de fisisorción en la «gráfica BET» (*BET plot*) y de ella derivar un valor de la capacidad de la monocapa BET, n_m . En la segunda etapa, el área BET

^{xxxvi} BET: Área superficial determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller

se calcula a partir de n_m adoptando un valor apropiado del área de sección transversal molecular, σ . Esto requiere un conocimiento del área promedio, σ_m (área de sección transversal molecular), ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa completa.

Así:

$$a_s(BET) = n_m \cdot N_A \cdot \sigma_m / m \quad (22)$$

donde $a_s(BET)$ es el *área específica BET* del absorbente (de masa m), n_m es la capacidad específica de monocapa, N_A es el número de Avogadro y σ_m es la sección transversal molecular de la molécula sonda (0.162 nm² para el N₂, basado en la suposición de una monocapa completa). Una forma conveniente de derivar n_m de la ecuación BET es hacer uso de la relación lineal entre $\frac{p/p^\circ}{n(1-p/p^\circ)}$ y p/p° (es decir, el gráfico BET), siendo n la cantidad de gas adsorbida (por ej., en unidades de volumen). El intervalo de linealidad del gráfico BET siempre está restringido a una parte limitada de la isoterma, a menudo dentro del intervalo de $p/p^\circ \sim 0.05-0.30$ para las isothermas tipo II y tipo IV(a). Luego, n_m es la recíproca de la suma de la pendiente y la ordenada al origen en el gráfico BET.

Las determinaciones de área BET e isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C fueron realizadas en el ICP – CSIC (Cantoblanco, España) con un equipo Micromeritics ASAP 2420, luego de desgasificar y eliminar la humedad de las muestras con pretratamientos de 16 h a 150 °C. Las propiedades texturales como área por unidad de superficie (o «*área superficial*», recíproca de la densidad de área), volumen de poro y tamaño de poro fueron estimadas empleando el algoritmo de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), con una precisión del $\pm 2 \%$ (Barrett, Joyner & Halenda, 1951; Joyner, Barrett & Skold, 1951).

3.5.5.5. Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente

La información recogida en este resumen proviene del libro *Principles of Instrumental Analysis* (Skoog, Holler & Nieman, 1998).

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES^{xxxvii}) es una técnica en la cual se puede determinar la composición de elementos en muestras (principalmente disueltas en agua) usando plasma y un espectrómetro. La técnica ha estado disponible comercialmente desde 1974 y, gracias a su confiabilidad y versatilidad frente a una gran variedad de elementos, se ha aplicado ampliamente tanto en la investigación rutinaria como en propósitos de análisis más específicos.

El experimento comienza con la solubilización de la muestra en un medio acuoso, mediante su disgregación en un medio ácido, asistido por microondas. La solución para analizar es conducida mediante una bomba peristáltica a través de un nebulizador a una cámara de pulverización. El aerosol producido llega a un plasma de argón. El plasma (gas caliente ionizado) se genera al final de una antorcha de cuarzo mediante una bobina de inducción enfriada a través de la cual fluye una corriente alterna de alta frecuencia. Como consecuencia, se induce un campo magnético variable alterno que acelera los electrones en una trayectoria circular. Debido a la colisión entre el átomo de argón y los electrones se produce la ionización, dando lugar a un plasma estable. El plasma está extremadamente caliente, alcanzando temperaturas de 10 000 K en la zona de inducción. En la antorcha se lleva a cabo la desolvatación, atomización e ionización de la muestra. Debido a la energía

^{xxxvii} ICP-OES: Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

térmica absorbida por los electrones de los átomos de la muestra, estos alcanzan un estado energético excitado. Cuando los electrones caen a su estado basal, liberan la energía absorbida del plasma en forma de luz (fotones). Cada elemento tiene su propio espectro de emisión característico que se mide con un espectrómetro. Finalmente, al determinarse la intensidad de la luz para las distintas longitudes de onda, y mediante una calibración, es posible determinar la concentración de cada especie atómica diferente presente en la muestra.

Los análisis químicos elementales fueron realizados en un espectrómetro Analytik Jena PlasmaQuant PQ 9000 (Analytik Jena AG, Jena, Thuringia, Germany), perteneciente al ICP – CSIC (Cantoblanco, España). Las muestras se secan a 110 °C por al menos 16 h antes de ser llevadas a digestión en HNO₃ en un microondas Anton Paar Multiwave 3000 (Anton Paar GmbH, Graz, Estiria, Austria). Se emplea la espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES^{xxxviii}) para confirmar la composición química de los materiales estudiados.

3.5.6. Técnicas cromatográficas para ensayos catalíticos

La cromatografía es una de las técnicas analíticas más difundidas y empleadas por su relativa simplicidad y su bajo costo. Ampliamente cubierta por bibliografía, para la redacción del siguiente resumen se han tomado contenidos del libro *Analytical Chromatography* (Gurdeep, 2006).

^{xxxviii} ICP-OES: Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

Las técnicas cromatográficas son procesos dinámicos en los que una fase móvil transporta una mezcla de muestra a través de un medio de fase estacionaria. A medida que la muestra entra en contacto con la fase estacionaria, se producen interacciones. Una partición o separación de los componentes en la mezcla resulta de la afinidad diferencial de cada componente con la fase estacionaria. Los componentes con la menor afinidad por la fase estacionaria pasan más rápidamente que los componentes con mayor afinidad. A medida que los componentes separados emergen o *eluyen*, un detector responde con un cambio de señal que es graficado respecto al tiempo, produciendo así un *cromatograma*. La fase móvil es líquida o gaseosa (correspondiendo a las técnicas de cromatografía líquida y gaseosa, respectivamente) y la fase estacionaria es sólida o líquida. Los fundamentos teóricos para el fenómeno de reparto o separación para las diversas técnicas pueden ser muy complejas. Las fuerzas intermoleculares que implican procesos mecánicos, físicos o químicos son responsables de la distribución diferencial de los componentes y del cromatograma resultante. La identificación de reactivos y productos luego de cada reacción en la fase acuosa y orgánica fue realizada empleando tanto equipos de cromatografía gaseosa (GC^{xxxix}) como de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC^{xl}, también llamada de alta performance).

3.5.6.1. Cromatografía Gaseosa

La cromatografía gaseosa es actualmente una de las herramientas más utilizadas y potentes disponibles para las separaciones de mezclas. Sus principales ventajas son la velocidad, el poder de resolución y la sensibilidad extrema de la técnica. Por ejemplo, usando

^{xxxix} GC: Cromatografía gaseosa, *Gas Chromatography*

^{xl} HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución, *High-Performance Liquid Chromatography*

esta técnica, es posible separar los diez isómeros del heptano en apenas diez segundos. Los detectores están disponibles con límites de detección tan bajos como 10^{-12} a 10^{-14} g.

La cromatografía de gas-sólido se basa en la adsorción selectiva en un sólido, mientras que la cromatografía de gas-líquido se basa en la división entre el gas y una fase líquida inmóvil. Esta última es más popular que la cromatografía gas-sólido, y tiene muchas más aplicaciones. La cromatografía gas-líquido fue originada por A.J.P. Martin en 1951 junto con A.T. James. Algunas ventajas de la GC son que la técnica tiene un fuerte poder de separación e incluso una mezcla compleja puede resolverse en sus constituyentes, la sensibilidad del método es elevada, consiste en un método que requiere de solo unos pocos mg de la muestra para el análisis, tiene buena precisión y exactitud, el análisis se completa en poco tiempo, el costo del instrumento es relativamente bajo y su vida útil es generalmente larga. Por último, es importante mencionar que esta es una técnica adecuada para análisis rutinarios, ya que la manipulación de un cromatógrafo y los cálculos relacionados no requieren de operarios altamente calificadas.

La cromatografía gas-líquido consiste en una fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria que se reviste sobre una matriz sólida (por ejemplo, tierra de diatomeas) o sobre la pared de un tubo capilar. Típicamente, la fase estacionaria tiene una presión de vapor lo suficientemente baja a la temperatura de la columna como para que pueda considerarse como no volátil. La mezcla de muestra en forma gaseosa se pasa por la columna con un gas portador (*carrier gas*). La separación se puede lograr por las diferencias en la distribución de los componentes de la muestra entre las fases móvil (gaseosa) y la estacionaria (líquida), haciendo que se muevan a través de la columna a diferentes velocidades y con diferentes tiempos de retención. Después de la elución, los componentes de la

muestra se pueden detectar mediante un detector apropiado a la salida. Uno de los detectores de uso más extendido es el de ionización de llama (FID^{xli}). Los detectores de ionización se basan en la conductividad eléctrica de los gases. A temperaturas y presiones normales, los gases actúan como aislantes, pero se volverán conductores de iones si hay electrones presentes. Si las condiciones son tales que las moléculas de gas no se ionizan, se puede detectar el cambio en la conductividad debido a la presencia de un número muy pequeño de iones. Mediante adición de estándar y curvas de calibrado, es posible identificar y cuantificar las especies eluyentes a diferentes tiempos de retención para ciertas condiciones de análisis determinadas (como flujos de fase móvil, temperaturas del horno y del bloque inyector, tipo y longitud de columna cromatográfica, etc.).

La GC fue realizada con un Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, California), equipado con un detector de llama FID y una columna cromatográfica Petrocol DH 100 × 0.25 mm, y fue empleada para la detección de HMF en la fase orgánica no polar del sistema de reacción (MIBK y MIBK/2-butanol). El aparato pertenece al equipamiento del NANOTEC – UTN-FRC (Córdoba, Argentina).

3.5.6.2. Cromatografía Líquida de Alta Resolución

La cromatografía líquida de alta resolución es una técnica empleada en la separación de componentes de mezclas por migración diferencial a través de una columna que contiene una fase estacionaria sólida microparticulada. Los solutos se transportan a través de la columna mediante un flujo presurizado de fase móvil líquida, y se detectan a medida que eluyen. La fase móvil es un disolvente único o una mezcla de dos o más líquidos, que

^{xli} FID: Detector de ionización de llama, *Flame Ionization Detector*

tiene el poder de elución apropiado para los componentes de la muestra. Varía desde un líquido no polar hasta *buffers* acuosos mezclados con un disolvente orgánico.

Las columnas son tramos rectos de tubos de acero inoxidable empacados fuertemente con una fase estacionaria de micropartículas. Los rellenos de columna son sílices químicamente modificadas, sílice no modificada o resinas poliméricas o geles. Los solutos se detectan en la fase móvil a medida que se eluyen desde el final de la columna. Es sabido que el poder de resolución de una columna cromatográfica aumenta con su longitud y su número de platos teóricos por unidad de longitud, aunque existen límites para la longitud de una columna debido al problema del ensanchamiento de picos. Como el número de platos teóricos está relacionado con el área de superficie de la fase estacionaria, se deduce que cuanto menor sea el tamaño de partícula de la fase estacionaria, mejor será la resolución. Desafortunadamente, cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es la resistencia al flujo de eluyente y menor es la velocidad de elución.

La elección de la fase móvil que se utilizará en cualquier separación dependerá del tipo de separación a lograr. Las separaciones isocráticas —como las llevadas a cabo en esta investigación— pueden hacerse con uno o varios solventes, mezclados en proporciones fijas. Todos los solventes para uso en sistemas de HPLC deben estar especialmente purificados, ya que los rastros de impurezas pueden afectar a la columna e interferir con el sistema de detección. Los solventes purificados para su uso en sistemas de HPLC están disponibles comercialmente, pero incluso con ellos suele introducirse antes de la bomba un microfiltro de 1 a 5 μm . También es esencial que todos los solventes se desgasifiquen antes de su uso; de lo contrario, tiende a ocurrir la presencia de burbujas de aire, lo cual puede afectar en la resolución de la columna.

Entre los detectores empleados, el detector de absorbancia UV-visible es el más utilizado, y se basa en la absorbancia de la radiación UV o visible por solutos que contienen grupos cromóforos, en el intervalo de longitudes de onda definido entre los 190-800 nm. Por su parte, los detectores de índice de refracción (RID) son lo más cercano a detectores universales de HPLC, ya que casi todos los solutos disueltos alteran el índice de refracción de la fase móvil. Son detectores diferenciales, que generan una señal que depende de la diferencia entre el índice de refracción de la fase móvil pura y el valor modificado causado por el soluto disuelto, que puede, por lo tanto, ser positivo o negativo. Son varios órdenes de magnitud menos sensibles que los detectores de absorbancia UV, pero son valiosos en la separación de solutos saturados como carbohidratos, azúcares y alcanos. Son muy sensibles a la temperatura y son muy difíciles de usar con elución de gradiente.

Para determinar la cantidad de fructosa remanente y de producto generado luego de cada reacción de deshidratación, se llevaron a cabo análisis de la fase acuosa y orgánica, realizados en un cromatógrafo de líquidos Shimadzu LC-10 (Shimadzu Corporation, Nakagyo, Kioto, Japón), acoplado con un detector de arreglo de diodos (DAD^{xlii}), especial para analizar especies con cromóforos activos, que absorben en la región ultravioleta del espectro electromagnético, y un detector de índice de refracción (RID^{xliii}), complementario al anterior y dedicado a identificar con precisión los tiempos de retención azúcares (**Figura 3-14**). Para la separación cromatográfica de las distintas especies en solución se empleó una columna ácida de resina Agilent Hi-PlexH, óptima para la separación de pequeños sacáridos isoméricos y ácidos orgánicos, y una columna de sílica Kromasil C-18

^{xlii} DAD: Detector de arreglo de diodos, *Diode Array Detector*

^{xliii} RID: Detector de índice de refracción, *Refractive Index Detector*

de 300 mm, especialmente para las reacciones en DMSO. El instrumento pertenece al equipamiento del Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA) – UNC.

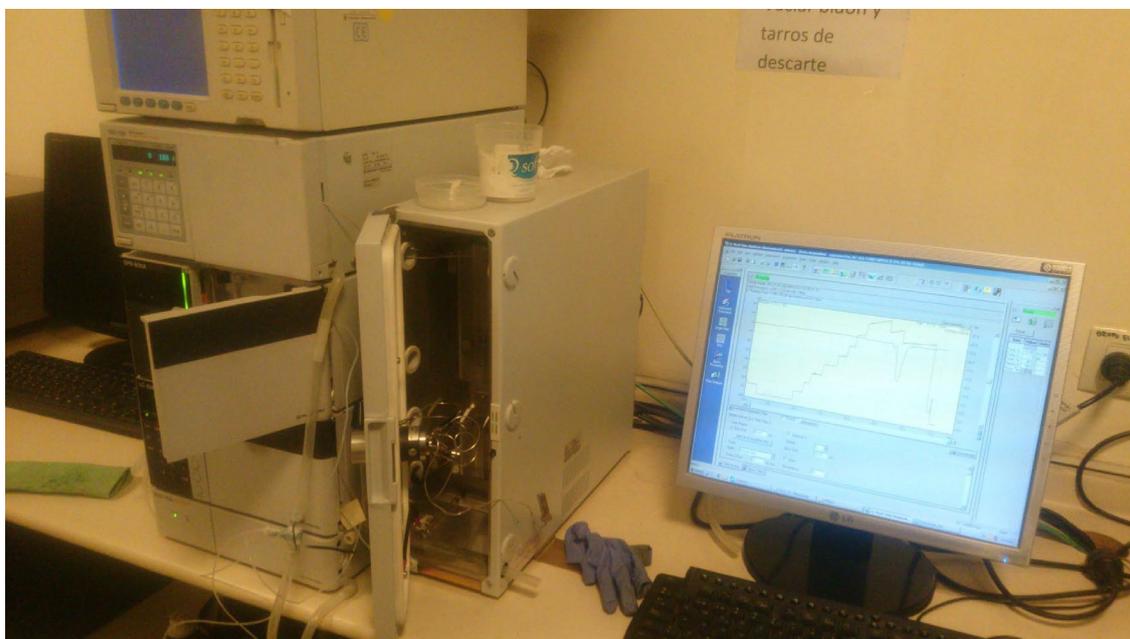


Figura 3-14. Cromatógrafo de líquidos Shimadzu LC-10, con módulo de desgasificación y detectores DAD y RID.

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

En esta sección se detallarán los procesos involucrados en la preparación de los catalizadores que se utilizaron en la reacción estudiada en este Trabajo de Tesis, clasificados en función de sus características composicionales y estructurales. La preparación de cada material será precedida por un resumen de los antecedentes más relevantes, donde se tratará el estado del arte de cada familia de materiales.

4.1. Motivación

Durante el desarrollo del Plan de Tesis, se discutió sobre si desarrollar sistemas catalíticos a partir de catalizadores ya descritos por bibliografía y optimizarlos en función de los requerimientos planteados, o enfocarse en las tareas de diseño y optimización de nuevos catalizadores. Se optó por esta segunda forma de trabajo, por lo que se propusieron dos series de materiales catalíticos de distinta naturaleza: óxidos de fase cristalina tipo pirocloro, y materiales mesoporosos silíceos de la familia SBA-15. Cada material sinte-

tizado fue pensado para ser aplicado en reacciones catalíticas de deshidratación de fructosa a HMF, definidas en el Plan de Tesis. Obtener estos catalizadores requirió condiciones de síntesis específicas según cada tipo de material y su composición, por ejemplo, según fueran *autosoportados* —es decir, que no requieren de soporte— o no, o en función de los postratamientos necesarios durante su preparación.

Es conveniente diferenciar los dos grupos de materiales sintetizados durante este Trabajo de Tesis: los óxidos tipo pirocloro, que se caracterizan por su elevada densidad, escasa área por unidad de superficie (elevada densidad de área) y por ser autosoportados, y los sólidos mesoporosos tipo SBA-15, que destacan por su ligereza y elevada área por unidad de masa (baja densidad superficial). Estos mesoporosos, que en general carecen de propiedades catalíticas *per se*, sirven como material de anclaje para la obtención de catalizadores soportados por medio de funcionalizaciones. Las familias de materiales óxidos tipo pirocloro y mesoporosos se describen en 4.2.1 y 4.3.1, respectivamente.

4.2. Materiales de fase tipo pirocloro

La preparación química de los óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ fue llevada a cabo en el Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología NANOTEC – UNT-FRC (Córdoba, Argentina) y en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid ICMM – CSIC (Cantoblanco, España).

A continuación, se presentarán los antecedentes relacionados a estos materiales, los dos métodos de síntesis posibles y las principales variables de síntesis a controlar. Luego, encontrará dos secciones correspondientes a las series de materiales tipo pirocloro sintetizadas durante este Trabajo de Tesis.

4.2.1. Antecedentes

Subramanian y otros estudiaron en profundidad esta familia de materiales, y la mayor parte del contenido aquí descrito proviene de su revisión (Subramanian, Aravamudan & Rao, 1983).

Entre los óxidos metálicos ternarios, los compuestos de fórmula general $A_2B_2O_7$, siendo A y B metales, constituyen una familia de fase isoestructural al mineral conocido como pirocloro, $(NaCa)(NbTa)O_6(F/(OH))$. Estos compuestos, predominantemente de naturaleza cúbica e iónica, son susceptibles a una amplia variedad de sustituciones químicas en los sitios A , B y O , siempre que se cumplan los criterios de radio iónico y neutralidad de carga. A su vez, estos materiales toleran cierto grado de vacancias de los sitios A y O , permitiendo la migración de las especies presentes en ambas posiciones. El grupo espacial de la estructura cúbica ideal del pirocloro es $Fd\bar{3}m$, y posee ocho moléculas por celda unidad ($Z = 8$). En los pirocloros $A_2B_2O_7$, frecuentemente expresados como $A_2B_2O_6O'$ por las diferencias cristalográficas que presentan O y O' , A generalmente es un ion trivalente de tierras raras, pero también puede ser un catión mono- o divalente, que puede poseer un par electrónico inerte, mientras que B es un elemento de transición $3d$, $4d$ o $5d$, o un metal de postransición (elementos metálicos del bloque p) que posee un radio iónico adecuado (generalmente menor al de A) y un estado de oxidación apropiado requerido para el equilibrio de cargas de la fórmula química. Estas características inducen ciertas propiedades físicas interesantes en los compuestos $A_2B_2O_6O'$. Muchos pirocloros *defectuosos* (aquellos que contienen vacancias, es decir que presentan sitios con factores ocupacionales cristalográficos menores a la unidad) poseen muy buena conductividad catiónica y pueden considerarse electrolitos sólidos. Algunas de estas fases defectuosas, que

contienen elementos $4d$ o $5d$ en B , se comportan como electrodos de oxígeno, en virtud de su excelente conductividad iónica (O^{2-}) y electrónica.

La estructura de un pirocloro típico está compuesta por dos tipos de poliedro de coordinación catiónica (**Figura 4-1**). El catión A (generalmente con radio iónico de $\sim 1 \text{ \AA}$) se encuentra octacoordinado dentro de escalenoedros (cubos distorsionados, representado en la figura como un poliedro celeste) constituidos por 6 átomos O equidistantes, y dos átomos O' ligeramente más alejados. Los cationes B , más pequeños (radio iónico de $\sim 0.6 \text{ \AA}$), están hexacoordinados dentro de los antiprismas trigonales (cuasioctaedros rosados) enlazado a seis elementos O equidistantes al centro (6 distancias $B-O$). Si bien es frecuente que se refieran a los poliedros de coordinación de seis y ocho vértices de la estructura del pirocloro como poliedros de coordinación octaédrica y cúbica, esto no es estrictamente correcto, ya que la simetría del grupo espacial del pirocloro provoca que las condiciones para la existencia de octaedros y cubos perfectos no puedan cumplirse simultáneamente.

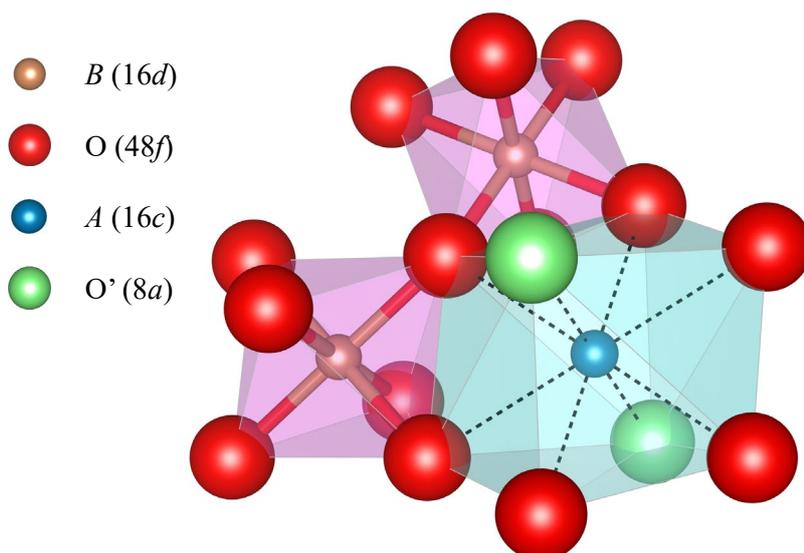


Figura 4-1. Estructura del pirocloro típico $A_2B_2O_6O'$ exhibiendo una coordinación séxtuple del elemento B y óctuple del elemento A . Entre paréntesis, al lado de cada especie, se encuentra la posición de Wyckoff que ocupa.

Los distintos átomos presentados en la **Figura 4-1** poseen posiciones cristalográficas específicas dentro de la celda unidad, representadas por las posiciones de Wyckoff. Estas indican dónde se pueden encontrar los átomos en un cristal. Una posición de Wyckoff está denotada por un número y una letra; el número se llama multiplicidad del sitio y la letra se llama sitio Wyckoff. La *multiplicidad* establece cuántos átomos se generan por diferentes operaciones de simetría (traslación, rotación, reflexión, o una combinación de estas) si colocamos un solo átomo en esa posición, mientras que la letra es simplemente una etiqueta y no tiene significado físico. Esta letra es asignada alfabéticamente de abajo hacia arriba, siendo las primeras del abecedario las establecidas posiciones con simetrías más elevadas. La máxima posición de Wyckoff (la de mayor multiplicidad) de un grupo espacial, corresponde a un átomo en una posición arbitraria que nunca reside en ningún elemento de simetría. Esta posición de Wyckoff se llama *posición general*. Por ejemplo, la máxima multiplicidad del grupo espacial $Fd\bar{3}m$, común a todos los pirocloros, es de 192. Esto significa que un elemento infinitesimal colocado en cualquier lugar de la celda unidad por donde no pasen elementos de simetría deberá aparecer 192 veces dentro de la celda unidad, sin superponerse consigo mismo. Todas las demás posiciones de Wyckoff se denominan *posiciones especiales*, y corresponden a átomos que se encuentran sobre uno o más elementos de simetría, por lo que siempre presentan una multiplicidad menor que la posición general. En la figura anterior, O' posee una multiplicidad de 8 (sitio especial de Wyckoff 8a). Es decir, en toda la celda unidad existirán 8 átomos O', cristalográficamente equivalentes. Para más información, se recomienda al lector referirse a las siguientes bibliografías: *The ash heap of crystallography: restoring forgotten basic knowledge* (Nespolo, 2015), *Cristalografía Geométrica* (Pascual, 2011).

Como en $A_2B_2O_6O'$ hay cuatro átomos no equivalentes, existen cuatro posibles opciones de *Origen de celda* (OC^{xliv}). Dos se pueden referir al origen céntrico, ($\bar{3}m$), popularmente conocido como OC n.º 2, mientras que los otros dos se refieren a ($\bar{4}3m$) como el origen, asignado como OC n.º 1. El más difundido para este tipo de estructuras es el OC n.º 2, y es el que se empleará a lo largo de este Trabajo de Tesis.

La estructura del pirocloro ha sido descrita de diferentes maneras. Ciertas representaciones han surgido del hecho de que los poliedros de coordinación alrededor de los cationes A y B cambian de forma a medida que lo hace el valor correspondiente al parámetro x del oxígeno, habitualmente la única coordenada atómica que puede ser refinada en la estructura cristalina de un pirocloro. Una descripción muy difundida de la estructura tipo pirocloro es la de una red de octaedros BO_6 que comparten vértices, con los átomos A completando sus intersticios (Knop, Brisse & Castelliz, 1965; Jona, Shirane & Pepinsky, 1955; Nyman, Andersson, Hyde & O'Keeffe, 1978), aunque A también fue referenciado junto a O' conformando cadenas de A_2O' que interpenetran la red BO_6 (Sleight, 1968). Otras descripciones generalizadas la definen en base a una unidad de fluorita deficiente en aniones, tetraedros A_4 y B_4 con oxígenos adecuadamente colocados dentro y fuera de los tetraedros, redes covalentes distorsionadas de unidades B_2O_6 del tipo de estructura hexagonal propia de un bronce de wolframio, entre otras (Subramanian, Aravamudan & Rao, 1983). Si bien todas estas descripciones aplican a $A_2B_2O_6O'$, ninguna logra reflejar exactamente sus propiedades estructurales y fisicoquímicas. Las subunidades $(A_2O')^+$ y el marco covalente $(B_2O_6)^-$ se representan en la **Figura 4-2**.

^{xliv} OC: Origen de celda, *Origin choice*

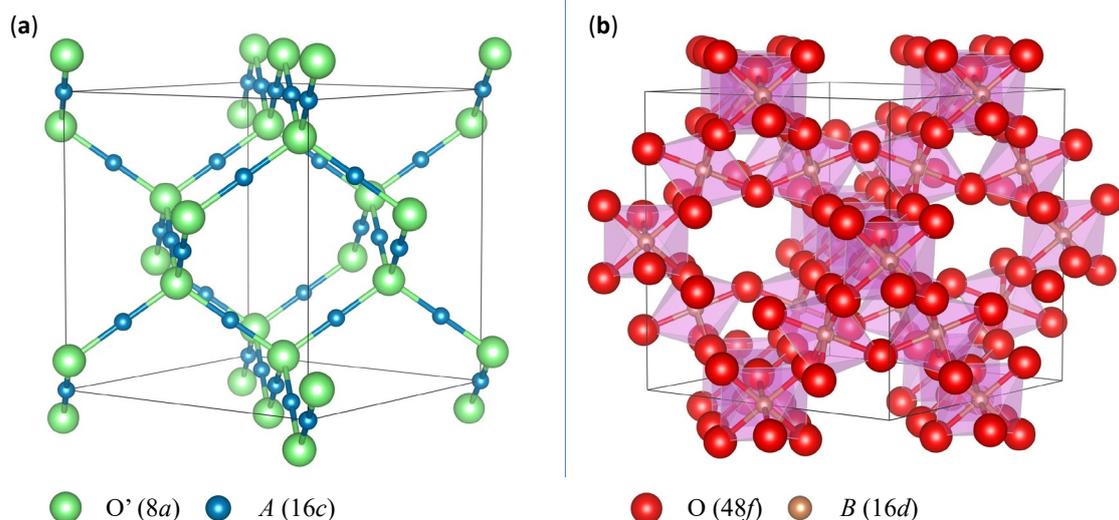


Figura 4-2. Vista de (a) las subunidades $(A_2O')^+$ y (b) la red covalente $(B_2O_6)^-$ para una celda unidad. Ambas se encuentran compenetradas entre sí. Si bien los elementos que conforman la red covalente (b) están todos presentes y no suelen disponer de vacancias, con frecuencia no ocurre lo mismo para la subred A_2O' . Por ejemplo, para el pirocloro $Sb^{3+}Sb^{5+}_2O_6O'_{0.5}$, con $A = Sb^{3+}$, la mitad de la subred (a) está estadísticamente vacía.

Es sabido que, aunque la mayoría de los compuestos con fórmula general ABO_3 cristalizan en una estructura de perovskita, algunos compuestos adoptan una estructura de pirocloro cúbico. La composición de un pirocloro normal es $A_2B_2O_6O'$, mientras que en la estructura de pirocloro defectuoso existen vacancias de aniones y cationes en la red que derivan a composiciones $A_2B_2O_6O'_{\delta}$ o $AB_2O_6O'_{\delta}$ (con $0 < \delta < 1$), estructuras que se discuten a continuación.

El pirocloro defectuoso $A_2B_2O_6O'_{\delta}$ puede ser descrito tal como un pirocloro estequiométrico; notamos que si se retiran los 8 oxígenos O' (en sitios $8a$) de la celda unidad se obtendrá la fórmula $A_2B_2O_6$ o ABO_3 . Sin embargo, la eliminación de los oxígenos $8a$ expone a los cationes A entre sí, derivando a una repulsión electrostática resultante que tiende a desestabilizar la estructura, por lo que no es una composición frecuente de encontrar. Un ejemplo de material que adopta esta composición y estructura es el pirocloro defectuoso llamado antimoniato de plata, con $A = Ag^+$ y $B = Sb^{5+}$, presentando una fór-

mula general $Ag_2Sb_2O_6$, bien conocida (Sleight, 1969). Un número relativamente pequeño de compuestos $A_2B_2O_6$ adopta la estructura de pirocloro con preferencia a la estructura de perovskita habitual, y esto ocurre cuando los iones A y B son altamente polarizables, pero no muy electropositivos, y los enlaces $A-O$ o $B-O$ son fuertemente covalentes. Estudios exhaustivos por Stewart y Knop (Stewart & Knop, 1970) sobre el sistema $A-Sb-O$, con $A = K$ y Ag , y estudios de estructura cristalina por Tournoux y otros (Piffard, Dion & Tournoux, 1978; Piffard & Tournoux, 1979) han demostrado que cada metal A forma una serie de compuestos no estequiométricos ASb_xO_z que adoptan la estructura del pirocloro hasta una relación máxima de $A:Sb$, relación que depende del metal A . El antimonio en estos compuestos generalmente está presente simultáneamente en los estados de oxidación $3+$ y $5+$.

Para el caso de $AB_2O_6O'_\delta$, Babel y otros fueron los pioneros en reportar la síntesis de estructuras de tipo pirocloro y fórmula AB_2X_6 , con $X = O$ y/o F (Babel, Pausewang & Viebahn, 1967). El ion A puede ser un catión monovalente, aunque si posee un radio pequeño, como en el caso del Li^+ , puede ir acompañado de una molécula de agua. El catión B , por su parte, puede ser cualquier catión que por su valencia y radio atómico pueda conformar la red covalente B_2O_6 y coordinarse octaédricamente. Como A es monovalente, para mantener la neutralidad de la carga es necesaria la introducción de aniones fluoruros en el sitio O (p. ej. ANb_2O_5F) o el sitio B se sustituye por una combinación (B^I, B^{II}), con estados de oxidación $B^I = 5+$, $B^{II} = 6+$ (p. ej., $A^+Nb^{5+}W^{6+}O_6$). Muchos óxidos de tipo pirocloro $A(B^I, B^{II})_2O_6$ también exhiben «no estequiometría» del tipo $A_{1+p}B^I_{1+p}B^{II}_{1-p}O_6$ con valores positivos y negativos de x (Sleight, Zumsteg, Barkley & Gulley, 1978; Grins, Nygren & Wallin, 1979), propiedad que fue aprovechada durante la síntesis de una familia de pirocloros para la incorporación de cantidades de A^+ superiores

a la unidad, como se verá **más adelante**. Curiosamente, muchas de estas fases no estequiométricas tienden a absorber agua ambiente, especialmente las que contienen $B^{\text{II}} = \text{W}^{6+}$, para dar estructuras $A(B^{\text{I}},\text{W})_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o $[A(\text{H}_2\text{O})_n][B^{\text{I}},\text{W}]_2\text{O}_6$ con un parámetro de red incrementado, como se pudo comprobar para el pirocloro $\text{KNbWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sintetizado, descrito en este capítulo. La rigidez del marco $(\text{B}_2\text{O}_6)^-$, la presencia del elemento B (o $B^{\text{I}}, B^{\text{II}}$) en su máximo estado de oxidación posible, el gran tamaño de los túneles (de radio $\sim 1.35(35)$ Å) presentes en la estructura de pirocloro defectuoso $AB_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$, la deslocalización del ion A^+ , evidente con el incremento de la multiplicidad desde el sitio ideal $8b$ o $16d$ para ocupar las posiciones $32e$ (o $96g$ en algunos casos), y finalmente la observación experimental de que el ion A puede ser fácilmente intercambiados por iones A' (p. ej., al tratar con soluciones de sales metálicas o sales fundidas por debajo de 500 °C) indican que los pirocloros defectuosos poseen una alta movilidad de cationes A^+ y, por lo tanto, exhiben una buena conductividad iónica con una contribución electrónica insignificante. De hecho, esto es cierto en muchas de las fases $AB_2\text{O}_6$ y $AB_2\text{O}_5\text{F}$. La conductividad iónica, de gran interés tecnológico, es propiciada por las vacancias que permiten la difusión de los iones A^+ (Sleith, Gulley & Berzins, 1977). Es precisamente esta propiedad la que les conferirá aplicaciones industriales, que serán explotadas a lo largo de este Trabajo de Tesis, al someterlos a intercambios ácidos que sustituyan el catión A original por grupos hidronio. Ejemplos de pirocloros basados en esta fase, empleados durante esta investigación como catalizadores, fueron ya descritos en una vasta literatura (Soler, Lemus, Pina, Sanz, Aguaderb & Alonso, 2009; Alonso, Castro, Rasines & Turrillas, 1988; Guje, Shrujana, Veldurthi, Gundeboina, Kappera & Muga, 2015; Sleight, 1969).

4.2.2. Métodos de síntesis

La síntesis de pirocloros defectuosos, los catalizadores mayoritariamente empleados a lo largo de este Trabajo de Tesis, se realizó a través de dos procedimientos diferentes. Por conveniencia, en esta sección se describen ambas vías posibles de obtención de este tipo de materiales, a las cuales se hará referencia a lo largo de este documento.

4.2.2.1. Vía 1

El primer proceso de síntesis de materiales tipo pirocloro defectuoso, procedimiento denominado **Vía 1** (de síntesis), que consiste en una **primera etapa, de síntesis cerámica**, para la obtención de la serie de precursores de K^+ y Ag^+ —por ejemplo, $K_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ y $Ag_2Sb_2O_6$ —, y una **segunda etapa, de intercambio ácido**, para sustituir estos cationes por grupos ácidos H_3O^+ , que le confieren a cada material las características catalíticas ácidas. Tiene la ventaja de ser un método de síntesis muy simple y versátil, que solo requiere de óxidos y carbonatos o nitratos de los elementos que constituyen el precursor obtenido. Los tamaños de partícula generados son relativamente grandes, en función de las condiciones de síntesis, y en general permite una buena filtrabilidad en sistemas de reacción acuosos o con solvente, lo que facilita su recuperación y reutilización.

Una síntesis típica por Vía 1 comienza con el procedimiento de **Síntesis cerámica**, que consiste en la molienda de todos los reactivos en un mortero hasta obtener un fino polvo homogéneo. La mezcla se lleva a un horno eléctrico para su tratamiento térmico. El proceso continúa con una nueva molienda del material obtenido —una mezcla de reactivos sin reaccionar y producto— hasta obtener un polvo fino homogéneo. Este se vuelve a

tratar térmicamente, y el producto es molido, a fin de minimizar y homogeneizar los tamaños de partículas que lo componen, obteniéndose el material precursor correspondiente. A la síntesis cerámica le sigue una etapa de postratamiento de **Intercambio ácido**, durante el cual el elemento *A* es sustituido por grupos hidronio, que le confieren al material propiedades ácidas. Luego del intercambio ácido, el producto se filtra y se lava con agua ultrapura, isopropanol o acetona, y es secado en estufa. El sólido obtenido es analizado por XRD y luego almacenado, para su posterior uso como catalizador ácido.

Esta vía de síntesis fue la más utilizada a lo largo de este Trabajo de Tesis, debido a su versatilidad y la obtención factible de óxidos tipo pirocloro defectuoso a partir de diferentes precursores.

4.2.2.2. Vía 2

El segundo procedimiento, denominado **Vía 2** (de síntesis), consiste en un **Proceso de hidrólisis-oxidación**, que permite obtener, en un único paso de síntesis, el material catalítico en su forma ácida. Este tipo de síntesis parte de la incorporación de los óxidos de los metales B^I y B^{II} que compondrán el pirocloro defectuoso —por ejemplo, de Sb y Te— en una solución concentrada de peróxido de hidrógeno en exceso estequiométrico. Dicha suspensión se calienta en un medio agitado para que ocurra la oxidación e hidrólisis de los reactivos. Finalmente, el producto es recolectado por centrifugación, luego secado en estufa y finalmente molido hasta obtener un polvo homogéneo. Su estructura se comprueba por XRD.

Este proceso tiene la ventaja de requerir de una única etapa de síntesis para la obtención del producto final —sólidos ácidos hidratados, en este caso—. Por esta vía de síntesis

se puede obtener el ácido antimónico $-(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}-$, y otros materiales de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, muy enriquecidos en Sb (para valores de p más próximos a 1). Además, los sólidos obtenidos por este método presentan elevada área superficial, por su carácter coloidal. Como desventaja, los óxidos de ciertos elementos son inertes frente a oxidantes suaves, como lo es el H_2O_2 , y no reaccionan para formar nuevas fases cristalinas, como veremos en la sección 4.2.6.2.2. Los sólidos que sí se pueden sintetizar por Vía 2, presentan el inconveniente de que son más difíciles de separar, tanto del medio de síntesis como de reacción, siendo necesario el uso de centrifugas para su recolección. Por este motivo se dificulta su reutilización, ya que se pierde una mayor cantidad de material luego de cada reacción con respecto a sus homólogos sintetizados por la Vía 1, particularidad que caracteriza más a los catalizadores ácidos homogéneos que a los heterogéneos.

4.2.3. Variables de síntesis

A continuación, se detallarán las variables de síntesis que se deben considerar al momento de diseñar un experimento de síntesis de materiales tipo pirocloro.

- **Reactivos:** su naturaleza, pureza, grado de hidratación y propiedades tales como su volatilidad a alta temperatura determinan la cantidad y el modo de empleo de cada reactivo, e incluso las condiciones de los tratamientos térmicos.
- **Material de los implementos:** es muy importante seleccionar materiales que no interfieran con los procesos de síntesis, desde crisoles inertes a los reactivos, a filtros que no resulten afectados por la acidez del medio de intercambio. Para los procesos de hidrólisis-oxidación, se deben emplear materiales inoxidables.

-
- Temperaturas de tratamiento: una de las variables determinantes para la obtención de una fase deseada y del grado de intercambio esperado es la temperatura de cada tratamiento. En la síntesis cerámica, variaciones de unos pocos K pueden dificultar la obtención de una fase deseada, o provocar la pérdida de cristalinidad y la formación de impurezas. Los intercambios ácidos, en primera instancia, suelen realizarse a T severas, de manera de prevenir limitaciones cinéticas, aunque también se puede estudiar la forma en que esta variable afecta al proceso, a fin de minimizarla aun obteniendo resultados equivalentes y reproducibles.
 - Tiempo de tratamiento: junto con la temperatura, se trata de una de las variables clave para el direccionamiento de la estructura hacia determinada fase y para lograr un intercambio ácido completo. Una vez halladas las condiciones óptimas, se puede estudiar la manera de minimizar esta variable sin alterar el producto final. Para la síntesis cerámica de materiales tipo pirocloro defectuoso, los tratamientos térmicos deben durar al menos 8 h, según fuentes bibliográficas (Alonso & Turrillas, 2005; Martínez-Coronado, Retuerto, Fernández & Alonso, 2012; Martínez-Coronado, Aguadero, De La Calle, Fernández & Alonso, 2011; Soler, Lemus, Pina, Sanz, Aguaderb & Alonso, 2009; Yadav, Tolkiehn & Upadhyay, 2019).
 - Velocidad de agitación: a fin de obtener la máxima reproducibilidad de los experimentos, se busca estandarizar, entre otras variables, la velocidad de agitación en procesos de intercambio ácido y de síntesis por hidrólisis-oxidación. La velocidad no debe ser muy baja, ya que esto impide una buena difusión de los iones en el medio, ni lo suficientemente elevada como para que disminuya el número de bombeo N_Q hasta establecer un régimen de flujo de «remolino», el cual se aproxima a

la rotación del cuerpo sólido en el que realmente se produce poca mezcla, lo que deriva al mismo efecto limitante en la difusión (Myers, Reeder & Fasano, 2002).

- Otras variables: la cantidad de tratamientos y moliendas intermedias —que afectan a las velocidades de difusión entre las distintas especies, como se vio en el apartado 3.4.1—, el tipo de atmósfera empleada —oxidativa, reductora, inerte— y el modo de enfriamiento —con o sin templado o *quenching*— son algunas de las otras variables que se deben considerar a la hora de definir las condiciones experimentales óptimas en la síntesis cerámica, así como la velocidad y tiempo de centrifugación para los sólidos obtenidos por la Vía 2, variable optimizada empíricamente.

4.2.4. Nomenclatura de pirocloros defectuosos

En lo que respecta a los materiales tipo pirocloro y pirocloro defectuoso, se empleó una nomenclatura sencilla en determinadas imágenes y pasajes del texto, para una mayor claridad de lectura. Refiérase a esta sección si necesita identificar alguna.

La nomenclatura generalizada para las distintas **familias de pirocloros defectuosos** se compone de la forma $B^I B^{II}$, donde B^I es el elemento con estado de oxidación pentavalente y B^{II} el hexavalente, en la fórmula general $A_{1+p} B_{1+p}^I B_{1-p}^{II} O_6 O'$:

- ✚ La familia de materiales $A_{1+p} Sb_{1+p} Te_{1-p} O_6$ se denota **SbTe**, donde $B^I = Sb^{5+}$ y $B^{II} = Te^{6+}$, para cualquier elemento A y valor de p
- ✚ La familia de materiales $A_{1+p} Nb_{1+p} Te_{1-p} O_6$ se denota **NbTe**
- ✚ La familia de materiales $A_{1+p} Nb_{1+p} W_{1-p} O_6$ se denota **NbW**
- ✚ La familia de materiales $A_{1+p} Sb_{1+p} W_{1-p} O_6$ se denota **SbW**

Por otro lado, la nomenclatura para los distintos **materiales tipo pirocloro defectuoso** puede generalizarse como **XYZ-p**, donde X es la primera letra del catión en posiciones A —p. ej., H para H_3O^+ —, Y es la primera letra del elemento B^I de estado de oxidación pentavalente —v. gr., S para Sb^{5+} —, y Z es la primera letra del elemento B^{II} de estado de oxidación hexavalente —p. ej., T para Te^{6+} —. Finalmente, p indica el valor que se adiciona o resta a la unidad en los subíndices $(1+p)$ y $(1-p)$, respectivamente:

- ✚ La serie de precursores tipo pirocloros defectuosos $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, obtenida por síntesis cerámica, se denomina **KST-p**. Así, se denota KST-0.0 al material KSbTeO_6 , KST-0.25 al $\text{K}_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, etc.
- ✚ Los precursores potásicos $\text{K}_{1+p}\text{Nb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **KNT-p**
- ✚ Los precursores potásicos $\text{K}_{1+p}\text{Nb}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **KNW-p**
- ✚ Los precursores potásicos $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **KSW-p**
- ✚ Los precursores potásicos $\text{K}_{1+p}\text{Bi}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **KBT-p**
- ✚ Los precursores potásicos $\text{K}_{1+p}\text{Bi}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **KBW-p**
- ✚ Los óxidos tipo pirocloro defectuoso, en su forma ácida $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, obtenidos tanto por Vía 1 como por Vía 2, se denominan **HST-p**: HST-0.0 para $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, HST-0.9 para $(\text{H}_3\text{O})_{1.9}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{O}_6$, etc.
- ✚ Como excepciones a la regla general, el ácido antimónico, de fórmula $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, que no posee elemento B^{II} , se denomina **AA**; el ácido nióbico tipo pirocloro, de fórmula $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ y que tampoco posee elemento B^{II} , se denomina **ANP**
- ✚ Los óxidos ácidos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Nb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **HNT-p**
- ✚ Los óxidos ácidos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Nb}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **HNW-p**
- ✚ Los óxidos ácidos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$ se denotan **HSW-p**

Nótese, además, que muchas veces se obviará la escritura de las moléculas de agua de hidratación y fisisorbidas ($\cdot x\text{H}_2\text{O}$), presentes en todos los materiales ácidos y en algunos precursores de potasio, para una mayor facilidad en la lectura de las fórmulas químicas.

4.2.5. Pirocloros defectuosos de antimonio-telurio

La familia de óxidos de Sb y Te (SbTe^{xlv}) aquí sintetizada, consiste en una serie de materiales de fase tipo pirocloro defectuoso —con total ausencia del átomo O', caso particular descrito en el punto 4.2.1— y grupo espacial $Fd\bar{3}m$, de fórmula general $A(\text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+})_2\text{O}_6$. Esta serie puede generalizarse como $A_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, donde Sb y Te representan ambos elementos B^{I} y B^{II} , cristalográficamente equivalentes e intercambiables, estadísticamente distribuidos en el mismo sitio de Wyckoff. El valor teórico que puede adoptar p varía, al menos, en el intervalo de 0 a 1, para los extremos ASbTeO_6 y $\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, respectivamente. El elemento A está determinado por los reactivos empleados en la síntesis y, eventualmente, por la especie que la sustituya luego de un tratamiento postsíntesis de intercambio iónico. En esta investigación no se estudiaron compuestos para valores de p negativos, ya que el interés principal es el de obtener materiales con el mayor contenido del ion intercambiable A (más tarde, H_3O^+).

Durante la etapa experimental, se sintetizaron los precursores de potasio y plata por el método de síntesis cerámica, para el posterior intercambio a su forma ácida, siguiendo la [Vía 1](#) de síntesis. Se obtuvo la serie $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, o $\text{KST-}p^{\text{xlvi}}$, con $p = 0, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4$ y 0.5 , aunque no todos estos materiales lograron obtenerse en una fase pura tipo

^{xlv} SbTe: Serie de óxidos de tipo pirocloro defectuoso y fórmula general $A_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$

^{xlvi} KST- p : Serie de precursores tipo pirocloro defectuoso, de fórmula general $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$

pirocloro defectuoso. Particularmente el primero de esta serie, el KSbTeO_6 (para $p = 0$, indicado como KST-0.0), ya había sido descrito y estudiado por Turrillas y otros en 1986 (Turrillas, Delabouglise & Joubert, 1986), por lo que las condiciones de síntesis publicadas en este y otros artículos similares (Stewart, Knop, Ayasse & Woodhams, 1972; Alonso, Castro, Rasines & Turrillas, 1988; Alonso & Turrillas, 2005) sirvieron de punto de partida para obtener los otros materiales SbTe. Además, se consiguió sintetizar por síntesis cerámica un potencial precursor del ácido antimónico $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, el pirocloro defectuoso $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, presentado en 1969 por Sleight (Sleight, 1969). Luego, aquellos precursores que exhibieron una fase cristalina pura fueron intercambiados en ácido sulfúrico, a fin de sustituir la especie A —*i. e.*, K^+ o Ag^+ — por grupos ácidos H_3O^+ , mediante procedimientos también descritos (Turrillas, Delabouglise, Joubert, Fournier & Muller, 1985). El fin del intercambio es aportarles acidez y, por tanto, propiedades catalíticas ácidas, que luego serían probadas en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF. Por este procedimiento se lograron sintetizar los catalizadores de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, denotada HST- p ^{xlvi}, con $p = 0, 0.1$ y 0.25 .

Por otro lado, siguiendo la [Vía 2](#), se sintetizaron por procesos de hidrólisis-oxidación los pirocloros defectuosos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con $p = 0.75, 0.9$ y 1 , aplicando ligeras modificaciones a procedimientos previamente descritos en literatura (Shi, Ma, Wu, Zhou, Guo, Shen, Jing & Guo, 2012; Li, Yang, Yang, Wang & Zhang, 2011). El material obtenido por este proceso, sin la incorporación de TeO_2 ($p = 1$), fue identificado y rotulado como ácido antimónico (AA^{xlvi}, de fórmula general $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

^{xlvi} HST- p : Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

^{xlvi} AA: Pirocloro defectuoso ácido de antimonio (ácido antimónico), de fórmula $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

4.2.5.1. Preparación de muestras

A continuación, se resumen las condiciones experimentales de síntesis, discutidas en detalle en la sección de [Métodos de síntesis](#).

4.2.5.1.1. Síntesis cerámica

Para la serie de precursores de potasio $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$ se emplearon K_2CO_3 Merck $\geq 99.0\%$ y $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ Carlo Erba $\geq 99.5\%$ como fuente de K^+ , Sb_2O_3 Alfa Aesar $\geq 99.6\%$ y TeO_2 Alfa Aesar $\geq 99.99\%$ *metal basis* para el Sb^{5+} y Te^{6+} , respectivamente; para el material $Ag_2Sb_2O_6$ se empleó $AgNO_3$ Merck $\geq 99.0\%$, en lugar de precursores de K. Para aquellos materiales con telurio, se debió adicionar un exceso estequiométrico del 20 % de TeO_2 , a fin de compensar la sublimación de este óxido a las temperaturas de síntesis (Turrillas, Delabouglise, Joubert, Fournier & Muller, 1985; Soulen, Sthapitanonda & Margrave, 1955). Entre los materiales de crisol disponibles, la alúmina demostró ser el más inerte, mientras que la porcelana resultó alterada durante las síntesis, al perder el brillo característico de su esmalte, por lo que su uso fue discontinuado. Respecto a la temperatura y tiempo de síntesis, se optó por un primer tratamiento térmico con una rampa de 5 h hasta una $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ —relativamente lento, para permitir que las especies más volátiles reaccionen antes de su sublimación—, continuando con una meseta de 12 h a esa temperatura —para asegurar la formación de la fase estable—. En este punto se obtuvieron polvos granulares heterogéneos. Luego de la molienda intermedia, el segundo tratamiento se realizó con una rampa de temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ en 3 h, manteniendo por 12 h. En el panel (a) de la [Figura 4-3](#) se observa la textura heterogénea obtenida luego del primer tratamiento térmico en la síntesis de $KSbTeO_6$, previo a la molienda intermedia, mientras que en el panel (b) se muestra el producto final.

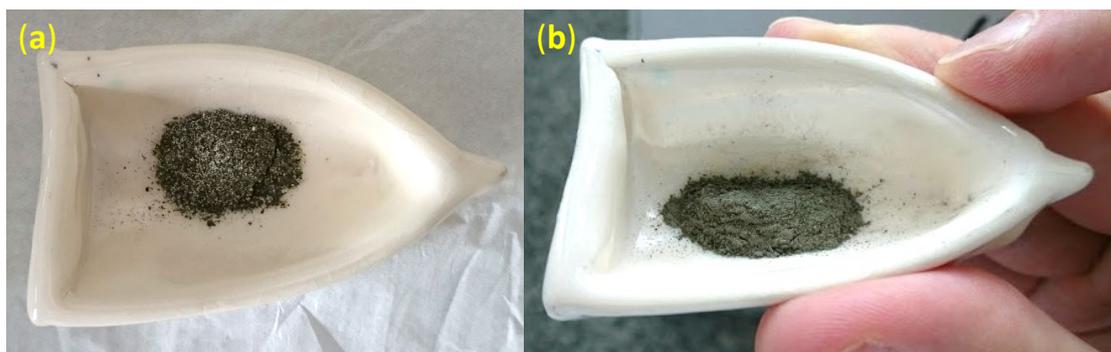


Figura 4-3. (a) Crisol con pirocloro KSbTeO_6 luego del primer tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$. (b) Mismo crisol, luego de la molienda intermedia y del segundo tratamiento térmico a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Para estos materiales se optó por calcinaciones en aire como única atmósfera en sistemas abiertos (a presión atmosférica), ya que la presión parcial de oxígeno en aire es suficiente para lograr la oxidación de las especies Sb^{3+} a Sb^{5+} , y Te^{4+} a Te^{6+} , sin requerirse de oxígeno sintético ni presiones elevadas. Los hornos se dejaron enfriar libremente, y luego de cada etapa de síntesis se evaluó la fase obtenida y la progresiva desaparición de reactivos por inspección visual de los difractogramas de rayos X.

Por síntesis cerámica se obtuvieron los precursores $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ y $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con valores nominales de $p = 0, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4$ y 0.5 .

4.2.5.1.2. Intercambio ácido

Para el intercambio ácido se empleó H_2SO_4 marca Sigma-Aldrich o Fluka de 95-98 % de pureza. Para el lavado posterior al intercambio se empleó agua ultrapura, isopropanol o acetona de grado técnico $\geq 99.5\%$ en todos los casos. Si bien los primeros intercambios ácidos se llevaron a cabo a $180\text{ }^\circ\text{C} \times 12\text{ h}$, no se obtuvieron resultados homogéneos y se optó por condiciones de intercambio más severas. Los posteriores se realizaron a $280\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$, logrando un intercambio cuantitativo de los iones K^+ . Para el secado, luego del lavado final, se estableció una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ como la óptima para eliminar

los restos de agua y solventes empleados en el lavado, ya que mayores temperaturas podrían propiciar la pérdida del agua contenida en el cristal y que conforma los grupos ácidos de hidronio, colapsando de manera irreversible la estructura del catalizador. La velocidad de agitación del tratamiento se estableció en 350 rpm.

Por intercambio ácido de los precursores de Ag y K se obtuvieron los óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con valores nominales de $p = 0, 0.1$ y 0.25 . Los precursores $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con $p = 0.3, 0.4$ y 0.5 no resultaron en fases puras tipo pirocloro defectuoso, por lo que no fueron sometidos a intercambio ácido, mientras que el material $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ no consiguió un intercambio completo.

4.2.5.1.3. Proceso de hidrólisis-oxidación

Las condiciones de reacción seleccionadas se basan en procedimientos descritos en bibliografía (Shi, Ma, Wu, Zhou, Guo, Shen, Jing & Guo, 2012; Ozawa, Miura, Yamazoe & Seiyama, 1982). Para esta serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, enriquecida en Sb, se emplearon los mismos óxidos que en la síntesis cerámica, junto con H_2O_2 Aldrich al 30 % p/p, o 110 V, en exceso estequiométrico. No fue necesaria la incorporación de fuente de K^+ ni de ácido sulfúrico para el intercambio iónico, ya que los productos obtenidos por [Vía 2](#) poseen acidez propia. El proceso de hidrólisis-oxidación fue llevado a cabo a $70\text{ }^\circ\text{C} \times 36\text{ h}$ a 500 rpm, con control de la temperatura por termocupla de inmersión. La centrifugación de la suspensión se llevó a cabo en una centrífuga Beckman Coulter Avanti J-E en lotes de 50 mL, a $10\ 000\text{ rpm} \times 15\text{ min}$. Para el secado y la eliminación del agua y H_2O_2 remanentes, luego de su recolección por centrifugación, se estableció una temperatura máxima de estufa de $120\text{ }^\circ\text{C}$, y la pureza de cada fase se determinó por inspección de los difractogramas de XRD.

Se sintetizaron por esta vía los materiales de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con valores nominales de $p = 0.75, 0.9$, y el ácido antimónico $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$.

4.2.5.2. Caracterizaciones y discusión

La serie de materiales $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ presentó una coloración que varía del gris oscuro (para $p = 0$) al gris claro ($p = 0.5$). El precursor de plata $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, por su parte, mostró una coloración morada. Los materiales ácidos correctamente intercambiados presentaron tonos amarillento claro. Todos los materiales de la serie SbTe, tanto los catalizadores ácidos como sus precursores de potasio y plata, fueron caracterizados mediante distintas técnicas a fin de corregir las condiciones de síntesis e intercambio, con el objetivo de lograr sintetizar fases puras de pirocloros defectuosos ácidos. **Primero** se discutirán los resultados obtenidos de los análisis realizados sobre los **precursores de K y Ag**, y **luego** los estudios sobre los **materiales en su forma ácida**.

4.2.5.2.1. Precursores de fase tipo pirocloro defectuoso $\text{KST-}p$ y $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$

4.2.5.2.1.1. *Difracción de rayos X*

El primer análisis realizado fue el de determinar, mediante una inspección visual de los difractogramas de rayos X rutinarios obtenidos de todas las muestras, cuál era el valor máximo que podría adoptar p por síntesis cerámica, que garantizara la obtención de una fase pura de pirocloro defectuoso. En la **Figura 4-4(a)** se exhiben los difractogramas recogidos para el precursor $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ y las mejores muestras sintetizadas de la serie $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con p entre 0 y 0.5 (materiales KST-0.0 a KST-0.5), obtenidos por síntesis cerámica. En la **Figura 4-4(b)** se muestra un detalle de los difractogramas, en el intervalo de 2θ comprendido entre los 10 y 25° . Para los precursores $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ de

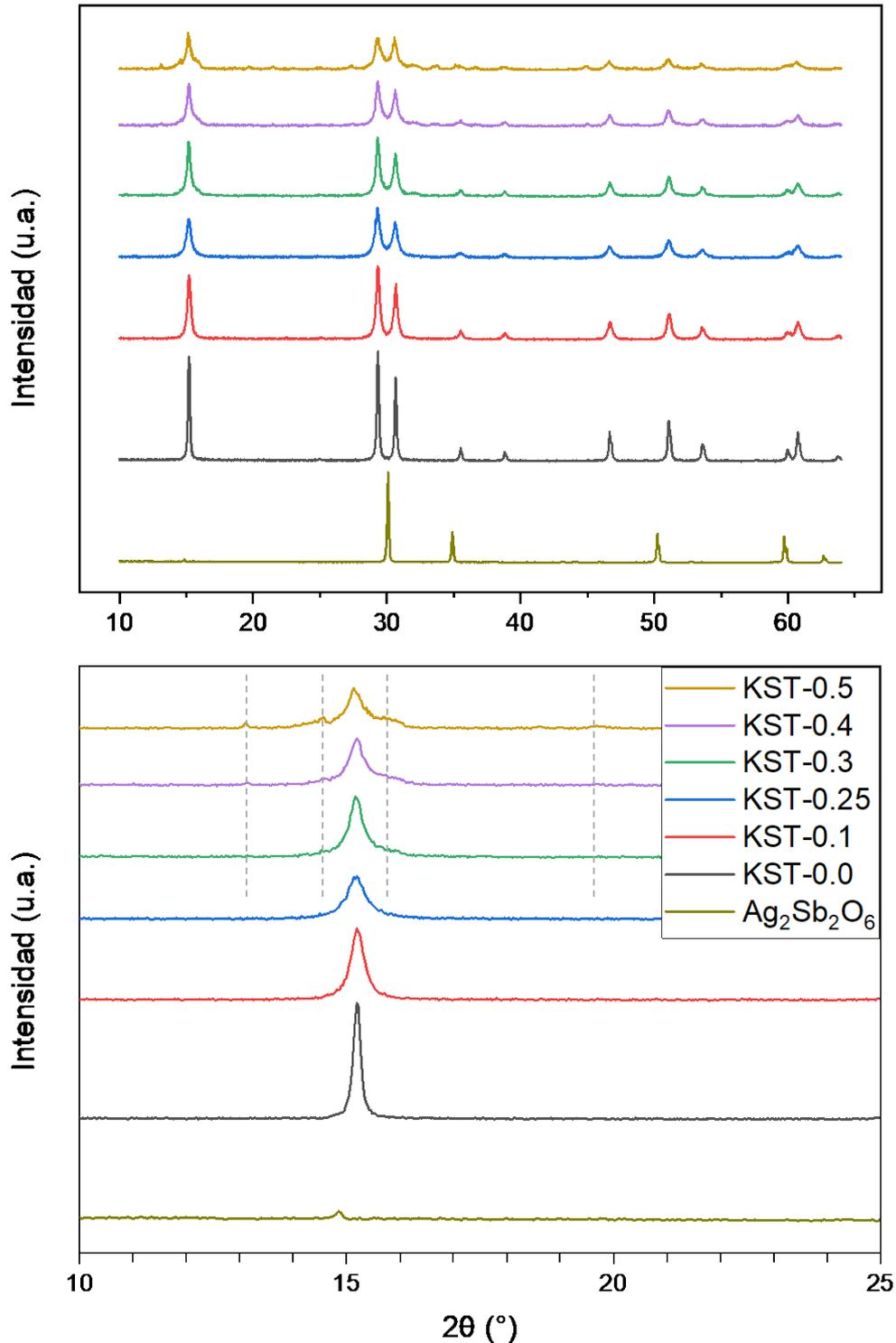


Figura 4-4. (a) Difractogramas de XRD (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para la serie de precursores $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, con $p = 0, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4$ y 0.5 , denominados KST-0.0, -0.1, -0.25, -0.3, -0.4 y -0.5, respectivamente, y para el material $Ag_2Sb_2O_6$. (b) Detalle para 2θ entre 10 y 25° . A partir del pirocloro defectuoso KST-0.3, para cantidades crecientes de K y Sb (p entre 0.3 y 0.5) aparecen picos de impurezas a valores de 2θ de $13.1, 14.6, 15.7$ y 19.7° en esta zona del difractograma. Las referencias encuadradas en el panel (b) son comunes para ambos paneles (a) y (b).

composición $p \geq 0.3$, pueden identificarse picos a $2\theta = 13.1, 14.6, 15.7$ y 19.7° , que corresponden a impurezas generadas durante los tratamientos térmicos. Su presencia sugiere que no es posible obtener las fases puras de pirocloro defectuoso por la **Vía 1**, al pasar por mínimos de energía que promueven la formación de otras fases cristalinas, de mayor estabilidad. Estudiando más de cerca el patrón de difracción del material $K_{1.5}Sb_{1.5}Te_{0.5}O_6$ (KST-0.5), las reflexiones que no pertenecen a la fase pirocloro se pueden asignar, al menos, a las fases de Sb_2O_3 (JCPDS n.º 42-1466) —posiblemente un remanente sin reaccionar por volatilización temprana del TeO_2 —, $KSbO_3$ (JCPDS n.º 49-0165) (Reddy, Ravi, Suresh, Veldurthi, Velchuri & Vithal, 2014) como fase secundaria —también presuntamente formada por ausencia de TeO_2 — o incluso Sb_2O_5 , antimoniatos y teluratos de potasio. Algunos de sus correspondientes patrones de difracción se exhiben en la **Figura 4-5**. La fase más abundante corresponde a la de pirocloro defectuoso (aquí se presenta el difractograma calculado del $KSbTeO_6$, JCPDS n.º 40-0077 (Alonso, Castro, Rasines &

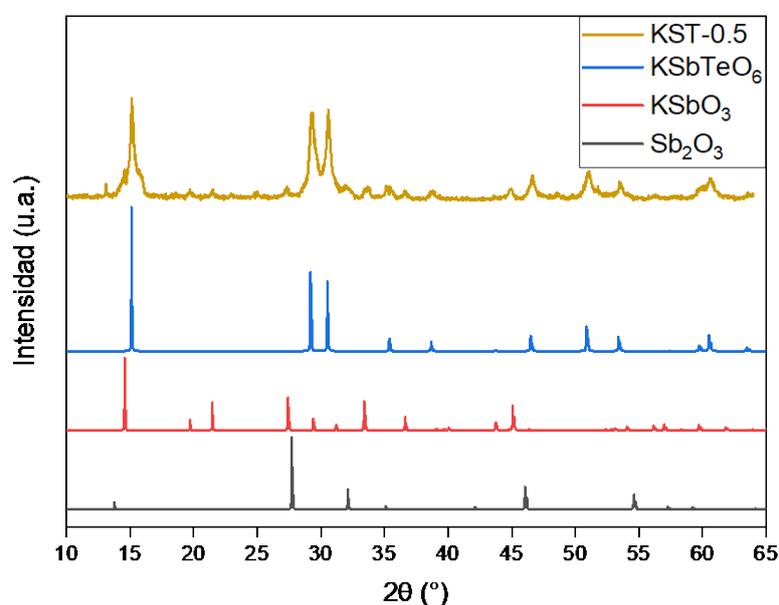


Figura 4-5. Difractograma de XRD ($Cu\ K\alpha$, $\lambda = 1.5418\ \text{\AA}$), correspondiente al material KST-0.5, y difractogramas estándares de los compuestos $KSbTeO_6$, $KSbO_3$ y Sb_2O_3 . Se seleccionaron estos últimos dos compuestos como impurezas más probables, presentes junto a la fase mayoritaria de pirocloro defectuoso.

Turrillas, 1988)), aunque la diferencia de intensidad entre las reflexiones de Bragg más intensas, ubicadas a $2\theta = 15.1, 29.2$ y 30.5° , con respecto al material de referencia, sugiere que la composición no correspondería a la de $p = 0$. En principio, esta estaría comprendida para valores de p entre 0.25 y 0.3, ya que el pirocloro defectuoso KST-0.25 presentó un difractograma correspondiente a una fase única, mientras que el KST-0.3 incluye reflexiones que corresponden a impurezas. Así, el proceso de intercambio ácido de los materiales obtenidos por **Vía 1** se limitó a los pirocloros defectuosos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con $p = 0, 0.1$ y 0.25 , y no se consideraron aquellos con $p \geq 0.3$. A continuación, un refinamiento estructural por el método de Rietveld ayudará a resolver estas fases cristalinas y determinar sus principales características cristalográficas.

4.2.5.2.1.2. Refinamiento Rietveld

En la **Figura 4-6** se presenta la calidad de ajuste de los tres refinamientos realizados sobre los precursores KSbTeO_6 , $\text{K}_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{K}_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, a partir de datos de XRD. Estos materiales, de fase tipo pirocloro defectuoso, fueron definidos en el grupo espacial cúbico $Fd\bar{3}m$. De los refinamientos realizados, es posible obtener una valiosa información estructural que, con un adecuado análisis, permite correlacionarla entre los precursores y sus derivados ácidos, y de esta manera predecir y justificar las propiedades ácidas, y luego catalíticas de los materiales finales. El material $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ no se refinó por el método de Rietveld, debido a que se trata de una estructura bien conocida y a que, como se verá **más adelante**, no permite una comparación con su fase acidificada.

La **Figura 4-7** esquematiza en forma simplificada la estructura de un pirocloro defectuoso genérico, correspondiente a la serie $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, la cual consiste en una red de octaedros $(\text{Sb}^{5+}\text{O}_6)$ y $(\text{Te}^{6+}\text{O}_6)$ aleatoriamente distribuidos, unidos por sus vértices

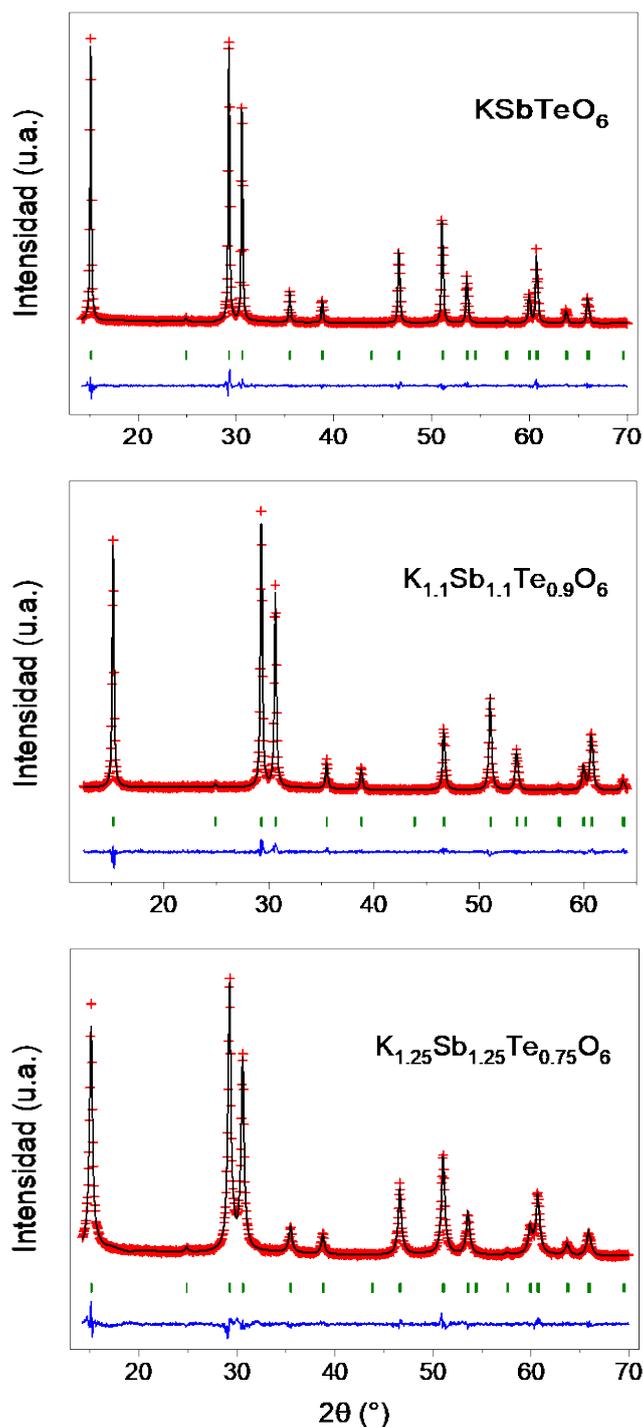


Figura 4-6. Refinamiento Rietveld a partir de datos de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de los materiales KSbTeO_6 , $\text{K}_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{K}_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ obtenidos en una fase pura de pirocloro. En la figura se presentan los patrones de difracción experimentales (cruces rojas), el ajuste teórico solución (línea negra continua), la curva de diferencia (línea azul continua) y las posiciones de las reflexiones de Bragg (barras verdes verticales); este formato gráfico es común a todas las figuras de refinamiento Rietveld a lo largo de este documento. (a) KSbTeO_6 y (b) $\text{K}_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ muestran los mejores ajustes, con curvas de diferencia con pocas discrepancias. (c) $\text{K}_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, en cambio, exhibe reflexiones de Bragg menos intensas y más anchas y, por lo tanto, un ajuste de calidad ligeramente inferior.

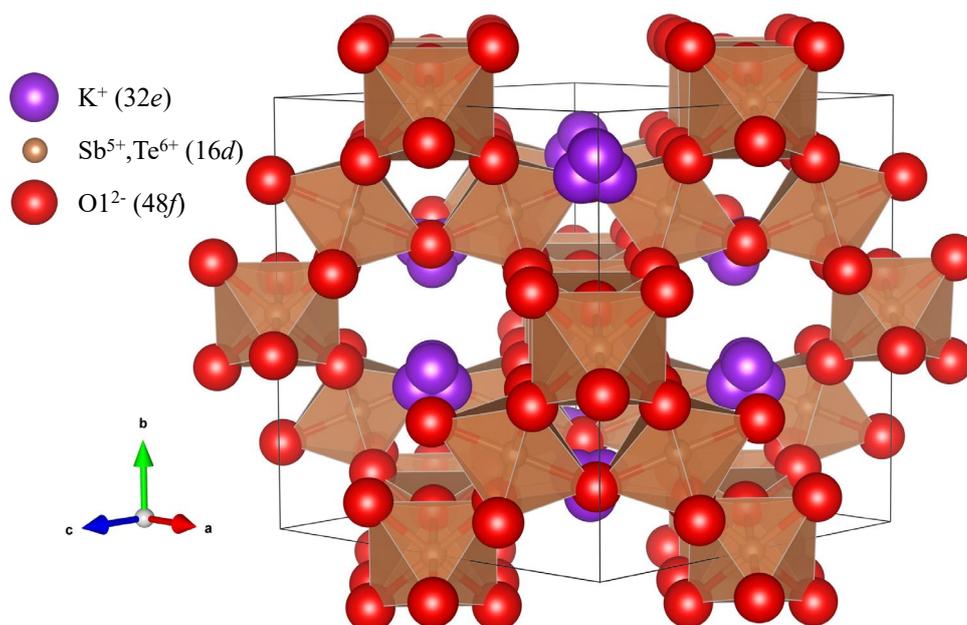


Figura 4-7. Estructura simplificada de la celda unidad del pirocloro defectuoso KSbTeO_6 en la dirección $[101]$. Aquí, las especies Sb^{5+} y Te^{6+} se ubican distribuidas estadísticamente en los sitios de Wyckoff $16d$, en el centro de los octaedros marrones conformado por vértices de oxígenos O1, en posiciones $48f$. Las esferas púrpura representan los átomos de potasio K en sitios $32e$, dentro de las cavidades creadas por la red covalente $((\text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+})_2\text{O}_6)$. En este material, hay en promedio solo $\frac{1}{4}$ de los átomos de K aquí representados (1 por cavidad), cantidad que se incrementa a medida que lo hace p —es decir, la ocupación del Sb y del K—. Todas las especies se representan con radios iónicos estándar.

y formando un marco tridimensional fuertemente covalente que genera canales o túneles a través de los cuales iones de potasio difunden con relativa facilidad, proporcionando una intercambiabilidad iónica excepcional. Los átomos de Sb y Te se encuentran estadísticamente distribuidos al azar en los sitios de Wyckoff $16d$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, dentro de octaedros conformados por vértices de átomos de oxígeno O1 en sitios de Wyckoff $48f$ $(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$. Los átomos K están ubicados dentro de las cavidades generadas por la red covalente $((\text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+})_2\text{O}_6)$, en posiciones $32e$ (x, x, x) .

A continuación, en la **Tabla 4-1**, se presentan los datos cristalográficos más significativos obtenidos a partir de los refinamientos de los precursores de potasio KSbTeO_6 , $\text{K}_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ y $\text{K}_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$.

Tabla 4-1. Parámetros de celda unidad (**a**), volúmenes de celda (**V**), factores globales de Debye-Waller (**B_{global}**), coordenadas atómicas fraccionales (**x**) y factores de ocupación (**f_{ocu}**) de la serie de pirocloros KST, definidos en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227), $Z = 8$, para valores nominales de $p = 0, 0.1$ y 0.25 , obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de XRD recogidos a 298 K (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, OC n.º 2). También se incluyen los factores de fiabilidad del refinamiento.

$K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$	$p = 0.00$	$p = 0.10$	$p = 0.25$
$a (\text{Å})$	10.1186(6)	10.117(1)	10.1258(11)
$V (\text{Å}^3)$	1036.0(1)	1035.6(2)	1038.2(2)
$B_{\text{global}} (\text{Å}^2)$	0.05(7)	0.10(8)	0.99(8)
<i>K 32e (x,x,x)</i>			
x	0.1038(7)	0.1007(6)	0.0990(6)
f_{ocu}	0.2553	0.2783	0.2988
<i>(Sb,Te) 16d (½, ½, ½)</i>			
$f_{\text{ocu}} (\text{Sb,Te})$	0.5105/0.4895	0.5565/0.4435	0.5975/0.4025
<i>O1 48f (x, ⅛, ⅛)</i>			
x	0.4268(7)	0.4278(8)	0.4277(8)
f_{ocu}	1.0000	1.0000	1.0000
<i>Factores de fiabilidad</i>			
$R_p (\%)$	6.37	7.01	5.75
$R_{\text{wp}} (\%)$	9.12	9.41	7.50
$R_{\text{exp}} (\%)$	7.86	8.14	5.55
χ^2	1.35	1.38	1.83
$R_{\text{Bragg}} (\%)$	1.91	1.79	1.45

En esta tabla se puede distinguir el efecto que presenta esta serie: a medida que se avanza en ella, es decir, a medida que se incorpora una mayor proporción estequiométrica de Sb y K a su fórmula, ocurre un consistente incremento del parámetro de red —y de la celda unidad— en cada muestra. A su vez, se puede identificar un desplazamiento del catión K^+ por la diagonal principal a valores de x cada vez menores, alejándose del sitio especial $8a (\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ y aproximándose a la posición $16c (0,0,0)$, más lejana.

En la **Tabla 4-2** se resumen las principales distancias y ángulos de cada elemento de la serie, obtenidos a partir del refinamiento de datos de XRD. Como consecuencia del

alejamiento de los K^+ de la posición $8a$ ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$) es que aquí se puede identificar un acortamiento de las distancias $K-O1$ y una consecuente apertura del ángulo $O1-K-O1$ para cantidades crecientes de p . Esto se debe a que, al incrementar la cantidad de K^+ respecto a la unidad, directamente relacionada con el aumento de la ocupación del Sb (p), se produce una mayor repulsión electrostática entre dichos iones potasio, presentes a razón de p iones por cavidad tetraédrica. Este efecto se presentará nuevamente para la serie $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, **más adelante**. Se destaca también que los octaedros no cambian sensiblemente de tamaño —distancias $(Sb,Te)-O1$ — ni forma —ángulos $O1-(Sb,Te)-O1$ —, aunque la red sí lo hace al expandirse, lo que se evidencia gracias al aumento del ángulo de apertura entre los octaedros —ángulos $(Sb,Te)-O1-(Sb,Te)$ — a lo largo de la serie. Estos dos efectos facilitan la movilidad iónica, y con ello la intercambiabilidad por grupos ácidos de hidronio.

Tabla 4-2. Distancias interatómicas y ángulos seleccionados para la serie $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, definida en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227), $Z = 8$, para valores nominales de $p = 0, 0.1$ y 0.25 , obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de XRD recogidos a 298 K (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, OC n.º 2).

$K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$	$p = 0.00$	$p = 0.10$	$p = 0.25$
Enlace (multiplicidad)	Distancia (Å)		
$K-O1$ ($\times 6$)	2.855(10)	2.839(10)	2.826(10)
$(Sb,Te)-O1$ ($\times 6$)	1.936(5)	1.932(5)	1.934(5)
$(Sb,Te)-(Sb,Te)$ ($\times 6$)	3.5775(3)	3.5769(3)	3.5800(3)
Grupo atómico	Ángulo ($^\circ$)		
$(Sb,Te)-O1-(Sb,Te)$	135.01(11)	135.57(13)	135.51(13)
$O1-(Sb,Te)-O1$	85.8(4)	86.2(5)	86.1(5)
$O1-K-O1$	98.3(3)	99.5(3)	100.1(3)

A continuación, se reúnen las caracterizaciones de los sólidos intercambiados en ácido, generados a partir de los materiales $Ag_2Sb_2O_6$ y $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$ obtenidos en fase pura ($p = 0, 0.1$ y 0.25).

4.2.5.2.2. Óxidos ácidos de fase tipo pirocloro defectuoso HST- p y AA

4.2.5.2.2.1. Difracción de rayos X

Como en el caso de la serie $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, una inspección visual de los difractogramas de XRD de su forma ácida, de fórmula general $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, ayudaría a confirmar la conservación de la fase y el correcto intercambio iónico (Vía 1), así como también la obtención de la fase tipo pirocloro defectuoso por hidrólisis-oxidación (Vía 2). En la Figura 4-8 se resumen los difractogramas de los sólidos obtenidos por Vía 1 $(H_3O)SbTeO_6$, $(H_3O)_{1.1}Sb_{1.1}Te_{0.9}O_6$, $(H_3O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ y $[Ag/(H_3O)]_2Sb_2O_6$, denominados HST-0.0, -0.1, -0.25 y $(AgH)Sb_2O_6$, respectivamente. Un hecho llamativo es que el material $(AgH)Sb_2O_6$ presentó un color violáceo, lo que sugiere que aún conserva cationes de plata luego del tratamiento de sustitución por grupos ácidos, que le confieren una tonalidad blanca a los materiales. Esto se pudo confirmar al observar los desdoble-

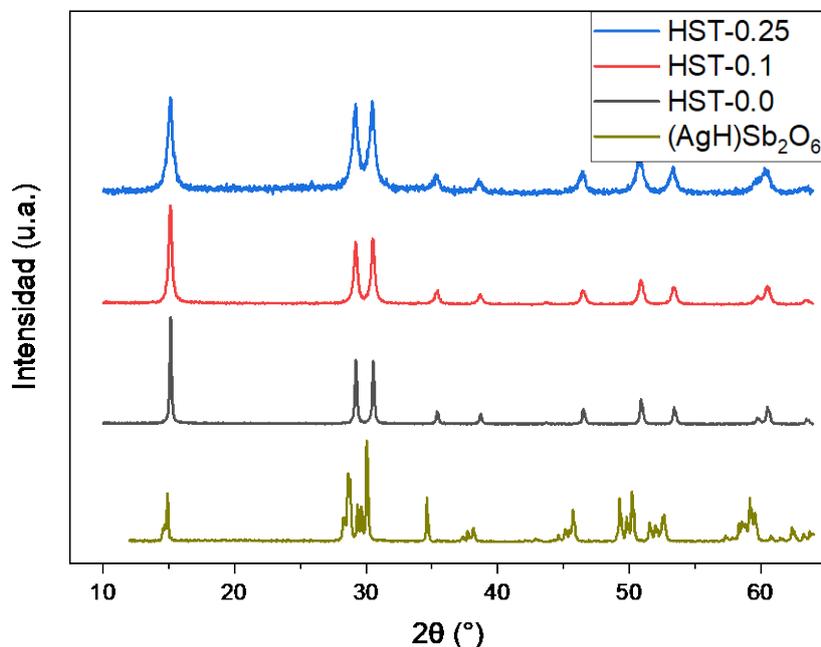


Figura 4-8. Patrones de difracción de XRD ($Cu\ K\alpha$, $\lambda = 1.5418\ \text{\AA}$), para la serie de materiales $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, con valores nominales $p = 0, 0.1, 0.25$, y $[Ag/(H_3O)]_2Sb_2O_6$, denominados HST-0.0, -0.1, -0.25 y $(AgH)Sb_2O_6$, respectivamente. El material $(AgH)Sb_2O_6$ no consiguió un intercambio completo, como se evidencia por el desdoblamiento de los picos de difracción.

mientos de picos de difracción de XRD, que indican la existencia de múltiples fases cristalinas con distinto parámetro de red. En este punto, se concluye que este pirocloro defectuoso no logra una sustitución iónica cuantitativa, por lo que se abandona el estudio del material $(\text{AgH})\text{Sb}_2\text{O}_6$. Por otro lado, para la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, proveniente de los precursores $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, a medida que aumenta el contenido de H_3O^+ y Sb, se observa el ensanchamiento de las reflexiones y la degradación de la relación intensidad/ruido. Esto último también puede atribuirse a diferentes condiciones experimentales de medición, como una menor cantidad de muestra difractada.

Otros materiales que fueron estudiados por XRD son el $(\text{H}_3\text{O})_{1.75}\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_6$, $(\text{H}_3\text{O})_{1.9}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, denotados HST-0.75, -0.9 y AA, respectivamente, sintetizados por [Vía 2](#). La [Figura 4-9](#) exhibe sus difractogramas de XRD correspondientes. La única diferencia entre estos tres materiales estriba en la cantidad de TeO_2 introducida durante la síntesis. Para la obtención del ácido antimónico, no se incorpora TeO_2 .

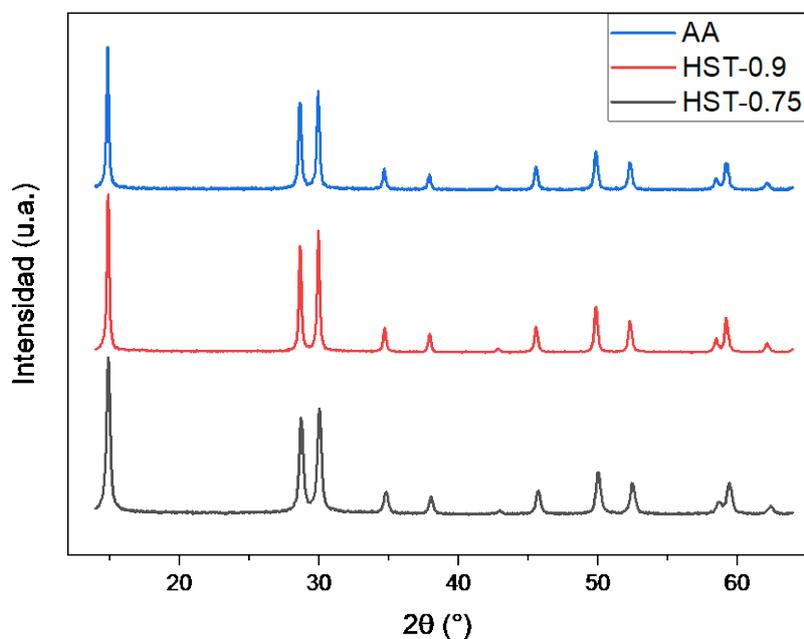


Figura 4-9. Patrones de difracción de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), para la serie de materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con $p = 0.75, 0.9$ y 1 , denominados HST-0.75, -0.9 y AA, respectivamente, obtenidos por el método de hidrólisis-oxidación.

A partir de estos difractogramas se desprende que las fases obtenidas no presentan picos asignables a impurezas, y una inspección visual sugiere la obtención de una única fase cristalina de pirocloro defectuoso, en los tres casos. También pueden notarse corrimientos de las reflexiones a valores menores de 2θ para valores de p crecientes, relacionado con el incremento del tamaño de celda a medida que más grupos H_3O^+ son incorporados a la estructura. Cabe mencionar que luego de su recolección por centrifugación, las muestras $(\text{H}_3\text{O})_{1.75}\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_{1.9}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{O}_6$ presentaron cierta estratificación o heterogeneidad en el precipitado: la mayor parte recolectada era del mismo color blanquecino que el AA, y una capa o estrato superior era predominantemente de color amarillento, propio de los pirocloros de composiciones enriquecidas en Te, como el $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$. Posiblemente esto se deba a que no fuera posible obtener una única fase pura tipo pirocloro defectuoso, sino dos fases cristalinas semejantes, con diferente grado de incorporación de telurio en su composición. Los cristales obtenidos por esta síntesis, al ser tan pequeños (del orden de las decenas de nm), podrían ocultar este hecho a los rayos X. Por esta razón, los pirocloros defectuosos HST-0.75 y HST-0.9 se reservaron para futuros estudios y caracterizaciones que pudieran ayudar a dilucidar su composición y estructura reales.

En el caso de los materiales obtenidos por [Vía 1](#), al comparar por inspección visual los difractogramas de los materiales ácidos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ con los de sus precursores $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, se pueden distinguir diferencias entre las intensidades relativas de las reflexiones a $2\theta \approx 29$ y 31° con respecto a la del pico a $2\theta \approx 15^\circ$, para cada difractograma. Estas se deben a la sustitución del catión K^+ por la unidad hidronio H_3O^+ , constituida por elementos más livianos que el K, que poseen menor cantidad de electrones y, por lo tanto, interactúan más débilmente con los rayos X. Para estudiar materiales que contienen H y

O es recomendable emplear técnicas complementarias que interaccionen más intensamente con estas especies, siendo la más adecuada en cristalografía la difracción de neutrones en polvo. En esta técnica, los haces interactúan con los núcleos y espines nucleares de los elementos en la muestra, por lo que la absorción y dispersión provocada por elementos livianos, particularmente el hidrógeno y el deuterio, es muy característica y especialmente intensa, como se vio en la sección 3.5.1.2. Combinando esta técnica con otras de análisis composicional, como la espectroscopía ICP-OES o la microscopía SEM-EDX, pueden obtenerse caracterizaciones estructurales de gran confiabilidad.

4.2.5.2.2. Difracción de neutrones y de rayos X con luz de sincrotrón

La **Figura 4-10** reúnen los difractogramas de NPD obtenidos de las muestras de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ obtenidas por **Vía 1** y **Vía 2**. Como se observa, a diferencia de la difracción de rayos X, que poseen factor de forma, la intensidad de los difractogramas

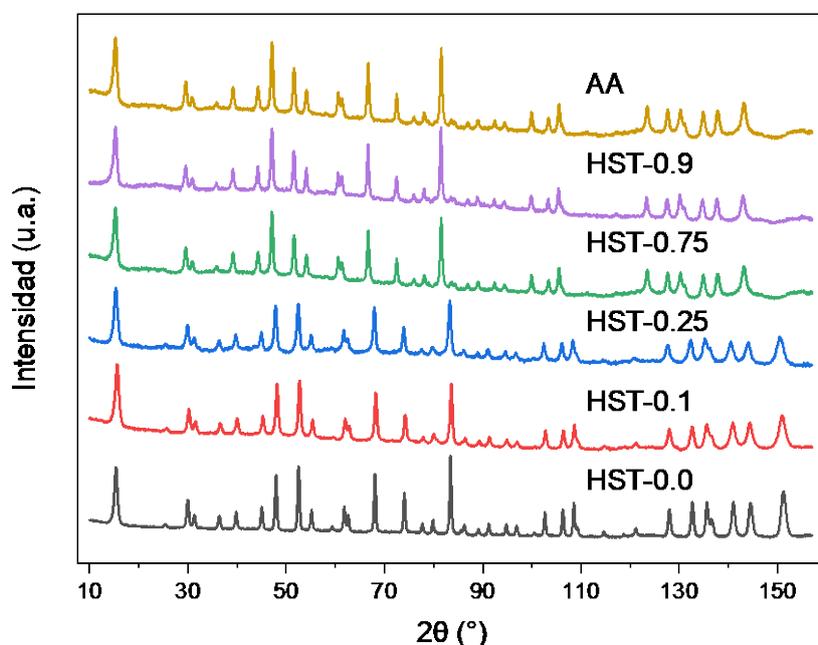


Figura 4-10. Difractogramas de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$), correspondientes a la serie de materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con $p = 0, 0.1, 0.25, 0.75, 0.9$, y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, denominados HST-0.0, -0.1, -0.25, -0.75, -0.9 y AA, respectivamente.

mas de NPD no decae para valores crecientes de 2θ . Además, los protones del agua de hidratación y de los grupos hidronio de los materiales ácidos provocan una absorción neutrónica responsable del incremento sustancial en la línea de base, una manera indirecta de confirmación de la presencia de estas especies en sus estructuras. Con esta técnica también se evidencia con claridad el corrimiento de los picos de Bragg a valores de 2θ menores a medida que se avanza en la serie. El compuesto que exhibe la celda unidad de mayor tamaño es el propio ácido antimónico. En su caso, fue posible realizar una caracterización adicional por difracción de rayos X con luz de sincrotrón. Los patrones difracción de SXRD y NPD del AA se muestran en la **Figura 4-11**, en función de Q (\AA^{-1}).

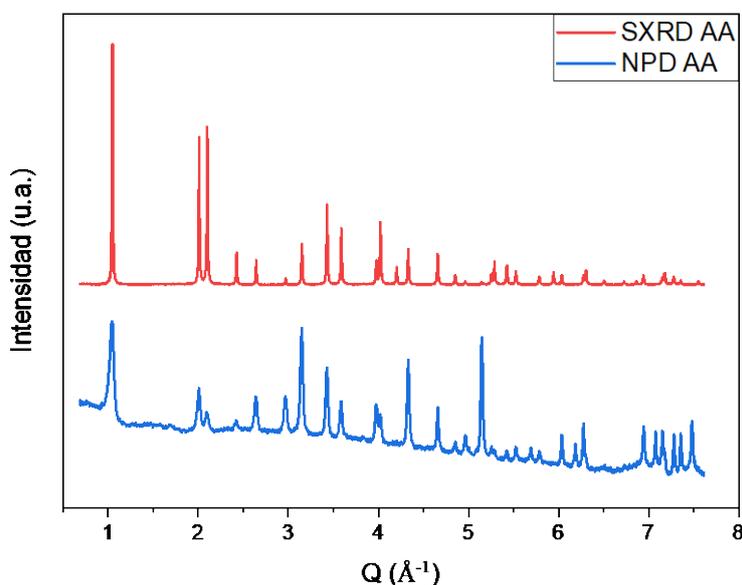


Figura 4-11. Diffractogramas de SXRD ($\lambda = 0.44271 \text{\AA}$) y NPD ($\lambda = 1.5947 \text{\AA}$) del ácido antimónico (AA), con fórmula $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$. Las intensidades se expresan en función de Q (\AA^{-1}).

Los materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ obtenidos por **Vía 1**, y, de entre los obtenidos por **Vía 2**, exclusivamente el ácido antimónico, fueron caracterizados por diferentes técnicas, a fin de determinar propiedades como estructura y distribución atómica, acidez (fuerza ácida, abundancia de sitios ácidos, tipo de acidez, etc.), contenido de H_2O , composición química, etc.

4.2.5.2.2.3. *Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente*

Para determinar con mayor precisión los factores ocupacionales de cada átomo —respecto a los teóricos calculados—, especialmente para los materiales obtenidas por Vía 1, donde el intercambio ácido puede ser incompleto, y donde las especies volátiles son más propensas a no encontrarse en las cantidades iniciales, uno de los primeros análisis realizados sobre las muestras $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con $p = 0, 0.1, 0.25$ y 1 fue el de ICP-OES, que ayudó a determinar la proporción de elementos presentes en cada una de ellas, medidos a sus respectivas líneas de emisión: K (769.897 nm), S (180.672 nm), Sb (217.581 nm) y Te (214.281 nm). La **Tabla 4-3** resume la composición obtenida por esta técnica para cada material. Más tarde, los factores de ocupación del Sb y Te empleados en el refinamiento Rietveld de las estructuras de estos cuatro compuestos fueron adecuados a las proporciones atómicas definidas por ICP-OES. Por su parte, los factores de ocupación del O2 y del H —correspondientes a las unidades H_3O^+ — se restringieron de manera tal que preservan la electroneutralidad de cada estructura cristalina. De esta manera, se fijaron los nuevos f_{ocu} , y se logró obtener un modelo inicial de refinamiento estructural más adecuado. Las estequiometrías finales, para los valores nominales de $p = 0, 0.1, 0.25$ y 1 , se determinaron en $(\text{H}_3\text{O})_{1.02(1)}\text{Sb}_{1.02(1)}\text{Te}_{0.980(5)}\text{O}_6$, $(\text{H}_3\text{O})_{1.113(7)}\text{Sb}_{1.113(7)}\text{Te}_{0.89(1)}\text{O}_6$, $(\text{H}_3\text{O})_{1.195(13)}\text{Sb}_{1.195(13)}\text{Te}_{0.805(4)}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, respectivamente. En todos los casos, la determinación de composición no detectó cantidades significativas de K y S (este último proveniente del intercambio realizado en ácido sulfúrico). Como la técnica no determina las concentraciones de O y H, la cantidad de moléculas de agua de hidratación de cada material debió ser determinada por técnicas analíticas complementarias, como TGA.

Tabla 4-3. Tabla composicional de materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, para $p = 0, 0.1, 0.25$ y 1 , generada por espectroscopía de emisión IPC-OES para los siguientes elementos y sus respectivas líneas de emisión: K (769.897 nm), S (180.672 nm), Sb (217.581 nm) y Te (214.281 nm).

Composición nominal	% p/p Sb	% p/p Te	% p/p K	% p/p S
$p = 0.00$	26.07	26.24	0.34	0.40
$p = 0.10$	28.05	23.44	0.42	0.40
$p = 0.25$	28.17	19.87	0.39	2.72
$p = 1.00$	53.31	0.08	0.01	0.16

4.2.5.2.2.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva

También se pudo confirmar la composición de $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ por SEM-EDX, como se muestra en la **Figura 4-12**. Las discrepancias en composición con respecto a los valores determinados por ICP-OES probablemente se deban a que el EDX del SEM emplea las constantes de sensibilidad que incluye el instrumento de fábrica, y que se trata de

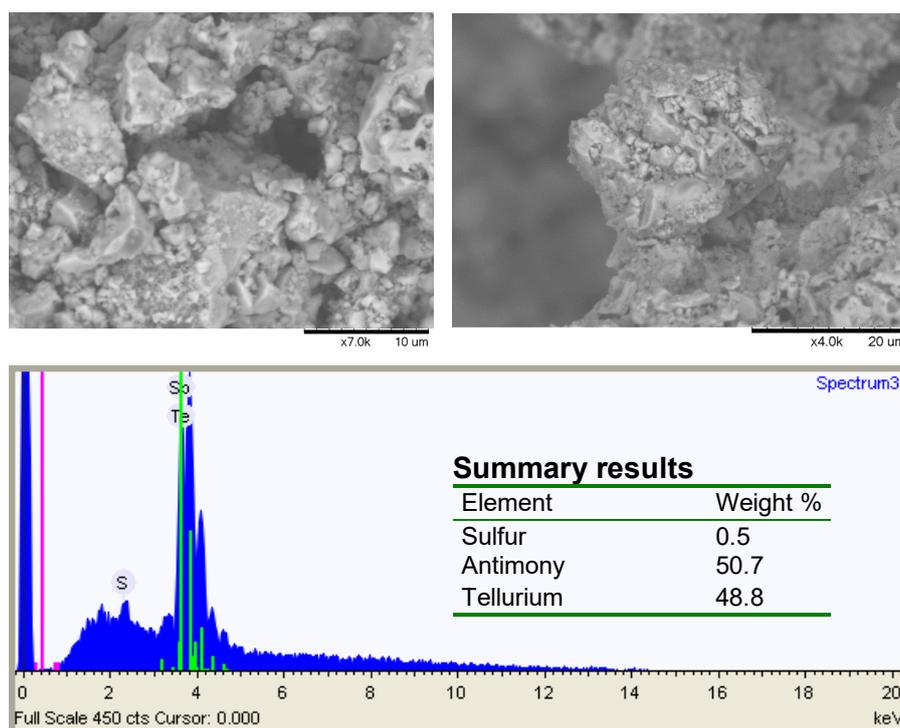


Figura 4-12. (a) Micrografías SEM del óxido ácido tipo pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$. Su superficie está definida por una textura rugosa y heterogénea, con partículas de hasta $10\ \mu\text{m}$. Se pueden identificar *clusters* mayores, conformados por agregados de partículas más pequeñas. (b) Análisis de composición EDX. No se detectó K en su superficie, sino solo pequeñas cantidades de azufre, provenientes del tratamiento de intercambio en ácido sulfúrico.

una técnica de análisis muy localizado, por lo que no aporta suficiente estadística como para proporcionar una composición que permita ser generalizada a toda la muestra.

La información recogida por ICP-OES y confirmada por SEM-EDX sirvió de manera complementaria a la cristalográfica recogida por NPD y SXRD para refinar por el método de Rietveld cada una de las distintas estructuras de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$.

4.2.5.2.2.5. *Refinamiento Rietveld*

El estudio de los materiales continuó con un refinamiento Rietveld a partir de datos de NPD y, en algunos casos, de ciertos f_{ocu} derivados del análisis químico. Los refinamientos se realizaron para todas las muestras ácidas, $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ para $p = 0, 0.1, 0.25, 0.75, 0.9$ y 1 . Para $(\text{H}_3\text{O})_{1.75}\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_{1.9}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{O}_6$ no se detectó la existencia de posibles fases segregadas, enriquecidas en telurio. La **Figura 4-13** resume los refinamientos Rietveld a partir de datos de NPD obtenidos de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$. Recordemos que una ventaja de estos refinamientos con respecto a los basados en datos de XRD es que es posible determinar con mayor precisión las posiciones atómicas de ciertos elementos livianos, una propiedad importante al momento de identificar los H en la red. Además, se cuenta con la ventaja de que en general se logra una mayor estadística de conteo en comparación con los análisis de XRD de laboratorio, por lo que la difracción de neutrones permite refinar parámetros más finos, como los factores de desplazamiento anisotrópicos —y por lo tanto factores de Debye-Waller— de cada especie atómica con mayor precisión.

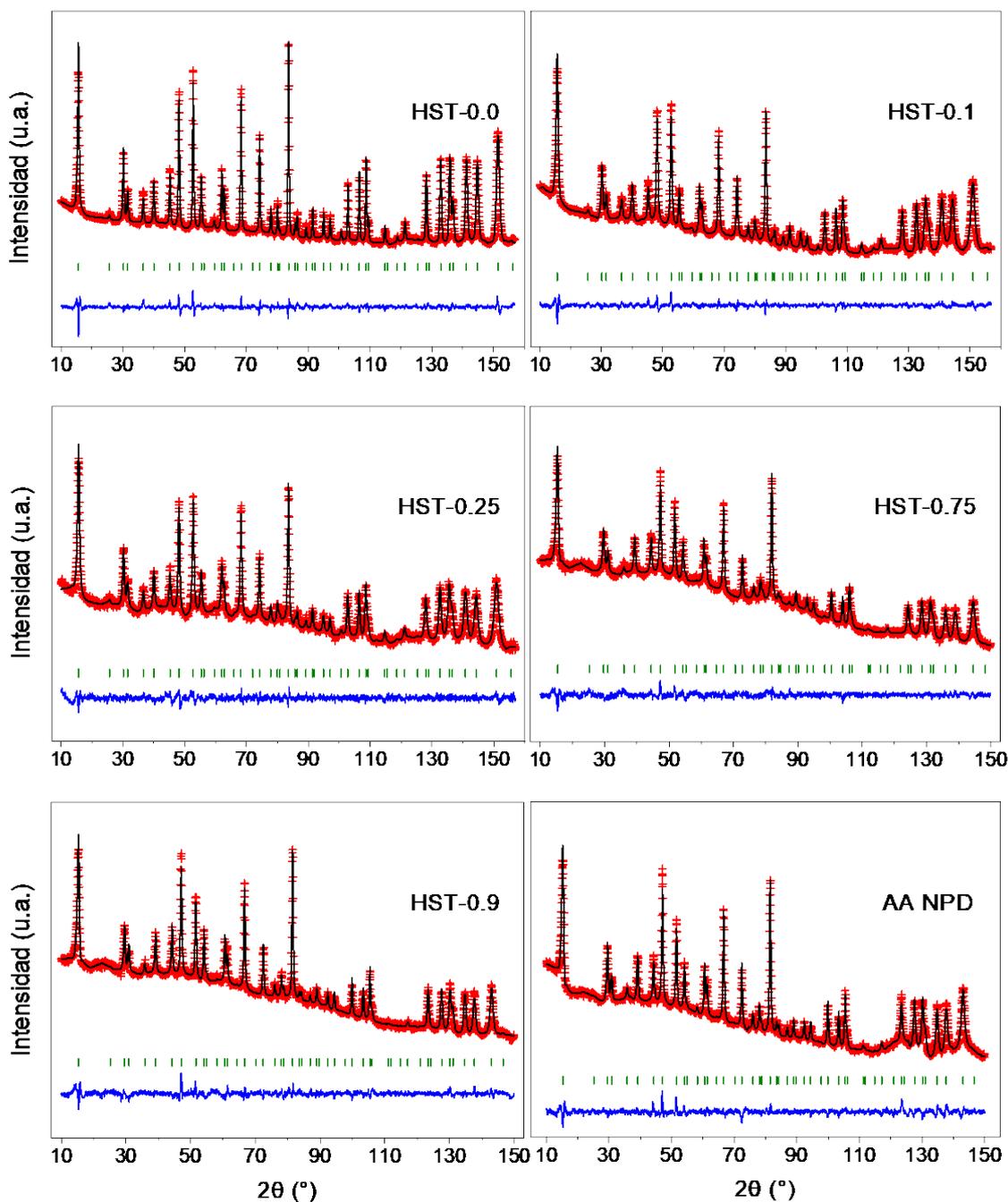


Figura 4-13. Refinamiento Rietveld a partir de datos de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$) de la serie de materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ obtenidos en una fase pura de pirocloro defectuoso. Se presentan los refinamientos de los materiales $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ (HST-0.0) (a), $(\text{H}_3\text{O})_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ (HST-0.1) (b), $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) (c), $(\text{H}_3\text{O})_{1.75}\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_6$ (HST-0.75) (d), $(\text{H}_3\text{O})_{1.9}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{O}_6$ (HST-0.9) (e) y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (AA) (f). Todos los factores ocupacionales de las muestras HST-0.0, -0.1, -0.25 y AA fueron constreñidos a los determinados por técnicas analíticas de cuantificación (ICP-OES); los factores de ocupación de HST-0.75 y -0.9 se determinaron según la masa pesada de cada reactivo durante la síntesis. Los refinamientos permitieron determinar los parámetros de celda de cada pirocloro defectuoso, y posiciones atómicas y factores térmicos anisotrópicos de cada átomo presente en las diferentes fases.

Como el ácido antimónico fue analizado tanto por SXRD como por NPD, el refinamiento se realizó combinando ambas técnicas en un único modelo estructural. Los ajustes se muestran en la **Figura 4-14**.

A partir de los refinamientos de datos de NPD (y SXRD para el AA), se determinaron los parámetros estructurales para la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$. Los valores refinados se resumen en la **Tabla 4-4** y **Tabla 4-5**.

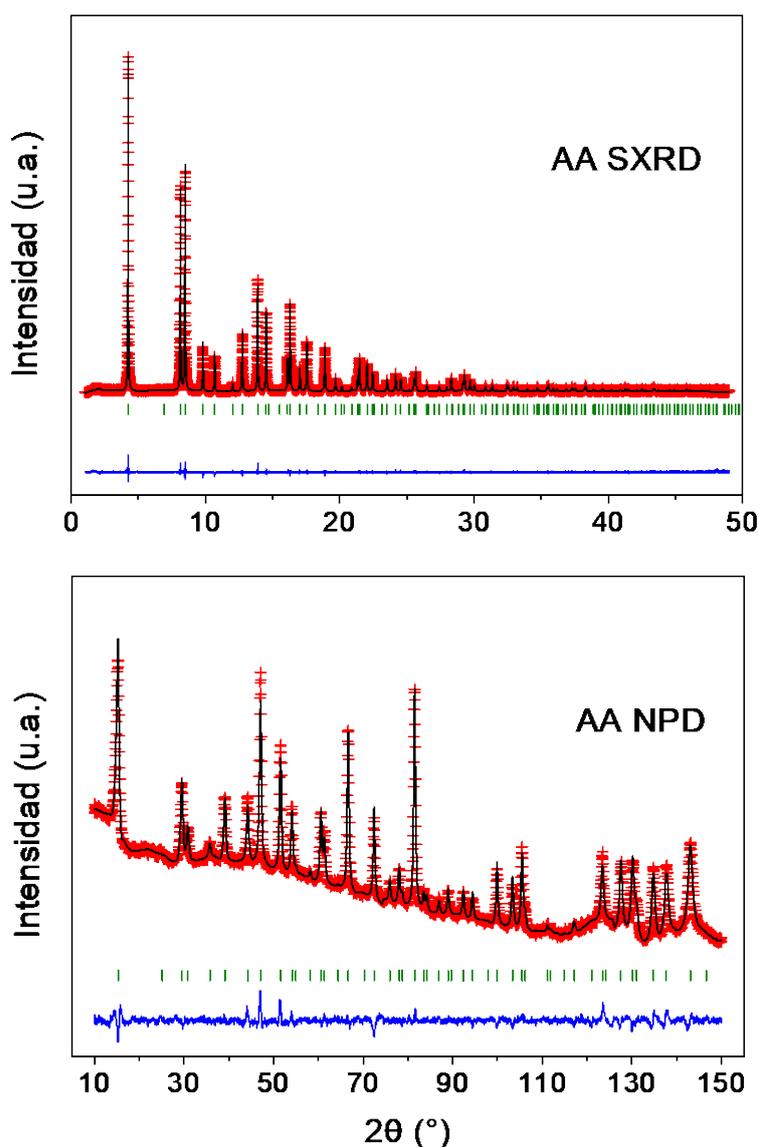


Figura 4-14. Refinamiento Rietveld combinado a partir de datos de (a) SXRD ($\lambda = 0.44271 \text{ \AA}$) y (b) NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$) de la estructura del ácido antimónico. Este refinamiento se realiza de manera simultánea empleando ambos difractogramas, compartiendo parámetros estructurales. Es una de las maneras más precisas de refinar una estructura por el método de Rietveld.

Tabla 4-4. Parámetros de celda unidad (**a**), volúmenes de celda (**V**), coordenadas atómicas fraccionales (**x,z**), factores de Debye-Waller anisotrópicos (**β_{ij}**) e isotrópicos equivalentes (**B_{eq}**) y factores de ocupación (**f_{ocu}**) de la serie de pirocloros $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, definidos en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227), $Z = 8$, para valores nominales de $p = 0, 0.1, 0.25, 0.75, 0.9$ y 1 , obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$, origen n.º 2) recogidos a 298 K. También se incluyen los factores de fiabilidad del refinamiento. Los parámetros obtenidos del ácido antimónico provienen de un refinamiento dual entre datos de SXRD ($\lambda = 0.44271 \text{ \AA}$) y NPD. Como referencia a un refinamiento de mejor ajuste, se incorporan datos para el material $(H_3O)SbTeO_6$, previamente publicados (Alonso & Turrillas, 2005).

$(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$	$p = 0.00/0.00$ (Alonso & Turrillas, 2005)	$p = 0.10$	$p = 0.25$	$p = 0.75$	$p = 0.9$	$p = 1$
a (Å)	10.13754(7)/10.1510(1)	10.1495(1)	10.15213(15)	10.3162(2)	10.3610(2)	10.35966(13)
V (Å ³)	1041.83(1)/1045.98(2)	1045.53(2)	1046.34(3)	1097.88(4)	1112.24(3)	1111.83(2)
<i>H 96g (x,x,z)</i>						
x	0.3407(6)/0.3436(5)	0.3477(7)	0.3433(6)	0.3379(5)	0.3356(5)	0.3404(9)
z	0.043(1)/0.0227(7)	0.0301(8)	0.0306(9)	0.050(1)	0.057(1)	0.061(2)
$\beta_{11} = \beta_{22}^*$	119(7)/ s.d.	134(10)	125(8)	96(7)	124(7)	74(11)
β_{33}^*	329(20)/ s.d.	183(13)	172(18)	480(30)	417(30)	200(32)
β_{12}^*	14(8)/ s.d.	45(11)	-11(9)	43(7)	43(7)	48(11)
$\beta_{13} = \beta_{23}^*$	79(9)/ s.d.	60(9)	31(7)	-39(12)	49(12)	7(15)
B_{eq} (Å ²)	7.7(5)/3.6(2)	6.2(5)	5.8(5)	9.6(6)	9.6(6)	5.0(8)
f_{ocu}	0.255(3)/0.253(3)	0.278(4)	0.299(8)	0.44(1)	0.48(1)	0.3023(6)
<i>O2 32e (x,x,x)</i>						
x	0.0791(6)/0.0738(4)	0.0764(5)	0.0753(7)	0.0618(7)	0.0544(7)	0.0679(6)
$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}^*$	109(5)/ s.d.	87(4)	96(5)	117(4)	145(5)	104(9)
$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}^*$	57(6)/ s.d.	27(5)	17(6)	22(4)	37(5)	79(8)
B_{eq} (Å ²)	4.5(2)/2.5(1)	3.6(2)	3.9(2)	5.0(2)	6.2(2)	4.4(4)

f_{ocu}	0.255(3)/0.253(3)	0.278(4)	0.299(8)	0.44(1)	0.48(1)	0.302(2)
<i>(Sb, Te) 16d (1/2, 1/2, 1/2)</i>						
$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}^*$	7.1(6)/ s.d.	10.3(8)	7(1)	28(2)	28(2)	18.0(4)
$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}^*$	-2.9(6)/ s.d.	-0.8(7)	-1.2(9)	-1(2)	3(1)	0.8(4)
$B_{eq} (\text{Å}^2)$	0.29(3)/0.35(3)	0.43(3)	0.28(6)	1.21(7)	1.19(7)	0.77(2)
$f_{ocu} (Sb, Te)$	0.510(2);0.490(3)/0.5;0.5	0.557(4);0.443(4)	0.598(8);0.402(2)	0.87(1); 0.13(1)	0.95(1);0.049(1)	1.00(2);0.000
<i>O1 48f (x, 1/8, 1/8)</i>						
x	0.4279(1)/0.4289(1)	0.4283(1)	0.4282(1)	0.4296(2)	0.4303(2)	0.4314(2)
β_{11}^*	15(1)/ s.d.	18(1)	22(2)	28(3)	35(3)	6(3)
$\beta_{22} = \beta_{33}^*$	18.3(7)/ s.d.	19.2(9)	14(1)	22(2)	25.8(1.4)	17(2)
$\beta_{23}^{*,**}$	-11.5(7)/ s.d.	-12.0(9)	-11(1)	-21.1(1.4)	-18.2(1.4)	-10(2)
$B_{eq} (\text{Å}^2)$	0.70(3)/0.66(2)	0.78(5)	0.68(7)	1.01(8)	1.24(8)	0.56(8)
f_{ocu}	1.0000/1.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Factores de fiabilidad						SXRD/NPD
R_p (%)	1.48/ s.d.	1.03	1.04	0.930	1.15	6.86/0.930
R_{wp} (%)	2.14/0.027	1.42	1.35	1.21	1.53	10.7/1.30
R_{exp} (%)	0.96/0.025	0.80	1.02	0.95	1.14	5.58/1.85
χ^2	4.95/ s.d.	3.12	1.74	1.61	1.80	3.71/0.494
R_{Bragg} (%)	2.61/0.046	1.97	1.67	3.88	3.91	2.41/2.18

*Parámetros anisotrópicos β_{ij} ($\times 10^4$). ** $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$. *s.d.*: sin datos

Tabla 4-5. Distancias interatómicas y ángulos seleccionados para la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, definida en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227), $Z = 8$, para valores nominales de $p = 0, 0.1, 0.25, 0.75, 0.9$ y 1 , obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$, origen n.º 2) recogidos a 298 K . Para el $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, los valores obtenidos provienen de un refinamiento combinado a partir de datos de SXR ($\lambda = 0.44271 \text{ \AA}$) y NPD. Como referencia a un refinamiento de mejor ajuste, se incorporan datos para el material $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, previamente publicados (Alonso & Turrillas, 2005).

$(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$	$p = 0.00/0.00$ (Alonso & Turrillas, 2005)	$p = 0.10$	$p = 0.25$	$p = 0.75$	$p = 0.9$	$p = 1$
Enlace (multiplicidad)		Distancia (Å)				
$\text{O}2\text{-H} (\times 3)$	1.25(1)/1.020(8)	1.12(1)	1.11(1)	1.212(13)	1.242(9)	1.371(11)
$\text{O}1\text{-H} (\times 3)$	1.46(1)/1.649(7)	1.554(8)	1.566(6)	1.445(11)	1.401(6)	1.350(10)
$(\text{Sb,Te})\text{-O}1 (\times 6)$	1.9356(3)/1.9340(5)	1.9362(7)	1.9370(5)	1.9630(11)	1.9686(12)	1.9644(6)
$(\text{Sb,Te})\text{-(Sb,Te)} (\times 6)$	3.5842(3)/ s.d.	3.5884(3)	3.5893(3)	3.6473(4)	3.6632(3)	3.6627(1)
$\text{O}2\text{-(Sb,Te)} (\times 6)$	3.844(6)/ s.d.	3.832(5)	3.826(7)	3.811(7)	3.791(7)	3.860(6)
Grupo atómico		Ángulo ($^\circ$)				
$(\text{Sb,Te})\text{-O}1\text{-(Sb,Te)}$	135.601(14)/136.20(2)	135.840(16)	135.80(2)	136.57(3)	136.99(3)	137.58(3)
$\text{O}1\text{-(Sb,Te)}\text{-O}1$	86.21(6)/86.62(3)	86.37(6)	86.34(9)	86.87(4)	87.16(11)	87.57(4)
	123.07(17)/ s.d.	124.79(15)	125.5(2)	134.3(2)	139.4(2)	130.5(2)
$\text{O}1\text{-O}2\text{-O}1$	89.17(16)/ s.d.	108.77(16)	109.2(2)	113.6(2)	115.6(2)	111.5(2)
	53.92(17)/ s.d.	54.40(15)	54.6(2)	56.8(2)	58.0(2)	55.8(2)
$\text{H-O}2\text{-H}$	100.3(11)/109.8(10)	109.5(11)	107.1(12)	111.9(12)	114.6(11)	107.5(16)
$\text{O}1\text{-H-O}2$	167.9(8)/179.7(6)	178.8(7)	176.6(9)	176.3(8)	177.3(5)	171.9(12)
$(\text{Sb,Te})\text{-O}1\text{-H}$	110.8(5)/111.0(3)	111.3(5)	111.1(4)	110.1(4)	109.5(5)	109.6(11)

s.d.: sin datos

Lo primero que se debe destacar es que existen ligeras discrepancias en las tendencias de los parámetros tabulados para la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, para valores crecientes de p . Estas se deberían principalmente al hecho de que los materiales HST-0.0, -0.1 y -0.25 fueron sintetizados por una vía diferente a la de HST-0.75, -0.9 y AA, y a que, como los datos de NPD fueron obtenidos en diferentes fechas, esto podría derivar en ligeras desviaciones en la calibración y de lectura del instrumento. Aclarado esto, y tomando como referencia para el material $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ los valores citados de bibliografía, una de las primeras variaciones que se deben destacar a lo largo de esta serie es el incremento consistente del parámetro de red. En cuanto a las distintas especies, es notable que las coordenadas fraccionarias x del hidrógeno H y del oxígeno O2 oscilan alrededor de sus valores medios respectivos y no existe una tendencia clara. El parámetro z del H sigue una trayectoria de crecimiento lineal ($R^2 = 0.994$) a medida que aumenta el factor de ocupación del Sb. En cuanto a las longitudes de enlace, existe un incremento en el tamaño de los grupos H_3O^+ —distancias O2–H crecientes—, con el consecuente acercamiento de los hidrógenos a los O1, vinculados a estos por enlaces de puente de hidrógeno. Para comprender este fenómeno, se debe considerar que a mayor valor de p —esto es, a más Sb y por tanto menos Te en el pirocloro— menor es la covalencia de la red octaédrica $((\text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+})_2\text{O}1_6)$, ya que el telurio tiene mayor electronegatividad de Pauling (2.10) que el antimonio (2.05), y la diferencia entre estas con la del oxígeno (3.44) aumenta ligeramente para cantidades crecientes de Sb (electronegatividades citadas desde webelements.com/ (Winter, 1993)). Esto provoca que los oxígenos O1 establezcan enlaces ligeramente «más fuertes» —de mayor entalpía— con los elementos alojados en sus jaulas estructurales, en este caso, los H de los grupos H_3O^+ . De esta manera, a medida que se avanza en la serie, la fuerza del enlace de puente de hidrógeno con la red covalente au-

menta, provocando que los iones H_3O^+ sean menos lábiles y, finalmente, estén menos disponibles para reacciones catalíticas ácidas. Sin embargo, el recuento total de electrones de la red covalente (B_2O_6) del pirocloro disminuye, junto con una pérdida de basicidad de Lewis, por lo que se espera una disminución de la «fuerza aceptora» de enlaces de puente de H por parte de los átomos O1 del marco. Así, nos hallamos frente a una relación de compromiso entre menor movilidad del grupo hidronio, debido a su mayor cercanía a la red covalente, y menor fuerza aceptora de parte del O1 de red, junto con una mayor disponibilidad de grupos ácidos en el material, dados los crecientes factores de ocupación y la apertura de red. Veremos **más adelante** que predomina el efecto de mayor disponibilidad y labilidad de los grupos hidronio, y la actividad catalítica de la serie mejora a medida que aumentan los f_{ocu} de Sb, H y O2, y disminuyen los del Te. Continuando con el análisis estructural, se puede notar que el tamaño de los octaedros $(\text{Sb,Te})\text{O}_6$ aumenta lentamente, aunque su apertura —ángulos $(\text{Sb,Te})\text{—O1—}(\text{Sb,Te})$ — y forma —ángulos $\text{O1—}(\text{Sb,Te})\text{—O1—}$ — están gobernadas por la coordenada x del O1, que decae ligeramente al comienzo y se incrementa en especial hacia el final de la serie. Existe un aumento general de los ángulos O1—O2—O1 (salvo para el AA) que atestigua el desplazamiento diagonal de los grupos hidronio en dirección opuesta a la coordenada $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$, tal como se pudo observar en la serie $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$. En ambos casos esto se relaciona con un aumento de ocupación de las especies ácidas o del potasio, según corresponda. En el ácido antimónico se refinaron los factores ocupacionales del H_3O^+ , y se obtuvo una cantidad de H y O2 inferior a la estequiométrica, y por este motivo discrepa en esta última tendencia: como se pudo confirmar por TGA (**más adelante**), el $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ incluye estadísticamente dos grupos ácidos por cavidad, aunque en el refinamiento Rietveld se lograron ubicar solo 1.208(8) grupos ácidos por fórmula unidad. Lo más probable es que esto se

deba a efectos de truncatura de los datos por difracción de neutrones, aunque también es posible que existan grupos ácidos deslocalizados, con establecimiento de puentes de hidrógeno con los oxígenos de red. En principio, coexisten en un espacio tetraédrico relativamente reducido dos grupos voluminosos y de igual carga electrostática que se repelen, provocando un alejamiento de la posición especial $8a$; este efecto se extiende para los materiales de potasio. Es llamativo el hecho de que, independientemente de los f_{ocu} , los protones establecen con el O1 y los Sb,Te un ángulo cercano a los 110° , virtualmente estático. Las oscilaciones del puente de hidrógeno establecido entre O1–H en una dirección correspondiente al entorno tetraédrico del O1 conforma un ángulo próximo al correspondiente con la bisectriz del ángulo conjugado del conformado por el grupo de átomos (Sb,Te)–O1–(Sb,Te), como se muestra a continuación:

$$\frac{360^\circ - \angle_{(Sb,Te)-O1-(Sb,Te)}}{2} = \frac{360^\circ - (\sim 136^\circ)}{2} \cong 112^\circ \quad (23)$$

No obstante, esta fuerte dependencia geométrica no contempla las vibraciones y desplazamientos atómicos, cuyo análisis revela que los H están dispersos (dinámica y estáticamente) en un ángulo oblicuo, próximo a los 45° respecto al puente de hidrógeno, donde el O1 adopta una coordinación aún más tetraédrica, enlazado a un único H. En la **Figura 4-15** se exhibe una representación simplificada de la estructura de un pirocloro tipo de la serie $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, y un acercamiento donde se destacan los átomos de H y O1 que forman el puente de hidrógeno, en un ángulo (Sb,Te)–O1–H de $\sim 110^\circ$.

Los factores ocupacionales se definieron inicialmente a partir de datos de ICP-OES o de manera teórica, según cada caso, y no fueron refinados, con excepción de los del AA. Esto se determinó así al considerar que las longitudes de *scattering* coherente de neutrones del Sb y Te son muy similares entre sí (5.57 fm y 5.80 fm, respectivamente), y que,

al ser consecutivos en la tabla periódica, poseen un factor de forma similar y tampoco se pueden distinguir con precisión el uno del otro por rayos X.

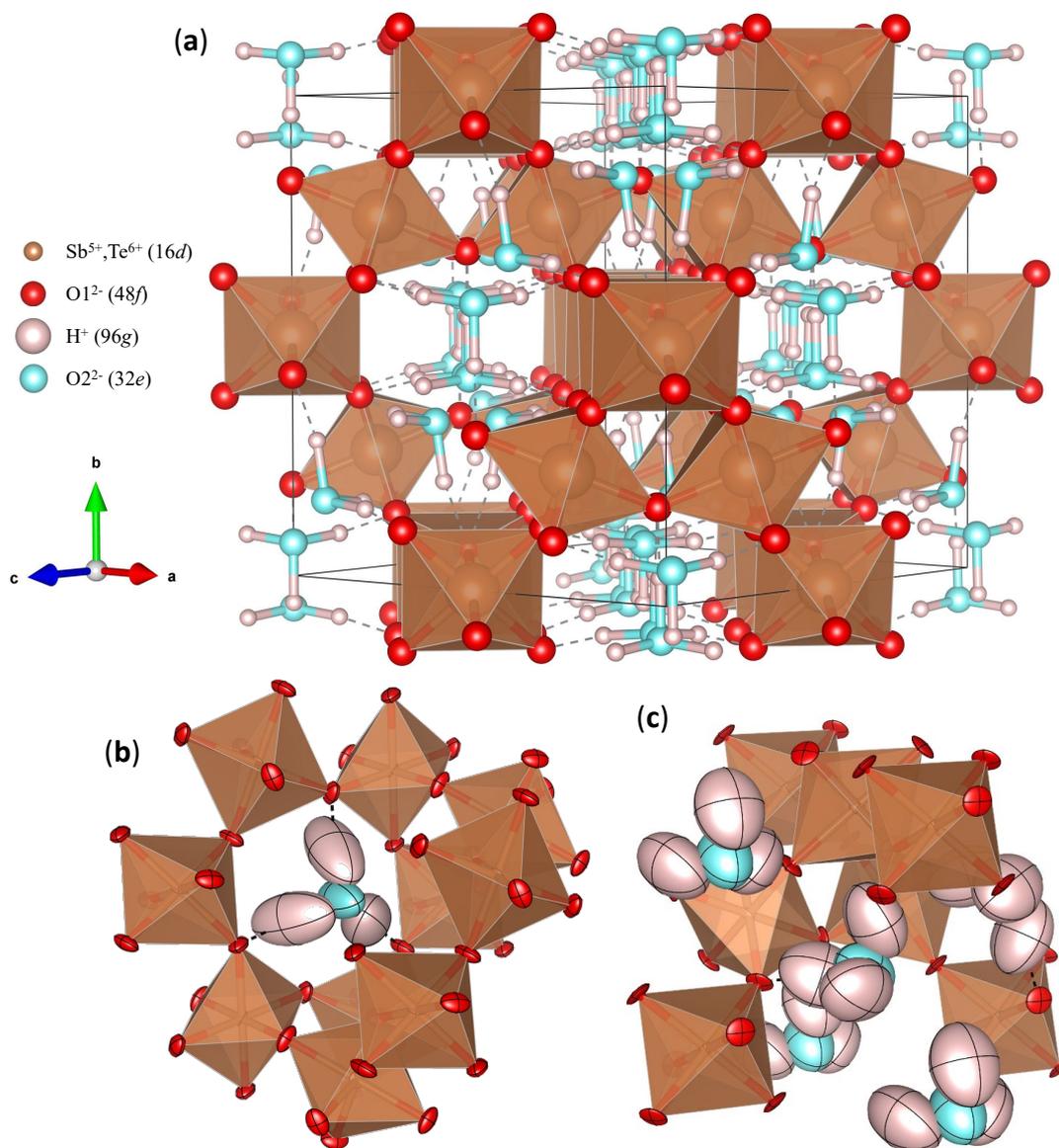


Figura 4-15. (a) Estructura simplificada de la celda unidad del pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ aproximadamente a través de la dirección $[101]$, con especies representadas con radios atómicos estándar, por simplicidad. Aquí, las especies Sb^{5+} y Te^{6+} se ubican estadísticamente distribuidas en los sitios de Wyckoff 16*d*, en el centro de los octaedros marrones conformado por vértices de oxígenos O1, estos en posiciones 48*f*. Los átomos O2 se ubican en los sitios 32*e*, dentro de las cavidades creadas por la red covalente $((\text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+})_2\text{O}1_6)$. Los H se vinculan a los O1 por puentes de hidrógeno (líneas de trazo). En promedio, en este material solo hay uno de cada cuatro grupos H_3O^+ representados. (b) Acercamiento a una cavidad donde se ubican los H_3O^+ , descentrados. (c) Representación de $\frac{1}{8}$ de celda unidad de $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$. Aquí, los elipsoides atómicos de desplazamiento anisotrópico están representados con un nivel de probabilidad del 95 %.

4.2.5.2.2.6. Análisis termogravimétrico

La cantidad de moléculas de agua que contiene cada pirocloro se determinó mediante un análisis termogravimétrico realizado sobre tres muestras diferentes: un pirocloro precursor de potasio obtenido por síntesis cerámica (serie $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$), el mismo material intercambiado en ácido ($(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, por **Vía 1**) y una muestra de óxido tipo pirocloro obtenida por hidrólisis-oxidación ($(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, por **Vía 2**). Para este análisis se seleccionaron los materiales $K_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ (KST-0.25), $(H_3O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ (HST-0.25) y $(H_3O)_2Sb_2O_6$ (AA), y se estudiaron por TGA en aire, con rampas de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las curvas de peso relativo y sus primeras derivadas respecto a T cambiadas de signo se ilustran en la **Figura 4-16**.

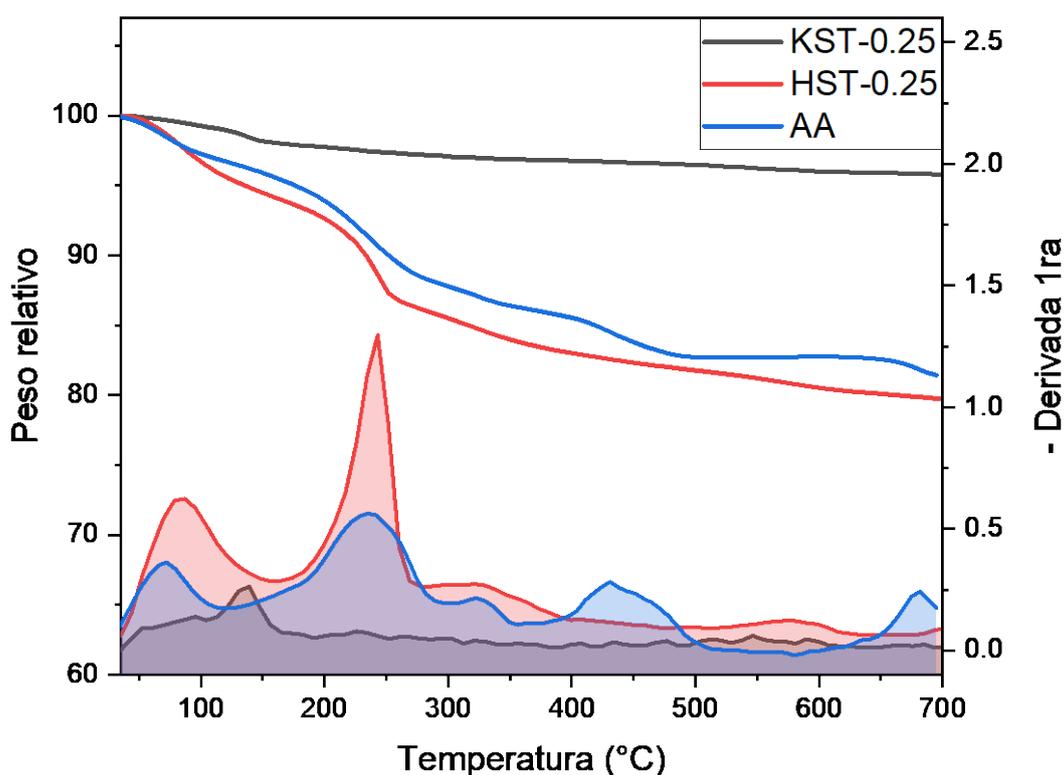


Figura 4-16. Análisis termogravimétrico para los materiales óxido tipo pirocloro defectuoso $K_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ (KST-0.25), $(H_3O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ (HST-0.25) y $(H_3O)_2Sb_2O_6$ (AA). El eje vertical de la izquierda corresponde a la pérdida de peso relativo, partiendo de 100 %. El eje de la derecha corresponde a la primera derivada del anterior, cambiada de signo.

Nos remitiremos al estudio de las tres derivadas. El primer pico es común para los tres materiales, con máximos cercanos entre sí, ubicado a temperaturas menores a los 150 °C en los todos los casos. Este es asignado generalmente a la pérdida de agua adsorbida en la muestra, esto es, agua que no está ligada químicamente al sólido y difiere en este sentido del agua de cristalización o hidratación. A partir de esa temperatura, el precursor $K_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ presentó una ligera pérdida gradual de peso a lo largo de todo el tratamiento. Si bien no se descartan cambios de fases en el material, no se han detectado variaciones sustanciales en su peso a temperaturas específicas. Distinto es el caso de las muestras ácidas hidratadas, las cuales presentan un ritmo acelerado de pérdida de masa aproximadamente a partir de los 120 °C para el $(H_3O)_2Sb_2O_6$ y de los 160 °C para el $(H_3O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$. Para este último, la velocidad máxima de pérdida de masa se encuentra sobre los 242 °C, que se atribuye a la eliminación del agua de hidratación de los grupos H_3O^+ . Esta misma deshidratación ocurre con el ácido antimónico, con un máximo muy cercano al anterior, correspondiente a los 236 °C. Se puede asegurar que al menos a partir de esa temperatura (aunque probablemente antes) ocurre una alteración de la estructura de estos materiales ácidos, que puede ir desde una pérdida de cristalinidad irreversible, hasta un cambio de fase o estructura del material, como puede comprobarse al comparar los difractogramas de XRD de las muestras antes y después de ser calcinadas a $350\text{ °C} \times 12\text{ h}$ (**Figura 4-17**). En estas condiciones, puede ocurrir una migración de los elementos (B^I, B^{II}) a las posiciones A del óxido tipo pirocloro defectuoso. Por ejemplo, esto es precisamente lo que ocurre con el AA, el cual cambia a la fase cristalina del óxido Sb_6O_{13} (en su fórmula química de pirocloro, $Sb^{3+}Sb^{5+}_2O_6O'_{0.5}$), con una eliminación completa de los grupos ácidos H_3O^+ a temperaturas mayores (Sidey, Milyan & Semrad, 2010). En cambio, para el material $(H_3O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$ calcinado a la misma temperatura, si

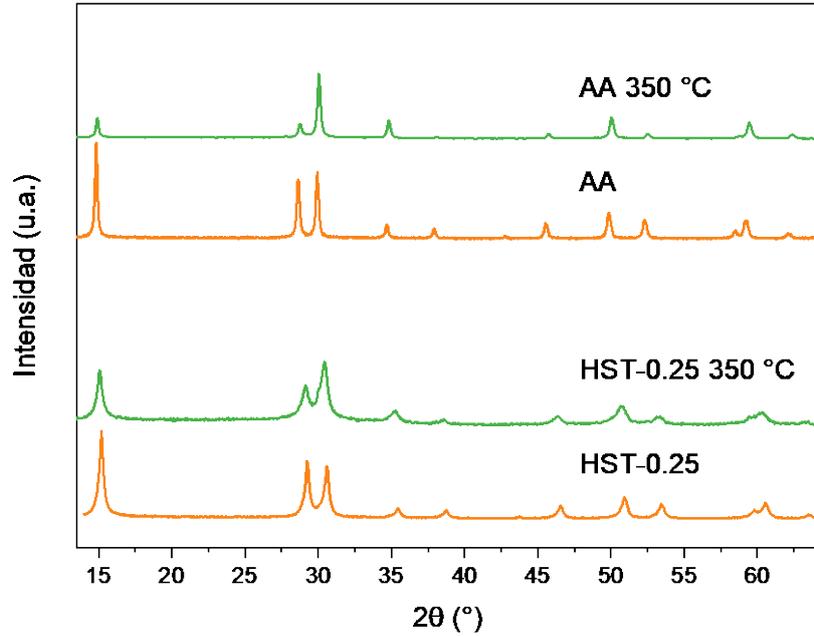
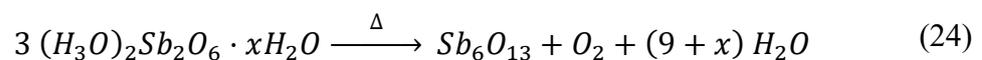


Figura 4-17. Diagramas de difracción de XRD de los materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (AA), y de los sólidos obtenidos tras su calcinación a $350\text{ °C} \times 12\text{ h}$, luego de su primer uso como catalizadores (proceso de regeneración por calcinación). El aumento del ancho medio de pico indica una pérdida de la cristalinidad del material ácido, asociada a la liberación de moléculas de agua absorbida y de conformación de los grupos ácidos H_3O^+ .

bien es posible distinguir una variación de las intensidades relativas de las reflexiones principales del difractograma correspondiente a la muestra sin calcinar, este catalizador conserva su actividad al ser reutilizado, como se verá **más adelante**. Esto sugiere que el $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ presenta menor estabilidad térmica que el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$. Una posible explicación de esto es que, como el AA posee más disponibilidad de iones H_3O^+ , débilmente ligados a la red (Sb_2O_6) —menos básica que $((\text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+})_2\text{O}_6)$ —, se requiere de menos energía para eliminarlos, con el subsecuente colapso estructural.

La reacción de descomposición térmica del ácido antimónico viene dada por la ecuación (24):



Por cada 100 g de $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (sin agua fisisorbida), se generan 82.86 g teóricos de Sb_6O_{13} , valor que es virtualmente idéntico al obtenido a partir del TGA de la muestra de ácido antimónico, al alcanzar una meseta de peso relativo a los 700 °C de 82.77 g. Esto indica que el $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en realidad no posee moléculas adicionales de agua absorbida, es decir, $x \approx 0$ y su fórmula general es $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$.

Para el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se determinó en cambio que, al contrastar puntos equivalentes de la gráfica, este posee aproximadamente 2.2 moléculas de agua (incluidos los iones hidronio) por fórmula unidad, resultando en un compuesto de fórmula empírica $(\text{H}_3\text{O})_{1.195(13)}\text{Sb}_{1.195(13)}\text{Te}_{0.805(4)}\text{O}_6 \cdot 1.0 \text{H}_2\text{O}$. Las moléculas de agua adicionales corresponderían a agua fisisorbida (sin periodicidad cristalina, y por lo tanto no detectable mediante NPD), que es eliminada completamente a los 120 °C durante el análisis termogravimétrico. A partir de esa temperatura comienza la eliminación de aguas de cristalización. Por simplicidad, en la escritura de las fórmulas químicas a lo largo de este documento se obviarán las moléculas de agua adicionales.

4.2.5.2.2.7. *Determinación de área superficial específica BET*

Durante el estudio de esta serie de óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso, fue posible determinar el área superficial específica BET de las tres muestras obtenidas por la [Vía 1](#). Como era de esperar, los valores son muy similares entre sí, y considerablemente inferiores con respecto a los de los materiales porosos típicos. Como se verá en el capítulo [Reacciones Catalíticas](#), estos materiales demuestran una buena actividad, por lo que no se espera que esta propiedad se vea influenciada significativamente por las densidades de área de cada muestra. Las superficies específicas se recopilan en la [Tabla 4-6](#).

Tabla 4-6. Superficies específicas BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para los tres materiales ácidos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con $p = 0, 0.10$ y 0.25 . Los valores obtenidos son muy inferiores a los de materiales porosos convencionales.

$(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$	Superficie específica BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$p = 0.00$	1.9
$p = 0.10$	2.2
$p = 0.25$	1.8

El estudio de esta serie continúa por la determinación del tipo de acidez y la cantidad relativa de sitios ácidos en ciertas muestras, por lo que se optó por las técnicas de FTIR de piridina adsorbida y TPD de amoníaco.

4.2.5.2.2.8. *Espectroscopía IR con Transformada de Fourier de piridina adsorbida*

A fin de conocer el tipo de acidez que presenta esta serie de sólidos, se realizaron las medidas de FTIR-pir sobre los óxidos tipo pirocloro defectuoso HST-0.0 y -0.25. En virtud de los resultados obtenidos por TGA para este tipo de los óxidos ácidos, donde demostraron su tendencia a la pérdida de masa a temperaturas elevadas, las medidas de desorción de piridina se determinaron hasta los $200\text{ }^\circ\text{C}$. Previo al tratamiento con piridina, los sólidos fueron secados a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío. Conociendo las interacciones correspondientes con cada banda de absorción de IR, es posible caracterizar el tipo de sitio ácido, según sea Brønsted o Lewis. Se debe aclarar que la calidad de los análisis realizados no permitió una cuantificación de los distintos sitios activos presentes en cada material, por lo que nos limitaremos a una discusión cualitativa de las señales. En la **Figura 4-18** se resumen los espectros de desorción de las tres muestras, recogidos a $125, 150$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de bibliografía (Hughes & White, 1967; Emeis, 1993; Barzetti, Selli, Moscotti & Forni, 1996; Busca, 2007), se lograron diferenciar las bandas según se traten de interacciones de la piridina con sitios ácidos de Brønsted (B), sitios ácidos de Lewis (L) o

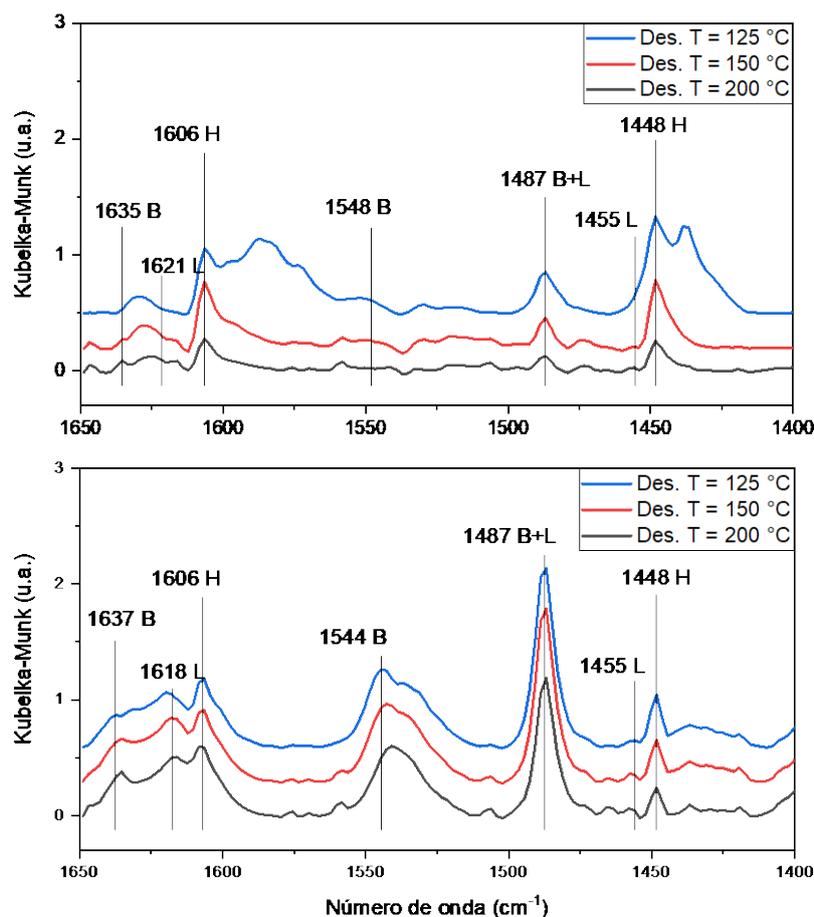


Figura 4-18. Espectros de FTIR de desorción de piridina adsorbida de (a) $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ (HST-0.0) y (b) $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) a 125, 150 y 200 °C, separadas por un *offset* constante. La región corresponde al intervalo de frecuencias de flexión y estiramiento del anillo de piridina. En cada panel se destacan el número de onda correspondiente a cada señal (línea vertical), y el tipo de interacción entre la piridina y el sólido que genera cada banda de absorción, indicadas como interacciones con un sitio ácido de Brønsted (B), un sitio ácido de Lewis (L) o con grupos ácidos a través de un puente de hidrógeno (H).

mediante enlaces por puente de hidrógeno con los grupos ácidos H_3O^+ presentes en los materiales (H). La región evaluada en cada espectro corresponde al intervalo de números de onda de absorción IR por modos vibracionales de flexión y estiramiento del anillo de la piridina y su ácido conjugado, el catión piridinio.

En el panel (a), correspondiente al pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, se distinguen señales predominantes a 1606 y 1448 cm^{-1} , que son asignadas a interacciones por puente de H entre el N de la piridina y los H de los grupos hidronio o de moléculas de agua más

expuestos en la superficie del sólido. Las señales a 1640 y 1550 cm^{-1} corresponden exclusivamente a vibraciones del anillo del ion piridinio adsorbido, por lo que derivan de sitios ácidos de Brønsted, y ambas presentan la misma dependencia con la temperatura. La interacción del ion piridinio con este tipo de sitios ácidos también contribuye a la señal a 1487 cm^{-1} , aunque esta también depende de la absorción propia de las interacciones entre la piridina y los sitios con acidez de Lewis. A medida que se incrementa la temperatura de desorción, menor es el área debajo de cada señal de absorción correspondiente a los sitios ácidos de Brønsted. Así, la cantidad de piridina adsorbida disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura de la celda, donde la variación es especialmente importante entre los 125 y los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto sugiere que la acidez Brønsted que caracteriza a este material es de fuerza baja o moderada. En este material, las señales intensas no asignadas a 1437 cm^{-1} , y entre 1565 y 1600 cm^{-1} , provienen de interacciones por fuerzas de van der Waals por efectos de condensación y solvatación, según algunos autores (Teunissen, Van Santen, Jansen & Van Duijneveldt, 1993; Bolis, Broyer, Barbaglia, Busco, Foddanu & Ugliengo, 2003; Morterra & Magnacca, 1996).

Para $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, en el panel **(b)**, pueden identificarse las mismas contribuciones que para $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, pero con diferentes intensidades. Resulta de utilidad comparar las intensidades relativas entre bandas H y B de ambos materiales para una misma temperatura. De esta forma, se destaca que las contribuciones por interacciones por el ion piridinio (acidez de Brønsted) en el óxido $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ son superiores a las de $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, lo cual corresponde a una mayor disponibilidad de sitios activos disponibles. Las señales B en el sólido $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ disminuye más ligeramente que en el $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ al aumentar la temperatura, lo que indica que el primero presenta una mayor fuerza ácida de Brønsted.

Por último, se debe mencionar que no es casualidad que, a mayor temperatura de desorción, ocurran ligeros desplazamientos hacia números de onda menores (mayores frecuencias), ya que esto está relacionado con un incremento de la fuerza ácida del sitio. Es decir, a mayor temperatura de desorción, las moléculas de piridina y piridinio que quedan fijadas lo hacen en mayor proporción a sitios de mayor fuerza ácida. Por otro lado, aunque muy pobres, las contribuciones por interacciones con sitios ácidos de Lewis también se destacan en ambos paneles.

4.2.5.2.2.9. *Desorción térmica programada de amoníaco*

Por TPD-NH₃ fue posible comparar la cantidad de sitios ácidos, e inferir la fuerza de estos sitios para cada uno de los tres materiales obtenidos por [Vía 1](#), y para el ácido antimónico. Como el instrumento empleado para este análisis cuenta con un detector de conductividad térmica, no se puede diferenciar el tipo de molécula desorbida (H₂O de NH₃), y se superpone una señal intensa correspondiente a la pérdida de agua estructural que sigue los perfiles de descomposición térmica obtenidos por los TGA ([Figura 4-16](#)). Por lo tanto, no es posible realizar una cuantificación precisa de la acidez, pero sí comparar la acidez relativa entre los distintos sólidos. Debe considerarse, además, la posibilidad de una reacción de intercambio iónico durante el análisis entre el amoníaco y los iones de hidronio, donde el primero puede adquirir el protón del H₃O⁺ para convertir al pirocloro defectuoso en su forma (NH₄)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O₆, con eliminación de H₂O molecular. Como consecuencia, una comparación directa entre las curvas de TPD y las de TGA no permitiría arribar a resultados objetivos.

Como los sólidos ácidos fueron secados a 200 °C, previo al análisis por TPD, el agua fisisorbida no está presente y a bajas temperaturas toda la señal correspondería estricta-

mente a la desorción de NH_3 adsorbido en la muestra. La **Figura 4-19** reúne los cuatro análisis, estandarizados a la masa de análisis.

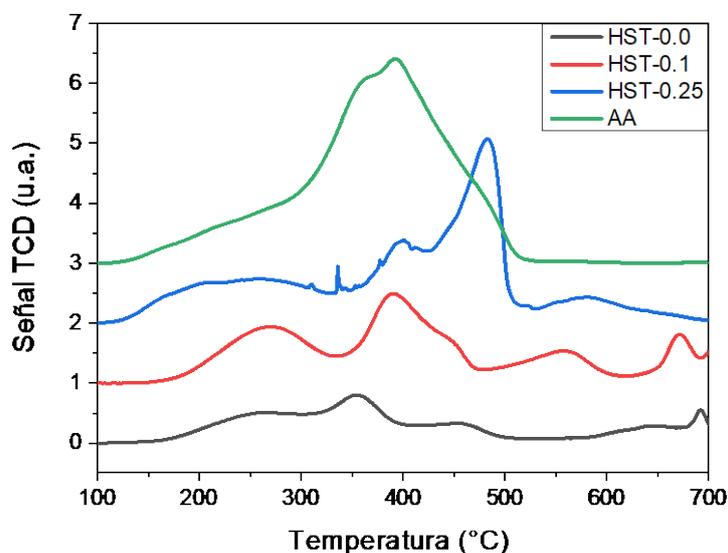


Figura 4-19. Análisis de TPD- NH_3 de los óxidos ácidos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con $p = 0, 0.1, 0.25$ y 1 (HST-0.0, -0.1, -0.25 y AA, respectivamente), separadas por un *offset* constante. Como el detector es de conductividad térmica, no se pueden discriminar las contribuciones por amoníaco desorbido y agua de cristalización proveniente de las estructuras de cada material. De esta manera, las tres curvas comparten perfiles similares a los obtenidos por análisis de TGA, y solo resisten un análisis por comparación.

Los materiales $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ presentan el inicio de la desorción a partir de los $150\text{ }^\circ\text{C}$, con un máximo ubicado entre los 260 y $270\text{ }^\circ\text{C}$, según el caso. Estos perfiles deben corresponderse con una contribución importante de agua de cristalización, de acuerdo con la velocidad de máxima pérdida de agua establecida en la **Figura 4-16**. Los materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ demuestran el inicio de la desorción a temperaturas inferiores. En cada curva, el siguiente máximo local de desorción difiere, en todos los casos, tanto en su área relativa como en la temperatura a la que se ubican. Para los óxidos obtenidos por Vía 1, la temperatura y el área aumentan con la cantidad de hidronio contenido en cada muestra. Esto indica un incremento en la disponibilidad de grupos ácidos y de su fuerza ácida o estabilidad, al requerir de mayor temperatura de elución. No obstante, prácticamente desde el comienzo del análisis, el ácido

antimónico presenta una señal con pendiente positiva, siendo mayor a partir de los 300 °C. Su máximo, a 390 °C, se encuentra a una temperatura muy superior a la establecida como la de máxima pérdida de agua, obtenida por TGA, a unos 245 °C. Esto sugiere una abundante cantidad de NH₃ adsorbido en la superficie del (H₃O)₂Sb₂O₆.

La **Tabla 4-7** resume los valores de área de cada curva de los sólidos ácidos de fase tipo pirocloro defectuoso, para los dos intervalos de temperaturas más significativos.

Tabla 4-7. Áreas relativas de TPD de amoníaco para la serie de materiales (H₃O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O₆, con valores nominales de $p=0, 0.1, 0.25$ y 1 , para los intervalos de temperatura tabulados. Se define como unidad el área mínima, la comprendida para (H₃O)SbTeO₆ entre los 100 y los 300 °C.

$(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$	Intervalo de temperaturas (°C)	Relación de áreas
0.00	100-300	1.0
	300-525	1.8
0.10	100-300	1.6
	300-525	3.2
0.25	100-300	2.0
	300-525	5.6
1.00	100-300	2.0
	300-525	9.1

Resulta llamativo el hecho de que el área debajo de cada curva varía en mayor medida de lo que lo hace la proporción de grupos hidronios contenidos en cada material. La acidez atribuible a sitios de fuerza ácida más suave (100-300 °C) aumenta entre (H₃O)SbTeO₆ y (H₃O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O₆, aunque luego se mantiene igual para el (H₃O)₂Sb₂O₆. En cambio, la disponibilidad de sitios de mayor fuerza ácida aumenta notablemente a lo largo de la serie, lo que sugiere una mayor actividad catalítica ácida para mayores cantidades de Sb y de H₃O⁺ en el material.

De esta manera concluye la sección de los pirocloros defectuosos de Sb y Te. Se lograron sintetizar y caracterizar los óxidos tipo pirocloro defectuoso de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con valores nominales de $p = 0, 0.1$ y 0.25 por el método cerámico e intercambio ácido (Vía 1), y el homólogo de la serie con $p = 1$, el ácido antimónico, por el método de hidrólisis-oxidación (Vía 2). Para los materiales con $p = 0.3, 0.4$ y 0.5 y, posiblemente, 0.75 y 0.9 , no pudo obtenerse una fase pura y única, quedando remanentes de óxido de B^{I} y/o B^{II} sin reaccionar, mezclas de fases distintas a las de tipo pirocloro o segregación de fases tipo pirocloro defectuoso de diferente contenido de telurio.

Los rendimientos catalíticos de la serie de materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ se discuten en el siguiente capítulo, donde se podrán relacionar las propiedades aquí determinadas con la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF.

4.2.6. Pirocloros defectuosos mixtos de metales B^{I} - B^{II}

El antimonio es un elemento relativamente económico de adquirir con elevada pureza en el mercado de minerales (5.11 USD/kg, 99.65 %), mientras que el telurio, por su parte, es menos abundante y su precio es al menos un orden de magnitud mayor que el anterior (63.52 USD/kg, 99.99 %), de acuerdo con datos de Preismonitor de mayo de 2020 (Preismonitor, 2020). Además, si bien el Sb_2O_3 está considerado como un posible agente carcinogénico, las pruebas realizadas sobre animales no son concluyentes (Sundar & Chakravarty, 2010). Sin embargo, ambos elementos presentan un problema común: se encasillan entre las dos categorías de elementos menos abundantes y de mayor riesgo de mercado, con China como principal proveedor, posicionándose con valores de riesgo de 9.0 y 9.5 para Sb y Te, respectivamente, en una escala del 1 (riesgo de suministro muy

bajo) al 10 (riesgo de suministro muy elevado), aportada por *National Environmental Research Council – Risk List* en 2015 (National Environmental Research Council, 2015). Tras la obtención exitosa de materiales pertenecientes a la familia SbTe por distintas vías de síntesis, se decidió estudiar la obtención de óxidos de igual fase cristalina (tipo pirocloro defectuoso), pero sustituyendo las especies B^I o B^{II} por elementos de transición equivalentes, más abundantes. Entre las distintas posibilidades, se optó por el niobio (43.5 USD/kg, 100 % —inferido de Nb_2O_5 99.5 %—, nivel de riesgo de 6.7) y el wolframio (0.347 USD/kg, 100 % —inferido de $WO_3 \geq 88.5$ %—, nivel de riesgo 8.1). También se optó por experimentar con bismuto, del bloque de elementos representativos (5.447 USD/kg, 99.99 %, nivel de riesgo 8.8). Se prosiguió entonces al diseño de familias de Nb^{5+} , Bi^{5+} , Sb^{5+} y Te^{6+} , W^{6+} . Como en el caso de la familia $A_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, esta consiste en óxidos de fase tipo pirocloro defectuoso y grupo espacial $Fd\bar{3}m$, de fórmula general $A_{1+p}B^{I}_{1+p}B^{II}_{1-p}O_6$, donde B^I y B^{II} corresponden respectivamente a los elementos de estado de oxidación +5 y +6, en posiciones cristalográficamente equivalentes e intercambiables, estadísticamente distribuidos en el mismo sitio de Wyckoff. Como en el caso de los materiales SbTe, esta investigación está dirigida a la obtención del mayor contenido del ion intercambiable A , que luego sería sustituido por grupos H_3O^+ .

Lo primero que se investigó fue la posibilidad de obtener óxidos precursores de potasio, tipo pirocloro defectuoso, por síntesis cerámica. Para ello, se planificó la obtención de los materiales mixtos de potasio, con $p = 0$, con redes covalentes de bismuto-telurio $KBiTeO_6$ (KBT-0.0^{xlix}), bismuto-wolframio $KBiWO_6$ (KBW-0.0^l), antimonio-wolframio

^{xlix} KBT- p : Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general $K_{1+p}Bi_{1+p}Te_{1-p}O_6 \cdot xH_2O$

^l KBW- p : Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general $K_{1+p}Bi_{1+p}W_{1-p}O_6$

KSbWO₆ (KSW-0.0^{li}), niobio-telurio KNbTeO₆ (KNT-0.0^{lii}) y niobio-wolframio KNbWO₆ (KNW-0.0^{liii}). Luego, a KNbWO₆, KNbTeO₆ y KSbWO₆ se les realizó un intercambio ácido, siguiendo los procedimientos descritos para la [Vía 1](#) de síntesis. Además, por hidrólisis-oxidación ([Vía 2](#)), se investigó la obtención del pirocloro ácido H₄Nb₂O₇·xH₂O (ANP^{liv}).

Se han publicado informes pioneros sobre los pirocloros mencionados: los wolframatos (o volframatos, o tungstatos) de antimonio se obtuvieron por reacción en estado sólido y por síntesis hidrotermales en medio ácido (Mączka, Knyazev, Kuznetsova, Ptak & MacAlík, 2011; Michel, Groult & Raveau, 1973), mientras que los wolframatos y teluratos de niobio también se obtuvieron por reacción de estado sólido (Darriet, Rat, Galy & Hagenmuller, 1971; Sleight, Zumsteg, Barkley & Gulley, 1978; Knyazev, Paraguassu, Blokhina, Lelet, Knyazeva & Corrêa Junior, 2017; Murphy, Dye & Zahurak, 1983). El óxido tipo pirocloro H₄Nb₂O₇ fue obtenido por procedimientos de múltiples pasos (Zhou, Shi, Shang, Zhao, Waterhouse, Wu, Tung & Zhang, 2017), e incluso se ha reportado un método de síntesis *one-pot* (Wu, Li, Lü, Zhang, Yao, Zhang, Huang & Xu, 2010), aunque este último involucra el uso de ácido fluorhídrico, sumamente peligroso para la salud y el medioambiente. Durante esta investigación, el pirocloro defectuoso KNbWO₆ fue el primero en ser estudiado por poseer diferentes metales B^I y B^{II} con respecto a la serie K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O₆, y hallar sus condiciones óptimas de síntesis permitiría inferir aquellas necesarias para obtener los materiales KNbTeO₆ y KSbWO₆, que varían con respecto a

^{li} KSW-*p*: Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general K_{1+p}Sb_{1+p}W_{1-p}O₆

^{lii} KNT-*p*: Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general K_{1+p}Nb_{1+p}Te_{1-p}O₆

^{liii} KNW-*p*: Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general K_{1+p}Nb_{1+p}W_{1-p}O₆

^{liv} ANP: Pirocloro ácido de niobio (ácido nióbico tipo pirocloro), de fórmula H₄Nb₂O₇·xH₂O

KSbTeO₆ en un único elemento *B*. A fin de aportarle propiedades catalíticas, a estos últimos tres precursores de potasio se les realizó un intercambio ácido, obteniéndose así los óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso (H₃O)NbWO₆ (HNW-0.0^{lv}), (H₃O)NbTeO₆ (HNT-0.0^{lvi}) y (H₃O)SbWO₆ (HSW-0.0^{lvii}).

4.2.6.1. Preparación de las muestras

Los procesos de síntesis cerámica, intercambio ácido y de hidrólisis-oxidación llevados a cabo para esta serie de materiales siguen las condiciones experimentales descritas en los apartados [Síntesis cerámica](#), [Intercambio ácido](#) y [Proceso de hidrólisis-oxidación](#), respectivamente, salvo que se especifique lo contrario —como los estudios de diferentes temperaturas de síntesis—. Junto con los reactivos mencionados, para KBiTeO₆, KBiWO₆, KSbWO₆, KNbTeO₆ y KNbWO₆, se emplearon Bi₂O₃ Alfa Aesar ≥ 99.0 %, WO₃ Merck 99.9 % y Nb₂O₅ Strem Chemicals ≥ 99.9 %. Además, con la intención de obtener el óxido ácido H₄Nb₂O₇, se recurrió al mismo procedimiento de síntesis ([Vía 2](#)) utilizado para la obtención de su homólogo de antimonio, el ácido antimónico, pero con empleo de Nb₂O₅ en lugar de Sb₂O₃.

4.2.6.2. Caracterizaciones y discusión

Durante la obtención de los materiales K_{1+p}Nb_{1+p}W_{1-p}O₆, K_{1+p}Nb_{1+p}Te_{1-p}O₆ y K_{1+p}Sb_{1+p}W_{1-p}O₆, se obtuvieron sólidos que consisten en polvos blancos homogéneos, excepto aquel con contenido de telurio, que adquiere una coloración amarillenta, aunque

^{lv} HNW-*p*: Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general (H₃O)_{1+p}Nb_{1+p}W_{1-p}O₆·*x*H₂O

^{lvi} HNT-*p*: Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general (H₃O)_{1+p}Nb_{1+p}Te_{1-p}O₆·*x*H₂O

^{lvii} HSW-*p*: Serie de pirocloros defectuosos ácidos, de fórmula general (H₃O)_{1+p}Sb_{1+p}W_{1-p}O₆·*x*H₂O

esta propiedad disminuye a medida que se incorporan menores cantidades de dicho elemento (a valores de p crecientes).

Como antes, **primero** se discutirán los resultados obtenidos de los análisis realizados sobre los **precursores de K**, y **luego** los estudios sobre los **materiales en su forma ácida**.

4.2.6.2.1. Precursores tipo pirocloro defectuoso KNW- p , KNT- p , KSW- p , KBT- p , KBW- p

4.2.6.2.1.1. *Difracción de rayos X*

La **Figura 4-20** resume los difractogramas recogidos durante la evaluación estructural del material KNbWO₆, obtenido a diferentes temperaturas y para distintas fuentes de potasio. Para contrastar con los óxidos de niobio y wolframio, se adjuntan los difractogramas de XRD calculados para el Nb₂O₅ (JCPDS 1400200) y el WO₃ (ICSD 32001).

Para la síntesis de KNbWO₆ se realizaron ensayos a distintas temperaturas, partiendo de K₂CO₃ como fuente de potasio. Los difractogramas recogidos se muestran en la **Figura 4-20(a)**. En el patrón de difracción de la muestra sintetizada a 500 °C se observa una reflexión de baja intensidad atribuible a la fase tipo pirocloro, mezclada con óxidos de W y Nb sin reaccionar. A partir de los 600 °C predomina una fase mayoritaria tipo pirocloro defectuoso KNbWO₆, la cual mejora en pureza y cristalinidad hasta los 750 °C. Aun así, persiste en los difractogramas una pequeña reflexión de impurezas a $2\theta \approx 14^\circ$, propia del Nb₂O₅. Esta desaparece a partir de los 750 °C, pero la fase de pirocloro defectuoso se pierde en gran medida para dar lugar a la formación de otras fases cristalinas derivadas de su descomposición (óxidos que contienen K, Nb y/o W en proporciones y fases indeterminadas). Además, en casi todos los difractogramas, puede encontrarse un pico

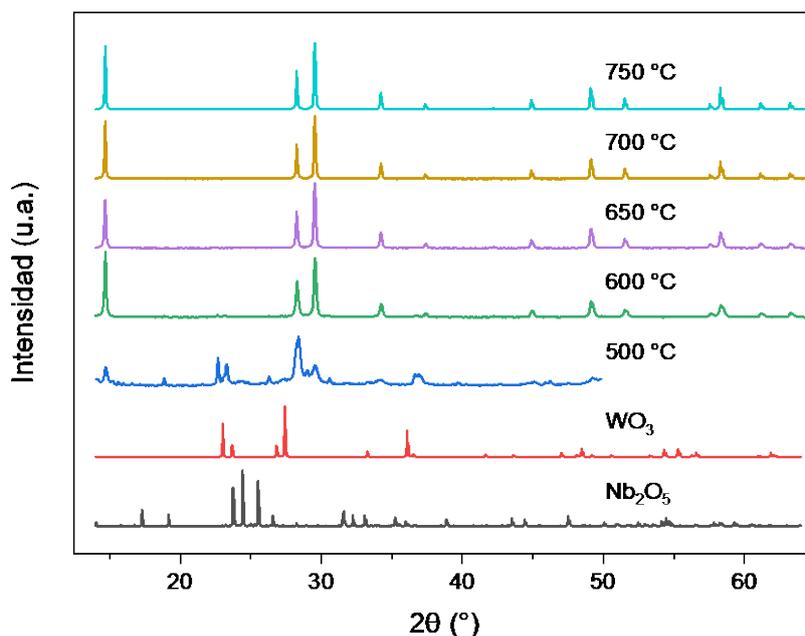
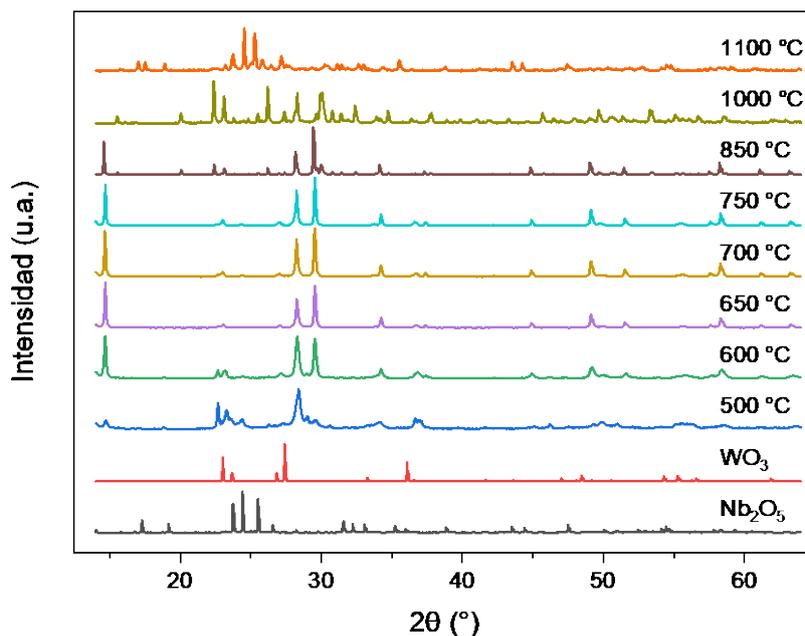


Figura 4-20. Difractogramas de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) del precursor KNbWO_6 obtenido a distintas temperaturas a partir de (a) K_2CO_3 y (b) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como fuentes de potasio. Como referencias, se incluyen los difractogramas calculados de Nb_2O_5 (JCPDS 1400200) y WO_3 (ICSD 32001). Independientemente de la fuente de K empleada, puede apreciarse que a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ya predomina una fase mayoritaria tipo pirocloro, aunque para el K_2CO_3 persisten ciertas impurezas con reflexión a $2\theta \approx 23^\circ$, que se acrecientan a mayores temperaturas. Estas no aparecen al partir de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La temperatura óptima de síntesis en (b) se puede establecer en $750 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se evidencia una mejor cristalinidad de la muestra, especialmente a altos ángulos.

correspondiente a una impureza a $2\theta \approx 23^\circ$, que probablemente se deba a la formación de otra fase cristalina por la volatilización parcial del precursor de potasio (Barnes, Woodward, Lee, Vogt & Hriljac, 2003). Como esta investigación está orientada a la obtención de estructuras cristalinas puras, la síntesis también se investigó partiendo de oxalato monohidratado de potasio como fuente alternativa al carbonato. Los resultados se exhiben en la **Figura 4-20(b)**. Aquí, el pirocloro defectuoso se obtiene como fase prácticamente pura desde los 600°C . Se selecciona, no obstante, la temperatura de 750°C como óptima para la síntesis, a la que se consigue obtener una fase tipo pirocloro defectuoso bien cristalizada y libre de impurezas. Es notable el hecho de que la temperatura óptima coincida con la de la serie $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$. Se podría inferir de aquí que la temperatura ideal de síntesis de las fases cristalinas KNbTeO_6 y KSbWO_6 también sería de 750°C , y que el oxalato de potasio monohidrato es la fuente óptima de K.

A continuación, se estudió la obtención y estabilidad térmica de los precursores de potasio KNbWO_6 , KNbTeO_6 y KSbWO_6 desde los 750°C . Como se pudo anticipar, al partir de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y a 750°C se obtienen fases tipo pirocloro defectuoso en todos los casos. Para KNbWO_6 y KSbWO_6 se pudo demostrar una estabilidad térmica destacada, resistiendo tratamientos de hasta 900°C sin alteraciones evidentes en su cristalinidad o estructura. No ocurre lo mismo para el KNbTeO_6 , que ya a los 780°C exhibe reflexiones correspondientes a impurezas, las cuales abundan al llevar la muestra a temperaturas iguales o superiores a los 810°C . La evolución de los tres materiales se resume en la **Figura 4-21**, paneles (a) KNbWO_6 , (b) KNbTeO_6 y (c) KSbWO_6 . Partiendo de estos resultados, se continuó con la búsqueda de otros materiales tipo pirocloro defectuoso de interés, con bismuto como metal pentavalente B^{V} : KBiTeO_6 , KBiWO_6 . Las pruebas de síntesis de am-

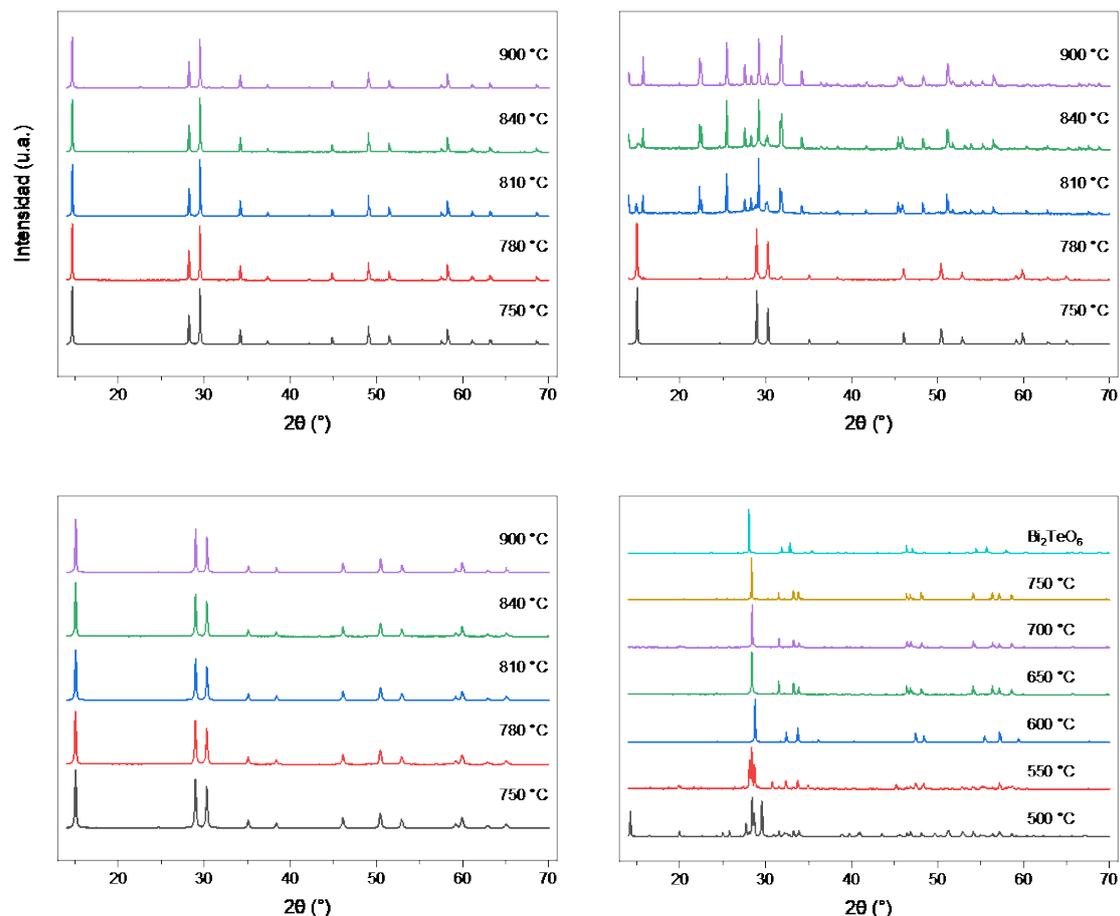


Figura 4-21. Difractogramas de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de los precursores (a) KNbWO_6 , (b) KNbTeO_6 , (c) KSbWO_6 y (d) $(\text{KBi})\text{TeO}_6$ obtenidos a distintas temperaturas a partir de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como fuente de potasio. KNbWO_6 y KSbWO_6 presentaron una estabilidad térmica notable, a diferencia del KNbTeO_6 , que comienza a descomponerse a temperaturas relativamente bajas ($780 \text{ }^\circ\text{C}$). El $(\text{KBi})\text{TeO}_6$, por su parte, debió estudiarse a temperaturas menores a los $750 \text{ }^\circ\text{C}$, por debajo de su punto de fusión. La fase cristalina adoptada por el precursor de bismuto correspondería a la de una variante del telurato Bi_2TeO_6 (ICSD 6239). Como referencia, se incorpora en el panel (d) el difractograma calculado de dicho compuesto.

Los precursores resultaron infructuosas, como se ejemplifica en los difractogramas correspondientes a $(\text{KBi})\text{TeO}_6$ a distintas temperaturas, presentados en la **Figura 4-21(d)**. Al alcanzar los $750 \text{ }^\circ\text{C}$, estos compuestos fundieron dentro de las cápsulas de alúmina, y no fue posible recuperar muestra para ser analizada. Para ambos materiales de bismuto, la fase obtenida se identificó como una variante de la ortorrómbica Bi_2TeO_6 —un telurato llamado montanita (ICSD 6239), cuyo patrón de difracción se incluye como referencia en

el mismo panel—, que no consiste en la fase estudiada, se desconoce si posee conductividad iónica y no es de interés para este Trabajo de Tesis. Dada la estructura, los materiales de bismuto se nombran como (KBi)TeO₆ y (KBi)WO₆, para diferenciarlos de los pirocloros defectuosos.

Como los materiales KNbWO₆, KNbTeO₆ y KSbWO₆ consiguieron cristalizar en una fase pura tipo pirocloro defectuoso, resultaron prometedores para un nuevo estudio sobre la incorporación de mayores cantidades del elemento pentavalente B^I (Sb, Nb), es decir, $K_{1+p}B^I_{1+p}B^{II}_{1-p}O_6$, con $p > 0$, a fin de aumentar su proporción del ion A . Luego, por intercambio ácido, el K^+ resultaría en grupos hidronio, disponibles para reacciones catalíticas ácidas. Los difractogramas correspondientes a los materiales $K_{1+p}Nb_{1+p}W_{1-p}O_6$, $K_{1+p}Nb_{1+p}Te_{1-p}O_6$ y $K_{1+p}Sb_{1+p}W_{1-p}O_6$, con $p = 0.2$ y 0.4 , se resumen en la **Figura 4-22**.

Como se puede apreciar en los difractogramas de estos últimos materiales sintetizados a distintas temperaturas, ninguno de los compuestos con $p = 0.2$ y 0.4 adopta una estructura cristalina pura asignable a la fase de pirocloro defectuoso. Las que más se le aproximan son los compuestos $K_{1.2}Nb_{1.2}Te_{0.8}O_6$ y $K_{1.2}Sb_{1.2}W_{0.8}O_6$, donde es probable que adquieran cantidades de K y B^I menores a $p = 0.2$, y la diferencia estequiométrica resulte en un exceso que derive en la formación de sólidos cristalinos con otro tipo de estructura. El aumento en la cantidad de impurezas, luego de los tratamientos térmicos realizados a mayores temperaturas, sugiere la descomposición o transiciones de fase en estos materiales, y la T a la que ocurren es una medida de la estabilidad térmica de cada compuesto. Esta es particularmente baja en los materiales de contienen telurio, probablemente debido a la elevada presión parcial que presentan sus óxidos a temperaturas relativamente bajas, con respecto a los materiales de $B^{II} = W$.

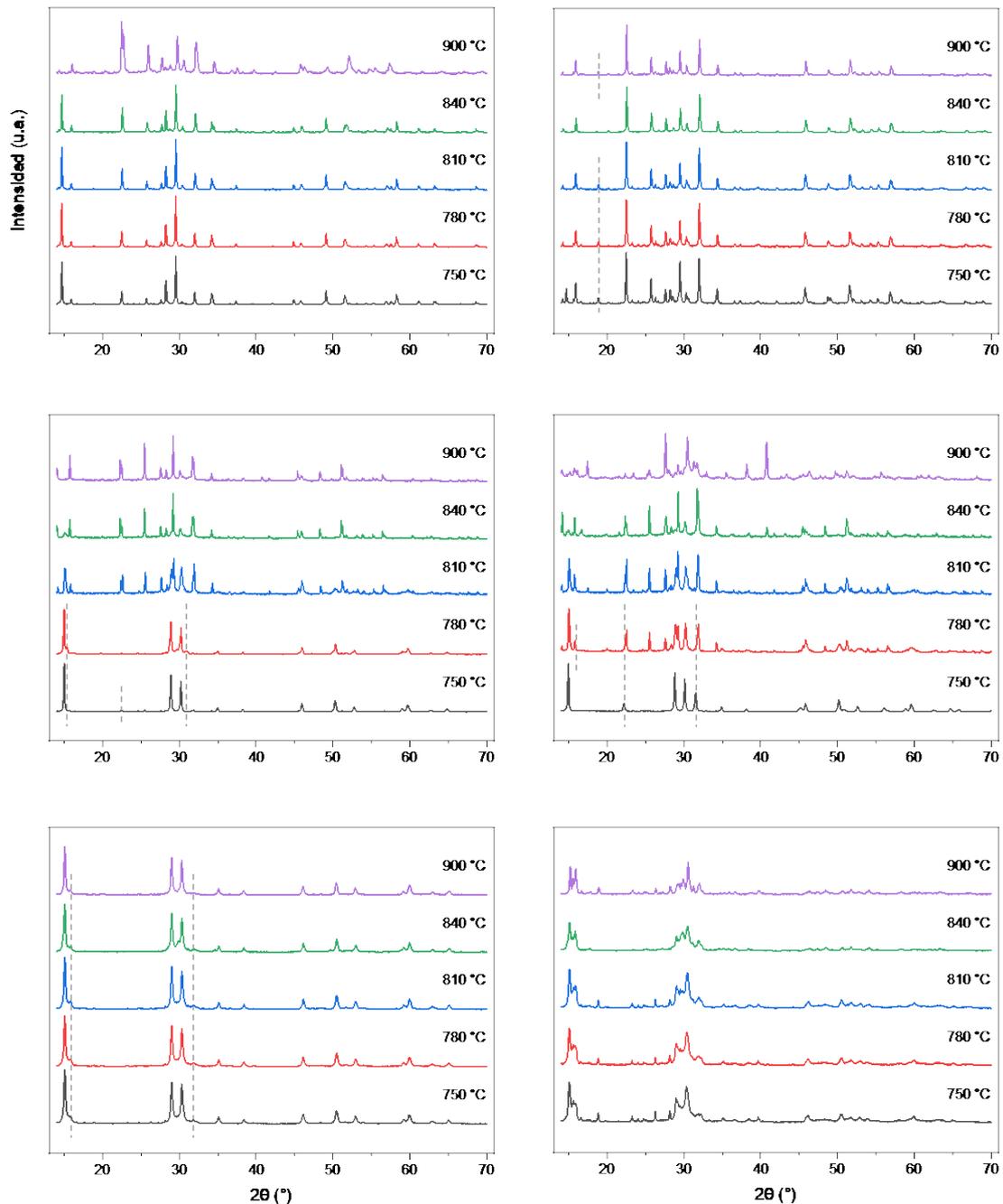


Figura 4-22. Difractogramas de XRD (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de las series $K_{1+p}Nb_{1+p}W_{1-p}O_6$ (KNW- p), $K_{1+p}Nb_{1+p}Te_{1-p}O_6$ (KNT- p) y $K_{1+p}Sb_{1+p}W_{1-p}O_6$ (KSW- p), con $p = 0.2$ y 0.4 . Las líneas de trazo indican picos de baja intensidad que no corresponden a la fase tipo pirocloro defectuoso. (a) KNW-0.2 presenta una fase tipo pirocloro defectuoso mayoritaria, aunque impura, con reflexiones a 16 y 22.5° de intensidad creciente a mayor temperatura de tratamiento. (b) KNW-0.4 sugiere una presencia mínima de fase de pirocloro, especialmente a baja T . (c) KNT-0.2 exhibe ligeras impurezas a 750°C . A mayor temperatura, la fase tipo pirocloro se hace minoritaria. (d) KNT-0.4 evoluciona de manera similar a KNT-0.2, solo que con más impurezas. (e) KSW-0.2 adopta una fase de óxido tipo pirocloro defectuoso a lo largo de los tratamientos térmicos, pero presenta impurezas en todos los difractogramas. (f) En KSW-0.4 no se distingue la fase deseada, aunque es probable que coexista con otras fases mayoritarias.

Se concluye aquí que, de entre todos los precursores estudiados en esta sección, solo los materiales KNbTeO_6 , KSbWO_6 y KNbWO_6 consiguen adoptar una estructura tipo pirocloro defectuoso pura. Los difractogramas correspondientes a los teluratos $(\text{KBi})\text{TeO}_6$ y $(\text{KBi})\text{WO}_6$ (KBT-0.0 y KBW-0.0 , respectivamente) y a los pirocloros defectuosos KSbWO_6 (KSW-0.0), KNbTeO_6 (KNT-0.0) y KNbWO_6 (KNW-0.0), obtenidos por síntesis cerámica a $750\text{ }^\circ\text{C}$ en su forma más pura, se resumen en la **Figura 4-23**.

Como se mencionó al introducir esta sección, los wolframatos y teluratos de niobio y antimonio ya habían sido presentados con anterioridad en literatura (referencias en la página 4-58). Dentro de los estudios estructurales preliminares realizados sobre estos materiales, se analizaron los patrones de XRD y se realizaron refinamientos Rietveld para determinar las posiciones de los elementos, el volumen de celda unidad, los parámetros

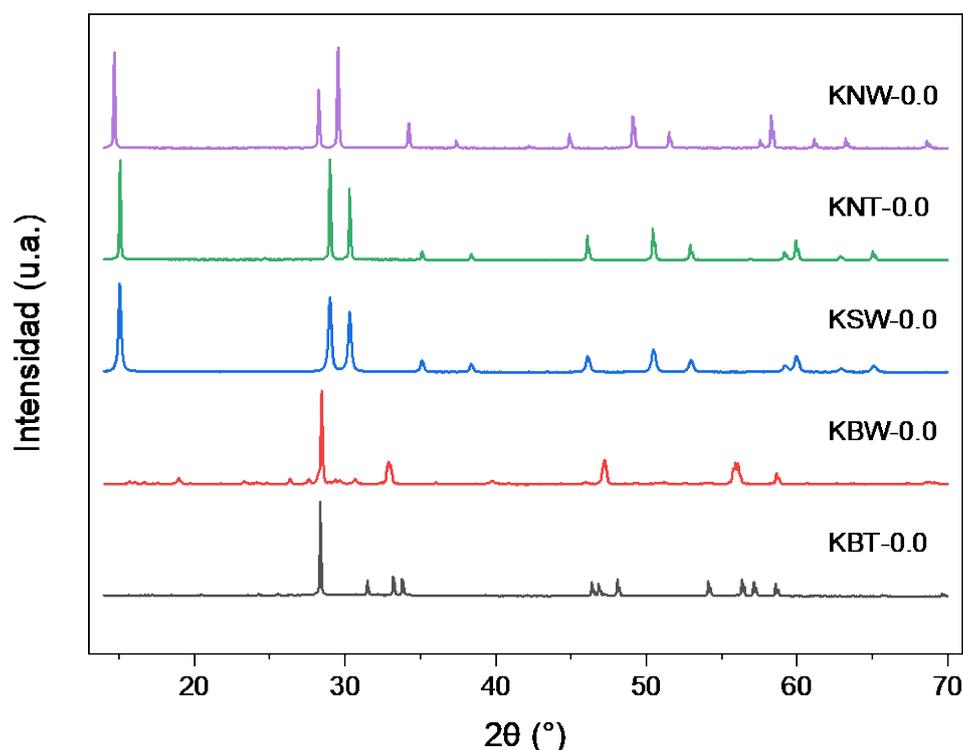


Figura 4-23. Difractogramas de XRD de los teluratos $(\text{KBi})\text{TeO}_6$ y $(\text{KBi})\text{WO}_6$ (KBT-0.0 y KBW-0.0 , respectivamente) y de los pirocloros defectuosos KSbWO_6 (KSW-0.0), KNbTeO_6 (KNT-0.0) y KNbWO_6 (KNW-0.0) obtenidos por síntesis cerámica a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

térmicos isotrópicos de algunas especies y, en algunos casos, los ángulos y distancias principales. A partir de este punto, y en vista de la escasez de bibliografía actualizada relacionada con los óxidos tipo pirocloro defectuoso KNbWO_6 , KNbTeO_6 y KSbWO_6 , se decidió llevar a cabo un estudio más exhaustivo de los tres compuestos por medio de refinamientos estructurales a partir de datos de difracción de neutrones.

4.2.6.2.1.2. Difracción de neutrones en polvo

Gracias a la difracción de neutrones de estas estructuras, sería posible acceder a posiciones atómicas más precisas y a los factores de Debye-Waller anisotrópicos para los iones de oxígeno y potasio. Los difractogramas de NPD se resumen en la **Figura 4-24**.

Nuevamente, a diferencia de la difracción de rayos X, la difracción de neutrones carece de factor de forma, lo que evita que disminuya la intensidad de las reflexiones para valores

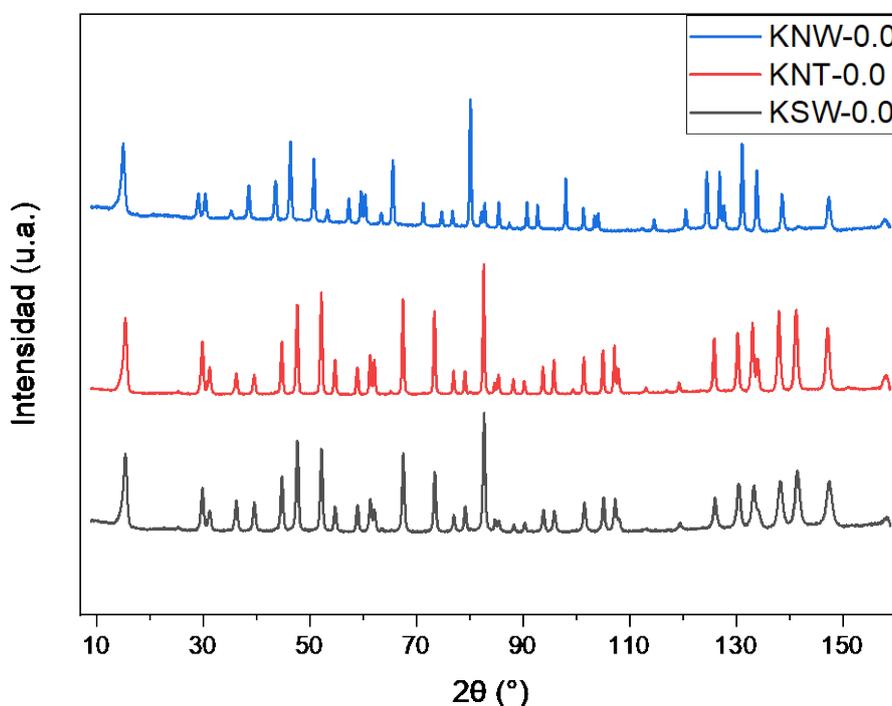


Figura 4-24. Difractogramas de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$), correspondientes a los materiales KNbWO_6 , KNbTeO_6 y KSbWO_6 , (KNW-0.0, KNT-0.0 y KSW-0.0, respectivamente).

crecientes de 2θ . A partir de una inspección visual de los patrones recogidos en la **Figura 4-24**, se pueden realizar dos observaciones importantes. La primera, que también puede advertirse en la **Figura 4-23**, es que los picos de Bragg del compuesto KNbWO_6 se encuentran desplazados a ángulos 2θ menores con respecto a los materiales KSbWO_6 y KNbTeO_6 . Esto indica un tamaño de celda unidad sensiblemente mayor para el pirocloro defectuoso de niobio y wolframio, algo muy llamativo si se consideran los radios iónicos de Nb^{5+} y W^{6+} hexacoordinados, de 0.64 y 0.60 Å, respectivamente, muy similares a los del Sb^{5+} (0.60 Å) y del Te^{6+} (0.56 Å) en la misma coordinación —valores extraídos de la Tabla de radios iónicos de Shannon (Shannon, 1976)—. Se esperaría que el pirocloro defectuoso KNbWO_6 poseyera un tamaño de celda unidad semejante al de los otros dos compuestos. La segunda observación que se debe realizar es que la línea de base del difractograma de NPD del KNbWO_6 se encuentra elevada a bajos ángulos con respecto a la de las otras dos muestras. Esto es frecuente en materiales que contienen hidrógeno en su composición, como se pudo ver para el caso de los materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, en la **Figura 4-10**. Este hecho ayudó a deducir que se trata de un compuesto higroscópico, que absorbe y retiene cierta cantidad de agua en su estructura. Esto es coherente con lo descrito por Murphy y otros (Murphy, Cava, Rhyne, Roth, Santoro, Zahurak & Dye, 1986). Según dónde se encuentren las moléculas de agua, sea en la superficie de las partículas (granos) del sólido —en forma de moléculas fisisorbidas—, o dentro de su red cristalina en cavidades de A —en forma de agua de cristalización—, debe o no ser considerada durante los refinamientos Rietveld. En este último caso, la disposición periódica de las moléculas ubicadas en determinadas coordenadas cristalográficas generaría picos de difracción de neutrones, sensible a las especies H y O, en lugar de una «loma» semejante a la ocurrida al estudiar por difracción materiales no periódicos o amorfos.

4.2.6.2.1.3. Refinamiento Rietveld

Se realizó un refinamiento Rietveld preliminar partiendo del modelo estructural del pirocloro defectuoso KSbTeO_6 , con OC n.º 2 y grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227), en el que los metales B^I (Nb^{5+} o Sb^{5+}) y B^{II} (W^{6+} o Te^{6+}) se distribuyen estadísticamente en los sitios de Wyckoff $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$), y los átomos de oxígeno O1 en las posiciones $48f$ ($x, 1/8, 1/8$). Se consideró que los átomos de K se ubicaban en sitios $32e$ (x, x, x), y que podían moverse libremente a lo largo de la diagonal principal de la celda unidad. Aunque KNbTeO_6 y KSbWO_6 se ajustaron adecuadamente con este modelo, se obtuvieron discrepancias significativas entre las intensidades observadas y calculadas para el precursor KNbWO_6 , lo que implica que el modelo inicial no consideró correctamente cierta información, de acuerdo con la densidad de *scattering* remanente. El factor de discrepancia R_{Bragg} para este modelo inicial fue superior al 10 %, mientras que KSbWO_6 y KNbTeO_6 presentaron porcentajes de 2.09 y 2.48 %, respectivamente. A continuación, se realizó una síntesis de Fourier de diferencia —llevada a cabo sobre la diferencia entre los factores de estructura observados y calculados—, para obtener información sobre los átomos que faltan en el modelo que, como anticipamos, bien podría tratarse de moléculas de agua. El mapa de diferencia de Fourier permitió localizar los átomos O2 faltantes en los sitios $32e$ (x, x, x), y los átomos H en las posiciones $96g$ (x, x, z), con factores de desplazamiento atómico isotrópico equivalente (B_{eq}) grandes, de 2.8 \AA^2 y aproximadamente $15(2) \text{ \AA}^2$, respectivamente. La **Figura 4-25** ilustra los picos de Fourier correspondientes a la densidad nuclear de oxígeno de las moléculas de agua ausentes en el modelo preliminar. La introducción de los átomos O2 y H en el refinamiento estructural permitió una reducción completa de

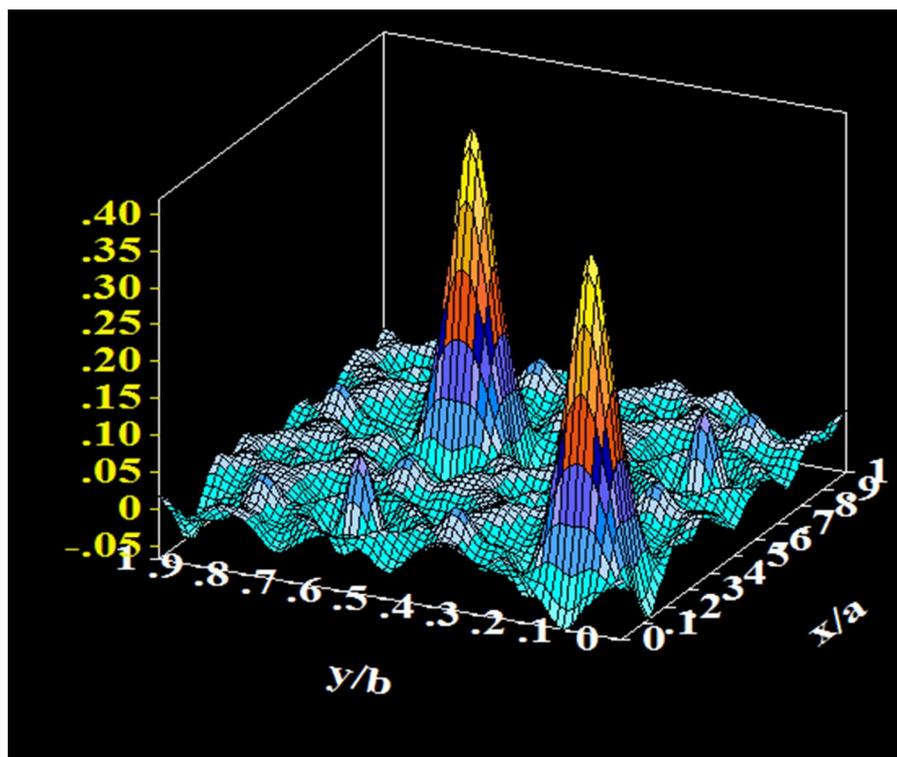


Figura 4-25. Mapa de Fourier de diferencia de densidad nuclear en $z = 0.08$, con picos congruentes a una densidad nuclear positiva en posiciones $32e(x,x,x)$, correspondientes a los átomos O2 de las moléculas de agua faltantes en el modelo preliminar de la muestra KNbWO_6 .

las *oscilaciones (features)* del mapa de diferencia de Fourier y una disminución del factor R_{Bragg} a 1.96 %. Otras síntesis de Fourier similares realizadas sobre los otros dos materiales no generaron oscilaciones significativas. Se logró una buena concordancia entre los patrones observados y calculados en todos los casos. Las gráficas de cada refinamiento Rietveld de datos de neutrones, incluidos los perfiles observados, calculados y de diferencia para cada muestra, así como las posiciones de Bragg permitidas, se muestran en la **Figura 4-26**, presentada a continuación. Luego, en la **Tabla 4-8** se reúne toda la información cristalográfica de los refinamientos de NPD, incluidos los factores de discrepancia. Además, las distancias y los ángulos principales entre (B^I, B^{II}) y O1 para la red covalente principal, y los elementos de la subred K, H y O2 se resumen en la página siguiente, en la **Tabla 4-9**.

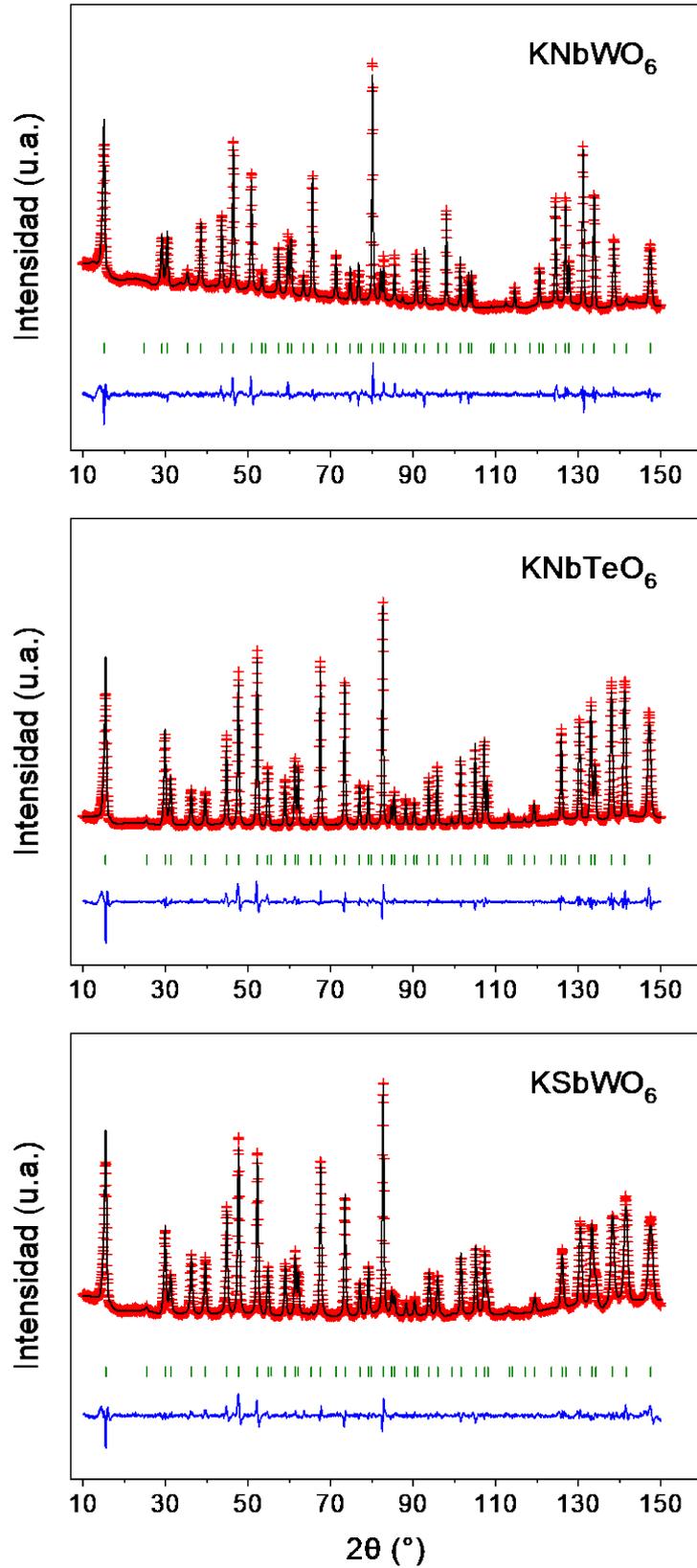


Figura 4-26. Refinamiento Rietveld a partir de datos de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$) de los materiales (a) KNbWO_6 , (b) KSbWO_6 y (c) KNbTeO_6 , sintetizados a $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4-8. Parámetros de celda unidad (**a**), volúmenes de celda (**V**), coordenadas atómicas fraccionales (**x,z**), factores de Debye-Waller anisotrópicos (**β_{ij}**) e isotrópicos equivalentes (**B_{eq}**) y factores de ocupación (**f_{ocu}**) de KNbWO₆, KNbTeO₆ y KSbWO₆, definidos en el grupo espacial *Fd $\bar{3}m$* (n.º 227), Z = 8, obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$, origen n.º 2) recogidos a 298 K. También se incluyen los factores de fiabilidad del refinamiento.

<i>Pirocloro defectuoso</i>	KNbWO ₆	KNbTeO ₆	KSbWO ₆
<i>a</i> (Å)	10.5068(1)	10.2466(1)	10.2377(1)
<i>V</i> (Å ³)	1159.87(2)	1075.83(1)	1073.04(2)
<i>K 32e (x,x,x)</i>			
x	0.0083(7)	0.1043(6)	0.1008(5)
$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}^*$	-	63(8)	74(7)
$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}^*$	-	-12(4)	-2(4)
B_{eq} (Å ²)	0.8(1)	2.6(3)	3.1(3)
f_{ocu}	0.2500	0.2500	0.2500
<i>(B^I,B^{II}) 16d (1/2, 1/2, 1/2)</i>			
	Nb⁵⁺/W⁶⁺	Nb⁵⁺/Te⁶⁺	Sb⁵⁺/W⁶⁺
$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}^*$	38(1)	18.0(7)	32.6(9)
$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}^*$	-6(1)	-1.6(6)	-2.0(9)
B_{eq} (Å ²)	1.66(4)	0.76(3)	1.37(4)
f_{ocu} (Sb,Te)	0.5000/0.5000	0.5000/0.5000	0.5000/0.5000
<i>O1 48F (x, 1/8, 1/8)</i>			
x	0.4406(1)	0.4329(1)	0.43355(9)
β_{11}^*	23(1)	25(1)	38(1)
$\beta_{22} = \beta_{33}^*$	25.6(9)	29.3(8)	33.9(9)
$\beta_{23}^{*,**}$	-3(1)	-14.8(8)	-16.7(9)
B_{eq} (Å ²)	1.10(1)	1.16(4)	1.48(5)
f_{ocu}	1.0000	1.0000	1.0000
<i>H 96g (x,x,z)</i>			
x	0.3386(9)	-	-
z	0.028(5)	-	-
$\beta_{11} = \beta_{22}^*$	7(1) × 10	-	-
β_{33}^*	9(1) × 10²	-	-
β_{12}^*	-19(9)	-	-
$\beta_{13} = \beta_{23}^*$	3(2) × 10	-	-
B_{eq} (Å ²)	15(2)	-	-
f_{ocu}	0.195(4)	-	-
<i>O2 32e (x,x,x)</i>			
x	0.0830(6)	-	-
B_{eq} (Å ²)	2.8	-	-

f_{ocu}	0.29(1)	-	-
Factores de fiabilidad			
R_p (%)	2.07	4.47	2.93
R_{wp} (%)	2.95	6.24	3.95
R_{exp} (%)	1.48	2.07	2.16
χ^2	3.98	9.08	3.35
R_{Bragg} (%)	1.96	2.48	2.09

*Parámetros anisotrópicos β_{ij} ($\times 10^4$). ** $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$. *s.d.*: sin datos

Tabla 4-9. Distancias interatómicas y ángulos seleccionados para KNbWO₆, KNbTeO₆ y KSbWO₆, definidos en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227), $Z = 8$, obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de NPD ($\lambda = 1.5947 \text{ \AA}$, origen n.º 2) recogidos a 298 K.

<i>Pirocloro defectuoso</i>	KNbWO ₆	KNbTeO ₆	KSbWO ₆
Enlace (multiplicidad)		Distancia (Å)	
$K-O1$ ($\times 3$)	2.716(7)	2.959(6)	2.932(5)
($\times 3$)	2.756(7)	3.379(6)	3.377(5)
$K-O2$ ($\times 2$)	2.484(10)	-	-
($\times 2$)	2.778(10)	-	-
$O2-H$ ($\times 2$)	1.17(1)	-	-
$(B^I, B^{II})-O1$ ($\times 6$)	1.9593(4)	1.9375(4)	1.9334(4)
$(B^I, B^{II})-(B^I, B^{II})$ ($\times 6$)	3.71471(3)	3.62272(3)	3.61961(9)
Grupo atómico		Ángulo (°)	
$(B^I, B^{II})-O1-(B^I, B^{II})$	142.865(15)	138.418(15)	138.798(15)
$O1-(B^I, B^{II})-O1$	88.71(5)	88.15(6)	88.41(6)
	91.29(3)	91.85(3)	91.59(3)
	122.34(17)		
$O1-O2-O1$	105.70(18)	-	-
	53.07(17)		
$H-O2-H$	96(5)	-	-
$O1-H-O2$	167(3)	-	-
$(B^I, B^{II})-O1-H$	107.7(16)	-	-

Como se puede observar en la **Tabla 4-8**, gracias al refinamiento de los factores de ocupación del agua de cristalización en el pirocloro defectuoso KNbWO₆ en posiciones *A*, fue posible arribar a una fórmula química más compleja, dada por KNbWO₆·1.17(6) H₂O, similar a la de KNbWO₆·0.69 D₂O previamente informada por Murphy y otros (Murphy,

Cava, Rhyne, Roth, Santoro, Zahurak & Dye, 1986). De esta manera, la presencia de moléculas de agua en KNbWO_6 es coherente con su parámetro anormalmente grande de celda unidad ($a = 10.5068(1) \text{ \AA}$). La expansión excepcional de la red de pirocloro está especialmente impulsada por la presencia de oxígeno O2, que ocupa parcialmente un sitio normalmente ocupado por átomos A en pirocloros defectuosos, desplazando al K a una posición cercana (0,0,0) y conformando la subred $(A_2O')^+$ (con $O' = O2$), entrelazada con la red covalente $(B_2O_6)^-$. De esta tabla también se desprende que la posición de los iones K dentro de la celda unidad de pirocloro defectuoso es bastante diferente para el KNbWO_6 con respecto a los otros dos materiales. Si bien encontramos a K ubicado en el sitio $32e$, este se emplaza en una coordenada $x = 0.0083(7)$ significativamente más cerca de $16c$ (0,0,0) —aunque, evidentemente, sin ocupar este sitio especial—. Para KNbTeO_6 y KSbWO_6 , $x = 0.1043(6)$ y $0.1008(5)$, respectivamente. La **Figura 4-27** ofrece dos vistas de la estructura cristalina de KNbWO_6 , donde los átomos (Nb,W), O1 y H se muestran con sus elipsoides de desplazamiento, y K y O2 como átomos isotrópicos, todos con una probabilidad del 75 %. En este material, los elipsoides de O1 y (Nb,W) son muy regulares, cercanos a esferas. La subred de K_2O_2 se ha resaltado como tetraedros púrpura (**Figura 4-27(b)**), donde las distancias entre K y O2 varían entre 2.48-2.78 Å (**Tabla 4-9**). Se podría esperar que los átomos de K sean menos móviles o lábiles, en comparación con los otros pirocloros defectuosos $A(B^I, B^{II})_2O_{16}$, donde no hay O' presente, con un posible impedimento estérico débil para la difusión de K^+ . El factor de Debye-Waller isotrópico equivalente (B_{eq}) tan elevado para el H ($15(2) \text{ \AA}^2$) puede corresponder a moléculas de agua altamente móviles, donde los átomos de H oscilan dinámicamente entre las posiciones 96g adyacentes. Por su parte, el parámetro de desplazamiento atómico isotrópico equivalente del átomo O2 (2.8 \AA^2) no se pudo refinar debido a una fuerte divergencia; por

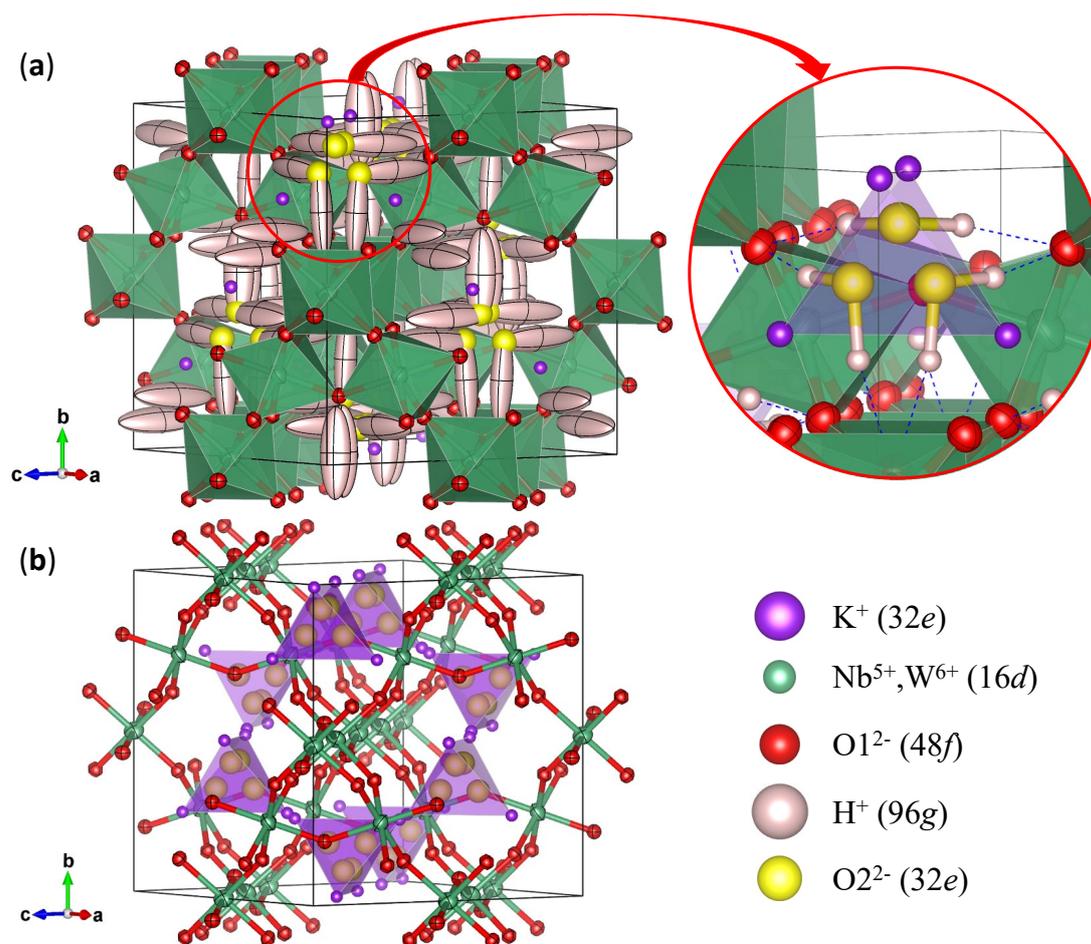


Figura 4-27. Dos vistas de la estructura del pirocloro KNbWO_6 aproximadamente en la dirección $[101]$. **(a)** La red covalente $(\text{Nb}^{5+}, \text{W}^{6+})_2\text{O}_{16}^{-}$ de octaedros con vértices compartidos se presenta como una red de jaulas verdes, formando cavidades más grandes en las que K, H y O2 se distribuyen en los sitios Wyckoff $32e$, $96g$ y $32e$, respectivamente. **(b)** Subunidades de $(\text{A}_2\text{O})'^+$ de átomos de K y O2, resaltados como tetraedros púrpura. Por simplicidad, los H no se muestran aquí. Solo $\frac{1}{4}$ de los vértices están realmente ocupados por átomos de K.

lo tanto, se modificó lentamente de forma manual hasta que se minimizaron los factores de confiabilidad. La distancia H–O2 de $1.17(1) \text{ \AA}$ es ligeramente mayor que la observada habitualmente en las moléculas de H_2O libres ($\sim 1 \text{ \AA}$), ya que existen fuertes interacciones con la red covalente del pirocloro, que debilitan el enlace O–H, similar a lo que se pudo observar para los materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$.

La **Figura 4-28** muestra una representación de los pirocloros defectuosos **(a)** KNbTeO_6 y **(b)** KSbWO_6 . Ambos paneles muestran los elipsoides de desplazamiento aniso-

trópico con un 99 % de probabilidad para todos los átomos. Los canales son claramente visibles a lo largo de la dirección $[110]$; se espera que los átomos de K^+ difundan a través de estos, y permitan el intercambio iónico, como se observa en el caso de $KSbTeO_6$. En las tres muestras $KNbWO_6$, $KNbTeO_6$ y $KSbWO_6$, las imágenes muestran tetraedros de K, en los cuales los iones K^+ se distribuyen al azar en las posiciones $32e$, con un factor

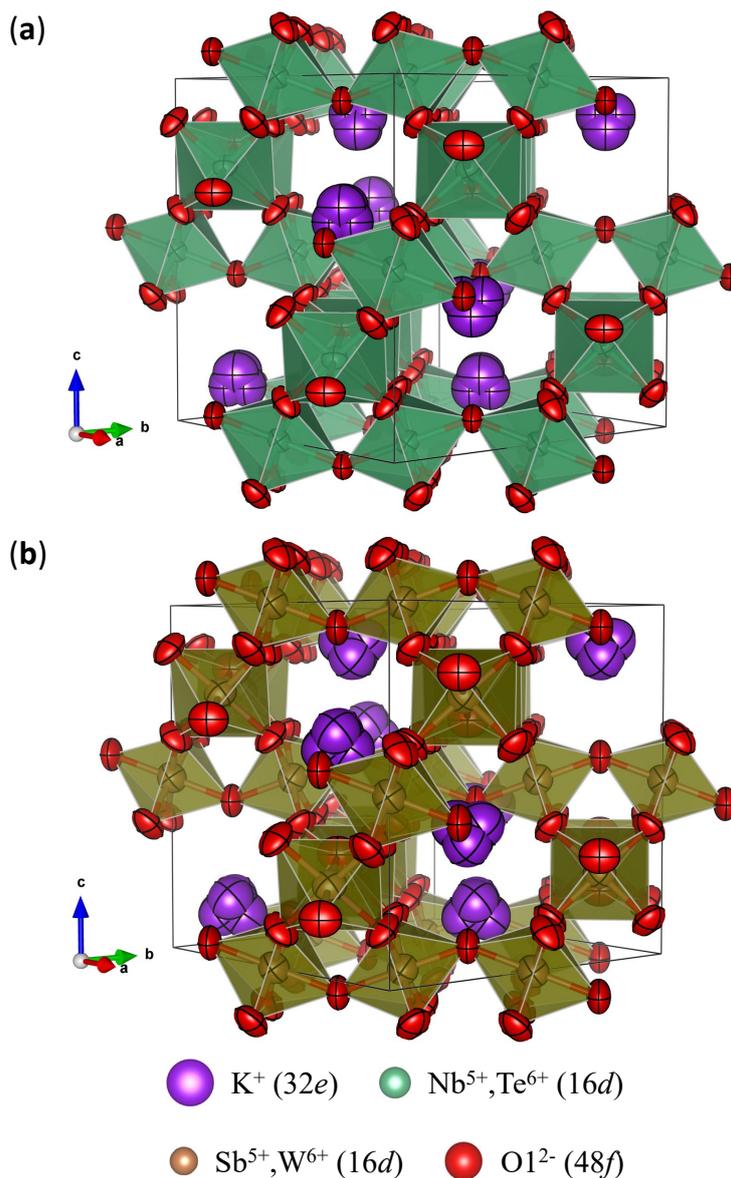


Figura 4-28. Vistas de la estructura de los óxidos tipo pirocloro defectuoso (a) $KNbTeO_6$ y (b) $KSbWO_6$ en la dirección $[110]$. Aquí, los octaedros verdes en (a) y marrones en (b) representan las redes covalentes $(B^I, B^{II})_2O_16^-$. Los elementos (B^I, B^{II}) , O1 y K se distribuyen en los sitios Wyckoff $16d$, $48f$ y $32e$, respectivamente.

de ocupación de $\frac{1}{4}$ —*i. e.*, estadísticamente, solo una esquina de tetraedro está ocupada por un átomo de K, mientras que las otras tres están vacías—. En el KNbWO₆, la ocupación de los sitios 32*e*, tanto para los iones K⁺ como para las moléculas de agua, en cavidades adyacentes, es estadística.

En el KNbTeO₆, las cavidades tetraédricas en las que se alojan los átomos de K son ligeramente más grandes que en el KSbWO₆, de acuerdo con los valores de *x* mayores para K⁺. Para el KNbWO₆, se observan distancias K–O1 más cortas, ya que las moléculas de H₂O se acomodan dentro de los mismos huecos tetraédricos. Con respecto a las distancias (B^I,B^{II})–O1, son notablemente mayores en el KNbWO₆ (1.9593(4) Å) que en el KNbTeO₆ (1.9375(4) Å) y el KSbWO₆ (1.9334(4) Å); esto sin duda está relacionado con la presencia de un elemento de bloque *p* en los dos últimos compuestos, que proporciona enlaces más covalentes, más fuertes y más cortos con los átomos de oxígeno de red. En cualquier caso, estos valores son ligeramente menores (0.05 Å, en promedio) a los esperados de 2.00 Å, 1.98 Å y 1.98 Å, respectivamente, a partir de la suma de radios iónicos medios de Shannon (Shannon, 1976). También se puede destacar, para los tres compuestos, que los octaedros de (B^I,B^{II})O₆ están ligeramente distorsionados de forma axial, aunque cada uno exhibe seis distancias (B^I,B^{II})–O1 iguales. Una diferencia notoria que presentan estos materiales es el ángulo (B^I,B^{II})–O1–(B^I,B^{II}), más amplio entre octaedros adyacentes en el pirocloro defectuoso KNbWO₆ que en KNbTeO₆ y KSbWO₆ (142.865(15)° vs. 138.418(15)° y 138.798(15)°, respectivamente), que se traduce en una red covalente más abierta y, por lo tanto, más grande, constituida por octaedros (B^I,B^{II})O₆ de esquinas compartidas. Como se mencionó en la sección 4.2.1, este entramado forma una red tridimensional de túneles en el que se ubican y se espera que se desplacen libremente los cationes K⁺. Esta característica garantiza la alta conductividad

iónica en este tipo de materiales, y se puede aprovechar mediante el intercambio iónico del K por grupos hidronio, para dar lugar a la obtención de catalizadores ácidos.

Al igual que en las estructuras $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, estrechamente relacionadas, los iones K^+ ocupan sitios de Wyckoff $32e$ (x,x,x), con parámetros x entre 0.1038(7) y 0.0990(6), según el valor que adopta p . En estos otros materiales encontramos que las coordenadas de K para los tres pirocloros ($x(K) = 0.0083(7)$, 0.1043(6) y 0.1008(5) para $KNbWO_6$, $KNbTeO_6$ y $KSbWO_6$, respectivamente) están considerablemente lejos del sitio especial de Wyckoff $8a$ ($1/8, 1/8, 1/8$), verificando sin ambigüedades que los átomos de K se localizan en sitios $32e$. Tomando el ejemplo de $KNbTeO_6$, estos están coordinados a solo seis átomos de oxígeno, formando un octaedro deformado. La **Figura 4-29** muestra el pseudooc-taedro KO_6 para el precursor $KNbTeO_6$, donde las distancias K–O1 forman enlaces cortos (2.959(6) Å) y largos (3.379(6) Å), etiquetados con *S* y *L*, respectivamente. Solo se re-

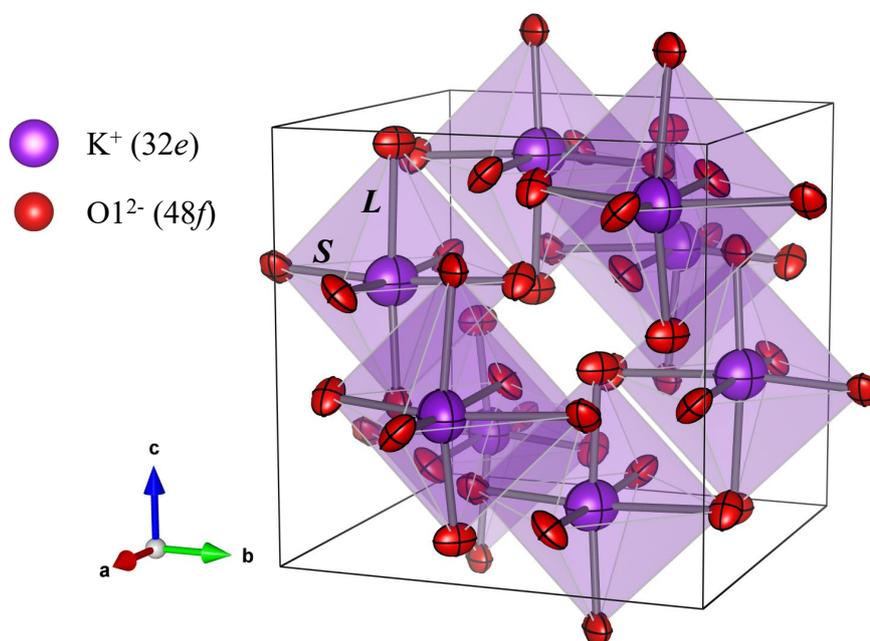


Figura 4-29. Representación de las cavidades pseudo-octaédricas conformadas por oxígenos O1, donde se emplazan los átomos K (solo se representa 1 de cada 4 iones K^+ , es decir, los estadísticamente ocupados). Las etiquetas *S* y *L* en la figura indican las distancias K–O1 cortas y largas, respectivamente. Los octaedros $(Nb,Te)O_6$ no se muestran, para una mayor claridad.

presenta uno de cada cuatro K^+ del tetraedro. Por simplicidad, los átomos de Nb, Te y O no enlazados están ocultos.

4.2.6.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva

Durante el análisis de estos materiales, fue posible estudiar la muestra $KNbWO_6$ por SEM-EDX. Las imágenes tomadas, y el análisis composicional se muestran en la **Figura 4-30**. El análisis por EDX determinó concentraciones de K, Nb y W correspondientes con una fórmula unidad de $K_{0.96}Nb_{1.10}W_{0.96}O_6$, razonablemente próxima a la estequiométrica $KNbWO_6$. Estas discrepancias pueden deberse al empleo de constantes de sensibilidad integradas de fábrica en el instrumento, sin calibraciones posteriores, y a que se trata de un análisis muy localizado de la muestra.

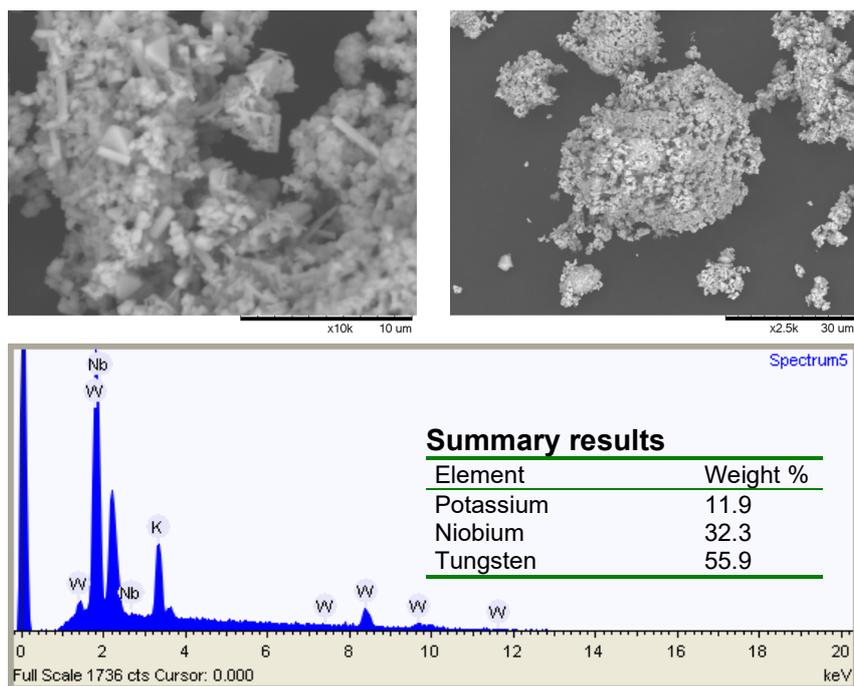


Figura 4-30. (a) Micrografías SEM del precursor potásico tipo pirocloro defectuoso $KNbWO_6$. Su textura está definida por una superficie irregular, con presencia de crecimientos cristalinos en forma de barras, y de pequeños octaedros alargados, de 1-2 μm de lado —siendo esta última la forma cristalina que típicamente adoptan los sólidos tipo pirocloro—. Se pueden identificar partículas pequeñas y agregados mayores. (b) Análisis de composición EDX. Las proporciones corresponden a una fórmula unidad $K_{0.96}Nb_{1.10}W_{0.96}O_6$, razonablemente próxima a la estequiométrica $KNbWO_6$.

Como en el caso de los materiales de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, el KNbWO_6 demostró poseer cierta cantidad de agua de cristalización en su estructura, la cual pudo ser reconocida, localizada y cuantificada al refinar por el método de Rietveld los factores ocupacionales de H y O₂. Para confirmar la cantidad de agua presente en el material, se recurrió a un análisis termogravimétrico.

4.2.6.2.1.5. *Análisis termogravimétrico*

Como se comentó anteriormente, la presencia de oxígeno O₂ adicional, además de los altos valores de fondo a bajos ángulos para el patrón de difracción de neutrones de KNbWO_6 , es coherente con la existencia de agua en su estructura. Por este motivo, se realizó un análisis termogravimétrico para este material, como se muestra en la **Figura 4-31**, donde se incluyen las curvas correspondientes a la muestra KST-0.0, a modo comparativo. Para el KNW-0.0, se observó una pérdida de peso de 4.9(4) %, correspondiente a 1.18(9) moléculas de agua por fórmula unidad de pirocloro. El refinamiento estructural que incluye los átomos de O₂ y H condujo a una fórmula cristalográfica $\text{KNbWO}_6 \cdot 1.17(6) \text{H}_2\text{O}$. Un efecto interesante que se notó luego del estudio termogravimétrico del KNbWO_6 , realizado con una rampa de 10 °C/min hasta una temperatura de 700 °C, es que cuando la muestra se enfrió a *RT*, el peso determinado por el instrumento indicó una recuperación de masa en una cantidad similar a la perdida por el agua de hidratación, lo que sugiere que el KNW-0.0 es extremadamente higroscópico y, al cabo de unos minutos, recupera esa misma proporción de agua de la humedad atmosférica. Nuevamente, estas observaciones sobre las reacciones de inserción de agua en este material son similares a las reportadas por Murphy y otros (Murphy, Cava, Rhyne, Roth, Santoro, Zahurak & Dye, 1986). Este efecto sería provocado por la menor electronegatividad de

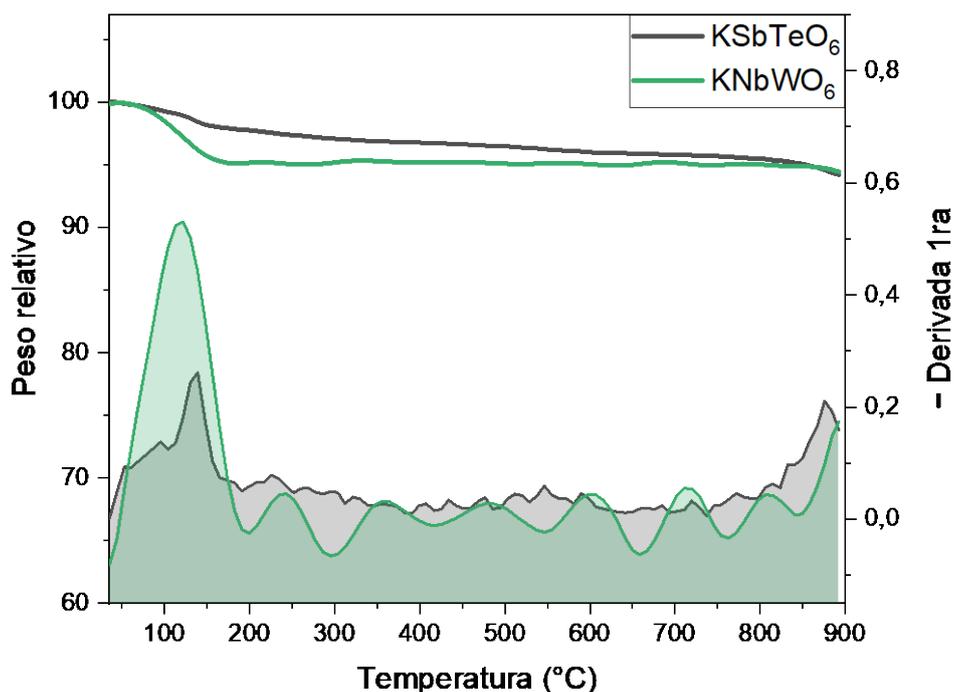


Figura 4-31. Análisis termogravimétrico para los precursores tipo pirocloro defectuoso KSbTeO_6 y KNbWO_6 . El eje vertical de la izquierda corresponde a la pérdida de peso relativo, partiendo de 100 %. El eje de la derecha corresponde a la primera derivada del anterior, cambiada de signo. La pérdida de peso del material KSbTeO_6 a altas temperaturas se atribuye a la elevada presión parcial de los óxidos de telurio.

los elementos del bloque d (W, Nb) con respecto a los del bloque p (Sb, Te), derivando a una menor covalencia de red $(B^I, B^{II})_2\text{O}_6$ que generaría una incorporación de agua intersticial en la red cristalina. Este wolframato exhibe mayor contenido de agua, y un parámetro de celda unidad correspondientemente mayor al publicado $-10.5068(1)$ vs. $10.5019(2)$ Å (Murphy, Cava, Rhyne, Roth, Santoro, Zahurak & Dye, 1986). A partir de estos análisis y discusiones, se publicó un artículo científico titulado *The Crystal Structure of Defect $\text{KBB}'\text{O}_6$ Pyrochlores (B, B' : Nb, W, Sb, Te) Revisited from Neutron Diffraction Data* (Mayer, Falcón, Fernández-Díaz & Alonso, 2018).

A continuación, se realizó el intercambio ácido de los tres pirocloros defectuosos obtenidos en fase pura: KNbWO_6 , KNbTeO_6 y KSbWO_6 . Además, se estudió la síntesis de $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ por la [Vía 2](#).

4.2.6.2.2. Óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso HNW-*p*, HNT-*p*, HSW-*p* y ANP

4.2.6.2.2.1. *Difracción de rayos X*

Hasta ahora, la difracción de rayos X nos ha servido como una herramienta versátil que permitió deducir la pureza de muchas estructuras cristalográficas sintetizadas, y los óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso obtenidos a partir del intercambio ácido de KNbWO₆, KNbTeO₆ y KSbWO₆ no son la excepción. Así, en una primera inspección visual de los difractogramas de XRD de estos materiales en su forma ácida, con fórmulas (H₃O)NbWO₆·*x*H₂O, (H₃O)NbTeO₆·*x*H₂O y (H₃O)SbWO₆·*x*H₂O, es posible evaluar la conservación de la fase y el correcto intercambio iónico, siguiendo los procedimientos descritos en [Vía 1](#). Además, se pueden emplear para determinar si es posible obtener por [Vía 2](#) el pirocloro ácido H₄Nb₂O₇·*x*H₂O con acidez nativa, equivalente al ácido antimónico (H₃O)₂Sb₂O₆·*x*H₂O obtenido por este mismo procedimiento. Como antes, se obviará la escritura de las moléculas de agua (·*x*H₂O) en cada fórmula, por simplicidad. En la [Figura 4-32\(a\)](#) se resumen los difractogramas de los sólidos (H₃O)NbWO₆, (H₃O)NbTeO₆ y (H₃O)SbWO₆, obtenidos por [Vía 1](#), denominados HNW-0.0, HNT-0.0 y HSW-0.0, respectivamente. Además, en el panel **(b)**, se muestra el patrón de difracción del H₄Nb₂O₇ (ANP) obtenido por [Vía 2](#), y el diagrama de difracción calculado del óxido Nb₂O₅ (ICSD 1840) como referencia.

Si se observan los difractogramas del primer panel de la [Figura 4-32](#), a simple vista puede suponerse la conservación de la estructura tipo pirocloro defectuoso en los tres materiales, lo cual será confirmado por refinamiento Rietveld [más adelante](#). Como antes, el (H₃O)NbWO₆ posee el mayor parámetro de red —al corresponder sus reflexiones a menores ángulos 2θ—, aunque en general los tres materiales se asemejan más entre sí, en

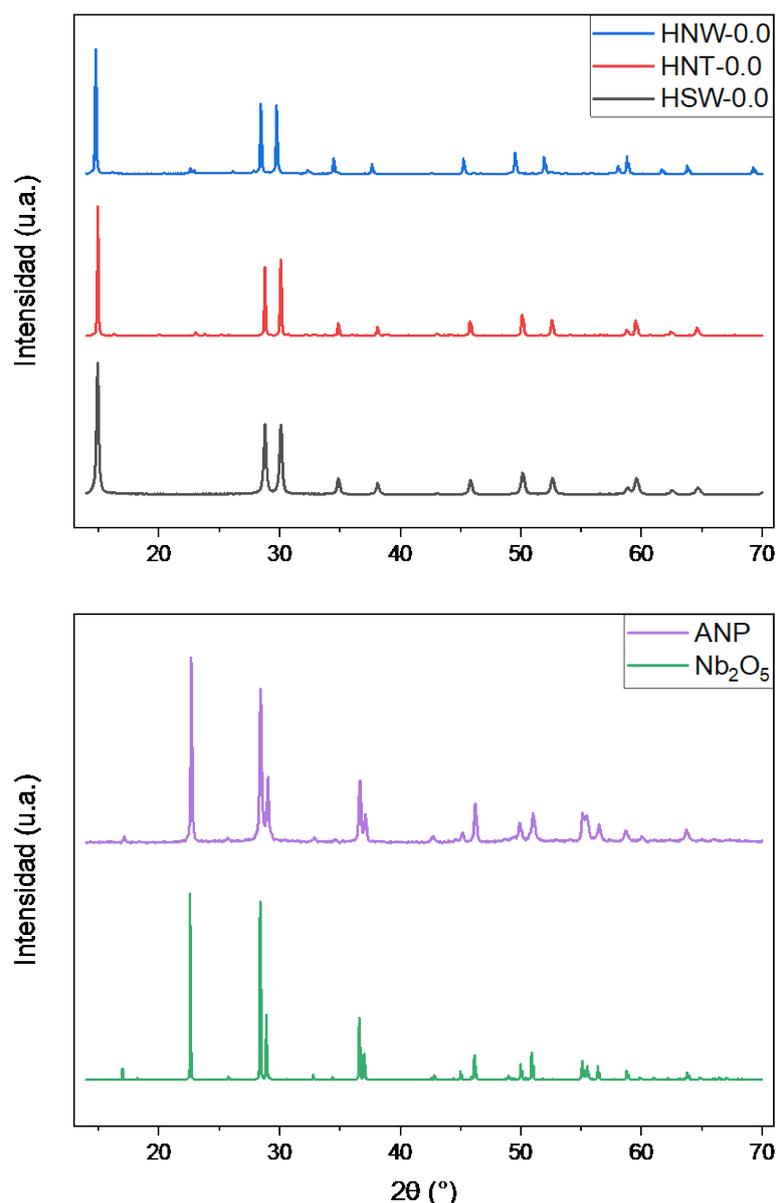


Figura 4-32. Difractogramas de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de (a) los óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ (HNW-0.0), $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ (HNT-0.0) y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ (HSW-0.0), obtenidos por [Vía 1](#), y (b) el producto rotulado como $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ANP), obtenido a partir del tratamiento oxidativo suave descrito en [Vía 2](#) aplicado al óxido Nb_2O_5 (ICSD 1840), cuyo difractograma calculado se incluye a modo de referencia.

comparación con sus precursores de potasio. Los tres materiales ácidos, HNW-0.0, HNT-0.0 y HSW-0.0, exhiben reflexiones en $2\theta \approx 15^\circ$ relativamente más intensas que las ubicadas a $2\theta \approx 29$ y 31° , mientras que este efecto no es tan sustancial en sus precursores de potasio. Se pudo apreciar un efecto similar en los difractogramas de XRD de los óxidos ácidos tipo pirocloro $(\text{H}_3\text{O})_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ ([Figura 4-8](#)).

Por otro lado, al estudiar los difractogramas del panel **(b)**, se puede ver que el patrón de difracción del producto, obtenido al realizarle los tratamientos oxidativos con H_2O_2 descritos en [Vía 2](#) al Nb_2O_5 , es virtualmente idéntico al de dicho óxido (Nb_2O_5 ICSD 1840). Rápidamente se deduce que el óxido no ha reaccionado para formar la fase ácida tipo pirocloro buscada ($\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$). Como se comentó oportunamente en la sección [4.2.2.2](#), una limitante del proceso de síntesis por hidrólisis-oxidación es que ciertos óxidos no reaccionan ante condiciones oxidativas suaves como las generadas por el peróxido de hidrógeno. El pentóxido de niobio es uno de esos ejemplos. En este punto se postergó la investigación acerca de la obtención de $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ por vías alternativas de síntesis.

4.2.6.2.2.2. Refinamiento Rietveld

Para comenzar los refinamientos desde datos de XRD de las estructuras de los óxidos ácidos $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, se partió de los realizados a sus tres precursores de potasio respectivos, KNbWO_6 , KNbTeO_6 y KSbWO_6 , desde datos de difracción de neutrones. Se selecciona el Origen de celda en el centro ($\bar{3}m$) (OC n.º 2), y el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227) en los tres casos. La red covalente $(B^I, B^{II})_2\text{O}_6$ responde a la misma definida para sus precursores potásicos, de manera que los metales B^I (Nb^{5+} o Sb^{5+}) y B^{II} (W^{6+} o Te^{6+}) se distribuyen estadísticamente en los sitios de Wyckoff $16d$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), y los átomos de oxígeno O1 lo hacen en las posiciones $48f(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$. Siguiendo el precedente del $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, los oxígenos O2 de los grupos hidronio se ubican en posiciones de Wyckoff $32e(x, x, x)$. Como los datos aquí estudiados corresponden a los obtenidos por XRD, no es posible posicionar y refinar los parámetros de los átomos H pertenecientes a los grupos hidronio. Los refinamientos estructurales de los tres materiales ácidos revelaron una pequeña pérdida de estructura por probable formación de im-

purezas en los sólidos $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$, mientras que el $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ permaneció con su fase original y consiguió un mejor ajuste. Acorde a esto, los factores de discrepancia R_{Bragg} alcanzado para los tres materiales fueron de 2.67, 5.50 y 0.835 %, respectivamente. El resultado ligeramente inferior para $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ con respecto al de NbTe, a pesar de que ambos presentaron reflexiones marginales correspondientes a impurezas no identificadas, se debe a que los datos de difracción empleados para su refinamiento provienen de un análisis prolongado de XRD de la muestra, con un intervalo de 2θ mayor, y mejor estadística de conteo, reduciendo así la discrepancia entre el perfil calculado y el observado. Esto permitió, además, determinar los factores de Debye-Waller anisotrópicos de los cuatro átomos cristalográficamente independientes refinados en dicha estructura, mientras que $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ emplearon factores térmicos mixtos, entre isotrópicos y anisotrópicos. La **Figura 4-33** resume los refinamientos Rietveld a partir de datos de XRD para $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$.

En los tres casos se refinaron los factores ocupacionales del oxígeno O2 de los grupos hidronios, mientras que los correspondientes a los metales B^I, B^{II} y los oxígenos de red O1 se fijaron a los teóricos. Los parámetros de desplazamiento de los metales se refinaron anisotrópicamente en todos los casos. La **Tabla 4-10** resume las variables refinadas y los factores de discrepancia obtenidos. Además, las distancias y los ángulos principales entre (B^I, B^{II}) , O1 y O2 se muestran en la **Tabla 4-11**. Luego, una comparación entre los parámetros, distancias y ángulos para $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, con los de los precursores potásicos KNbWO_6 , KNbTeO_6 y KSbWO_6 (**Tabla 4-8** y **Tabla 4-9**) puede resultar provechosa para comprender mejor las implicaciones estructurales de estos tres precursores y derivados tipo pirocloro defectuoso.

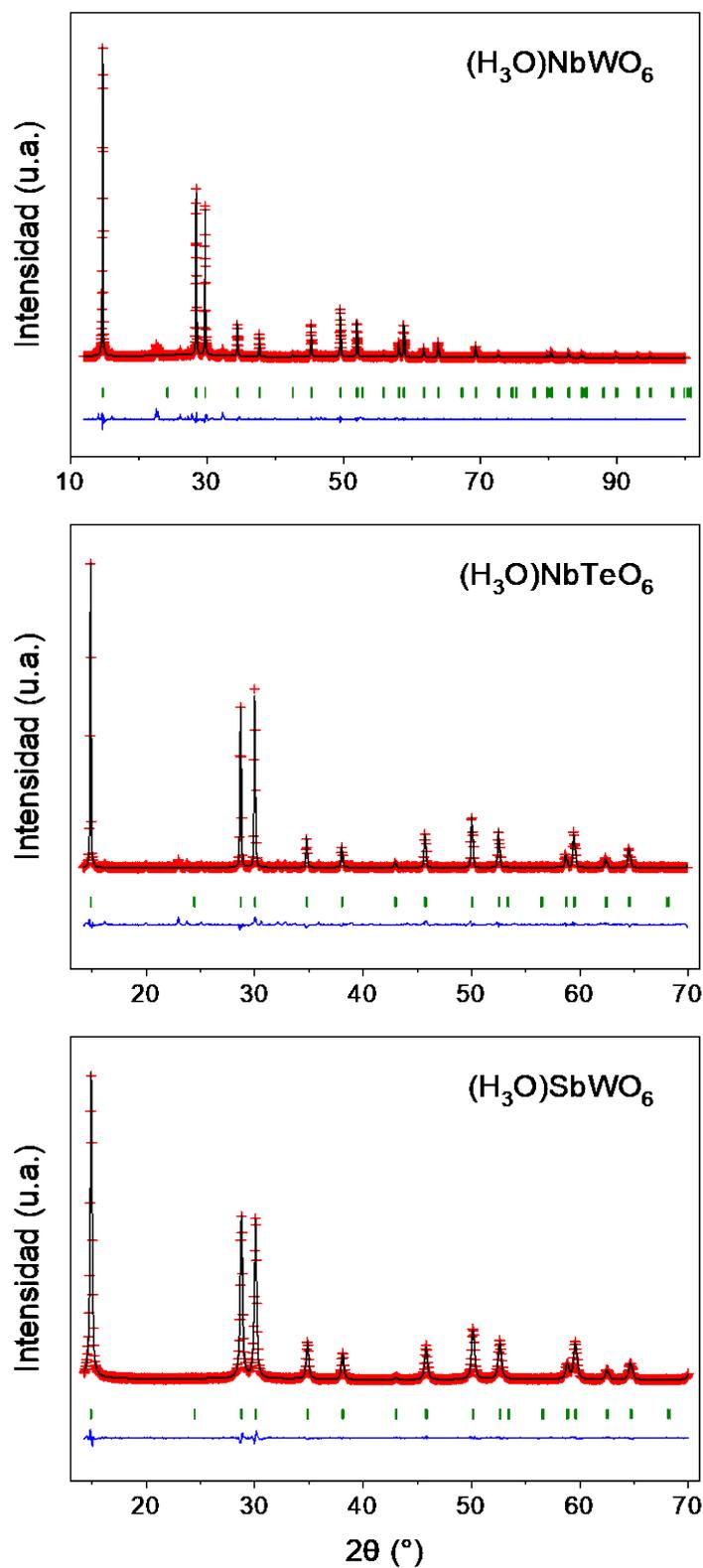


Figura 4-33. Refinamiento Rietveld a partir de datos de XRD ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de los materiales (a) $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, (b) $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y (c) $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, obtenidos en una fase de pirocloro defectuoso. Los primeros dos presentan reflexiones correspondientes a impurezas no identificadas, mientras que $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ se obtuvo en fase pura.

Tabla 4-10. Parámetros de celda unidad (**a**), volúmenes de celda (**V**), coordenadas atómicas fraccionales (**x**), factores de Debye-Waller isotrópicos (**B_{iso}**), anisotrópicos (**β_{ij}**) e isotrópicos equivalentes (**B_{eq}**) y factores de ocupación (**f_{ocu}**) de (H₃O)NbWO₆, (H₃O)NbTeO₆ y (H₃O)SbWO₆, definidos en el grupo espacial *Fd3̄m* (n.º 227), Z = 8, obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de XRD (λ = 1.5418 Å, OC n.º 2) recogidos a 298 K. Además, se incluyen los factores de fiabilidad del refinamiento.

<i>Pirocloro defectuoso</i>	(H ₃ O)NbWO ₆	(H ₃ O)NbTeO ₆	(H ₃ O)SbWO ₆
<i>a</i> (Å)	10.4142(2)	10.3100(8)	10.2915(6)
<i>V</i> (Å ³)	1129.47(4)	1095.9(2)	1090.03(12)
<i>O2 32e (x,x,x)</i>			
x	0.097(4)	0.068(2)	0.084(2)
β ₁₁ = β ₂₂ = β ₃₃ *	15(8) × 10	-	5(7) × 10
β ₁₂ = β ₁₃ = β ₂₃ *	-2(3) × 10	-	3(3) × 10
<i>B_{iso}/B_{eq}</i> (Å ²)	6(3)	10(1)	2(3)
<i>f_{ocu}</i>	0.180(8)	0.37(3)	0.196(8)
<i>(B^I, B^{II}) 16d (1/2, 1/2, 1/2)</i>			
	Nb⁵⁺/W⁶⁺	Nb⁵⁺/Te⁶⁺	Sb⁵⁺/W⁶⁺
β ₁₁ = β ₂₂ = β ₃₃ *	92(1)	30(4)	37(2)
β ₁₂ = β ₁₃ = β ₂₃ *	-19(1)	13(4)	-9.1(1.4)
<i>B_{iso}/B_{eq}</i> (Å ²)	4.00(6)	1.3(2)	1.58(6)
<i>f_{ocu}</i> (Sb, Te)	0.5000/0.5000	0.5000/0.5000	0.5000/0.5000
<i>O1 48f (x, 1/8, 1/8)</i>			
x	0.4381(8)	0.429(2)	0.4334(7)
β ₁₁ *	71(14)	-	-
β ₂₂ = β ₃₃ *	50(6)	-	-
β ₂₃ *,**	-11(8)	-	-
<i>B_{iso}/B_{eq}</i> (Å ²)	2.4(4)	1.5(6)	1.1(3)
<i>f_{ocu}</i>	1.0000	1.0000	1.0000
Factores de fiabilidad			
<i>R_p</i> (%)	6.40	10.5	4.08
<i>R_{wp}</i> (%)	10.2	17.4	5.33
<i>R_{exp}</i> (%)	3.01	5.24	4.19
χ ²	11.5	11.1	1.62
<i>R_{Bragg}</i> (%)	2.67	5.50	0.835

*Parámetros anisotrópicos β_{ij} (×10⁴). **β₁₂ = β₁₃ = 0. *s.d.*: sin datos

Tabla 4-11. Distancias interatómicas y ángulos seleccionados para (H₃O)NbWO₆, (H₃O)NbTeO₆ y (H₃O)SbWO₆, definidos en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.º 227), $Z = 8$, obtenidos a partir de refinamientos estructurales de datos de XRD ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, OC n.º 2) recogidos a 298 K.

<i>Pirocloro defectuoso</i>	(H ₃ O)NbWO ₆	(H ₃ O)NbTeO ₆	(H ₃ O)SbWO ₆
<i>Enlace (multiplicidad)</i>		<i>Distancia (Å)</i>	
(×3)	3.00(4)	2.68(2)	2.82(2)
O1–O2 (×3)	3.40(4)	3.04(2)	3.21(2)
(×6)	3.58(4)	3.74(2)	3.65(2)
(B ^I ,B ^{II})–O1 (×6)	1.951(3)	1.963(12)	1.944(3)
(B ^I ,B ^{II})–(B ^I ,B ^{II}) (×6)	3.6820(2)	3.6451(8)	3.6386(6)
O2–(B ^I ,B ^{II}) (×6)	4.08(4)	3.84(2)	3.93(2)
<i>Grupo atómico</i>		<i>Ángulo (°)</i>	
(B ^I ,B ^{II})–O1–(B ^I ,B ^{II})	141.4(2)	136.5(3)	138.7(2)
	89.8(4)	86.8(4)	88.4(2)
O1–(B ^I ,B ^{II})–O1	90.2(2)	93.2(5)	91.6(3)
	124.2(10)	130.4(9)	120.9(6)
O1–O2–O1	100.6(12)	111.7(9)	105.8(6)
	50.7(11)	55.9(6)	53.0(5)

Si se observan los parámetros de red, puede identificarse una expansión de la celda unidad en $\sim 0.06 \text{ \AA}$ para los óxidos ácidos (H₃O)NbTeO₆ ($a = 10.3100(8) \text{ \AA}$) y (H₃O)SbWO₆ ($a = 10.2915(6) \text{ \AA}$) con respecto a sus precursores ($a = 10.2466(1) \text{ \AA}$ y $10.2377(1) \text{ \AA}$, respectivamente), lo que se debe al mayor volumen que ocupa el grupo hidronio con respecto al ion K⁺. Sin embargo, (H₃O)NbWO₆ se contrae desde un parámetro de red de $10.5068(1) \text{ \AA}$, para su precursor, hasta uno de $10.4142(2) \text{ \AA}$, en su forma ácida. Con total seguridad, esto se explica por el hecho de que KNbWO₆ contiene moléculas de agua —a razón de 1.17(6) por fórmula, con su oxígeno O2 ubicado en posiciones $32e (x,x,x)$, $x = 0.0830(6)$ — en las mismas cavidades donde se alojan los átomos de K —también en posiciones $32e$, solo que en coordenadas de $x = 0.0083(7)$ —. Luego del intercambio ácido, tanto el agua de hidratación como el átomo de potasio son sustituidos por grupos ácidos hidronio H₃O⁺ en relación K⁺:H₃O⁺ = 1. La **Figura 4-34** exhibe la es-

estructura del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, obtenida por refinamiento Rietveld de datos de XRD, representada en la misma dirección que la utilizada para su precursor en la **Figura 4-27**, a fines comparativos. Las distintas especies fueron graficadas con una probabilidad del 55 %, para lograr una mayor similitud entre imágenes. El refinamiento del factor ocupacional del O2 ($f_{\text{ocu}} = 0.180(8)$) sugiere la presencia de 1.08(5) grupos hidronio y moléculas de agua en conjunto, ubicados en las cavidades donde antes se alojaban K y H_2O , conformado la subred K_2O_2 ($A_2\text{O}'$). Recordemos que O2 puede pertenecer a cualesquiera de estas dos especies, H_2O y H_3O^+ . De esta manera, se reduce el número de grupos voluminosos a ~ 1 por cavidad, derivando a una contracción de la estructura. Es necesario recordar que estos valores son los correspondientes al refinamiento de datos de XRD, por lo

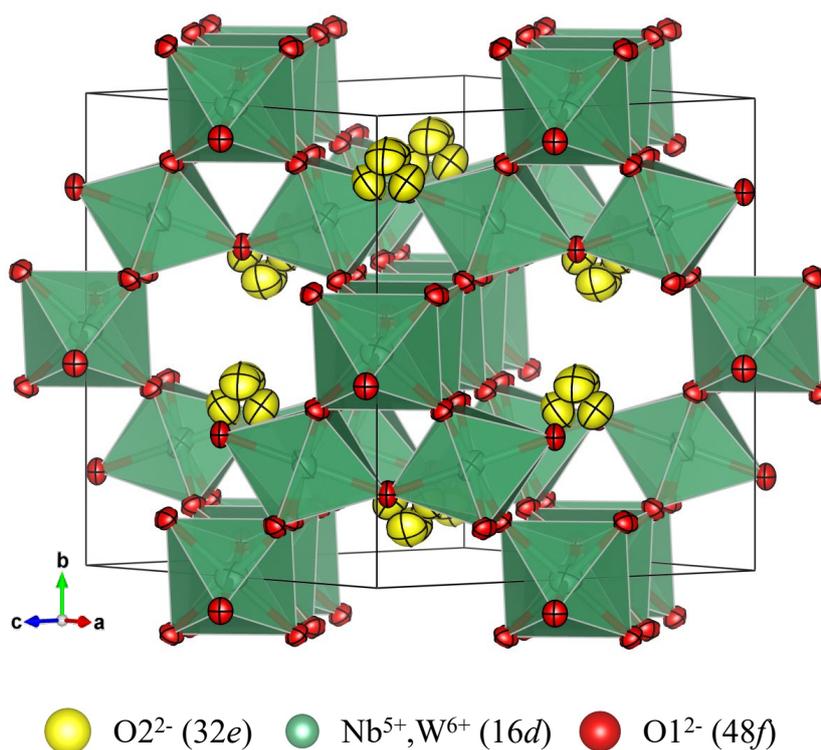


Figura 4-34. Representación de la estructura de pirocloro $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ aproximadamente en la dirección $[101]$. La red covalente $(\text{Nb}^{5+}, \text{W}^{6+})_2\text{O}_{16}^{4-}$, de octaedros con vértices compartidos, se presentan como jaulas verdes, formando cavidades más grandes en las que O_2 —oxígeno de moléculas de agua e iones hidronio, indistintamente— se distribuyen en los sitios Wyckoff 32e. Solo $\frac{1}{4}$ de los elipsoides amarillos está ocupados por especies O_2 . Representación de todas las especies con probabilidad del 55 %.

que los factores ocupacionales de átomos ligeros —como el oxígeno— no son estrictamente correctos. Esto puede inferirse para $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$, que por su $f_{\text{ocu}} = 0.37(3)$, indicaría la presencia de 2.2(2) hidronios y moléculas de agua por cavidad, más de lo permitido en términos de repulsión electrostática. Dos grupos hidronio/agua en una misma cavidad provocaría un desplazamiento de los átomos O2 a lo largo de la diagonal principal en dirección opuesta a la posición especial $8a$ ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$), conduciendo a un acercamiento importante entre estos oxígenos y los de red O1. No se conocen estructuras que contengan **más de dos átomos** de oxígeno en posiciones A . Entre los que más agua contienen, se encuentran los denominados *hidropirocloros* —pirocloros con sitios A ocupados en un 50 % o más por moléculas H_2O , como el kalipirocloro de niobio—, con hasta 2 moléculas de agua por cavidad (Atencio, Gieré, Andrade, Christy & Kartashov, 2010). El $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, por su parte, presentaría 1.18(5) átomos O2, cercano al estequiométrico de 1 para el H_3O^+ . Los factores térmicos de los metales B^I, B^{II} y del O1 se mantienen en el orden de los definidos para sus precursores, los cuales se consideran más precisos por haber sido determinados a partir de refinamientos de datos de NPD. La **Figura 4-35** muestra una representación de los pirocloros defectuosos (a) $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y (b) $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, con elipsoides de desplazamiento anisotrópico con un 45 % de probabilidad, para mayor comparabilidad con la figura equivalente de sus precursores (**Figura 4-28**). A lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ se pueden visualizar los canales a través de los cuales difunde el K al ser sustituido por grupos hidronio durante el intercambio ácido.

En los tres materiales ácidos, los átomos O2 se posicionan a distancias razonablemente alejadas de los oxígenos de red O1 (3.00(4), 2.68(2) y 2.82(2) Å para los pirocloros de NbW, NbTe y SbW, respectivamente), coherentes con las repulsiones electrostáticas entre átomos tan electronegativos. Los oxígenos O2 de los grupos ácidos, en posiciones

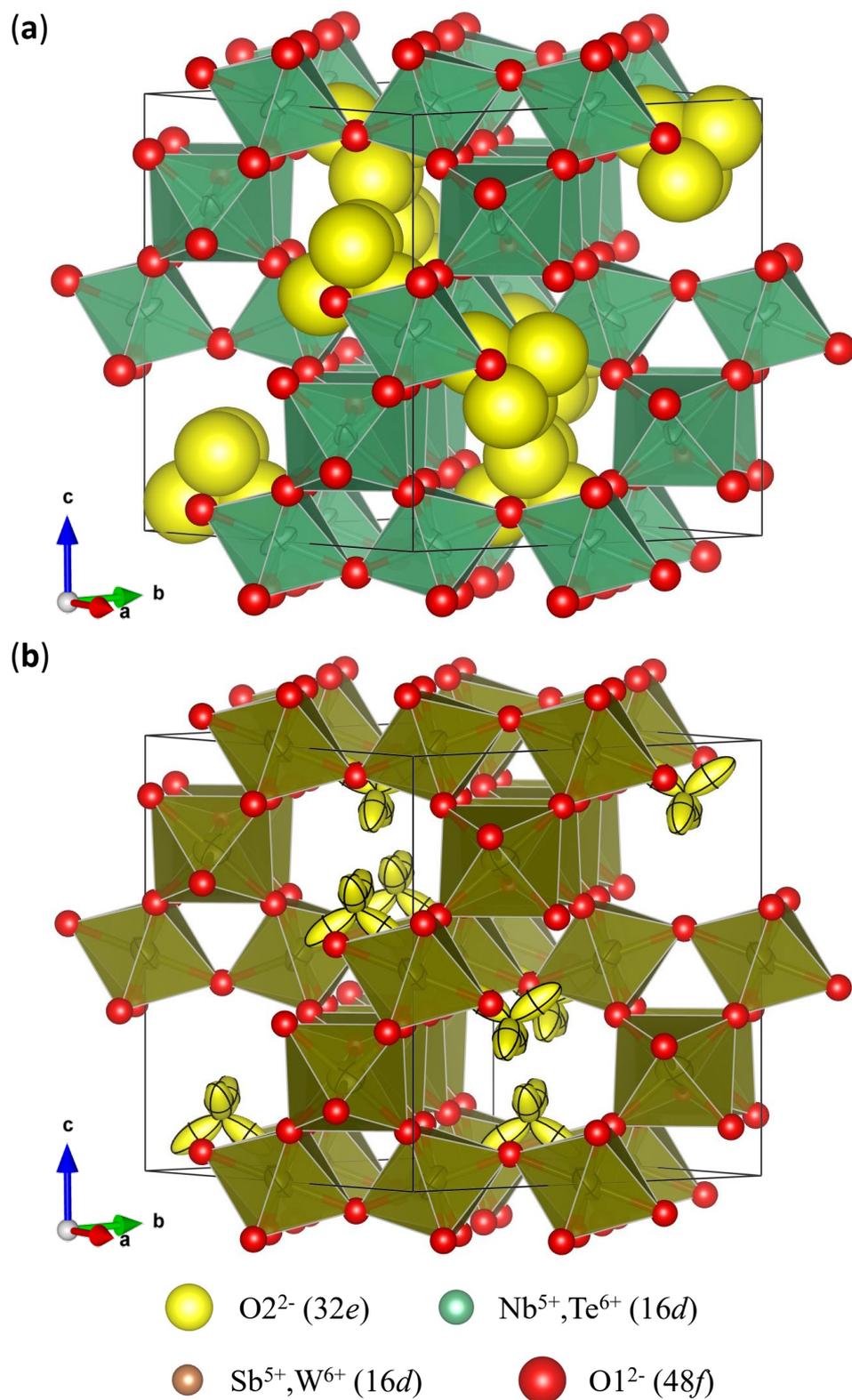


Figura 4-35. Vistas de la estructura de los óxidos tipo pirocloro defectuoso (a) $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y (b) $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ en la dirección $[1\bar{1}0]$. Como en $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, O_2 se distribuye en sitios de Wyckoff 32*e* (x,x,x) con una ocupación de aproximadamente $\frac{1}{4}$, con la posibilidad de contener O_2 extra por presencia de moléculas de agua adicionales.

$x = 0.068(2)$ y $0.084(2)$ para $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, respectivamente, se alojan en las posiciones previamente ocupadas por K en $x = 0.1043(6)$ y $0.1008(5)$, con ligeras diferencias: los O2 se ubican en posiciones $32e(x,x,x)$ más alejadas del sitio $8a(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8})$ y más próximas a $16c(0,0,0)$ —esto es, más alejados entre sí—, lo cual es esperable debido al mayor volumen de los grupos H_3O^+ con respecto al de los iones K^+ . En el caso del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, el O2 adopta una posición $x = 0.097(4)$, cercana a la ocupada por el O2 de su precursor $\text{KNbWO}_6 \cdot 1.17(6) \text{H}_2\text{O}$, $x = 0.0830(6)$. Los oxígenos de red O1 se distribuyen en las mismas posiciones $48f(x,\frac{1}{8},\frac{1}{8})$, con coordenada x muy similar a las previamente definidas.

Más allá de la variación en las distancias $(B^I, B^{II})-(B^I, B^{II})$ en los tres materiales, proporcional al cambio de tamaño de la celda unidad —acortándose para el $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y estirándose para $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ —, la forma y tamaño de la red covalente se mantiene relativamente estable entre los precursores y sus óxidos ácidos derivados. $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ presenta distancias $(B^I, B^{II})-\text{O1}$ menores que KNbWO_6 ($1.951(3) \text{ \AA}$ vs. $1.9593(4) \text{ \AA}$). Esto podría deberse a la contracción general de la estructura frente al intercambio de los iones K^+ . $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ presentan un alargamiento de dicha distancia con respecto a sus precursores correspondientes, al variar de $1.9375(4)$ y $1.9334(4) \text{ \AA}$ a $1.963(12)$ y $1.944(3) \text{ \AA}$, respectivamente. Se espera que esto sea así debido a interacciones por puente de hidrógeno entre los protones de los grupos hidronio y los oxígenos de red, debilitando levemente los enlaces $(B^I, B^{II})-\text{O1}$ y provocando un incremento en su longitud. Mientras que para $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, la apertura de la red covalente, dada por el ángulo $(B^I, B^{II})-\text{O1}-(B^I, B^{II})$, se mantiene virtualmente estática (dentro del error experimental), $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ presentan una disminución del ángulo en ~ 1 y $\sim 2^\circ$ con respecto a los de sus precursores de K, respectivamente. Si bien esto

es esperable para $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, como una consecuencia adicional de la sustitución de K^+ y H_2O por H_3O^+ , es llamativo que ocurra incluso en mayor medida en el material de Nb y Te. Para analizar este fenómeno en estos tres materiales ácidos, nos serviremos de una discusión sobre la electronegatividad de la red covalente $(B^I, B^{II})_2\text{O}1_6^-$. De entre los metales de estado de oxidación 5+ empleados en esta sección, el niobio posee la menor electronegatividad de Pauling (1.6), y el antimonio la mayor (2.05). Análogamente para los metales 6+, el telurio y el wolframio tienen la menor (2.1) y la mayor (2.36) electronegatividad, respectivamente. De esta forma, el óxido tipo pirocloro defectuoso de Nb y Te es el que presenta la menor covalencia media —y por tanto el mayor carácter iónico medio— de enlace $(B^I, B^{II})-\text{O}1$, promoviendo las interacciones por puente de hidrógeno entre H y O1, derivando a una contracción de la red covalente y, adicionalmente, a una menor labilidad iónica. El efecto es el contrario para el pirocloro de Sb y W. Si observamos el conjunto, el carácter iónico de la red $(B^I, B^{II})_2\text{O}1_6^-$ varía según la tendencia $(\text{Nb,Te})_2\text{O}_6^- > (\text{Nb,W})_2\text{O}_6^- > (\text{Sb,W})_2\text{O}_6^-$, coincidente con su respectiva variación angular de contracción de la red luego del intercambio ácido, dados por $2.1^\circ > 1.5^\circ > 0.1^\circ$.

Al comparar átomos dentro de un mismo grupo de la tabla periódica, cuanto más grande es el átomo, más fácil es que aloje una carga negativa debido a la polarización de la base conjugada (el ion presenta menor densidad de carga, *i. e.*, menor relación entre la carga del ion y su volumen). Si se extiende este concepto a la red covalente (la base conjugada de estos óxidos ácidos), se puede inferir la acidez de cada pirocloro ácido. En función del grado de polarización de los metales (B^I, B^{II}) —esto es, de la cantidad de electrones totales que presenta cada uno—, la estabilidad de la red $(B^I, B^{II})_2\text{O}1_6^-$ varía según $(\text{Sb,W})_2\text{O}_6^- > (\text{Nb,W})_2\text{O}_6^- > (\text{Nb,Te})_2\text{O}_6^-$, precisamente al contrario que el carácter iónico que poseen sus enlaces metal-oxígeno, según las electronegatividades de Pauling.

4.2.6.2.2.3. Desorción térmica programada de amoníaco

Durante el estudio de estos materiales, fue posible realizar un análisis por TPD-NH₃ sobre la muestra ácida (H₃O)NbWO₆ obtenida por Vía 1. Como en el caso de los materiales de la serie SbTe, no es posible cuantificar la acidez del sólido, ya que el instrumento posee un detector TCD, aunque sí se puede comparar la acidez relativa entre este y su análogo (H₃O)SbTeO₆, estudiado en la sección 4.2.5.2.2.9. Como ya se mencionó allí, el NH₃ es susceptible de aceptar el H⁺ del H₃O⁺ y derivar en un grupo NH₄⁺, convirtiendo al grupo ácido en una molécula de agua. Además, como el (H₃O)NbWO₆ fue sometido al mismo tratamiento de secado previo a 200 °C, el agua fisisorbida no está presente y a bajas temperaturas toda la señal corresponde estrictamente a la desorción de NH₃ adsorbido en la muestra. Así, los análisis representados en la **Figura 4-19** son comparables con el del (H₃O)NbWO₆, y en la **Figura 4-36** se recogen las curvas de TPD-NH₃ del HNW-0.0 y el HST-0.0, estandarizados a la masa de análisis.

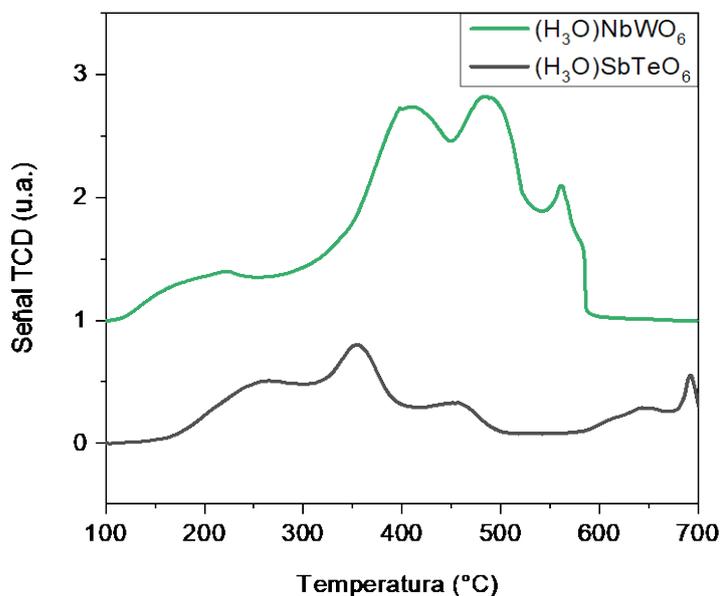


Figura 4-36. Análisis de TPD-NH₃ de los óxidos ácidos (H₃O)NbWO₆ y (H₃O)SbTeO₆, separadas por un *offset* constante. Ambos materiales aportan análisis comparables dada su estructura y constitución similares.

El $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ presenta un inicio de desorción a temperaturas relativamente bajas ($110\text{ }^\circ\text{C}$), correspondientes a sitios de fuerza ácida suave. El primer máximo de desorción, ubicado a los $220\text{ }^\circ\text{C}$ —unos $40\text{ }^\circ\text{C}$ menos que el $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ — indica una menor fuerza ácida que el homólogo de SbTe. A partir de los $255\text{ }^\circ\text{C}$, la señal del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ aumenta de forma acelerada hasta los $355\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de donde varía linealmente con la temperatura. Los sitios ácidos que desorben el NH_3 a estas temperaturas poseen una acidez fuerte y aquí se presentan de manera abundante, lo cual es esperable dada la apertura de red superior —ángulos $(\text{Nb,W})\text{—O1—(Nb,W)}$ de $141.4(2)^\circ$, vs. $(\text{Sb,Te})\text{—O1—(Sb,Te)}$ de $136.20(2)^\circ$ — y una mayor estabilidad de la base conjugada — (Nb,W) presenta 52 electrones en promedio, contra los 46 del (Sb,Te) , por lo que es más polarizable—. Es llamativo que, si se superponen los dos perfiles, las curvas de desorción se solapan a partir de los $300\text{ }^\circ\text{C}$, hasta alcanzar el máximo del $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, aproximadamente a los $350\text{ }^\circ\text{C}$. Luego, gran parte del área bajo la curva de $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ corresponde a grupos NH_3 o agua de cristalización desorbidos que su homólogo de SbTe presenta en menor abundancia. Ambos materiales exhiben dos máximos de desorción correspondientes a acidez media y alta. El HNW-0.0 presenta, en ambos casos, temperaturas de desorción superiores al HST-0.0. Dada la elevada temperatura y la abrupta caída de la señal de desorción en el $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ a partir su último máximo, a $560\text{ }^\circ\text{C}$, es probable que se trate de una pérdida de oxígeno estructural, que deriva en el colapso estructural del sólido, por lo que no puede incluirse en la discusión sobre las áreas relativas de desorción de amoníaco.

La **Tabla 4-12** resume los valores de área relativa del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y del $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, a modo comparativo, para los mismos intervalos de temperaturas exhibidos en la **Tabla 4-7**.

Tabla 4-12. Áreas relativas de TPD de amoníaco para los óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, para los intervalos de temperatura tabulados. Se define como unidad el área mínima comprendida para el $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ entre los 100 y los 300 °C.

Óxido ácido t. pirocloro	Intervalo de temperaturas (°C)	Relación de áreas
$(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$	100-300 °C	1.0
	300-525 °C	1.8
$(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$	100-300 °C	1.1
	300-525 °C	6.0

Si bien para la región de 100 a 300 °C, el área bajo la curva es comparable entre ambos materiales, la correspondiente a la zona de temperaturas moderadas y elevadas es muy superior en el caso del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, superando incluso al $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, con un área relativa de 5.6, entre los 300 y los 525 °C (**Tabla 4-7**). Como se ha dicho antes, esto era esperable dadas las características fisicoquímicas de la estructura del pirocloro de NbW.

Aquí concluye la recapitulación de caracterizaciones de esta serie de materiales. Se lograron sintetizar y caracterizar los óxidos en fase pura tipo pirocloro defectuoso KNbWO_6 , KNbTeO_6 y KSbWO_6 , definidos estructuralmente mediante refinamiento de datos de difracción de neutrones, identificando 1.17(6) moléculas de agua por fórmula unidad para el sólido KNbWO_6 , lo cual pudo corroborarse por termogravimetría. Los tres materiales ácidos $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$, $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ se obtuvieron por el método cerámico y posterior intercambio ácido (**Vía 1**), aunque presentando ligeras impurezas en dos de las tres fases. La búsqueda de materiales de esta fase con bismuto como metal pentavalente, resultó infructuosa, al igual que la búsqueda del pirocloro ácido $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ por el método de hidrólisis-oxidación (**Vía 2**). Los óxidos ácidos obtenidos fueron estudiados por difracción de rayos X, obteniendo una descripción estructural lógica y

razonablemente próxima a la de sus precursores de potasio. $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ pudo ser analizado por TPD- NH_3 , donde se determinó una acidez suave similar a su homólogo $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, y una acidez moderada y fuerte superior incluso al ácido $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$.

Durante los ensayos catalíticos, fue posible determinar la actividad del sólido ácido $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, como se discutirá en el capítulo de **Reacciones Catalíticas**.

4.3. Materiales mesoporosos tipo SBA-15

La preparación química de los sólidos mesoporosos tipo SBA-15 y sus derivados, funcionalizados tanto por síntesis directa como por métodos de postsíntesis, fue llevada a cabo en el Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología NANOTEC – UNT-FRC (Córdoba, Argentina).

Aquí se reúne información sobre estudios precedentes acerca de esta familia de materiales y las principales variables de síntesis a considerar. A continuación, se detallarán en tres secciones correspondientes a materiales mesoporosos aquellos métodos y condiciones experimentales de síntesis empleadas para la obtención de las distintas sílices, estudiadas a lo largo de este Trabajo de Tesis.

4.3.1. Antecedentes

Estos materiales han sido discutidos en abundante bibliografía. Si bien esta sección está basada en las publicaciones de A. Corma (Corma, 1997) y Taguchi y otros (Taguchi & Schüth, 2005), se recomienda al lector indagar dentro de las citas bibliográficas de cada una de ellas.

Siguiendo la definición aceptada por la IUPAC (IUPAC, 2019b), los materiales porosos se pueden agrupar en tres clases según su diámetro de poro (d): materiales microporosos, con $d < 2.0$ nm, materiales mesoporosos, $2.0 \leq d \leq 50$ nm y materiales macroporosos, con $d > 50$ nm. Entre los materiales microporosos se encuentran las zeolitas, fases cristalinas consideradas los catalizadores más utilizados en la industria, extremadamente exitosos en la refinación de petróleo, la petroquímica y la síntesis orgánica para la producción de productos químicos finos y especiales, particularmente cuando se trata de moléculas que tienen diámetros cinéticos por debajo de 10 \AA (Corma, 1997). Se demostró que en estos materiales —p. ej. las zeolitas tipo Y y CSZ-1— se obtenían, durante procesos de desaluminación por vapor, mesoporos de tamaños mixtos en el intervalo de 10-20 nm que podían ser caracterizados por diferentes técnicas, incluyendo adsorción de gas, microscopía electrónica de alta resolución y microscopía electrónica analítica (Beyerlein, Choi-Feng, Hall, Huggins & Ray, 1994). Cuando se produce un gran número de defectos en un área pequeña, puede ocurrir la asociación de los mesoporos y generarse canales y grietas dentro de los dominios cristalográficos de la zeolita, tal como se representa en la **Figura 4-37** (tomada del artículo de Li *et al.* (Li, Guo, Liu, Gong, Jin, Li, Zhu,

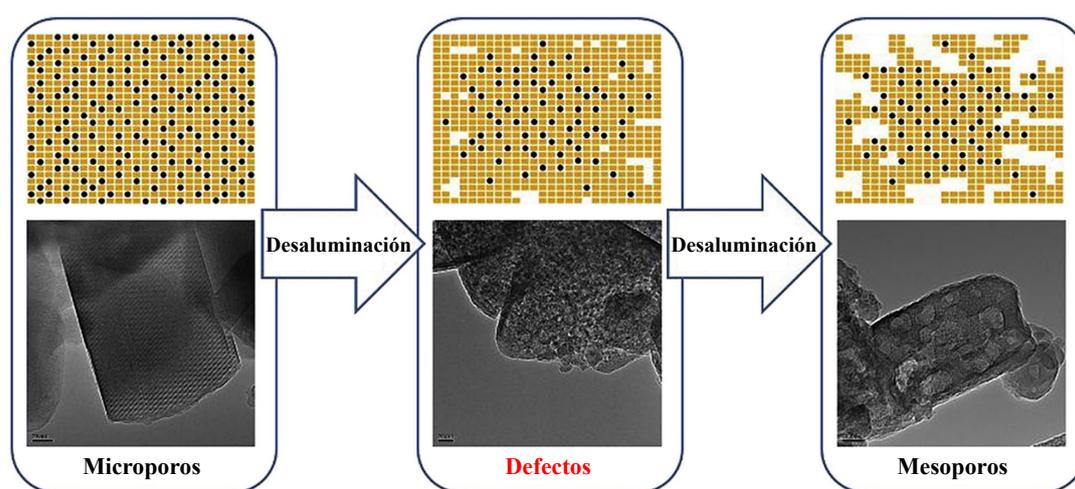


Figura 4-37. Representación del proceso de desaluminación de una zeolita tipo Y, y la consecuente formación de defectos que luego se unifican, produciendo canales mesoporosos.

Liu & Shen, 2018)). La presencia de mesoporos en estas fases aumentaría la accesibilidad de moléculas grandes a los canales más externos, permitiendo que los reactivos, especialmente los más voluminosos, puedan acceder a un mayor número de aberturas de poros. Este aumento de accesibilidad, producto de la formación de mesoporos durante la activación de las zeolitas, despertó un profundo interés en el campo de la química fina y especializada. Se encontró, sin embargo, que en los procesos donde la regeneración del catalizador se llevaba a cabo a temperaturas elevadas, la mesoporosidad del catalizador cambiaba de manera incontrolable. A partir de la década de los 90, importantes líneas de investigación se centraban en la ampliación de los tamaños de poro en el intervalo mesoporoso, buscando que moléculas más grandes lograsen ingresar al sistema de canales, reaccionar allí y salir nuevamente al medio.

La primera síntesis de un material mesoporoso ordenado se describió en patentes del año 1969. Sin embargo, debido a la falta de caracterizaciones apropiadas para este tipo de fases, las características más notables de estos sólidos pasaron desapercibidas en aquel entonces (Chiola, Ritsko & Vanderpool, 1971; Di Renzo, Cambon & Dutartre, 1997). En 1992, un material similar fue obtenido por un científico de la *Mobil Oil Corporation*, que descubrió las características notables de este tipo de sílice, y abrió todo un campo de investigación (Beck, Chu, Johnson, Kresge, Leonowicz, Roth & Vartuli, 1991). MCM-41, que significa *Mobil Composition of Matter No. 41*, exhibe una matriz hexagonal altamente ordenada de poros unidimensionales, con una distribución de tamaño de poro muy estrecha (Kresge, Leonowicz, Roth, Vartuli & Beck, 1992; Beck, Vartuli, Roth, et al., 1992). Desde su descubrimiento, las sílices mesoporosas con alta superficie específica han revolucionado el campo de los materiales porosos. Una característica de los primeros materiales mesoporosos ordenados es que se prepararon a partir de tensioactivos

iónicos, tales como sales de amonio cuaternario. La formación de los compuestos inorgánicos-orgánicos se basa en interacciones electrostáticas entre los tensioactivos cargados positivamente y las especies de silicatos en solución cargados negativamente. Para la obtención del MCM-41, por ejemplo, se emplearon sistemas ternarios compuestos de NaOH, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB^{lviii}) y TEOS. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de síntesis, la fuente de sílice o el tipo de tensioactivo utilizado, se pueden sintetizar muchos otros materiales mesoporosos, siguiendo la misma ruta de reacción de síntesis. Firouzi *et al.*, y Huo *et al.* (Firouzi, Kumar, Bull, et al., 1995; Huo, Leon, Petroff & Stucky, 1995; Huo, Margolese & Stucky, 1996) extendieron el mecanismo de formación a toda una serie de procedimientos de ensamblaje electrostáticos, como una ruta inversa $S^{-}I^{+}$ (siendo S el surfactante e I el componente inorgánico), y sistemas mediados por contraiones $S^{+}X^{-}I^{+}$ y $S^{-}M^{+}I^{-}$ (siendo X^{-} un haluro y M^{+} un metal). El uso de surfactantes aniónicos, a través de $S^{-}I^{+}$ o $S^{-}M^{+}I^{-}$, ha resultado principalmente en mesoestructuras laminares y desordenadas. Luego, Pinnavaia y otros desarrollaron dos métodos adicionales para la síntesis de materiales mesoporosos, basados en interacciones no iónicas orgánico-inorgánicas, empleando aminas primarias para preparar los materiales denominados *hexagonal mesoporous silica* (HMS) (Tanev, Chibwe & Pinnavaia, 1994; Tanev & Pinnavaia, 1995), además de utilizar polióxidos de etileno —tensioactivos neutros— para la obtención de los llamados *Michigan State University material* (MSU) (Bagshaw, Prouzet & Pinnavaia, 1995). En lugar de las matrices hexagonales ordenadas de largo alcance, características de MCM-41, estos materiales presentaban estructuras de sistemas de poros semejantes a gusanos.

^{lviii} CTAB: Cetiltrimetilamonio

El polióxido de etileno fue estudiado posteriormente como un componente de los tensoactivos más versátiles que se pueden utilizar para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. Zhao *et al.* utilizaron monoéteres de polióxido de etileno para formar materiales que presentaban mesoporos desordenados —con forma de gusanos— y ordenados —en arreglo hexagonal—, con tamaños de poro de aproximadamente 5 nm (Zhao, Huo, Feng, Chmelka & Stucky, 1998, 2014). Uno de los grupos de tensoactivos más implementados son los copolímeros tribloque de polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol (PEG-PPG-PEG, PEO-PPO-PEO, Pluronic® P-123 o simplemente P-123^{lix}), que exhiben la capacidad de formar estructuras de cristal líquido. Estos han sido empleados para sintetizar una variedad de materiales mesoporosos ordenados, con poros relativamente grandes y composiciones estructurales variadas, en medios de síntesis fuertemente ácidos (Zhao, Huo, Feng, Chmelka & Stucky, 1998, 2014; Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka & Stucky, 1998; Yang, Zhao, Margolese, Chmelka & Stucky, 1998, 1999). Entre las sílices sintetizadas con empleo de copolímeros de bloque neutros como agentes plantilla y medios de síntesis fuertemente ácidos, se encuentra la familia *SBA*, de *Santa Barbara*, desarrollado en 1998 en la Universidad de California (Santa Bárbara) por los profesores Zhao y Stucky. Estos materiales presentan gran estabilidad térmica gracias a su mayor grosor de pared. Dentro de este grupo se encuentran diferentes estructuras denominadas SBA-1, SBA-3, SBA-15 y SBA-16, entre otras. Es precisamente la SBA-15 aquella que mayor interés ha generado (Juárez, 2015). Se trata de un material mesoporoso hexagonal 2D, con simetría de arreglo de poros $P6mm$ (grupo espacial n.º 183), obtenido a través de esta vía de síntesis; presenta una pared de 3-7 nm de ancho

^{lix} P-123: Polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol o Pluronic® P-123

y gran tamaño de poros, ajustables entre aproximadamente 6 y 15 nm de diámetro. La pared gruesa que caracteriza a este material mejora significativamente su estabilidad térmica e hidrotérmica respecto a otros materiales mesoporosos y sílices, como la MCM-41. La **Figura 4-38** muestra dos esquemas correspondientes a las estructuras obtenidas en la síntesis de los materiales MCM-41 y SBA-15 (Schwanke, Balzer & Pergher, 2019).

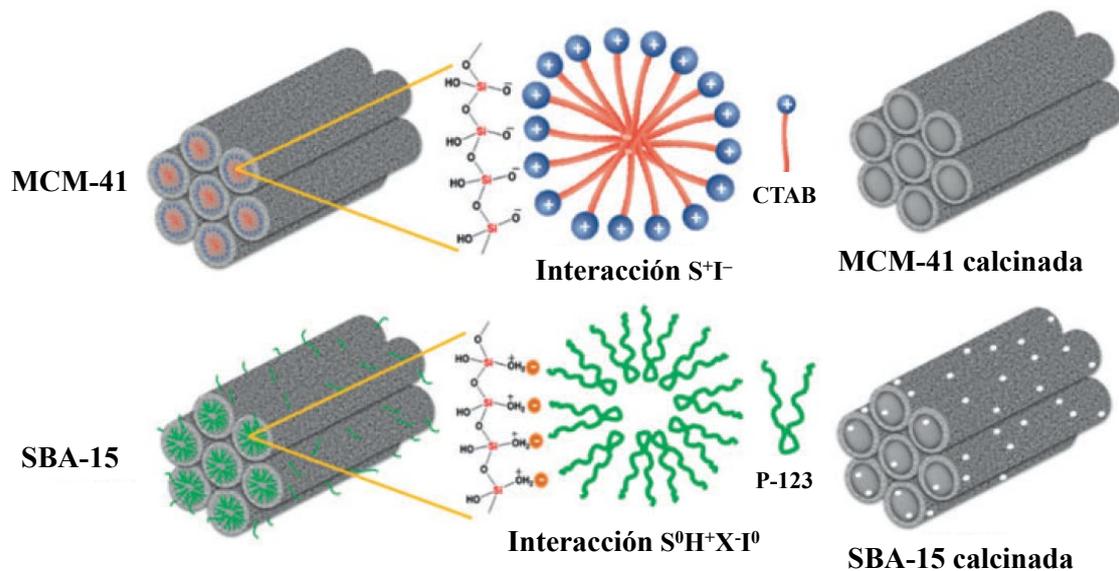


Figura 4-38. Esquemas de las estructuras de los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15. Nótese que, para este último, las cadenas de P-123 atraviesan las paredes mesoporosas, lo que genera luego de la calcinación los microporos que conectan entre sí a los mesoporos adyacentes.

El diámetro de los mesoporos de SBA-15 depende de las condiciones de síntesis: el aumento de la temperatura de envejecimiento del gel conduce a un mayor diámetro de poro (Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka & Stucky, 1998; Yang, Zhao, Margolese, Chmelka & Stucky, 1998, 1999). Una característica interesante de la sílice SBA-15 es la microporosidad que está presente en su pared mesoporosa, por la cual los microporos conectan los mesoporos vecinos. Mediante una minuciosa investigación por difracción de rayos X, y con el modelado de los patrones de difracción, Impéror-Clerc *et al.* descubrieron que las paredes tenían una región de «corona microporosa», resultante de la incrustación parcial de óxido de polietileno (polietilenglicol) del tensioactivo en la

pared del mesoporo (Imperor-Clerc, Davidson & Davidson, 2000). Los autores sugirieron que esta corona se convierte en microporos tras la calcinación, tal como se ilustra en la figura anterior, lo cual ha sido confirmado a partir de estudios de TEM realizados sobre una réplica platínica de la estructura porosa (Ryoo, Ko, Kruk, Antochshuk & Jaroniec, 2000). Estas redes tridimensionales de canales interconectados hacen de la SBA-15 un material más propicio para aplicaciones catalíticas que aquellos de canales unidimensionales (Ji, Ren, Yan & Suo, 2003).

Como fue comentado en la sección 3.4.5, los materiales mesoporosos tipo sílice obtenidos por síntesis sol-gel no incorporan propiedades catalíticas de interés, como la acidez necesaria para las reacciones de deshidratación de fructosa a HMF. A esto se debe que las distintas técnicas de incorporación de heteroátomos a la estructura sean tan difundidas, obteniéndose así los materiales funcionalizados. La fijación de materiales externos en los soportes mesoporosos es de especial interés en muchas aplicaciones, tales como dispositivos de detección, tamices moleculares, remediación ambiental y catálisis. Varios ejemplos han sido reunidos por Vinu y otros en su revisión (Vinu, Hossain & Ariga, 2005). Inumaru *et al.* (Inumaru, Inoue, Kakii, Nakano & Yamanaka, 2003; Inumaru, Kiyoto & Yamanaka, 2000) investigaron la adsorción de materiales orgánicos en la parte interior de los canales en sílice mesoporosa, luego de ser modificada mediante postsíntesis con grupos hidrófobos. Matsumoto y otros (Matsumoto, Tsutsumi, Schumacher & Unger, 2002) también observaron la adsorción de odorantes a la sílice mesoporosa MCM-48, doblemente modificada. Los silicatos mesoporosos con grupos funcionales orgánicos también mostraron ser útiles para la eliminación de moléculas colorantes, como lo demuestran Ho y otros (Ho, McKay & Yeung, 2003). Los grupos funcionales no necesariamente tienen que ser injertados directamente en la sílice mesoporosa, sino que pueden

introducirse *in situ*, mediante la incorporación de un precursor, y un tratamiento posterior. Como lo ejemplifican Das *et al.* (Das, Lee & Cheng, 2001, 2004), grupos –SH adicionales en la sílice mesoporosa MCM-41 se convirtieron en grupos –SO₃H por oxidación suave por H₂O₂. Este material catalizó eficientemente la reacción de condensación entre fenol y acetona para obtener bisfenol A. En cuanto a la funcionalización de materiales tipo SBA-15, especialmente tratados dentro del marco de esta investigación, existe amplia literatura al respecto. Por ejemplo, Álvaro y otros (Alvaro, Corma, Das, Fornés & García, 2004) lograron la funcionalización del material con ácido sulfónico mediante un *grafting* directo, para catalizar la reacción de esterificación de ácidos grasos de cadena larga con etanol. Kim *et al.* (Kim, Kim, Kleitz, Nair, Guillet-Nicolas, Jeong, Chae, Kim & Jeong, 2012), por su parte, reportaron un tipo de SBA-15 que incorpora titanio, como catalizador altamente eficiente para la reacción de desulfuración oxidativa de compuestos de azufre aromáticos refractarios. Nuestro equipo en NANOTEC también ha reportado la obtención de sílices mesoporosas tipo SBA-15, modificadas con diferentes heteroátomos, para distintas aplicaciones de carácter ambiental y tecnológico. En reportes de Ledesma y otros (Ledesma, Anunziata & Beltramone, 2016) y Vallés *et al.* (Vallés, Ledesma, Pecchi, Anunziata & Beltramone, 2017), por ejemplo, los materiales modificados por titanio —incorporado *in situ*, con TEOT como fuente del heteroátomo—, a los que se les adicionó iridio y/o platino mediante procedimientos de postsíntesis, se presentaron como una alternativa para la eliminación de contaminantes nitrogenados refractarios de fracciones de petróleo. Rivoira y otros (Rivoira, Valles, Martínez, Sa-ngasaeng, Jongpatiwut & Beltramone, 2019), por su parte, anunciaron materiales tipo SBA-15 que incorporan Ce y Zr para la eliminación de azufre en combustibles, responsable de fenómenos como la lluvia ácida.

4.3.2. Variables de síntesis

A continuación, se detallarán las variables de síntesis a controlar durante los procesos de síntesis sol-gel y los diferentes postratamientos para la obtención de estos materiales.

- **Reactivos:** la carga electrostática seleccionada para el surfactante y el compuesto inorgánico, la hidrofobicidad, la naturaleza de los reactivos, su pureza, la solubilidad de las especies en el medio de reacción y las condiciones de conservación necesarias para cada reactivo, son algunas de las condiciones que deben ser atendidas durante los procedimientos de síntesis y funcionalización (Huo, Margolese & Stucky, 1996).
- **Concentraciones en solución:** las concentraciones son una variable crítica que se debe controlar, ya que de ellas depende, por ej., la correcta solubilización de las especies de síntesis —v. gr., el P-123 solubiliza en medios fuertemente ácidos—, además de que el pH del medio de síntesis afecta tanto a la morfología y a la distribución de tamaño de poros, como a los reactivos que se deben emplear (Björk, Söderlind & Odén, 2013). Además, se deben emplear condiciones que favorezcan tanto la condensación de la red silícea como la cocondensación de los heteroátomos. Por otro lado, las concentraciones definen el grado de incorporación de heteroátomos al material durante las funcionalizaciones —modificando, por ejemplo, las relaciones Si/M—, el grado de sulfatación —p. ej., dada la concentración de H₂SO₄, se puede calibrar el grado de sulfatación de los heteroátomos—, etc.
- **Temperatura y tiempo de síntesis:** son condiciones clave para la *afinación (tuning)* del tamaño de poro y el grosor de las paredes silíceas en los materiales mesoporosos. Por ejemplo, temperaturas más altas o tiempos de reacción más largos dan

como resultado mayores tamaños de poro y paredes más delgadas (Zana, 1997; Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka & Stucky, 1998). También, es una variable que controla el grado de inserción de heteroátomos a la red durante procesos como la metalización, la velocidad de evaporación del solvente y consecuentemente de cristalización de las sales incorporadas al soporte, entre otros.

- Otras variables: los métodos de eliminación del agente plantilla —por extracción con solvente, pirólisis o calcinación—, la reutilización del agente direccionador recuperado y las condiciones y el número de tratamientos de calcinación —p. ej., para la oxidación y el anclaje de especies depositadas por *grafting*, y en donde puede derivarse a una condensación de grupos silanoles terminales, y un colapso estructural— pueden incluirse en este conjunto de variables de control.

4.3.3. Nomenclatura de materiales mesoporosos

Para los materiales mesoporosos sintetizados y funcionalizados, es imprescindible emplear alguna nomenclatura, ya que la variedad de tratamientos de incorporación de heteroátomos en este tipo de sólidos es muy amplia. Si necesita identificar rápidamente un compuesto mesoporoso según la notación empleada en este Trabajo de Tesis, refiérase a esta sección.

Dado que, durante esta investigación, los materiales sintetizados con una matriz silícea como soporte —obtenidos tanto síntesis directa como por postratamiento— se basan exclusivamente en estructuras tipo SBA-15, llevarán la abreviatura **SBA** para indicar que son sólidos basados en dicho soporte mesoporoso. La notación empleada indicará el tipo de tratamiento realizado para obtener el compuesto, según se describe a continuación:

-
- ✚ La funcionalización *in situ* (o cocondensación, o síntesis directa) estará indicada por un guion (-) entre el heteroátomo introducido, y el soporte **simplificado como SBA**. Así, el sólido obtenido con incorporación de un metal por síntesis directa se denota **M-SBA**, donde M es el metal genérico introducido, distinto del silicio.
 - ✚ La funcionalización *ex situ* (o metalización) estará indicada por el signo de mayor que (>) entre el metal introducido y el soporte; el sólido obtenido por metalización del metal genérico M se denota **M>SBA**.
 - ✚ La impregnación húmeda incipiente del soporte mesoporoso se indicará mediante la barra de división (/) entre la especie externa y el soporte. De esta manera, el soporte SBA-15 funcionalizado con un metal M se denota **M/SBA**.
 - ✚ La reducción de anclajes metálicos como postratamiento de la impregnación húmeda será indicada con un número 0 sobre el metal reducido, quedando así **M⁰/SBA** para el sólido obtenido por reducción de M al estado de oxidación 0.
 - ✚ La sulfatación se indicará con un guion, con el grupo sulfato como especie externa; esto es, el producto de sulfatación de un sólido obtenido por impregnación húmeda se denota **SO₄-M/SBA**.

Además, para aquellos materiales obtenidos en series para distintas relaciones de carga de heteroátomos, se empleará una notación similar a la empleada en los materiales tipo pirocloro defectuoso. Así, se incluirá luego de cada heteroespecie la relación molar teórica Si/M entre paréntesis (), quedando genéricamente de la forma **M(q)**. De esta manera, el compuesto de M obtenido por síntesis directa, en una proporción dada por la relación molar teórica 8, se denota **M(8)-SBA**.

Aclaradas estas adopciones, a continuación, se resumen todas las familias de materiales y sus respectivas notaciones.

- ✚ Los materiales mesoporosos tipo SBA-15 y SBA-15 funcionalizados con titanio por síntesis directa se nombran **SBA** y **Ti-SBA**, respectivamente.
- ✚ Los materiales mesoporosos tipo SBA-15 y Ti-SBA-15 funcionalizados *ex situ* con galio se denotan como **Ga>SBA** y **Ga>Ti-SBA**, respectivamente.
- ✚ Los materiales mesoporosos tipo SBA-15 funcionalizados con estaño, para distintas relaciones teóricas de Si/Sn, se denotan: **Sn(*q*)-SBA** para los obtenidos por síntesis directa, **Sn(*q*)>SBA** para los de metalización postsíntesis, **Sn(*q*)/SBA** para los funcionalizados mediante impregnación húmeda, y **Sn⁰(*q*)/SBA** para aquellos **Sn(*q*)/SBA** reducidos en H₂.
- ✚ El material mesoporoso funcionalizado por impregnación húmeda con Zr se denota **Zr/SBA**; su producto de sulfatación se denota **SO₄-Zr/SBA**; la posterior impregnación con estaño da lugar al **Sn/SO₄-Zr/SBA**. El material obtenido como el anterior, pero intercambiando los dos últimos tratamientos, se escribe como **SO₄-Sn/Zr/SBA**.

4.3.4. Materiales mesoporosos SBA-15 y Ti-SBA-15

Como se comentó previamente, si bien el procedimiento de obtención de SBA-15 es bien conocido, existen muchas maneras de afinar la estructura al variar los reactivos empleados, junto con los demás parámetros como temperaturas y tiempos de envejecimiento, pH del medio de síntesis, etc., o mediante la incorporación de aditivos y coprecipitantes. Uno de los trabajos de investigación más completos acerca del control morfológico de

esta sílice mesoporosa fue publicado por varios de los mismos autores originales del material en cuestión, en su publicación titulada «*Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15*» (Zhao, Sun, Li & Stucky, 2000). Allí, Zhao y otros consiguen controlar la morfología del material mesoporoso hexagonal SBA-15 en forma de fibras, cuerdas, rosquillas, esferas, giroides y discoides, a través del uso de cosolventes, cosurfactantes y electrolitos inorgánicos. La forma de fibra se preparó utilizando tetrametilortosilicato como fuente de silicio en condiciones de síntesis ácida, alcanzando los cientos de micrómetros de longitud, con un diámetro relativamente uniforme ($\sim 1 \mu\text{m}$) y canales rectos longitudinales. La sílice SBA-15 con forma de rosquilla fue preparada utilizando N,N-dimetilformamida como cosolvente, y exhibió mesocanales circulares altamente ordenados, un gran tamaño de mesoporo (de 9.9 nm) y un elevado volumen de poro (de $1.45 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$). Las esferas de sílice mesoporosa altamente ordenadas, con diámetros uniformes de $\sim 1 \mu\text{m}$, se sintetizaron usando CTAB como cosurfactante catiónico. En el artículo, los autores concluyen que la morfología de la SBA-15 mesoporosa depende en gran medida de la energía local de la curvatura superficial en la interfase de la sílice inorgánica y las especies orgánicas de bloques copoliméricos. Además de esta, existe una amplia bibliografía relacionada con la afinación de la forma adoptada por la sílice, como la publicada por Björk y otros (Björk, Söderlind & Odén, 2013), en donde controlan la morfología de las partículas de sílice mesoporosa mediante el uso de heptano y fluoruro de amonio en síntesis a baja temperatura. Aquí, el material adopta formas de barras o discos hexagonales, según el grado de incorporación de los modificadores, en donde el anión F^- actúa como catalizador al acelerar el proceso de crecimiento de la estructura mesoporosa.

En cuanto a la incorporación de titanio en las estructuras mesoporosas tipo SBA-15, se han reportado métodos tanto por síntesis directa como por *grafting*. Los postratamientos con Ti aplicados al material SBA-15 más difundidos fueron anunciados, nuevamente, por los mismos creadores de la sílice (Luan, Maes, Van Der Heide, Zhao, Czernuszewicz & Kevan, 1999; Morey, O'Brien, Schwarz & Stucky, 2000). Los autores incorporan isopropóxido de titanio sobre SBA-15 a temperatura ambiente por impregnación húmeda incipiente, procedimiento previamente detallado para sílica por Gao y otros (Gao, Bare, Fierro, Banares & Wachs, 1998). El material impregnado es secado bajo flujo de nitrógeno durante 2 días, y el producto es calcinado en aire estático a 550 °C durante 5 h. En la síntesis directa reportada por Zhang y otros (Zhang, Lu, Han, Li, Xiu, Ying & Li, 2002), la misma fuente de titanio es introducida directamente al medio de síntesis sol-gel. Para lograrlo, emplean NH₄F como catalizador para incrementar la velocidad de hidrólisis del tetrametilortosilicato —alternativa al TEOS como fuente de silicio—, con el objeto de equiparar la hidrólisis del precursor de titanio, y de esta forma conseguir una incorporación más eficiente del heteroátomo. Los primeros autores en reportar el uso de etóxido de titanio para la síntesis directa de Ti-SBA-15 fueron Jung y otros (Jung, Yoo, Cho & Ha, 2002), aunque el método fue publicado reiteradas veces en literatura, e incluso empleado posteriormente en NANOTEC (Mandache, Parvulescu, Popescu, Pârvulescu, Banciu, Amoros, Beltran, On & Kaliaguine, 2005; Ledesma, Vallés, Rivoira, Martínez, Anunziata & Beltramone, 2014; Ledesma, Anunziata & Beltramone, 2016; Vallés, Ledesma, Pecchi, Anunziata & Beltramone, 2017). El procedimiento parte de la disolución del agente plantilla P-123 en una solución de HCl 2 M (pH = 0.7). Luego se incorpora el TEOS y el TEOT, para llevar el sistema a agitación a 35 °C por 48 h. El filtrado finalmente es lavado, secado y calcinado a 500 °C por 3 h.

4.3.4.1. Preparación de muestras

4.3.4.1.1. Síntesis sol-gel y cocondensación

Los materiales mesoporosos con titanio incorporado, sintetizados durante este Trabajo de Tesis, fueron obtenidos en base al método descrito por (Jung, Yoo, Cho & Ha, 2002), por sol-gel polimérico en medio ácido a partir de TEOS y TEOT como fuentes respectivas de Si y Ti, y con P-123 como agente plantilla.

El procedimiento de síntesis sol-gel, empleado en la obtención del soporte silíceo mesoporoso SBA-15, consiste en una serie de pasos sistemáticos. Este proceso fue estandarizado, a fin de lograr una fase reproducible y con las mismas propiedades para distintos lotes de síntesis, propiedades como elevada área por unidad de masa, una distribución de tamaños de poro uniforme, y forma de poro regular.

Una síntesis sol-gel típica comienza con la disolución del agente plantilla P-123 —típicamente 1.5 g— en una solución de HCl 2 M a 50 °C, temperatura controlada en un baño térmico de laboratorio. Una vez disuelto el direccionador de estructura, se incorpora la fuente de silicio por goteo en medio vigorosamente agitado, en un tiempo aproximado de 5 min. En esta investigación se empleó TEOS como fuente de Si; este alcóxido se incorpora en una relación molar de $1 \text{ TEOS}:1.6 \cdot 10^{-2} \text{ P-123}$ —aproximadamente 3.7 mL cada 1.5 g de Pluronic® P-123—. En el caso que se desee incorporar un heteroátomo por síntesis directa, y que este sea añadido en forma de alcóxido, es preciso conocer la velocidad media de hidrólisis de su fuente con respecto a la del reactivo de silicio. Para la síntesis de Ti-SBA, mediante la incorporación del etóxido de titanio, se debe catalizar la hidrólisis del TEOS —por ej., mediante el empleo de NH_4F —, o bien el TEOT se debe incorporar luego que la fuente silicio comience a polimerizar. Aquí se procedió de esta

última manera, por lo que el etóxido de titanio se incorpora lentamente por goteo, una vez transcurridos 10 min luego de la adición del TEOS. La relación molar teórica empleada fue de $\text{Si/Ti} \approx 8.65$. Una vez que los precursores han sido incorporados, la solución se deja reposar por 24 h a 50 °C en baño térmico, en un recipiente de polipropileno herméticamente cerrado. Luego, la síntesis se lleva a un horno a 80 °C por un período de 48 h, donde transcurre el envejecimiento. A continuación, el recipiente es retirado y enfriado en aire a *RT*. Una vez fría, la reacción se detiene. Se elimina el sobrenadante, y el precipitado blanco es filtrado y lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. La eliminación del agente plantilla comienza con una lixiviación —extracción sólido-líquido— en una solución de etanol al 70 % v/v, donde el producto se sumerge por 48 h. Durante este proceso, buena parte del P-123 es extraído por la solución orgánica, y es posible recuperarlo para su reutilización. Transcurrido ese tiempo, el producto es filtrado, lavado con agua destilada, y llevado a estufa a 60 °C hasta quedar completamente seco. El sólido blanco obtenido, que aún contiene P-123, es cargado en reactores pirolíticos y calcinados en flujo de nitrógeno, a fin de eliminar parte del direccionador remanente mediante una combustión no oxidativa. El tratamiento transcurre a 475 °C por 5 h, alcanzados con una rampa suave de *T*, a 3 °C/min. Finalmente, el sólido con restos carbonosos es recuperado y colocado en cápsulas de cerámica para ser llevadas a una mufla, donde se realizará el último tratamiento mediante calcinación a 500 °C por al menos 5 h, con rampa de calentamiento de 3 °C/min. En el caso de los materiales con sustituyentes, como el Ti-SBA, se determinó experimentalmente que la temperatura de calcinación debe ser ligeramente inferior, en este caso de 450 °C, ya que la acidez que presentan algunas especies puede provocar un colapso parcial de la estructura a temperaturas más elevadas. El sólido blanco obtenido, una vez enfriado, se rotula y guarda, listo para su funcionalización.

zación postsíntesis. Así, se obtuvieron las sílices amorfas mesoporosas SBA^{lx} y Ti-SBA^{lxi}, que fueron caracterizadas por una serie de técnicas de laboratorio, como se verá en la siguiente sección. Estos dos materiales fueron empleados posteriormente para la obtención de nuevos sólidos basados en la funcionalización postsíntesis.

4.3.4.2. Caracterizaciones y discusión

4.3.4.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, aplicada a materiales porosos con mesoestructuras ordenadas o que presentan cierta periodicidad y tamaño de poro regular, permite estimar la distancia interplanar y los parámetros de red, en la escala nanométrica, de la estructura porosa de sílices tipo SBA-15 —las cuales poseen simetría de poros hexagonal 2D, de grupo espacial $P6mm$ (n.º 183)—. Para determinar estas propiedades estructurales, se deben realizar mediciones a ángulos bajos de difracción —típicamente $2\theta < 5^\circ$, ya que las reflexiones menos intensas, asignables a los planos (300), (220) y (310), suelen encontrarse entre los 1 y los 3.5° para este tipo de materiales (Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka & Stucky, 1998)—. Además, la difracción a altos ángulos permite descartar o corroborar la presencia de cristalitas de tamaño considerable de, por ejemplo, óxidos de heteroátomos incorporados a la estructura, pero que han formado agregados superficiales voluminosos. Esta, entre otras técnicas, contribuye a la optimización de la síntesis de materiales con especies añadidas, de manera de poder ser incorporadas lo más dispersas posible.

^{lx} SBA: Sílice amorfa mesoporosa tipo SBA-15

^{lxi} Ti-SBA: Sílice tipo SBA-15 funcionalizada *in situ* con Ti, con relación molar empírica Si/Ti \approx 8.65

En la **Figura 4-39** se exhiben los patrones de difracción de rayos X a bajo y alto ángulo de los materiales SBA y Ti-SBA. Las reflexiones indexadas a los planos de difracción (100), (110) y (200) se indican con líneas de trazo en sus posiciones 2θ correspondientes.

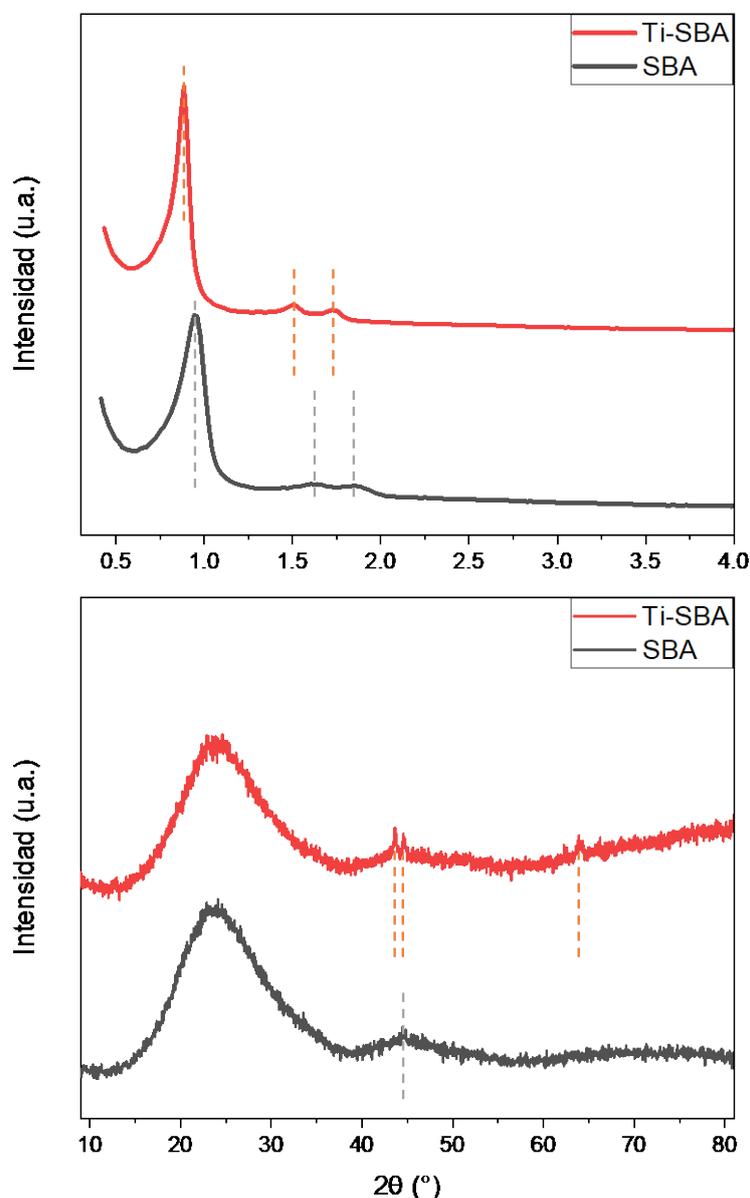


Figura 4-39. Difractogramas de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para SBA y Ti-SBA a (a) bajo ángulo y (b) alto ángulo. En el panel (a), se indexan para ambos materiales los índices de Miller de la familia de planos a la que corresponde cada reflexión marcada con líneas de trazo. Los corrimientos de picos a ángulos 2θ menores para el Ti-SBA sugiere una expansión del parámetro de red con respecto a la sílice que no incorpora Ti. En el panel (b) se destaca la loma característica de materiales amorfos o nanoparticulados, ubicada a $2\theta \approx 24^\circ$ para los sólidos tipo SBA-15. Además, se indican tres reflexiones ($2\theta \approx 43.7, 44.8$ y 64°) para Ti-SBA y una para SBA ($2\theta \approx 44.6$), asignables a interferencias con el portamuestras de aleación de aluminio empleado.

El parámetro de red a_0 para una estructura hexagonal, para la familia de planos $hk0$, siendo $l = 0$, viene dado por la ecuación (25):

$$a_0 = \left| \frac{2}{\sqrt{3}} \times d_{hk0} \sqrt{h^2 + h \cdot k + k^2} \right| \quad (25)$$

donde d_{hk0} es la distancia interplanar de la familia de planos $kh0$, y h y k son los primeros dos índices de Miller. La distancia interplanar d_{hkl} se determina por la Ley de Bragg, como sigue:

$$d_{hkl} = \lambda \cdot \frac{n}{2} \times \frac{1}{\sin \frac{2\theta}{2}} \quad (26)$$

con λ como la longitud de onda del haz incidente (1.5418 Å, en promedio, para Cu K α), n como un número entero, y 2θ como el ángulo donde se ubica la reflexión.

En la **Tabla 4-13** se presentan las distancias interplanares y el parámetro de red para cada material. Los parámetros de red a_0 fueron determinados según la ecuación (25), como el promedio calculado para las tres reflexiones, correspondientes a los planos cristalinos (100), (110) y (200), respectivamente.

Tabla 4-13. Distancias interplanares (d_{hkl}) y parámetros de red medios (a_0) de los materiales SBA y Ti-SBA, definidos en el grupo espacial $P6mm$ (n.º 183), obtenidos a partir de datos de XRD a bajo ángulo recogidos a 298 K (Cu K α , $\lambda = 1.5418$ Å).

<i>Material</i>	d_{hkl} (nm)			a_0 (nm)
	(100)	(110)	(200)	
<i>SBA</i>	9.33	5.45	4.78	10.82
<i>Ti-SBA</i>	10.11	5.89	5.13	11.75

En la **Figura 4-39(a)**, para el material Ti-SBA, se destacan corrimientos de las reflexiones a ángulos menores, coherente con un aumento en el parámetro de red. Esto es esperable, dado que el Ti^{4+} tetracoordinado posee un radio iónico mayor (0.42 Å) con respecto al del Si^{4+} en coordinación IV (0.26 Å) (Shannon, 1976). Esto se confirma al comparar los parámetros de red medios calculados (**Tabla 4-13**), y favorece la hipótesis de la incorporación de Ti^{4+} en posiciones tetraédricas de la red silícea. Las señales a $2\theta \approx 44.6^\circ$ en ambos materiales no pudieron ser asignadas a ninguna impureza probable, y se sospecha que pertenezcan al portamuestras de aleación de aluminio empleado.

4.3.4.2.2. Propiedades texturales

Las muestras de SBA y Ti-SBA fueron estudiadas por técnicas de adsorción de nitrógeno, con las que se determinaron el área BET, el volumen de poro, la distribución de diámetros de poro y las isothermas de adsorción-desorción. La **Tabla 4-14** resume las propiedades texturales de cada una.

Tabla 4-14. Relaciones molares teóricas Si/metal (**Si/Ti**), parámetros de red medios (**a_0**), área superficial BET (**A_{BET}**), volumen de poro (**V_P**), diámetro medio de poro (**D_P**) y espesor de pared (**E**) de los materiales SBA y Ti-SBA.

<i>Material</i>	<i>Si/Ti</i>	a_0 (nm)	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_P ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_P^* (nm)	E^{**} (nm)
<i>SBA</i>	-	10.82	676	0.896	5.3	5.5
<i>Ti-SBA</i>	8.65	11.75	902	1.13	5.0	6.8

* $D_P \approx 4V_P/A_{\text{BET}}$ ** $E \approx a_0 - D_P$ (Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka & Stucky, 1998)

De la tabla anterior, se puede observar que la incorporación de Ti a la estructura genera un incremento del área BET. A su vez, se evidencia un aumento del volumen de poro y del espesor de la pared, con una ligera disminución del diámetro medio de poros. Estas propiedades son coherentes con la incorporación del Ti en posiciones tetraédricas de la red silícea, y acordes con las anunciadas en literatura.

Las isothermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaños de poro de estos materiales se muestran en la **Figura 4-40**. Las isothermas son tipo IV(a), según la denominación recomendada por la IUPAC —ver la sección 3.5.5.4 para la clasificación completa—, y son coherentes con una distribución de poros uniforme y libres de obstrucciones. Los ciclos de histéresis corresponden a los de tipo H1, propios de materiales con un intervalo estrecho de mesoporos uniformes, tal como se exhibe en la figura interior, de distribución de tamaño de poro. Esto es concomitante con la obtención de estructuras libres de obstrucciones por segregación de óxidos de Ti, lo que refuerza la hipótesis de

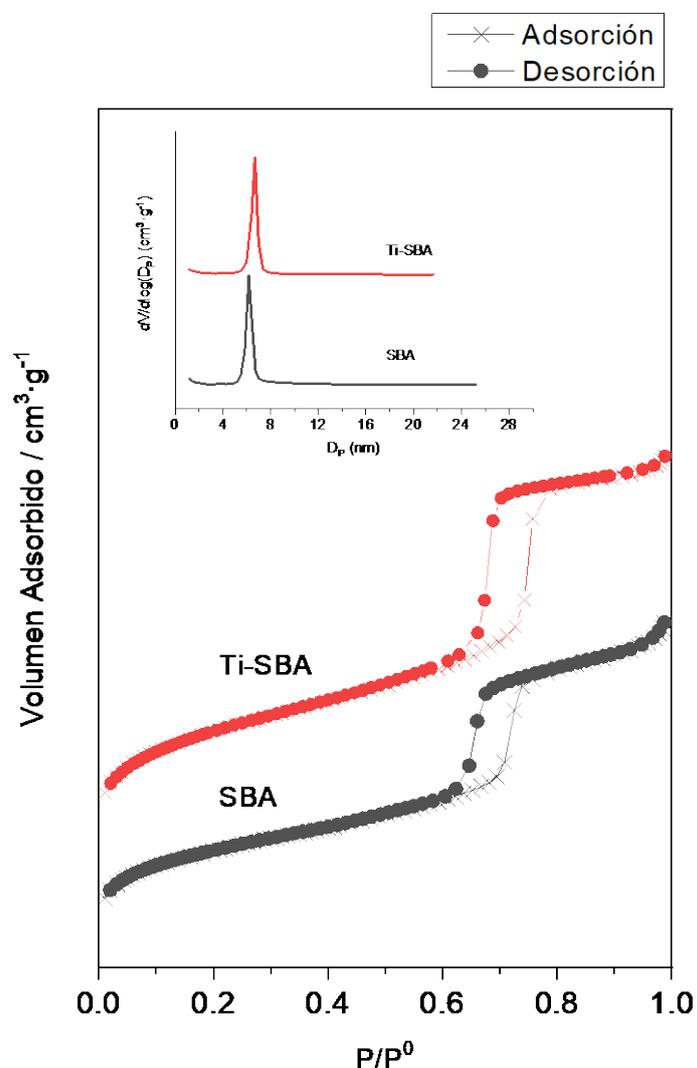


Figura 4-40. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales SBA y Ti-SBA. En el interior, distribución de tamaños de poro para ambas muestras.

una inclusión del Ti^{4+} en posiciones tetraédricas en red; de lo contrario, deberían presentarse ciclos tipo H2 o H5.

4.3.4.2.3. Espectroscopía IR con transformada de Fourier de acetonitrilo adsorbido

Para las muestras, se registraron los espectros de FTIR de acetonitrilo deuterado. Esta molécula se usa a menudo para investigar los sitios de ácido de Lewis en las superficies de óxido, ya que es una base demasiado débil como para ser protonada por los sitios de ácido Brønsted del catalizador (Vimont, Lavalley, Sahibed-Dine, Areán, Delgado & Daturi, 2005; Marie, Thibault-Starzyk & Lavalley, 2000). El CD_3CN (ACND, acetonitrilo deuterado) se emplea como molécula sonda con más frecuencia que el acetonitrilo corriente (CH_3CN), ya que la frecuencia del estiramiento del grupo $C\equiv N$ —modo vibracional $\nu(C\equiv N)$ — no se ve perturbada por la resonancia de Fermi (Marie, Thibault-Starzyk & Lavalley, 2000). En el ACND libre, el modo vibracional $\nu(C\equiv N)$ aparece a 2265 cm^{-1} . Una descripción detallada de la técnica aplicada a esta molécula sonda se puede encontrar en los artículos de Pelmenchikov *et al.* (Pelmenschikov, Van Santen, Jänchen & Meijer, 1993), y de Tamura y otros (Tamura, Shimizu & Satsuma, 2012). El ACND puede interactuar con centros ácidos de Lewis, generando bandas IR características. La **Figura 4-41** muestra espectros de FTIR-ACND de ambos soportes silíceos SBA y Ti-SBA. En general, se determinaron los espectros de FTIR para cada sólido (sin tratamiento de ACND), el sólido con ACND adsorbido, el sólido desorbido con gas de arrastre a temperatura ambiente (*RT*), el sólido desorbido a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y el sólido desorbido a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Para una mejor visualización, cada curva está desplazada en 10 cm^{-1} con respecto a la anterior. En general, el espectro de adsorción de CD_3CN a *RT* presenta una banda prominente entre 2275 cm^{-1} y 2264 cm^{-1} , provocada por el estiramiento $C\equiv N$ del CD_3CN al interactuar con

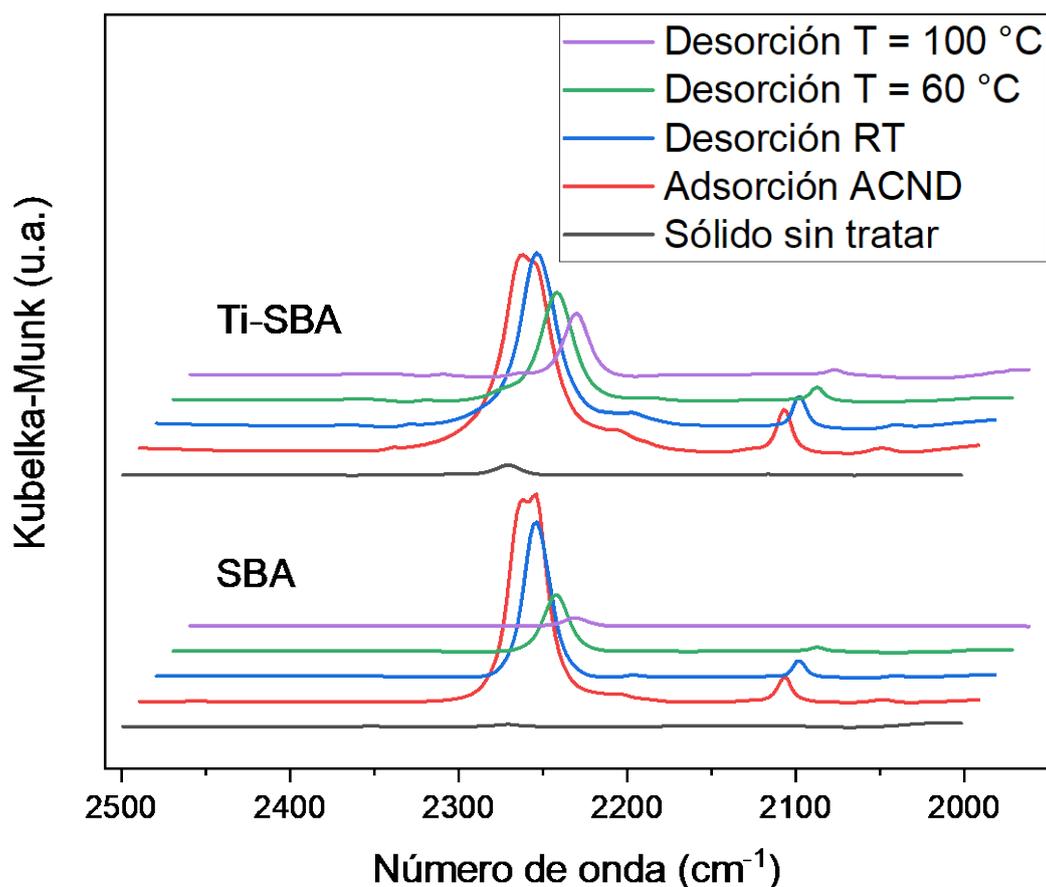


Figura 4-41. Espectros de FTIR-ACND de los materiales SBA y Ti-SBA, medidos para cada sólido sin tratar, luego tratado con ACND adsorbido, y desorbido a temperatura ambiente, a 60 y a 100 °C. Para cada muestra, las curvas están desplazadas en 10 cm^{-1} con respecto a la anterior, para facilitar la visualización.

el material soporte del catalizador. Una banda relativamente débil a aproximadamente 2117 cm^{-1} se debe al modo vibracional de estiramiento simétrico $\nu(\text{CD}_3)$. Las bandas dentro de la región $2250\text{-}2375 \text{ cm}^{-1}$ están todas asociadas con $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, y la que se presenta a 2215 cm^{-1} corresponde a la formación de enlaces de puente de H de la molécula sonda con grupos OH superficiales (Tamura, Shimizu & Satsuma, 2012). Al comparar las curvas de adsorción y desorción a distintas temperaturas para ambos materiales, puede apreciarse un ensanchamiento de la señal del Ti-SBA con respecto a SBA, correspondiente a la presencia de la banda a 2348 cm^{-1} , atribuida a la acidez de Lewis del Ti-SBA asociada a iones de Ti^{4+} insaturados de coordinación tetraédrica, incorporados en la ma-

triz de sílice (Sotelo, Martos, Fierro, López-Granados, Van Grieken & Mariscal, 2002). Una mayor intensidad y la persistencia a mayores temperaturas de las señales a 2117 y 2215 cm^{-1} para el material funcionalizado, sugiere una mayor interacción con los OH superficiales, dada la mayor acidez de la red con respecto a la SBA estándar.

Estas caracterizaciones permitieron determinar las propiedades más importantes de los dos soportes, que se emplearon para la obtención de catalizadores derivados mediante la funcionalización de sus estructuras con galio, estaño y zirconio, como se verá en las secciones siguientes.

4.3.5. Materiales mesoporosos funcionalizados con galio

4.3.5.1. Preparación de muestras

4.3.5.1.1. Síntesis sol-gel y cocondensación

Los soportes empleados para la funcionalización postsíntesis con galio son aquellos sintetizados y caracterizados en la sección anterior (4.3.4). La metalización de los soportes se realizó siguiendo el procedimiento detallado a continuación.

4.3.5.1.2. Funcionalización *ex situ*

El procedimiento de funcionalización *ex situ* fue realizado siguiendo el método de *grafting* con nitrato de galio sobre SBA descrito originalmente por El Berrinchi *et al.* (El Berrinchi, Cherif, Tessonier, Louis, Fraissard, Ledoux & Pham-Huu, 2005), según las siguientes condiciones de tratamiento.

La metalización o funcionalización *ex situ* se lleva a cabo sobre los materiales mesoporosos SBA y Ti-SBA sintetizados previamente. Para la galización, se disuelve

$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ en aproximadamente 50 mL de agua para síntesis (bidestilada) por cada gramo del soporte mesoporoso a tratar. La relación molar teórica de galio empleado en ambos casos es de $\text{Si}/\text{Ga} = 8.0$. Se añade el SBA o Ti-SBA al vaso de precipitados que contiene la solución y se agita vigorosamente por 20 h a *RT*. Pasado ese tiempo, la suspensión es centrifugada a 3500 rpm por 15 min, y el sobrenadante es descartado. El precipitado se lleva a una estufa a $60\text{ }^\circ\text{C} \times 48\text{ h}$ para su secado. El sólido obtenido es calcinado en una mufla a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, con una rampa de calentamiento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El sólido obtenido se deja enfriar a *RT* y se rotula, quedando listo para posteriores funcionalizaciones o para su empleo como catalizador. De esta manera, se obtuvieron los sólidos rotulados como $\text{Ga}>\text{SBA}^{\text{lxii}}$ y $\text{Ga}>\text{Ti-SBA}^{\text{lxiii}}$. En la siguiente sección se discuten las propiedades de ambos materiales.

4.3.5.2. Caracterizaciones y discusión

4.3.5.2.1. Difracción de rayos X

En la **Figura 4-42** se exhiben los diagramas de difracción de rayos X a bajo y alto ángulo de los materiales $\text{Ga}>\text{SBA}$ y $\text{Ga}>\text{Ti-SBA}$. En el panel (a), se indican con líneas de trazo los picos indexados a los planos de difracción (100), (110) y (200). Aquí, se pueden observar reflexiones a ángulos menores para el material $\text{Ga}>\text{Ti-SBA}$ con respecto al $\text{Ga}>\text{SBA}$, lo cual se condice con los parámetros de celda de sus precursores Ti-SBA y SBA, respectivamente, cuyos difractogramas se representan en la **Figura 4-39**. Como se puede ver al comparar los paneles (b) de ambas figuras, las reflexiones asignadas al portamuestras para Ti-SBA —a $2\theta \approx 43.7, 44.8$ y 64° — desaparecen o pierden mucha inten-

^{lxii} $\text{Ga}>\text{SBA}$: Sílice tipo SBA-15 func. *ex situ* con Ga, con rel. molar teórica $\text{Si}/\text{Ga} = 8$

^{lxiii} $\text{Ga}>\text{Ti-SBA}$: Sílice tipo Ti-SBA func. *ex situ* con Ga, con rel. molar t. $\text{Si}/\text{Ga} = 8$

sidad en su derivado de galio. No obstante, para Ga>SBA, aparece un pico a $2\theta \approx 44.6^\circ$, que como antes, no pudo ser asignado a ningún óxido de Ga conocido, y probablemente se trate de una reflexión perteneciente al portamuestras utilizado. Los diagramas a bajo y

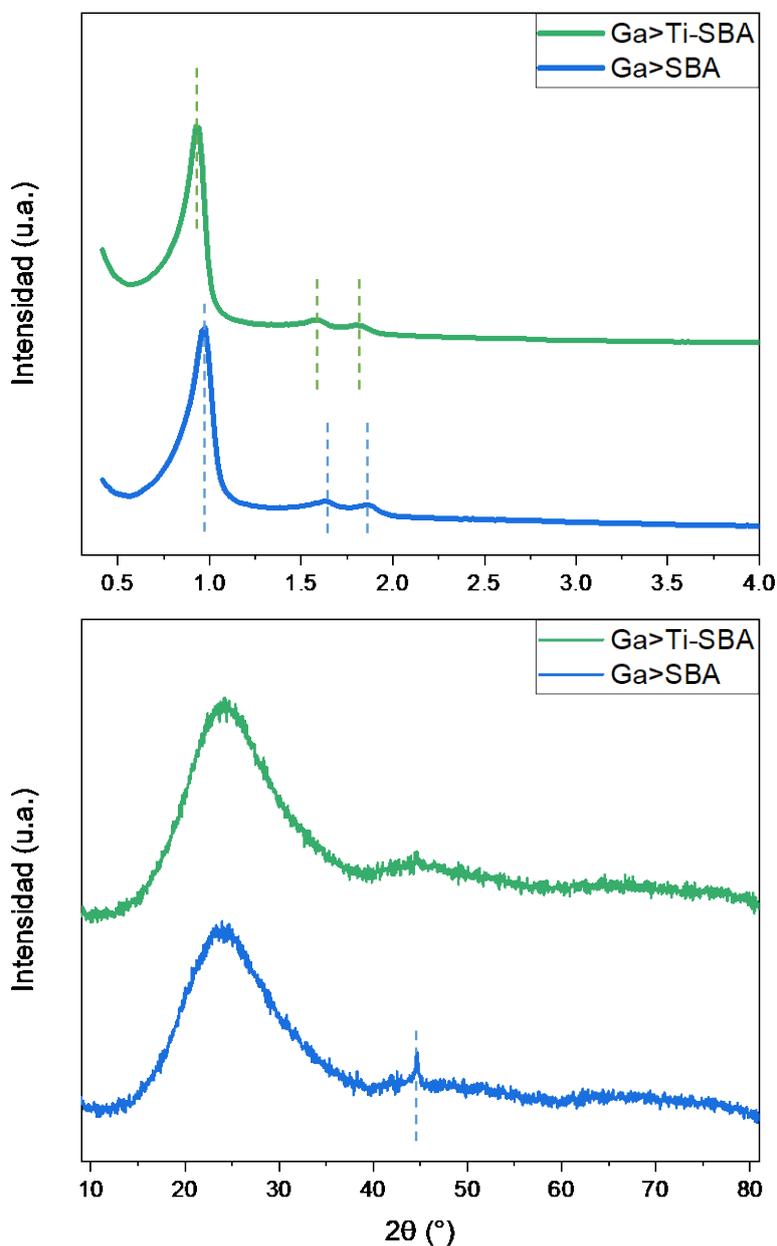


Figura 4-42. Difractogramas de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para Ga>SBA y Ga>Ti-SBA a (a) bajo ángulo y (b) alto ángulo. Las reflexiones indicadas en (a) para ambos materiales están ubicadas aproximadamente a los mismos ángulos de difracción que las de sus precursores respectivos (Figura 4-39). En el panel (b) se destaca la loma característica de materiales amorfos, ubicada a $2\theta \approx 24^\circ$ para los sólidos tipo SBA-15. En línea de trazo se indica un pico no identificado, presente en varios de los difractogramas de materiales tipo SBA-15 presentados en este Trabajo de Tesis, que correspondería al portamuestras.

alto ángulo se adecúan a los esperados para familias de materiales basadas en el soporte silíceo SBA-15.

En la **Tabla 4-15** se presentan las distancias interplanares y el parámetro de red de ambos materiales, determinados empleando las ecuaciones (25) y (26). Los parámetros de red a_0 se calcularon como la media de cada valor obtenido para cada reflexión, correspondientes a los planos cristalinos (100), (110) y (200), respectivamente.

Tabla 4-15. Distancias interplanares (d_{hkl}) y parámetros de red medios (a_0) de los materiales Ga>SBA y Ga>Ti-SBA, definidos en el grupo espacial $P6mm$ (n.º 183), obtenidos a partir de datos de XRD a bajo ángulo recogidos a 298 K (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Material	d_{hkl} (nm)			a_0 (nm)
	(100)	(110)	(200)	
Ga>SBA	9.15	5.43	4.77	10.81
Ga>Ti-SBA	9.51	5.59	4.90	11.16

Luego de realizar tratamientos de funcionalización postsíntesis sobre materiales soporte mesoporosos, los parámetros de red suelen variar ligeramente con respecto al de sus precursores; en este caso, el Ga>Ti-SBA-15 presenta una leve contracción de a_0 , de 11.75 (Tabla 4-13) a 11.16 nm (Tabla 4-15), que puede deberse a las interacciones entre las especies oxidadas de Ga superficiales y el Ti^{4+} en red, o a la calcinación, ya que induce reacciones de condensación. Si bien la intención de la metalización es lograr una incorporación parcial de la especie en forma de heteroátomo en red —es decir, en posiciones tetraédricas—, es probable que el Ga no se hubiera incorporado a la red mesoporosa (o, al menos, no en cantidades elevadas), puesto que se esperaría, en tal caso, un aumento del parámetro de red, dado el mayor radio de enlace del Ga^{3+} (0.47 \AA) con respecto al del Ti^{4+} (0.42 \AA), ambos tetracoordinados (Shannon, 1976).

4.3.5.2.2. Propiedades texturales

La **Tabla 4-16** resume las propiedades texturales de las muestras Ga>SBA y Ga>Ti-SBA, y a continuación se compararán con aquellas de sus precursores (**Tabla 4-14**).

Tabla 4-16. Relaciones molares teóricas Si/metal (**Si/Ti**, **Si/Ga**), parámetros de red medios (**a_0**), área superficial BET (**A_{BET}**), volumen de poro (**V_P**), diámetro medio de poro (**D_P**) y espesor de pared (**E**) de los materiales Ga>SBA y Ga>Ti-SBA.

Material	Si/Ti	Si/Ga	a_0 (nm)	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_P ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_P^* (nm)	E^{**} (nm)
Ga>SBA	-	8.0	10.81	676	0.896	5.3	5.5
Ga>Ti-SBA	8.65	8.0	11.16	762	0.980	5.1	6.0

$$*D_P \approx 4V_P/A_{BET} \quad **E \approx a_0 - D_P$$

Al contrastar las propiedades texturales de Ga>SBA con respecto a la sílice SBA empleada como soporte, se pueden ver parámetros de red, área BET, volumen de poro, diámetro de poro medio y espesor de pared virtualmente idénticos entre sí. Esto podría indicar una distribución superficial del Ga en forma de óxido muy finamente dispersado sobre el soporte o, lo que es más probable, que no hubiera conseguido anclarse en la superficie del material mesoporoso. Esto es factible, dado que la SBA solo posee silanoles terminales como puntos de anclaje donde, en teoría, sería posible incorporar los heteroátomos. Estos grupos Si-OH poseen una acidez muy baja, y podrían ser muy poco reactivos como para establecer enlaces con agregados de Ga₂O₃. En el caso de Ga>Ti-SBA, se distingue una contracción del parámetro de red (de 11.75 a 11.16 nm), y la disminución del área superficial y del volumen de poro (de 902 m²·g⁻¹ y 1.13 cm³·g⁻¹ a 762 m²·g⁻¹ y 0.980 cm³·g⁻¹, respectivamente). Todo esto es coherente con la incorporación de especies oxidadas en la superficie del soporte mesoporoso. Es llamativo que el diámetro medio de poro aumenta en una décima de nm, mientras que el espesor de pared disminuye de 6.8 a

6.0 nm, valor intermedio entre los materiales SBA (5.5 nm) y Ti-SBA. Esto podría deberse a que el tratamiento de calcinación hubiera provocado una redistribución de los átomos de Ti dentro de la red, consiguiendo espesores de pared menores, y parámetros de celda reducidos.

Las isothermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaños de poro de estos materiales se muestran en la **Figura 4-43**. Al comparar los ciclos de histéresis con aquellos de la **Figura 4-40**, se puede concluir que la estructura porosa se mantiene tan uni-

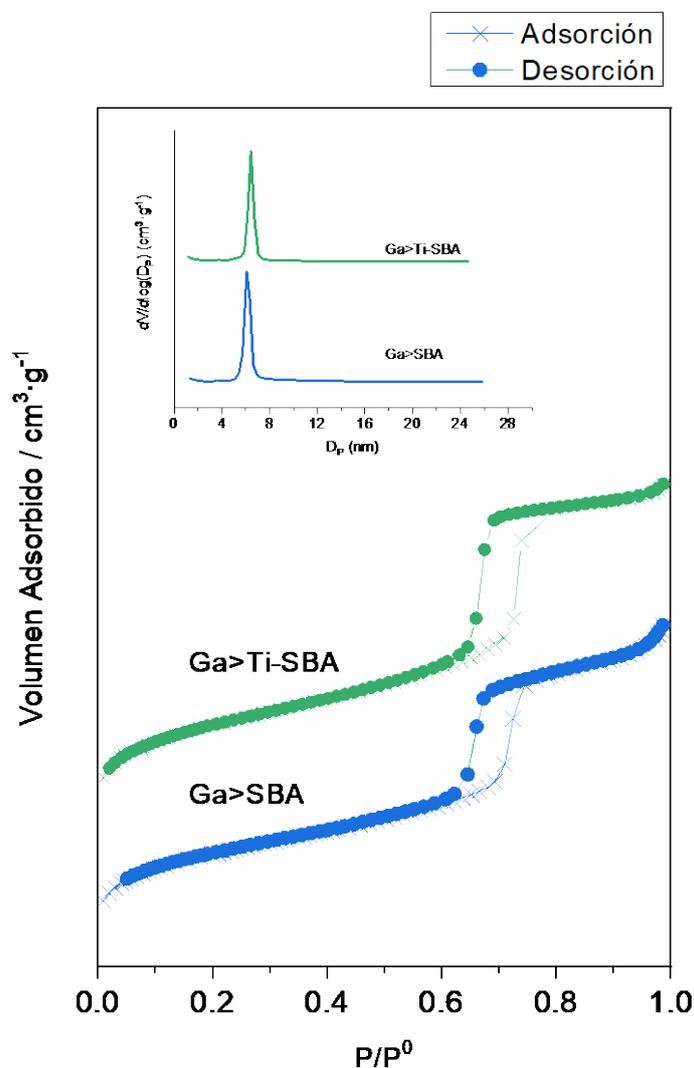


Figura 4-43. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales Ga>SBA y Ga>Ti-SBA. En el interior, distribución de tamaños de poro para ambas muestras.

forme como la de sus precursores. Las isothermas corresponden a las de tipo IV(a), como antes, y la distribución de tamaños de poro no varía sensiblemente entre precursores y materiales funcionalizados con Ga. Esto sugiere una incorporación sumamente dispersa de galio en la superficie de los materiales o, posiblemente, un grado muy bajo de adición de este heteroátomo, especialmente para el caso del Ga>SBA, al no poseer sitios de anclaje fuertes. Ambos materiales presentan ciclos de histéresis tipo H1. En literatura (Jarry, Launay, Nogier, Montouillout, Gengembre & Bonardet, 2006), el material obtenido con el mismo procedimiento de síntesis que Ga>SBA, empleando etanol como disolvente, deriva en una incorporación pobre de Ga, con relaciones molares reales de Si/Ga = 35 y 45 para las molares teóricas de 10 y 20, respectivamente, lo que refuerza la hipótesis de una incorporación pobre del heteroátomo sobre el soporte mesoporoso tipo SBA-15.

4.3.5.2.3. Espectroscopía IR con transformada de Fourier de acetonitrilo adsorbido

Como los materiales SBA y Ti-SBA (sección 4.3.4.2.3), sus derivados de Ga fueron estudiados por FTIR-ACND. En la **Figura 4-44** se reúnen los espectros correspondientes a cada sólido sin tratar, a los adsorbidos con ACND a *RT*, y a los sólidos a *RT*, 60 °C y 100 °C. Como se observa allí, tanto el Ga>SBA como el Ga>Ti-SBA presentan señales intensas en el intervalo de los 2275 cm⁻¹ a los 2264 cm⁻¹, provocadas por el estiramiento C≡N por interacciones con el soporte. Las intensidades de las bandas activas en estos materiales son mayores a las de sus precursores sin funcionalizar, especialmente para las señales a 2322 cm⁻¹, fuertemente desplazadas hacia frecuencias mayores en comparación con la sonda libre, y que se deben a la coordinación del CD₃CN con los sitios de ácido de Lewis (Jarry, Launay, Nogier, Montouillout, Gengembre & Bonardet, 2006). Si bien los dos materiales funcionalizados con Ga presentan espectros de adsorción y desorción muy

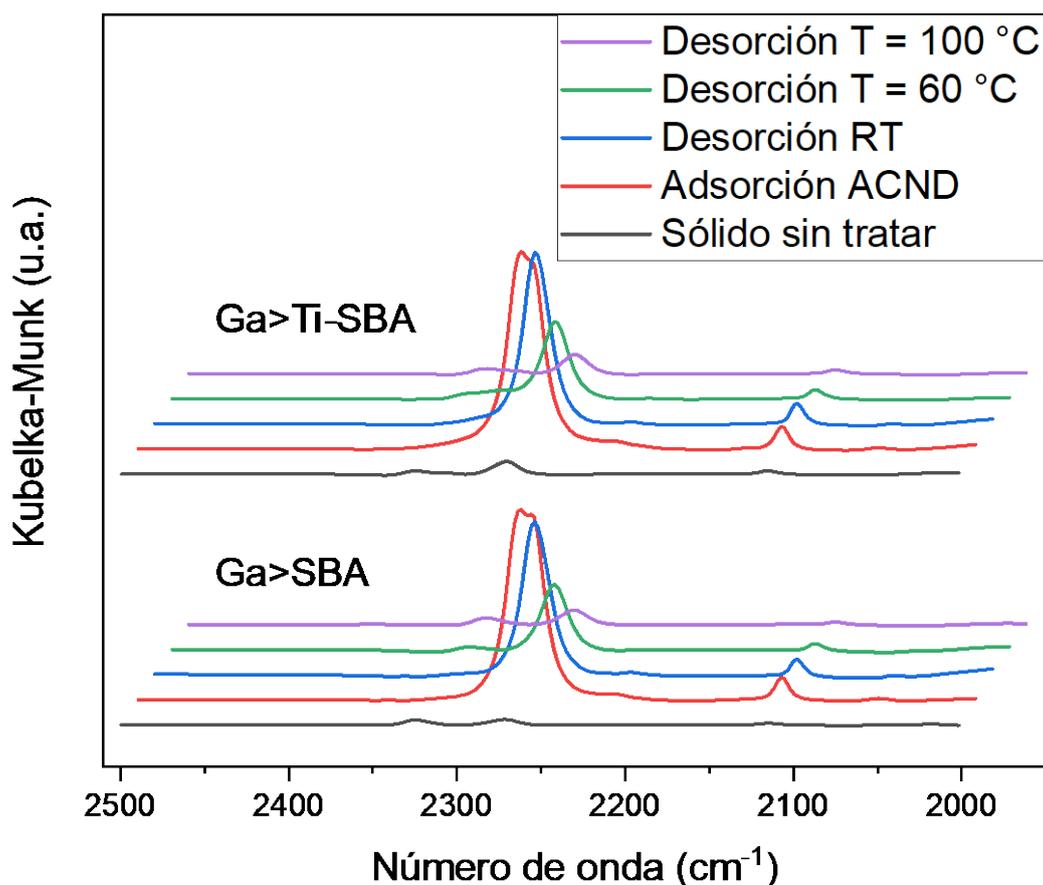


Figura 4-44. Espectros de FTIR-ACND de los materiales Ga>SBA y Ga>Ti-SBA, medidos para cada sólido sin tratar, luego tratado con ACND adsorbido, y desorbido a temperatura ambiente, a 60 y a 100 °C. Para cada muestra, las curvas están desplazadas en 10 cm⁻¹ con respecto a la anterior, para una mejor visualización.

similares, se puede notar para el Ga>Ti-SBA una mayor intensidad de la banda 2322 cm⁻¹ a mayores temperaturas de desorción, particularmente a los 60 °C. Esto es razonable, dada su mayor acidez de red, debido a la presencia de titanio en sustitución del silicio tetraédrico, que permite a su vez un mayor grado de anclaje de especies oxidadas de Ga a la superficie del material. De este modo, se esperaría una mayor actividad catalítica para el material Ga>Ti-SBA, con relación al Ga>SBA.

De esta manera concluyen las caracterizaciones realizadas sobre los materiales derivados de Ga. Las pruebas catalíticas de estos materiales se discuten en el capítulo de **Reacciones Catalíticas**.

4.3.6. Materiales mesoporosos funcionalizados con estaño

4.3.6.1. Preparación de muestras

4.3.6.1.1. Síntesis sol-gel y cocondensación

El procedimiento de síntesis directa empleado para la obtención de sílice SBA funcionalizada *in situ* es igual al descrito en la sección 4.3.4.1.1, solo que, en lugar de emplear un alcóxido de titanio, se utiliza SnCl₂ como fuente del heteroátomo. La sal, secada previamente en estufa por al menos 24 h, fue incorporada 10 min después del comienzo de la hidrólisis del TEOS. El procedimiento continúa igual al descrito para Ti-SBA. En este caso, se sintetizaron tres materiales con relaciones molares teóricas Si/Sn = 8, 20 y 50. Se obtuvieron los materiales rotulados como Sn(8)-SBA^{lxiv}, Sn(20)-SBA y Sn(50)-SBA.

Para la obtención de catalizadores funcionalizados postsíntesis con Sn, se empleó la sílice SBA sintetizada y caracterizada previamente (sección 4.3.4).

4.3.6.1.2. Funcionalización *ex situ*

El procedimiento de funcionalización es igual al detallado en 4.3.5.1.2, con empleo del cloruro de estaño en sustitución al nitrato de galio. Como en el caso de Sn(*q*)-SBA, se emplearon tres relaciones molares teóricas Si/Sn. De esta forma, se obtuvieron los materiales Sn(8)>SBA^{lxv}, Sn(20)>SBA y Sn(50)>SBA, funcionalizados por metalización. Para la obtención de Sn(50)>SBA se empleó un lote de SBA diferente al de los demás materiales.

^{lxiv} Sn(*q*)-SBA: Sílice tipo SBA-15 func. *in situ* con Sn, con relación molar teórica Si/Sn = *q*

^{lxv} Sn(*q*)>SBA: Sílice tipo SBA-15 func. *ex situ* con Sn, con rel. molar t. Si/Sn = *q*

4.3.6.1.3. Impregnación húmeda

El *grafting* por impregnación húmeda de Sn en SBA fue realizado basado en la síntesis publicada originalmente por Shah *et al.* (Shah, Ramaswamy, Pasricha, Lazar & Ramaswamy, 2004), utilizando una fuente de Sn alternativa. El proceso comienza solubilizando el SnCl₂ en un disolvente, típicamente agua, algún alcohol, acetona, tolueno o incluso benceno. Como el SnCl₂ es soluble en etanol, se empleó este disolvente volátil, a razón de 50 mL por cada gramo de SBA a tratar. Para la preparación de estos materiales, se emplearon las relaciones molares teóricas de Si/Sn = 8 y 20. La disolución se introduce en un balón conectado a un evaporador rotativo, y se le incorpora la SBA, secada previamente en estufa a fin de liberar los silanoles terminales de humedad adsorbida en su superficie y mejorando el grado de incorporación. La sílice, seca y ligeramente triturada en mortero, es colocada en el balón junto con la solución alcohólica de Sn y se llevan a vacío en el evaporador a 60 °C, y a rotación de 70 rpm, logrando una ebullición suave del solvente. Una vez eliminado totalmente el solvente —tras unos 20 min, aproximadamente—, se lo trasvasa a un vaso de precipitados y se lo seca en estufa a 60 °C por 48 h. Finalmente, el sólido se lleva a pirólisis a 475 °C × 5 h y a calcinación a 450 °C × 5 h, con rampas de calentamiento de hasta 3 °C/min en ambos casos. Así, se sintetizaron los materiales funcionalizados por impregnación húmeda Sn(8)/SBA^{lxvi} y Sn(20)/SBA.

4.3.6.1.4. Reducción de estaño

El método de síntesis de materiales con anclajes metálicos reducidos corresponde al descrito para la impregnación húmeda (sección 4.3.6.1.3), solo que añade una etapa final

^{lxvi} Sn(*q*)/SBA: Sílice tipo SBA-15 func. por impregnación húmeda con Sn, con rel. molar t. Si/Sn = *q*

de reducción en H₂. Para ello, se lleva el sólido a un reactor de acero con camisa térmica hasta la temperatura seleccionada de reducción y con flujo reductor de H₂. Para estos materiales se realizaron tratamientos a 470 °C por 5 h, con rampas de calentamiento de hasta 3 °C/min. El producto es rotulado y está listo para ser empleado. En este grupo, se obtuvieron los materiales Sn⁰(8)/SBA^{lxvii}, Sn⁰(20)/SBA y Sn⁰(50)/SBA.

4.3.6.2. Caracterizaciones y discusión

La serie de sílices funcionalizadas con estaño fue caracterizada por distintas técnicas. Originalmente, solo se sintetizaron los materiales con $q = 8$, mientras que aquellos con relación molar Si/Sn = 20 y 50 no fueron sintetizados sino hasta después de haberse llevado a cabo pruebas catalíticas con los de mayor contenido de Sn. Además, el material Sn(20)/SBA no fue caracterizado y sólo se evaluó catalíticamente, mientras que el Sn(50)/SBA nunca fue sintetizado. Por este motivo, la mayoría de las caracterizaciones que siguen a continuación se presentan para el conjunto de materiales mesoporosos con Si/Sn = 8, y para algunos con relación 20 y 50.

4.3.6.2.1. Difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X a bajo y alto ángulo de la serie de materiales Sn(q)-SBA, Sn(q)/SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(q)-SBA se exhiben en la **Figura 4-45**, para $q = 8, 20$ y 50 . En los paneles de difractogramas de bajo ángulo (columna izquierda) se indexan los picos (100), (110) y (200), indicados con líneas de trazo. Se puede destacar el hecho de que los materiales con valores de q crecientes no presentan ninguna tendencia

^{lxvii} Sn⁰(q)/SBA: Sílice tipo SBA-15 func. con Sn reducido a metálico, con rel. molar t. Si/Sn = q

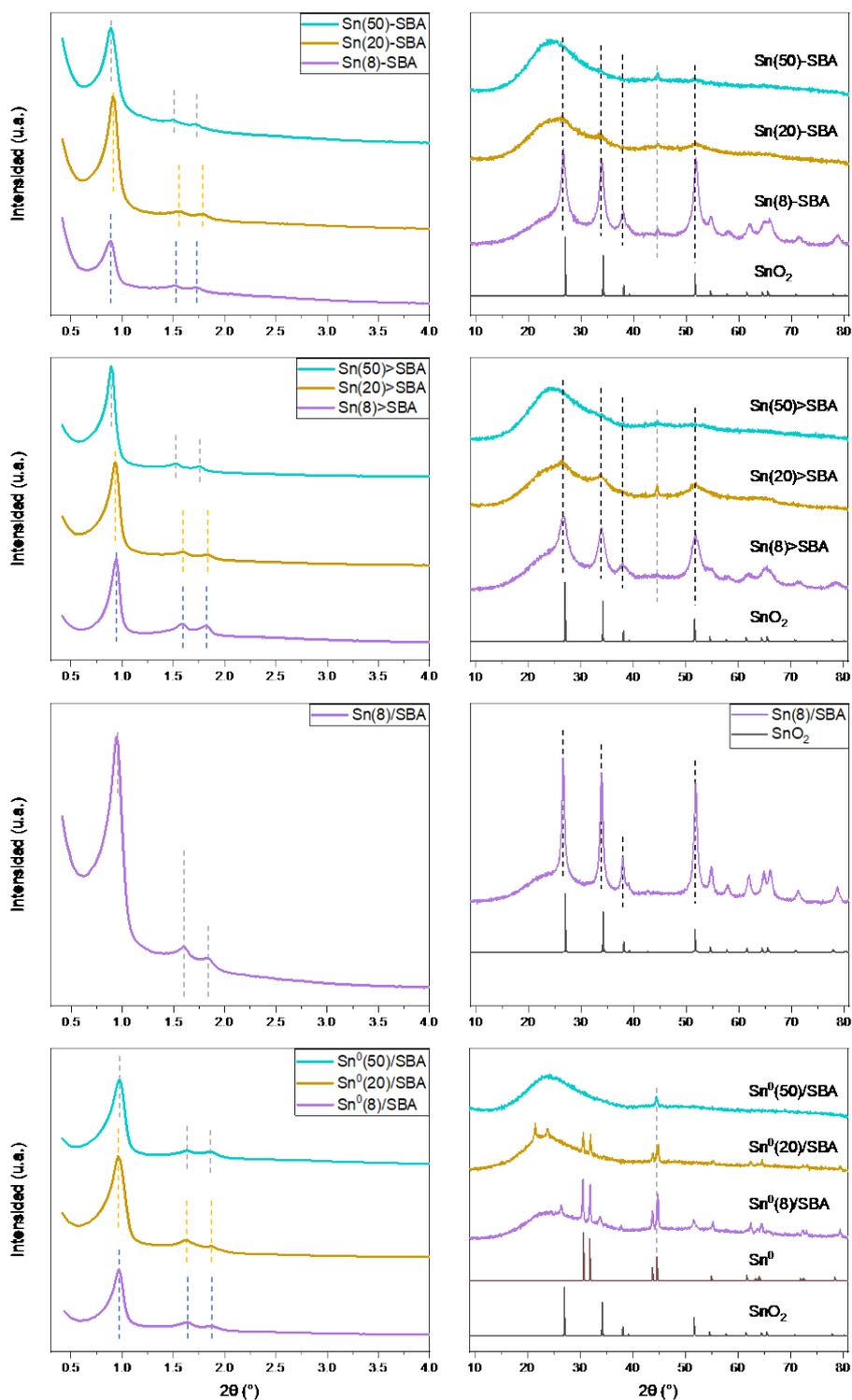


Figura 4-45. Difractogramas de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para los materiales (a y b) $\text{Sn}(q)\text{-SBA}$, (c y d) $\text{Sn}(q)\text{>SBA}$, (e y f) $\text{Sn}(8)/\text{SBA}$ y (g y h) $\text{Sn}^0(q)\text{-SBA}$, para las relaciones molares teóricas $\text{Si}/\text{Sn} = q = 8, 20$ y 50 a bajo ángulo (columna izquierda) y a alto ángulo (columna derecha). En los difractogramas a bajo ángulo se indexan las reflexiones propias de la simetría hexagonal del sistema de poros del soporte. A alto ángulo se incluyen los diagramas calculados de la fase casiterita del SnO_2 (picos indicados con líneas de trazo negras) y del Sn metálico (solo panel (h)). Además, se indica una reflexión que corresponderían al portamuestras

obvia en cuanto a las posiciones o la intensidad de los picos. Los difractogramas a alto ángulo, en cambio, sí que presentan picos que disminuyen en intensidad a medida que se avanza en la serie (con cantidades inferiores de carga metálica). Si se analizan los paneles **(b)**, **(d)** y **(f)** de esta última figura, se distinguen reflexiones a $2\theta \approx 26.7, 34.0, 38.0$ y 51.9° —indicadas con líneas de trazo negras—, entre otras, indexadas como picos de óxido de estaño SnO_2 , en fase casiterita (ICSD 9163), cuyo difractograma calculado se incluye como referencia en todos los paneles de alto ángulo (columna derecha). Una dispersión ideal no generaría estas reflexiones, ya que los materiales amorfos o muy finamente dispersos no producen picos resueltos, sino lomas anchas que se confunden con la línea de base —como la correspondiente a la sílice amorfa tipo SBA-15, centrada en a $2\theta \approx 24^\circ$ —. En $\text{Sn}(q)$ -SBA y $\text{Sn}(q)>$ SBA, a medida que la carga de Sn disminuye —*i. e.*, a mayor valor de q —, la intensidad de estos picos decrece y su anchura aumenta, por lo que apenas son visibles para $\text{Si}/\text{Sn} = 20$, y no se distinguen para $q = 50$. Esto indica una disminución en la cantidad de cristalitas de óxido de estaño, con tamaños inversamente proporcionales a la anchura de picos. Si se comparan las reflexiones de $\text{Sn}(8)$ -SBA, $\text{Sn}(8)>$ SBA y $\text{Sn}(8)/$ SBA, se puede notar que la muestra obtenida por metalización ($\text{Sn}(8)>$ SBA, panel **(d)**) es la que presenta menor intensidad de SnO_2 . Esto sugiere una incorporación más dispersa sobre la estructura, con cristalitas de menores tamaños, si se asume el mismo grado de incorporación de Sn para los tres materiales. Le sigue el material obtenido por funcionalización *in situ* con SnCl_2 ($\text{Sn}(8)$ -SBA, panel **(b)**), caso en el que se buscó incorporar el Sn^{4+} en posiciones tetraédricas en red. Sin dudas, esto sugiere una incorporación incompleta del estaño, y la consecuente segregación en forma óxido superficial. Por último, y para la misma carga metálica, el material que peor dispersión consiguió es el obtenido por impregnación húmeda, con reflexiones muy intensas y estrechas, correspon-

dientes al SnO₂, lo cual es, en cierto modo, esperable. En el panel (h), para los materiales Sn⁰(8)/SBA y Sn⁰(20)/SBA, se distinguen dos pares de picos intensos—a $2\theta \approx 30.6$ y 32.0 , y 43.8 y 44.8° —, que fueron asignados a la fase tetragonal de estaño metálico (ICSD 40037), junto con algunas de las reflexiones identificadas previamente como SnO₂, presentes exclusivamente en Sn⁰(8)/SBA. Los diagramas de difracción calculados para ambos compuestos de estaño se incluyen en el panel (h), a modo de referencia. La presencia y forma de estos picos nos permite arribar a dos conclusiones importantes: la primera, es que parte del estaño extrared está en estado oxidado, lo que sugiere una reducción incompleta del cloruro metálico. Esto motivó a un estudio de los materiales por reducción térmica programada (ver **más adelante**), para determinar con precisión cuál sería la temperatura óptima de reducción del cloruro de SnCl₂ en la superficie del soporte para cada método de postsíntesis. La segunda, es que la fase metálica se presenta bien cristalizada, incluso a cantidades de carga metálica bajas ($q = 20$). El hecho de que las reflexiones estén tan bien resueltas, lo que a su vez sugiere tamaños de cristalitas relativamente grandes, evidentemente está relacionado con un fenómeno de coalescencia entre las partículas de Sn metálico que van fundiendo a medida que se generan por reducción del Sn²⁺. Esto es posible debido a que el tratamiento de reducción por H₂ se realiza a 470 °C, una temperatura superior a la de fusión del estaño metálico (de 232 °C (Shen, Siderius, Krekelberg & Hatch, 2018c)). Una mayor temperatura de reducción, y mayores tiempos de tratamiento, induciría aún más a la coalescencia de las pequeñas gotas de metal fundido generadas, disminuyendo la dispersión del metal y, en teoría, afectando negativamente la actividad catalítica del material. Esto podría suponer una relación de compromiso entre el grado de dispersión del metal, y la cantidad relativa de Sn reducido a estado de oxidación cero. Finalmente, en los difractogramas a alto ángulo de la **Figura 4-45**, se indica

con línea de trazo gris una reflexión a $2\theta \approx 44.6^\circ$ que no correspondería a ninguna de las fases de Sn presentadas. De hecho, este pico se corresponde con los indicados para los materiales SBA (**Figura 4-39**), Ti-SBA (**Figura 4-39**), y Ga>SBA (**Figura 4-42**). Los materiales Ga>SBA, Ti-SBA y Sn(*q*)-SBA, parten de síntesis sol-gel independientes, por lo que una impureza en una de ellas no debería repetirse en las demás. La contaminación de los precursores de síntesis tampoco debería considerarse como una posibilidad, puesto que otras sílices que fueron sintetizadas en paralelo y con los mismos reactivos no presentan señales a ese mismo ángulo de difracción. Lo anterior reafirma la hipótesis de que este pico corresponde al portamuestras empleado.

En la **Tabla 4-17** se presentan las distancias interplanares y el parámetro de red medios de los materiales estudiados por difracción.

Tabla 4-17. Distancias interplanares (d_{hkl}) y parámetros de red medios (a_0) de los materiales Sn(*q*)-SBA, Sn(*q*)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(*q*)-SBA, para las relaciones molares teóricas Si/Sn = *q* = 8, 20 y 50. Los parámetros fueron definidos para el grupo espacial *P6mm* (n.º 183), obtenidos a partir de datos de XRD a bajo ángulo recogidos a 298 K (Cu K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Además, se incluyen los parámetros de la SBA —indicada con §— empleada como precursor para la síntesis de Sn(50)>SBA.

<i>Material</i>	$d_{hkl} \text{ (nm)}$			$a_0 \text{ (nm)}$
	(100)	(110)	(200)	
<i>Sn(8)-SBA</i>	9.91	5.81	5.12	11.63
<i>Sn(20)-SBA</i>	9.72	5.68	4.97	11.36
<i>Sn(50)-SBA</i>	9.91	5.87	5.17	11.71
<i>Sn(8)>SBA</i>	9.44	5.57	4.87	11.10
<i>Sn(20)>SBA</i>	9.49	5.55	4.86	11.10
<i>Sn(50)>SBA</i> [§]	9.92	5.81	5.06	11.59
<i>Sn(8)/SBA</i>	9.37	5.54	4.85	11.03
<i>Sn⁰(8)/SBA</i>	9.17	5.42	4.74	10.79
<i>Sn⁰(20)/SBA</i>	9.38	5.48	4.79	10.95
<i>Sn⁰(50)/SBA</i>	9.11	5.41	4.76	10.78
<i>SBA</i> [§]	10.18	5.94	5.18	11.86

Como se anticipó con la inspección visual de los difractogramas de bajo ángulo, no se encuentran tendencias evidentes de parámetros de red para valores crecientes de q . Esto también es debido, para el material Sn(50)>SBA, a que su obtención parte de una SBA diferente a la del resto de los materiales de Sn, y sus parámetros se incluyen en la última fila de la **Tabla 4-17**. Lo que sí es notable es que los materiales obtenidos por impregnación húmeda (Sn(8)/SBA y Sn⁰(q)/SBA) conservan parámetros de red muy cercanos al de la SBA-15 soporte utilizada para su obtención, con $a_0 = 10.82 \text{ \AA}$ (**Tabla 4-13**). Las muestras sintetizadas en las que se espera una incorporación total (Sn(q)-SBA) o parcial (Sn(q)>SBA) del Sn en posiciones tetraédricas, presentan parámetros de red mayores que el de SBA; esto es razonable frente al radio iónico del Sn⁴⁺ (0.55 Å), superior con respecto al del Si⁴⁺ (0.26 Å), ambos con coordinación IV (Shannon, 1976). También se destaca que los materiales funcionalizados *in situ* presenten mayores parámetros de red que los funcionalizados por estañización, a pesar de presentar picos de Bragg de SnO₂ más intensos y resueltos que los que estos exhiben; esto se debe a que picos menos intensos no implican necesariamente incorporación de los elementos en posiciones tetraédricas, sino que también la dispersión de los óxidos en cristalitas mucho más pequeñas.

4.3.6.2.2. Propiedades texturales

La **Tabla 4-18** resume las propiedades texturales de Sn(q)-SBA, Sn(q)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(q)-SBA, para $q = 8, 20$ y 50 , con excepción de las muestras Sn(50)-SBA y Sn⁰(50)/SBA, que no fueron analizadas por esta técnica. A continuación, se presenta una comparativa entre las propiedades de estos materiales y con aquellas de la sílice tipo SBA precursora, con datos tomados a partir de la **Tabla 4-14**.

Tabla 4-18. Relaciones molares teóricas Si/metal (**Si/Sn**), parámetros de red medios (**a_0**), área superficial BET (**A_{BET}**), volumen de poro (**V_P**), diámetro medio de poro (**D_P**) y espesor de pared (**E**) de los materiales Sn(8)-SBA, Sn(20)-SBA, Sn(*q*)-SBA (para *q* = 8, 20 y 50), Sn(8)/SBA, Sn⁰(8)/SBA y Sn⁰(20)/SBA, y para la SBA empleada para la síntesis de Sn(50)-SBA —indicada con §—.

Material	Si/Sn	a_0 (nm)	A_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V_P (cm ³ ·g ⁻¹)	D_P^* (nm)	E^{**} (nm)
Sn(8)-SBA	8	11.63	620	0.738	4.8	6.8
Sn(20)-SBA	20	11.71	569	0.551	3.9	7.8
Sn(8)>SBA	8	11.10	619	0.812	5.2	5.9
Sn(20)>SBA	20	11.10	616	0.815	5.3	5.8
Sn(50)>SBA [§]	50	11.59	787	1.074	5.5	6.1
Sn(8)/SBA	8	11.03	465	0.665	5.7	5.3
Sn ⁰ (8)/SBA	8	10.79	367	0.694	7.6	3.2
Sn ⁰ (20)/SBA	20	10.95	450	0.728	6.5	4.5
SBA [§]	-	11.86	864	1.180	5.5	6.4

$$*D_P \approx 4V_P/A_{BET} \quad **E \approx a_0 - D_P$$

Si se comparan las propiedades texturales de los materiales funcionalizados con Sn *in situ* con la sílice SBA, destacan los diámetros de poro menores de estos nuevos materiales (4.8 y 3.9 nm para Sn(8)-SBA y Sn(20)-SBA, respectivamente, **Tabla 4-18**) con relación a la sílice sin modificar (5.3 nm, **Tabla 4-14**), presentando los menores diámetros de poro medios alcanzados hasta ahora. Esto, junto con el consecuente engrosamiento de las paredes, y un elevado parámetro de red, aunque con áreas superficiales moderadas —inferiores a la de la SBA-15—, permite deducir que el SnO₂ detectado por XRD a alto ángulo obstruye parcialmente los canales de los materiales mesoporosos, induciendo una notable reducción del volumen de poro con respecto a la sílice SBA (0.738 cm³·g⁻¹ para Sn(8)-SBA y 0.551 cm³·g⁻¹ para Sn(20)-SBA, vs. 0.896 cm³·g⁻¹ para SBA). Dicha obstrucción parcial se verifica al analizar la distribución de tamaños de poro, presentada en la figura en la **Figura 4-46(a)**, donde las curvas presentan dos máximos a diferentes tamaños, para ambos materiales funcionalizados *in situ*, correspondientes a pares de diámetros de poro más probables. Este hecho, a su vez, se reafirma por el ciclo de histéresis

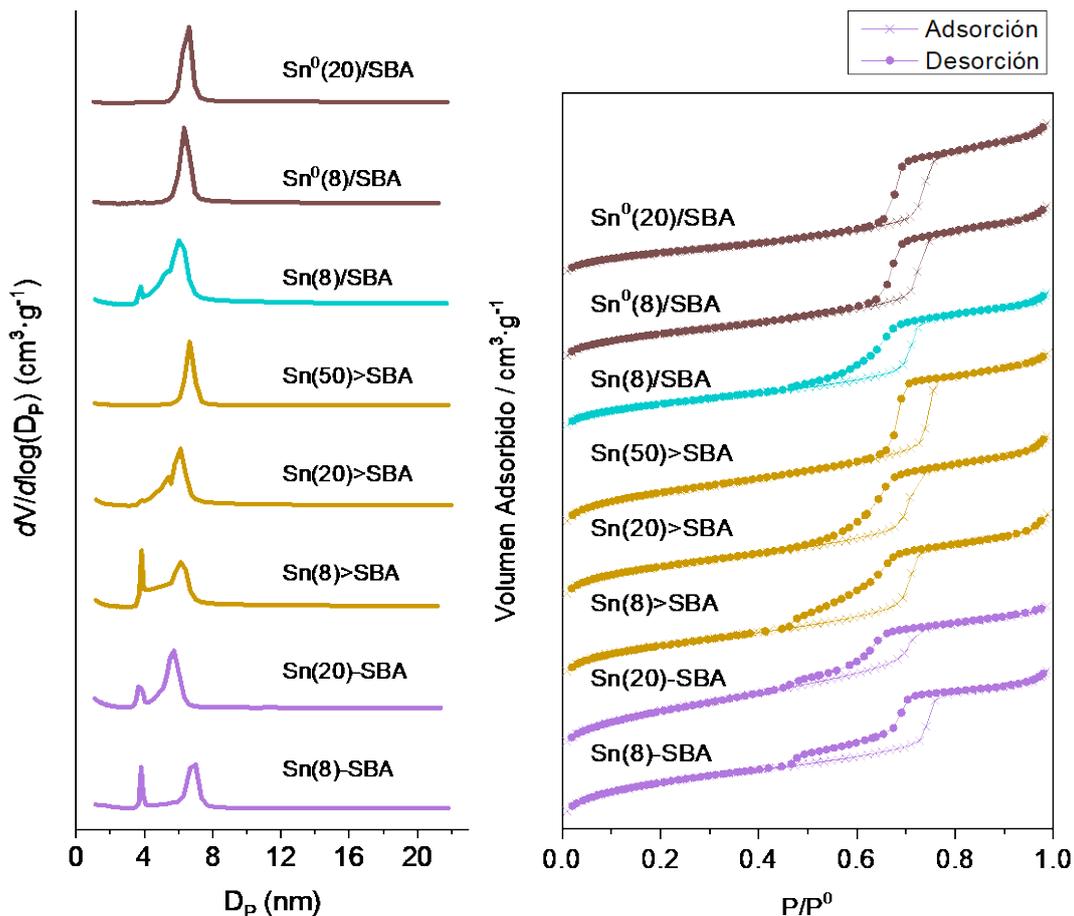


Figura 4-46. (a) Distribución de tamaños de poro y (b) isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales funcionalizados con estaño Sn(*q*)-SBA, Sn(*q*)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(*q*)-SBA, para *q* = 8, 20 y/o 50, según el tipo de funcionalización.

tipo H5 que presentan las isothermas tipo IV(a) del Sn(8)-SBA y Sn(20)-SBA, una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados —para la clasificación completa de isothermas y ciclos de histéresis, referirse a la sección 3.5.5.4—. Los materiales sintetizados por estañización, por su parte, presentan áreas BET disminuidas en aproximadamente un 10 % —unos 60 a 70 m²·g⁻¹— respecto a sus materiales SBA precursores, y en igual proporción para la disponibilidad de volumen de poro. Los diámetros de poro medios se conservan iguales o muy similares a los de sus sílices precursoras, mientras que el espesor de pared se ve ampliado para los materiales con *q* = 8 y 20, y ligeramente reducido para el de Si/Sn = 50,

lo que sugiere cierto grado de incrustación de óxidos extrarede en las paredes, decreciente a medida que la carga de Sn disminuye. El efecto ocurrido en el último material puede deberse a que su obtención parte de una SBA más abierta (con un parámetro de red un 10 % mayor y un 28 % más de área superficial), por lo que el último tratamiento de calcinación puede haber afectado a esta estructura en mayor grado que a las anteriores. El engrosamiento de las paredes es concomitante con un ligero grado de obstrucción de los poros del material, lo cual se puede ver con claridad en la **Figura 4-46(a)**, de distribución de tamaño de poros, para los tres materiales Sn(*q*)-SBA. Nuevamente, Sn(8)-SBA presenta una doble porosidad, aunque con una distribución amplia de diámetros posibles que conforman una isoterma tipo IV(a) con ciclo de histéresis H2(b) (**Figura 4-46(b)**). El ciclo tipo H2(b) está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución del tamaño del cuello es bastante más amplia. La serie de materiales funcionalizados *ex situ* por estañización (Sn(*q*)-SBA) evoluciona desde ciclos de histéresis H2(b) —para Si/Sn = 8— a ciclos tipo H1 —para *q* = 50—, con una distribución de varios tamaños de poro probables, a una con un único máximo. Los tres materiales funcionalizados por impregnación húmeda, tanto calcinados (Sn(8)/SBA) como calcinados y reducidos (Sn⁰(8)/SBA y Sn⁰(20)/SBA), presentan una reducción sustancial del área superficial BET, una reducción del volumen de poro (especialmente aquellos con mayor carga del heteroátomo), y disminución de la pared y aumento del diámetro medio de poros. Estos últimos dos efectos se ven acrecentados para los materiales parcialmente reducidos —recordemos que la difracción por XRD evidencia una reducción a Sn⁰ incompleta, con la presencia de óxidos de fase casiterita SnO₂ en los materiales—. Es probable que la reducción del área se deba a la incorporación y obstrucción total de algunos canales por parte de óxidos y metal de estaño. Para Sn(8)/SBA, el efecto también incluiría obstrucciones parciales, evidente por

la amplia distribución de tamaños de poro, y por la presencia de un ciclo de histéresis tipo H2(b) (**Figura 4-46(a)** y **(b)**, respectivamente). En el caso de los materiales Sn⁰(*q*)/SBA, la obstrucción total puede deberse al fenómeno de coalescencia discutido en la sección de difracción de rayos X a alto ángulo, efecto que se expone como causa probable de la aparición de picos de Bragg propios de estaño metálico, incluso a cargas de Sn relativamente bajas. El adelgazamiento de la pared puede deberse a una sustitución isomórfica del Si⁴⁺ por Sn⁴⁺, generando estannatos de silicio durante alguno de los tratamientos térmicos de calcinación o reducción (Shah, Ramaswamy, Lazar & Ramaswamy, 2007).

4.3.6.2.3. Espectroscopía IR con transformada de Fourier de acetonitrilo adsorbido

Los materiales de estaño con mayor carga del metal —aquellos con relaciones molares teóricas Si/Sn = *q* = 8, exclusivamente— fueron estudiados por FTIR con acetonitrilo deuterado como molécula sonda. La sílice tipo SBA-15 precursora de estos cuatro materiales se analizó en la sección 4.3.4.2.3, donde también se detallan las bandas activas en IR que podrían esperarse para los sólidos ácidos, en general. La **Figura 4-47** reúne todos los espectros medidos para los materiales Sn(8)-SBA, Sn(8)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(8)/SBA. En general, se muestran las señales correspondientes a cada sólido sin tratar, a la adsorción de ACND a *RT*, y los sólidos desorbidos de su molécula sonda a *RT*, 60 °C y 100 °C, aunque, para ciertos materiales, algunas curvas no fueron registradas correctamente, y no se muestran en la gráfica. En términos generales, los cuatro sólidos de Sn presentan ligeras discrepancias para iguales condiciones de análisis. El sólido funcionalizado *ex situ* Sn(8)>SBA presenta la mayor intensidad a 2275 cm⁻¹ luego de cada desorción, sugiriendo una fuerza ácida de sitios de Lewis superior con respecto a la de las otras muestras. La señal a 2117 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento simétrico vs(CD₃), es

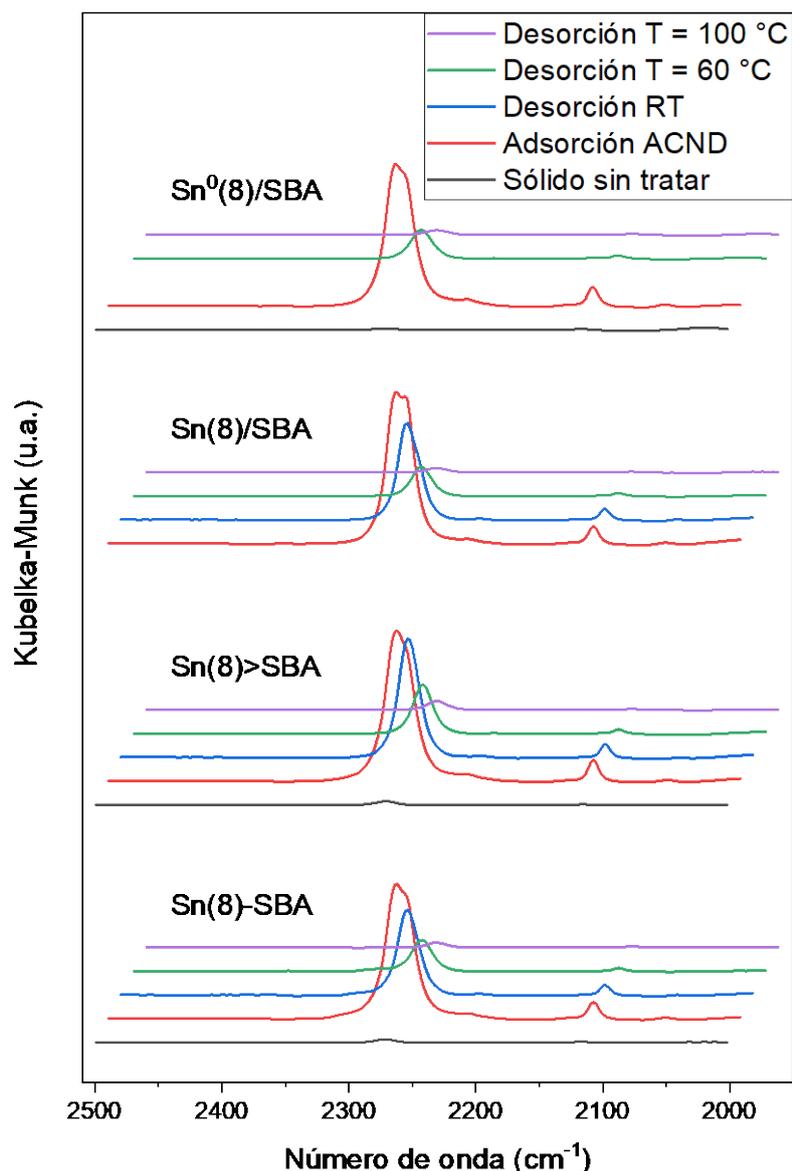


Figura 4-47. Espectros de FTIR-ACND de los materiales Sn(8)-SBA, Sn(8)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(8)/SBA, medidos para cada sólido sin tratar, luego tratado con ACND adsorbido, y desorbido a temperatura ambiente, a 60 y a 100 °C. Para cada muestra, las curvas están desplazadas en 10 cm⁻¹ con respecto a la anterior, para una mejor visualización.

intensa para los cuatro sólidos, aunque ligeramente menor para el sólido funcionalizado por impregnación húmeda Sn(8)/SBA. Además, este material exhibe una menor intensidad en la señal a 2215 cm⁻¹, correspondiente a puentes de H entre el ACND y los OH superficiales, indicando una menor acidez que los otros tres sólidos. Por su parte, las muestras Sn(8)-SBA y Sn⁰(8)/SBA presentan bandas muy similares entre sí.

4.3.6.2.4. Reducción térmica programada

Al igual que por FTIR-ACND, los materiales Sn(8)-SBA, Sn(8)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(8)/SBA fueron estudiados por reducción térmica programada, a fin de determinar la cantidad relativa de Sn incorporado en su forma SnO₂, e inferir la dispersión y el tamaño de los agregados de esta especie en la superficie de cada material. Según varios autores, la *reducibilidad* de un óxido puede depender del tamaño de las partículas y de su grado de dispersión, además de la tasa de reducción del metal estudiado y la cantidad a reducir (Valles, Sa-ngasaeng, Martínez, Jongpatiwut & Beltramone, 2019; Zhang, Dong, Wang, Liu, Zuo & Cui, 2016; Jia, Jia, Li, Hou, Wang & Sun, 2011; Iglesia, Soled & Fiato, 1992). Como estos materiales fueron tratados con iguales cantidades de un mismo compuesto —*i. e.*, SnCl₂ convertido por calcinación en óxido de estaño— es posible comparar directamente entre sí las señales de H₂ consumido para cada muestra. En estos análisis, dicha señal corresponde a productos de reducción eluidos, que poseen conductividad térmica distinta a la del gas reductor de arrastre —como p. ej., H₂O generada por la reducción de óxidos, con átomos de oxígeno otrora pertenecientes al óxido SnO₂—. El ancho de la señal es una medida de cuán grande son los agregados de cristalitas de óxido: a mayor tamaño, más lento es el consumo de gas reductor —que reacciona desde las capas más externas hasta las más internas del corpúsculo de óxido— y más lenta es la generación del H₂O evacuado, por lo que la señal se ensancha. En teoría, la asimetría del pico podría indicar la distribución de tamaños presentes en la muestra analizada: cuanta más dispersión de tamaños haya, mayor será la «cola» del pico, ya que todas las partículas comenzarían a reducir a la misma temperatura, aunque finalizarían primero las más pequeñas, mientras que las grandes demorarían más tiempo en reducirse.

La **Figura 4-48** exhibe las curvas de hidrógeno consumido por el proceso de reducción de los cuatro materiales, estandarizadas a la masa de sólido caracterizado. Uno de estos materiales —el Sn⁰(8)/SBA—, recordemos, fue oportunamente tratado por reducción en H₂ a 470 °C por 5 h, aunque más tarde fue posible detectar por XRD óxido de estaño en fase casiterita (**Figura 4-45(h)**). El material Sn(8)-SBA presenta una curva de reducción con al menos tres máximos, bien diferenciados. Aquí, se plantea la hipótesis de que el mayor, ubicado a 703 °C, correspondería a la reducción del Sn en posiciones tetraédricas. Esto se infiere a partir de que la ruptura de enlaces de una red silícea, mejor estabilizada por los enlaces poliméricos *Si-O-Sn-O-Si* y, por lo tanto, de mayor entalpía, requiere de una mayor temperatura de reducción. El área relativa de este pico con respecto al área total del Sn(8)-SBA es del 41.8 %. Si la hipótesis anterior es correcta, esto significaría que un porcentaje molar de Sn cercano al 40 % habría sido correctamente incorporado en posiciones tetraédricas en red. Probablemente se requieren de técnicas más avanzadas,

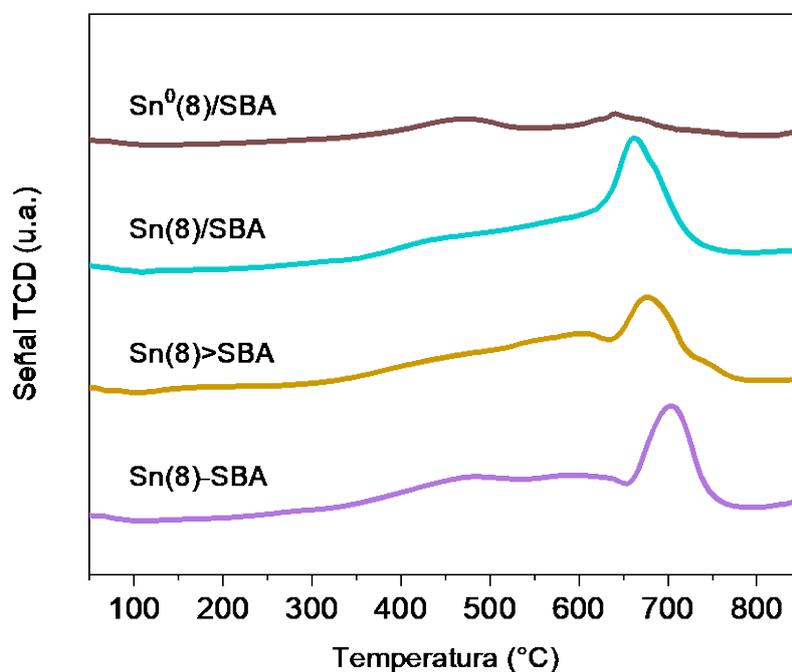


Figura 4-48. Curvas de consumo de H₂ en análisis de TPR de los óxidos mesoporosos ácidos tipo SBA-15 funcionalizados con estaño Sn(8)-SBA, Sn(8)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(8)/SBA, separadas por un *offset* constante.

como NMR, XPS o EXAFS, para corroborar el entorno, la coordinación y el estado de oxidación del heteroátomo. La señal del Sn(8)>SBA, relativamente ancha, presenta un máximo en 679 °C y un hombro a ~735 °C. Estas bandas podrían indicar la reducción de Sn en posiciones tetraédricas, tal como para el Sn(8)-SBA, pero con una mejor dispersión frente a este último, debido a que requiere de una menor temperatura de reducción; la cola no es mucho mayor que la que exhibe el Sn(8)-SBA, y la diferencia de temperatura puede ser más significativa. Sin embargo, también es probable que la señal pertenezca a la reducción de SnO₂ ubicado en los canales, y por lo tanto de difícil acceso con respecto al óxido superficial. Ambas proposiciones serían coherentes con lo deducido a partir de los difractogramas de rayos X, donde el Sn(8)>SBA (**Figura 4-45(d)**) presenta reflexiones más anchas que el Sn(8)-SBA-15 (**Figura 4-45(b)**), y por lo tanto correspondientes a cristalitas de SnO₂ más pequeñas. También se condice con las curvas de adsorción-desorción y tamaños de poro de ambos materiales (**Figura 4-46**). El Sn(8)/SBA, por su parte, presenta un pico de reducción de gran intensidad y anchura, generado por el solapamiento de una señal a 663 °C, y otra a 684 °C, esta última a una temperatura similar al que presenta el material Sn(8)>SBA. La primera señal, más intensa, correspondería a una fracción abundante y accesible de SnO₂ extrared, por lo que presenta una menor temperatura de reducción; la segunda podría pertenecer a *clusters* de SnO₂, menos accesibles, dentro de los canales micro- y mesoporosos. Como es de esperar, el Sn⁰(8)/SBA es el sólido ácido que presenta la menor área bajo la curva, ya que gran parte del Sn presente en este material ya ha sido reducido. Aun así, se perciben al menos tres picos de reducción a 470, 640 y 665 °C. El primero corresponde a especies oportunamente reducidas que se volvieron a oxidar al aire. Los últimos dos, muy próximos entre sí, conforman el pico equivalente al presentado por el Sn(8)/SBA.

La **Tabla 4-19** reúne las áreas relativas debajo de la curva de reducción para cada material. La menor de estas áreas, correspondiente al Sn⁰(8)/SBA, se define como la unitaria.

Tabla 4-19. Áreas relativas de TPR para la serie de materiales mesoporosos de estaño Sn(8)-SBA, Sn(8)>SBA, Sn(8)/SBA y Sn⁰(8)/SBA, para el intervalo de temperatura de 125 a 800 °C. Se define como unidad el área mínima, correspondiente al material Sn⁰(8)/SBA.

<i>Material</i>	Intervalo de temperaturas (°C)	Relación de áreas
<i>Sn(8)-SBA</i>	<i>125-800</i>	<i>2.74</i>
<i>Sn(8)>SBA</i>	<i>125-800</i>	<i>2.80</i>
<i>Sn(8)/SBA</i>	<i>125-800</i>	<i>2.62</i>
<i>Sn⁰(8)/SBA</i>	<i>125-800</i>	<i>1.0</i>

Al comparar el área relativa del sólido Sn⁰(8)/SBA con la del Sn(8)/SBA —ambos obtenidos por el mismo procedimiento de síntesis, con la diferencia de que el Sn⁰ finalmente se reduce en H₂—, se obtiene que la muestra reducida consume un 38.2 % molar con respecto a Sn(8)/SBA, lo que equivaldría a que ese porcentaje molar queda sin reducir luego del tratamiento a 470 °C × 5 h en H₂. Las áreas relativas de los tres compuestos con Sn en fase óxido y/o en red son similares entre sí, lo que sugiere una incorporación del metal en cantidades muy similares en los tres casos, a pesar de los diferentes métodos de síntesis empleados. En principio, el Sn(8)/SBA —y muy probablemente su versión reducida— es el sólido que menos estaño incorpora.

4.3.6.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

Un estudio que pudo realizarse sobre las muestras de Sn fue la microscopía TEM. Las imágenes tomadas se muestran en la **Figura 4-49** para los materiales Sn(8)-SBA (paneles **(a-c)**), Sn(8)>SBA (panel **(d)**), Sn(8)/SBA (panel **(e)**) y Sn⁰(8)/SBA (paneles **(f-h)**). La mayoría de estas imágenes exhiben mesocanales propios de los materiales

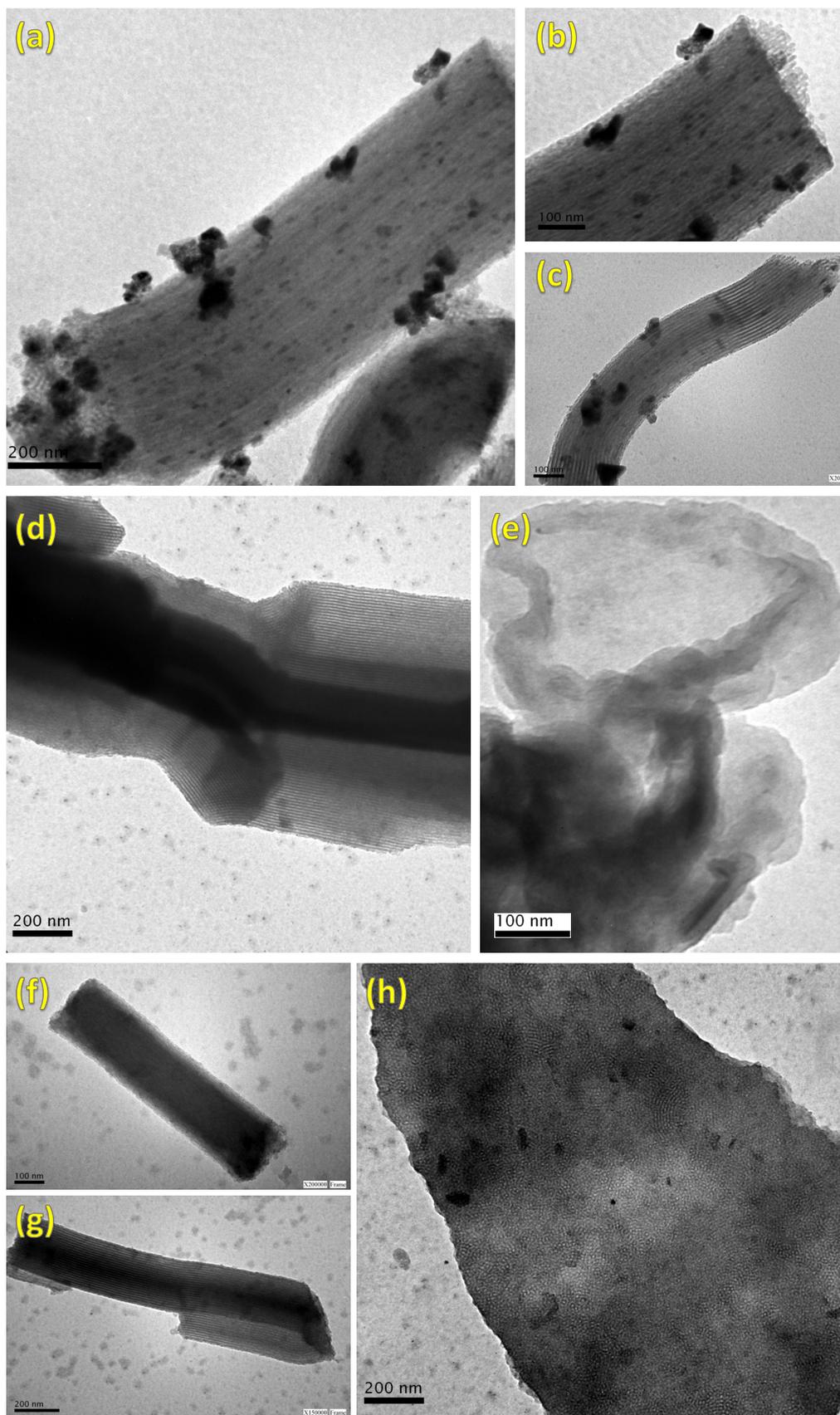


Figura 4-49. Micrografías TEM de los materiales (a-c) Sn(8)-SBA, (d) Sn(8)>SBA, (e) Sn(8)/SBA y (f-h) Sn⁰(8)/SBA.

silíceos tipo SBA-15, orientados longitudinalmente a lo largo de estructuras con formas de barras rectas o curvas, típicamente de unos 20-1000 nm de diámetro. Las primeras tres imágenes, correspondientes al Sn(8)-SBA, presentan pequeñas cristalitas de SnO₂, visibles como puntos oscuros de 10-20 nm de longitud dentro de los canales interiores, además de agregados mayores en la superficie externa. Las imágenes **(b)** y **(c)** exhiben pequeñas agujas o fibras que se prolongan más allá del final de los canales mesoporosos longitudinales de sílica. Es probable que se traten de estructuras mesoporosas ordenadas de SnO₂, generadas por procedimientos semejantes a los previamente descritos por Wang *et al.*, detallados en bibliografía (Wang, Li, Li, Wang, Chen, Zhang, Fan & Yin, 2013). La micrografía **(d)**, correspondiente al material Sn(8)>SBA, muestra con más claridad los canales mesoporosos del soporte. La imagen del panel **(e)** presenta la morfología de la muestra Sn(8)/SBA, común para todos los materiales. Los paneles **(f)** y **(g)** exponen una vista longitudinal de los canales de Sn⁰(8)/SBA, en tanto que en **(h)** revela la sección transversal de un bloque del material mesoporoso, donde se puede apreciar la distribución teselar de los canales, en su arreglo hexagonal típico.

Aquí finaliza la sección de caracterizaciones y discusión de las propiedades que definen a los materiales funcionalizados con Sn por distintas vías de síntesis y postsíntesis. Los ensayos catalíticos llevados a cabo con empleo de esta serie de materiales se discuten en el capítulo de **Reacciones Catalíticas**.

4.3.7. Materiales mesoporosos funcionalizados con zirconio y estaño

4.3.7.1. Preparación de muestras

4.3.7.1.1. Síntesis sol-gel

Para esta serie de materiales, se repitió la síntesis de nuevo material SBA, siguiendo el procedimiento detallado en 4.3.4.1.1. Las propiedades de esta sílice se clasifican y comparan más adelante.

4.3.7.1.2. Impregnación húmeda

El proceso de impregnación húmeda se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.3.6.1.3 —con los cambios detallados a continuación—, sobre el nuevo lote de SBA sintetizado. En primer lugar, naturalmente, se empleó una fuente de Zr, aunque distinta a la original publicada por los pioneros Gutiérrez *et al.* (Gutiérrez, Romero, Fuentes & Klimova, 2006) y Fuxiang y otros (Fuxiang, Feng, Yongli, Ruifeng & Kechang, 2007). La solución empleada para la incorporación de zirconio es oxiclورو de zirconio hidratado $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$ en agua bidestilada; para la adición de estaño, se utilizó una solución de dicloruro de dimetilestaño $(CH_3)_2SnCl_2$ en tolueno. Las cargas teóricas molares empleadas en los tres materiales sintetizados fueron de $Si/Zr = 20$ y $Si/Sn = 70$. Para la solución acuosa de la sal de Zr, la impregnación se llevó a cabo a $80\text{ }^\circ\text{C}$, ya que el agua tiene menor presión de vapor que el etanol a la misma temperatura. Finalmente, luego de cada etapa de impregnación, se realizaron los tratamientos térmicos habituales. Aplicando estos cambios, fue posible sintetizar, en primera instancia, Zr/SBA^{lxviii}. Una

^{lxviii} Zr/SBA: Sílice tipo SBA-15 func. por impr. húmeda con Zr, con rel. molar t. $Si/Zr = 20$

parte de este producto fue tratada por impregnación húmeda con el organometálico de estaño en tolueno, para dar Sn/Zr/SBA, material que luego fue sometido a un proceso de acidificación por sulfatación, como se detalla en la siguiente sección. Otra parte del precursor Zr/SBA fue sulfatada en primera instancia, para obtener SO₄-Zr/SBA^{lxi}, para luego realizarle la impregnación húmeda con Sn, en las condiciones especificadas. Es este punto, se obtuvo el material rotulado como Sn/SO₄-Zr/SBA^{lxx}.

4.3.7.1.3. Sulfatación

La sulfatación se empleó como etapa intermedia para la obtención de Sn/SO₄-Zr/SBA, y como último tratamiento para la síntesis de los materiales rotulados como SO₄-Zr/SBA y SO₄-Sn/Zr/SBA^{lxxi}. El proceso de sulfatación se realiza por suspensión del material a tratar —en este caso, Zr/SBA o Sn/Zr/SBA—, en una solución al 10 % v/v de H₂SO₄ en agua durante 12 h a temperatura ambiente. El sólido es filtrado y secado a 100 °C × 3 h. Finalmente, el material es calcinado en aire a 500 °C por 5 h, y una vez frío se rotula y está listo para nuevos tratamientos o para su caracterización.

4.3.7.2. Caracterizaciones y discusión

4.3.7.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de bajo y alto ángulo, tanto de los materiales modificados con Zr y Sn como de su precursor SBA, se exhiben en la **Figura 4-50**. En el panel (a) se indexan los picos (100), (110) y (200), indicados con líneas de trazo, para cada uno de los cuatro

^{lxi} SO₄-Zr/SBA: Sílice tipo Zr/SBA func. por sulfatación al 10 % v/v

^{lxx} Sn/SO₄-Zr/SBA: Sílice tipo SO₄-Zr/SBA func. por impr. húmeda con Sn, con rel. molar t. Si/Sn = 70

^{lxxi} SO₄-Sn/Zr/SBA: Sílice tipo Sn/Zr/SBA func. por sulfatación al 10 % v/v

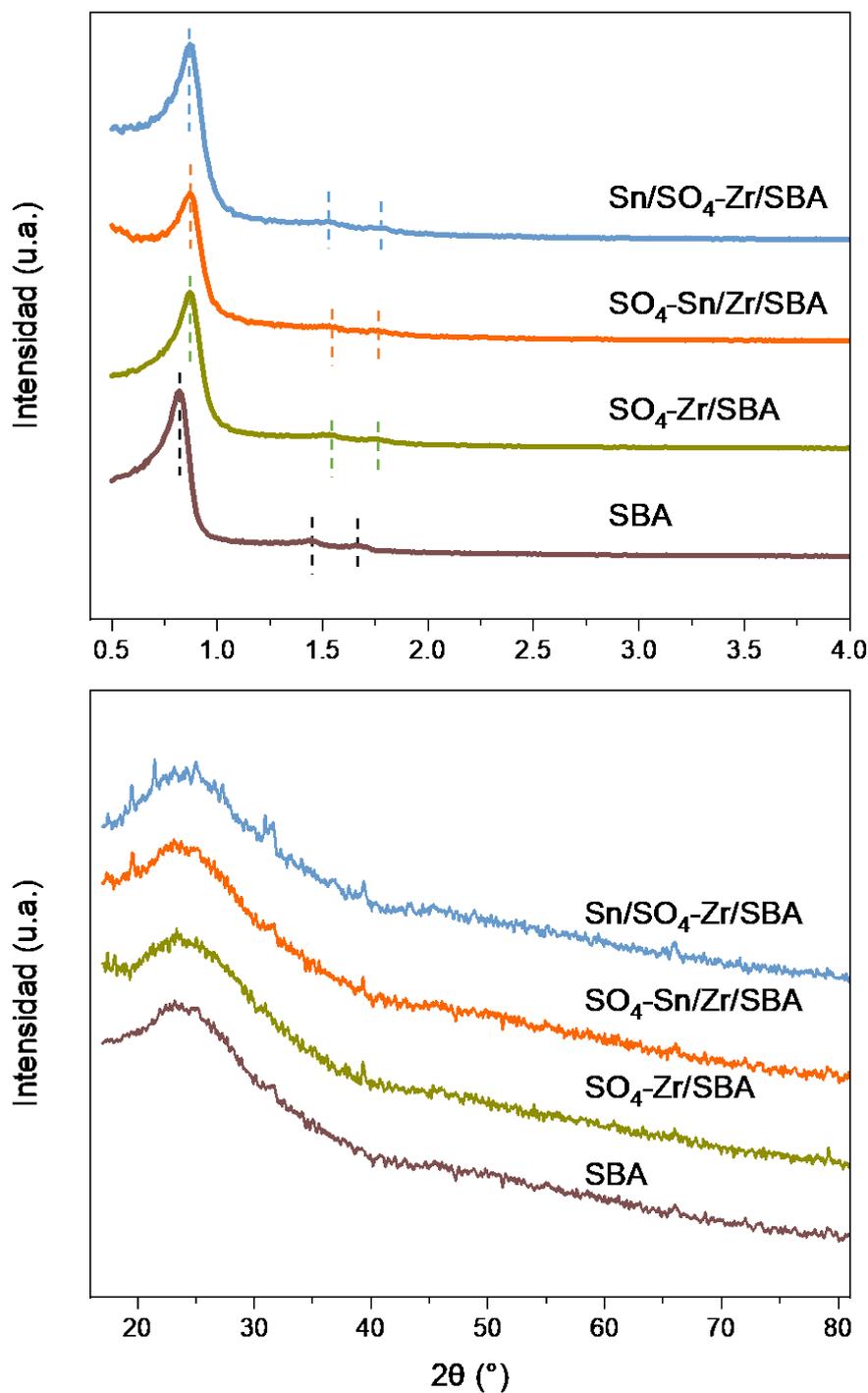


Figura 4-50. Difractogramas de XRD ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para los materiales SBA, $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$, $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ y $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ a (a) bajo ángulo y (b) alto ángulo. En los difractogramas a bajo ángulo se indexan las reflexiones propias del arreglo hexagonal de poros del material soporte. Aquí, se detectan corrimientos a mayores ángulos para las muestras funcionalizadas con heteroátomos, sugiriendo una contracción de la celda unidad hexagonal luego del tratamiento con Zr. A alto ángulo no se distinguen picos significativos correspondientes a la segregación de fases cristalinas, lo que indica una buena dispersión de óxidos de Zr y Sn sobre los materiales funcionalizados.

materiales. Existe una evidente tendencia de corrimiento de los picos a mayores ángulos de difracción para los materiales funcionalizados con Zr. Los difractogramas a alto ángulo (**Figura 4-50(b)**) exhiben un fondo característico de las SBA-15, sin picos significativos. Esto da cuenta de una buena dispersión de los heteroátomos en el material, lo cual es razonable frente a las cantidades moderadas de Zr y Sn incorporadas. Si bien el Sn/SO₄-Zr/SBA exhibe un pico relativamente ancho a $2\theta \approx 30.3^\circ$, no se puede asegurar que corresponda a ningún óxido de Zr o Sn en particular. La presencia de esta reflexión podría indicar que la introducción de estaño en una segunda impregnación, después de la sulfatación, induce la formación de cristales muy pequeños, pero esto debería verificarse con la ayuda de técnicas más avanzadas, como XPS. Hace unos años se reportó un efecto sinérgico de dispersión de metales (Pt) debido a la incorporación de estaño por impregnación húmeda (Santhosh Kumar, Chen, Holmen & Walmsley, 2009). Como conclusión general, los análisis por XRD indican que la incorporación de los óxidos y el tratamiento de sulfatación no genera grupos consistentes de óxido de estaño o zirconio.

En la **Tabla 4-20** se presentan las distancias interplanares y el parámetro de red medios de los materiales estudiados por difracción.

Tabla 4-20. Distancias interplanares (d_{hkl}) y parámetros de red medios (a_0) de los materiales SO₄-Zr/SBA, SO₄-Sn/Zr/SBA, Sn/SO₄-Zr/SBA y de su precursor SBA, para las relaciones molares teóricas Si/Zr = 20 y Si/Sn = 70. Los parámetros fueron definidos para el grupo espacial *P6mm* (n.º 183), obtenidos a partir de datos de XRD a bajo ángulo recogidos a 298 K (Cu K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Material	d_{hkl} (nm)			a_0 (nm)
	(100)	(110)	(200)	
SO ₄ -Zr/SBA	10.15	5.73	5.04	11.61
SO ₄ -Sn/Zr/SBA	10.15	5.70	5.02	11.56
Sn/SO ₄ -Zr/SBA	10.15	5.77	4.99	11.59
SBA	10.76	6.13	5.25	12.27

Al observar los parámetros de red calculados para cada material funcionalizado, podemos notar que los tres presentan valores muy próximos entre sí, mientras que su precursor exhibe un parámetro de red ligeramente superior al de estos tres derivados. Dado que tanto el Sn⁴⁺ como el Zr⁴⁺ presentan radios iónicos superiores al del Si⁴⁺, todos en coordinación IV (0.55 y 0.59 Å, vs. 0.26 Å, respectivamente), no se espera que los metales adicionados por impregnación húmeda hayan sido incorporados en posiciones tetraédricas, sino que formen óxidos superficiales dispersos, que hacen de punto de anclaje de los grupos sulfato. La contracción de red puede deberse al tratamiento de calcinación final, que promueve reacciones de condensación de silanoles interiores, y la liberación de agua.

4.3.7.2.2. Propiedades texturales

La **Tabla 4-21** resume las propiedades texturales de SO₄-Zr/SBA, Sn/SO₄-Zr/SBA, SO₄-Sn/Zr/SBA y su sílice precursora.

Tabla 4-21. Relaciones molares teóricas Si/metal (**Si/Zr**, **Si/Sn**), parámetros de red medios (**a₀**), área superficial BET (**A_{BET}**), volumen de poro (**V_P**), diámetro medio de poro (**D_P**) y espesor de pared (**E**) de los materiales SO₄-Zr/SBA, SO₄-Sn/Zr/SBA y Sn/SO₄-Zr/SBA y su precursor SBA.

<i>Material</i>	<i>Si/Zr</i>	<i>Si/Sn</i>	a₀ (nm)	<i>A_{BET}</i> (m ² ·g ⁻¹)	<i>V_P</i> (cm ³ ·g ⁻¹)	<i>D_P</i> * (nm)	<i>E</i> ** (nm)
<i>SO₄-Zr/SBA</i>	20	-	11.61	441	0.75	6.8	4.8
<i>SO₄-Sn/Zr/SBA</i>	20	70	11.56	252	0.56	8.9	2.7
<i>Sn/SO₄-Zr/SBA</i>	20	70	11.59	240	0.55	9.2	2.4
<i>SBA</i>	-	-	12.27	648	0.84	5.2	7.1

$$*D_P \approx 4V_P/A_{BET} \quad **E \approx a_0 - D_P$$

Las tres muestras modificadas por impregnación húmeda de uno o dos heteroátomos metálicos, junto con la sulfatación intermedia o final, producen una disminución del área BET por obstrucción total o parcial de canales en los sistemas interconectados de poros. También se evidencia una reducción en el volumen total de poro y del espesor de la pared

de estos materiales funcionalizados. Como antes, esto puede deberse a una sustitución isomórfica del Si^{4+} durante los tratamientos térmicos (Shah, Ramaswamy, Lazar & Ramaswamy, 2007). Por otro lado, dada la importante reducción del área superficial en los materiales modificados por Sn y Zr, es posible que los diámetros de poro no se ajusten a los reales y que el cálculo arroje valores de espesor muy pequeños, ya que las fórmulas son apropiadas sólo si los poros se asumen cilíndricos. A diferencia de los otros materiales mesoporosos estudiados, no se disponen de isothermas de adsorción-desorción de N_2 ni curvas de distribución de tamaño de poros para poder comprobar esta hipótesis.

4.3.7.2.3. Espectroscopía IR con transformada de Fourier de piridina adsorbida

La acidez de los materiales de Zr y Sn fue estudiada por FTIR de piridina adsorbida. Los espectros de FTIR-pir, presentados en la **Figura 4-51**, exhiben la presencia de moléculas adsorbidas tanto en sitios de acidez de Lewis como de Brønsted. Para esta serie de materiales, se realizaron tratamientos térmicos consecutivos de desorción a 50, 100 y 200 °C. Los espectros de las muestras reflejan una disminución marcada en la señal de adsorción de piridina a 1446 cm^{-1} , correspondiente a oxidrilos superficiales enlazados por puentes de H con el par inerte del N de la piridina; este efecto es mucho más acentuado para esta familia de materiales que para los materiales tipo pirocloro estudiados por la misma técnica (**Figura 4-18**), donde los iones hidronios y las moléculas de agua son los responsables de generar esta banda al interactuar con el N de la piridina. Este hecho indica que en los materiales mesoporosos de Sn y/o Zr sulfatados, los OH superficiales son relativamente más débiles en términos de fuerza ácida. Por el contrario, la reducción de la señal correspondiente a la piridina adsorbida en los sitios de acidez de Brønsted a diferentes temperaturas de desgasificación es menos pronunciada, lo que indica una acidez

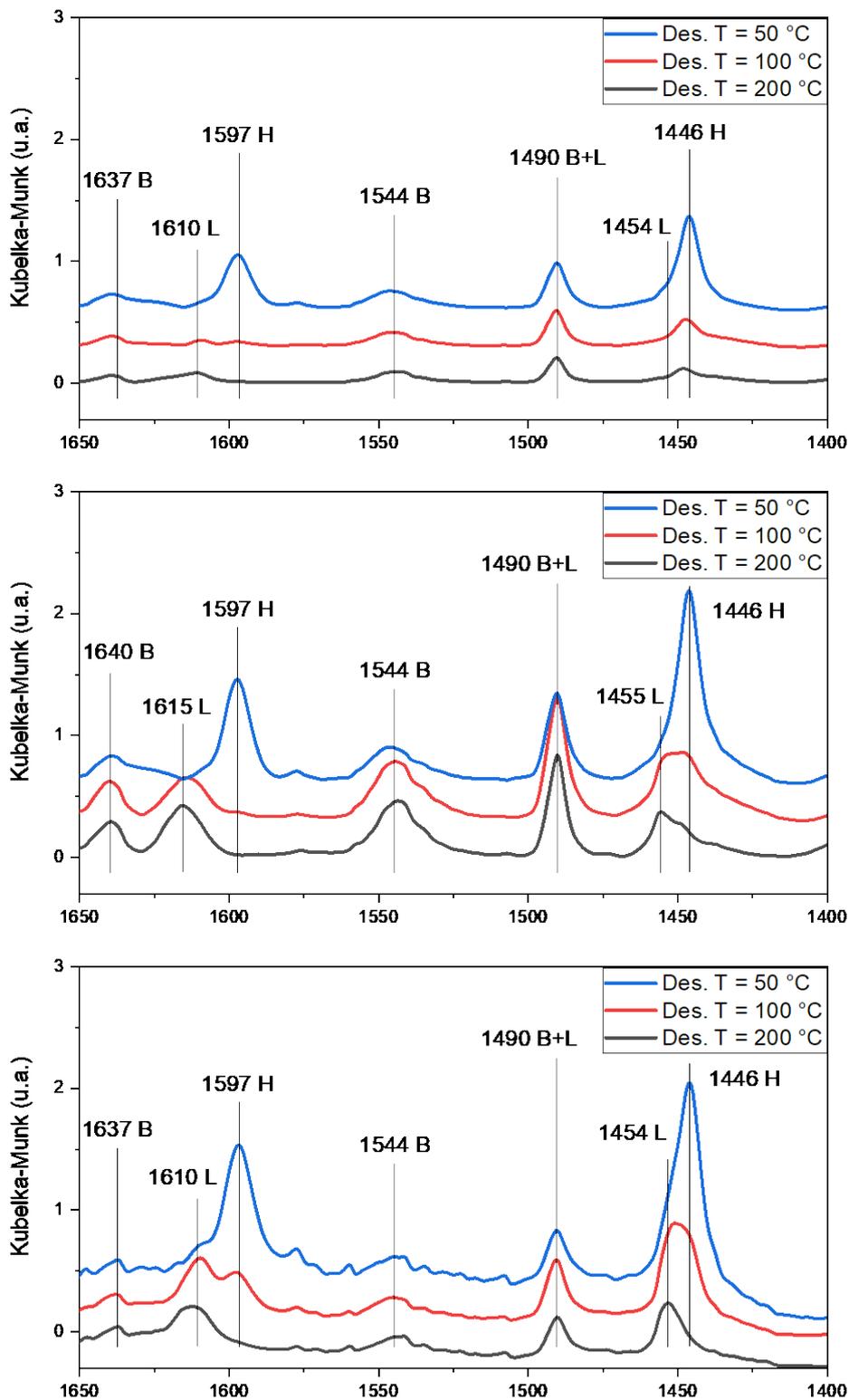


Figura 4-51. Espectros de FTIR-pir de los materiales (a) SO₄-Zr/SBA, (b) SO₄-Sn/Zr/SBA y (c) Sn/SO₄-Zr/SBA, medidos para cada material, desorbido a 50, 100 y 200 °C. Las bandas B corresponden a interacciones entre el ion piridinio y sitios ácidos de Brønsted, las L corresponden a la interacción entre la piridina con sitios de acidez de Lewis, y las H se trata de interacciones de puente de H entre el par no enlazante del N de la piridina y grupos OH superficialmente ácidos.

más fuerte debida a los iones sulfato y a los heteroátomos incorporados al material. La acidez de Lewis también aparenta cierta estabilidad a lo largo de los tratamientos térmicos. La evaluación de los espectros de FTIR-pir también evidencia piridina fisisorbida condensada en las tres muestras luego del tratamiento de desorción a 50 °C, como indican las señales de baja intensidad a 1575 cm⁻¹. El material SO₄-Zr/SBA (**Figura 4-51(a)**) presenta una ligera acidez de Lewis y de Brønsted, al detectarse señales de baja intensidad para las tres temperaturas de desorción. Sn/SO₄-Zr/SBA exhibe señales ligeramente más intensas, en especial las correspondientes a acidez de Lewis. Probablemente se trate de una incorporación de Sn favorecida por los anclajes de iones sulfato superficiales, que le aportan la acidez metálica característica. El material SO₄-Sn/Zr/SBA es el que exhibe la mayor intensidad en las bandas correspondientes a los sitios ácidos de Lewis y Brønsted, lo cual es esperable dada una mayor dispersión del Sn sobre la superficie previamente tratada con Zr, efecto que fue previamente descrito en literatura sobre la dispersión de iridio en Zr-SBA-15 (Valles, Sa-ngasaeng, Martínez, Jongpatiwut & Beltramone, 2019). Paralelo con una mayor dispersión metálica, se esperaría una mejor distribución de los iones sulfato, por el mecanismo descrito en la **Figura 3-6**, adquiriendo de esta manera una mayor cantidad de sitios de acidez de Brønsted.

4.3.7.2.4. Desorción térmica programada de amoníaco

Los tres materiales ácidos fueron estudiados por TPD-NH₃. Como se detalló en la sección **3.5.5.3**, la temperatura del amoníaco desorbido se correlaciona con la fuerza de los sitios ácidos, mientras que el área bajo la curva de desorción proporciona el número de estos sitios ácidos. Se puede observar en la **Figura 4-52** que todas las muestras desorben NH₃ en tres regiones de temperatura, esto es, en los intervalos 100-250 °C, 250-450 °C y

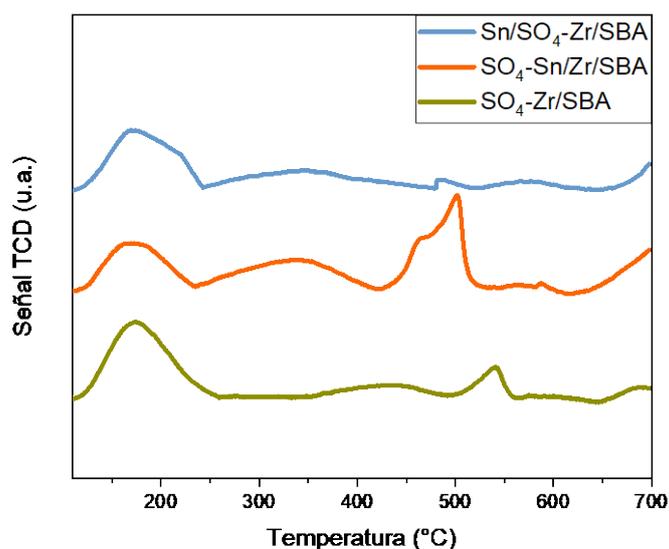


Figura 4-52. Análisis de TPD-NH₃ de los materiales SO₄-Zr/SBA, SO₄-Sn/Zr/SBA y Sn/SO₄-Zr/SBA, separadas por un *offset* constante.

450-600 °C, correspondientes a sitios ácidos débiles, moderados y fuertes, respectivamente. A diferencia de los materiales tipo pirocloro, donde el detector TCD del analizador podría censar contribuciones correspondientes a NH₃ desorbido y a H₂O de hidratación, estos materiales generarían una señal cuya contribución mayoritaria correspondería al NH₃ desorbido. Los tres sólidos fueron calcinados previamente y no se esperaría una elución considerable de H₂O por condensación, mientras que, por otro lado, se demostró que los grupos sulfato permanecen anclados a la zirconia a temperaturas de hasta, al menos, 650 °C (Qi, Watanabe, Aida & Richard L. Smith, 2009). El proceso de adición de estaño sobre zirconia sulfatada provoca que la señal de la región de acidez débil se ensanche. Esto es coherente con la ganancia de acidez de Lewis debido a la adición de estaño. Sin embargo, cuando el tratamiento de sulfatación se realiza sobre las especies Zr y Sn ya impregnadas (curva naranja), la intensidad de esta señal se reduce. Esto es concomitante con un proceso de *grafting* del ion sulfato sobre o adyacente a los sitios ácidos de Lewis de zirconio y estaño, donde estos metales son bloqueados según el proceso descrito en la **Figura 3-6**. En la región de acidez moderada, los materiales tratados con estaño exhi-

ben la misma incorporación de sitios ácidos con una temperatura de máxima desorción próxima a los 320-340 °C.

La región de acidez fuerte se comporta de manera diferente para cada catalizador. Para el SO₄-Zr/SBA, la curva dorada muestra una señal de intensidad máxima a aproximadamente 540 °C. Después de la adición de estaño, este pico se divide en dos señales débiles con máximos a 490 y 575 °C (curva celeste). Cuando el proceso de sulfatación tiene lugar después de la incorporación de Sn, se puede observar un pico mucho más intenso y amplio a temperaturas ligeramente inferiores (curva naranja), que consiste en la contribución de dos señales principales, maximizadas a temperaturas de desorción entre 470 y 500 °C, asignadas a sitios de acidez fuerte. Esto coincide perfectamente con la hipótesis de que la sulfatación se produce tanto en sitios de acidez de Lewis de zirconia como de casiterita, además de ser coherente con reportes acerca de tratamientos de sulfatación sobre óxidos de estaño (Lam, Lee & Mohamed, 2009). La **Tabla 4-22** resume el área bajo la curva para cada uno de los tres materiales en los tres intervalos de temperatura definidos.

Tabla 4-22. Áreas relativas de TPD de amoníaco para los materiales SO₄-Zr/SBA, SO₄-Sn/Zr/SBA y Sn/SO₄-Zr/SBA, para los intervalos de temperatura tabulados. Se define como unidad el área mínima, la comprendida para el Sn/SO₄-Zr/SBA entre los 450 y los 600 °C.

<i>Material</i>	Intervalo de temperaturas (°C)	Relación de áreas
<i>SO₄-Zr/SBA</i>	<i>100-250</i>	6.47
	<i>250-450</i>	1.79
	<i>450-600</i>	1.91
<i>SO₄-Sn/Zr/SBA</i>	<i>100-250</i>	4.64
	<i>250-450</i>	5.18
	<i>450-600</i>	5.44
<i>Sn/SO₄-Zr/SBA</i>	<i>100-250</i>	5.09
	<i>250-450</i>	2.93
	<i>450-600</i>	1.00

Al analizar las áreas relativas tabuladas, se puede observar que los materiales presentan una acidez suave muy similar entre sí. La acidez moderada, que se considera la máxima responsable de la actividad catalítica para la reacción de deshidratación de fructosa a HMF, es notablemente superior para $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ —casi tres veces mayor a la que presenta el $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$ —, material que además manifiesta la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes, en la región de los 450 a los 600 °C. Para las regiones de fuerza ácida media y alta, el $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ exhibe un área total prácticamente igual a la del $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$, aunque distribuido a menores temperaturas que en este último.

4.3.7.2.5. Microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva

Durante la síntesis de esta familia de materiales fue posible estudiar la morfología del $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ por SEM-EDX. La muestra presenta la superficie globular típica de los sólidos amorfos de la familia de las SBA-15, como se puede apreciar en la **Figura 4-53**. Las unidades más pequeñas se unen en una macroestructura agregada, en forma de cadena. En comparación con el precursor SBA-15 puro, un material compuesto por dominios similares a cuerdas de tamaño uniforme (Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka & Stucky, 1998), no se detecta un impacto significativo en su superficie ni macroestructura después de las impregnaciones, lo que indica que la incorporación de los heteroátomos no afecta sensiblemente la morfología del material.

En el espectro EDX se detectan las señales correspondientes a Si, O, Zr, S y Sn. Las relaciones atómicas Si/Zr y Si/Sn resultantes del espectro son las de 18.7 y 63.8, respectivamente. Ambas relaciones son algo menores que las teóricas de síntesis (de 20 y 70, respectivamente), lo que indicaría una mayor incorporación de Zr y Sn en su superficie, cierto grado de abundancia local, o falta de calibración del equipo.

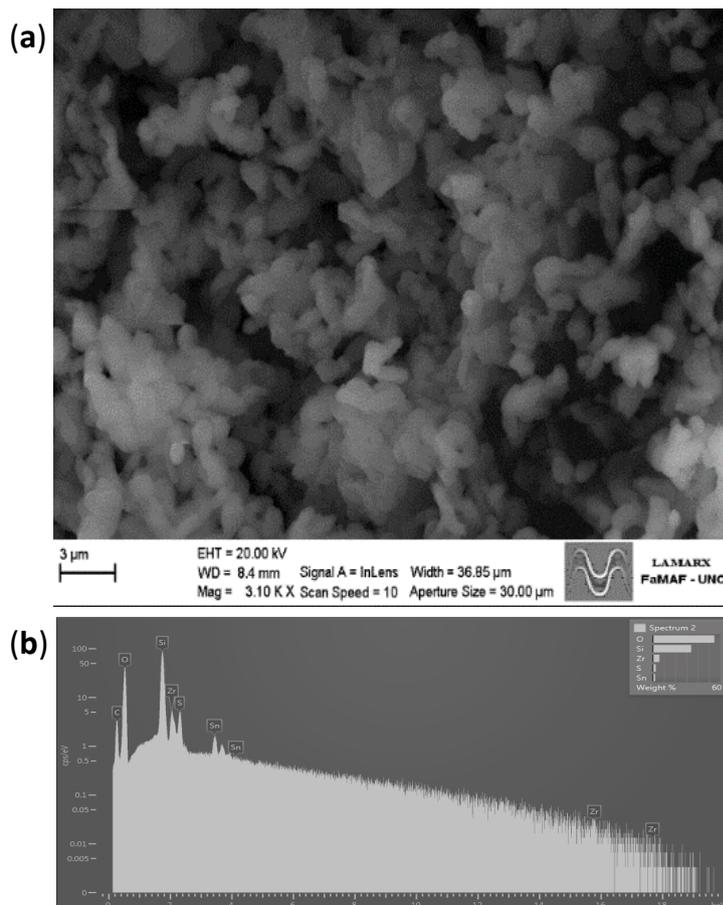


Figura 4-53. (a) Micrografía SEM del material $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$. Su superficie está definida por una textura globular, con estructuras de hasta unos pocos μm . (b) Análisis de composición EDX.

Se determinó que la concentración de azufre es de 2.78 % p/p, consistente con una relación molar Si/S de 14.0, ligeramente inferior a la relación $\text{Si}/(\text{Zr}+\text{Sn}) = 14.5$. Considerando que la mayoría de los grupos sulfato están unidos a sitios de ácido de Lewis, o adyacentes a ellos —esto es, que no suelen injertarse directamente a grupos silanol—, se espera que muchos de los heteroátomos metálicos de zirconio y estaño se hayan modificado por el tratamiento ácido, actuando como sitios de anclaje de Lewis para la sulfatación, hipótesis respaldada por la acidez de Brønsted detectada en los análisis de TPD- NH_3 . Según el análisis por EDX, hay aproximadamente 1.04 grupos SO_4^{2-} por cada heteroátomo de Zr o Sn incorporado, lo cual es razonablemente próximo a un grupo sulfato por cada sitio ácido de Lewis, sugiriendo una sulfatación completa del material.

Así finaliza el capítulo de síntesis y caracterización de materiales sólidos ácidos. En el capítulo de **Conclusiones Generales** se incluye un resumen de las características más notables de las muestras sintetizadas en el curso de esta investigación. El siguiente paso consiste en la aplicación de estos materiales en los ensayos catalíticos, a fin de determinar el impacto que tienen los tratamientos de postsíntesis realizados sobre el soporte silíceo SBA-15 en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF, como se discute en el siguiente capítulo.

5. REACCIONES CATALÍTICAS

En este capítulo se describen los métodos aplicados a los procesos catalíticos con empleo de los materiales sintetizados a lo largo de este Trabajo de Tesis, atendiendo especialmente a las condiciones experimentales que más influyen sobre la actividad catalítica en sistemas de reacción de deshidratación de fructosa. Además, se incluye una discusión cinética acerca de las reacciones catalizadas por materiales tipo pirocloro defectuoso. La mayor parte de los ensayos catalíticos realizados en el curso de esta investigación se llevó a cabo en NANOTEC – UTN-FRC. También se realizaron reacciones y caracterizaciones en otros centros e institutos ajenos a la UTN. En el Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA) se empleó la técnica de cromatografía líquida para la caracterización y cuantificación de reactivos y productos. En el ICP – CSIC se realizaron tanto medidas catalíticas como análisis de resultados con empleo de HPLC.

A continuación, se definen los distintos parámetros empleados en el estudio de los diferentes sistemas de reacción y en la determinación de actividad catalítica.

Conversión

Es la cantidad relativa de reactivo que se ha consumido en la reacción, se define para cada reactivo, y puede adoptar un valor de entre 0 (0 %) y 1 (100 %). En un sistema de reacción por lotes, para un reactivo A dado, la conversión se define como

$$\chi_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} \quad (27)$$

donde n_{A_0} es el número de moles iniciales del reactivo A y n_A es el número de moles restantes del reactivo al momento de la medición. Suele expresarse en porcentaje.

Rendimiento

El rendimiento de una reacción se define como la cantidad de producto deseado generado con respecto a la cantidad máxima teórica que se puede obtener. Para un producto P en un sistema de reacción *batch*, este se calcula como

$$Y_P = \frac{n_P - n_{P_0}}{n_{A_0} \times \frac{\nu_P}{\nu_A}} \quad (28)$$

donde n_P y n_{P_0} es el número de moles de producto final e inicial, respectivamente, n_{A_0} es el número de moles iniciales del reactivo limitante, y ν_P , ν_A son los coeficientes estequiométricos del producto y del reactivo limitante. El rendimiento es un porcentaje menor o igual a la conversión, y un valor de rendimiento del 100 % implica que todo el reactivo se ha consumido para formar el producto deseado, en las cantidades estequiométricas definidas por la ecuación química.

Selectividad

Se define como la cantidad de producto deseado obtenido con respecto al total de productos (deseados y no deseados) generados. Para un sistema de reacción por lotes, la selectividad de un reactivo P viene dada por

$$S_P = \frac{n_P - n_{P_0}}{(n_{A_0} - n_A) \times \frac{v_P}{v_A}} = \frac{Y_P}{\chi_A} \quad (29)$$

Suele expresarse en porcentaje. Una selectividad del 100 % implica que todo el reactivo consumido durante la reacción se ha convertido en el producto deseado, aun si ha sobrado reactivo sin reaccionar.

Coefficiente de partición

El coeficiente de reparto o coeficiente de partición se define como la relación de concentraciones de una sustancia en dos disolventes inmiscibles en equilibrio. Para una especie cualquiera D , el coeficiente de partición viene dado por

$$K_D = \frac{[D]_{org}}{[D]_{ac}} \quad (30)$$

donde $[D]_{org}$ y $[D]_{ac}$ son las concentraciones másicas o molares de D por unidad de volumen en la fase orgánica y acuosa, respectivamente. De esta manera, a mayor K_D , mayor es la concentración de D en la fase orgánica (MIBK, MIBK/2-butanol, etc.) con respecto a la fase acuosa.

5.1. Antecedentes

Como se comentó en el capítulo introductorio, más específicamente en el [Estado del arte](#), hasta la fecha se han reportado diversos métodos de obtención de HMF a partir de azúcares, utilizando procedimientos de catálisis ácida homogénea y heterogénea, en medio de reacción acuoso y orgánico, y de uno o más solventes —en este último caso, inmiscibles o parcialmente miscibles—. En este campo, se puede decir que es particularmente difícil analizar los datos de la literatura debido a la amplia variedad de condiciones utilizadas (agua, medios orgánicos, líquidos iónicos, uso de solvente extractivo de HMF, cantidades de solvente extractivo-fase reactiva, relación catalizador-sustrato, concentración de azúcares, temperatura, naturaleza del carbohidrato, etc.).

Por simplicidad, es conveniente clasificar las reacciones según el tipo sistemas de solventes utilizados: ensayos catalíticos con solventes monofásicos, y con solventes bifásicos. Como fue aclarado, este último consiste en dos fases inmiscibles o parcialmente miscibles, generalmente una acuosa y orgánica, que cumplen la función de medio de reacción o *extracto* —donde solubiliza el azúcar y el catalizador es suspendido por agitación, y de donde se extraerá el HMF— y fase de extracción de producto o *refinado*, respectivamente.

En lo que respecta a estudios en sistemas de reacción con solventes monofásicos, desde principios del siglo XX, la mayoría de las investigaciones sobre la formación de HMF se realizaron en sistemas acuosos con ácidos minerales como catalizadores (principalmente ácido sulfúrico y clorhídrico). El agua es una elección obvia de disolvente porque disuelve la mayoría de los azúcares en altas concentraciones, a diferencia de los disolventes orgánicos. Luego de los trabajos pioneros de Düll y Kiermayer (Düll, 1895; Kiermayer, 1895), ya mencionados, se informaron en años siguientes varios métodos de preparación utili-

zando catálisis de ácido homogéneo y heterogéneo, ambos en medios acuosos, en sistemas continuos y discontinuos (Fenton & Gostling, 1901; Fenton & Robinson, 1909; Reichstein, 1926; Reichstein & Zschokke, 1932; Haworth & Jones, 1944; Antal, Mok & Richards, 1990; Moliner, Román-Leshkov & Davis, 2010). Sin embargo, debido a los rendimientos relativamente bajos de HMF en sistemas acuosos, el uso de solventes orgánicos ha crecido de manera sostenida desde la década de 1980. Se han informado en la literatura disolventes como DMSO, DMF, DMA, acetona, ácido acético y metanol (van Putten, van der Waal, de Jong, Rasrendra, Heeres & de Vries, 2013). Investigaciones realizadas por Kuster (Kuster, 1977), Van Dam (van Dam, Kieboom & van Bekkum, 1986) y Qi (Qi, Watanabe, Aida & Smith, 2008) mostraron los efectos positivos de la adición de solventes orgánicos en la velocidad de formación y en el rendimiento del HMF, a través de una disminución en la tasa de descomposición, rehidratación o condensación. Un buen ejemplo de trabajos pioneros es el de Smythe y Moye (Smythe & Moye, 1965), quienes probaron una serie de disolventes anhidros para la reacción de deshidratación, y demostraron que se podían obtener rendimientos elevados, formando éteres de HMF como subproductos. Kuster y Laurens, por su parte, ensayaron con polietilenglicol-600 como disolvente para la reacción de deshidratación (Kuster & Laurens, 1977), logrando rendimientos a HMF razonables a altas temperaturas y tiempos cortos de reacción. Sin dudas, el solvente puro monofásico empleado por excelencia en la reacción de deshidratación de azúcares a HMF es el dimetilsulfóxido. La primera síntesis de HMF en DMSO fue reportada por Nakamura y Morikawa en 1980, y alcanzó un rendimiento a HMF del 90 % usando la resina de intercambio iónico Diaion PK-216 (Nakamura & Morikawa, 1980). Poco después, Szmant y Chundury informaron sobre el uso de trifluoruro de boro eterato como catalizador en DMSO, obteniendo rendimientos de HMF superiores al 90 %

(Chundury & Szmant, 1981). Brown *et al.* (Brown, Floyd, Kinsman & Roshan-Ali, 1982) y posteriormente Museau y Munavu (Musau & Munavu, 1987) lograron rendimientos casi cuantitativos de HMF simplemente calentando fructosa en solución de DMSO sin ningún catalizador. Sin embargo, la principal desventaja del uso de DMSO es que es difícil de separar el HMF de este solvente. El mejor ejemplo de esto es la patente y publicaciones de Gaset *et al.* (Gaset, Rigal, Paillassa, Salome & Fleche, 1985; Rigal, Gorrichon, Gaset & Heughebaert, 1985; Rigal & Gaset, 1985), quienes estudiaron un sistema de solventes bifásico, montado con DMSO como solvente, un intercambiador iónico como catalizador, y extracción simultánea del producto con MIBK. Estos investigadores informaron un rendimiento del 97 %, pero la solución final de extracto de MIBK, tenía solo un contenido de HMF del 2 %, mientras que DMSO utilizado contenía el resto, más del 10 % en peso. Es por esta razón, que la mayoría de las reacciones de este Trabajo de Tesis fueron realizadas en sistemas acuosos.

En este sentido, es sabido que la reacción en agua tiene una gran tendencia a la formación de productos no deseados, y es difícil alcanzar selectividades elevadas (Carniti, Gervasini & Marzo, 2011), por lo que, para obtener rendimientos razonables en este tipo de sistemas, siempre es necesaria la extracción simultánea del producto (Kuster, 1990).

Varios grupos han combinado la deshidratación del azúcar en medio acuoso con una extracción *in situ* del HMF en una fase orgánica. Al extraer continuamente el producto, estas reacciones secundarias no deseadas pueden suprimirse en gran medida. El primero en reportar un sistema de extracción continuo de este tipo en la síntesis de HMF a partir de carbohidratos fue Peniston, con empleo de butanol, en su patente de 1956 (Peniston, 1956); Hales *et al.* siguieron el mismo criterio empleando dioxano (Hales, Le & Orth,

1963). La patente de Cope (Cope, 1959), los trabajos de Zhao *et al.* (Zhao, Wang, Zhao, Wang & Wang, 2011) y Roman-Leshkov *et al.* (Román-Leshkov, Chheda & Dumesic, 2006), ya mencionados en el [Estado del arte](#), también son aportes significativos en este tipo de sistemas. Los sistemas bifásicos fueron los más utilizados en el marco de este Trabajo de Tesis.

La producción de 5-HMF y los estudios cinéticos de la reacción de deshidratación han sido revisados por Kuster en 1990 (Kuster, 1990) y por Lewkowski en 2001 (Lewkowski, 2001). Algunos de tratados son los publicados por Teunissen (1930) (Teunissen, 1930, 1931), Mc Kibhins *et al.* (1958) (McKibbins, Harris & Saeman, 1961), Kuster y Van der Baan (1977) (Kuster & S. van der Baan, 1977), Mercadier y otros (1981) (Mercadier, Rigal, Gaset & Gorrichon, 1981) y Van Darn *et al.* (1986) (van Dam, Kieboom & van Bekkum, 1986). La maximización del rendimiento a HMF ha sido el objetivo principal de estos y muchos otros estudios. Durante la presentación de las reacciones de deshidratación con empleo de pirocloros defectuosos como catalizadores (secciones [5.4.2.2](#) y [5.4.3.2](#)), se incluye una discusión cinética realizada en el marco de este Trabajo de Tesis.

5.2. Variables de reacción

A continuación, se detallarán las variables de reacción que debieron ser determinadas y controladas durante los ensayos catalíticos realizados a lo largo de esta investigación.

- Sistema de reacción: entre las distintas posibilidades, se encuentran el empleo de reactores continuos, discontinuos o semicontinuos, en montajes individuales o múltiples. Durante este Trabajo de Tesis se optó por emplear reactores tipo *batch* o por lotes, por simplicidad y reproducibilidad. Los reactores fueron montados en

sistemas que permiten cuatro reacciones en paralelo, colocados en soportes diseñados por el doctorando y fabricados por tecnología FDM. El equipamiento empleado (reactores, soportes de reacción, baños térmicos, etc.) se describe en la sección 3.3. Antes de llevar a cabo las medidas catalíticas, cada reactor fue calibrado en altura en su sitio respectivo, de manera que una serie de reacciones equivalentes de prueba presentasen conversiones y rendimientos reproducibles y próximos entre sí. Este criterio fue adoptado luego de que varios experimentos en idénticas condiciones de reacción lograran valores dispares, concluyéndose que la heterogeneidad en el grosor de pared de cada reactor de vidrio requeriría un calibrado previo para minimizar las diferencias entre sí.

- **Reactivos:** al momento de decidir sobre las condiciones de los ensayos catalíticos, se debió seleccionar el tipo de azúcares a emplear como sustrato. Durante esta evaluación, se consideró que la velocidad de deshidratación de la glucosa es aproximadamente 40 veces más lenta que la de la fructosa, y su rendimiento a HMF es significativamente inferior, ya que la primera debe ser isomerizada *in situ* a fructosa para luego ser deshidratada al producto. Hasta la fecha, existen muchos progresos sobre la obtención de fructosa a partir de glucosa por reacción de isomerización, como el proceso industrial por catálisis enzimática (Jensen & Rugh, 1987; Buchholz & Seibel, 2008). Como el **Objetivo Principal** de este Trabajo de Tesis consiste en la maximización de los rendimientos y selectividades hacia el HMF, la reacción que aquí compete es la de deshidratación de fructosa a 5-hidroxiacetilfurfural. Para las reacciones catalíticas se empleó fructosa Sigma-Aldrich $\geq 99\%$, agua destilada, metilisobutilcetona Biopack p.a., 2-butanol Anedra 99% y dimetilsulfóxido Merk p.a. para la fase orgánica extractiva (MIBK, MIBK/2-butanol) o

de reacción (DMSO). Además, se emplearon metanol Sintorgan grado HPLC y agua Milli-Q ultrapura para los análisis en HPLC.

- **Concentración de fructosa:** las concentraciones de HMF que se pueden alcanzar están limitadas por la cantidad de reactivo empleado, además de las distintas variables de reacción involucradas —como tiempo y temperatura de reacción, cinética química de un catalizador en particular, etc.—. Se sabe que, en medio acuoso, se puede lograr una mayor selectividad hacia HMF cuanto menor es la concentración del producto (Román-Leshkov, Chheda & Dumesic, 2006). A su vez, la cantidad de reactivo que se puede introducir en un medio está limitada por la solubilidad de este en cada solvente específico. De esta manera, la concentración inicial de fructosa es una variable crítica que debe ser definida para cada sistema de reacción. En general y salvo que se especifique lo contrario, la concentración de fructosa empleada para las reacciones en DMSO ha sido del 10 % p/p; en los sistemas de solventes bifásicos H₂O-MIBK se utilizó una concentración de fructosa en agua del 5 % p/p; para los sistemas H₂O-*Fase orgánica mixta* (FO^{lxxii}), compuesta por una solución de MIBK/2-butanol (70:30 p/p), en general se utilizó una solución acuosa al 30 % p/p.
- **Volúmenes de reacción:** esta variable se define empíricamente para los sistemas de solventes monofásicos y bifásicos. A los efectos de esta investigación, en los sistemas monofásicos, el volumen está definido por la cantidad que se desea manipular en cada reacción, relacionado con la solubilidad de la fructosa, del HMF y de la masa neta de sustrato y catalizador a emplear. En los sistemas bifásicos, los

^{lxxii} FO: Fase orgánica mixta, compuesta por una solución de MIBK/2-butanol (70:30 p/p)

volúmenes de cada fase (acuosa y orgánica) se determinan según una relación de compromiso entre la cantidad neta de fructosa empleada y la cantidad de HMF extraída por parte de la fase orgánica, ambas condicionadas por el volumen total de solventes a incorporar a cada reactor, el coeficiente de partición del producto, la estabilidad del HMF en la fase acuosa y, eventualmente, la energía requerida para recuperar el producto por destilación —*i. e.*, la concentración final deseada de producto en la fase orgánica—. Atendiendo a las condiciones más empleadas en literatura, se emplearon volúmenes totales de 5 mL por reactor en todos los casos, mientras que en los sistemas bifásicos se utilizaron volúmenes de fase acuosa/fase orgánica = 1.5 mL/3.5 mL.

- Cantidad de catalizador: salvo que se especifique lo contrario, en todos los casos se emplearon 50 mg de catalizador por reacción. Esto provoca que la relación sustrato/catalizador sea mayor para los sistemas monofásicos —50 mg de catalizador/5 mL de solución de fructosa— con respecto a los bifásicos —50 mg de catalizador/1.5 mL de solución de fructosa—. Nótese que, en los sistemas monofásicos de dimetilsulfóxido, la totalidad del volumen de reacción (5 mL) contiene una concentración dada de fructosa, y se emplea todo el volumen como medio de reacción. En cambio, en los sistemas H₂O-MIBK y H₂O-FO, solo 1.5 mL de los 5 mL totales aportan el sustrato para la reacción, mientras que los 3.5 mL restantes sirven exclusivamente para extraer el HMF y protegerlo de posteriores reacciones de competencia, indeseadas. Como el DMSO presenta mayor actividad que los sistemas bifásicos en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF, estas relaciones sustrato/catalizador son adecuadas para el estudio de la actividad de los distintos materiales.

-
- Tiempos y temperaturas de reacción: son las condiciones que más se estudiaron durante el desarrollo de este Trabajo de Tesis. Naturalmente, dependen del sistema de reacción empleado y el tipo y familia de catalizador. Como criterio común, el tiempo cero se estableció en el instante de inmersión de los reactores en el medio calefactor, precalentado a la temperatura de reacción. Para los sistemas en DMSO, se emplearon tiempos de entre 20 y 90 min, y temperaturas de entre 130 y 160 °C. Los sistemas H₂O-MIBK y H₂O-FO fueron evaluados a tiempos de entre 30 y 150 min, a temperaturas de entre 120 y 150 °C.
 - Velocidad de agitación: la velocidad de reacción depende en cierto modo de esta variable, ya que a bajas velocidades de agitación la difusión externa —de reactivos y productos hacia y desde las partículas de catalizador, respectivamente— puede significar el paso limitante de la reacción. Se demostró que, para este tipo de reacciones, el límite inferior de estabilidad de la velocidad de reacción ocurre con una velocidad de agitación de aproximadamente 50 rpm (Villanueva Martínez, 2018). A mayores velocidades, la cinética no cambia. Para estos experimentos se estableció una velocidad de agitación próxima a 350 rpm.
 - Cuantificación de reactivo y producto: la cuantificación del HMF generado y de la fructosa remanente luego de la reacción se realizó con empleo de las técnicas cromatográficas de GC y HPLC. Para la cuantificación del producto con el detector de arreglo de diodos, se analizó la señal correspondiente a la longitud de onda $\lambda = 283 \text{ nm}$, óptima para el HMF.

Finalmente, se aclara que todas las reacciones estudiadas fueron realizadas, al menos, por duplicado, salvo en el último ensayo de reutilización de los materiales catalíticos, donde no se recupera suficiente sólido como para más de un experimento.

5.3. Nomenclatura de los ensayos catalíticos

Anteriormente se han presentado las nomenclaturas adoptadas para los materiales tipo pirocloro y mesoporoso en las secciones 4.2.4 y 4.3.3, respectivamente. Para los ensayos catalíticos, se definieron las siguientes nomenclaturas:

- ✚ La **fase orgánica mixta** extractiva compuesta por una solución de MIBK/2-butanol (70:30 p/p) se denota **FO**
- ✚ La **conversión** de la fructosa se denota χ_{fru}
- ✚ El **rendimiento** a HMF se denota Y_{HMF}
- ✚ La **selectividad** a HMF se denota S_{HMF}
- ✚ El **coeficiente de partición** del HMF se denota K_{HMF}

5.4. Reacciones catalíticas con materiales de fase tipo pirocloro

La actividad catalítica de los óxidos ácidos tipo pirocloro $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ (HST-0.0), $(\text{H}_3\text{O})_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ (HST-0.1), $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25), $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (AA) y $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ (HNW-0.0) fue evaluada en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en DMSO —sistema de solvente monofásico—, H_2O -MIBK y H_2O -FO —sistemas de solventes bifásicos—. Constituyen el tipo de catalizadores más estudiado en el marco de esta investigación.

5.4.1. Reacciones catalíticas en DMSO

En este apartado se presenta la actividad catalítica en sistemas de DMSO a diversas temperaturas y tiempos de reacción, con estudio de diferentes relaciones másicas sustrato/catalizador. Primeramente, se estudió la actividad catalítica del primer material de

la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, en busca de las condiciones operativas que maximice la diferencia de rendimiento entre la reacción catalizada y el blanco de reacción. Una vez halladas, se midió la actividad catalítica del $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ para nuevas relaciones sustrato/catalizador, al variar la cantidad de masa de catalizador añadida, y la concentración de las soluciones de fructosa empleadas. Luego, la actividad del HST-0.0 se comparó con la de las muestras HST-0.1, HST-0.25 y AA en las mismas condiciones de reacción.

5.4.1.1. Procedimientos

En un ensayo catalítico típico en dimetilsulfóxido, se introducen 5 mL de solución de fructosa en DMSO al 10 % p/p, 50 mg de catalizador y un pequeño agitador magnético en cada reactor. En el soporte ya calibrado, se colocan cuatro reactores en su sitio correspondiente. Estos son llevados a un baño de aceite de silicona agitado magnéticamente, precalentado a la temperatura de reacción. El procedimiento para los blancos de reacción es igual, solo que no se incorpora catalizador en el reactor. Una vez transcurrido el tiempo de reacción (t^{Lxxiii}), los tubos son retirados y enfriados en un baño de agua a *RT*. Cada medio de reacción es filtrado con filtros descartables de 0.22 μm de diámetro de poro. El reactivo remanente y el producto son analizados en HPLC con detectores RID y DAD, separados en una columna de sílica C-18 a 30 °C, empleando como fase móvil una solución acuosa de metanol al 80 %, a un flujo de 0.6 mL·min⁻¹.

^{Lxxiii} t : tiempo

5.4.1.2. Análisis y discusión

La **Figura 5-1** reúne los histogramas isométricos correspondientes a la conversión de fructosa en DMSO de las reacciones catalizadas con el pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ y de las reacciones sin catalizador añadido —blancos de reacción—, para las temperaturas de reacción de entre 130 y 160 °C, a tiempos de residencia de 20, 30, 45, 60 y 90 min (paneles **(a)** y **(b)**). El porcentaje de χ_{fru} se muestra sobre cada columna. Además, el panel **(c)** exhibe el histograma de diferencia de conversión entre ensayos catalizados y blancos de reacción —con escalas de T y tiempo invertidas, para una mejor visualización—. Una diferencia mayor indica más influencia por parte de la presencia de catalizador en la conversión, para las temperaturas y tiempos de reacción dados.

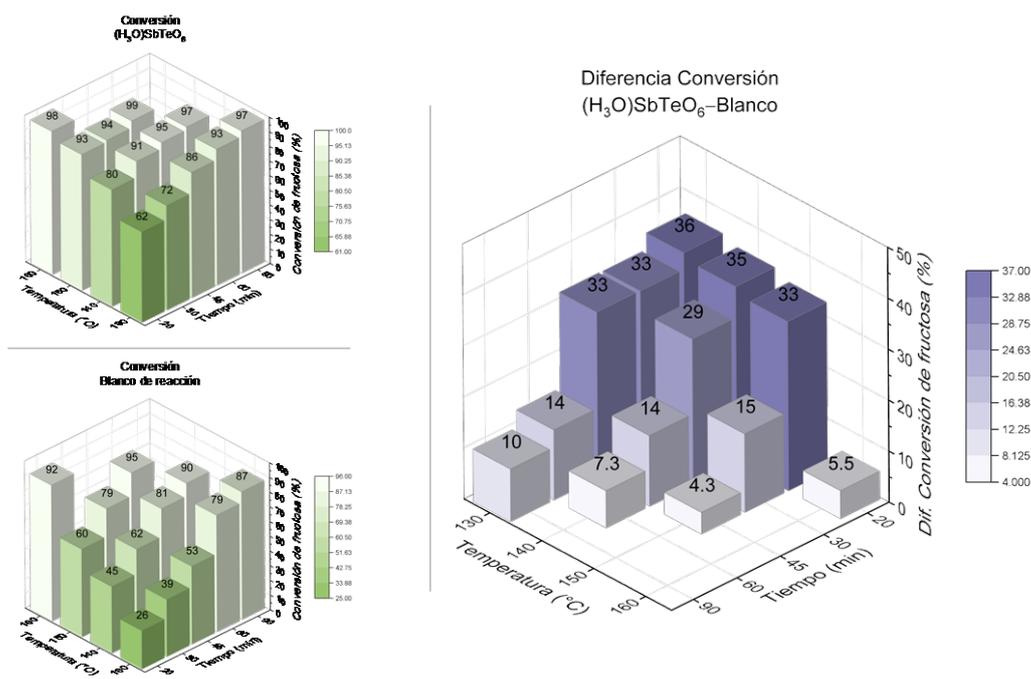


Figura 5-1. Histogramas isométricos de conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en DMSO, a distintas temperaturas y tiempos de reacción para **(a)** ensayos catalizados con pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ y **(b)** ensayos sin catalizador añadido —blancos de reacción—. **(c)** Diferencia de χ_{fru} entre reacciones catalizadas y blancos de reacción. Las escalas de t y T de este último panel están invertidas con respecto a los dos primeros, para una mejor visualización. A mayor diferencia, más significativa es la contribución en la actividad por parte del catalizador.

La **Figura 5-2** muestra los rendimientos a HMF en DMSO de las reacciones catalizadas y sin catalizar (paneles **(a)** y **(b)**). Sobre cada columna figura el Y_{HMF} correspondiente. El panel **(c)** exhibe el histograma de diferencia de rendimiento. Los blancos de reacción logran conversiones y rendimientos inferiores a las reacciones catalizadas, coherente con la hipótesis de que este pirocloro ácido promueve la obtención de HMF en estas condiciones de reacción. Tanto para la conversión de sustrato como para el rendimiento hacia el producto, se destaca que el aporte más significativo por parte del catalizador sobre la reacción ocurre a tiempos de residencia breves, y a temperaturas más bajas. Esto indica que, en reacciones más prolongadas o a mayores temperaturas, los blancos y las reacciones catalíticas alcanzan conversiones y rendimientos similares. Esto se ajusta a los reportes de Museau y Munavu, donde se anuncia un rendimiento a HMF del 92 % en blancos de reacción en DMSO a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ (Musau & Munavu, 1987).

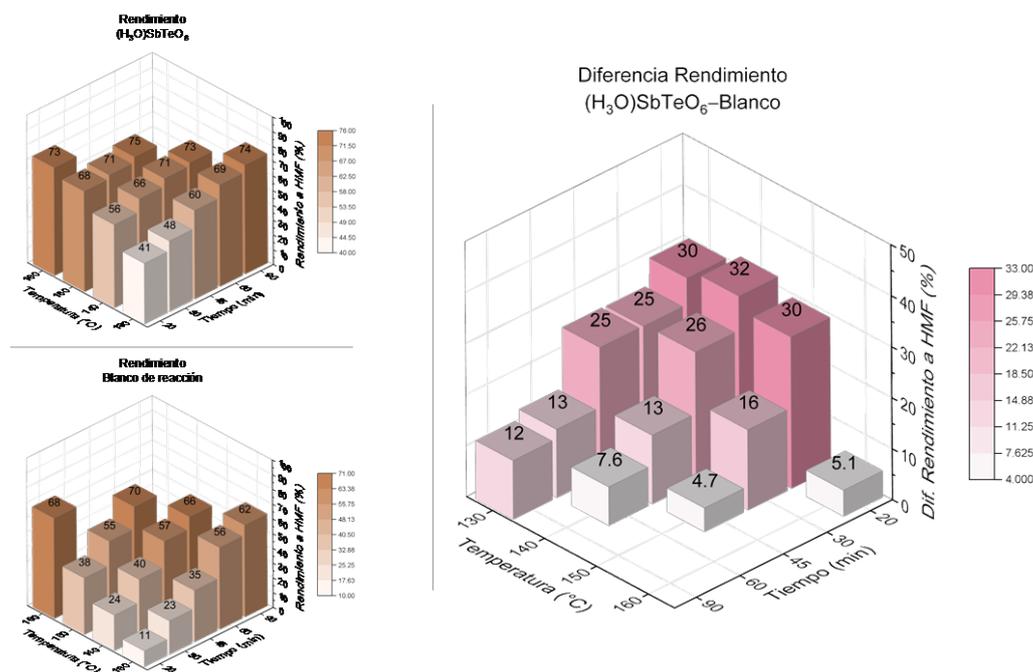


Figura 5-2. Histogramas isométricos de rendimiento en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en DMSO, a distintas temperaturas y tiempos de reacción para **(a)** ensayos catalizados con pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ y **(b)** blancos de reacción. **(c)** Diferencia de Y_{HMF} entre reacciones catalizadas y blancos de reacción. Las escalas de t y T de este último panel están invertidas con respecto a los dos primeros, para una mejor visualización.

De los ensayos aquí realizados, la diferencia de conversión se maximiza en reacciones a $130\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ —donde la reacción catalizada logra una $\chi_{fructosa}$ un 36 % mayor que la del blanco—, mientras que la diferencia de rendimiento es mayor a $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ —un 32 % de diferencia—. En estos sistemas, interesa un mayor rendimiento que conversión, debido a que cuanto más similares sean estos dos parámetros, mayor es la selectividad y, por lo tanto, mejor se aprovecha la materia prima. La minimización de subproductos y maximización de rendimientos es clave al momento de considerar la industrialización de un proceso, ya que aumenta su rentabilidad. Operar a $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ en DMSO con $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ como catalizador, en relación sustrato/catalizador $\approx 11.01\text{ p/p}$, permite reducir el tiempo de reacción en 25 min respecto a un blanco, logrando rendimientos a HMF ($\sim 56\%$) y conversiones de fructosa ($\sim 80\%$) equivalentes. En estas condiciones de reacción, se estudiaron nuevas relaciones de sustrato/catalizador, variando la concentración inicial de fructosa y la cantidad de catalizador incorporado, además del comportamiento catalítico de los materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$, $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$.

La **Figura 5-3** resume las conversiones y rendimientos de las reacciones a $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ en DMSO. En el panel (a) se detallan aquellas en solución de fructosa al 10 % p/p, catalizadas por 25, 50 y 75 mg de $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, y sin catalizar. En los paneles (b) y (c) se muestran los blancos de reacción y los ensayos catalizados con 50 mg del óxido ácido, para concentraciones iniciales de fructosa de 5, 10 y 15 % p/p. En los paneles (a) y (c), las relaciones másicas experimentales de sustrato/catalizador se anotan entre paréntesis debajo de la masa de catalizador y las concentraciones de sustrato empleadas. En general, a menores relaciones sustrato/catalizador se logran mayores rendimientos y conversiones. Esto es esperable, debido a una mayor disponibilidad relativa de catalizador para igual cantidad de fructosa.

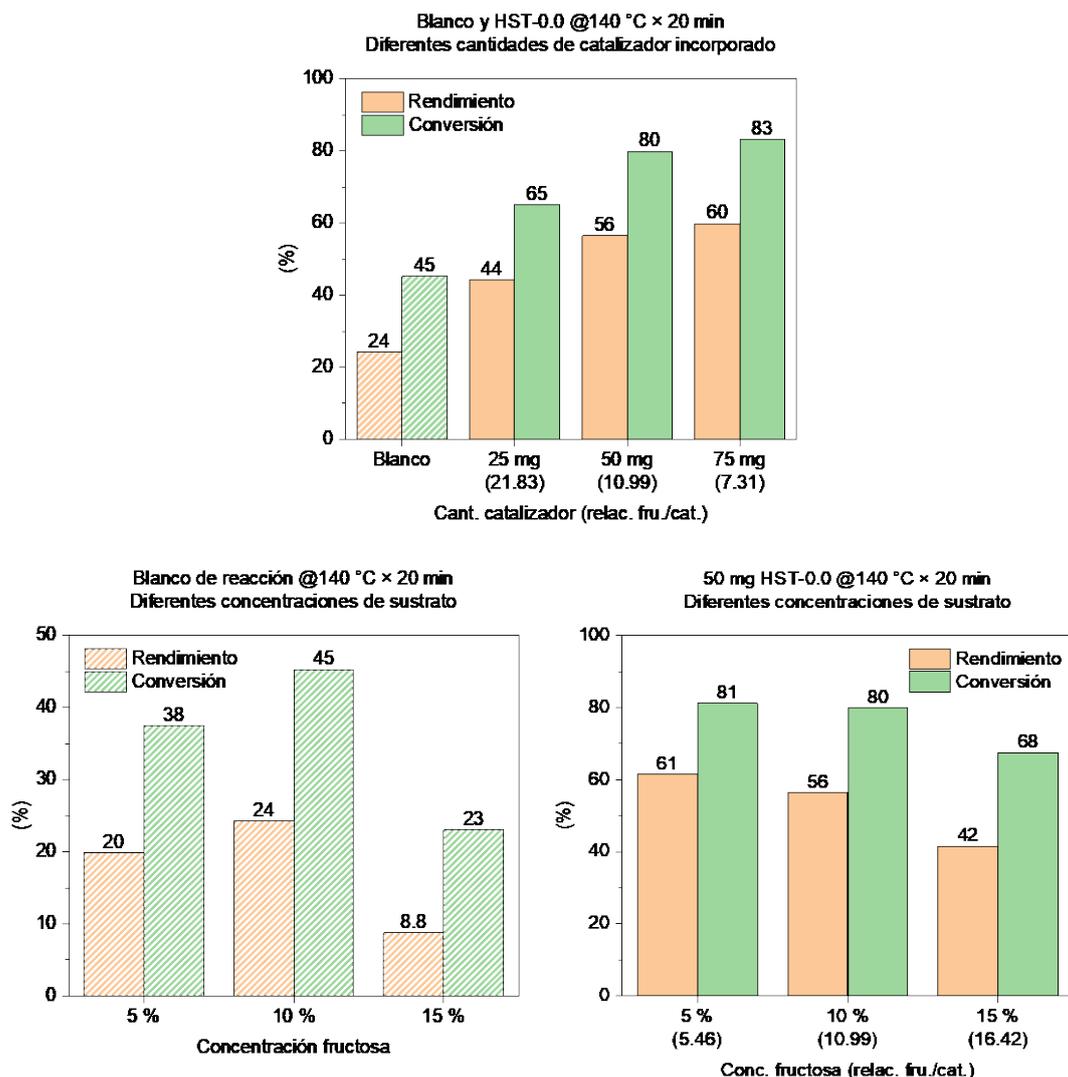


Figura 5-3. Rendimiento y conversión para blancos de reacción y ensayos catalizados con $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ (HST-0.0) a $140\text{ °C} \times 20\text{ min}$ en DMSO. (a) Reacciones en solución de fructosa al 10 % p/p para 0, 25, 50 y 75 mg de catalizador incorporado. (b) Blancos de reacción y (c) ensayos catalíticos (50 mg) para soluciones de fructosa al 5, 10 y 15 % p/p. En los paneles (a) y (c), las relaciones empíricas p/p de sustrato/catalizador se colocan entre paréntesis.

El panel (a) de la **Figura 5-3** sugiere que existe una tendencia convergente de parte del Y_{HMF} y la χ_{fru} a valores de ~ 60 y ~ 83 %, respectivamente. Esto indica una limitación empírica que restringe la cantidad máxima de HMF —y la selectividad de la reacción— que se puede obtener para las condiciones de temperatura y tiempo de reacción considerados. Del panel (b), se destaca que el rendimiento y la conversión de los blancos de reacción son superiores para la solución de fructosa al 10 % con respecto a los ensayos a

5 y 15 %. Esto se debe a que existe cierta relación fructosa/DMSO que maximiza estos parámetros, tal como si de un catalizador se tratase. La relación p/p óptima reportada en bibliografía es de aproximadamente 1/8 (Musau & Munavu, 1987), mientras que la solución al 10 % p/p aquí empleada equivale a una relación de 1/9, próxima a la anterior. Al incorporar 50 mg de catalizador en estos tres sistemas (panel (c)), se obtienen valores de Y_{HMF} y χ_{fru} que, nuevamente, aumentan con una tendencia convergente a valores similares a los observados en el panel (a), a medida que la relación sustrato/catalizador decrece. Nótese que aquí, el efecto de la relación fructosa/DMSO se atenúa, ya que la actividad catalítica está dominada por el $(H_3O)SbTeO_6$.

La actividad catalítica presentada por los materiales $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, para $p = 0.1, 0.25$ y 1 , se compara en términos de rendimiento y conversión con el $(H_3O)SbTeO_6$ y el blanco de reacción en la **Figura 5-4**. En todos los casos, las reacciones se realizaron a $140\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$ en solución de fructosa en DMSO al 10 % p/p. Para las que incorporan catalizador, se emplearon 50 mg, con una relación fructosa/catalizador ≈ 11 .

Como es de esperar, existe un incremento en la actividad catalítica de los materiales a medida que estos incorporan mayores cantidades de Sb, y por tanto de grupos H_3O^+ , con la notable excepción del ácido antimónico. Este sólido muestra una actividad muy similar a la del pirocloro $(H_3O)SbTeO_6$. Si bien aún no se ha determinado un motivo para la disminución en la actividad catalítica con respecto a sus homólogos con menor acidez, se estima que podría deberse al poderoso efecto deshidratante del DMSO, dada su considerable higroscopicidad (Lebel & Goring, 1962). Esto es coherente con el comportamiento exhibido por parte del $(H_3O)_2Sb_2O_6$ durante el análisis termogravimétrico, en compara-

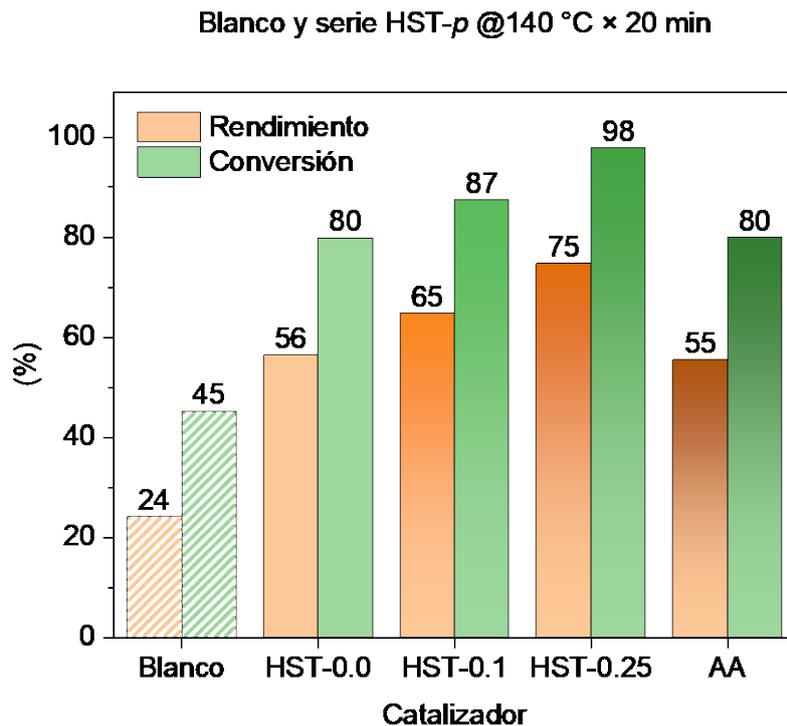


Figura 5-4. Rendimiento y conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en DMSO a 140 °C × 20 min en solución de fructosa al 10 % p/p. Se muestran los valores para un blanco de reacción, y las reacciones catalizadas con 50 mg de pirocloro ácido $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, para $p = 0, 0.1, 0.25$ y 1, denominados HST-0.0, HST-0.1, HST-0.25 y AA, respectivamente.

ción con el material $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (sección 4.2.5.2.2.6). Allí, el AA presentó una estabilidad térmica reducida, presuntamente debido a una mayor labilidad de sus grupos hidronio y sus aguas de hidratación, con un colapso estructural irreversible luego de un tratamiento térmico a 350 °C. Los sólidos $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, $(\text{H}_3\text{O})_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ presentan una mayor actividad, con un rendimiento máximo para el de mayor contenido de Sb, alcanzando una $\chi_{fru} = 97.9\%$ y un $Y_{HMF} = 74.7\%$, lo que determina una selectividad $S_{HMF} = 76.3\%$. El blanco de reacción logró una conversión, rendimiento y selectividad a HMF de 45.3, 24.2 y 53.4 %, respectivamente, notablemente inferiores al HST-0.25. La menor selectividad del blanco respecto a las reacciones catalizadas apunta a que la velocidad de formación de HMF se ve favorecida con respecto a la de su descomposición o a la de formación de huminas intermedias.

Con esto concluye la determinación de actividad catalítica en DMSO para los materiales tipo pirocloro defectuoso. Con la información disponible, sería posible determinar la cinética química del sistema catalizado por el material $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ y del blanco de reacción, a fin de comparar de manera directa la velocidad de formación de HMF, y de generación de subproductos.

5.4.2. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos H_2O -MIBK

Esta sección presenta la actividad catalítica en sistemas bifásicos H_2O -MIBK, con soluciones de fructosa al 5 % p/p y relaciones de fase acuosa/fase orgánica = 1.5/3.5 v/v, como se detalló en la sección de **Variables de reacción**. Tal como en las reacciones en DMSO, en estos sistemas bifásicos se evaluó la actividad catalítica de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, comenzando con la identificación de las condiciones de temperatura y tiempo de reacción donde la actividad del primer material de la serie —el $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ — logra conversiones y rendimientos competitivos. Luego, se comparó la actividad catalítica de los sólidos HST-0.0, HST-0.1 y HST-0.25 para las mismas condiciones de reacción, y más tarde se llevaron adelante una serie de reacciones a distintos tiempos y temperaturas para el más activo de ellos, *i. e.*, el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, junto con sus respectivos blancos de reacción. Además, se analizó brevemente la actividad presentada por el ácido antimónico $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ y el óxido ácido de NbW $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, como puntapié inicial para reacciones llevadas a cabo en sistemas bifásicos optimizados (sección 5.4.3). Finalmente, a partir de los datos de actividad recogidos para el HST-0.25 y los blancos de reacción, se elabora una discusión cinética.

5.4.2.1. Procedimientos

Para este grupo de reacciones, se introducen 1.5 mL de solución acuosa de fructosa al 5 % p/p, 3.5 mL de metilisobutilcetona, 50 mg de catalizador y un pequeño agitador magnético en cada reactor. En el soporte ya calibrado, se colocan en su sitio cada uno de los cuatro reactores. Estos son llevados a un baño de aceite de silicona agitado magnéticamente, precalentado a la temperatura de reacción. Como se mencionó anteriormente, los blancos de reacción siguen el mismo procedimiento, pero sin la adición de catalizador. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los reactores son retirados y enfriados en un baño de agua a *RT*. Tanto la fase acuosa como la orgánica son filtradas con membranas de 0.22 o 0.45 μm de diámetro de poro. El reactivo remanente y el producto son analizados en HPLC con detectores RID y DAD, separados en una columna de resina Hi-PlexH a 65 °C, empleando como fase móvil una solución acuosa de ácido sulfúrico 0.01 M, a un flujo de 0.6 mL·min⁻¹. Además, se complementó la caracterización de la fase MIBK en un cromatógrafo de gases equipado con una columna Petrocol DH 100 y detector FID.

5.4.2.2. Análisis y discusión

Como el DMSO favorece la obtención de HMF a partir de reacciones de deshidratación de fructosa, se espera que las condiciones de reacción óptimas no sean iguales para los sistemas en base acuosa, y serían requeridas mayores temperaturas y tiempos de reacción. Luego de una serie de experimentos aislados, no reproducidos en este documento, se encontró que el (H₃O)SbTeO₆ presenta conversiones y rendimientos interesantes a 150 °C × 120 min, para 50 mg de catalizador incorporado, esto es, relaciones teóricas sustrato/catalizador = 1.524, muy inferiores a las utilizadas en reacciones en DMSO.

En estas condiciones, se midió la actividad catalítica de los tres primeros materiales de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ (con $p = 0, 0.1$ y 0.25). La **Figura 5-5** resume los rendimientos y conversiones para los sistemas catalizados y el blanco de reacción.

Nuevamente, el blanco de reacción presenta la menor actividad catalítica, y esta aumenta a medida que lo hace la cantidad de Sb y H_3O^+ en el material empleado. Es notable que, para estas condiciones de reacción, la diferencia de rendimientos y conversiones entre el blanco de reacción y los ensayos catalizados es, proporcionalmente, mucho mayor que la exhibida por los sistemas en DMSO (**Figura 5-4**). Así, los Y_{HMF} alcanzados son de 7.8, 7.8 y 8.7 veces el del blanco de reacción, para los materiales HST-0.0, HST-0.1 y HST-0.25, respectivamente. En DMSO, los rendimientos de estos mismos materiales equivalen a 2.3, 2.7 y 3.1 veces el alcanzado en la reacción sin catalizar. Sin dudas, esta diferencia está relacionada con una mayor proporción de catalizador para una misma can-

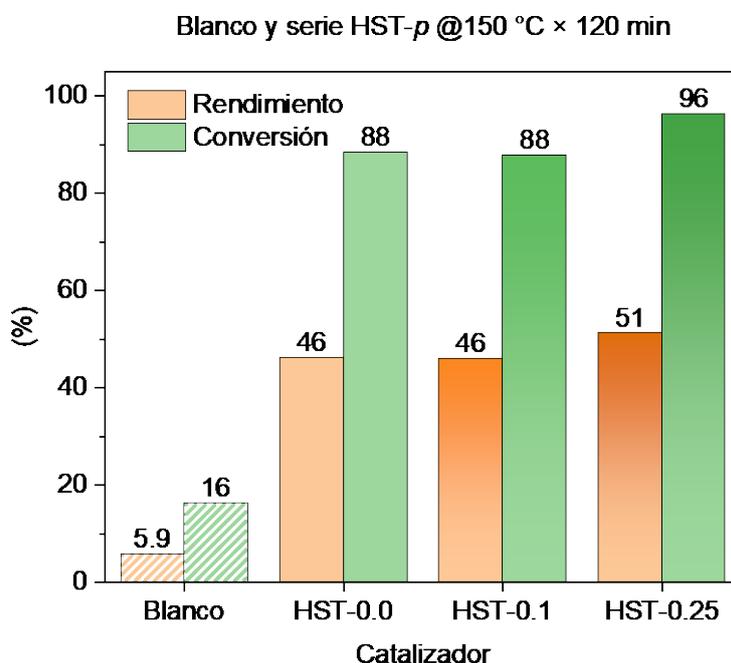


Figura 5-5. Rendimiento y conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en H_2O -MIBK a $150\text{ °C} \times 120\text{ min}$ en solución de fructosa al 5 % p/p. Se muestran los valores para el blanco y las reacciones catalizadas con 50 mg de pirocloro ácido $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, para $p = 0, 0.1$ y 0.25 , denominados HST-0.0, HST-0.1 y HST-0.25, respectivamente.

tividad de fructosa. No obstante, los valores de rendimientos alcanzados en estos sistemas bifásicos son inferiores a los presentados en DMSO (46, 46 y 51 % vs. 56, 65 y 75 % para HST-0.0, HST-0.1 y HST-0.25, respectivamente), generando cantidades netas de HMF muy inferiores, especialmente debido a su mayor dilución y al menor volumen de solución de fructosa. Algo similar ocurre con las conversiones de ambos sistemas. También es llamativo que los materiales $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_{1.1}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{O}_6$ lograron rendimientos y conversiones muy similares, aunque con diferentes intervalos de confianza: el material con $p = 0$ obtuvo porcentajes de $46.3 \% \pm 2.3 \%$ y $88.4 \% \pm 3.0 \%$, mientras que el de $p = 0.1$ alcanzó valores de $46.0 \% \pm 1.0 \%$ y $87.9 \% \pm 1.2 \%$, respectivamente. El $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ evidencia una actividad ligeramente mayor. En los tres casos, se logran selectividades $S_{\text{HMF}} \approx 53 \%$, mayores que la del blanco, de $\sim 37 \%$. Esto confirma que estos óxidos ácidos favorecen la velocidad de formación de HMF frente a la de su rehidratación y la de formación de otros productos intermedios.

A continuación, se realizaron experimentos para el HST-0.25, variando la T de reacción para tiempos de residencia de 120 min, y midiendo a distintos t para temperaturas de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. La **Figura 5-6** resume los rendimientos y conversiones para el blanco de reacción y para la reacción catalizada con $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, para diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Para las reacciones sin catalizador, la conversión y el rendimiento aumentan a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de reacción (paneles **(a)** y **(b)**). Para tiempos de residencia de 120 min, ambos parámetros crecen de manera exponencial con la temperatura a una tasa superior a la que varían para reacciones a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a tiempos crecientes, dentro de los intervalos estudiados. En las reacciones catalizadas (paneles **(c)** y **(d)**), la

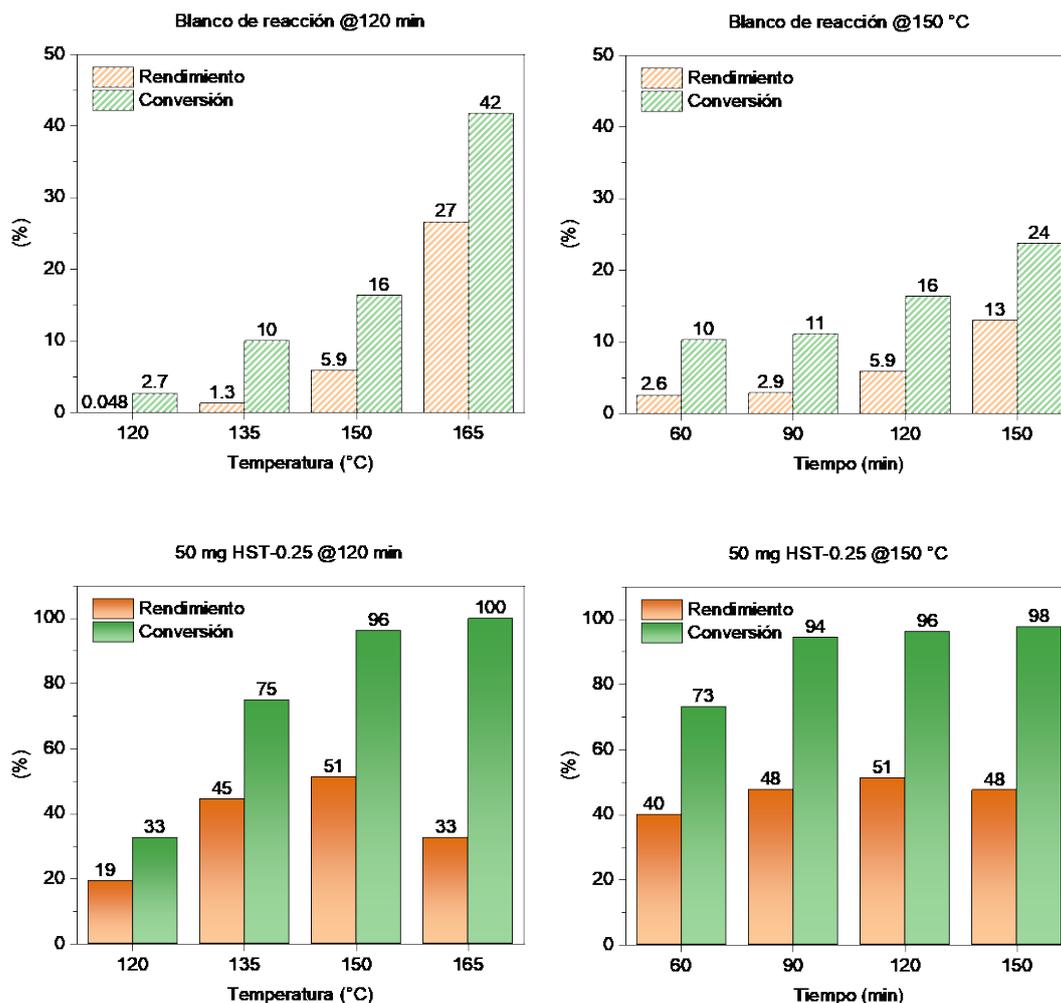


Figura 5-6. Rendimiento y conversión para blancos de reacción y ensayos catalizados con 50 mg de $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) en sistemas H_2O -MIBK. Blancos (a) y reacciones catalíticas (c) a diferentes temperaturas para reacciones con tiempo de residencia de 120 min. Blancos (b) y ensayos catalíticos (d) a diferentes tiempos de residencia para reacciones a 150 °C.

fructosa tiende a reaccionar completamente para las condiciones de reacción más severas. Sin embargo, el Y_{HMF} decae para temperaturas elevadas y tiempos de reacción prolongados. Esto probablemente indica una descomposición del producto en otras especies, posiblemente polímeros como huminas o ácido levulínico y fórmico, productos de la rehidratación del HMF. De esta manera, para el sistema evaluado y en los intervalos de T y t considerados, existe un máximo para el rendimiento al producto. Un estudio cinético permitiría evaluar de manera fehaciente la diferencia en la velocidad de formación del HMF entre los blancos de reacción y los sistemas catalizados.

A continuación, se propuso analizar la capacidad de reutilización de este último material. Se debe mencionar que el sólido recuperado luego de las reacciones adquiere una coloración marrón oscuro, que corresponde a los depósitos de huminas poliméricas sobre su superficie. Así, el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ fue recolectado luego de cada reacción a $150\text{ }^\circ\text{C} \times 120\text{ min}$, luego lavado con agua destilada y finalmente regenerado mediante calcinación. Para conocer la temperatura óptima de regeneración, la cual debe remover estos restos poliméricos, se realizó un análisis termogravimétrico. La **Figura 5-7** compara las curvas de peso relativo y sus primeras derivadas respecto a T cambiadas de signo para el HST-0.25 nuevo y el HST-0.25 recolectado y lavado, luego de su primer uso. Se puede observar una caída abrupta de la masa del material usado alrededor de los $380\text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente con la combustión de los residuos orgánicos depositados. Una vez calcinado, el sólido recupera su color blanquecino original. De esta manera, se establece la T de $390\text{ }^\circ\text{C}$ como la óptima de regeneración del material, a la que fue calcinada durante 1 h luego de cada ensayo catalítico.

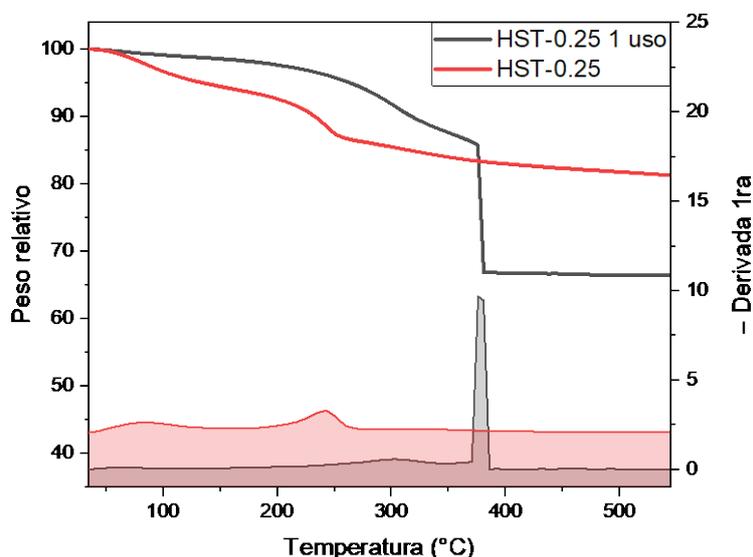


Figura 5-7. Análisis termogravimétrico para el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ nuevo (HST-0.25) y el recolectado, lavado y secado luego de emplearse como catalizador en un sistema H_2O -MIBK de fructosa al 5 % p/p, a $150\text{ }^\circ\text{C} \times 120\text{ min}$ (HST-0.25 1 uso). El eje vertical de la izquierda corresponde a la pérdida de peso relativo, partiendo de 100 %. El eje de la derecha corresponde a la primera derivada del anterior, cambiada de signo.

La **Figura 5-8** resume los rendimientos y conversiones logrados en la reutilización del óxido tipo pirocloro $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, en reacciones a $150\text{ }^\circ\text{C} \times 120\text{ min}$ en sistemas H_2O -MIBK de solución de fructosa al 5 % p/p y con regeneraciones intermedias. Como se puede observar, la conversión y el rendimiento decaen ligeramente —en especial luego del primer uso—, pero se estabilizan para la cuarta reutilización, garantizando su aplicación reiterada y cumpliendo con una de las premisas más importantes requeridas para los catalizadores de aplicación industrial. De estos datos de actividad catalítica, se publicó un artículo científico titulado *Dehydration of fructose to HMF in presence of $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Sb}_x\text{Te}_{(2-x)}\text{O}_6$ ($x = 1, 1.1, 1.25$) in H_2O -MIBK* (Mayer, Falcón, Dipaola, et al., 2019).

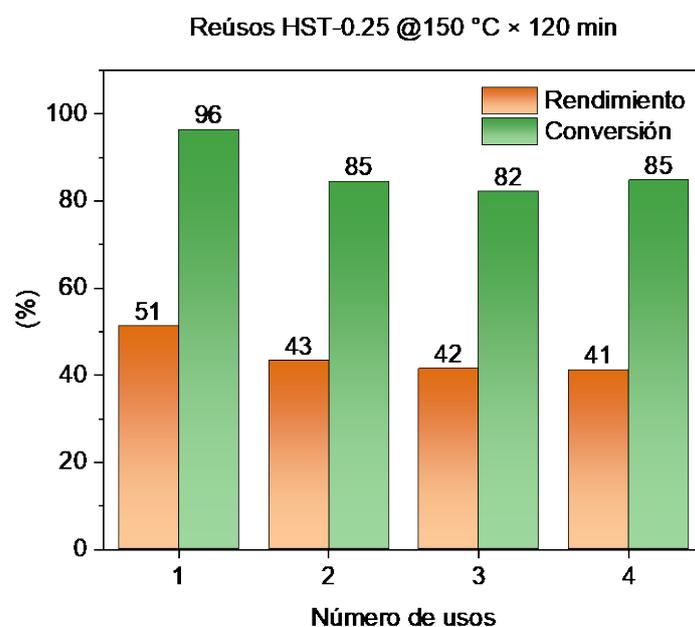


Figura 5-8. Rendimiento y conversión logrados en la reutilización del $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) en sistemas H_2O -MIBK a $150\text{ }^\circ\text{C} \times 120\text{ min}$, regenerado por lavado y calcinación en aire a $390\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$.

Luego de las medidas de actividad realizada sobre los primeros materiales de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, se llevaron a cabo ensayos preliminares para el $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ y el $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, a fin de conocer su actividad catalítica relativa a la de los materiales anteriores en este sistema de reacción. La **Figura 5-9** resume los rendimientos y conversiones

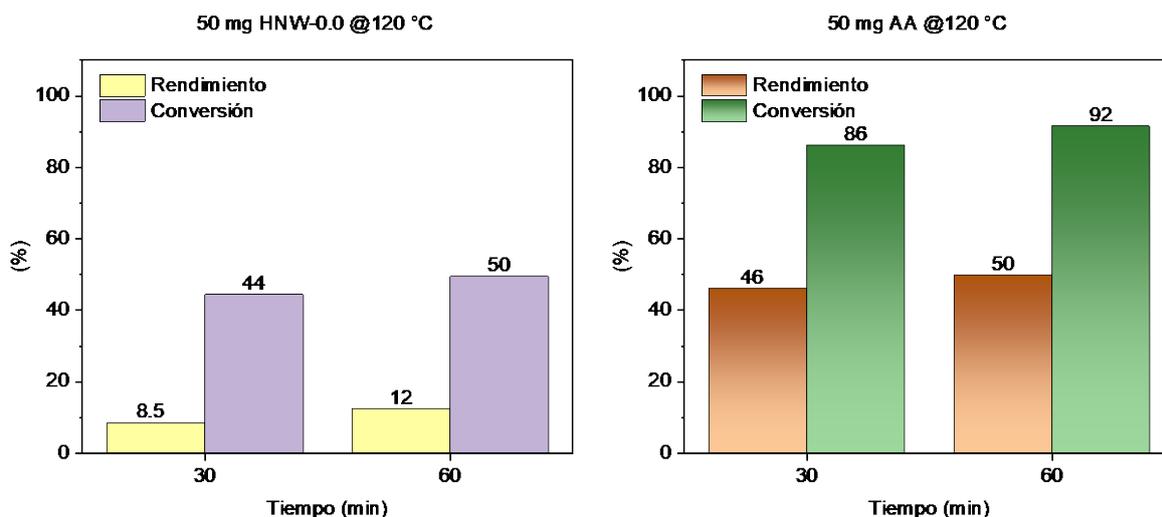


Figura 5-9. Rendimiento y conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en H₂O-MIBK a 150 °C × 30 y 60 min en solución de fructosa al 5 % p/p, en reacciones catalizadas con (a) (H₃O)NbWO₆ (HNW-0.0) y (b) ácido antimónico (AA).

para ambos sólidos ácidos (50 mg), en reacciones a 120 °C × 30 y 60 min en sistemas H₂O-MIBK de solución de fructosa al 5 % p/p. Para estas condiciones, en los blancos de reacción no se registraron rendimientos a HMF significativos ($Y_{HMF} < 0.1\%$), mientras que las conversiones se mantuvieron por debajo del 2.7 % (valor registrado a 150 °C × 120 min).

Se puede observar que el HNW-0.0 presenta una actividad catalítica comparable con la del (H₃O)SbTeO₆, aunque con una selectividad a HMF muy baja ($S_{HMF} = 24\%$ a 120 °C × 60 min). El AA, en cambio, exhibe rendimientos muy superiores a los de sus homólogos, con $Y_{HMF} = 49.9\%$ en una reacción a 120 °C × 60 min, próximo al demostrado por el (H₃O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O₆ a 150 °C × 120 min (**Figura 5-6(d)**). Esto indica que el ácido antimónico es mucho más activo en el medio acuoso que en el DMSO, como se pudo comprobar al comparar los rendimientos y conversiones en aquel sistema (**Figura 5-4**). Estos nuevos valores resultan prometedores para el estudio de estos materiales en el sistema optimizado, presentado en la sección 5.4.3. Como dato de interés, para los siste-

mas H₂O-MIBK, se determinó un coeficiente de partición del HMF entre la fase orgánica y la acuosa de $K_{HMF} = 1.09$. Este parámetro es el resultado de un ajuste de curvas ($R^2 = 0.9991$) de 57 cocientes de valores experimentales de concentración p/v de HMF en la fase orgánica y la acuosa en sistemas en equilibrio a temperatura ambiente. Esta propiedad es inherente al sistema de solventes, y debe ser diferente para el sistema optimizado.

5.4.2.2.1. Discusión cinética

Los datos experimentales recogidos en las reacciones a 150 °C y distintos tiempos de residencia para el pirocloro defectuoso (H₃O)_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O₆ fueron utilizados para simular la cinética de la reacción de deshidratación de fructosa. Como primer paso, se propuso una vía de deshidratación de la fructosa para la formación de HMF, que considere las reacciones de competencia enunciadas en la sección 1.2.3.2. Aquí, se asumió la vía cíclica de síntesis de la **Figura 5-10**, que contempla las reacciones indeseadas de formación de oligómeros y polímeros y de rehidratación del producto.

A continuación, se debió definir un sistema de ecuaciones cinéticas que se pudiera simular, a fin de obtener las constantes correspondientes a los blancos y las reacciones catalíticas. Sin embargo, el estudio cinético de reacciones catalizadas heterogéneamente empleando sistemas de solventes bifásicos no es una tarea trivial, ya que varios pasos secuenciales que ocurren dentro del reactor pueden actuar como el *paso o etapa limitante de la velocidad (Rate-determining Step)* y obstaculizar la *velocidad global de reacción (overall rate of the reaction)*. Esto incluye la difusión del sustrato hacia los granos de catalizador a través de la película líquida circundante y la difusión de productos en la dirección opuesta, la difusión de reactivos y productos a través de los poros y canales de

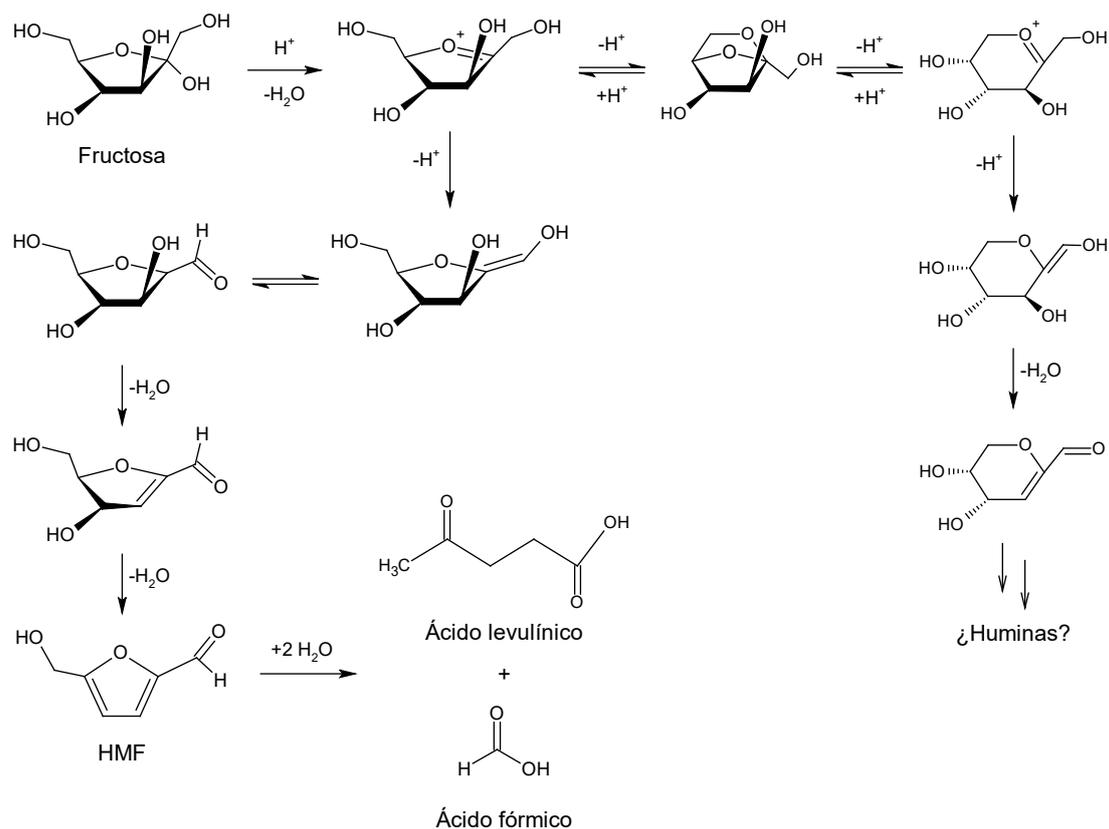


Figura 5-10. Mecanismo de reacción de deshidratación de fructosa propuesto, con formación de HMF y subproductos por vía cíclica.

los catalizadores, el intercambio y la difusión entre la fase acuosa y la orgánica de todas las especies solubles, y las velocidades de reacción de todas las especies reactivas sobre la superficie del catalizador, incluidas las de la fructosa hacia el 5-hidroximetilfurfural, la del HMF hacia los productos de rehidratación, y varias de formación de subproductos (BP^{lxxiv}) factibles. Algunos autores han trabajado en sistemas de reacción similares, pero se tuvieron que hacer muchas simplificaciones para poder extraer conclusiones, principalmente como consecuencia de la falta de datos experimentales. Por ejemplo, el enfoque más próximo a la extracción de HMF en un sistema bifásico H₂O-MIBK en flujo intermitente (*slug flow*) considera las difusividades del HMF en ambas fases, y los espesores

^{lxxiv} BP: Subproductos, *Byproducts*

de película de interfaz entre el agua y el solvente, como valores fijos iguales a los del éster etílico en una emulsión de agua-aceite (Shimanouchi, Kataoka, Yasukawa, Ono & Kimura, 2013; Ghaini, Mescher & Agar, 2011). Por otro lado, si bien en varios artículos se discuten los mecanismos cinéticos y se determinan los valores de sus constantes para la obtención de HMF a partir de sacáridos, la mayoría de ellos se basa en sistemas catalizados homogéneamente o trabajan con un solo fluido como medio de reacción, por lo que no presentan estrictamente las mismas consideraciones antes mencionadas.

Afortunadamente, el sistema de reacción aquí empleado presenta ciertas características que finalmente permitirían realizar simplificaciones durante el análisis cinético. Primero, la agitación vigorosa dentro de cada reactor propició la formación de una emulsión entre el H₂O y el MIBK, donde se estableció un flujo turbulento. En esta condición, se alcanzan números de Reynolds elevados dentro del medio, donde la película líquida que rodea las partículas de catalizador se vuelve más delgada. Esta configuración de emulsión promueve la difusión de especies solubles entre ambas fases, y ha demostrado ser casi tan eficiente como la obtenida en los sistemas de flujo intermitente (Kamio, Seike, Yoshizawa, Matsuyama & Ono, 2011). Este hecho conduce a la simplificación de asumir que la difusión de especies solubles entre la fase acuosa y orgánica, y a través del entorno del catalizador, no es la etapa limitante de la velocidad global de reacción. En segundo lugar, considérese una secuencia de reacción heterogénea, donde el catalizador está soportado en pellets porosos. Luego de la transferencia de masa de los reactivos, que tiene lugar desde el seno del fluido a la superficie externa del catalizador, los reactantes deben difundir desde la superficie externa del pellet, donde están más concentrados, hacia y a través de sus poros, con menor concentración, para que la reacción ocurra en la superficie catalítica de los poros. Este paso debe ser considerado porque puede actuar como la etapa

limitante, ya que los valores de velocidad de difusión dependen de la porosidad del pellet, su tortuosidad y su factor de constricción. Sin embargo, los pirocloros defectuosos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ revelaron funcionar como catalizadores másicos (*bulk*), por no presentar porosidad y exhibir altas densidades, ya que consisten únicamente en partículas cristalinas —véase la sección 4.2.5.2.2.7, donde se evalúa el área BET de estos materiales—. Se sospecha que el entorno de estas partículas sólidas suspendidas en medio acuoso se acidifica por la protonación de moléculas de agua cercanas a los canales y cavidades donde se alojan los grupos hidronio. Por lo tanto, este paso limitante no estaría presente para las reacciones catalizadas por esta serie de materiales, lo que implica un valor bajo del módulo de Thiele (φ_n^2), donde φ_n^2 se define como la relación entre la velocidad de reacción superficial y la velocidad de difusión, para un mismo reactivo. En conformidad con estas dos afirmaciones, Mears demostró (Mears, 1971) que el transporte de masa a través de la película líquida no puede ser una limitación significativa a menos que las propias partículas del catalizador estén operando con un factor de efectividad (η) muy bajo, que no es el caso habitual, ni tampoco lo sería este. Esta efectividad η es un valor entre 0 y 1, y se define como la distancia que difunde el reactivo en el pellet antes de reaccionar; se puede calcular como la relación entre la **Velocidad global de reacción** y la **Velocidad de reacción que resultaría si toda la superficie interior estuviera expuesta a las condiciones externas de la superficie del pellet**, es decir, sin considerar la difusión de reactivos al interior del catalizador. Como aquí se propone que no existe difusión de reactivos dentro de la estructura cristalina del pirocloro, ambas velocidades de reacción son iguales y se espera que el $\eta \approx 1$. Esto sustenta la primera hipótesis, de que la difusión de especies solubles dentro del seno del fluido y a través del entorno del catalizador no es el paso limitante.

Con estas dos consideraciones, el abordaje cinético de las reacciones catalizadas por HST-0.25 resulta muy similar al realizado para una secuencia catalizada de manera homogénea, donde las velocidades de reacción en la superficie de los catalizadores son iguales a las velocidades globales de reacción.

Independientemente del mecanismo de reacción asumido (cíclico, como el aquí propuesto y sustentado por varios autores, o acíclico, como otros sugieren), todos comparten el hecho de que ocurren muchos pasos de reacción de deshidratación e isomerización durante la transformación de fructosa a HMF. Algunos, aunque no todos los intermedios generados durante la secuencia de reacción, tienen una vida muy corta y una velocidad neta de reacción igual a cero, de acuerdo con la hipótesis del estado pseudoestacionario (PSSH, *Pseudo-Steady-State Hypothesis*). Para cualquier intermediario activo int que participa en n reacciones, la velocidad de reacción neta viene dada por la ecuación (31):

$$r_{int^*} = \sum_{i=1}^n r_{int^*_i} = 0 \quad (31)$$

Sin embargo, no todos los intermediarios reaccionan hasta su desaparición, y de hecho algunos autores determinaron la existencia, aunque en bajas concentraciones, de más de 16 productos estables diferentes obtenidos de la descomposición de fructosa en agua caliente (250 °C) (Antal, Mok & Richards, 1990). En este sentido, la velocidad global de reacción obtenida por la simulación cinética a partir de los datos de concentración de fructosa y HMF correspondería a la del paso de reacción más lento de toda la secuencia encadenada que finalmente deriva en la formación de producto.

5.4.2.2.2. Mecanismo de reacción propuesto para la deshidratación de fructosa

Para todos los tiempos de reacción empleados en este sistema, la selectividad a HMF demuestra que se obtienen especies distintas al producto. En base a esto, se deduce que ocurren dos reacciones paralelas simultáneas de transformación de fructosa. Según los perfiles de concentración de fructosa y HMF de los experimentos resumidos en la **Figura 5-6**, se definió un mecanismo de reacción más simple y más probable para este sistema, presentado en la **Figura 5-11**, cuyas velocidades de reacción podrían determinarse con buenos factores de concordancia. En el mecanismo cinético no se consideró la posterior transformación del HMF a ácido levulínico y fórmico o hacia otros productos de polimerización, ya que no se detectaron cantidades mensurables de los ácidos, y debido a que todo intento de considerar un paso de descomposición adicional de HMF a BP en la simulación fracasó sistemáticamente, degradando significativamente los factores de fiabilidad. Finalmente, el sistema quedó definido por las ecuaciones químicas (32) a (35).

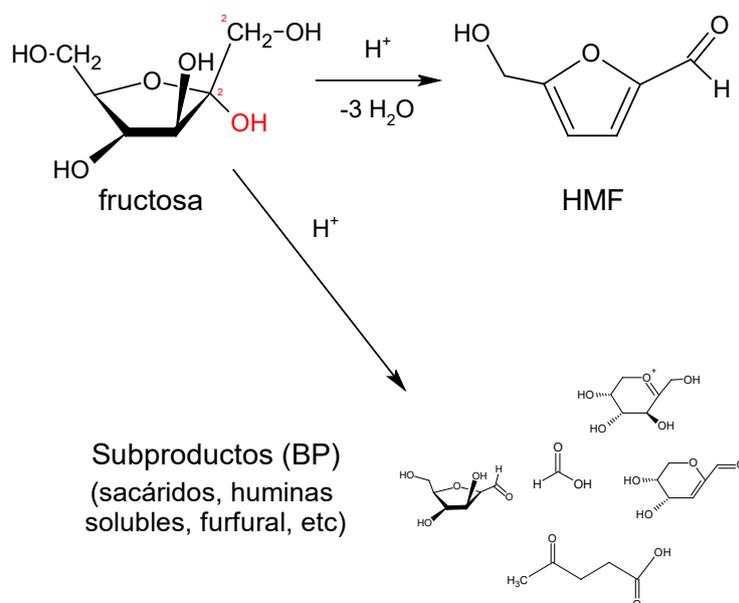
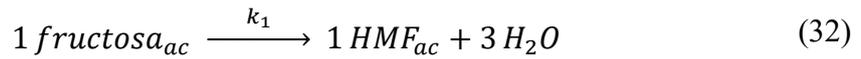


Figura 5-11. Mecanismo de reacción más probable para el sistema bifásico H_2O -MIBK, en base a los perfiles de concentración determinados para la fructosa y el HMF.



Para el diseño del modelo cinético seleccionado, se proponen mecanismos de pasos elementales, en los que una reacción secuencial puede describirse como etapas de reacción elementales sucesivas, con velocidades límite determinadas como cinéticas de primer orden (Lynch & Emig, 1989). En su planteamiento, se emplearon «pseudoconcentraciones molares» de BP, que se definieron como la cantidad molar total de fructosa que no se convirtió en HMF ni permaneció como sustrato sin reaccionar. Esta suposición permitió la determinación de una constante de seudoprimer orden para la conversión de fructosa en subproductos en una reacción hipotética con una estequiometría de fructosa-BP 1:1. Además, se consideró que todas las concentraciones de especies se encuentran en la fase acuosa. Incluso cuando se establecen equilibrios de solubilidad entre la fase acuosa y la orgánica para todas las especies mutuamente solubles, —i. e., HMF y varios BP—, sus concentraciones no afectan las velocidades de reacción para el modelo cinético seleccionado. Por tanto, en aras de la simplicidad, los perfiles de concentración empleados para el cálculo se determinaron asumiendo la solubilización de todas las especies en el volumen de la fase acuosa, sin impacto sobre las constantes cinéticas y las simulaciones.

El sistema de ecuaciones diferenciales simulado y su solución, correspondientes a una cinética de seudoprimer orden, se recapitulan en las ecuaciones (36)-(41):

$$\begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{fructosa} \end{array} \quad -r_{fru} = -\frac{dC_{fru}(t)}{dt} = (k_1 + k_2) \times C_{fru}(t) \quad (36)$$

$$\begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{HMF} \end{array} \quad r_{HMF} = \frac{dC_{HMF}(t)}{dt} = k_1 \times C_{fru}(t) \quad (37)$$

$$\begin{array}{l} \text{Velocidad BP} \end{array} \quad r_{BP} = \frac{dC_{BP}(t)}{dt} = k_2 \times C_{fru}(t) \quad (38)$$

$$\text{Sol. ecu. (36)} \quad C_{fru}(t) = C_0 \times e^{-(k_1+k_2) \times t} \quad (39)$$

$$\text{Sol. ecu. (37)} \quad C_{HMF}(t) = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} \times (C_{fru}(t) - C_0) \quad (40)$$

$$\text{Sol. ecu. (38)} \quad C_{BP}(t) = -\frac{k_2}{k_1 + k_2} \times (C_{fru}(t) - C_0) = C_0 - C_{fru}(t) - C_{HMF}(t) \quad (41)$$

donde t es el tiempo de residencia de la reacción (variable independiente), $C_i(t)$ es la molaridad de un reactivo o producto i (variable dependiente), C_0 es la concentración de fructosa en $t = 0$, y k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de formación de HMF y de un subproducto hipotético BP, respectivamente. Los perfiles de concentración relativa de fructosa, y las curvas de rendimiento hacia HMF y BP se muestran en la **Figura 5-12**, paneles (a) y (b).

En esta última figura, los puntos experimentales del panel (a), correspondientes a reacciones sin catalizar, muestran una mayor incertidumbre en las concentraciones de HMF y BP. Esto se debe a la presencia relativamente baja de HMF en la solución, y a que las pseudoconcentraciones de BP se infieren a partir de estos valores. Como se puede observar de estas gráficas, el modelo seleccionado se adecuó correctamente al sistema real, por lo que las hipótesis realizadas en su deducción estarían validadas.

En la **Tabla 5-1** se resumen las constantes cinéticas calculadas, junto con sus correspondientes desviaciones y factores de confiabilidad.

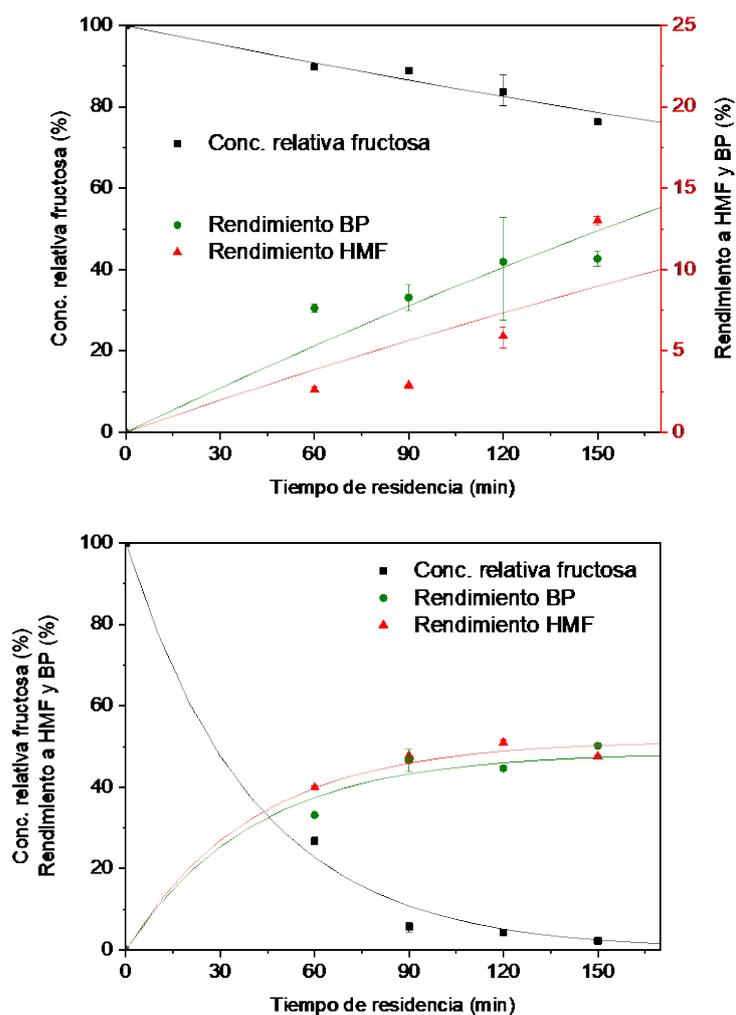


Figura 5-12. Perfiles de concentración relativa de fructosa y de rendimientos a HMF y a un subproducto hipotético BP, para la reacción de deshidratación de fructosa en sistemas H_2O -MIBK a 150°C y a diferentes tiempos de residencia. Los datos experimentales, junto a sus barras de error, y las curvas simuladas de seudoprimer orden de reacción se representan como puntos discretos y curvas continuas, respectivamente, para (a) los blancos de reacción y (b) ensayos catalizados con 50 mg de $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$.

Tabla 5-1. Constantes cinéticas para la reacción de deshidratación de fructosa a HMF (k_1) y de conversión de fructosa a BP (k_2) y factores de fiabilidad $-R^2$, y el Criterio de selección de modelo (CSM)— para blancos de reacción y ensayos catalizados con 50 mg de $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) en sistemas bifásicos H_2O -MIBK a 150°C .

	Blanco de reacción	HST-0.25
k_1 (min^{-1})	$6.7(7) \times 10^{-4}$	0.0127(5)
k_2 (min^{-1})	$9.2(7) \times 10^{-4}$	0.0119(5)
R^2	0.9979	0.9949
CSM*	5.47	4.02

*Cuanto más alto, mejor adecuación del modelo seleccionado

Las constantes k_1 y k_2 son entre 19 y 13 veces mayores para el sistema de reacción catalizado con respecto a los blancos de reacción, coherente con una contribución por parte del catalizador ácido en el aumento de la velocidad de reacción de transformación de la fructosa a HMF y BP. En la siguiente sección, se discutirá la actividad catalítica de este mismo material, para el sistema de reacción optimizado H₂O-MIBK/2-butanol y con mayor concentración inicial de fructosa. Como se deduce de los factores de fiabilidad, el modelo seleccionado se adecúa correctamente al sistema real.

5.4.3. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos optimizados H₂O-FO

Aquí se presenta la actividad catalítica en sistemas bifásicos H₂O-MIBK/2-butanol (70:30 p/p) (H₂O-FO), con soluciones de fructosa al 30 % p/p y las mismas relaciones de fase acuosa/fase orgánica = 1.5/3.5 v/v empleadas en los sistemas H₂O-MIBK. Nuevamente, en estos sistemas bifásicos optimizados se compara la actividad catalítica de la serie (H₃O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O₆, para $p = 0, 0.1$ y 0.25 , con los blancos de reacción, y se realizó un estudio cinético equivalente al elaborado para el de mayor contenido de hidronio en el sistema bifásico simple, de manera de comparar la actividad de este catalizador en condiciones de mayor concentración de fructosa y con una mejor fase extractiva. Además, se llevó a cabo una serie de reacciones a diferentes tiempos de reacción para el ácido antimónico y el óxido ácido HNW-0.0, y finalmente se determinó la capacidad de reutilización de todos los materiales ensayados en este sistema bifásico de MIBK/2-butanol.

5.4.3.1. Procedimientos

En un ensayo catalítico típico, se introducen 1.5 mL de solución acuosa de fructosa al 30 % p/p, 3.5 mL de una Fase orgánica mixta —FO—, compuesta de 2-butanol en MIBK

al 30 % p/p, 50 mg de catalizador y un pequeño agitador magnético en cada reactor. El soporte calibrado con los cuatro reactores es llevado a un baño de aceite de silicona agitado magnéticamente, precalentado a la temperatura de reacción. Los blancos de reacción se preparan del mismo modo, aunque sin la adición de catalizador. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los tubos son retirados y enfriados en un baño de agua a *RT*. La fase acuosa y la orgánica se filtran con membranas de diámetro de poro de 0.22 o 0.45 μm . Las caracterizaciones de ambas fases se realizan de la misma manera que las del sistema H_2O -MIBK, detallado en la sección 5.4.2.1.

5.4.3.2. Análisis y discusión

En este sistema, se espera que las condiciones de reacción óptimas sean similares a las identificadas para el sistema en base acuosa H_2O -MIBK, aunque la diferencia de concentración inicial de fructosa podría requerir de condiciones de tiempo y temperatura ligeramente superiores. La **Figura 5-13** resume los rendimientos y conversiones para los sistemas a $150\text{ }^\circ\text{C} \times 60\text{ min}$ catalizados con 50 mg de $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, para $p = 0, 0.1$ y 0.25 , y de $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, y el blanco de reacción correspondiente. Además, se determinó la actividad para un precursor de potasio, el KSbTeO_6 , para determinar si la estructura en fase K es capaz de catalizar la reacción de deshidratación de fructosa.

Todos los ensayos catalíticos exhiben mayores rendimientos a HMF y conversión de fructosa con respecto al blanco de reacción, con excepción del KST-0.0, que no presenta valores de actividad notables. Esto confirmaría que el tratamiento de intercambio ácido es imprescindible para otorgarle la acidez necesaria para catalizar la reacción estudiada. Los materiales ácidos de SbTe demostraron una tendencia más marcada de aumento de actividad catalítica a medida que incrementa su contenido de H_3O^+ y, con este, su acidez.

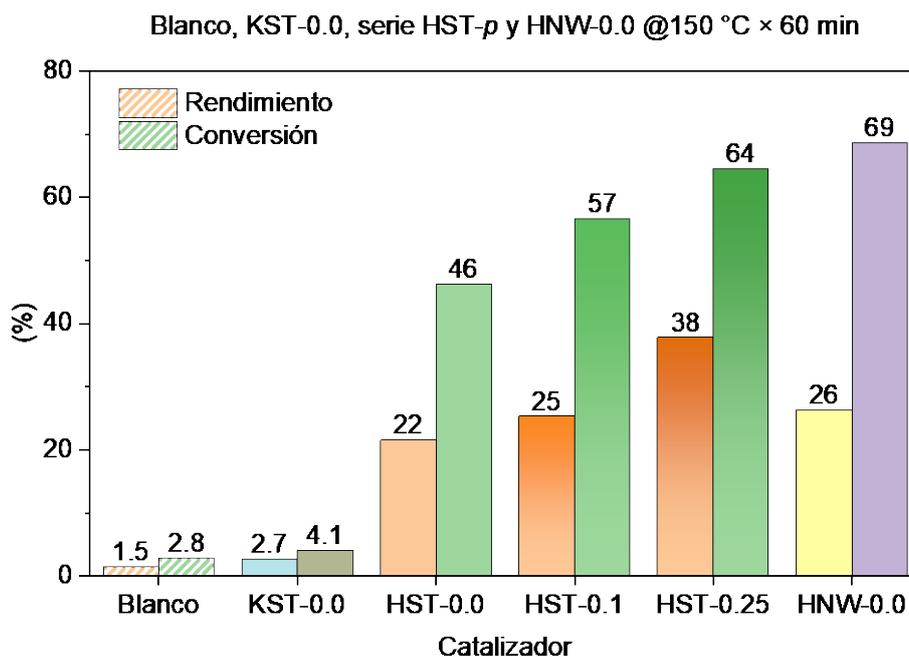


Figura 5-13. Rendimiento y conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en H₂O-FO a 150 °C × 60 min en solución de fructosa al 30 % p/p. Se muestran los valores para un blanco de reacción, y las reacciones catalizadas con 50 mg de pirocloro ácido (H₃O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O₆, para *p* = 0, 0.1 y 0.25, denominados HST-0.0, HST-0.1 y HST-0.25, respectivamente y el (H₃O)NbWO₆, rotulado HNW-0.0.

El HNW-0.0 presenta un rendimiento ligeramente superior al del (H₃O)_{1.1}Sb_{1.1}Te_{0.9}O₆, aunque la mayor conversión de los cuatro catalizadores. Esto indica que este material promueve la transformación de fructosa a HMF de una manera menos selectiva, aunque no se descarta la posibilidad de que favorezca la transformación del HMF en ácidos o polímeros, luego de haber sido generado.

Si bien los valores de Y_{HMF} y χ_{fru} aquí presentados son menores a los exhibidos en la **Figura 5-5**, se debe tener en cuenta que estas reacciones se llevaron a cabo en 60 min —en lugar de los 120 min empleados para el sistema H₂O-MIBK— y una concentración inicial de fructosa 6 veces mayor que la anterior, por lo que las cantidades netas de HMF generadas son mayores. Por otro lado, si bien la S_{HMF} del sistema diluido se mostró estable y próxima al 53 % en los tres materiales de la serie HST-*p*, aquí se obtuvieron selec-

tividades de 48, 44 y 59 % para HTS-0.0, -0.1 y 0.25, respectivamente. En general, se observa que la selectividad a HMF aumenta a medida que lo hace el rendimiento por un incremento en la temperatura y el tiempo de reacción, e incluso para los $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}$, la S_{HMF} del $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ es elevada con respecto a medidas anteriores. El $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ demuestra una selectividad pobre —del 37 %—, pero la alta conversión lograda podría indicar que se pueden maximizar el Y_{HMF} y la S_{HMF} sin detrimento de la χ_{fru} en condiciones de reacción próximas. El AA no fue reportado aquí, ya que en estas condiciones generó una cantidad de polímeros insolubles que alteró los volúmenes de reacción, y las concentraciones de fructosa y HMF calculadas no serían realistas.

A continuación, se detallan los estudios catalíticos complementarios del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, además de la cinética química de este último.

5.4.3.2.1. Actividad catalítica del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$

La baja selectividad lograda por el material de NbW en la reacción a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}$ puede indicar, o bien que es muy activo y por lo tanto se deben emplear condiciones operativas moderadas para maximizar el rendimiento a HMF, o bien que es poco selectivo hacia el HMF y se deben aplicar condiciones más severas para obtener rendimientos competitivos del producto, a pesar de no lograr un aprovechamiento eficiente de la fructosa.

Así, se optó por estudiar este material a 120 y 150 $^{\circ}\text{C}$, para distintos tiempos de reacción. Para la temperatura menor, se midió la conversión y el rendimiento a 30, 60 y 90 min de reacción, obteniendo porcentajes relativamente bajos, con selectividades pobres. Los experimentos, no representados aquí, maximizaron los parámetros de actividad a los 90 min, con valores de $\chi_{fru} = 64.0\%$, $Y_{HMF} = 27.6\%$ y $S_{HMF} = 43.1\%$. Esto sugiere que

el $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ no es más activo que los pirocloros ácidos de SbTe, sino que presentan una selectividad general menor hacia el HMF.

De esta manera, se realizaron experimentos a $150\text{ }^\circ\text{C}$ que generaron cantidades de HMF competitivas para ambos materiales (HNW-0.0, HST-0.25), aunque con menores selectividades a HMF para el NbW. En la **Figura 5-14** se presentan los rendimientos y conversiones para los blancos de reacción, el HNW-0.0 (50 mg), el HST-0.25 (50 mg) y su reutilización —regenerados por calcinación en aire a $390\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$ —, en ensayos a $150\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos de reacción, en sistemas H_2O -FO de solución de fructosa al 30 % p/p.

Analizando esta última figura, lo más llamativo sin duda resulta la diferencia de uno o varios órdenes de magnitud entre los rendimientos y conversiones de los ensayos catalíticos con respecto a los blancos de reacción. En este sistema de mayor concentración de fructosa, la generación de HMF en los blancos ocurre en menor proporción con respecto al sistema diluido presentado en la **Figura 5-6(b)**, mientras que aquí, el HST-0.25 demuestra rendimientos y conversiones ligeramente inferiores con los exhibidos en la **Figura 5-6(d)** para tiempos equivalentes, a pesar de tratarse de un sistema 6 veces más concentrado. Esto estaría favorecido por el efecto protector adicional que ofrece la fase orgánica mixta aquí empleada: para el sistema H_2O -FO, se determinó un coeficiente de reparto de $K_{\text{HMF}} = 1.57$, a partir de una línea de tendencia ($R^2 = 0.9917$) de 84 cocientes de concentración de HMF entre la fase orgánica mixta y la acuosa en sistemas en equilibrio a temperatura ambiente. Este coeficiente, superior al de 1.09 del sistema H_2O -MIBK, garantiza una mejor extracción del producto a la fase orgánica, protegiéndolo de reacciones de rehidratación y polimerización en el medio acuoso ácido.

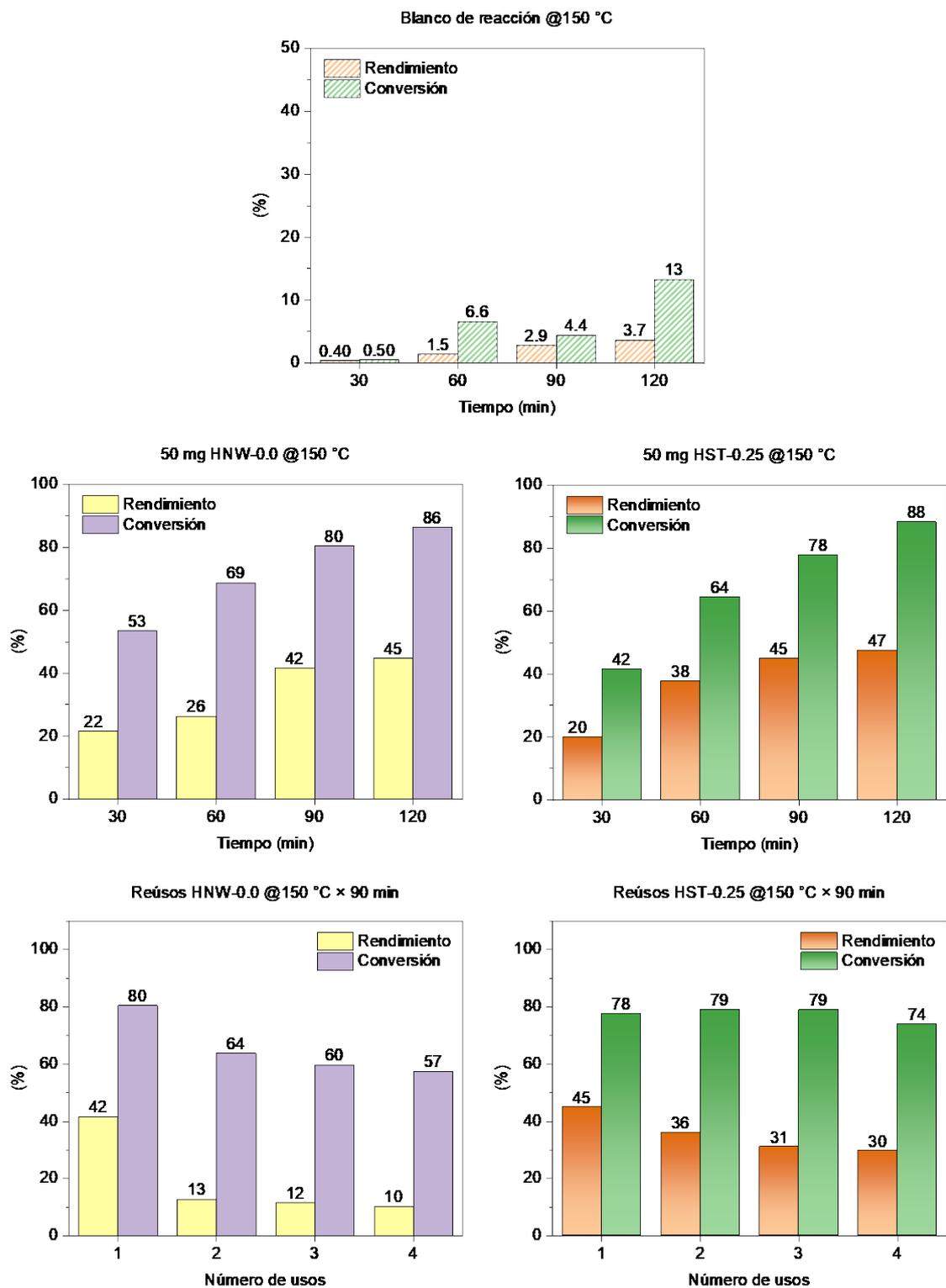


Figura 5-14. Rendimiento y conversión para (a) blancos de reacción y ensayos catalíticos de (b) $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ (HNW-0.0) y (c) $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) en sistemas H_2O -FO a 150 °C para diferentes tiempos de reacción. Reutilización de los materiales (d) HNW-0.0 y (e) HST-0.25 a 150 °C x 90 min, regenerados por calcinación en aire a 390 °C x 1 h.

Entre los materiales HNW-0.0 y HST-0.25 no se presentan diferencias importantes de conversión de fructosa, aunque el $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ genera menores rendimientos a HMF a tiempos de reacción más cortos. Puede que esto se deba a que este sólido exhibe una fuerza ácida mucho mayor a la del $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ —de acuerdo con las áreas relativas de TPD- NH_3 a temperaturas elevadas, reportadas en la **Tabla 4-7** y la **Tabla 4-12**—, promoviendo productos de polimerización intermedios. Las selectividades prácticamente se igualan a los 120 min de reacción, con resultados de actividad catalítica ligeramente superiores para el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$. Por otro lado, sí se puede notar una diferencia significativa en la caída de actividad a $150\text{ }^\circ\text{C} \times 90\text{ min}$ a medida que cada catalizador es recuperado y regenerado por calcinación. El HNW-0.0 presenta un detrimento evidente del Y_{HMF} luego de la primera calcinación, junto con una pérdida notable en la S_{HMF} para las repeticiones, pasando de selectividades de 51.7 % para catalizador nuevo, a valores de 20.1, 19.4 y 17.8 %, respectivamente. El HST-0.25, por su parte, logra conversiones muy similares a cada nuevo uso, y si bien el rendimiento a HMF disminuye progresivamente, la selectividad hacia HMF comienza en 57.9 % y se mantiene por encima de 38.3 % en cada reuso. Así, el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ se presenta como un catalizador más competitivo frente al $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$. Si bien no se determinó el motivo exacto por la pérdida de actividad de esta serie de materiales luego de cada nueva calcinación, probablemente se deba al colapso parcial de su estructura de pirocloro por la pérdida de agua de cristalización de estos materiales, como se demostró en los difractogramas realizados a pirocloros defectuosos ácidos calcinados a $350\text{ }^\circ\text{C}$, en la **Figura 4-17**. Una posibilidad para atenuar este efecto sería realizar calcinaciones por tiempos mucho más cortos, de manera de garantizar la combustión casi instantánea de los orgánicos sobre el catalizador, pero reduciendo al máximo la pérdida de agua e hidronio estructural.

5.4.3.2.1.1. *Discusión cinética*

Durante esta nueva evaluación del catalizador $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, y a fines comparativos, un estudio cinético podría arrojar luz sobre las diferencias en la actividad entre el sistema de reacción anterior y el nuevo, y ayudaría a determinar si el promotor empleado (2-butanol), junto con la mayor concentración de sustrato, favorecen la obtención de HMF.

Al igual que en el sistema H_2O -MIBK, se emplearon los parámetros de Y_{HMF} y χ_{fru} de las reacciones en H_2O -FO a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y distintos tiempos de residencia del $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ para simular la cinética de la reacción de deshidratación de fructosa. Esta presenta las mismas consideraciones realizadas para el sistema bifásico más simple, discusión presentada en la sección 5.4.2.2.1. Allí se planteó que el estudio cinético de los sistemas catalizados con materiales cristalinos sin porosidad en medio vigorosamente agitado se aborda de manera similar al de una reacción de catálisis homogénea. Asimismo, la mecánica discutida en la sección 5.4.2.2.2 se aplica en este nuevo sistema. El mecanismo de reacción propuesto en la **Figura 5-11** resultó ser el más adecuado para los perfiles de concentración generados en los sistemas bifásicos optimizados de H_2O -MIBK/2-butanol, ya que tampoco pudieron considerarse reacciones de transformación de HMF a sus ácidos de rehidratación o a huminas, sin una evidente pérdida en la calidad del ajuste. De esta forma, las ecuaciones químicas (32)-(35) representarían de manera realista los procesos que ocurre durante la reacción de deshidratación aquí estudiada, por lo que el sistema de ecuaciones diferenciales empleado para las reacciones en sistemas H_2O -MIBK —expresado junto con sus respectivas soluciones integradas en las ecuaciones (36) a (41)— es igualmente válido para el sistema H_2O -FO.

Los perfiles de concentración relativa de fructosa, y las curvas de rendimiento hacia HMF y BP se muestran en la **Figura 5-15**, paneles (a) y (b). Una vez más, los blancos de reacción aquí presentados exhiben mayores barras de error y un peor ajuste, ya que su determinación depende de las concentraciones de HMF medidas, que resultan muy bajas en todas las reacciones sin catalizar.

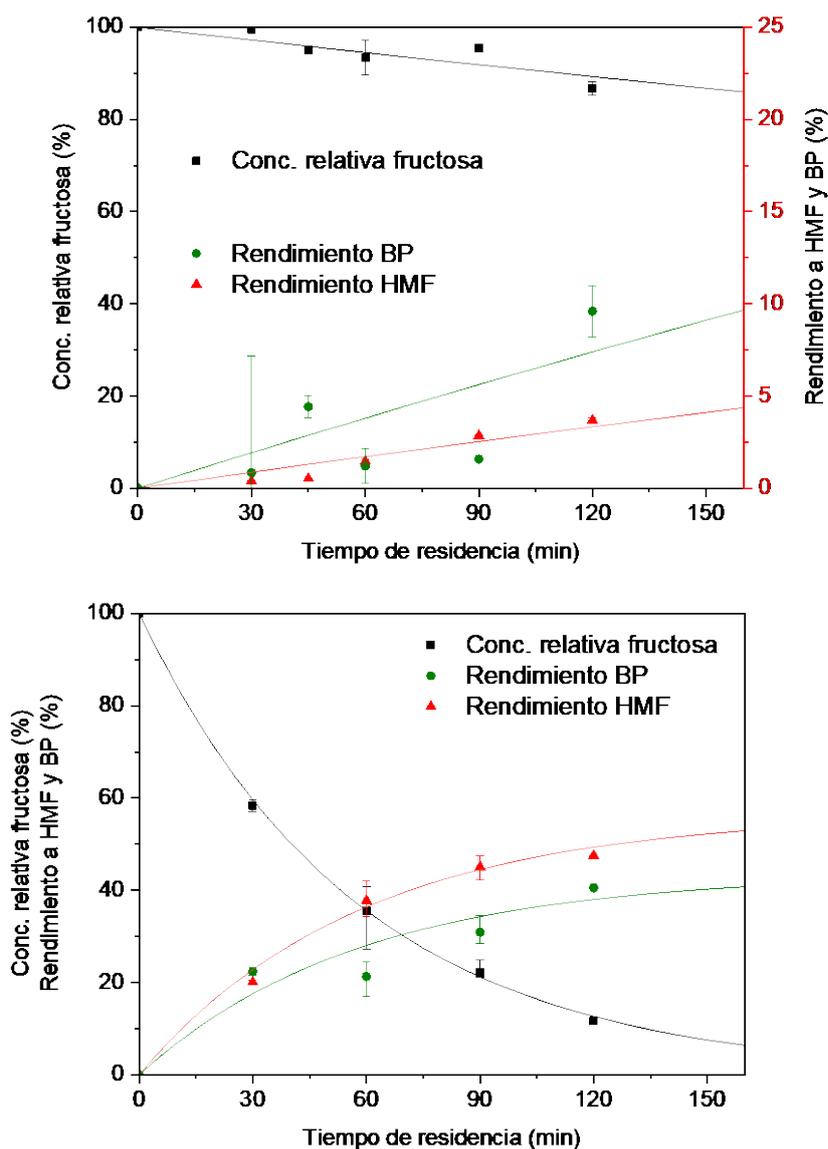


Figura 5-15. Perfiles de concentración relativa de fructosa y de rendimientos a HMF y a un subproducto hipotético BP, para la reacción de deshidratación de fructosa en sistemas H_2O -FO a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y a diferentes tiempos de residencia. Los datos experimentales, junto a sus barras de error, y las curvas simuladas de seudoprimer orden de reacción se representan como puntos discretos y curvas continuas, respectivamente, para (a) los blancos de reacción y (b) ensayos catalizados con 50 mg de $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$.

En la **Tabla 5-2** se reúnen los parámetros cinéticos determinados para los blancos y las reacciones catalizadas con HST-0.25, además de sus factores de fiabilidad.

Tabla 5-2. Constantes cinéticas para la reacción de deshidratación de fructosa a HMF (k_1) y de conversión de fructosa a BP (k_2) y factores de fiabilidad — R^2 , y el Criterio de selección de modelo (CSM)— para blancos de reacción y ensayos catalizados con 50 mg de $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ (HST-0.25) en sistemas bifásicos H_2O -FO a 150 °C.

	<i>Blanco de reacción</i>	<i>HST-0.25</i>
k_1 (min^{-1})	$2.9(9) \times 10^{-4}$	$0.0097(3)$
k_2 (min^{-1})	$6.5(9) \times 10^{-4}$	$0.0074(2)$
R^2	0.9981	0.9938
CSM*	5.70	3.42

*Cuanto más alto, mejor adecuación del modelo seleccionado

De igual modo que los parámetros calculados para el sistema H_2O -MIBK, reunidos en la **Tabla 5-1**, las constantes de los sistemas catalíticos son, al menos, un orden de magnitud mayores que las correspondientes a los sistemas sin catalizar. Es llamativo que k_1 y k_2 , en este nuevo sistema, son menores en magnitud a las calculadas para el bifásico simple, con valores de $k_1 = 0.0097(3) \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 0.0074(2) \text{ min}^{-1}$ para el H_2O -MIBK/2-butanol, vs. $k_1 = 0.0127(5) \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 0.0119(5) \text{ min}^{-1}$ para el H_2O -MIBK. No obstante, los Y_{HMF} simulados para ambos sistemas son iguales a $150 \text{ °C} \times 120 \text{ min}$, con valores cercanos al 49 %. La principal diferencia entre los perfiles de la **Figura 5-12(b)** y de la **Figura 5-15(b)** radica en el hecho de que el sistema anterior, el HMF comienza a descomponerse después de su máximo a 120 min —en la simulación, la curva roja de rendimiento al producto tiende hacia un máximo—, mientras que en el sistema al 30 % optimizado con la fase orgánica mixta la tendencia de Y_{HMF} es aún creciente. Esto está relacionado posiblemente con los cocientes de k_1/k_2 , donde el H_2O -FO presenta mayor velocidad de obtención de HMF frente a BP ($k_1/k_2 = 1.31$) que el H_2O -MIBK ($k_1/k_2 = 1.07$). Como en el caso del desarrollo cinético anterior, debe tenerse

en cuenta que aquí no se consideraron reacciones de descomposición de HMF, ya que el orden de reacción y la constante cinética de dicha entrada convergen a valores nulos dentro de su intervalo de confianza, presumiblemente debido a la falta de datos experimentales a mayores tiempos de residencia. Aun así, a partir de los factores de fiabilidad obtenidos para este nuevo sistema (**Tabla 5-2**), también se puede asegurar que los modelos cinéticos propuestos se adecúan razonablemente bien a los resultados experimentales registrados.

Finalmente, conviene recordar que con el sistema de reacción mejorado se obtuvieron mayores cantidades netas de HMF, coherente con el efecto esperado de añadir 2-butanol a la fase orgánica extractiva, y de trabajar con mayores concentraciones de fructosa. Esta conclusión y la discusión cinética, junto con las medidas de actividad catalítica empleadas, fueron recientemente publicados en el artículo científico titulado *Structure–properties relationship in the hydronium-containing pyrochlores $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$ with catalytic activity in the fructose dehydration reaction* (Mayer, Falcón, Fernandez-Diaz, Campos-Martin & Alonso, 2020).

5.4.3.2.2. Actividad catalítica del $(H_3O)_2Sb_2O_6$

Como se comentó en los análisis preliminares de este material y para este sistema optimizado, el ácido antimónico generó demasiados productos sólidos en la reacción a $150\text{ °C} \times 60\text{ min}$, por lo que su actividad no pudo ser determinada. Esto sugiere una acidez notablemente superior al resto de los catalizadores probados para este sistema. De este modo, se optó por comenzar el estudio del AA mediante ensayos catalíticos a menores temperaturas, *i. e.*, 120 °C y a diferentes tiempos de reacción. Como se verá a continuación, a partir de los resultados obtenidos, se determinó que todas las χ_{fru} son elevadas

para el ácido antimónico en estas condiciones de reacción, mientras que el Y_{HMF} aumenta con el tiempo de residencia. Así, se consideró un tiempo de reacción de 45 min como apropiado para nuevas medidas catalíticas a temperaturas mayores, buscando maximizar la actividad del material. De esta manera, se determinaron las conversiones y rendimientos para ensayos catalíticos a distintas temperaturas para 45 min de tiempo de residencia. La reutilización del AA se realizó a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 45\text{ min}$.

La **Figura 5-16** exhibe los rendimientos y conversiones para los sistemas catalizados con 50 mg de $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, en sistemas H_2O -FO a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ para distintos tiempos de reacción (panel (a)). Además, se muestran los valores logrados para las reacciones a diferentes

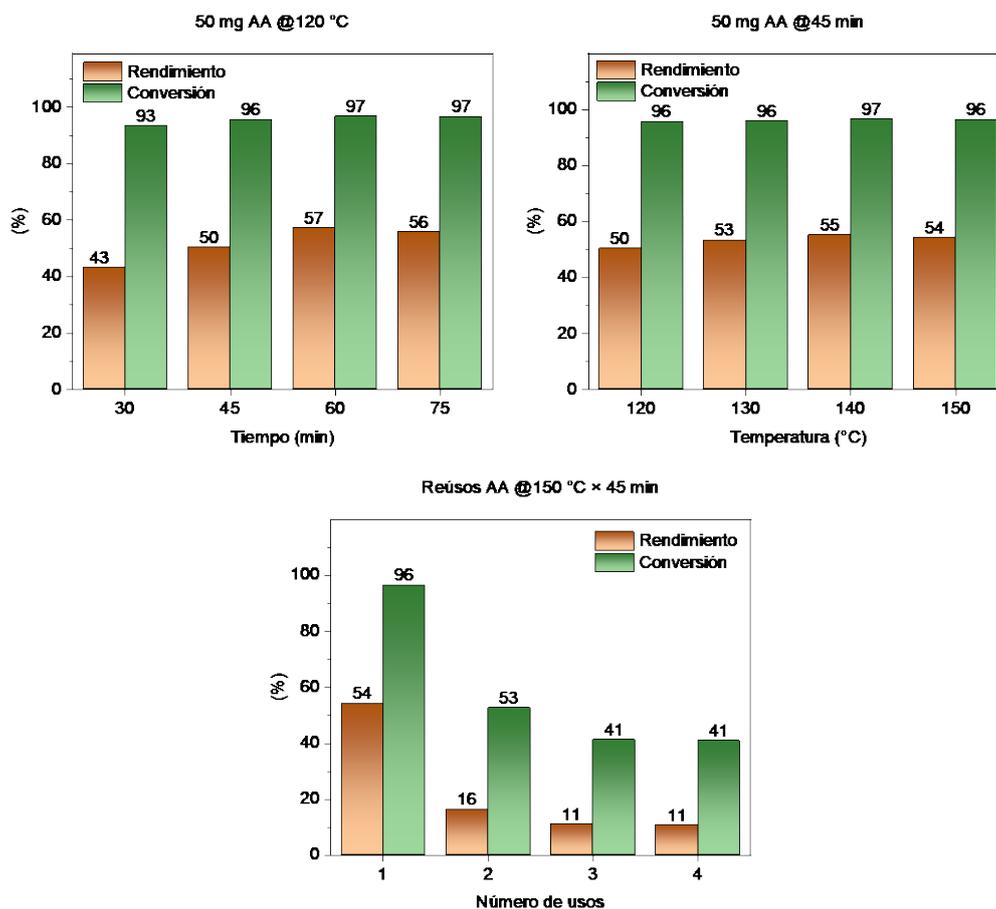


Figura 5-16. Rendimiento y conversión para las reacciones catalizadas con 50 mg de ácido antimónico (AA) a (a) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y distintos tiempos de reacción, (b) diferentes temperaturas para tiempo de residencia de 45 min y (c) reutilización de los materiales a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 45\text{ min}$, regenerados por calcinación en aire a $390\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$.

temperaturas y con un tiempo de reacción de 45 min (panel**(b)**), y los de la reutilización del AA —regenerado por calcinación en aire a $390\text{ °C} \times 1\text{ h}$ — a $150\text{ °C} \times 45\text{ min}$ (panel**(c)**). Los blancos de reacción no se incluyen debido a los bajos porcentajes logrados.

El rendimiento y la selectividad a HMF generados en las reacciones en H₂O-FO a 120 °C se maximizan para tiempos de reacción de 60 min, logrando un $Y_{HMF} = 57.2\%$, una $\chi_{fru} = 96.8\%$ y una $S_{HMF} = 59.1\%$. La conversión, por su parte, se muestra elevada para todos los tiempos de reacción considerados. A modo de referencia, el blanco de reacción logró a $120\text{ °C} \times 75\text{ min}$ un $Y_{HMF} = 0.12\%$ (el mayor de esta serie). Se optó por seleccionar un tiempo de reacción moderado (45 min) para el estudio a mayores temperaturas, debido a un previsible aumento en la actividad catalítica del material que podría derivar en la transformación del HMF generado a subproductos indeseados.

La actividad es llamativamente estable para un intervalo de temperaturas entre 120 y 150 °C , para un tiempo de residencia de 45 min, logrando un Y_{HMF} y una χ_{fru} máximos de 55.2 y 96.6% , respectivamente, para la reacción a $140\text{ °C} \times 45\text{ min}$. El blanco de reacción se maximiza a los 150 °C , con $Y_{HMF} = 0.53\%$ y $\chi_{fru} = 2.65\%$, muy por debajo de las reacciones catalizadas.

Inicialmente se optó por medir la reutilización a $150\text{ °C} \times 45\text{ min}$, ya que no se encontró gran diferencia de actividad a menores temperaturas, y esto permitiría emplear el sistema de reacción para otras reacciones estudiadas a la misma temperatura. Los resultados de reutilización, no obstante, resultaron en valores de conversión y rendimiento muy pobres. El Y_{HMF} de 54.2% para el catalizador nuevo descendió a un valor de 16.4% luego del primer uso y calcinación a $390\text{ °C} \times 1\text{ h}$, y a un 11.1 y 10.8% para la segunda y tercera

reutilización, respectivamente. Evidentemente, el uso y posterior regeneración térmica altera la estructura con una pérdida irreversible del agua de cristalización y de grupos hidronio y, por tanto, de acidez. Esta alteración pudo evidenciarse en los análisis por XRD presentados en la **Figura 4-17**.

En la búsqueda de hallar las condiciones de reacción y regeneración que permitieran conservar los valores de actividad que exhibe el AA nuevo, se experimentó con diferentes propuestas. Para un ensayo catalítico a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 45\text{ min}$ se empleó AA usado, pero no calcinado, como material catalítico, logrando rendimientos y conversiones muy pobres, de 3.7 y 14.0 %, respectivamente. Se debe mencionar que se aplicó una corrección proporcional a la determinada por la pérdida de masa de la **Figura 5-7**, de manera de introducir 50 mg netos de $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ al reactor. Los resultados sugieren un bloqueo casi total de los sitios activos del material por compuestos orgánicos sólidos, responsables de la coloración oscura presentada por el sólido antes de ser reutilizado. Luego, se experimentó a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}$ con ácido antimónico usado y calcinado a 150 y $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, para identificar si alguna temperatura era mejor que otra en el proceso de regeneración. Se obtuvieron valores de Y_{HMF} y χ_{fru} de 15.1 y 34.5 % con el sólido calcinado a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, y de 16.6 y 36.5 % con el de $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, para el primer reuso. Nuevamente, el AA demostró perder gran parte de su actividad luego de ser usado y calcinado.

Hasta la fecha no se logró identificar un sistema de reutilización viable para este material, pero se debe mencionar que una reacción catalítica realizada con $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ nuevo, pero calcinado a $390\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ antes de su primer uso, logró un rendimiento a HMF del 63.3 % y una conversión de fructosa del 90.3 %, próximos o incluso mejores a los obtenidos con el material sin calcinar, lo que podría abrir una nueva vía de investigación

sobre la posibilidad de que este pirocloro ácido se vea alterado en su estructura al ser calentado en agua o con la presencia de otras sustancias, como el sustrato o la fase orgánica mixta empleada.

Con este análisis finaliza la sección de catalizadores ácidos tipo pirocloro defectuoso en la reacción de deshidratación a HMF en los sistemas de solventes monofásicos (DMSO) y bifásicos (H₂O-MIBK y H₂O-FO). En la siguiente sección se presentarán los resultados obtenidos para los diferentes sólidos ácidos mesoporosos estudiados.

5.5. Reacciones catalíticas con materiales mesoporosos

En este apartado se estudió el comportamiento catalítico de los materiales mesoporosos tipo SBA-15 sintetizados en el marco de este Trabajo de Tesis, y se comparó su actividad con respecto a blancos de reacción. Para esta familia de materiales se llevaron a cabo menos experimentos que los realizados durante el estudio de los de fase tipo pirocloro defectuoso, por lo que se presentan resultados más preliminares y que requieren de un mayor número de ensayos para lograr una compleción de su estudio. La actividad de los sólidos ácidos porosos se estudió especialmente en el sistema de solventes bifásico H₂O-MIBK, aunque algunos materiales también se evaluaron en H₂O-FO.

5.5.1. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos

En esta sección se presenta la actividad catalítica en sistemas bifásicos H₂O-MIBK, con soluciones de fructosa al 5 % p/p y relaciones de fase acuosa/fase orgánica = 1.5/3.5 v/v, como se detalló en la sección de **Variables de reacción**. Para este sistema se determinó la actividad catalítica de los materiales Ga>SBA y Ga>Ti-SBA, la

serie de estaño Sn(*q*)-SBA, Sn(*q*)>SBA, Sn(*q*)/SBA y Sn⁰(*q*)/SBA, para *q* = 8 y 20, y para el Sn⁰(50)/SBA, y los materiales de zirconio SO₄-Zr/SBA y Sn/SO₄-Zr/SBA.

Los procedimientos de reacción y de caracterización coinciden con los descritos en la sección 5.4.2.1 para los materiales tipo pirocloro defectuoso.

5.5.1.1. Análisis y discusión

Los primeros materiales mesoporosos estudiados fueron Ga>SBA y Ga>Ti-SBA. Sus precursores SBA y Ti-SBA, al no poseer una acidez considerable, no fueron evaluados catalíticamente. La actividad catalítica de los materiales funcionalizados con Ga se midió a 150 °C × 120 min, y las conversiones y rendimientos logrados se comparan en la **Figura 5-17** con la reacción sin catalizar.

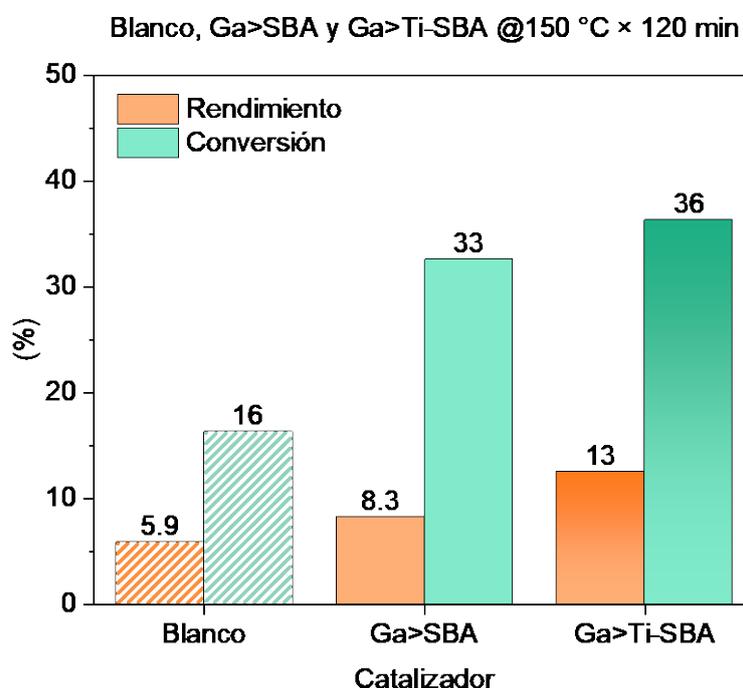


Figura 5-17. Rendimiento y conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en H₂O-MIBK a 150 °C × 120 min en solución de fructosa al 5 % p/p. Se muestran los valores para el blanco de reacción, y las reacciones catalizadas con 50 mg de sólidos ácidos mesoporosos Ga>SBA y Ga>Ti-SBA.

Para ambos catalizadores se observa un incremento en la conversión de fructosa y en el rendimiento a HMF. El material funcionalizado con Ti es el que presenta valores más competitivos. La selectividad hacia el producto en este sistema no mejora, al pasar de 36.2 % para el blanco, al 34.6 % para la reacción catalizada con Ga>Ti-SBA. La funcionalización por cocondensación con titanio favorece el rendimiento de este sólido ácido en ~4 % con respecto al conseguido por el Ga>SBA. Sin embargo, la actividad de estos dos materiales no resulta competitiva frente a otros catalizadores presentados en literatura. Una posible vía de utilización de estos sólidos es como precursores para materiales funcionalizados por sulfatación, proceso que otorga acidez de Brønsted, necesaria para la reacción estudiada.

A continuación, se evaluó la actividad de la serie de materiales de estaño en las mismas condiciones de reacción. Las cuantificaciones de fructosa remanente no pudieron realizarse para ciertos ensayos catalíticos, por lo que no se muestran valores de conversión. No obstante, en general, se esperan selectividades similares para cada familia de materiales —v. gr., el Sn(20)>SBA podría presentar una selectividad similar a la demostrada por el Sn(8)>SBA—. Además, frente a la baja actividad de determinadas muestras, las reacciones con relaciones $q = 50$ se han obviado, excepto para el sólido Sn⁰(50)/SBA.

En la **Figura 5-18** se muestran los rendimientos y conversiones para los ensayos catalíticos con 50 mg de materiales de estaño funcionalizados *in situ* (Sn(q)-SBA), por estañización *ex situ* (Sn(q)>SBA), por impregnación húmeda (Sn(q)/SBA) y con estaño reducido (Sn⁰(q)/SBA), para $q = 8$ y 20 , y de Sn⁰(50)/SBA, para reacciones a $150\text{ °C} \times 120\text{ min}$ en sistemas H₂O-MIBK, con solución de partida de fructosa al 5 % p/p.

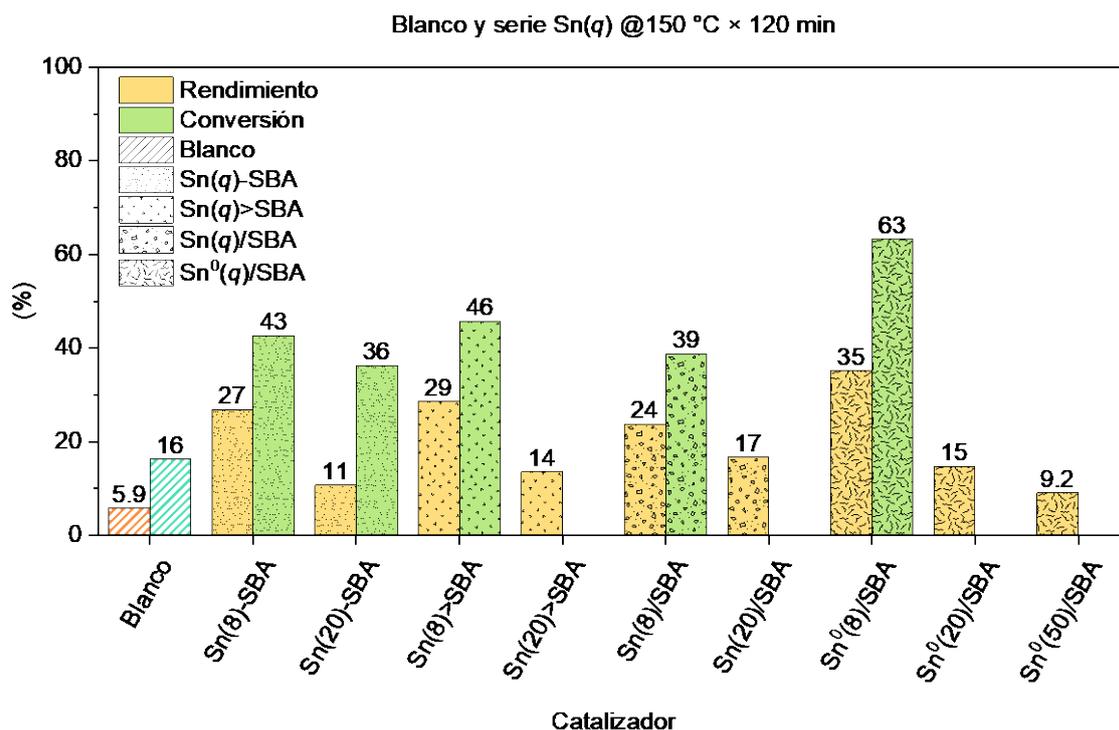


Figura 5-18. Rendimiento y conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en H₂O-MIBK a 150 °C × 120 min en solución de fructosa al 5 % p/p. Se muestran los valores para el blanco de reacción, y las reacciones catalizadas con 50 mg de Sn(*q*)-SBA, Sn(*q*)>SBA, Sn(*q*)/SBA y Sn⁰(*q*)/SBA, para *q* = 8 y 20, y de Sn⁰(50)/SBA.

Al comparar la actividad catalítica de dos catalizadores iguales, pero para distinto *q*, los rendimientos y conversiones se ven incrementados a mayor carga del heteroátomo. Esto indica que la acidez requerida para la reacción depende de las cantidades de estaño incorporado al material. La mayor actividad fue demostrada por el Sn⁰(8)/SBA, con un $Y_{HMF} = 35.2\%$ y una $\chi_{fru} = 63.2\%$. Esto es notable, dado que este sólido es el que posee menor área superficial (**Tabla 4-18**), presuntamente por una obstrucción total de parte de sus canales micro y mesoporos, de acuerdo con la distribución de tamaños de poro determinada (**Figura 4-46(a)**). Le sigue en actividad el Sn(8)>SBA, con un rendimiento y una conversión de 28.7 y 45.8 %, respectivamente. Este material exhibe una S_{HMF} de 62.6 %, superior a la presentada por el anterior —el Sn⁰(8)/SBA—, de 55.7 %. Más tarde, la identificación de especies en la fase acuosa demostraría que los materiales con estaño

metálico (Sn^0) promueven la reacción de isomerización de fructosa a glucosa, motivo por el cual logran una peor S_{HMF} con respecto a los demás materiales de Sn. Así, los sólidos con Sn^0 se presentan como materiales prometedores para sistemas con glucosa como sacárido de partida. Continuando con la serie, los materiales Sn(8)-SBA y Sn(8)/SBA le siguen a los anteriores en términos de actividad catalítica, con rendimientos a HMF de 26.9 y 23.9 %, y conversiones de fructosa de 42.7 y 38.7 %, respectivamente. La actividad demostrada por los tres sólidos de estaño oxidado es coherente con la incorporación y dispersión de Sn estimada por reducción térmica programada, donde las áreas relativas de consumo de H_2 inferidas por un detector TCD son de 2.80, 2.74 y 2.62 para los materiales Sn(8)>SBA, Sn(8)-SBA y Sn(8)/SBA, respectivamente (**Tabla 4-19**). A su vez, las medidas catalíticas de toda la serie son, en general, congruentes con las de FTIR-ACND, donde el Sn(8)>SBA se mostró como el material con mayor acidez de Lewis, mientras que el Sn(8)/SBA presentó la menor área correspondiente a la formación de puentes de H entre el ACND y los OH superficiales, como se discute en la sección 4.3.6.2.3. En dicho análisis, el $\text{Sn}^0(8)/\text{SBA}$ y el Sn(8)-SBA se posicionaron en valores intermedios. La actividad lograda por los materiales con $q = 20$ siguen, en general, la tendencia que sus homólogos con mayor cantidad de Sn. No obstante, se destaca el rendimiento del sólido Sn(20)/SBA, que obtuvo el mayor porcentaje para los materiales con menor carga de Sn. Este sólido, que no pudo ser caracterizado por haber sido sintetizado *a posteriori* con respecto a los demás catalizadores, podría presentar una mayor dispersión del heteroátomo en forma de óxido superficial, siendo introducido en los canales en forma de partículas de menor tamaño. Esto es factible, dada la menor concentración del metal con respecto a su semejante Sn(8)/SBA. Más ensayos catalíticos sobre esta y las demás muestras podría arrojar luz sobre la diferencia de actividad entre estos catalizadores a otras condi-

ciones de reacción. La reproducibilidad de las síntesis también debe ser confirmada para ciertos materiales, puesto que en algunos casos se han sintetizado lotes únicos.

Culminando la sección de reacciones catalíticas en sistemas H₂O-MIBK, se encuentra el estudio de la actividad de los sólidos de zirconio sulfatado SO₄-Zr/SBA y Sn/SO₄-Zr/SBA. Para estas reacciones, la fructosa remanente no fue cuantificada, por lo que no se presentan valores de conversión. La muestra SO₄-Sn/Zr/SBA no pudo ser analizada aquí debido a que estaba siendo sintetizada al momento de las mediciones, por lo que solo fue evaluada en sistemas H₂O-FO, presentados en el siguiente apartado.

Los rendimientos catalíticos determinados para ambos materiales (50 mg) se comparan con el del blanco de reacción en la **Figura 5-19**. Los experimentos fueron realizados a 150 °C × 60 min.

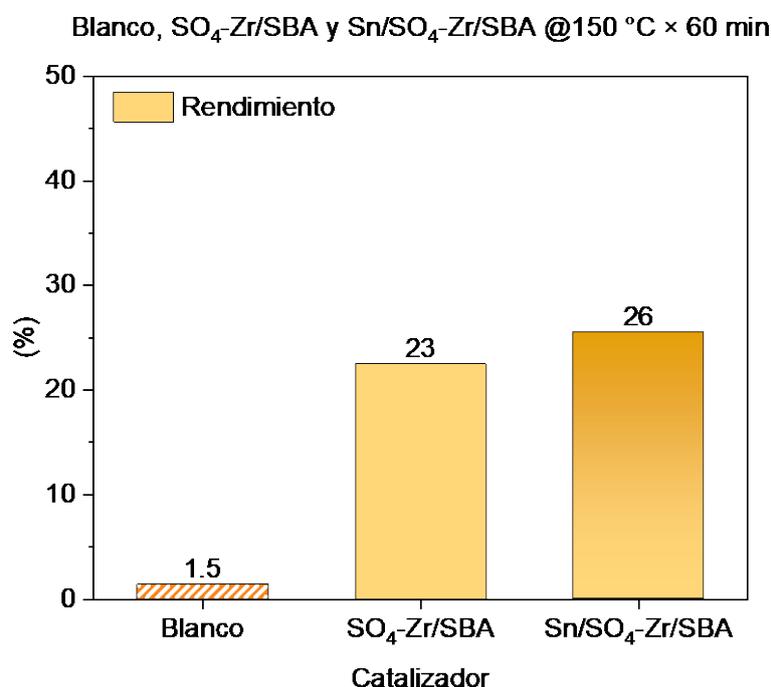


Figura 5-19. Rendimiento a HMF de blanco de reacción y de ensayos catalíticos de materiales SO₄-Zr/SBA y Sn/SO₄-Zr/SBA (50 mg), en sistemas H₂O-MIBK a 150 °C × 60 min a partir de solución de fructosa al 5 % p/p.

Un análisis rápido permite distinguir para ambos sólidos una actividad catalítica muy superior al blanco de reacción correspondiente, incluso a tiempos de reacción relativamente cortos. Sin dudas, el *grafting* metálico y la sulfatación aportan a estos materiales la acidez de Lewis y Brønsted necesaria para catalizar la reacción de deshidratación de fructosa. Por otro lado, el proceso de incorporación de estaño por impregnación húmeda demuestra favorecer ligeramente la actividad catalítica del material, a pesar de provocar una reducción considerable del área superficial —de $441 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$, a $252 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$, **Tabla 4-21**—. Esta actividad es coherente con el análisis por FTIR-pir realizado en la sección 4.3.7.2.3, con señales correspondientes a acidez de Lewis ligeramente más intensas para el material tratado con Sn.

La actividad de estos dos materiales se destaca por sobre la de los demás materiales mesoporosos, y junto con la del $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$, será evaluada para sistemas $\text{H}_2\text{O-FO}$ en los ensayos catalíticos presentados en la sección 5.5.2.

5.5.2. Reacciones catalíticas en solventes bifásicos optimizados

En este apartado se estudia de manera exclusiva la actividad catalítica de los materiales $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$, $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ y $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$, y se comparan los rendimientos y conversiones con la reacción sin catalizar, para los sistemas bifásicos $\text{H}_2\text{O-MIBK/2-butanol}$ o $\text{H}_2\text{O-FO}$, con soluciones de fructosa al 30 % p/p y las mismas relaciones de fase acuosa/fase orgánica = 1.5/3.5 v/v empleadas en los sistemas $\text{H}_2\text{O-MIBK}$.

Los procedimientos de reacción y análisis de productos son iguales a los definidos en la sección 5.4.3.1.

5.5.2.1. Análisis y discusión

Los sólidos $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$ y $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ demostraron la mejor actividad catalítica de entre los materiales mesoporosos en sistemas $\text{H}_2\text{O-MIBK}$, por lo que se estudiaron sus propiedades para la conversión de fructosa a HMF en uno optimizado, que aporte concentraciones mayores de sustrato y una fase extractiva que promueva una mejor separación y protección del producto. Además, se evaluó la actividad de $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$, que era sintetizado al momento de los ensayos catalíticos en el sistema previo.

La **Figura 5-20** resume los parámetros de actividad determinados para los sistemas catalizados a $150\text{ °C} \times 120\text{ min}$ con 50 mg de $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$, $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ y $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$, y del blanco de reacción correspondiente. Además, se determinó el rendimiento y la conversión del $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ a $150\text{ °C} \times 60\text{ min}$. En la figura, estas dos columnas se identifican con un patrón distintivo, y la etiqueta lleva el obelisco «†».

Como se pudo determinar para el sistema sin optimizar, los sólidos ácidos estudiados presentan una actividad notablemente mayor que la del blanco de reacción. Los materiales funcionalizados con Sn son los que presentan los mayores porcentajes de rendimiento y conversión, siendo el $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ el que mejor actividad logra entre las tres muestras. La mayor selectividad fue la lograda por el $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ (65.2 %), mientras que el rendimiento máximo lo marcó el catalizador con sulfatación posterior a la impregnación con Sn —el $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ —, con un $Y_{\text{HMF}} = 49.6\%$ a $150\text{ °C} \times 120\text{ min}$. Esto era esperable, dada la mayor acidez presentada por esta muestra en los análisis por FTIR-pir, atribuidas a una mayor dispersión metálica, junto con una mejor distribución de los iones sulfato (sección 4.3.7.2.3). Lo más destacable aquí es que este mismo sólido consigue un rendimiento equivalente al del $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ en tan solo 60 min de reacción, a la misma

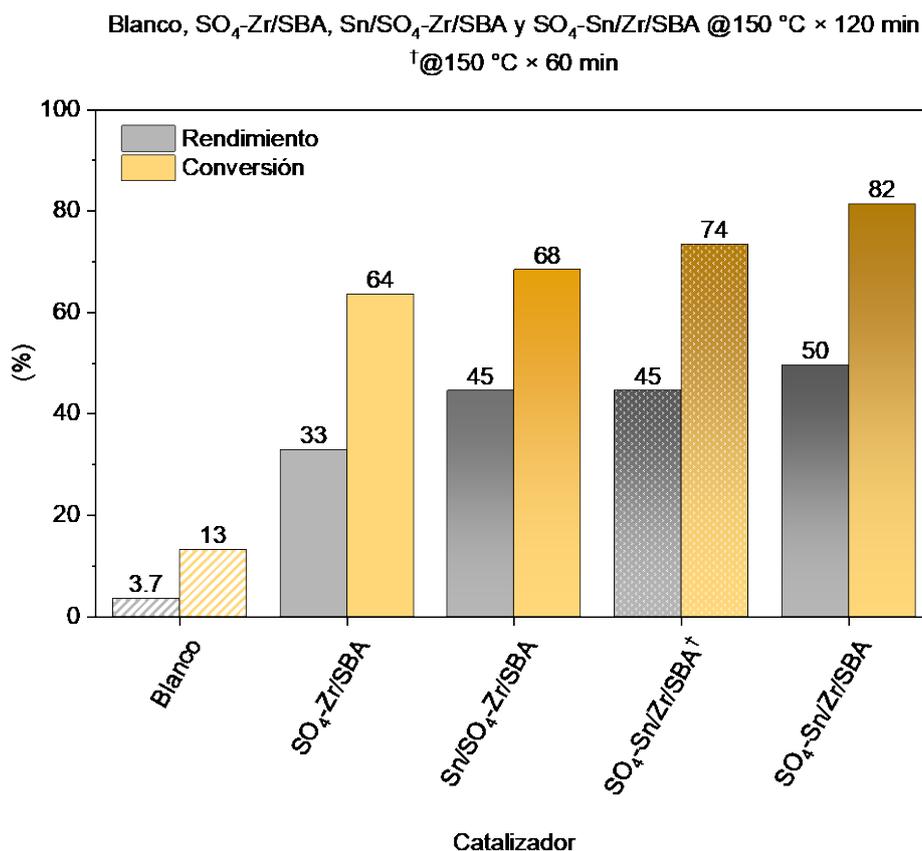


Figura 5-20. Rendimiento y conversión en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF en H₂O-FO a 150 °C × 120 min en solución de fructosa al 30 % p/p, para el blanco de reacción y los ensayos catalíticos de SO₄-Zr/SBA, Sn/SO₄-Zr/SBA y SO₄-Sn/Zr/SBA (50 mg). †Reacción a 150 °C × 60 min.

temperatura. Esto es muy beneficioso al momento de considerar la aplicabilidad industrial del material, dado que una reducción del 50 % en el tiempo de reacción representa una gran ventaja. Indudablemente, estos tres materiales ácidos se posicionan como alternativas a los sólidos ácidos tipo pirocloro defectuoso, y merecen un estudio más profundo en la reacción de deshidratación de fructosa a HMF, como capacidad de reutilización, optimización de condiciones de reacción y evaluación cinética.

Así concluye el análisis catalítico de todos los materiales sintetizados en este Trabajo de Tesis. En el capítulo de **Conclusiones Generales** se incluye un resumen de los valores de actividad más notables conseguidos para los distintos sólidos ácidos.

6. CONCLUSIONES GENERALES

Este Trabajo de Tesis se fundamenta en el alcance que presenta el empleo de fructosa como fuente de biomasa para la generación de energía y productos químicos de interés industrial, en virtud de los nuevos paradigmas en materia de aprovechamiento de los recursos renovables y de la búsqueda de la igualdad social y económica.

Durante esta investigación se sintetizaron diversos materiales mediante la optimización de sus vías de síntesis; estos sólidos comparten propiedades catalíticas ácidas de interés tecnológico, característica evaluada en la reacción de deshidratación de fructosa a 5-hidroximetilfurfural, un compuesto de alto valor agregado.

6.1. Síntesis y caracterización de materiales

Los procedimientos de síntesis de los materiales y sus posteriores caracterizaciones nos permiten arribar a las siguientes conclusiones:

-
- Con mezclas estequiométricas adecuadas de óxidos de metales de Sb y Te y sales de K, empleando el método de síntesis cerámico, fue posible obtener materiales de la serie de óxidos de tipo pirocloro defectuoso $K_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$ de fase cristalina y grupo espacial $Fd\bar{3}m$, con nuevas composiciones nominales $p = 0, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$. A través de técnicas de difracción se concluyó que:
 - para las composiciones $p = 0$ y 0.1 , la fuente de potasio ideal es el oxalato de potasio monohidratado, para la composición $p = 0.25$, la mejor fuente de potasio es el carbonato de potasio,
 - siguiendo estos dos criterios, se pudieron obtener los tres primeros materiales, de fórmula nominal $KSbTeO_6$, $K_{1.1}Sb_{1.1}Te_{0.9}O_6$ y $K_{1.25}Sb_{1.25}Te_{0.75}O_6$, como fases puras de pirocloro defectuoso, mientras que aquellos con $p = 0.3, 0.4$ y 0.5 presentan impurezas y no se pudieron obtener como fase única,
 - existe un aumento previsible del parámetro de red y del volumen de celda unidad a valores crecientes de p , con desplazamientos de los iones K^+ sobre la diagonal principal de la celda cada vez mayores, sin una alteración sensible de la red octaédrica.

Posteriormente, por medio del intercambio ácido de los materiales obtenidos en su forma potásica, se logró sintetizar y caracterizar la serie de óxidos ácidos tipo pirocloro defectuoso $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$, para valores nominales de $p = 0, 0.1$ y 0.25 , conteniendo iones hidronio y sin la formación de fases secundarias e impurezas.

- Mediante técnicas de difracción de rayos X de fuente de luz de sincrotrón y de haces de neutrones se determinaron de manera precisa la estructura

-
- cristalina, posiciones atómicas y propiedades estructurales más significativas de cada elemento de la serie. Se pudo distinguir un corrimiento de los iones hidronio sobre la diagonal principal de la celda, replicando el comportamiento de los iones K^+ en la forma potásica de los materiales.
- Empleando las técnicas de FTIR con piridina como molécula sonda y de TPD de NH_3 adsorbido, fue posible caracterizar cualitativa- y semicuantitativamente la acidez presente en ellos.
 - Las fórmulas químicas exactas fueron corroboradas por métodos termogravimétricos (TGA), analíticos (ICP-OES) y espectroscópicos (SEM-EDX).
 - Mediante síntesis de hidrólisis-oxidación a partir de H_2O_2 y Sb_2O_3 se obtuvo el pirocloro con acidez nativa $(H_3O)_2Sb_2O_6$, denominado ácido antimónico, con fase cristalina homogénea y de grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Además, por este método e incorporando TeO_2 , se sintetizaron los sólidos $(H_3O)_{1.75}Sb_{1.75}Te_{0.25}O_6$ y $(H_3O)_{1.9}Sb_{1.9}Te_{0.1}O_6$. A través de datos de difracción de rayos X de polvo, de rayos X con luz de sincrotrón —exclusivamente para el $(H_3O)_2Sb_2O_6$ —, y de difracción de neutrones en polvo, se determinó su estructura con alta precisión. El ácido antimónico demostró ser el pirocloro de Sb que mayor parámetro de red posee, lo cual es coherente con la existencia de dos grupos ácidos de hidronio por cavidad tetraédrica, conformada por la red covalente $Sb^{5+}_2O_{16}^-$, lo que le aporta una excepcional acidez, probablemente la mayor de toda la serie $(H_3O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O_6$. Este material coloidal, junto con el $(H_3O)_{1.75}Sb_{1.75}Te_{0.25}O_6$ y el $(H_3O)_{1.9}Sb_{1.9}Te_{0.1}O_6$, presenta la mayor área superficial de entre los óxidos de tipo pirocloro defectuoso, pero su recolección es dificultosa y debe realizarse me-

diante el centrifugado de su solución madre de síntesis, y del medio de reacción para su recuperación, luego de cada ensayo catalítico.

- Con mezclas estequiométricas adecuadas de óxidos de Sb, Nb, Bi, W y Te, y sales de K, empleando el método de síntesis cerámico, se obtuvieron materiales de la serie de óxidos tipo pirocloro defectuoso $\text{KNbWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, KSbWO_6 y KNbTeO_6 , de fase cristalina y grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Todo intento por sintetizar materiales tipo $\text{K}_{1+p}\text{Bi}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$ y $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$, para todo p , y tipo $\text{K}_{1+p}\text{Nb}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$, $\text{K}_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{W}_{1-p}\text{O}_6$ y $\text{K}_{1+p}\text{Nb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, para $p > 0$, resultó infructuoso, así como tampoco se arribó al óxido ácido tipo pirocloro $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ siguiendo los procedimientos empleados para la síntesis del $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, pero partiendo de Nb_2O_5 como fuente del metal. A través de técnicas termogravimétricas y de difracción de rayos X y de neutrones en polvo se pudo determinar que:
 - la fuente de potasio ideal para los tres materiales correctamente obtenidos es el oxalato de potasio monohidratado, que permite un producto de síntesis libres de impurezas, como fases únicas tipo pirocloro defectuoso,
 - debido a la menor electronegatividad de los elementos del bloque d (W, Nb) respecto a los del bloque p (Sb, Te), la menor covalencia de red $(B^I, B^{II})_2\text{O}_6^-$ que presentan los primeros generaría una incorporación de agua de hidratación a la red del pirocloro, cantidad determinada por termogravimetría en 1.17(6) moléculas por fórmula unidad,
 - a pesar de poseer Nb y W, de menor radio iónico medio que el Sb y el Te, el parámetro de red del $\text{KNbWO}_6 \cdot 1.17(6)\text{H}_2\text{O}$ es superior al del KSbWO_6 y del KNbTeO_6 , situación que solo se explica por la existencia del agua de hidratación intersticial que expande la red covalente $(\text{Nb}^{5+}, \text{W}^{6+})_2\text{O}_6$,

-
- las coordenadas del K^+ para el material de (Nb,W) son cercanas a la posición especial $16c$ (0,0,0), mientras que para $K\text{SbWO}_6$ y KNbTeO_6 , esta es próxima al sitio de Wyckoff $8a$ ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$).

Mediante el intercambio ácido de los precursores obtenidos en su forma potásica, se lograron sintetizar y caracterizar por XRD los pirocloros $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$, $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$. Además, el $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ se estudió por TPD- NH_3 .

- Se determinó la estructura cristalina, posiciones atómicas y propiedades estructurales más significativas que se pueden refinar a partir de datos de difracción de rayos X de laboratorio. Los materiales de (Nb,W) y (Nb,Te) muestran la formación de pequeñas impurezas luego del tratamiento ácido.
- Se pudieron identificar aumentos en los tamaños de celda de los pirocloros $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$ con respecto a sus precursores, en coherencia con la sustitución de los K^+ por grupos más voluminosos H_3O^+ , aunque una contracción llamativa del material $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ respecto a su precursor de potasio sugiere la sustitución de los iones K^+ y el H_2O intersticial —dos especies que coexisten en posiciones $32e$ — por un único grupo H_3O^+ , como se confirmó mediante el refinamiento estructural por método de Rietveld.
- Mediante análisis por TPD- NH_3 se determinó la acidez relativa del $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ con respecto a los catalizadores de la serie $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, presentando una acidez moderada equivalente a la del $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, y una de mayor fuerza ácida ligeramente más abundante que la del $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$.

-
- La síntesis del material mesoporo tipo SBA-15 (SBA) fue realizada utilizando el método de síntesis sol-gel, con TEOS como fuente de silicio. El sólido obtenido presentó los patrones característicos de difracción de rayos X a bajo ángulo, una superficie específica BET de $676 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, un diámetro medio de poros de 5.3 nm y un parámetro de red de 10.82 nm. Conjuntamente, por el método de cocondensación (síntesis directa) con TEOT como fuente de titanio, fue posible obtener el material con Ti incorporado en red Ti-SBA-15, con relación molar teórica Si/Ti ≈ 8.65 , área superficial BET de $902 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, porosidad media de 5.0 nm y parámetro de red de 11.75 nm, con igual intensidad de las reflexiones a bajo ángulo que el anterior. El aumento de parámetro de red, el diámetro medio de poros, las determinaciones de isothermas de adsorción-desorción de N_2 y las determinaciones por FTIR-ACND fueron coherentes con una incorporación del Ti en espacio tetraédrico en red, sin la formación de especies extrared depositadas en la superficie del Ti-SBA-15. Este material presentó cierta acidez de Lewis, esperable. Para la SBA y el Ti-SBA se obtuvieron propiedades similares a las informadas en literatura.
 - A partir de los materiales mesoporosos obtenidos anteriormente por sol-gel y por cocondensación, y mediante el proceso de funcionalización *ex situ* con galio, se consiguieron sintetizar exitosamente los materiales Ga>SBA y Ga>Ti-SBA, con relaciones molares teóricas de Si/Ga ≈ 8 . Ambos sólidos fueron sintetizados sin presencia de impurezas visibles por XRD. Las áreas BET de cada material fueron de 676 y $762 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sus diámetros medios de poro de 5.3 y 5.1 nm y sus parámetros de red de 10.81 y 11.16 nm, respectivamente. Para el Ga>SBA, sus propiedades texturales se mantienen virtualmente idénticas a las de su precursor, lo cual se

debería a una pobre incorporación junto con una buena dispersión del óxido de Ga. Para el Ga>Ti-SBA, la reducción del área y de los diámetros de poro respecto a su precursor mesoporoso es previsible ante la incorporación de heteroátomos sobre las paredes internas de los canales de los materiales de soporte. Los parámetros de red suelen variar luego de tratamientos postsíntesis o funcionalización; en este caso, el material Ga>Ti-SBA-15 presenta una ligera contracción, coherente con las interacciones entre las especies extrared de Ga y el Ti en red, y propia de los tratamientos de calcinación empleados. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de estos materiales muestran que los ciclos de histéresis conservan su forma, lo que sugiere que no hay pérdida de su estructura porosa. Las espectroscopías de FTIR de ACND indican que ambos sólidos —aunque especialmente el Ga>Ti-SBA— adquirieron acidez de Lewis respecto a sus precursores.

- A través de postratamientos sobre SBA-15 y junto a la síntesis de nuevos materiales por síntesis directa, fueron preparados exitosamente materiales mesoporosos con Sn incorporado por diferentes vías a la estructura mesoporosa. Los materiales con SnCl₂ incorporado *in situ* (Sn(*q*)-SBA), *ex situ* (Sn(*q*)>SBA), por impregnación húmeda (Sn(*q*)/SBA) y en forma metálica (Sn⁰(*q*)/SBA) fueron estudiados para distintas proporciones $q = \text{Si}/\text{Sn}$ (8, 20 y 50 n/n), y demostraron propiedades estructurales y ácidas de interés para las reacciones de conversión de biomasa a derivados furánicos. Es interesante mencionar que para los materiales con mayor incorporación de Sn se han obtenido cuatro tipos de ciclo de histéresis diferentes.
 - El material con Sn incorporado de forma metálica Sn⁰(8)/SBA conservó el ciclo H1 de su precursor, con tamaños de poro de 6.37 nm, área BET de

367 m²·g⁻¹ y parámetro de red de 10.79 nm. Sus propiedades sugieren una obstrucción total de algunos canales micro- y mesoporosos, con la consecuente reducción de área. Un análisis por reducción térmica programada indica que parte del Sn incorporado permanece en fase óxido.

- El Sn(8)/SBA, con Sn incorporado por impregnación húmeda, generó un tipo de ciclo H2(b), con amplia distribución de poros entre 3.79 y 6.07 nm (coherente con la forma H2(b), generada cuando existen muchos tamaños de poro diferentes en una misma estructura), área BET de 465 m²·g⁻¹ y parámetro de red de 11.03 nm. El estudio por TPR indica una mala incorporación de Sn.
- El Sn(8)-SBA sintetizado por cocondensación y con distribución de tamaños de poro media mayoritarias de 6.88 y 3.82 nm generó ciclos de histéresis de tipo H5, infrecuentes y distintivos de estructuras porosas específicas comprendidas por poros abiertos y parcialmente bloqueados, con un área BET de 620 m²·g⁻¹ (menor que la de SBA-15, sugiriendo migración de especies extrared, lo cual fue corroborado por la aparición de picos de difracción de XRD propias de SnO₂ en su fase casiterita) y a₀ = 11.63 nm, mayor que el de una SBA-15 típica y en coherencia con la mayor longitud de enlace Sn–O con respecto a la Si–O. El análisis por TPR indica una incorporación intermedia de Ga estructural.
- El material Sn(8)>SBA, tratado por estañización *ex situ*, presentó tamaños de poro de entre 3.34 y 6.15 nm, con prevalencia en estos dos valores, y exhibe un híbrido entre las formas de ciclo H2(b) y H5, con área BET de 619 m²·g⁻¹ y parámetro de red de 11.10 nm, valores que sugieren que po-

dría haber ocurrido migración parcial del Sn a posiciones tetraédricas en red. La reducción térmica programada indica que este material fue el que mayor cantidad de Sn incorpora luego del postratamiento.

- A partir de un nuevo lote de SBA-15 (material soporte de área BET = $648 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y tamaño medio de poro de 5.25 nm), $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ y H_2SO_4 , se obtuvo una serie de materiales con relación molar teórica $\text{Si}/\text{Zr} = 20$, exhibiendo excelentes propiedades ácidas determinadas por FTIR de piridina adsorbida. Por impregnación húmeda del soporte con el oxiclورو de zirconio se obtuvo el material Zr/SBA; una parte de este se funcionalizó con ácido sulfúrico 10 % v/v para obtener $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$, y a su vez este nuevo material fue impregnado con una carga molar teórica $\text{Si}/\text{Sn} = 70$, mediante la aplicación de $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, para obtener Sn/ $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$. Por el mismo procedimiento, pero invirtiendo las últimas dos etapas, se preparó $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$. La incorporación de zirconio y posterior sulfatación produjo un descenso esperable del área superficial y del tamaño de poros, mientras que Sn/ $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$ y $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ presentaron en igual magnitud descensos sustanciales del área BET y del tamaño de poros. Los análisis realizados por FTIR-pir muestran una excelente acidez de Lewis y Brønsted, con predominancia de la segunda en términos de fuerza ácida para temperaturas de desorción superiores a los 120 °C, confirmándose así la presencia de acidez débil y moderada de ambos tipos de sitios ácidos, tantos de Lewis como de Brønsted.

6.2. Reacciones catalíticas

Los ensayos catalíticos de deshidratación de fructosa a 5-HMF realizados con el empleo de los catalizadores obtenidos conducen a las siguientes observaciones:

-
- A través de ensayos catalíticos realizados con la serie de pirocloros ácidos $(\text{H}_3\text{O})_{1+p}\text{Sb}_{1+p}\text{Te}_{1-p}\text{O}_6$, con valores nominales $p = 0, 0.1$ y 0.25 , se pudo determinar que, a valores crecientes de p , prevalecen en la acidez y actividad catalítica los efectos de apertura de la red cristalina y aumento de disponibilidad de grupos hidronio por sobre la disminución de la covalencia de su red $((\text{Sb}^{5+}, \text{Te}^{6+})_2\text{O}_{16})$. Esta conclusión se deriva a partir de las reacciones de deshidratación de fructosa en solución:
 - al 10 % p/p en sistemas de solvente monofásico DMSO a $140\text{ °C} \times 20\text{ min}$, con rendimientos a HMF de 56 a 75 % para valores de p crecientes, con respecto al 24 % conseguido en un blanco de reacción,
 - al 5 % p/p en sistemas de solventes bifásicos H_2O -MIBK (1.5/3.5 v/v) a $150\text{ °C} \times 120\text{ min}$, con rendimientos a HMF de 46 a 51 %, respecto al 6 % conseguido sin catalizador, datos a partir de los cuales se determinaron constantes cinéticas para el blanco de reacción y el material $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, y por la viabilidad de este último catalizador dada la buena reusabilidad en las mismas condiciones de reacción,
 - al 30 % p/p en sistemas de solventes bifásicos H_2O -MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a $150\text{ °C} \times 60\text{ min}$, con rendimientos a HMF de 22 a 38 %, respecto al 1.5 % conseguido sin catalizador, constantes cinéticas favorables para el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ en comparación con el blanco de reacción,
 - al 30 % p/p en sistemas de solventes bifásicos H_2O -MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a $150\text{ °C} \times 90\text{ min}$, con una buena reusabilidad para el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, con rendimientos

del 45.0 % para el catalizador nuevo, a 29.7 % para el cuarto uso, luego de regeneraciones por calcinación a la temperatura mínima de eliminación de orgánicos, de $390\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$.

- Las pruebas catalíticas sobre el ácido antimónico demostraron los mejores resultados en sistemas de solventes bifásicos, aunque peores de lo esperado para los sistemas de DMSO, probablemente debido a que el efecto fuertemente deshidratante de este solvente orgánico podría provocar la pérdida irreversible de parte del agua de hidratación del pirocloro. Por otro lado, la calcinación no se presenta como un método eficaz de regeneración para su reutilización. Estas conclusiones se arriban al lograr en soluciones:
 - al 10 % p/p en DMSO a $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$, el rendimiento a HMF de 55.4 % y la conversión de fructosa de 80.0 %, relativos a los valores respectivos de 74.7 y 97.9 % para el $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$, y de 24.2 y 45.3 % para el blanco de reacción,
 - al 5 % p/p en sistemas H_2O -MIBK (1.5/3.5 v/v) a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}$, el rendimiento de 49.9 % y la conversión de 91.6 %, mientras que un blanco de reacción en iguales condiciones prácticamente no logra rendimientos y las conversiones se mantienen debajo de 3 %,
 - al 30 % p/p en sistemas H_2O -MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}$, el rendimiento de 57.2 % y la conversión de 96.8 %, mientras que un blanco de reacción logra un $Y_{HMF} = 0.10\text{ }%$ a esas condiciones,
 - al 30 % p/p en sistemas H_2O -MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a $140\text{ }^{\circ}\text{C} \times 45\text{ min}$, el rendimiento de 55.2 % y la

-
- conversión de 96.6 %, mientras que un blanco de reacción logra un $Y_{HMF} = 0.19 \%$ a esas condiciones,
- al 30 % p/p en sistemas H₂O-MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a 150 °C × 45 min, rendimientos que bajan del 54.2 % para el catalizador sin usar, a 16.4 % en la primera reutilización y 10.8 % para el cuarto uso del material, luego de regeneraciones por calcinación a 390 °C × 1 h.
 - A través de ensayos catalíticos realizados con (H₃O)NbWO₆ como catalizador, se determinó que presenta una acidez y actividad catalítica competitivas respecto a los otros pirocloros y mesoporosos. Por otro lado, la calcinación no se presenta como un método eficaz de regeneración para su reutilización. Esto se dedujo de los datos de reacción logrados a partir de soluciones de fructosa:
 - al 5 % p/p en sistemas H₂O-MIBK (1.5/3.5 v/v) a 120 °C × 60 min, el $Y_{HMF} = 12.4 \%$ y la $\chi_{fru} = 49.6 \%$, mientras que un blanco de reacción en iguales condiciones prácticamente no logra rendimientos y las conversiones se mantienen debajo de 3 %,
 - al 30 % p/p en sistemas H₂O-MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a 150 °C × 120 min, el rendimiento de 44.8 % y la conversión de 86.3 %, respecto al 3.7 % conseguido sin catalizador,
 - al 30 % p/p en sistemas H₂O-MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a 150 °C × 90 min, rendimientos que bajan del 41.6 % para el catalizador sin usar, a 12.8 % en la primera reutilización y 10.3 % para el cuarto uso del material, luego de regeneraciones por calcinación a 390 °C × 1 h.

-
- Las reacciones catalíticas llevadas a cabo con los materiales mesoporosos con galio incorporado demuestran que estos poseen acidez suave de Lewis. Los catalizadores Ga>SBA-15 y Ga>Ti-SBA-15 consiguieron rendimientos al producto de 8.3 y 12.6 %, respectivamente, ligeramente superiores al 5.9 % correspondiente a la reacción sin incorporación de catalizadores, a partir de soluciones de sustrato al 5 % p/p en sistemas de solvente bifásicos H₂O-MIBK (1.5/3.5 v/v) a temperatura y tiempos de reacción de 150 °C × 120 min.
 - Los materiales de Sn presentaron una mayor actividad catalítica que los de Ga, al lograr rendimientos y selectividades mayores hacia HMF. Los rendimientos para Sn(8)/SBA, Sn(8)-SBA, Sn(8)>SBA y Sn⁰(8)/SBA fueron del 23.9, 26.9, 28.7 y 35.2 %, respectivamente, para las mismas condiciones de reacción que los anteriores. Los materiales demostraron en general mayor actividad a mayores cantidades de carga de Sn (Si/Sn = 8 > 20 > 50), es decir que depende de la abundancia del heteroátomo, y a su vez de su estado de oxidación, de la dispersión y el método de incorporación del metal, siendo los materiales sintetizados por reducción de anclajes metálicos y por metalización *ex situ* (Sn⁰(8)/SBA y Sn(8)>SBA) los que obtuvieron mejores rendimientos y conversiones.
 - Las reacciones catalizadas con los materiales de Zr y Sn sulfatados exhibieron los mejores resultados de actividad hacia HMF logrados con el uso de materiales mesoporosos sintetizados durante este Trabajo de Tesis. La justificación más probable de esto es que, a diferencia de todos los anteriores, poseen acidez de Brønsted otorgada por los grupos sulfato adheridos a sus silanoles terminales y anclajes de Zr y Sn. El rol del Sn ha demostrado un aporte positivo en su actividad, resultado derivado del estudio de reacciones de deshidratación de fructosa en solución:

-
- al 5 % p/p en sistemas de solventes bifásicos H₂O-MIBK (1.5/3.5 v/v) a 150 °C × 60 min, con rendimientos a HMF de 22.5 y 25.6 % para SO₄-Zr/SBA y Sn/SO₄-Zr/SBA, respectivamente, superiores al 1.5 % logrado por el blanco de reacción,
 - al 30 % p/p en sistemas H₂O-MIBK/2-butanol (70:30 p/p) e igual relación de volúmenes de fases, a 150 °C × 120 min, con rendimientos a HMF de 33.0, 44.6 y 49.6 % para Zr/SO₄, Zr/SO₄-Sn y Zr/Sn-SO₄, respectivamente, relativo al 3.7 % conseguido sin catalizador.

6.3. Consideraciones finales

Los óxidos ácidos de tipo pirocloro defectuoso demostraron una prometedora actividad catalítica debido a su acidez, con moderada a alta selectividad para la reacción de deshidratación de fructosa a HMF catalizada en medio ácido. A pesar de poseer muy baja área superficial, en general presentan superioridad en varios medios de reacción frente a los de matriz mesoporosa, además de una reciclabilidad competitiva, según el material. Es importante mencionar que, para una adecuada caracterización de su estructura, la cual demostró estar correlacionada con la actividad catalítica que presenta este tipo de óxidos ácidos, fue imprescindible el empleo de la técnica de difracción de rayos X y de neutrones en polvo. Esta permitió localizar con precisión los átomos de hidrógeno de los grupos hidronio, responsables de su excepcional acidez, para luego cuantificarlos, determinar su movilidad e inferir su labilidad y disponibilidad para las reacciones catalíticas ácidas.

La matriz mesoporosa tipo SBA-15 presentó una gran versatilidad en la obtención de los distintos catalizadores ácidos sintetizados por métodos de funcionalización variados. De estos derivados de un precursor silíceo común, algunos presentaron leve actividad

catalítica para la reacción estudiada, mientras que otros exhibieron muy altos rendimientos, siendo la clave de esta diferencia los distintos postratamientos efectuados sobre el material de soporte.

Para lograr una buena reproducibilidad de los ensayos de reacción, se requirió el diseño y uso de un soporte portareactores con calibración individual en altura, ya que de otra manera se arriba a resultados con diferencias netas en rendimientos y conversiones de hasta un 30 % entre repeticiones.

A partir de las evaluaciones de propiedades estructurales y ácidas de todos los materiales sintetizados, y en vista de los resultados de actividad catalítica obtenidos durante los diferentes ensayos para sistemas de reacción por lotes, se proponen:

- El sistema de solventes bifásico H₂O-FO (1.5/3.5 v/v), con FO = MIBK/2-butanol (70:30 p/p), como el más recomendado en términos ecológicos, de generación neta de HMF y de maximización del aprovechamiento de la fructosa, consiguiendo un mejor coeficiente de reparto de concentración del producto entre la fase orgánica y la acuosa ($K_{HMF} = 1.57$) y una mayor relación de constantes cinéticas en favor a la obtención de HMF ($k_1/k_2 = 1.31$) con respecto al sistema H₂O-MIBK (1.5/3.5 v/v) ($K_{HMF} = 1.09$, $k_1/k_2 = 1.07$); a su vez, al no depender de solventes más contaminantes como el DMSO, que además presentan mayores dificultades al momento de la separación del HMF, se trata de un sistema más ecológico y que permite la extracción continua de producto.
- El ácido antimónico como el material más activo para sistemas acuosos, con la dificultad de su recuperación por centrifugado, su regeneración por calcinación y su limitada actividad en sistemas fuertemente deshidratantes, como el DMSO.

Permite rendimientos a HMF y conversiones catalíticas muy altas con tiempos relativamente cortos de reacción ($t \leq 90$ min) y a temperaturas moderadas ($T \leq 120$ °C).

- El material mesoporoso $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ como el catalizador de la familia de materiales tipo SBA-15 más activo de entre los evaluados, empleado en ensayos catalíticos en el sistema de reacción bifásico optimizado. Se obtienen rendimientos a HMF y conversiones catalíticas de fructosa muy elevadas con tiempos de reacción moderados ($t \leq 120$ min) y a temperaturas medias-altas ($T \leq 150$ °C).
- El pirocloro $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ como el material óptimo en sistemas de solvente monofásico de DMSO, logrando rendimientos a HMF y conversiones de fructosa elevadas con tiempos de reacción muy cortos ($t \leq 30$ min) y a temperaturas medias-altas ($T \leq 140$ °C). Además, presentan una alta capacidad de reutilización en sistemas acuosos, con actividad catalítica notable.

7. REFERENCIAS

- Akien, Geoffrey R., Long Qi y István T. Horváth (2012): «Molecular mapping of the acid catalysed dehydration of fructose», *Chemical Communications*.
- Alonso, José Antonio, A. Castro, I. Rasines y Xavier Turrillas (1988): «Study of the defect pyrochlores A(SbTe)O₆ (A=K, Rb, Cs, Tl)», *Journal of Materials Science*, 23/11, pp. 4103-4107.
- Alonso, José Antonio y Xavier Turrillas (2005): «Location of H⁺ sites in the fast proton-conductor (H₃O)SbTeO₆ pyrochlore», *Dalton Transactions*, 0/5, pp. 865-867.
- Alvaro, Mercedes, Avelino Corma, Debasish Das, Vicente Fornés y Hermenegildo García (2004): «Single-step preparation and catalytic activity of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silicas functionalized with perfluoroalkylsulfonic acid groups analogous to Nafion», *Chemical Communications*, 4/8, pp. 956-957.
- Amarasekara, Ananda S., La Toya D. Williams y Chidinma C. Ebede (2008): «Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: an NMR study», *Carbohydrate Research*, Elsevier Ltd, 343/18, pp. 3021-3024, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2008.09.008>>.
- Anet, E. F. L. J. (1964): «3-Deoxyglycosuloses (3-Deoxyglycosones) and the Degradation of Carbohydrates», *Advances in Carbohydrate Chemistry*.
- Anet, E. F. L. J. (1960): «3-Deoxyhexosones», *Journal of the American Chemical Society*, 82/6, p. 1502.
- Anet, E. F. L. J. (1962): «Formation of Furan Compounds», *Society of Chemical Industry*, 6, pp. 262-262.
- Antal, Michael Jerry, William S. L. Mok y Geoffrey N. Richards (1990): «Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose», *Carbohydrate Research*, 199/1, pp. 91-109.
- Anunziata, Oscar A., Andrea R. Beltramone y Jorgelina Cussa (2007): *Composite hydroxyapatite - Na/MCM-41 for the fluoride retention in contaminated water*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Masson SAS, en línea:<[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80270-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80270-9)>.

-
- Anunziata, Oscar A., Andrea R. Beltramone, Maria L. Martínez y Lizandra López Belon (2007): «Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials», *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Atencio, Daniel, Reto Gieré, Marcelo B. Andrade, Andrew G. Christy y Pavel M. Kartashov (2010): «The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature», *Canadian Mineralogist*, 48/3, pp. 673-678.
- Augustyn, Adam, Patricia Bauer, Brian Duignan, Alison Eldridge, Erik Gregersen, Amy McKenna, Melissa Petruzzello, John P. Rafferty, Michael Ray, Kara Rogers, Amy Tikkanen, Jeff Wallenfeldt, Adam Zeidan y Alicja Zelazko (2016): «Hydrolysis», *Encyclopædia Britannica, inc.*, en línea:<<https://www.britannica.com/science/hydrolysis>> [accedido: 05/11/2020].
- B. Nasirudeen, Mohammad, Helen C. Hailes y Julian R.G. Evans (2017): «Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose in Ionic Liquids by Reactive Vacuum Distillation Over a Solid Catalyst», *Current Organic Synthesis*.
- Babel, Dietrich, Gerhardt Pausewang y Werner Viebahn (1967): «Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AMe₂X₆: Der RbNiCrF₆-Typ», *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 22 b, pp. 1219-1220.
- Bagshaw, Stephen A., Eric Prouzet y Thomas J. Pinnavaia (1995): «Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants», *Science*, 269/5228, pp. 1242-1244.
- BarcelonaTech, Universitat Politècnica de Catalunya . (2018): «Biomateriales, Biomecánica e Ingeniería de Tejidos. BBT», en línea:<<https://biomaterials.upc.edu/es/noticias/investigadores-del-bbt-y-del-ciefma-consiguen-un-proyecto-para-estudiar-las-transformaciones-de-fase-en-zirconia-el-sincrotron-alba>> [accedido: 06/06/2020].
- Barnes, Paris W., Patrick M. Woodward, Yongjae Lee, Thomas Vogt y Joseph A. Hriljac (2003): «Pressure-induced cation migration and volume expansion in the defect pyrochlores ANbWO₆ (A = NH₄⁺, Rb⁺, H⁺, K⁺)», *Journal of the American Chemical Society*, 125/15, pp. 4572-4579.
- Barrett, Elliott P., Leslie G. Joyner y Paul P. Halenda (1951): «The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms», *Journal of the American Chemical Society*.
- Barzetti, Tommy, Elena Selli, Daniele Moscotti y Lucio Forni (1996): «Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts», *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 92/8, pp. 1401-1407.
- Beck, J. S., C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth y J. W. Vartuli (1991): «Synthetic porous crystalline material: its synthesis and use», .
- Beck, J. S., J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins y J. L. Schlenker (1992): «A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates», *Journal of the American Chemical Society*, 114/27, pp. 10834-10843.
- El Berrichi, Z., L. Cherif, J. P. Tessonier, B. Louis, J. Fraissard, M. J. Ledoux y C. Pham-Huu (2005): «GaSBA-15: A new and active Friedel-Crafts acylation catalyst», *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158 B, pp. 1413-1420.
- Beyerlein, R. A., C. Choi-Feng, J. B. Hall, B. J. Huggins y G. J. Ray (1994): «Investigation of Mesopore Formation», En.
-

-
- Björk, Emma M., Fredrik Söderlind y Magnus Odén (2013): «Tuning the shape of mesoporous silica particles by alterations in parameter space: From rods to platelets», *Langmuir*, 29/44, pp. 13551-13561.
- Bolis, V., M. Broyer, A. Barbaglia, C. Busco, G. M. Foddanu y P. Ugliengo (2003): «Van der Waals interactions on acidic centres localized in zeolites nanocavities: A calorimetric and computer modeling study», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 204-205, pp. 561-569.
- Brown, David W., Arthur J. Floyd, Richard G. Kinsman y Yusuf Roshan-Ali (1982): «DEHYDRATION REACTIONS OF FRUCTOSE IN NON-AQUEOUS MEDIA.», *Journal of chemical technology and biotechnology*, 32/10, pp. 920-924.
- Buchholz, K. y J. Seibel (2008): «Industrial carbohydrate biotransformations», *Carbohydrate Research*, 343/12, pp. 1966-1979.
- Budavari, S. (1989): *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 11.^a ed. M. J. O'Neil (ed.), New Jersey, Merck & Co., Inc.
- Burwell, Robert L. (1987): «CATALYSIS - A RETROSPECTIVE», *Chemtech*, 17/10, pp. 586-592.
- Busca, Guido (2007): «Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry», *Chemical Reviews*, 107/11, pp. 5366-5410, en línea:<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068042e>>.
- Carniti, Paolo, Antonella Gervasini y Matteo Marzo (2011): «Absence of expected side-reactions in the dehydration reaction of fructose to HMF in water over niobic acid catalyst», *Catalysis Communications*, Elsevier B.V., 12/12, pp. 1122-1126, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.025>>.
- Cheng, Ziwei, Jeffrey L. Everhart, George Tsilomelekis, Vladimiro Nikolakis, Basudeb Saha y Dionisios G. Vlachos (2018): «Structural analysis of humins formed in the Brønsted acid catalyzed dehydration of fructose», *Green Chemistry*.
- Cheng, Ziwei, Konstantinos A. Goulas, Natalia Quiroz Rodriguez, Basudeb Saha y Dionisios G. Vlachos (2020): «Growth kinetics of humins studied: Via X-ray scattering», *Green Chemistry*, 22/7, pp. 2301-2309.
- Chheda, Juben N., Yuriy Román-Leshkov y James A. Dumesic (2007): «Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides», *Green Chemistry*.
- Chiola, Vincent, Joseph E. Ritsko y Clarence D. Vanderpool (1971): «PROCESS FOR PRODUCING LOW-BULK DENSITY SILICA», USA, en línea:<<https://patentimages.storage.googleapis.com/b5/01/74/fbab3b310d0e5d/US3556725.pdf>>.
- Choudhary, Vinit, Samir H. Mushrif, Christopher Ho, Andrzej Anderko, Vladimiro Nikolakis, Nebojsa S. Marinkovic, Anatoly I. Frenkel, Stanley I. Sandler y Dionisios G. Vlachos (2013): «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», *Journal of the American Chemical Society*, 135/10, pp. 3997-4006.
- Chundury, D. y H. H. Szmant (1981): «Preparation of polymeric building blocks from 5-hydroxymethyl- and 5-chloromethylfurfuraldehyde», *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20/1, pp. 158-163.
-

-
- Climent, Maria J., Avelino Corma y Sara Iborra (2014): «Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels», *Green Chemistry*, 16/2, pp. 516-547.
- Cope, Arthur C. (1959): «Production and Recovery of Furans», United States, en línea:<<http://www.freepatentsonline.com/2917520.pdf>>.
- Corma, Avelino (1997): «From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis», *Chemical Reviews*, 97, pp. 2373-2419.
- van Dam, H. E., A. P. G. Kieboom y H. van Bekkum (1986): «The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural», *Starch - Stärke*, 38/3, pp. 95-101.
- Darriet, B., M. Rat, J. Galy y P. Hagenmuller (1971): «Sur quelques nouveaux pyrochlores des systemes MTO₃ WO₃ et MTO₃ TeO₃ (M = K, Rb, Cs, Tl; T = Nb, Ta)», *Materials Research Bulletin*, 6/12, pp. 1305-1315.
- Das, Debasish, Jyh Fu Lee y Soofin Cheng (2004): «Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups», *Journal of Catalysis*, 223/1, pp. 152-160.
- Das, Debasish, Jyh Fu Lee y Soofin Cheng (2001): «Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for Bisphenol-A synthesis», *Chemical Communications*, 21, pp. 2178-2179.
- DaSilva, Edgar J., J. O. B. Carioca, P. V. PannirSelvan y H. L. Aroro (1987): «New and renewable sources of energy», Taylor & Francis (ed.), *Impact of Science on Society*, 148, pp. 302-315.
- Davis, Mark E. y Robert J. Davis (2003): *FUNDAMENTALS OF CHEMICAL REACTION ENGINEERING*, New York, McGraw-Hill Higher Education, en línea:<<https://resolver.caltech.edu/CaltechBOOK:2003.001>>.
- Deraz, Nasrallah M. (2018): «The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods.», *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*.
- Dragoi, B., E. Dumitriu, C. Guimon y A. Auroux (2009): «Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation», *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Düll, G. (1895): «Action of oxalic acid on inulin», *Chemiker Zeitung*, 19, pp. 216-217.
- Dutta, Saikat, Sudipta De y Basudeb Saha (2013): «Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects», *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, 55, pp. 355-369, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.008>>.
- Dyer, A. (2000): «Ion Exchange», En Ian D. Wilson (ed.), *Encyclopedia of Separation Science*, Wiley, pp. 156-173.
- Ekou, Tchirioua, Catherine Especel y Sébastien Royer (2011): «Catalytic performances of large pore Ti-SBA15 supported Pt nanocomposites for the citral hydrogenation reaction», *Catalysis Today*, Elsevier B.V., 173/1, pp. 44-52, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.016>>.
- Emeis, C. A. (1993): «Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts», *Journal of Catalysis*, 141/2, pp. 347-354.
- Fenton, Henry J. Horstma. y Mildred Gostling (1901): «LXXXV. - Derivatives of methylfurfural», *Journal*
-

- Fenton, Henry John Horstman y Fred Robinson (1909): «CXLVIII. - Homologues of furfuraldehyde», *Journal of the Chemical Society, Transactions*.
- Firouzi, A., D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky y B. F. Chmelka (1995): «Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies», *Science*, 267, pp. 1138-1143.
- Fuxiang, Li, Yu Feng, Li Yongli, Li Ruifeng y Xie Kechang (2007): «Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high zirconium loading: Characterization and catalytic performance after sulfated», *Microporous and Mesoporous Materials*, 101/1-2 SPEC. ISS., pp. 250-255.
- Gao, Xingtao, Simon R. Bare, J. L. G. Fierro, Miguel A. Banares y Israel E. Wachs (1998): «Preparation and in-situ spectroscopic characterization of molecularly dispersed titanium oxide on silica», *Journal of Physical Chemistry B*, 102/29, pp. 5653-5666.
- Gaset, Antoine, Luc Rigal, Gilles Paillassa, Jean-Paul Salome y Guy Fleche (1985): «Process for the manufacture of 5-hydroxymethylfurfural», France, en línea: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/db/c5/7c/7a576f45f00243/FR2551754A1.pdf>>.
- Ghaini, Aras, Axel Mescher y David W. Agar (2011): «Hydrodynamic studies of liquid-liquid slug flows in circular microchannels», *Chemical Engineering Science*, Elsevier, 66/6, pp. 1168-1178, en línea: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.033>>.
- Girisuta, B., L. P. B. M. Janssen y H. J. Heeres (2006): «A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid», *Green Chemistry*.
- Goldberg, Robert N. y Yadu B. Tewari (1989): «Thermodynamic and Transport Properties of Carbohydrates and their Monophosphates: The Pentoses and Hexoses», *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.
- Grins, J., M. Nygren y T. Wallin (1979): «Studies on stoichiometry and ionic conductivity of the pyrochlore type $Tl_{1+x}Ta_{1-x}W_{1-x}O_6 \cdot nH_2O$ system», *Electrochimica Acta*, 24/8, pp. 803-809.
- Gruter, Gerardus Johannes Maria (2007): «Method for the synthesis of 5-alkoxymethyl furfural ethers and their use», *Patent*.
- Gruter, Gerardus Johannes Maria (2010): «Patent US 2010/0218416», US.
- Gruter, Gerardus Johannes Maria y Frits Dautzenberg (2007): «Patent EP 1,834,951 A1», *EUROPEAN PATENT APPLICATION*.
- Gruter, Gerardus Johannes Maria y E. L. Manzer (2010): «Patent US 2010/0058650», US.
- Guje, Ravinder, Prathapuram Shrujana, Naveen Kumar Veldurthi, Ravi Gundeboina, Nageshwar Rao Kappera y Vithal Muga (2015): «Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of Ag⁺- and Sn²⁺-substituted K₂SbTeO₆», *Chemical Papers*, 69/2, pp. 269-278.
- Gurdeep, R. Chatwal (2006): *Analytical Chromatography*, 2nd ed. Madhu Arora (ed.), New Delhi, Himalaya Publishing House.
- Gutiérrez, Oliver Y., Karla A. Romero, Gustavo A. Fuentes y Tatiana Klimova (2006): *New NiMo catalysts*

supported on ZrO₂-modified SBA-15 materials for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Masson SAS, en línea:<[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80927-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80927-4)>.

- Hales, Ralph A., Maistre John W. Le y Jr George Otto Orth (1963): «Patent US 3071599A», US, en línea:<<https://patentimages.storage.googleapis.com/94/dd/79/2528783ca564bf/US3071599.pdf>>.
- Haworth, W. N. y W. G. M. Jones (1944): «The conversion of sucrose into furan compounds. Part I. 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives», *Journal of the Chemical Society (Resumed)*.
- Ho, Ka Yee, Gordon McKay y King Lun Yeung (2003): «Selective adsorbents from ordered mesoporous silica», *Langmuir*, 19/7, pp. 3019-3024.
- Hückel, Erich (1931): «Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem», *Zeitschrift für Physik*, 70/3-4, pp. 204-286.
- Hughes, Thomas R. y Harry M. White (1967): «A study of the surface structure of decationized Y zeolite by quantitative infrared spectroscopy», *Physical Chemistry*, 71/7, pp. 2192-2201.
- Huo, Qisheng, Rosa Leon, Pierre M. Petroff y Galen D. Stucky (1995): «Mesostructure design with gemini surfactants: Supercage formation in a three-dimensional hexagonal array», *Science*, 268, pp. 1324-1327.
- Huo, Qisheng, David I. Margolese y Galen D. Stucky (1996): «Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials», *Chemistry of Materials*, 8/5, pp. 1147-1160, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1021/cm960137h>>.
- IEA (2018): «Datos y estadísticas energéticas del mundo», en línea:<[https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy supply&indicator=Total primary energy supply \(TPES\) by source](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)by%20source)>.
- Iglesia, Enrique, Stuart L. Soled y Rocco A. Fiato (1992): «Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity», *Journal of Catalysis*, 137/1, pp. 212-224.
- Imperor-Clerc, M., P. Davidson y A. Davidson (2000): «Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers», *Journal of the American Chemical Society*, 122/48, pp. 11925-11933.
- Inorganic, Synthetic (1968): «BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 41 Synthetic Inorganic Properties of So-called Materials. Preparation Antimonic (V) Acid.», .
- Inumaru, Kei, Yuta Inoue, Shintaro Kakii, Tomoyasu Nakano y Shoji Yamanaka (2003): «Organic-Inorganic Cooperative Molecular Recognition in Nanostructure of Alkyl-grafted MCM-41», *Chemistry Letters*, 32/12, pp. 1110-1111.
- Inumaru, Kei, Junichi Kiyoto y Shoji Yamanaka (2000): «Molecular selective adsorption of nonylphenol in aqueous solution by organo-functionalized mesoporous silica», *Chemical Communications*, 11, pp. 903-904.
- IUPAC (2019a): «catalyst», Online ver. En A. D. McNaught y A. Wilkinson (eds.), *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»)*, Oxford, Blackwell Scientific Publications, en línea:<<http://goldbook.iupac.org/terms/view/C00876>>.

-
- IUPAC (2019b): «mesopore», Online ver. En A. D. McNaught y A. Wilkinson (eds.), *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»)*, Oxford, Blackwell Scientific Publications, en línea:<<http://goldbook.iupac.org/terms/view/M03853>>.
- J.M., Thomas y W. J. Thomas (1997): «Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis», *Physicalische Chemie*, 101/10, pp. 1560-1560.
- Jarry, B., F. Launay, J. P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre y J. L. Bonardet (2006): «Characterisation, acidity and catalytic activity of Ga-SBA-15 materials prepared following different synthesis procedures», *Applied Catalysis A: General*, 309/2, pp. 177-186.
- Jensen, Villy J. y Susanne Rugh (1987): «Industrial-Scale Production and Application of Immobilized Glucose Isomerase», *Methods in Enzymology*, 136/C, pp. 356-370.
- Ji, Dong, Tong Ren, Liang Yan y Jishuan Suo (2003): «Synthesis of Ti-incorporated SBA-1 cubic mesoporous molecular sieves», *Materials Letters*.
- Jia, Lihong, Litao Jia, Debao Li, Bo Hou, Jungang Wang y Yuhan Sun (2011): «Silylated Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis», *Journal of Solid State Chemistry*.
- Jimenez Vasquez, Mariela Sonia (2009): «El posgrado en educación en México», En *La construcción del estado del arte en la formación para la investigación en el posgrado en educación*, Ciudad de México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones sobre la Universidad y la Educación, pp. 123-151, en línea:<[http://132.248.192.241:8080/xmlui/bitstream/handle/IISUE_UNAM/85/La construcción del estado del arte en la formación para la investigación en el posgrado en educación.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://132.248.192.241:8080/xmlui/bitstream/handle/IISUE_UNAM/85/La%20construcci%C3%B3n%20del%20estado%20del%20arte%20en%20la%20formaci%C3%B3n%20para%20la%20investigaci%C3%B3n%20en%20el%20posgrado%20en%20educaci%C3%B3n.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>.
- Jona, F., G. Shirane y R. Pepinsky (1955): «Dielectric, x-ray, and optical study of ferroelectric Cd₂Nb₂O₇ and related compounds», *Physical Review*, 98, p. 903.
- Joyner, Leslie G., Elliott P. Barrett y Ronald Skold (1951): «The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods», *Journal of the American Chemical Society*.
- Juárez, Juliana M. (2015): «Desarrollo de Materiales Mesoporosos Nanoestructurados en base a Silicatos y sus Homólogos de Carbono y sus aplicaciones Nanotecnológicas», Universidad Tecnológica Nacional.
- Jung, Young Cohl, G. Hyup Yoo, Won Jei Cho y Chang Sik Ha (2002): «Syntheses of mesoporous silicas containing titania (Ti-SBA-15) by block copolymer templating», *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 374, pp. 241-244.
- Kadla, John y Theo G. M. Van De Ven (2013): *Cellulose: Biomass Conversion*, John Kadla (ed.), Vancouver, Canada, InTech, en línea:<<https://www.intechopen.com/books/cellulose-biomass-conversion>>.
- Kamio, Eiji, Yu Seike, Hidekazu Yoshizawa, Hideto Matsuyama y Tsutomu Ono (2011): «Microfluidic extraction of docosahexaenoic acid ethyl ester: Comparison between slug flow and emulsion», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50/11, pp. 6915-6924.
- Kao, Hsien Ming, Chun Chiang Ting y Shih Wei Chao (2005): «Post-synthesis alumination of mesoporous silica SBA-15 with high framework aluminum content using ammonium hexafluoroaluminate», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235/1-2, pp. 200-208.
-

-
- Kauffman, George B. y Jack Halpern (2018): «Coordination Compound», *Encyclopædia Britannica, inc.*, en línea:<<https://www.britannica.com/science/coordination-compound>> [accedido: 05/11/2020].
- Kiermayer, J. (1895): «A derivative of furfuraldehyde from laevulose», *Chemiker Zeitung*, 19, pp. 1003-1006.
- Kim, Ki Do y Hee Taik Kim (2003): «Comparison of the effect of reaction parameters on particle size in the formation of SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ nanoparticles», *Materials Letters*.
- Kim, Tae Wan, Min Ji Kim, Freddy Kleitz, Mahesh Muraleedharan Nair, Rémy Guillet-Nicolas, Kwang Eun Jeong, Ho Jeong Chae, Chul Ung Kim y Soon Yong Jeong (2012): «Tailor-Made Mesoporous Ti-SBA-15 Catalysts for Oxidative Desulfurization of Refractory Aromatic Sulfur Compounds in Transport Fuel», *ChemCatChem*, 4/5, pp. 687-697.
- Kimura, Hiroshi, Masaru Nakahara y Nobuyuki Matubayasi (2011): «In situ kinetic study on hydrothermal transformation of d -glucose into 5-hydroxymethylfurfural through d -fructose with 13C NMR», *Journal of Physical Chemistry A*.
- Klare, Michael T. (2002): *Resource Wars: The New Landscape of Global Conflict*, 2002 Henry Holt and Company (ed.), en línea:<https://books.google.es/books/about/Resource_Wars.html?id=IPW2KfEJNA8C&redir_esc=y>.
- Klemensiewicz, Z. (1950): «On the unorthodox versions of the Le Chatelier-Braun principle», *Physica*.
- Knop, Osvald, François Brisse y Lotte Castelliz (1965): «DETERMINATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF ERBIUM TITANATE, Er₂Ti₂O₇, BY X-RAY AND NEUTRON DIFFRACTION», *Canadian Journal of Chemistry*.
- Knyazev, A. V., W. Paraguassu, A. G. Blokhina, M. I. Lelet, S. S. Knyazeva y G. B. Corrêa Junior (2017): «Thermodynamic and spectroscopic properties of KNbTeO₆», *Journal of Chemical Thermodynamics*, 107, pp. 26-36.
- Kotz, John C. y Paul M. Treichel (2020): «Chemical reaction», *Encyclopædia Britannica, inc.*, en línea:<<https://www.britannica.com/science/chemical-reaction>> [accedido: 05/11/2020].
- Kresge, C. T., M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli y J. S. Beck (1992): «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism», *Nature*, 359/6397, pp. 710-712.
- Kuster, B. F. M. (1990): «5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture», *Starch - Stärke*, 42/8, pp. 314-321.
- Kuster, B. F. M. y J. Laurens (1977): «Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural Part II. Dehydration of Fructose in a Tube Reactor Using Polyethyleneglycol as Solvent», *Starch - Stärke*, 29/5, pp. 172-176.
- Kuster, Ben F. M. (1977): «The influence of water concentration on the dehydration of d-fructose», *Carbohydrate Research*, 54/2, pp. 177-183.
- Kuster, Ben F. M. y Hessel S. van der Baan (1977): «The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of d-fructose», *Carbohydrate Research*, 54/2, pp. 165-176.
- Laidler, Keith J. (1985): «Chemical kinetics and the origins of physical chemistry», *Archive for History of Exact Sciences*.
-

-
- Lam, Man Kee, Keat Teong Lee y Abdul Rahman Mohamed (2009): «Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study», *Applied Catalysis B: Environmental*, 93/1-2, pp. 134-139.
- Lebel, R. G. y D. A. I. Goring (1962): «Density, Viscosity, Refractive Index, and Hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide», *Journal of Chemical and Engineering Data*.
- Ledesma, Brenda C., Oscar A. Anunziata y Andrea R. Beltramone (2016): «HDN of indole over Ir-modified Ti-SBA-15», *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier B.V., 192, pp. 220-233, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.066>>.
- Ledesma, Brenda C., María L. Martínez y Andrea R. Beltramone (2018): «Iridium-supported SBA-15 modified with Ga and Al as a highly active catalyst in the hydrodenitrogenation of quinoline», *Catalysis Today*, Elsevier, /April, pp. 0-1, en línea:<<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.061>>.
- Ledesma, Brenda C., Verónica A. Vallés, Lorena P. Rivoira, María L. Martínez, Oscar A. Anunziata y Andrea R. Beltramone (2014): «Hydrogenation of tetralin over Ir catalysts supported on titania-modified SBA-16», *Catalysis Letters*, 144/5, pp. 783-795.
- Lewkowski, Jaroslaw (2001): «Synthesis, chemistry and applications of 5 HMF and its derivatives», *Arkivoc*, 2001/1, pp. 17-54.
- Li, Cheng, Linlin Guo, Peng Liu, Ke Gong, Wenlong Jin, Lei Li, Xiaochun Zhu, Xianchun Liu y Baojian Shen (2018): «Defects in AHFS-dealuminated Y zeolite: A crucial factor for mesopores formation in the following base treatment procedure», *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Li, Guoqiang, Na Yang, Xiaoli Yang, Wanling Wang y W. F. Zhang (2011): «Reagent dependency of the extent of organic compound degradation ability under visible light irradiation», *Journal of Physical Chemistry C*, 115/28, pp. 13734-13738.
- Li, Yinghua, Xiuyang Lu, Lei Yuan y Xin Liu (2009): «Fructose decomposition kinetics in organic acids-enriched high temperature liquid water», *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, 33/9, pp. 1182-1187, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.003>>.
- Liu, Jitian, Yu Tang, Kaigui Wu, Caifeng Bi y Qiu Cui (2012): «Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol», *Carbohydrate Research*, Elsevier Ltd, 350, pp. 20-24, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2011.12.006>>.
- Luan, Zhaohua, Estelle M. Maes, Paul A. W. Van Der Heide, Dongyuan Zhao, Roman S. Czernuszewicz y Larry Kevan (1999): «Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA-15», *Chemistry of Materials*, 11/12, pp. 3680-3686.
- Lynch, David T. y Gerhard Emig (1989): «On the separability of catalyst activity and kinetic behavior», *Chemical Engineering Science*, 44/6, pp. 1275-1280.
- Mączka, M., A. V. Knyazev, N. Yu Kuznetsova, M. Ptak y L. MacAlík (2011): «Raman and IR studies of TaWO_{5.5}, ASbWO₆ (A = K, Rb, Cs, Tl), and ASbWO₆·H₂O (A = H, NH₄, Li, Na) pyrochlore oxides», *Journal of Raman Spectroscopy*, 42/3, pp. 529-533.
- Mandache, I., V. I. Parvulescu, A. Popescu, L. Pârvulescu, M. D. Banciu, P. Amoros, D. Beltran, D. Trong On y S. Kaliaguine (2005): «Epoxidation of dibenzocycloalkenes on Ti-Ge-MCM-41 and Ti-SBA-15 catalysts», *Microporous and Mesoporous Materials*, 81/1-3, pp. 115-124.

-
- Marie, O., F. Thibault-Starzyk y J. C. Lavalley (2000): «Confirmation of the strongest nitriles-hydroxy groups interaction in the side pockets of mordenite zeolites», *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2/22, pp. 5341-5349.
- Marikani, A. (2017): *MATERIALS SCIENCE*, PHI Learning Pvt. Ltd.
- Martínez-Coronado, R., A. Aguadero, C. De La Calle, M. T. Fernández y J. A. Alonso (2011): «Evaluation of the R₂RuMnO₇ pyrochlores as cathodes in solid-oxide fuel cells», *Journal of Power Sources*, 196/9, pp. 4181-4186.
- Martínez-Coronado, R., M. Retuerto, M. T. Fernández y J. A. Alonso (2012): «Evolution of the crystal and magnetic structure of the R₂MnRuO₇ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) family of pyrochlore oxides», *Dalton Transactions*, 41/28, pp. 8575-8584.
- Martins, G. V. A., G. Berlier, C. Bisio, S. Coluccia, H. O. Pastore y L. Marchese (2008): «Quantification of brønsted acid sites in microporous catalysts by a combined FTIR and NH₃-TPD study», *Journal of Physical Chemistry C*, 112, pp. 7193-7200.
- Marzo, Matteo, Antonella Gervasini y Paolo Carniti (2012): «Improving stability of Nb₂O₅ catalyst in fructose dehydration reaction in water solvent by ion-doping», *Catalysis Today*, Elsevier B.V., 192/1, pp. 89-95, en línea: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.014>>.
- Matsumoto, Akihiko, Kazuo Tsutsumi, Kai Schumacher y Klaus K. Unger (2002): «Surface functionalization and stabilization of mesoporous silica spheres by silanization and their adsorption characteristics», *Langmuir*, 18/10, pp. 4014-4019.
- Mayer, Sergio F., H. Falcón, R. Dipaola, P. Ribota, L. Moyano, S. Morales-delaRosa, R. Mariscal, J. M. Campos-Martín, José Antonio Alonso y J. L. G. Fierro (2019): «Dehydration of fructose to HMF in presence of (H₃O)_xSbxTe(2-x)O₆ (x = 1, 1.1, 1.25) in H₂O-MIBK», *Molecular Catalysis*, 481/2020, p. 110276.
- Mayer, Sergio F., Horacio Falcón, María Teresa Fernández-Díaz y José Antonio Alonso (2018): «The crystal structure of defect KBB'₂O₆ pyrochlores (B, B': Nb, W, Sb, Te) revisited from neutron diffraction data», *Crystals*, 8/10, pp. 1-11.
- Mayer, Sergio, Horacio Falcón, Maria Teresa Fernandez-Diaz, Jose Campos-Martin y Jose Antonio Alonso (2020): «Structure-properties relationship in the hydronium-containing pyrochlores (H₃O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O₆ with catalytic activity in the fructose dehydration reaction.», *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, 49, pp. 11657-11667.
- McKibbins, S. W., J. F. Harris y J. F. Saeman (1961): «A sample applicator for chromatographic paper and its use for 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and levulinic acid analysis», *Journal of Chromatography A*, 5/C, pp. 207-216.
- Mears, David E. (1971): «Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors», *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10/4, pp. 541-547.
- Mercadier, Daniel, Luc Rigal, Antoine Gaset y Jean-Pierre Gorrichon (1981): «Synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde catalysed by cationic exchange resins. Part 3. Kinetic approach of the D-fructose dehydration», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 31/1, pp. 503-508.
- Michel, C., D. Groult y B. Raveau (1973): «Sur de nouveaux pyrochlores ASbWO₆ (A = K, Rb, Cs, Tl)», *Materials Research Bulletin*, 8/2, pp. 201-210.

-
- Moliner, Manuel, Yuriy Román-Leshkov y Mark E. Davis (2010): «Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water», *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107/14, pp. 6164-6168.
- Morales-deLaRosa, Silvia, Jose M. Campos-Martin y Jose L. G. Fierro (2012): «High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids», *Chemical Engineering Journal*.
- Moreau, Claude, Robert Durand, Sylvie Razigade, Jean Duhamet, Pierre Faugeras, Patrick Rivalier, Ros Pierre y Gérard Avignon (1996): «Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites», *Applied Catalysis A: General*, 145/1-2, pp. 211-224.
- Morey, M. S., S. O'Brien, S. Schwarz y G. D. Stucky (2000): «Hydrothermal and postsynthesis surface modification of cubic, MCM-48, and ultralarge pore SBA-15 mesoporous silica with titanium», *Chemistry of Materials*, 12/4, pp. 898-911.
- Morterra, Claudio y Giuliana Magnacca (1996): «A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species», *Catalysis Today*, 27/3-4, pp. 497-532.
- Moye, C. J. (1966): «The Formation of 5-Hydroxymethylfurfural from Hexoses», *Australian Journal of Chemistry*.
- Murphy, D. W., R. J. Cava, K. Rhyne, R. S. Roth, A. Santoro, S. M. Zahurak y J. L. Dye (1986): «Structural aspects of insertion reactions of the pyrochlore, KNbWO₆», *Solid State Ionics*, 18-19/Part 2, pp. 799-801.
- Murphy, D. W., J. L. Dye y S. M. Zahurak (1983): «Alkali-Metal Insertion in the Pyrochlore Structure», *Inorganic Chemistry*, 22/25, pp. 3679-3681.
- Musau, Richard M. y Raphael M. Munavu (1987): «The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO», *Biomass*, 13/1, pp. 67-74.
- Myers, Kevin J., Mark F. Reeder y Julian B. Fasano (2002): «Optimize mixing by using the proper baffles», *Chemical Engineering Progress*, 98/2, pp. 42-47.
- Nakamura, Yoshio y Shunichi Morikawa (1980): «The Dehydration of D-Fructose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde», *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53/12, pp. 3705-3706.
- National Environmental Research Council (2015): «Risk List 2015 - An update to the supply risk index for elements or element groups that are of economic value», *British Geological Survey*, 1, p. 11.
- Nespolo, Massimo (2015): «The ash heap of crystallography: Restoring forgotten basic knowledge», *Journal of Applied Crystallography*, 50/3, pp. 978-979.
- Newth, F. H. (1951): «The Formation of Furan Compounds from Hexoses», *Advances in Carbohydrate Chemistry*.
- Nyman, Harry, Sten Andersson, B. G. Hyde y M. O'Keeffe (1978): «The pyrochlore structure and its relatives», *Journal of Solid State Chemistry*, 26, p. 123.
- ONU (2015): «ODS7: Energía asequible y no contaminante», en línea:<<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>>.
- ONU (1992a): «Programa 21 – Agenda 21», en
-

-
- línea:<<https://www.un.org/spanish/esa/sustdev/agenda21/index.htm>>.
- ONU (1992b): «Programa 21 – Capítulo 9: Protección de la atmósfera.», en línea:<<https://www.un.org/spanish/esa/sustdev/agenda21/agenda21spchapter9.htm>>.
- Ordonsky, V. V., V. L. Sushkevich, J. C. Schouten, J. Van Der Schaaf y T. A. Nijhuis (2013): «Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts», *Journal of Catalysis*, 300, pp. 37-46, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.028>>.
- Ozawa, Yoshihiro, Norio Miura, Noboru Yamazoe y Tetsuro Seiyama (1982): «PROTON CONDUCTION IN THERMALLY TREATED ANTIMONIC ACID SAMPLES», *Chemistry Letters*, /C, pp. 1741-1742.
- Pascual, Celia Marcos (2011): «Cristalografía Geométrica», en línea:<[http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/690/mod_resource/content/1/1C_C11812_A/contenidos en pdf para descargar/5.pdf](http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/690/mod_resource/content/1/1C_C11812_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/5.pdf)>.
- Patel, Akshay D., Juan Carlos Serrano-Ruiz, James A. Dumesic y Robert P. Anex (2010): «Techno-economic analysis of 5-nonanone production from levulinic acid», *Chemical Engineering Journal*.
- Patil, Sushil K. R. y Carl R. F. Lund (2011): «Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural», *Energy and Fuels*.
- Pelmenschikov, A., R. Van Santen, J. Jänchen y E. Meijer (1993): «CD3CN as a Probe of Lewis and Bronsted Acidity of Zeolites A.», *Journal of Physical Chemistry*, 97/42, pp. 11071-11074.
- Peniston, Quintin P. (1956): «Patent US 2750394A», US, en línea:<<https://patentimages.storage.googleapis.com/4d/12/ce/a719009d2591ba/US2750394.pdf>>.
- Perles, Josefina (2015): «DEL CRISTAL AL ÁTOMO: UN SIGLO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X FROM CRYSTALS TO ATOMS: A CENTURY OF X-RAY DIFFRACTION», En *Ciencia y técnica entre la paz y la guerra 1714, 1814, 1914*, Madrid, SEHCYT, pp. 987-992, en línea:<https://www.researchgate.net/publication/309723401_DEL_CRISTAL_AL_ATOMO_UN_SIGLO_DE_DIFRACCION_DE_RAYOS_X_FROM_CRYSTALS_TO_ATOMS_A_CENTURY_OF_X-RAY_DIFFRACTION>.
- Petrick Casagrande, Susana y Ronald Castillo Blanco (2004): «Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas», *Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería*.
- Phulé, P. P. y T. E. Wood (2001): «Ceramics and Glasses, Sol – Gel Synthesis», *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, pp. 1090-1095.
- Phulé, Pradeep P. y Farida Khairulla (1990): «Molecularly Modified Alkoxide Precursors for Synthesis of Dielectric Ceramics.», *MRS Proceedings*.
- Piffard, Y., M. Dion y M. Tournoux (1978): «Structure cristalline du pyrochlore, K_{0,51} Sb^{III}_{0,67} Sb^V₂ O_{6,26}», *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B34, pp. 366-368.
- Piffard, Y. y M. Tournoux (1979): «Structure du pyrochlore, Tl_{0,51} Sb^{III}_{0,71} Sb^V₂ O_{6,32}», *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B35, pp. 1450-1452.
- PNUD (2020): «Energía no contaminante y asequible», en
-

línea:<<https://www.undp.org/content/undp/es/home/six-signature-solutions.html>>.

- Preismonitor (2020): *Preismonitor - Mayo 2020*, en línea:<https://www.deutscherohstoffagentur.de/DERA/DE/Rohstoffinformationen/Rohstoffpreise/Preismonitor/preismonitor_node.html>.
- van Putten, Robert-Jan, Jan C. van der Waal, Ed de Jong, Carolus B. Rasrendra, Hero J. Heeres y Johannes G. de Vries (2013): «Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources», *Chemical Reviews*, 113/3, pp. 1499-1597.
- Qi, Xinhua, Masaru Watanabe, Taku M. Aida y Richard L. Smith (2008): «Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating», *Catalysis Communications*, 9/13, pp. 2244-2249.
- Qi, Xinhua, Masaru Watanabe, Taku M. Aida y Richard L. Smith (2009): «Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural», *Catalysis Communications*, Elsevier B.V., 10/13, pp. 1771-1775, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.029>>.
- Qi, Xinhua, Masaru Watanabe, Taku M. Aida y Richard Lee Smith (2009): «Efficient catalytic conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids at room temperature», *ChemSusChem*.
- Rakić, Vesna y Ljiljana Damjanović (2013): «Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods», En.
- Ramón García, María Luisa (2007): «Introducción al Método de Rietveld», *Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México*, en línea:<http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf>.
- Rao, C. N. R. y Kanishka Biswas (2015): «Ceramic Methods», *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*, pp. 17-21.
- Reddy, J. R., G. Ravi, P. Suresh, Naveen Kumar Veldurthi, Radha Velchuri y M. Vithal (2014): «Antimony potassium tartrate: A novel single source precursor for the preparation of Sb₂O₃, KSb₃O₅, K_{0.51}Sb_{0.67}III Sb₂V O_{6.26}, and KSbO₃», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115/2, pp. 1321-1327.
- Reichstein, T. y H. Zschokke (1932): «Über 5-Methyl-furfuryl-chlorid», *Helvetica Chimica Acta*.
- Reichstein, Tadeus (1926): «Notiz über 5-Oxymethyl-furfurol», *Helvetica Chimica Acta*.
- Di Renzo, Francesco, Hélène Cambon y Roger Dutartre (1997): «A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica», *Microporous Materials*, 10/4-6, pp. 283-286.
- Rietveld, H. M. (1969): «A profile refinement method for nuclear and magnetic structures», *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp. 65-71.
- Rietveld, H. M. (1967): «Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement», *Acta Crystallographica*.
- Rigal, Luc y Antoine Gaset (1985): «Optimization of the conversion of d-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde in a water-solvent-ion exchanger triphasic system. Part II. Search for a local optimum of selectivity by the simplex method», *Biomass*.
- Rigal, Luc, Jean-Pierre Gorrichon, Antoine Gaset y Jean-Claude Heughebaert (1985): «Optimization of the conversion of d-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde in a water-solvent-ion

exchanger Triphasic system — Part I. Investigation of the main effects of the major parameters and of their interactions on the reaction», *Biomass*, 7/1, pp. 27-45, en línea:<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0144456585900150>>.

- Rivoira, Lorena P., Verónica A. Valles, María L. Martínez, Yanika Sa-ngasaeng, Siriporn Jongpatiwut y Andrea R. Beltramone (2019): «Catalytic oxidation of sulfur compounds over Ce-SBA-15 and Ce-Zr-SBA-15», *Catalysis Today*.
- Rodríguez-Carvajal, Juan (1993): «Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction», *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 192/1-2, pp. 55-69.
- Rodríguez-Dono, Alfonso (2003): *LAS ENERGÍAS RENOVABLES EN EL CONTEXTO ENERGÉTICO ACTUAL Y FUTURO*, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Vigo, Vigo.
- Román-Leshkov, Yuriy, Christopher J. Barrett, Zhen Y. Liu y James A. Dumesic (2007): «Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates», *Nature*, 447/7147, pp. 982-985.
- Román-Leshkov, Yuriy, Juben N. Chheda y James A. Dumesic (2006): «Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose», *Science*, 312/5782, pp. 1933-1937.
- Román-Leshkov, Yuriy, Manuel Moliner, Jay A. Labinger y Mark E. Davis (2010): «Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water», *Angewandte Chemie - International Edition*, 49/47, pp. 8954-8957.
- Rosatella, Andreia A., Svilen P. Simeonov, Raquel F. M. Frade y Carlos A. M. Afonso (2011): «5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications», *Green Chemistry*.
- Ryoo, Ryong, Chang Hyun Ko, Michal Kruk, Valentyn Antochshuk y Mietek Jaroniec (2000): «Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network?», *Journal of Physical Chemistry B*, 104/48, pp. 11465-11471.
- Santhosh Kumar, M., De Chen, Anders Holmen y John C. Walmsley (2009): «Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15 and Pt-Sn-SBA-15: Effect of Sn on the dispersion of Pt and catalytic behavior», *Catalysis Today*, 142/1-2, pp. 17-23.
- Schajer, Gary S. (2013): *Practical Residual Stress Measurement Methods, Practical Residual Stress Measurement Methods*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Schwanke, Anderson Joel, Rosana Balzer y Sibeles Pergher (2019): «Microporous and mesoporous materials from natural and inexpensive sources», *Handbook of Ecomaterials*, 5, pp. 3379-3399.
- SenGupta, Arup K. (2017): *Ion Exchange in Environmental Processes*, Incorporated John Wiley & Sons (ed.).
- Shah, P., A. V. Ramaswamy, K. Lazar y Veda Ramaswamy (2007): «Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions», *Microporous and Mesoporous Materials*, 100/1-3, pp. 210-226.
- Shah, P., A. V. Ramaswamy, R. Pasricha, K. Lazar y V. Ramaswamy (2004): «Incorporation of tin into mesoporous silica SBA-15 molecular sieves», *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154 A, pp. 870-877.
- Shannon, R. D. (1976): «Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in

halides and chalcogenides», *Acta Crystallographica Section A*, A32/5, pp. 751-767.

- Shen, Haiyan, Haozhe Shan y Li Liu (2020): «Evolution Process and Controlled Synthesis of Humins with 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as Model Molecule», *ChemSusChem*, 13/3, pp. 513-519.
- Shen, V. K., D. W. Siderius, W. P. Krekelberg y H. W. Hatch (2018a): *NIST Standard Reference Database Number 173*, NIST Standard Reference Simulation Website (ed.), *Fructose*, Gaithersburg MD, 20899, en línea: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=57-48-7>> [accedido: 05/03/2020].
- Shen, V. K., D. W. Siderius, W. P. Krekelberg y H. W. Hatch (2018b): *NIST Standard Reference Database Number 173*, NIST Standard Reference Simulation Website (ed.), *HMF*, Gaithersburg MD, 20899, en línea: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=hmf&Units=SI>> [accedido: 05/03/2020].
- Shen, V. K., D. W. Siderius, W. P. Krekelberg y H. W. Hatch (2018c): *NIST Standard Reference Database Number 173*, NIST Standard Reference Simulation Website (ed.), *Tin*, Gaithersburg MD, 20899, en línea: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440315&Units=SI&Mask=F>> [accedido: 25/07/2020].
- Shi, Jinwen, Lijing Ma, Po Wu, Zhaohui Zhou, Penghui Guo, Shaohua Shen, Dengwei Jing y Liejin Guo (2012): «A novel Sn 2Sb 2O 7 nanophotocatalyst for visible-light-driven H 2 evolution», *Nano Research*, 5/8, pp. 576-583.
- Shimanouchi, Toshinori, Yoshitaka Kataoka, Tatsuya Tanifuji, Yukitaka Kimura, Satoko Fujioka y Koichi Terasaka (2016): «Chemical conversion and liquid-liquid extraction of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by slug flow microreactor», *AIChE Journal*, 62/6, pp. 2135-2143.
- Shimanouchi, Toshinori, Yoshitaka Kataoka, Masahiro Yasukawa, Tsutomu Ono y Yukitaka Kimura (2013): «Simplified model for extraction of 5-hydroxymethylfurfural from fructose: Use of water/oil biphasic system under high temperature and pressure conditions», *Solvent Extraction Research and Development*, 20, pp. 205-212.
- Sidey, V. I., P. M. Milyan y O. O. Semrad (2010): «X-ray Rietveld structure refinement of Sb3O6.5», *Journal of Alloys and Compounds*, 490/1-2, pp. 598-601.
- Sing, K., D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska (1995): «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)», *Pur Appl Chem* 57, 57/4, pp. 420-430.
- Skoog, D. A., F. J. Holler y T. A. Nieman (1998): *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed. *The sections on atomic and molecular spectroscopy serve as excellent introductions to the subject*, Philadelphia, Harcourt Brace College.
- Sleight, A. W. (1969): «AgSbO3: Chemical characterization and structural considerations», *Materials Research Bulletin*, 4/6, pp. 377-380.
- Sleight, A. W. (1968): «New Ternary Oxides of Mercury with the Pyrochlore Structure», *Inorganic Chemistry*, 7/9, pp. 1704-1708.
- Sleight, A. W., F. C. Zumsteg, J. R. Barkley y J. E. Gulley (1978): «Acentricity and phase transitions for some AM2X6 compounds», *Materials Research Bulletin*, 13/11, pp. 1247-1250.
- Sleight, A. W., J. E. Gulley y T. Berzins (1977): «Polarizability Enhancement of Ionic Conductivity for A 1+ in A 1+ M 2 X 6 Series», En John B. Goodenough y M. Stanley Whittingham (eds.), *Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage*, Oxford, University of Oxford; EXXON Research and

Engineering Co., pp. 195-204.

- Smythe, Bruce Maxwell y Clarence Junior Moye (1965): «Patent US 3219484A», US, en línea: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/98/9f/c4/d348ea650e70b0/US3219484.pdf>>.
- Soler, Jaime, Javier Lemus, Maria Pilar Pina, Jesus Sanz, Ainara Aguaderb y Jose Antonio Alonso (2009): «Evaluation of the pyrochlore (H₃O)SbTeO₆ as a candidate for electrolytic membranes in PEM fuel cells», *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 12/2-3, pp. 77-80.
- Song, Yanlei, Xincheng Wang, Yongshui Qu, Chongpin Huang, Yingxia Li y Biaohua Chen (2016): «Efficient Dehydration of Fructose to 5-Hydroxy-methylfurfural Catalyzed by Heteropolyacid Salts», *Catalysts*, 6/4, p. 49.
- Sotelo, J. ..., C. Martos, J. L. .. Fierro, M. López-Granados, R. Van Grieken y R. Mariscal (2002): «Surface modified amorphous titanosilicate catalysts for liquid phase epoxidation», *Catalysis Today*, 61/1-4, pp. 49-54.
- Soulen, John R., Prasom Sthapitanonda y John L. Margrave (1955): «Vaporization of inorganic substances: B₂O₃, TeO₂ and Mg₃N₂», *Journal of Physical Chemistry*, 59/2, pp. 132-136.
- Stewart, David J. y Osvald Knop (1970): «Pyrochlores. VI. Preparative chemistry of sodium and silver antimonates and related compounds», *Canadian Journal of Chemistry*, 48/8, pp. 1323-1332.
- Stewart, David J., Osvald Knop, Conrad Ayasse y F. W. D. Woodhams (1972): «Pyrochlores. VII. The Oxides of Antimony: an X-Ray and Mössbauer Study», *Canadian Journal of Chemistry*, 50/5, pp. 690-700.
- Stick, Robert y Spencer J. Williams (2009): *Carbohydrates: The Essential Molecules of Life*, Elsevier Science (ed.), *Carbohydrates: The Essential Molecules of Life*, Elsevier Ltd.
- Subramanian, M. A., G. Aravamudan y G. V. Subba Rao (1983): «Oxide Pyrochlore - A review», *Progress in Solid State Chemistry*, 15/2, pp. 55-143.
- Sundar, Shyam y Jaya Chakravarty (2010): «Antimony toxicity», *International Journal of Environmental Research and Public Health*.
- Taguchi, Akira y Ferdi Schüth (2005): «Ordered mesoporous materials in catalysis», *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Tamura, Masazumi, Ken Ichi Shimizu y Atsushi Satsuma (2012): «Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides», *Applied Catalysis A: General*, 433-434, pp. 135-145.
- Tan-Soetedjo, Jenny N. M., Henk H. Van De Bovenkamp, Ria M. Abdilla, Carolus B. Rasrendra, Jacob Van Ginkel y Hero J. Heeres (2017): «Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Conversion of Sucrose to Levulinic Acid and 5-Hydroxymethylfurfural Using Sulfuric Acid in Water», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56/45, pp. 13228-13239.
- Tanev, Peter T., Malama Chibwe y Thomas J. Pinnavaia (1994): «Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds», *Nature*, 368/6469, pp. 321-323.
- Tanev, Peter T. y Thomas J. Pinnavaia (1995): «A neutral templating route to mesoporous molecular sieves», *Science*, 267/5199, pp. 865-867.
- Teunissen, E. H., R. A. Van Santen, A. P. J. Jansen y F. B. Van Duijneveldt (1993): «NH₄⁺ in zeolites:

Coordination and solvation effects», *Journal of Physical Chemistry*, 97/1, pp. 203-210.

- Teunissen, HP (1931): «Velocity measurements on the opening of the furane ring in hydroxymethylfurfuraldehyde II», *RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS*, 50, pp. 1-20.
- Teunissen, HP (1930): «Velocity measurements on the opening of the furane ring in hydroxymethylfurfuraldehyde», *RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS*, 49, pp. 784-826.
- Tewari, Y. B. y R. N. Goldberg (1985): «Thermodynamics of the conversion of aqueous glucose to fructose», *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 11, pp. 17-24.
- Tewari, Yadu B. (1990): «Thermodynamics of industrially-important, enzyme-catalyzed reactions», *Applied Biochemistry and Biotechnology: Part A: Enzyme Engineering and Biotechnology*.
- Thananathanachon, Todsapon y Thomas B. Rauchfuss (2010): «Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent», *Angewandte Chemie - International Edition*, 49/37, pp. 6616-6618.
- Thommes, Matthias, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol y Kenneth S. W. Sing (2015): «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure and Applied Chemistry*, 87/9-10, pp. 1051-1069.
- Thompson, A., Kimiko Anno, M. L. Wolfrom y M. Inatome (1954): «Acid Reversion Products from D-Glucose», *Journal of the American Chemical Society*, 76/5, pp. 1309-1311.
- Toftgaard Pedersen, Asbjørn, Rolf Ringborg, Thomas Grotkjær, Sven Pedersen y John M. Woodley (2015): «Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose-fructose mixtures», *Chemical Engineering Journal*, 273, pp. 455-464.
- Tong, Xinli, Yang Ma y Yongdan Li (2010): «Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes», *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., 385/1-2, pp. 1-13, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.049>>.
- Turrillas, X., G. Delabouglise y J. C. Joubert (1986): «Ionic conductivity in the new series MSbTeO6 (M = K, Rb, Cs, Tl, Ag)», *Solid State Ionics*, 21/3, pp. 195-201.
- Turrillas, X., G. Delabouglise, J. G. Joubert, T. Fournier y J. Muller (1985): «Un nouveau conducteur protonique HSbTeO6,xH2O. conductivite en fonction de la temperature et de la pression partielle de vapeur d'eau», *Solid State Ionics*, 17/2, pp. 169-174.
- Vallés, Verónica A., Brenda C. Ledesma, Gina A. Pecchi, Oscar A. Anunziata y Andrea R. Beltramone (2017): «Hydrogenation of tetralin in presence of nitrogen using a noble-bimetallic couple over a Ti-modified SBA-15», *Catalysis Today*, Elsevier B.V., 282, pp. 111-122, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.004>>.
- Valles, Verónica A., Yanika Sa-ngasaeng, María L. Martínez, Siriporn Jongpatiwut y Andrea R. Beltramone (2019): «HDT of the model diesel feed over Ir-modified Zr-SBA-15 catalysts», *Fuel*, Elsevier, 240/November 2018, pp. 138-152, en línea:<<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.148>>.
- Vannice, M. Albert (2005): *Kinetics of catalytic reactions*, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer US.
- Villanueva Martínez, Nicolás Ignacio (2018): *OBTENCIÓN DE 5-HIDROXMETILFURFURAL A PARTIR*

DE GLUCOSA PROVENIENTE DE LICORES DE CORTEZA DE PINO Y EUCALIPTO, UTILIZANDO CATALIZADORES SÓLIDOS EN MEDIO ACUOSO, Concepción, Chile, UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN - FACULTAD DE INGENIERÍA - DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, en línea:<http://repositorio.udec.cl/bitstream/11594/2802/3/Tesis_Obtencion_de_5_hidroxmetilfurfural.pdf>.

- Vimont, A., J. C. Lavalley, A. Sahibed-Dine, C. Otero Areán, M. Rodríguez Delgado y M. Daturi (2005): «Infrared spectroscopic study on the surface properties of γ -gallium oxide as compared to those of γ -alumina», *Journal of Physical Chemistry B*, 109/19, pp. 9656-9664.
- Vinu, Ajayan, Kazi Zakir Hossain y Katsuhiko Ariga (2005): «Recent advances in functionalization of mesoporous silica», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, pp. 347-371.
- Walton, Harold F. (2016): «Ion-exchange reaction», *Encyclopædia Britannica, inc.*, en línea:<<https://www.britannica.com/science/ion-exchange-reaction>> [accedido: 05/11/2020].
- Wang, Qing, Mingxing Fu, Xiaojun Li, Runfeng Huang, Rainer E. Glaser y Lili Zhao (2019): «Aluminum alkoxy-catalyzed biomass conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural: Mechanistic study of the cooperative bifunctional catalysis», *Journal of Computational Chemistry*.
- Wang, Tianfu, Michael W. Nolte y Brent H. Shanks (2014): «Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical», *Green Chemistry*, 16/2, pp. 548-572.
- Wang, Xuekun, Zhaoqiang Li, Qun Li, Changbin Wang, Ailian Chen, Zhiwei Zhang, Runhua Fan y Longwei Yin (2013): «Ordered mesoporous SnO₂ with a highly crystalline state as an anode material for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance», *CrystEngComm*, 15/18, pp. 3696-3704.
- Wang, Yanhua, Xinli Tong, Yongtao Yan, Song Xue y Yangyang Zhang (2014): «Efficient and selective conversion of hexose to 5-hydroxymethylfurfural with tin-zirconium-containing heterogeneous catalysts», *Catalysis Communications*, Elsevier B.V., 50, pp. 38-43, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.02.023>>.
- Wickens, G. E., H. Lieth y R. H. Whittaker (1977): «Primary Productivity of the Biosphere», *Kew Bulletin*.
- Winter, Mark (1993): «Electronegativity (Pauling)», en línea:<https://www.webelements.com/periodicity/eneg_pauling/>.
- Wu, Jianjun, Jiangtian Li, Xujie Lü, Linlin Zhang, Jiyong Yao, Fuxiang Zhang, Fuqiang Huang y Fangfang Xu (2010): «A one-pot method to grow pyrochlore H₄Nb₂O₇-octahedron-based photocatalyst», *Journal of Materials Chemistry*, 20/10, pp. 1942-1946.
- Yadav, Ganapati D. y Ambareesh D. Murkute (2004): «Preparation of a novel catalyst UDCaT-5: Enhancement in activity of acid-treated zirconia - Effect of treatment with chlorosulfonic acid vis-à-vis sulfuric acid», *Journal of Catalysis*.
- Yadav, Pramod K., Martin Tolkiehn y Chandan Upadhyay (2019): «Dielectric relaxations in Ho₂Ti₂O₇ and Dy₂Ti₂O₇ pyrochlores», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier Ltd, 134/April, pp. 201-208, en línea:<<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.06.010>>.
- Yan, Hongpeng, Yu Yang, Dongmei Tong, Xi Xiang y Changwei Hu (2009): «Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts», *Catalysis Communications*.

-
- Yang, Jun, Kus Hidajat y Sibudjing Kawi (2009): «Synthesis, characterization and sensing properties of nano-SnO₂ supported on SBA-15 as highly sensitive semiconductor gas sensors», *Journal of Materials Chemistry*, 19/2, pp. 292-298.
- Yang, Peidong, Dongyuan Zhao, David I. Margolese, Bradley F. Chmelka y Galen D. Stucky (1999): «Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework», *Chemistry of Materials*, 11/10, pp. 2813-2826.
- Yang, Peidong, Dongyuan Zhao, David I. Margolese, Bradley F. Chmelka y Galen D. Stucky (1998): «Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks», *Nature*, 396/6707, pp. 152-155.
- Young, R. A. (1993): «Introduction to the Rietveld method», En *The Rietveld Method*.
- Zana, Raoul (1997): «Micellization of amphiphiles: Selected aspects», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123-124, pp. 27-35.
- Van Zandvoort, Ilona, Eline J. Koers, Markus Weingarth, Pieter C. A. Bruijninx, Marc Baldus y Bert M. Weckhuysen (2015): «Structural characterization of ¹³C-enriched humins and alkali-treated ¹³C humins by 2D solid-state NMR», *Green Chemistry*.
- Zhang, Jing y Eric Weitz (2012): «An in situ NMR study of the mechanism for the catalytic conversion of fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and then to levulinic acid using ¹³C labeled d-fructose», *ACS Catalysis*.
- Zhang, Mu, Hong Yang, Yinong Liu, Xudong Sun, Dongke Zhang y Dongfeng Xue (2012): «First identification of primary nanoparticles in the aggregation of HMF», *Nanoscale Research Letters*, 7.
- Zhang, Wen Hua, Jiqing Lu, Bo Han, Meijun Li, Jinghai Xiu, Pinliang Ying y Can Li (2002): «Direct synthesis and characterization of titanium-substituted mesoporous molecular sieve SBA-15», *Chemistry of Materials*, 14, pp. 3413-3421.
- Zhang, Xiaodong, Han Dong, Yin Wang, Ning Liu, Yuanhui Zuo y Lifeng Cui (2016): «Study of catalytic activity at the Ag/Al-SBA-15 catalysts for CO oxidation and selective CO oxidation», *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., 283, pp. 1097-1107, en línea:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.064>>.
- Zhao, Dongyuan, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka y Galen D. Stucky (1998): «Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores», *Science*, 279/5350, pp. 548-552.
- Zhao, Dongyuan, Qisheng Huo, Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka y Galen D. Stucky (2014): «Erratum: Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structure (Journal of the American Chemical Society (1998) 120 (6024-6036) DOI:10.1021/ja974025i)», *Journal of the American Chemical Society*, 120/24, pp. 6024-6036.
- Zhao, Dongyuan, Qisheng Huo, Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka y Galen D. Stucky (1998): «Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures», *Journal of the American Chemical Society*, 120/24, pp. 6024-6036.
- Zhao, Dongyuan, Jinyu Sun, Quanzhi Li y Galen D. Stucky (2000): «Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15», *Chemistry of Materials*, 12, pp. 275-279.
-

Zhao, Qian, Lei Wang, Shun Zhao, Xiaohong Wang y Shengtian Wang (2011): «High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid catalyst», *Fuel*, Elsevier Ltd, 90/6, pp. 2289-2293, en línea: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.022>>.

Zhou, Chao, Run Shi, Lu Shang, Yufei Zhao, Geoffrey I. N. Waterhouse, Li Zhu Wu, Chen Ho Tung y Tierui Zhang (2017): «A Sustainable Strategy for the Synthesis of Pyrochlore H₄Nb₂O₇ Hollow Microspheres as Photocatalysts for Overall Water Splitting», *ChemPlusChem*, 82/2, pp. 181-185.

8. APÉNDICE

En este capítulo se enumeran las publicaciones a congresos nacionales e internacionales y en revistas científicas internacionales con referato emitidas durante este Trabajo de Tesis, relacionadas con los contenidos presentados en este documento. Además, se incluye un apartado de perspectivas futuras, donde se especifican las tareas, estudios y análisis pendientes de cierre, y las nuevas líneas de investigación que pueden surgir de esta investigación.

8.1. Producción científica

8.1.1. Congresos

- **Biolíquido rico en compuestos furánicos a partir de biomasa regional empleando Pirólisis rápida catalítica.** ROXANA PILONI; SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; ROBERTO DOTTI; PABLO RIBOTTA; LAURA MOYANO; JOSÉ ANTONIO ALONSO. Argentina. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. XX Congreso Argentino de Catálisis. Sociedad Argentina de Catálisis

-
- **Deshidratación de fructosa a HMF en presencia de $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Sb}_x\text{Te}_{(2-x)}\text{O}_6$ ($x = 1$; 1,1 y 1,25) en un sistema H_2O -MIBK.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; ROMINA DIPAOLA; PABLO RIBOTTA; LAURA MOYANO; SILVIA MORALES-DELAROSA; RAFAEL MARISCAL; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ ANTONIO ALONSO; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO. Argentina. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. XX Congreso Argentino de Catálisis. Sociedad Argentina de Catálisis
 - **Obtención de 5-hidroximetilfurfural mediante el uso de catalizadores de estaño soportado en materiales mesoporosos del tipo SBA-15.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; MARÍA LAURA MARTINEZ; ROMINA DIPAOLA; PABLO RIBOTTA; LAURA MOYANO; RAFAEL MARISCAL; SILVIA MORALES-DELAROSA; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO. Argentina. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional. 2017. Libro. Artículo Completo. Congreso. XX Congreso Argentino de Catálisis. Sociedad Argentina de Catálisis
 - **Pirolisis catalítica de residuos provenientes del procesamiento de sorgo empleando pirocloro $(\text{H}_3\text{O})_{1.25}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{0.75}\text{O}_6$ para obtención de productos de mayor valor agregado.** S. YACUZI VOLONTÉ; CARLOS PONCIO; SERGIO FEDERICO MAYER; JOAN TÉLLEZ BERNAL; PABLO RIBOTTA; N. BALSAMO; SOLEDAD RENZINI; LAURA MOYANO; JOSÉ ANTONIO ALONSO; HORACIO FALCÓN. México. Puerto Vallarta. 2020. Congreso. XXVII CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS. Academia de Catálisis de México A.C. (ACAT)

-
- **Obtención de 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa utilizando el pirocloro ácido antimónico $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; CARLOS PONCIO; PABLO RIBOTTA; SUSANA PÉREZ; SILVIA MORALES-DELAROSA; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO; MARÍA LAURA MARTINEZ; JOSÉ ANTONIO ALONSO. Argentina. Santa Fe. 2019. Congreso. X Congreso Argentino de Ingeniería Química. Asociación Argentina de Ingeniería Química
 - **Sólidos mesoporosos ácidos para la obtención de 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; ANDREA RAQUEL BELTRAMONE; PABLO RIBOTTA; SUSANA PÉREZ; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO; JOSÉ ANTONIO ALONSO; MARÍA LAURA MARTINEZ. Argentina. 2019. Congreso. X Congreso Argentino de Ingeniería Química. Asociación Argentina de Ingeniería Química
 - **Estudio estructural por SXR y NPD del ácido $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; MARÍA TERESA FERNÁNDEZ-DÍAZ; JOSÉ ANTONIO ALONSO. Argentina. San Carlos de Bariloche. 2019. Congreso. XV Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía. Asociación Argentina de Cristalografía AACr
 - **El pirocloro $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como catalizador para la deshidratación de fructosa a 5-hidroximetilfurfural.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; CARLOS PONCIO; PABLO RIBOTTA; SUSANA PÉREZ; SILVIA MORALES-DELAROSA; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ ANTONIO ALONSO; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO. Argentina. Santa Fe. 2019. Congreso.

XXI Congreso Argentino de Catálisis y el X Congreso de Catálisis del Mercosur.
Sociedad Argentina de Catálisis (SACat)

- **Influencia del proceso de síntesis de materiales mesoporosos ácidos en la obtención de HMF a partir de Fructosa.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; ANDREA RAQUEL BELTRAMONE; PABLO RIBOTTA; SUSANA PÉREZ; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO; MARÍA LAURA MARTINEZ. Argentina. Santa Fe. 2019. Congreso. XXI Congreso Argentino de Catálisis y el X Congreso de Catálisis del Mercosur. Sociedad Argentina de Catálisis (SACat)
- **Fructose to HMF dehydration on pirocloros (H₃O)SbTeO₆.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; ANDREA BELTRAMONE; SILVIA MORALES-DELAROSA; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ ANTONIO ALONSO; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO. España. Madrid. 2016. Simposio. 3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC)
- **Deshidratación de fructosa a HMF sobre pirocloros (H₃O)SbTeO₆.** SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; ANDREA BELTRAMONE; JOSÉ ANTONIO ALONSO; SILVIA MORALES-DELAROSA; JOSÉ MIGUEL CAMPOS-MARTÍN; JOSÉ LUIS GARCÍA FIERRO. Uruguay. Montevideo. 2016. Congreso. Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICat)

8.1.2. Revistas científicas

- **Structure-properties relationship in the hydronium-containing pyrochlores (H₃O)_{1+p}Sb_{1+p}Te_{1-p}O₆ with catalytic activity in the fructose dehydration reac-**

tion. MAYER, SERGIO FEDERICO; FALCÓN, HORACIO; FERNÁNDEZ-DÍAZ, MARÍA TERESA; CAMPOS-MARTÍN, JOSÉ MIGUEL; ALONSO, JOSÉ ANTONIO. DALTON TRANSACTIONS.: ROYAL SOC CHEMISTRY. 2020. ISSN 1477-9226

- **Dehydration of fructose to HMF in presence of $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Sb}_x\text{Te}_{(2-x)}\text{O}_6$ ($x = 1, 1.1, 1.25$) in H_2O -MIBK.** MAYER, SERGIO F.; FALCÓN, H.; DIPAOLO, R.; RIBOTA, P.; MOYANO, L.; MORALES-DELAROSA, S.; MARISCAL, R.; CAMPOS-MARTÍN, J.M.; ALONSO, J.A.; FIERRO, J.L.G. Molecular Catalysis.: Elsevier B.V. 2019. ISSN 2468-8231
- **The crystal structure of defect $\text{KBB}'\text{O}_6$ pyrochlores (BB' : Nb,W,Sb,Te) revisited from neutron diffraction data.** MAYER, SERGIO F.; FALCÓN, HORACIO; FERNÁNDEZ-DÍAZ, MARÍA TERESA; ALONSO, JOSÉ ANTONIO. Crystals. Basilea: Multidisciplinary Digital Publishing Institute AG. 2018. vol.8, n°10. EISSN 2073-4352
- **Potassium Disorder in the Defect Pyrochlore KSbTeO_6 : A Neutron Diffraction Study.** JOSE ANTONIO ALONSO; SERGIO FEDERICO MAYER; HORACIO FALCÓN; XABIER TURRILLAS; MARÍA TERESA FERNÁNDEZ-DÍAZ. Crystals.: Multidisciplinary Digital Publishing Institute AG. 2017. vol.7 n°. p24-31. ISSN 2073-4352

8.1.3. Perspectivas futuras

A partir de los resultados obtenidos en las distintas síntesis de materiales y reacciones catalíticas de deshidratación de fructosa a HMF, se proponen los siguientes estudios como un proyecto de culminación de esta investigación:

-
- Estudio exhaustivo sobre la composición, el estado de oxidación de las especies metálicas y las posiciones atómicas de todos los átomos cristalográficamente independientes de los materiales $(\text{H}_3\text{O})_{1.75}\text{Sb}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_{1.9}\text{Sb}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{O}_6$.
 - Evaluación sobre la obtención de las fases tipo pirocloro y pirocloro defectuoso KBiTeO_6 , KBiWO_6 , $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ por métodos alternativos de síntesis, como el método de citratos.
 - Estudio sobre la viabilidad de síntesis en fase pura tipo pirocloro defectuoso de los materiales $\text{K}_{1+p}\text{B}^{\text{I}}_{1+p}\text{B}^{\text{II}}_{1-p}\text{O}_6$, con B^{I} : Nb, Sb, Bi y B^{II} : Te, W, para $p > 0$, por vías de síntesis alternativas.
 - Determinación analítica sobre la proporción real de Sn incorporado en red y extrared en el soporte mesoporoso, y la diferencia química entre las muestras tratadas por SnCl_2 y por dicloruro de dimetilestaño.
 - Determinación de las constantes cinéticas de reacción en sistemas monofásicos de DMSO del $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6$, y en sistemas H_2O -MIBK/2-butanol de los catalizadores $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, a partir de las medidas de actividad catalítica ya obtenidas.
 - Medición de la actividad catalítica de los materiales tipo pirocloro defectuoso $(\text{H}_3\text{O})\text{SbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})\text{NbTeO}_6$, y compleción de las medidas de actividad de los materiales $\text{SO}_4\text{-Zr/SBA}$, $\text{Sn/SO}_4\text{-Zr/SBA}$ y $\text{SO}_4\text{-Sn/Zr/SBA}$ a diferentes tiempos de reacción en sistemas bifásicos optimizados.
 - Estudio sobre métodos de regeneración suaves, que no modifiquen tan considerablemente la actividad catalítica de los sólidos ácidos tipo pirocloro $(\text{H}_3\text{O})\text{NbWO}_6$ y $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, luego de cada recuperación y regeneración.

-
- Determinación de la actividad catalítica de la serie de sólidos ácidos mesoporosos Sn⁰(*q*)/SBA en la reacción de isomerización y deshidratación de glucosa a HMF, solo o combinado con materiales ácidos tipo pirocloro defectuoso para el aprovechamiento sinérgico entre la isomerización catalizada por el Sn metálico, y la deshidratación favorecida por la acidez de Brønsted del pirocloro ácido.
 - Evaluación sobre la capacidad de sulfatación de los distintos sólidos ácidos mesoporosos sintetizados con Ga, Ti y Sn, para el aporte de acidez de Brønsted, y su estudio catalítico y cinético en la reacción transformación de monosacáridos a HMF.