



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
División Académica de Ciencias Básicas



²
“**Síntesis y caracterización de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$:
efecto de la composición en las propiedades ácido-básicas**”

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACION EN MATERIALES

PRESENTA:

Gerardo Enrique Córdova Pérez

Directores:

Dr. José Gilberto Torres Torres

Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González

(Investigador UJAT-Cátedras CONACYT- ID 1699)

Cunduacán, Tabasco, México, Agosto 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

13 de julio de 2018

Ing. Gerardo Enrique Córdova Pérez
Pasante de la Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Síntesis y caracterización de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$: efecto de la composición en las propiedades ácido-básicas"** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 88690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dac@ujat.mx

www.ujat.mx

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **"Síntesis y caracterización de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$: efecto de la composición en las propiedades ácido-básicas"**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los treinta días del mes de julio de 2018.

AUTORIZO



Gerardo Enrique Córdova Pérez

162A16008

RESUMEN

El propósito de este trabajo de tesis de maestría fue estudiar las propiedades ácido-base en la síntesis de óxido mixto por el método sol-gel y su aplicación en la descomposición de biomasa para obtener moléculas de alto valor agregado como es el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF o HMF). Varios óxidos metálicos, tales como Titania (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3) han sido reportados por poseer excelentes propiedades de base ácida, redox y texturales, lo que los hace una muy buena elección como catalizadores o soportes de catalizadores como por ejemplo en la producción de combustibles alternativos a través de la biomasa. Además, estos óxidos al mezclarse pueden adquirir mejores características catalíticas. Esta mejora se atribuye a la generación de nuevos sitios catalíticos, como resultado de una fuerte interacción entre los óxidos, dando lugar a un óxido mixto con mejores propiedades ácido-básicas superficiales, área superficial y alta estabilidad térmica. Por lo tanto, las propiedades superiores del óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ lo hacen más adecuado para aplicaciones catalíticas que el óxido individual. Se realizó la síntesis de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ haciendo variar en 5, 10, 15 y 20 % en peso de Tungsteno (W) con relación $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 50/50 % w/w, por el método sol-gel a pH básico y ácido por el método sol-gel. La caracterización de los soportes se realizó mediante difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis DRS, Fisisorción de nitrógeno y Microscopia Electrónica de barrido y Microscopia Electrónica de Transmisión y desorción a temperatura programada de NH_3 y CO_2 . La evaluación catalítica se realizó en un reactor de 50 ml a una temperatura de 175°C , una presión de 30 bar de Ar y 1000 rpm, en el que se introdujo agua y Tetrahidrofurano con una relación (25/75) y el óxido mixto a una relación con respecto a la D-glucosa 1:2.5 y 1.2 gramos de sal, se tomaron muestras a diferentes tiempos y fueron analizadas por técnicas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), en el cual el óxido mixto que presento mejor rendimiento conversión de D-Glucosa a HMF fue el 5% en Tungsteno a pH 3 en el cual se obtuvo una conversión del 68% a 2 horas de reacción.

CRÉDITOS

El siguiente trabajo fue realizado con el auspicio de la beca nacional PNPC-CONACYT con una duración de 2 años; con el apoyo del proyecto CONACYT-CB-132648 y el Proyecto Cátedras CONACYT-2016 No. 1024 - “Estudio de Nanomateriales para Aplicaciones Energéticas”.

Los trabajos de investigación se realizaron en las instalaciones y laboratorios del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco CICTAT de la División Académica de ciencias básicas UJAT y en las instalaciones de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez.

DEDICATORIAS

A Dios:

Por estar a mi lado día a día aun en los momentos más difíciles y darme la fuerza necesaria para siempre superar cada uno de ellos y por permitirme terminar una meta más en mi vida.

A mi abuelita:

A la memoria de mi abuelita Dora Pérez de la Cruz por sus consejos a lo largo de toda mi vida y siempre impulsándome para superarme.

A mi madre:

María Jesús Córdova Pérez por ser una mujer tan valiente y fuerte, siempre dándome sus consejos, su cariño y amor, por sacrificar tantas cosas las cuales fueron fundamentales para hoy poder tener este gran logro en mi vida.

A mi esposa:

Lizbeth Yanelli Leon Denis por ser una mujer tan paciente y cálida, por acompañarme todas las noches de desvelo y darme fuerza con su dulce sonrisa. Gracias por estar ahí siempre cuando te necesité por brindarme todo tu amor y consejos en los momentos difíciles. Te amo, muchas gracias por todo.

A mis amigos:

Luis Enrique, Héctor, Fidelio, Manuel, Santiago, Diego, Tomas, Rubén por todos sus consejos y ayuda que sirvieron tanto a lo largo de este proyecto "siempre seremos la generación 11 a.m".

A mis asesores:

Al Dr. José Gilberto Torres Torres por sus sabios consejos para la culminación de este proyecto, por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo.

A la Dra Claudia Guadalupe Espinoza González por todo el tiempo dedicado, por sus consejos que me ayudaron en mi formación profesional estaré siempre agradecido.

AGRADECIMIENTOS

A la **comisión revisora**

Dra. Hermicenda Pérez Vidal

Dra. Alejandra Espinosa de los Monteros Reyna

Dr. Adrián Cervantes Uribe

Dra. María Antonia Lunagómez Rocha

Dr. Durvel de la Cruz Romero

Por tomarse un espacio y parte de su valioso tiempo en mejorar este trabajo de tesis y compartirme sus conocimientos.

1

A la M.C Anabel González Díaz, técnico encargado del microscopio electrónico de barrido de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División de Ingeniería y Arquitectura por apoyo en el uso y sugerencias para la interpretación de los resultados.

Al Dr. David Salvador García Zaleta, profesor investigador de la universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez encargado del equipo de difracción de rayos X y espectrofotómetro UV por proporcionarnos el espacio y realizar los análisis correspondientes.

Al M.C Adib Abiu Silahua Pavón, profesor de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División Académica de Ciencias Básica por el tiempo dedicado para el uso del Cromatógrafo de líquidos de alta eficacia, por sus sugerencias a lo largo de este trabajo.

A la Dra. Hermicenda Pérez Vidal profesor investigador de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División Académica de Ciencias Básicas por sus sugerencias para la interpretación de los resultados obtenidos.

A la M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos Técnico del laboratorio del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco CICTAT por el apoyo en el uso del equipo de fisisorción de N_2 y además por brindarme su amistad.

ÍNDICE

RESUMEN	i
CRÉDITOS	ii
DEDICATORIAS	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....	1
1.1 La biomasa en México	2
1.2 Biomasa lignocelulósica	3
1.2.1 Lignina	5
1.2.2 Hemicelulosa	9
1.2.3 Celulosa.....	11
1.3 Hidroximetilfurfural a partir de biomasa lignocelulósica.....	13
1.3.1 Catalizadores Homogéneos.....	16
1.3.2 Catalizadores Heterogéneos	16
1.4 Óxidos mixtos usados para la producción de HMF	17
CAPÍTULO II OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	19
OBJETIVO GENERAL.....	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
JUSTIFICACIÓN	21
CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 Preparación de los materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$	23
3.2 Síntesis de los óxidos mixtos por método Sol-Gel a pH 3 y pH 9	23
3.3 Evaluación catalítica del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ en la conversión de D-glucosa a HMF.....	27
3.3.1 Análisis de HMF por Cromatografía de fase líquida de alta resolución (HPLC).....	28
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	29
4.1 Propiedades Texturales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por Fisisorción de N_2	30
4.2 Identificación de fases cristalinas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por DRX.....	35
4.3 Identificación del plasmón metálico del Tungsteno con Uv-Vis DRS.....	39

4.4 Propiedades morfológicas y análisis elemental de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ utilizando SEM-EDS.....	42
4.5 Análisis cuantitativo de los sitios básicos en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por TPD- CO_2	48
4.6 Análisis cuantitativo de los sitios ácidos en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por TPD- NH_3	53
4.7 Evaluación Catalítica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$	58
4.7.1 Estudio del rendimiento de la conversión de D-glucosa a 5-HMF	58
CAPÍTULO V	67
CONCLUSIONES.....	67
ANEXOS	70
A.1 Síntesis del óxido TiO_2	71
A.2 Síntesis del óxido simple Al_2O_3	73
Butóxido de aluminio	73
A.3 Cálculo de Tungsteno	75
A.4 curva de calibración de HMF en THF	76
A.5 cálculo de rendimiento HMF	77
A.6 Técnicas de caracterización.....	78
Fisisorción de N_2	78
Espectrofotometría UV-Vis	78
Difracción de rayos X.....	78
Microscopía electrónica de barrido	78
Desorción a temperatura programada de CO_2 y NH_3	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de biomasa lignocelulósica ^[21]	5
Figura 2. Alcoholes precursores de la lignina.	6
Figura 3. Estructura típica de la lignina.	7
Figura 4. Monosacáridos de la hemicelulosa.	9
Figura 5. Estructura de la celulosa.	11
Figura 6. Enlaces β -1,4 –glicosídico.	12
Figura 7. Conversión de D-glucosa a HMF mediante ácidos Lewis y Brønsted....	14
Figura 8. Productos químicos de alto valor agregado a partir del HMF.....	15
Figura 9. Diagrama de flujo de preparación de óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 -W.	25
Figura 10. Sistema de síntesis para la preparación de los óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 -W por el método Sol-Gel a) goteo de ácido acético o hidróxido de amonio, b) envejecimiento a 70°C por 24 h.	26
Figura 11. Sistema de reacción empleado en la descomposición de D-glucosa para producir 5-HMF.	27
Figura 12. Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2 de los óxidos mixtos a pH 3.30	
Figura 13. Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2 de los óxidos mixtos a pH 9.31	
Figura 14. Distribución de tamaño de poros de los óxidos mixtos a pH 3.	33
Figura 15. Distribución de tamaño de poros de los óxidos mixtos a pH 9.	33
Figura 16. Difractogramas TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), Al_2O_3 - TiO_2 (AlTi) y Al_2O_3 - TiO_2 (AlTi) a 750°C a pH 3.....	36
Figura 17. Difractogramas TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), Al_2O_3 - TiO_2 (AlTi) y Al_2O_3 - TiO_2 (AlTi) a 750°C a pH 9.....	36
Figura 18. Difractogramas Al_2O_3 - TiO_2 -W (AlTiW) a 0, 5, 10, 15 y 20% a pH 3.....	37
Figura 19. Difractogramas Al_2O_3 - TiO_2 -W (AlTiW) a 0, 5, 10, 15 y 20% a pH 9.....	38
Figura 20. Espectros Uv-Vis de los óxidos mixtos a pH 3.....	39
Figura 21. Espectros Uv-Vis de los óxidos mixtos a pH 9.....	40
Figura 22. Imágenes MEB del óxido mixto AlTiW5-B.....	42
Figura 23. Imágenes MEB del óxido mixto AlTiW5-A.....	43
Figura 24. Análisis elemental del óxido mixto AlTiW5-A a 100 μm	44
Figura 25. Análisis elemental del óxido mixto AlTiW5-B a 100 μm	44
Figura 26. Espectrograma del óxido mixto AlTiW10-B.....	46
Figura 27. Espectrograma del óxido mixto AlTiW15-A.....	46
Figura 28. Perfil de TPD de CO_2 de AlTiW5 A y AlTiW20 A.....	49
Figura 29. Distribución de fuerzas de sitios básicos.....	50
Figura 30. Densidad de sitios básicos.	50
Figura 31. Perfil de TPD de CO_2 de AlTiW5 B y AlTiW20 B.....	51
Figura 32. Perfil de TPD de NH_3 de AlTiW5 A y AlTiW20 A.	54
Figura 33. Distribución de fuerza sitios ácidos.	55
Figura 34. Densidad de sitios ácidos.....	55
Figura 35. Perfil de TPD NH_3 de AlTiW5 B y AlTiW20 B.	56

Figura 36. Esquema de reacción de D-glucosa a HMF	58
Figura 37. Rendimiento HMF usando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a pH ácido.	59
Figura 38. Rendimiento de HMF después de 2 horas de reacción usando	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a pH ácido.	60
Figura 39. Conversión de D-glucosa a HMF usando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a pH básico.	61
Figura 40. Hidratación de HMF hacia ácido levulínico.	62
Figura 41. Conversión de D-glucosa a HMF después de 2 horas de reacción	
usando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ preparado a pH básico.	63
Figura 42. Relación Molar NH_3/CO_2 y Rendimiento de HMF.	64
Figura 43. Esquema de reacción en la producción de HMF; relación 2:1	
de sitios ácidos-básicos.	65
Figura 44. Esquema de reacción en la producción de HMF; relación 3:1	
de sitios ácidos-básicos.	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Técnicas usadas para la caracterización de los óxidos mixtos.	24
Tabla 2. Propiedades texturales y área superficial de los óxidos mixtos a pH	
ácido.	32
Tabla 3. Propiedades texturales y área superficial de los óxidos mixtos a pH	
básicos.	32
Tabla 4. Datos del análisis elemental, calculado por MEB-EDS.	45
Tabla 5. Distribución de fuerza y densidad de sitios básicos.	48
Tabla 6. Distribución de fuerza y densidad de sitios ácidos.	53
Tabla 7. Relación molar de sitios ácidos-básicos (NH_3/CO_2) en	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$, preparados en condiciones de pH 3 y 9.	57
Tabla 8. Rendimiento de HMF utilizando óxidos mixtos preparados a pH 3.	59
Tabla 9. Rendimiento de HMF utilizando óxidos mixtos preparados a pH 9.	62

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 La biomasa en México

En las últimas décadas, debido a las reservas finitas y a los problemas de contaminación ambiental de energía de origen fósil, los gobiernos han planteado una "estrategia energética" para su propio desarrollo, estimulando la utilización de energías y recursos renovables para sustituir a los combustibles fósiles y reducir la dependencia de estos últimos ^[1, 2]. Por lo tanto, existe una necesidad inmediata de producir hidrocarburos líquidos renovables y productos químicos valiosos a partir de recursos renovables para sustituir a los combustibles convencionales no renovables ^[3]. En los últimos años la producción de combustibles líquidos a partir de materias primas bio-renovables se ha convertido en un método prometedor para el futuro.

En México el plátano es una de las frutas más consumidas, en el 2016 la SAGARPA informó que se obtuvo un volumen de 2.4 millones de toneladas, de acuerdo con estadísticas preliminares del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), de 2013 a 2016, la producción de plátano en el país creció en 270 mil toneladas, lo que representa un incremento de 12.9 por cientos en cuatro años.

El plátano "Hecho en México", se produce en 16 entidades del país, Campeche, Colima, Chiapas, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Estado de México, Michoacán, Morelos, Nayarit, Oaxaca, Puebla, Quintana Roo, Tabasco, Veracruz y Yucatán. Los cinco principales estados productores son Chiapas, Tabasco, Veracruz, Jalisco y Colima, con una producción estimada en dos millones 45 mil toneladas en 2016, lo que significa el 84.5 por ciento del volumen nacional registrado. En Tabasco se produce aproximadamente 601.7 mil toneladas al año significa el 24% de la producción nacional por lo que genera una gran cantidad de residuos debido a que solo se cosecha el racimo quedando una gran parte de la plantación como desperdicio.

Los residuos de las cosechas de plátano son en mayoría hojas, pseudotallos y restos de fruto. Las hojas y los pseudotallos contienen niveles importantes de biomasa lignocelulósica, mientras que los restos de fruto presentan en su composición gran cantidad de micronutrientes ^[4].

Las hojas y los pseudotallos del plátano son considerados por los productores plataneros como desechos sin algún otro uso y no se ha aprovechado el contenido de material lignocelulósico que puede ser la principal materia prima en la producción de biocombustible.

En la actualidad, para la producción de energía renovable incluye a la biomasa, energía eólica, energía geotérmica, energía solar, oceánica. Entre ellos a biomasa ocupa aproximadamente alrededor del 70% del total de las energías renovables [5]. Los desechos del plátano son un recurso energético ricos en celulosa que se encuentran en una fuente renovable, abundante para la producción de biocombustibles y productos químicos valiosos [6-11]. Existe una lista de 12 productos químicos conocidos como moléculas plataforma o productos químicos de alto valor agregado a partir de la biomasa, entre ellos los ácidos orgánicos como el ácido fumárico, el ácido málico, el ácido aspártico y el ácido glutámico, el etanol, el glicerol, los furanos, el sorbitol, el ácido láctico, el xilitol, el ácido levulínico y el ácido hidroxipropiónico.

1.2 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es el principal componente que se encuentra en las plantas y algas. La producción anual estimada de biomasa lignocelulósica es de aproximadamente 2×10^{11} toneladas métricas [12]. En todo el mundo se ha incrementado progresivamente el interés en la biomasa, esto con el fin de asegurar el suministro de energía, combustibles y productos químicos para el futuro. Debido a la disminución gradual de la abundancia de los combustibles de origen fósil, estos se vuelven cada vez más caros y por lo tanto, menos atractivos como fuente de carbono [13-15]. Además, la combustión de éstos o sus derivados, para la producción de calor y energía eléctrica, se asocia al aumento neto en la concentración de los niveles de gases de efecto invernadero alrededor del mundo [16]. La biomasa lignocelulósica es un recurso energético renovable, abundante y contiene carbono neutral para la producción de biocombustibles y productos químicos valiosos [6-11].

El primer paso en la producción de biocombustibles es obtener una materia prima de biomasa barata y abundante. El costo de la materia prima depende en muchas ocasiones de la región geográfica de donde se obtiene. La materia prima para la producción de biocombustibles y productos químicos valiosos puede elegirse entre los siguientes: materiales de desecho (residuos agrícolas, desechos de madera, desechos urbanos y residuos de cultivos), productos forestales (madera, residuos de la tala de árboles y arbustos), cultivos en base a carbohidratos (cultivos de almidón, maíz, trigo, cebada, caña de azúcar, aceites vegetales) o plantas acuáticas (algas, algas marinas, lirios acuáticos). Sin duda la biomasa es la fuente renovable más prometedora de carbono orgánico disponible en la actualidad, por lo tanto es una alternativa prometedora en la producción de biocombustibles, productos químicos y materiales a base de carbono ^[17].

La biomasa lignocelulosa de origen vegetal está constituida por tejidos, cuyas células presentan una pared celular constituida a su vez, por microfibrillas de celulosa. Éstas forman capas recubiertas de hemicelulosa sobre las que se deposita la lignina como se puede observar en la [Figura 1](#). Generalmente la biomasa lignocelulósica consiste en 40-50% de celulosa, 25-30% hemicelulosa y 15-30% lignina. Dependiendo del tipo de planta, y en las condiciones que se encuentre las porciones relativas de celulosa, hemicelulosa y lignina pueden variar ^[18]. Además, contiene en cantidades pequeñas de otros componentes: proteína (3-10%), lípidos (1.5%), azúcares solubles y minerales (10.5%) que en los análisis químicos se estiman como cenizas ^[19, 20].

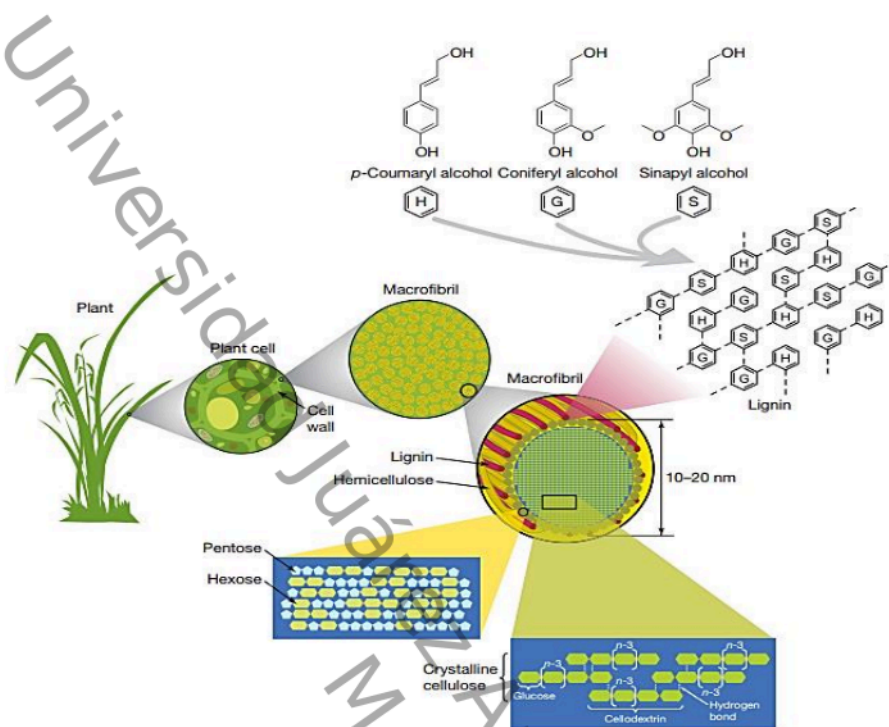


Figura 1. Estructura de biomasa lignocelulósica ^[21].

1.2.1 Lignina

La lignina constituye aproximadamente el 20% de la biomasa terrestre. La fracción de la lignina es un polímero amorfo producto de la unión de varios ácidos y alcoholes como el alcohol coniferílico, sinapílico y cumarílico ^[15, 22] (Figura 2 y Figura 3), los cuales proporcionan a la planta rigidez estructural y un sistema vascular hidrofóbico para el transporte de agua y solutos ^[22, 23]. La lignina forma una pared celular que protege a los polisacáridos de la degradación microbiana, impartiendo resistencia a la descomposición. La capacidad de la lignina para resistir la degradación puede atribuirse a su estructura amorfa distintiva. A diferencia de la celulosa, la lignina no es un polímero lineal de subunidades idénticas y repetitivas; esto es uno de los factores limitantes más importantes en la conversión de biomasa a biocombustibles

[24]. La eliminación de la lignina de la biomasa lignocelulósica es un proceso costoso; por lo tanto, los esfuerzos de investigación están dirigidos al diseño de plantas que depositan menos lignina o producen ligninas que son más susceptibles a la degradación química [25, 26].

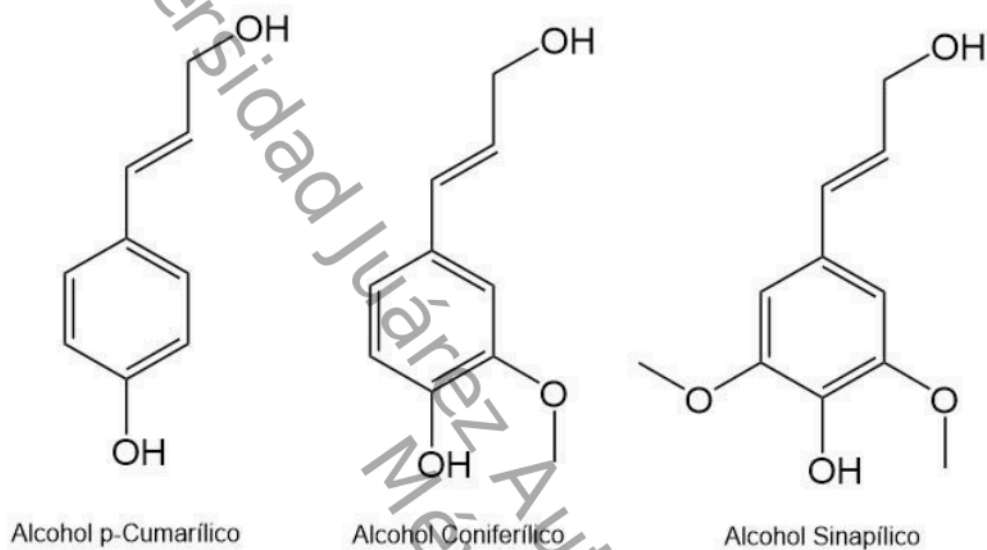


Figura 2. Alcoholes precursores de la lignina.

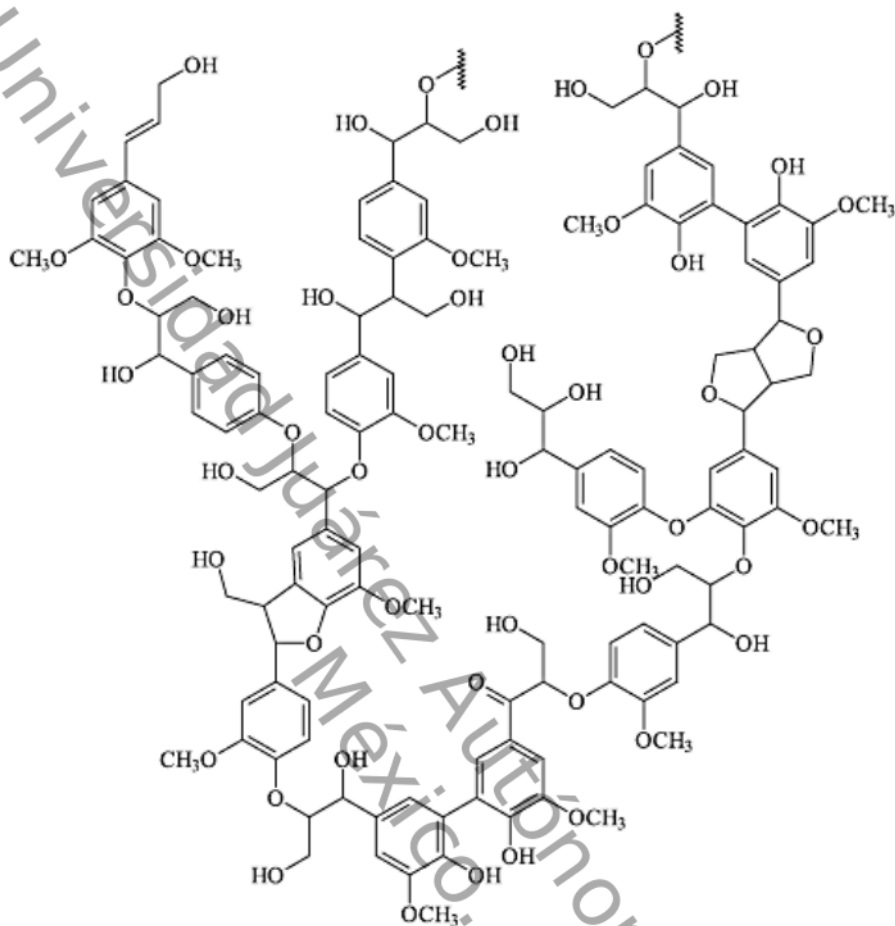


Figura 3. Estructura típica de la lignina.

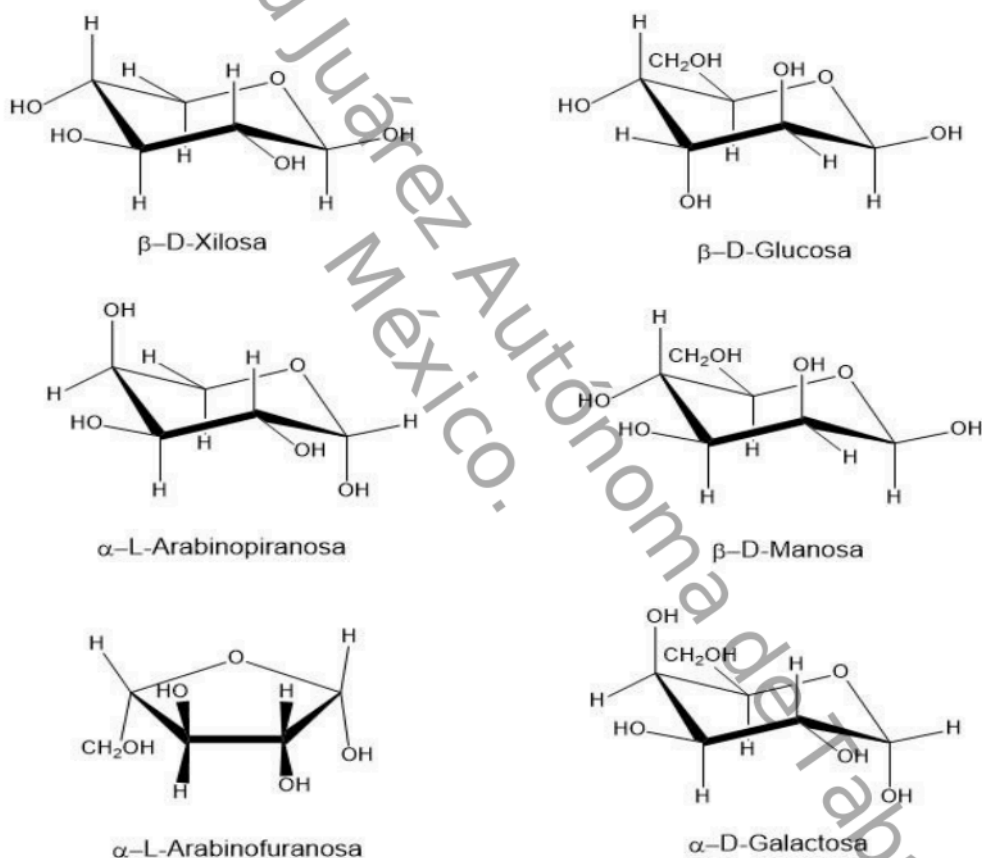
La lignina rodea las fracciones de la hemicelulosa y celulosa; el objetivo del pretratamiento de la biomasa es la depolimerización de la lignina, de esta manera se puede acceder a las porciones de carbohidratos disponible [27]. Si se desea, la lignina puede ser removida de la biomasa para aislar la fracción de carbohidratos a través de la depolimerización/solubilización en soluciones alcalinas, similar al proceso de pulpa de papel como lo realizó Kraft. [22, 27]. Otro método para la obtención de lignina residual; consiste en que es recolectada después del pretratamiento de hidrólisis ácida o enzimática durante la extracción de azúcares

como pentosa y hexosa de la hemicelulosa o celulosa, respectivamente ^[28, 29]. En un estudio realizado por Lercher y colaboradores ^[30] reportaron un método para la depolimerización cuantitativa de la lignina a compuestos monoméricos; ellos utilizan una combinación base: catalizador y ácido bórico como agente de recubrimiento. Más tarde, el mismo grupo también informó el uso de un sistema catalizador bifuncional, compuesto de Pd/C y H_3PO_4 , que podría utilizarse para la hidrogenación de los monómeros de fenoles en un medio acuoso para formar cicloalcanos; un combustible ideal en la industria textil ^[31].

Se han sugerido alternativas que permitan la producción de intermediarios funcionales a partir de lignina para la fabricación de productos químicos valiosos. Por ejemplo, dado que es rico en especies aromáticas oxigenadas, la lignina puede ser utilizada como materia prima en la producción de resinas fenólicas ^[32], varios estudios reportan estrategias de pirólisis para la producción de bio-aceites ^[33] y compuesto aromáticos ^[34, 35] a partir de la lignina.

1.2.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa rodea las fibras de la celulosa, es un vínculo entre la celulosa y la lignina. Se trata de un grupo amorfo que consiste en cadenas de polímeros más cortas y ramificadas de varios azúcares pentosas (C5) y hexosas (C6). Los azúcares C6 consisten principalmente en D-glucosa junto con D-manosa y D-galactosa. Los azúcares C5 incluyen D-xilosa y L-arabinosa siendo la xilosa la que se encuentra en mayor proporción ^[36] (Figura 4).



2
Figura 4. Monosacáridos de la hemicelulosa.

En la madera blanda, la hemicelulosa se compone en gran parte de unidades de manosa, y en la madera dura se compone de unidades de xilosa ^[37]. Generalmente, es preferible eliminar la fracción de hemicelulosa de la biomasa durante el pretratamiento, de modo que los pasos posteriores de hidrólisis para recuperar la glucosa de la celulosa sean más eficaces. Idealmente, el proceso de pretratamiento preserva la xilosa obtenida de la celulosa, y no se utilizan condiciones que favorecen la formación de otros productos por degradación y deshidratación ^[27]. La extracción de hemicelulosa se ha logrado ya sea mediante métodos físicos o mediante la unión de métodos físicos y químicos. En general, los métodos físicos, como la explosión de vapor o el tratamiento con agua caliente, producen xilanos poliméricos que pueden ser posteriormente hidrolizados en condiciones suaves para producir monómeros de xilosa ^[38].

La D-glucosa, la D-galactosa y la D-manosa, azúcares C6 (hexosas), son fácilmente fermentadas a etanol por muchos organismos naturales, pero la xilosa y arabinosa, azúcares C5 (pentosas) son fermentados a etanol por pocas cepas y por lo general se han obtenido rendimientos relativamente bajos ^[27, 36].

Se sabe que la hemicelulosa es hidrolizada por medio ácido acético y otros ácidos liberados durante el pretratamiento de explosión de vapor, ya que el ácido acético se genera a partir de la hidrólisis de los grupos acetilo asociados con la hemicelulosa puede catalizar aún más la hidrólisis y la degradación de glucosa o xilosa ^[27]. El primer paso en la conversión química de la biomasa implica la depolimerización de la hemicelulosa por hidrólisis, catalizada por ácidos correspondientes a los monosacáridos, estos procesos se encuentran ya establecidos y estandarizados ^[39]. En la hidrólisis de la hemicelulosa se produce principalmente xilosa. Por ejemplo, en la depolimerización de la hemicelulosa se produce fácilmente monómeros de xilosa mediante hidrólisis ácida diluida, siendo el H_2SO_4 o $(\text{SO}_4)^{-2}$ utilizados en explosión de vapor ^[31, 40]. Una vez extraídos los monómeros e hidrolizados, son materias primas apropiadas para la producción de etanol mediante la fermentación ^[41, 42] o para la preparación de furfural mediante deshidratación ^[31].

1.2.3 Celulosa

Las plantas producen alrededor de 180 mil millones de toneladas de celulosa, contribuye aproximadamente al 40-50% de la biomasa, es la materia prima natural más abundante con una producción total de 10^{11} - 10^{12} toneladas al año [43-45]. La celulosa constituye del 15-30% de la biomasa seca y hasta 40% de las paredes celulares secundarias, donde se encuentra en forma de microfibras de 3 nm de diámetro. Las microfibras se alinean paralelas entre sí, lo que consiste en regiones cristalinas, dentro de las cuales las moléculas de la celulosa están fuertemente empaquetadas. La celulosa contiene regiones amorfas y solubles, en las cuales las moléculas son menos compactas, pero estas regiones están escalonadas, lo que hace que la estructura global de la celulosa sea fuerte [25].

La celulosa (Figura 5), consiste en un polisacárido lineal con enlaces β -1,4 de D-glucopiranososa [36], que se componen de cadenas lineales de D-glucosa con grados de polimerización alrededor de 9000 y 15000 unidades de monómero de glucopiranososa en la madera y el algodón, respectivamente [46-48]. Las unidades de glucosa se combinan juntas para hacer enlaces β -1,4-glucosídico (Figura 6) para formar un dímero conocido como celobiosa que es una unidad fundamental de la celulosa y puede considerarse como un polímero isotáctico de la celobiosa [49]. En la actualidad la celulosa es un polímero barato, biodegradable y renovable, se compone de cadenas lineales de D-glucosa a diferencia del almidón, la celulosa es un material cristalino con una conformación helicoidal extendida, plana y doble [15].

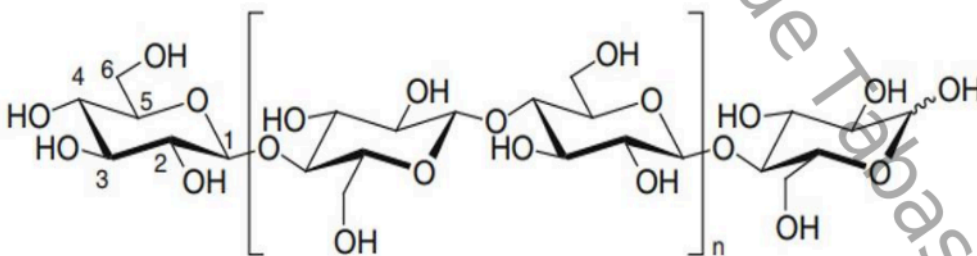


Figura 5. Estructura de la celulosa.

Cuando la molécula de la celulosa está completamente extendida; los enlaces de hidrogeno son los que ayudan a mantener y reforzar la formación plana y lineal de la cadena. Las unidades de β -D-glucosa se combinan junta por en enlaces covalentes entre el grupo OH ecuatorial de C-4 de una unidad de glucosa y el átomo de carbono C-1 de la siguiente unidad de glucosa para formar celulosa [50, 51]. El enlace glucosídico se forma por la reacción del grupo OH hemiacetálico del carbono anomérico de la β -D-glucopiranososa con el grupo OH de otra β -D-glucopiranososa. Por esta razón, las unidades de glucosa en los extremos de la cadena celulósica no son químicamente iguales [49, 52, 53]. La celulosa contiene una gran cantidad de átomos polares de oxígeno e hidrogeno, estos intervienen en la formación de enlaces de hidrogeno intermolecular e intramolecular entre las mismas cadenas de celulosa vecina, lo que proporciona rigidez a las cadenas de celulosa [54, 55]. Ya que tiene todos sus grupos hidroxilo en posiciones ecuatoriales, permite un cierre hermético de las cadenas y un fuerte enlace de hidrógeno [56].

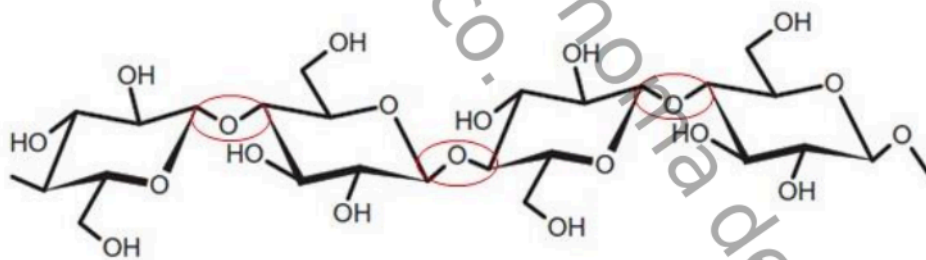


Figura 6. Enlaces β -1,4 –glucosídico.

1.3 Hidroximetilfurfural a partir de biomasa lignocelulósica

Las investigaciones se han centrado en la conversión de biomasa a 5-Hidroximetilfurfural (HMF) [57-60]. Hasta ahora muchos estudios se han centrado en la conversión de la celulosa, hemicelulosa y lignina en moléculas más pequeñas, en general, la celulosa y la hemicelulosa pueden utilizarse para producir bioetanol [61, 62] y la lignina ofrece un amplio espectro de posibilidades de conversión (craqueo, ²pirolisis rápida y gasificación completa) para obtener productos químicos valiosos y combustibles para el transporte. Un paso clave en esta dirección es la transformación de componentes carbohidratos biopolímero, especialmente la celulosa, que constituye un porcentaje importante hasta el 50% de la composición de la biomasa, para obtener productos químicos de alto valor agregado como es el (HMF) y furfural [63-66]. El HMF, desempeña un papel importante, ya que puede obtenerse no sólo a partir de la fructosa, sino también a partir de la glucosa.

Las rutas eficientes para producir HMF a partir de hexosas son importantes para desarrollar métodos para procesar biomasa lignocelulósica, ya que HMF se considera un precursor valioso para la síntesis de biocombustibles y productos químicos de valor agregado como biopolímeros [67]. Se pueden obtener rendimiento relativamente alto de HMF por la isomerización de la glucosa a fructosa, a diferencia de la deshidratación directa de la glucosa que es menos selectiva para producir HMF; la isomerización se forma por la catálisis por ácidos de Brønsted o Lewis. Qian *et al.* [68] demostraron que los ácidos de Brønsted tienen la capacidad de iniciar deshidratación y reacciones de isomerización de glucosa a través de la protonación del carbono 2 (C2-OH) para formar un anillo intermedio común de 5 miembros (Figura 5), lo que implica que la formación de HMF ocurre a través de un mecanismo cíclico directo, en lugar de un mecanismo de cadena abierta que convierte la glucosa en fructosa y luego en HMF (Figura 7).

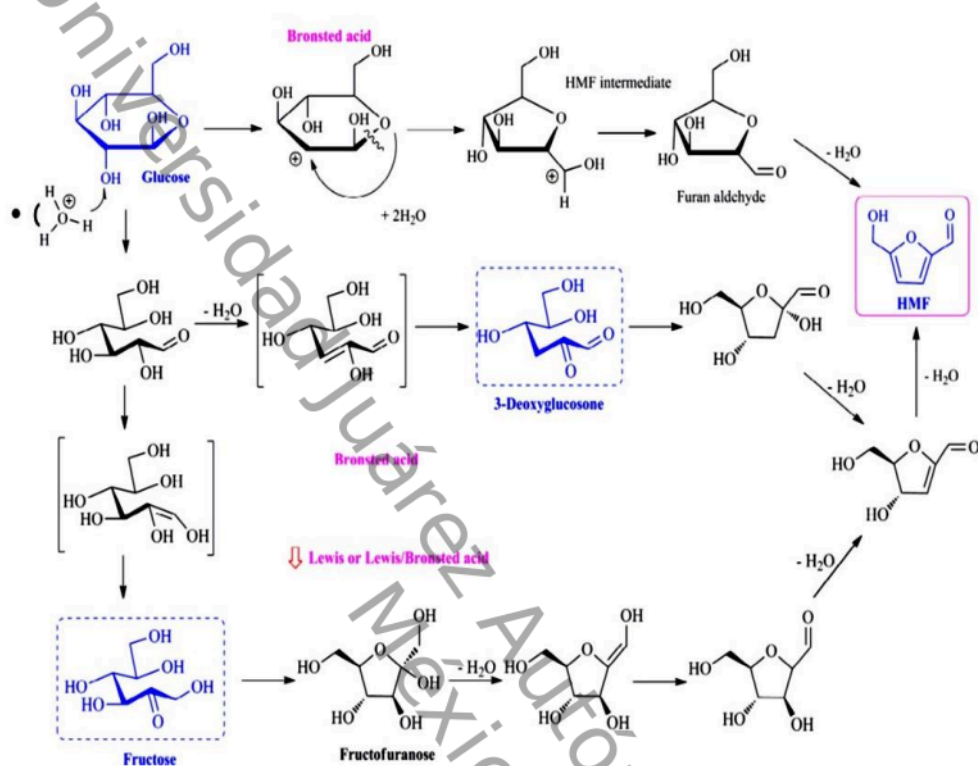


Figura 7. Conversión de D-glucosa a HMF mediante ácidos Lewis y Brønsted ^[69]

La D-glucosa hexosa de 6 carbono tiene un gran potencial para la producción de moléculas versátiles de alto valor agregado y biocombustibles líquidos a través de una serie de reacciones de isomerización/deshidratación, hidrogenación, oxidación y otras. La D-glucosa se convierte primero a plataformas químicas furánicas conocidas como HMF mediante procesos de isomerización y deshidratación. Por ejemplo, por medio de la isomerización de la fructosa, así como directamente deshidratación directa a partir de la glucosa, se pueden derivar (Figura 8) 2,5-dimetilfurano, que se usa comúnmente como combustible de transporte, 2,5-bis(hidroxiometil) furano (BHMF, utilizado en la fabricación de espuma de poliuretano), 2,5 -dimetiltetrahydrofurano (utilizado en la preparación de poliéster) y así

sucesivamente. Además, HMF actúa como un precursor oxidativo para preparar FDCA (ácido 2,5-furandicarboxílico), una alternativa al ácido tereftálico en la fabricación de PET, y ácido adípico, que se usa ampliamente en preparaciones de nylon y el ácido levulínico [70], este considerado como una de las 12 principales fuentes de alimentación derivada de la biomasa por el departamento de energía de los estados unidos (DOE) para aplicaciones como aditivos de combustible [71].

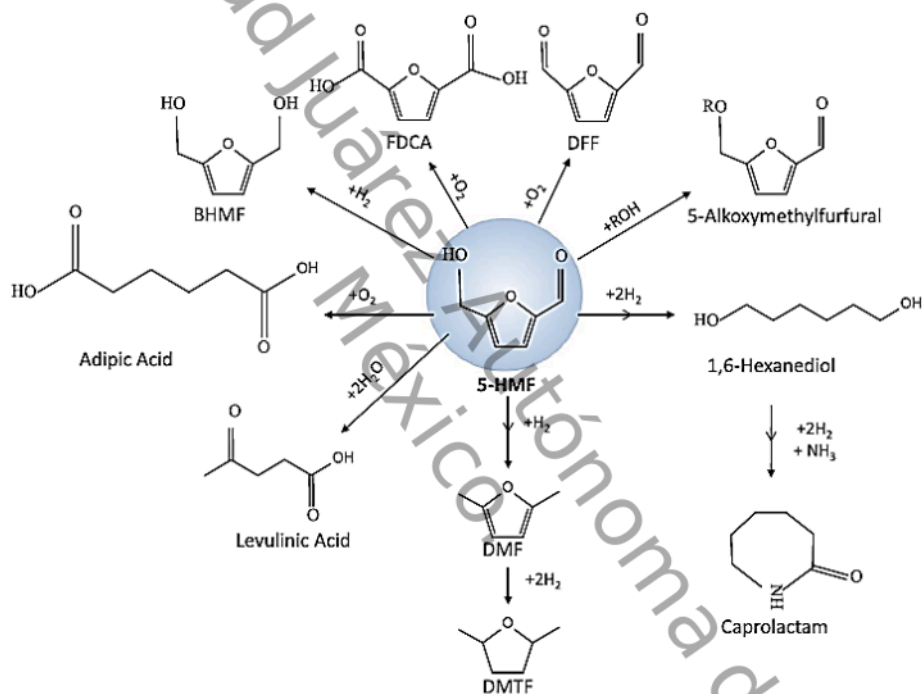


Figura 8. Productos químicos de alto valor agregado a partir del HMF [72].

1.3.1 Catalizadores Homogéneos

Hoy en día los estudios se han centrado en el desarrollo de catalizadores que promuevan la conversión selectiva de la biomasa lignocelulosa a productos químicos de valor agregado [63-66, 73-76]. Una variedad de catalizadores homogéneos, como por ejemplo H_2SO_4 y HCl , y diferentes tipos de disolventes iónicos, se han utilizado para la deshidratación de D-glucosa y D-fructosa [77-80]. Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos incluyen principalmente ácidos inorgánicos y sales metálicas como ZnCl_2 , AlCl_3 , CrCl_2 y $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [81], sin embargo estos catalizadores homogéneos se vuelve poco práctico a gran escala en vista de la corrosión del reactor, los procesos de separación del catalizadores homogéneos son más costosos lo que representa un gran obstáculo para su uso comercial, por lo que una mejor opción es los catalizadores heterogéneos que los catalizadores homogéneos, disolventes iónicos, enzimas, agua caliente comprimida y ácidos minerales [82].

1.3.2 Catalizadores Heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos pueden ser útiles para la conversión de biomasa, permitiendo altas tasas de reacción, alta selectividad de los productos que se tiene como objetivo [64] y ventajas durante la separación del producto y la recuperación del catalizador [82, 83]. Dhepeand Fukuoka [82] también enfatizó las ventajas del uso de catalizadores heterogéneos para la conversión de celulosa en condiciones relativamente secas, lo que conduce a procesos menos intensivos en energía.

El óxido de estaño es un material respetuoso con el medio ambiente comúnmente utilizado como soporte [84]. Tiene la ventaja de presentar una mayor actividad catalítica en las reacciones catalizadas por sitios ácido, en comparación con otros óxidos. Recientemente, los investigadores han demostrado que una combinación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted en catalizadores sólidos conduce a la deshidratación selectiva, al promover simultáneamente rutas de reacción que implican la isomerización de la glucosa y la deshidratación directa [85]. Los isómeros

de glucosa, como la fructosa, se convierten a HMF a un ritmo más rápido y con selectividades más altas ^[86]. Los sitios de ácido de Lewis promueven la interconversión de aldosa a cetosa, formando fructosa como intermediación; simultáneamente, los sitios ácidos de Brønsted tienen un papel vital en promover la deshidratación de glucosa y fructosa a HMF ^[87].

1.4 Óxidos mixtos usados para la producción de HMF

Los óxidos y óxidos mixtos han sido reportados por poseer propiedades redox y acidas excepcionales, adicionalmente a esto la combinación de óxidos mixtos puede dar lugar a un material con alta área superficial específica y porosidad, así como alta termoestabilidad. Se ha utilizado con Al_2O_3 y TiO_2 como agente dopante para la síntesis del óxido de estaño aumentando la acidez y mejorando las propiedades físicas del sólido ^[84], se utilizó en la conversión selectiva de D-glucosa a HMF en fase acuosa a temperaturas bajas. M. Lopes *et al.* ^[88] usaron SnO_2 modificado con Al_2O_3 usando un tratamiento de H_2SO_4 , el uso del Al_2O_3 aumento el área superficial y los sitios ácidos disponible en la superficie, el aumento de carga de catalizador no mejoró la formación de HMF, pero favoreció la degradación de HMF para forma ácido levulínico sin embargo fue más selectivo en la formación de HMF que el uso de la bohemita obteniendo de manera simultánea HMF y ácido láctico ^[89].

Estudios realizados para producción de HMF a temperaturas altas utilizando TiO_2 en fase anatasa y P/TiO_2 revelaron que la formación de HMF no incluye isomerización de la glucosa en fructosa, lo que sugiere la deshidratación gradual de la glucosa a HMF ^[59]. Catalizadores $\text{WO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ a diferente pH fueron sintetizados evaluando la conversión de monosacáridos a HMF y LA en un sistema bifásico. Aparentemente hay pocos sitios ácidos tipo Brønsted que aporta el óxido de tungsteno incorporado al óxido de tántalo a su vez disminuye los sitios Lewis con el aumento de WO_3 ^[90]. Luqman Atanda *et al.* ^[12] utilizaron catalizadores W-TiO_2 , V-TiO_2 , P-TiO_2 y Mo-TiO_2 para la conversión de Glucosa a HMF, los resultados

mostrando que el Mo-TiO_2 se caracterizó por presentar acidez tipo Brønsted. Por otro lado, W-TiO_2 , V-TiO_2 y P-TiO_2 presenta acidez tipo Lewis y Brønsted, la conversión de glucosa a HMF se vio favorecida utilizando V-TiO_2 sobre W-TiO_2 , los sitios Brønsted y pocos sitios Lewis del V-TiO_2 a diferencia del W-TiO_2 que tiene una mayor concentración de sitios ácidos Brønsted lo que puede llevar fácilmente a la degradación del HMF. La síntesis de ZrO_2 depositado sobre SBA-15 e impregnada por vía húmeda con H_2SO_4 promueve la isomerización de la glucosa a fructosa, mientras los sitios ácidos de Brønsted promueven la deshidratación directa de la fructosa a HMF utilizando una temperatura bajas comparado cuando se utiliza óxido mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [57, 61] utilizando temperaturas por arriba de 140°C pero obteniendo buen rendimiento de HMF directamente de glucosa, utilizando solventes orgánicos en un sistema bifásico.

Este trabajo se ha centrado en el desarrollo de óxidos mixtos para promover la conversión selectiva de la biomasa lignocelulósica en productos químicos de alto valor agregado como es el HMF que se puede obtener a partir hexosas o pentosas. Hasta ahora, muchos estudios se han centrado en la conversión de la celulosa, hemicelulosa y lignina a moléculas más pequeñas, por otro lado, la celulosa, el componente predominante de la biomasa lignocelulósica, consiste en moléculas de D-glucosa, que en presencia de diversos catalizadores homogéneos, líquidos iónicos, ácidos minerales y disolventes se puede obtener productos químicos de alto valor agregado. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos pueden ofrecer no sólo una conversión selectiva de D-glucosa, sino también ofrecen la gran ventaja de la separación del producto y la recuperación del catalizador.

En esta investigación se presentan los resultados surgidos de una metodología simple, rápida y en un solo paso de síntesis en la que se utilizó el método sol-gel para la producción de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ y los estudios sus propiedades ácido-base haciendo variar la composición de Tungsteno en reacciones de la descomposición de biomasa.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

HIPÓTESIS

Óxidos metálicos puros, con características ácidas y básicas como Al_2O_3 y TiO_2 , han mostrado ser adecuados principalmente por su acidez y basicidad para la producción de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de hexosas. Por lo tanto, se espera obtener óxidos mixtos con mejores propiedades ácidos-básicas mediante la incorporación del Tungsteno (W) en el sistema del óxido mixto. Se espera que materiales de tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ sean altamente activos y selectivos en la producción de HMF.

Con base a éstas consideraciones mencionadas se proponen los siguientes objetivos.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un óxido mixto a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ para estudiar sus propiedades ácido-base variando la composición de W.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar el material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ con 5 %, 10, 15 y 20 % en peso de W y relación $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 1/1, por el método sol-gel a pH básico.
2. Preparar el material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ con 5 %, 10, 15 y 20 % en peso de W y relación $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 1/1, por el método sol-gel a pH ácido.
3. Caracterizar los materiales por difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), UV-Vis (DRS), Fisisorción de Nitrógeno, Desorción a Temperatura Programada de CO_2 y NH_3 .
4. Estudiar los efectos de la acidez y basicidad en reacciones de descomposición de la biomasa para obtener biocombustibles.

JUSTIFICACIÓN

Las actividades humanas principalmente aquellas que dependen del uso de combustible fósiles, han ocasionado daños de gran impacto negativo al ambiente por su uso excesivo, emitiendo toneladas de gases a la atmosfera como el CO_2 , uno de los principales gases de efecto invernadero. Estudios recientes muestran que la solución a estos efectos que ocasionan los combustibles fósiles, tales como el calentamiento global, lluvias ácidas, deterioro de la capa de ozono y el deterioro ambiental; están basados en la sustitución de nuevos combustibles que no dañen al medio ambiente o de un menor impacto del daño ambiental y sean de menor costo ^[91].

A esta problemática, los biocombustibles se han convertido con el paso de los años en una opción ideal para la disminución de los gases efecto invernadero causados por los combustibles fósiles ^[92], estos se pueden obtener aprovechando la biomasa local de Tabasco ya que la cosecha de plátano genera desechos que pueden ser aprovechados como fuente de energía y ofrecen un amplio rango de beneficios ambientales ^[93]. Para la obtención de biocombustibles, es necesario el uso de catalizadores adecuados para que se desarrolle la reacción; los óxidos simples o mixtos han mostrado propiedades fisicoquímicas adecuadas principalmente acidez para ser usado como catalizadores en reacciones de deshidratación e isomerización de monosacáridos como la glucosa y para obtener productos de alto valor agregado que pueden servir como sustituto de productos que son de origen fósil.

Con base en lo propuesto anteriormente se considera el estudio un óxido mixto a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ para estudiar sus propiedades ácido-básicas variando la composición de W en 5, 10, 15 y 20% en peso, a pH 3 y pH 9 utilizando ácido acético e hidróxido de amonio respectivamente en la síntesis.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología diseñada para el desarrollo del trabajo de tesis; se describe a detalle la síntesis de los óxidos mixtos estudiados en este proyecto de investigación; también, la evaluación catalítica de los óxidos mixtos es descrita para producción de HMF a partir de D-glucosa y la cuantificación de reacción. En el anexo A.4 se presentan una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas.

3.1 Preparación de los materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$

Se realizó la síntesis de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a diferentes relaciones en peso de W, llevada a cabo por el método de sol-gel. Fueron utilizados como precursores butóxido de Titanio y Tri-sec-butóxido de aluminio y Metatungstanato de Amonio hidratado.

3.2 Síntesis de los óxidos mixtos por método Sol-Gel a pH 3 y pH 9

La síntesis se realizó en medio acuoso con lo cual se produjo una hidrólisis entre el butóxido de titanio, tri-sec-butóxido de aluminio y una solución de ácido acético a un pH 3, se utilizó como solvente 1-butanol y 2-butanol, utilizando las relaciones molares entre los reactivos:

$$\frac{\text{Alcoxido}}{\text{Agua}} = \frac{1}{16} \quad \frac{\text{Agua}}{\text{Alcohol}} = \frac{1}{8}$$

Para la obtención se introdujo en un matraz de bola de tres bocas, butóxido de titanio, 1-butanol, tri-sec-butóxido de aluminio y 2-butanol con agitación constante hasta alcanzar una mezcla homogénea. Una vez lograda la mezcla, se adicionó metatungstanato de amonio en la solución de ácido acético o hidróxido de amonio hasta que se disolvió completamente y posteriormente se comenzó con la adición de la solución de ácido acético o hidróxido de amonio y metatungstanato de Amonio por medio de un embudo de separación mediante un goteo lento, durante aproximadamente 3 h como se muestran en la figura 8a. Terminada la adición, enseguida se dejó en recirculación con una agitación constante hasta alcanzar una

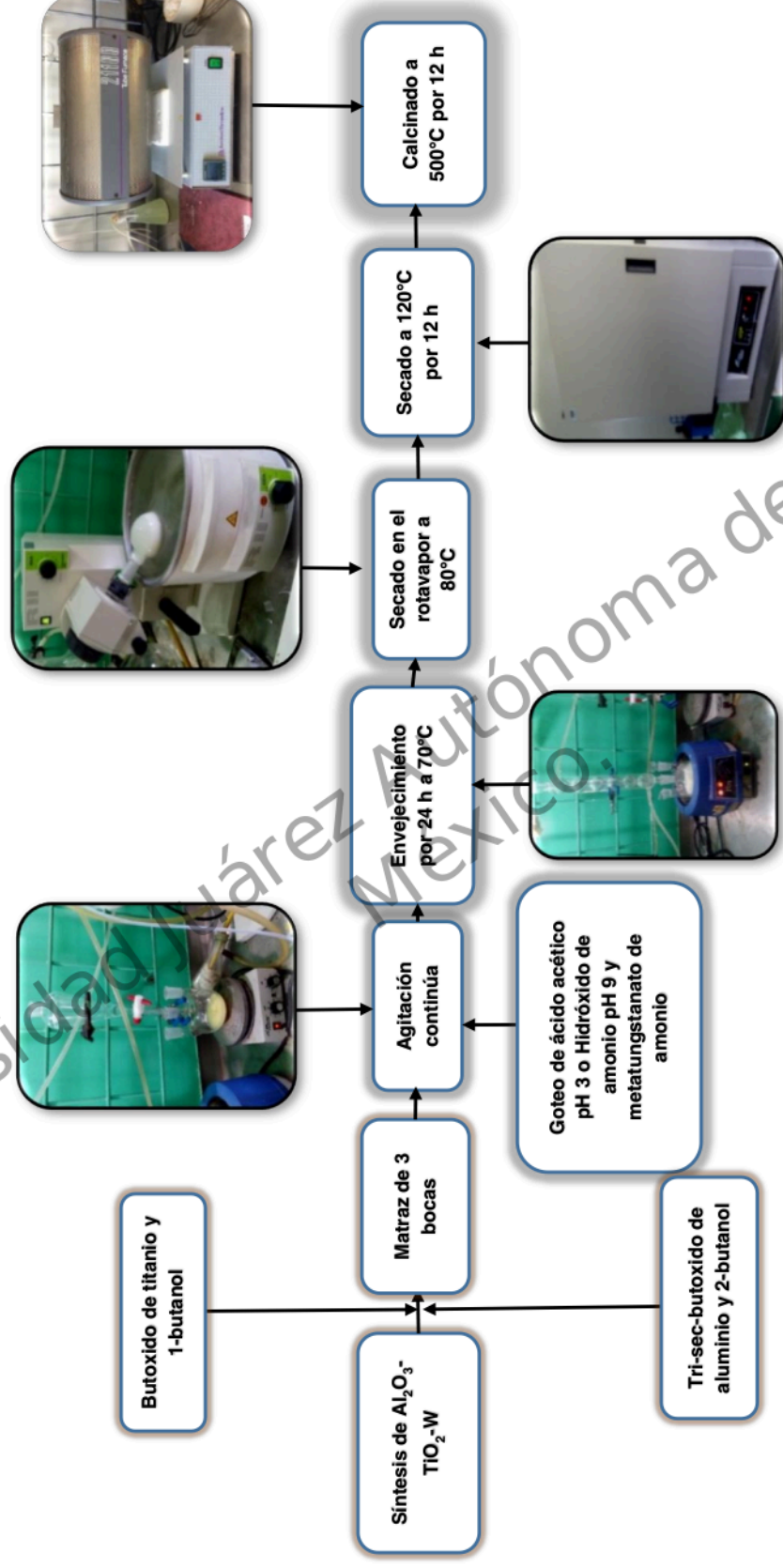
temperatura 70°C , dejando durante 24 h para obtener el gel (figura 8b). Una vez conseguido el gel se sometió a un proceso de secado de los líquidos, utilizando un rotavapor una temperatura de 80°C hasta secar completamente.

Para eliminar las pequeñas trazas de agua y butanol después del primer secado, el material se secó en una estufa a 120°C durante 12 h. Y por último los materiales se calcinaron a 500°C durante 12 h y una rampa de calentamiento de 2°C por minuto, con la finalidad de eliminar las impurezas del material, tanto orgánicas como inorgánicas. Los cálculos que se realizaron se encuentran en los anexos A1 y A2.

La caracterización es una parte muy importante para conocer la naturaleza de los materiales, por lo que las técnicas que se utilizaron para lograr los objetivos planteados son las siguientes:

Tabla 1. Técnicas usadas para la caracterización de los óxidos mixtos.

Técnica de Caracterización	Información de Estudio
Fisorción de Nitrógeno	Propiedades texturales del material como el área específica.
Difracción de Rayos X (DRX)	Identificar fases cristalinas presente.
Espectrofotometría Uv-Vis	Identificación del plasmón.
Microscopia electrónica de barrido (MEB)	Propiedades morfológicas y análisis elemental.
Desorción a Temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2)	Análisis cuantitativo de los sitios básicos.
Desorción a Temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3)	Análisis cuantitativo de los sitios ácidos.

Figura 9. Diagrama de flujo de preparación de óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 -W.

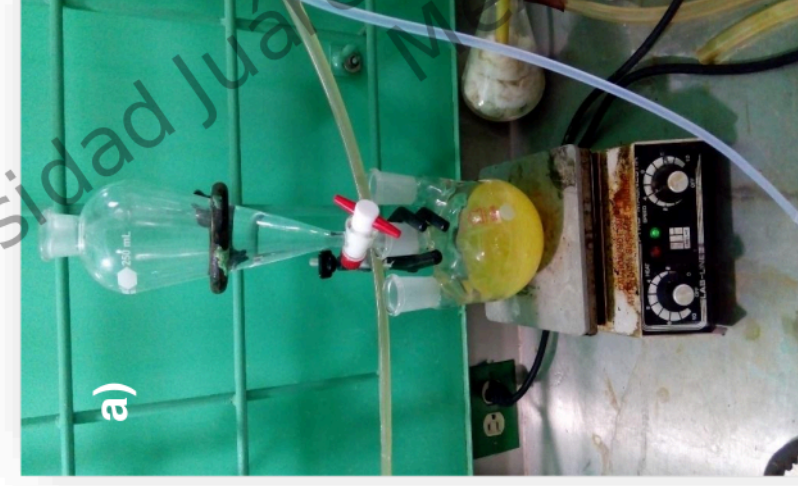


Figura 10. Sistema de síntesis para la preparación de los óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 -W por el método Sol-Gel a) goteo de ácido acético o hidróxido de amonio, b) envejecimiento a 70°C por 24 h.

3.3 Evaluación catalítica del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ en la conversión de D-glucosa a 5-HMF

La reacción para la producción de 5-HMF a partir de la glucosa, se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable con teflón de 50 ml equipada con sistema de agitación magnética (Figura 11). Se realizó la reacción con 0.6 g de D-glucosa [Sigma-Aldrich 99.5% de pureza] en una solución bifásica de 30 ml (75/25 THF/ H_2O), con una relación másica glucosa/catalizador de 2.5. Se añadió por último una cantidad de 1.2 g de NaCl [Sigma-Aldrich 99.5% de pureza]. Se utilizó NaCl para separar el solvente de las dos fases: la fase acuosa reactiva y la fase orgánica extractiva. La reacción se efectuó en condiciones inertes con 30 bar de Ar y una temperatura de 175°C con una agitación constante de 1000 rpm. Las muestras de reacción se tomaron a diferentes tiempos, provenientes de la solución orgánica de la reacción. El rendimiento del 5-HMF se calculó mediante la ecuación 1 del Anexo A.5.

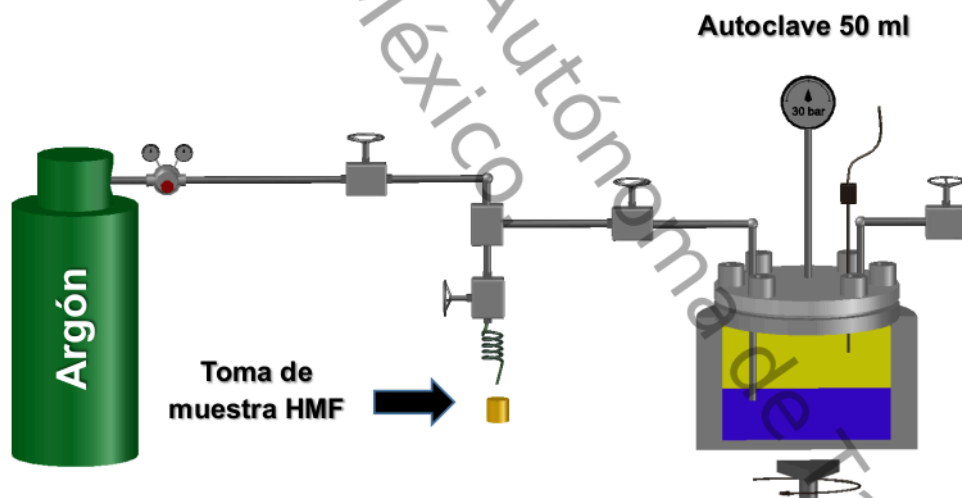


Figura 11. Sistema de reacción empleado en la descomposición de D-glucosa para producir 5-HMF.

3.3.1 Análisis de HMF por Cromatografía de fase líquida de alta resolución (HPLC)

Para la conversión de D-glucosa a HMF se analizó por cromatografía en fase líquida de alta resolución. Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu Prominence HPLC con una columna Restek modelo FORCE C18 fabricada en acero inoxidable con unas medidas de 250 mm de largo, 4.6 mm de diámetro interno y 5 mm tamaño de partícula. Con un detector con arreglo de diodos (PDA) a una longitud de onda de 284 nm, se utilizó como disolvente metanol a una relación de Metanol/Agua (80/20). Las condiciones de operación del HPLC fueron: temperatura del horno de 30°C. La velocidad de flujo de $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y un volumen de inyección de $5\ \mu\text{l}$. Se realizaron curvas de calibración de HMF ([Anexo A.4](#)).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la técnica fisisorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría Uv-Vis, microscopia electrónica de barrido (MEB), desorción a temperatura programada de CO_2 y NH_3 de los materiales utilizados para producción de HMF.

4.1 Propiedades Texturales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por Fisisorción de N_2

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos puros $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ (AlTiW), sintetizados por el método Sol-Gel a pH 3 y pH 9, tratados térmicamente a 500°C se analizaron con la técnica de fisisorción de Nitrógeno, con la cual se calculó el área superficie, tamaño y volumen de poro, que nos permitió conocer de mejor manera la naturaleza de los poros que presentan.

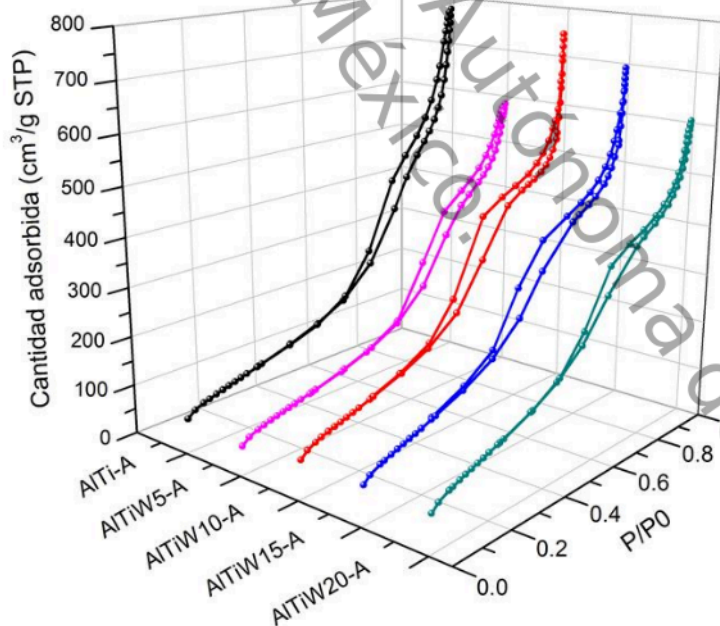


Figura 12. Isothermas de Adsorción-Desorción de N_2 de los óxidos mixtos a pH 3.

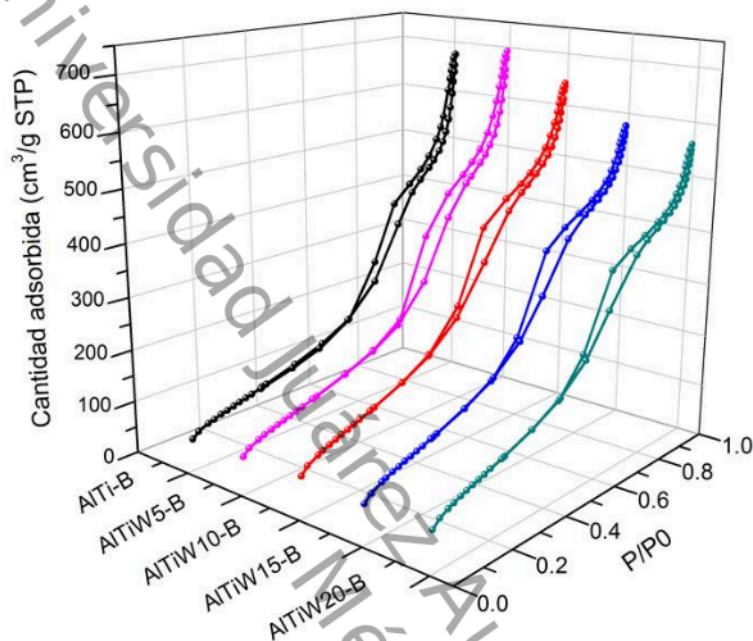


Figura 13. Isothermas de Adsorción-Desorción de N_2 de los óxidos mixtos a pH 9.

Las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno se muestran en la Figura 12 y Figura 13, en ellas podemos ver que todas las muestras realizadas por el método Sol-Gel a pH 3 como a pH 9, presentan la misma isoterma tipo IV típicas de materiales mesoporosos y un lazo de histéresis según la IUPAC es del tipo H2, representativo de solidos con poros cilíndricos y conglomerados de partículas esféricas, con formas y tamaños no uniformes [62].

En la Tabla 2 y Tabla 3 se observan los resultados obtenidos de la medición de área superficial por el método BET, así como el tamaño y volumen de poro que se obtuvo de la información de las isothermas que presentó el material.

Tabla 2. Propiedades texturales y área superficial de los óxidos mixtos a pH ácido.

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{BJH} (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro promedio (nm)
AlTi-A	412.39	1.09	7.66
AlTiW5-A	415.13	0.86	6.42
AlTiW10-A	453.61	0.88	5.18
AlTiW15-A	467.83	0.89	4.99
AlTiW20-A	465.59	0.83	5.20

Tabla 3. Propiedades texturales y área superficial de los óxidos mixtos a pH básicos.

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{BJH} (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro promedio (nm)
AlTi-B	389.61	0.93	7.13
AlTiW5-B	425.40	0.97	6.45
AlTiW10-B	481.88	0.92	5.47
AlTiW15-B	449.85	0.86	5.39
AlTiW20-B	451.48	0.82	5.33

En la [Tabla 2](#) podemos observar un valor máximo en el área superficial de $467.83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ del AlTiW15 A con 15% de Tungsteno (W) y en la [Tabla 3](#) un valor máximo de $481.88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el AlTiW10 B a 10% de W. Podemos notar que el óxido mixto presenta mayor área superficial cuando en su síntesis se encuentra presente un aditivo de condensación como NH_4OH , que en presencia de un aditivo complejante como lo es CH_3COOH , sin embargo trabajos anteriores ^[94] encontraron que las propiedades texturales del Al_2O_3 sol-gel no experimentan variaciones importantes al utilizarse aditivos ácidos (CH_3COOH) o básicos (NH_4OH) por lo que en nuestra síntesis la temperatura de envejecimiento pudo haber jugado un papel muy importante.

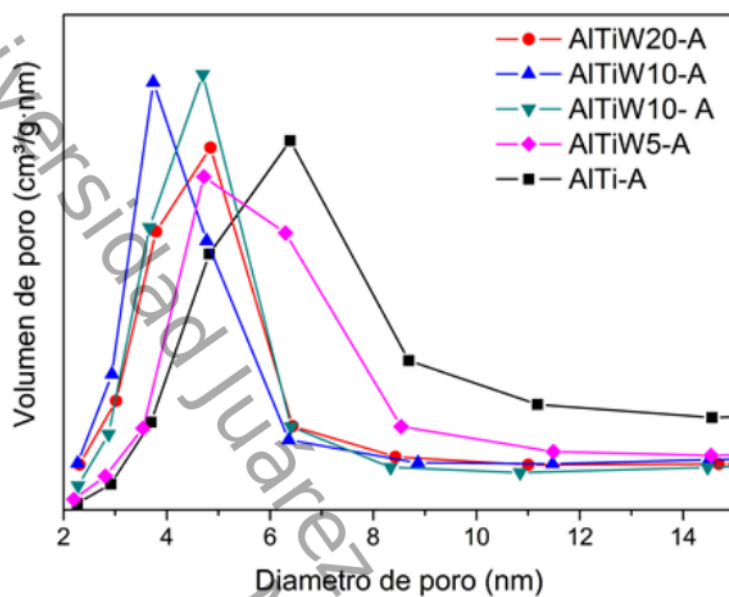


Figura 14. Distribución de tamaño de poros de los óxidos mixtos a pH 3.

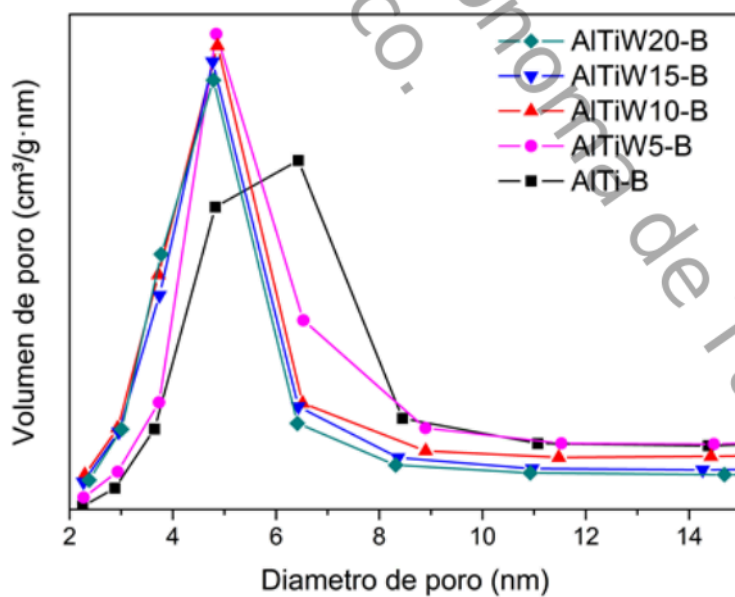


Figura 15. Distribución de tamaño de poros de los óxidos mixtos a pH 9.

Como se puede observar en la Figura 14 y Figura 15, hay una disminución en el diámetro de poro promedio para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con respecto a los demás óxidos mixtos que contienen W, esto podría deberse a que W se encuentra dentro de la red, ya que a medida que aumenta el contenido de W en el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, va disminuyendo el diámetro promedio de poro. A su vez, aumenta el área superficial BET, lo que corrobora el hecho que no se encontró alguna señal de W en difracción de rayos X.

Estudios realizados usando W en TiO_2 muestran como aumenta el área superficial y disminuye el tamaño de poro en comparación a los resultados del óxido de Titanio puro TiO_2 [12], esto comprueba el efecto que tiene el Tungsteno dentro de la red del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, este efecto se debe a que se encuentra interactuando fuertemente con el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como mencionan trabajos previos [12, 95], formando enlaces Ti-W, Al-W o Al-Ti-W lo que provoca un aumento en el área superficial.

Otros estudios muestran que utilizando otros métodos de síntesis disminuye el área superficial [96-98] por lo que el método Sol-Gel nos permite una mayor área superficial sobre nuestro material.

4.2 Identificación de fases cristalinas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por DRX

Se analizó la estructura cristalina de TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ (AlTiW). Las muestras Al-A en [Figura 16](#) y Al-B en la [Figura 17](#) corresponden a óxido de aluminio preparados a pH 3 y pH 9 respectivamente por el método Sol-Gel y calcinadas a 500°C. El patrón de difracción de rayos X de las muestras de referencia se presenta también en la [Figura 16](#) y [Figura 17](#). Se identificó la fase cristalina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con picos correspondiente en 37.6°, 45.9°, 67° de 2θ [99, 100]. La estructura cristalina que presentó es de tipo espinela, sin embargo, también se ha considerado como una estructura tetragonal distorsionada [99]. Mientras que para las muestras Ti-A y Ti-B se pudo observar un patrón característico de la fase cristalina anatasa, mostrando señales en 25.2°, 36.9°, 37.8°, 38.5°, 48°, 53.8° de 2θ [101, 102]. Las señales fueron confirmadas con ayuda del software Jade 6.5 y usando la ficha técnica JCPDS 10-0425 [103, 104] y JCPDS 21-1272 [101].

Para los óxidos mixtos AlTi-A y AlTi-B no se identificó ningún patrón de difracción característico, en todo caso se observaron señales de materiales amorfos o con muy baja cristalinidad, es decir no existe una estructura cristalina definida, esto concuerda con trabajos previos realizados [105]. Por lo tanto, para los óxidos mixtos calcinados a 750°C, (AlTi-750A y AlTi-750B) se observó claramente la presencia de la fase anatasa y rutilo [102]. Esto significa que aparentemente la temperatura de calcinación juega un papel muy importante a diferencia que el catalizador de condensación (NH_4OH) o aditivo acomplejante (CH_3COOH) en el ordenamiento cristalino. Trabajos previos reportan que al no mostrarse algún patrón característico de TiO_2 o Al_2O_3 en los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, se debe a que poseen una alta dispersión superficial el óxido de aluminio sobre el óxido de titanio, la ausencia de alguna fase cristalina se atribuye a interacciones fuertes entre los óxidos [95].

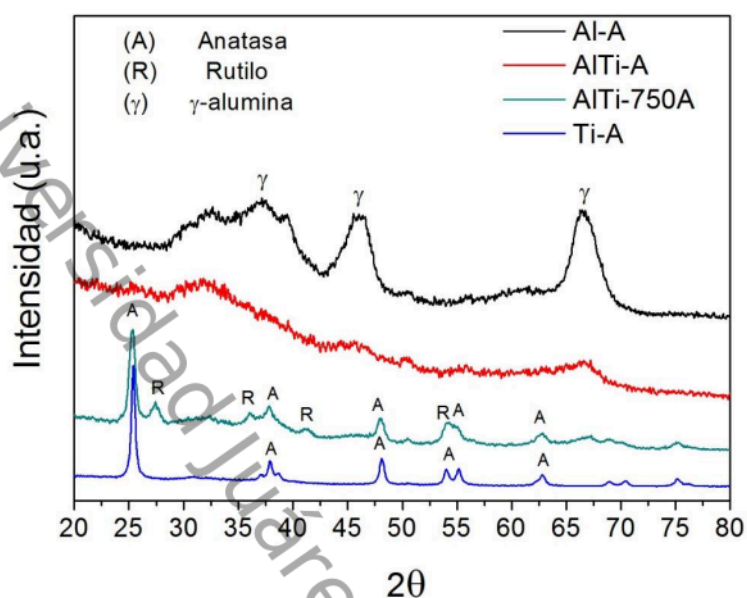


Figura 16. Difractogramas TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) a 750°C a pH 3.

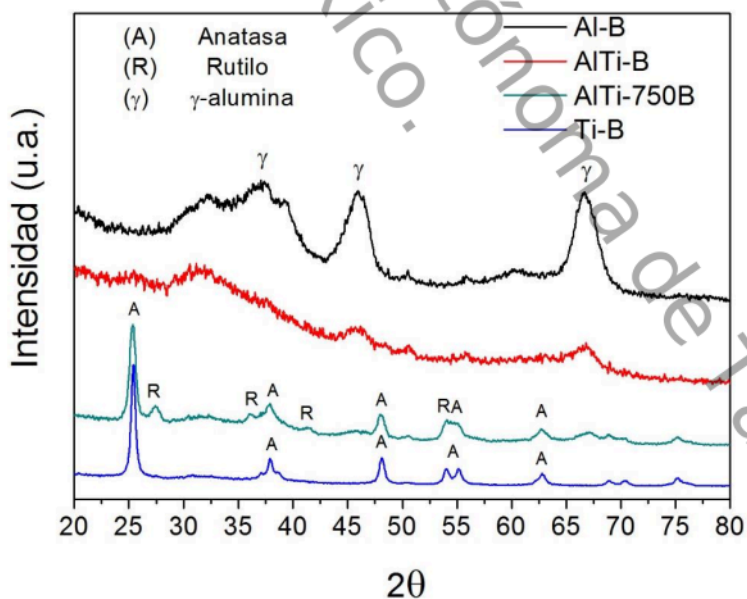


Figura 17. Difractogramas TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AlTi) a 750°C a pH 9.

En la Figura 18 y Figura 19 se pueden observar las muestras con 5, 10, 15, 20% peso de W con respecto al óxido mixto. No se distinguieron señales características de WO_2 en 35.5° y 36.1° de 2θ [106], WO_3 en 23.16° , 23.64° , y 24.38° de 2θ [107] anatasa [101, 102] ni para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [99, 100]. Aparentemente la adición de W en el óxido mixto a pH 3 o pH 9 no mostró ningún cambio significativo en los patrones de difracción con respecto a los óxidos mixtos sin W, ya que ambos se encuentran en fase amorfa sin mostrar un patrón característico, por lo que podemos deducir que el W en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ posee una alta dispersión en la superficie y/o interactúa fuertemente dentro de la matriz del óxido mixto. Estudios previos muestran el mismo comportamiento usando otros métodos de síntesis [97, 98, 105, 106].

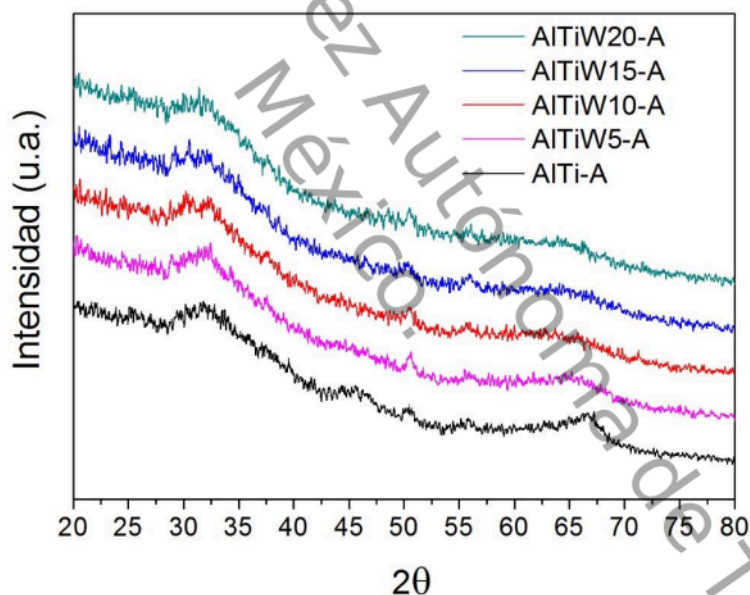


Figura 18. Difractogramas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ (AITiW) a 0, 5, 10, 15 y 20% a pH 3.

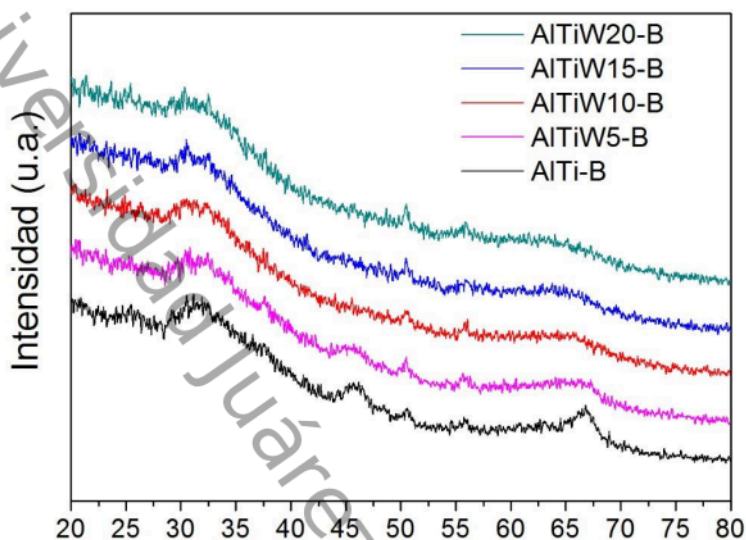


Figura 19. Difractogramas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ (AlTiW) a 0, 5, 10, 15 y 20% a pH 9.

4.3 Identificación del plasmón metálico del Tungsteno con Uv-Vis DRS.

Se llevó a cabo en un espectrómetro UV-Vis marca Varían modelo Cary III el cual tiene un rango de detección entre 900 a 190 nm. En la [Figura 20](#) y [Figura 21](#) se muestran los espectros de los óxidos TiO_2 , Al_2O_3 y de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a pH básico y ácido, en los cuales se puede ver claramente las bandas de absorción características del TiO_2 , Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$. El óxido de Titanio es un semiconductor que presenta una banda de absorción a 370 nm típico de la anatasa [96, 108], esta banda se asocia a la transferencia de electrones de la banda de valencia $\text{O } 2p$ hacia la banda de conducción $\text{Ti } 3d$, por lo que corresponde una transición de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ que corresponden a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción de acuerdo a estudios previos [108]. El óxido de aluminio Al_2O_3 no presenta una banda de absorción característica entre 150 nm y 200 nm por lo que no se aprecia dentro del rango de 200 nm a 600 nm; sin embargo presentó un pico débil en el cerca de 265 nm estudios previos asocian a esta señal con impurezas [97] este comportamiento se debe al carácter aislante del óxido de aluminio.

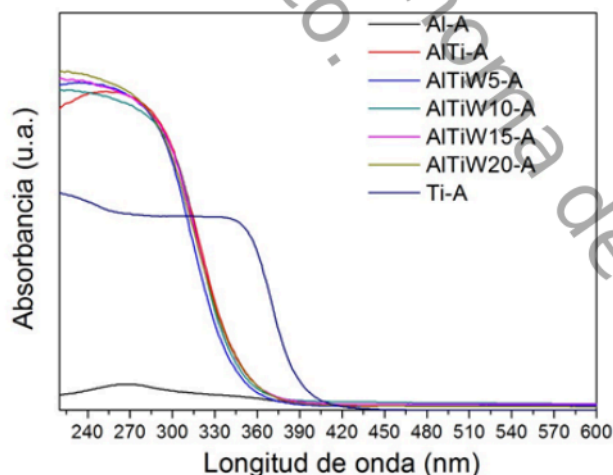


Figura 20. Espectros Uv-Vis de los óxidos mixtos a pH 3.

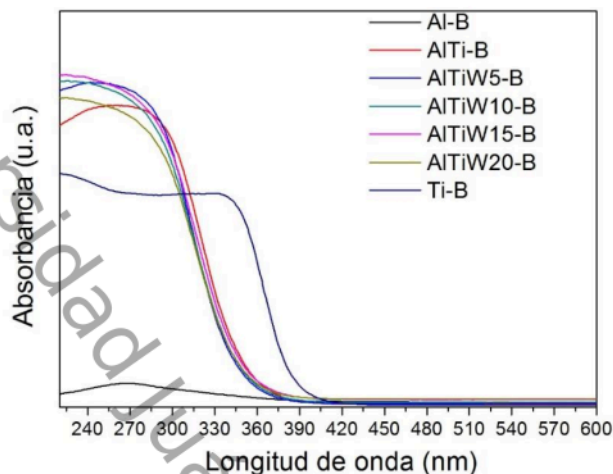


Figura 21. Espectros Uv-Vis de los óxidos mixtos a pH 9.

Respecto a los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se puede ver una banda de absorción cerca de los 270 nm – 280 nm, esto concuerda con estudios previos donde se puede ver claramente el efecto que tiene el óxido de aluminio Al_2O_3 sobre el óxido de titanio TiO_2 , esto significa que la presencia del óxido de aluminio afecta en la estructura de óxido de titanio, lo anterior se explica debido a que los orbitales con carácter $\text{Ti}3d$ y $\text{Al}3p$ se mezclan en la banda de conducción y esto causa el desplazamiento hacia longitudes de onda menores [96, 97, 108, 109].

La incorporación del W a los óxidos mixtos no modificó significativamente las bandas de absorción, es decir, se esperaba que apareciera una deformación en la zona del máximo de absorción a consecuencia del algún plasmón del W entre 250-280 nm y 280-340 nm, sin embargo, la ausencia de deformaciones en la banda de absorción sugiere que el W podría encontrarse en estado oxidado. En estudios previos mencionan que esto significa que los orbitales vacíos de tungsteno hexavalente $\text{W}5d$ se encuentran en la banda de conducción de $\text{Ti}3d$ de modo que las transiciones de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ probablemente se mezclen con las transiciones de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ [96, 109].

Empleando ambos métodos de síntesis (a pH 3 o pH 9) se obtuvieron materiales con el mismo comportamiento por lo que esta variante no influyó en los resultados obtenidos. Esto concuerda, con que en la difracción de rayos X no fue posible observar alguna señal característica del W. Esto corrobora la interacción del W dentro de la red por lo cual el óxido mixto gana área superficial tal como se mostró en el análisis de fisisorción de Nitrógeno.

4.4 Propiedades morfológicas y análisis elemental de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ utilizando SEM-EDS.

La morfología de las muestras de los óxidos mixtos fue determinada por análisis de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB). De acuerdo a algunos autores los materiales que han presentado mayor área superficial son los de mejor actividad catalítica en la producción de HMF [88, 110]. Sin embargo, en nuestro caso los materiales que presentaron mejor actividad catalítica (ver punto 4.7) fueron evaluados por MEB; se tomaron en cuenta principalmente los óxidos mixtos; AlTiW5-B y AlTiW5-A.

En la Figura 22 y Figura 23 muestran las micrografías MEB de los óxidos mixto AlTiW5 B y AlTiW5 A, la morfología presentada fue acorde a la reportada por otros autores [103, 105]; no presentó una geometría definida como el óxido titanio TiO_2 que son con forma cuasi-esféricas de aproximadamente de 15 nm, el óxido de alúmina Al_2O_3 presentó partículas muy pequeñas (<10 nm) pero con una tendencia a la aglomeración [105]. Esto concuerda con el análisis de fisisorción de nitrógeno para los óxidos mixto AlTiW5-B y AlTiW5-A ya que sus diámetros de poros son de 5.47 nm y 4.99 nm.

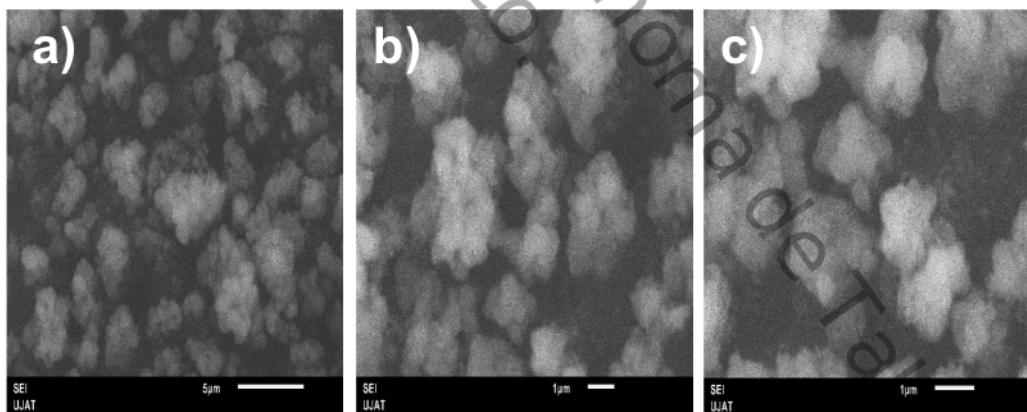


Figura 22. Imágenes MEB del óxido mixto AlTiW5-B.

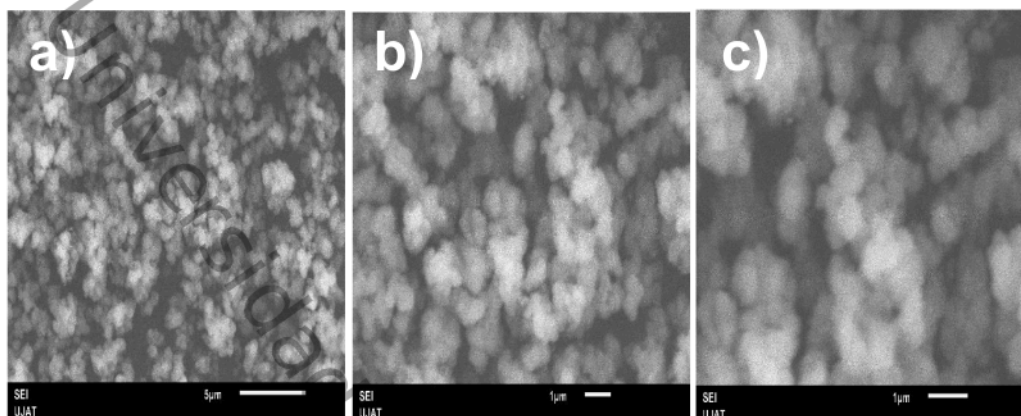


Figura 23. Imágenes MEB del óxido mixto AlTiW5-A

En la [Figura 24](#) y [Figura 25](#), se presentan las micrografías EDS de los óxidos mixtos AlTiW5 A y AlTiW5 B respectivamente; se esperaba observar zonas altamente brillantes que sugirieran la presencia de W metálico sobre la superficie del material, sin embargo, el W metálico no pudo ser evidenciado de esta manera. Por lo tanto, se puede decir que el W se encuentra en estado oxidado y altamente dispersado dentro de la matriz del óxido mixto. Esto concuerda con lo observado en difracción de rayos X y espectroscopia UV-Vis. Para confirmar lo anterior se realizó un mapeo elemental. Se confirmó así que en cierta medida el W se encuentra en estado oxidado creando enlaces W-Ti-O o/y W-Al-O lo que explicaría el carácter amorfo y la alta área superficial de estos nuevos materiales.

En las mismas [Figuras 24 y Figura 25](#) se presenta el mapeo elemental MEB-EDS; una buena distribución del W para la muestra AlTiW5 A es observada ([Figura 24e](#)), esto se debe al método de síntesis Sol-Gel y al aditivo CH_3COOH ; en el caso de la muestra AlTiW5 B, el W formó zonas concentradas más brillantes que sugieren una dispersión de W más deficiente sobre la superficie ([Figura 25e](#)), y que gran parte del W se encuentra dentro de la red cristalina del óxido mixto, este efecto puede atribuirse al NH_4OH ya que este aditivo genera altos volúmenes de poros.

Síntesis y caracterización de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$: efecto de la composición en las propiedades ácido básicas

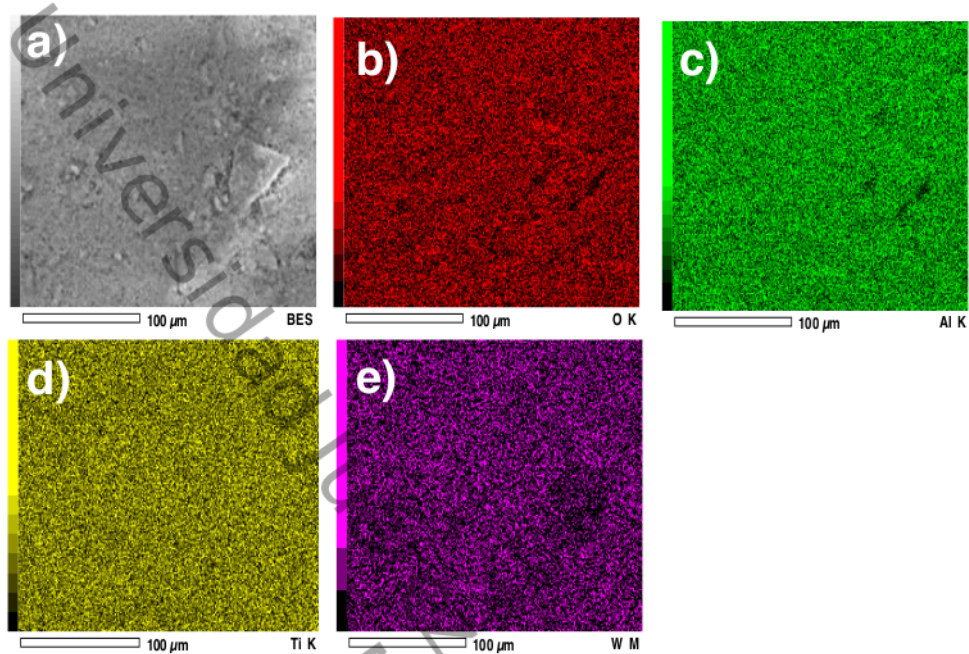


Figura 24. Análisis elemental del óxido mixto AlTiW5-A a 100 μm .

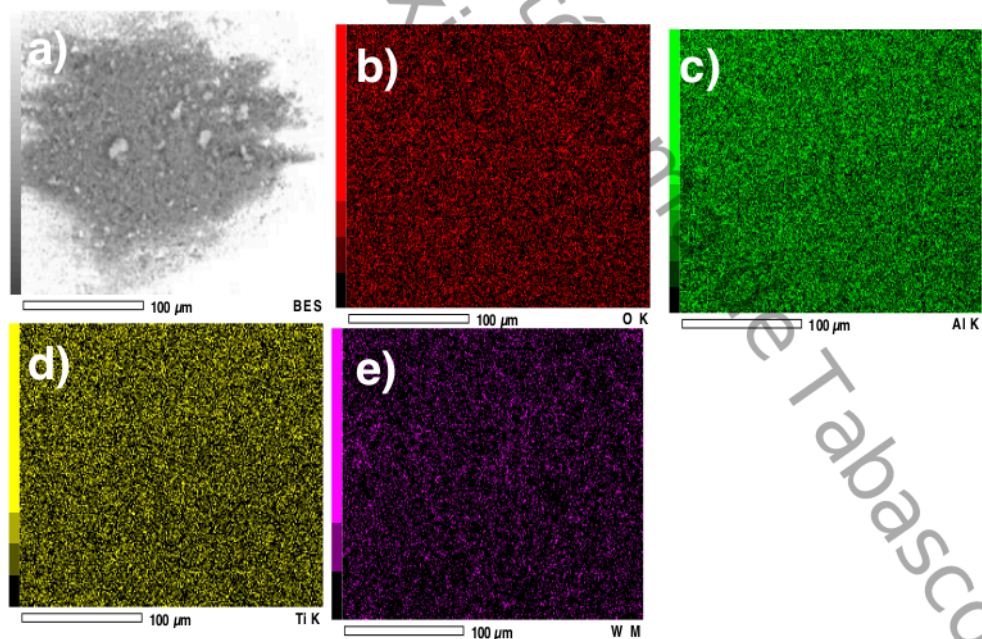


Figura 25. Análisis elemental del óxido mixto AlTiW5-B a 100 μm .

En la [Tabla 4](#) se muestran los datos obtenidos por el análisis elemental. Este análisis es semicuantitativo y solo aplica al campo que observa, sin embargo, nos proporciona una cantidad aproximada de las proporciones elementales. Los datos muestran que los contenidos de W en los diferentes materiales son similares al valor teórico con una variación de $\pm 1\%$. En trabajos previos ^[106] utilizaron el método de impregnación y obtuvieron una variación del $\pm 2\%$, por lo que el método Sol-Gel nos da un menor margen de error.

Tabla 4. Datos del análisis elemental, calculado por MEB-EDS.

Oxido mixto	Al (% en peso)	Ti (% en peso)	O (% en peso)	W (% en peso)
AlTiW5-B	24.32	22.45	47.20	6.03
AlTiW10-B	22.41	14.21	51.44	11.69
AlTiW15-B	21.09	13.28	49.86	15.76
AlTiW20-B	18.83	12.88	49.16	19.40
AlTiW5-A	23.60	25.03	44.77	6.59
AlTiW10-A	21.08	20.08	47.54	10.96
AlTiW15-A	20.91	16.60	46.24	16.25
AlTiW20-A	18.99	14.35	46.52	20.15

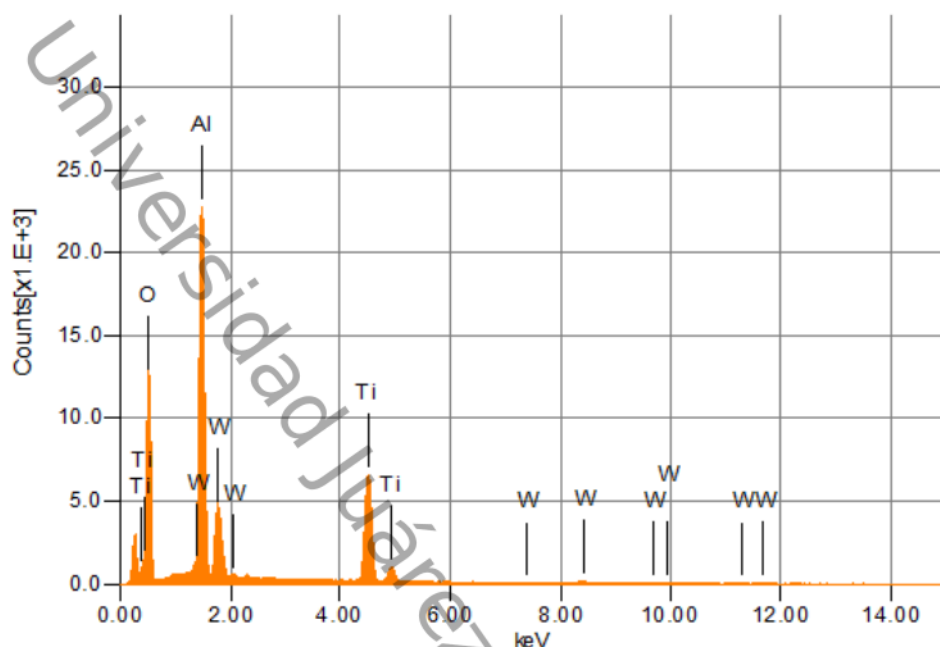


Figura 26. Espectrograma del óxido mixto AlTiW10-B.

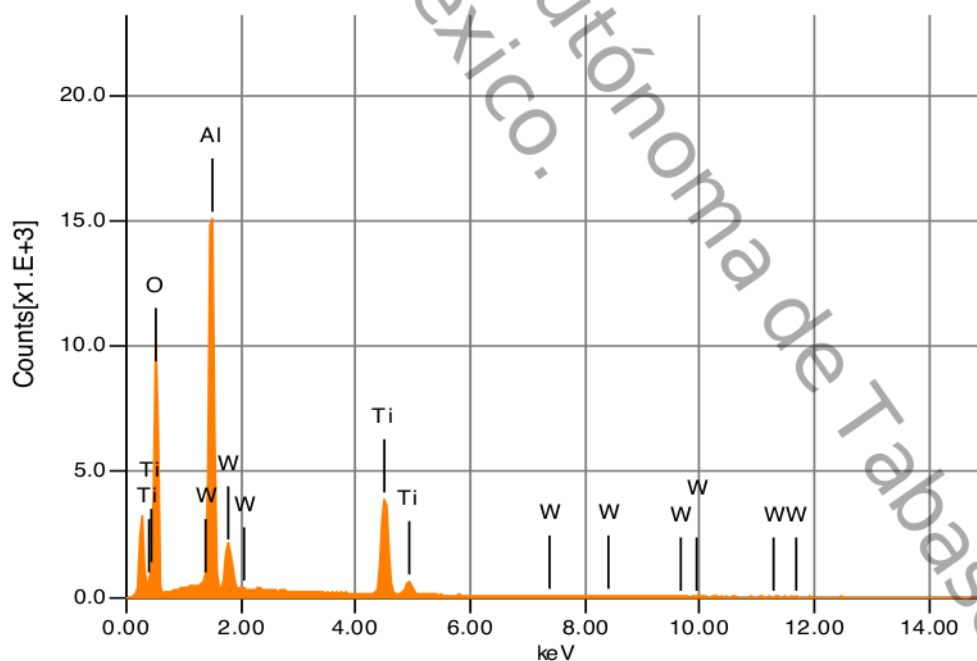


Figura 27. Espectrograma del óxido mixto AlTiW15-A.

La Figura 26 y Figura 27 corresponde al espectrograma de AlTiW5 A y AlTiW5 B respectivamente y corroboran la presencia de los elementos que componen a los óxidos mixtos. Para los demás óxidos mixtos los espectrogramas no se muestran sin embargo son similares, se encontró únicamente los elementos deseados.

4.5 Análisis cuantitativo de los sitios básicos en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por TPD- CO_2

Es comúnmente aceptado que se requiere de sitios básicos y ácidos para poder llevar a cabo la isomerización de D-Glucosa a fructosa y la deshidratación de la fructosa para obtener HMF ^[111]. A partir de la técnica de desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2), los materiales mostraron una distribución de sitios básicos de distinta fuerza; dichas fuerzas se clasificaron en muy débil asociadas interacciones entre grupos hidroxilos (80-250°C), sitios asociados a especies O^{2-} de metal-oxígeno para débiles (250-380°C) y medias (380-450°C) y sitios fuertes asociados a iones O^{2-} de baja coordinación (450-500°C). Esta clasificación es de acuerdo a la utilizada por Azzouz y colaboradores ^[112, 113].

La Tabla 5 muestra la distribución de fuerza de los sitios básicos de los óxidos mixtos y se puede observar el efecto que tiene la proporción de W. Para los óxidos mixto preparados a pH 3 se observa que con una proporción de 5% en peso de W, la densidad de sitios básicos es de $2.05 \mu\text{mol g}^{-1}$; se aprecia que cuando aumentó la proporción de W, disminuyó la densidad de sitios básicos hasta $1.43 \mu\text{mol g}^{-1}$. En los materiales sintetizados a pH 9, con un contenido de 5% de W, la densidad de sitios básicos fue $1.72 \mu\text{mol g}^{-1}$; se encontró de igual manera que con el aumento del contenido de W, la densidad de sitios básicos disminuyó hasta $1.12 \mu\text{mol g}^{-1}$ con un 20% de W.

Tabla 5. Distribución de fuerza y densidad de sitios básicos.

Muestra	Distribución de fuerza de sitios básicos (Área %)				Capacidad de adsorción ($\mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$)	Densidad de sitios ácidos ($\mu\text{molCO}_2 \text{ m}^{-2}$)
	Muy Débil (80-250)	Débil (250-380)	Medio (380-450)	Fuerte (450-550)		
AlTiW5 A	64	20	5	11	851	2.05
AlTiW20A	41	24	9	26	668	1.43
AlTiW5 B	25	34	10	31	734	1.72
AlTiW20 B	45	30	7	18	508	1.12

Los patrones de TPD de CO_2 para los materiales preparados a pH 3 mostraron señales de desorción a 134 y 190 °C (Figura 28) correspondiente a AlTiW5 A y AlTiW20 A. Estas señales de desorción corresponden probablemente, a CO_2 adsorbido sobre los grupos OH^- ubicados en la superficie del material. El óxido mixto AlTiW5 A, presentó una densidad de sitios básicos de $2.05 \mu\text{mol g}^{-1}$ y distribución de fuerza de sitios básicos de 64% correspondiente a sitios muy débiles, 20% de sitios débiles, 5% de sitios medios básicos y 11% de sitios fuertes. En cuanto al óxido mixto AlTiW20 A, bajo un 30% su densidad de sitios básicos de $2.05 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $1.43 \mu\text{mol g}^{-1}$ y presentó una distribución del 41% correspondiente a sitios muy débiles, 24% de sitios débiles, 9% de sitios básicos medios y 26 % de sitios fuertes básicos. Ver Figuras 29 y Figura 30.

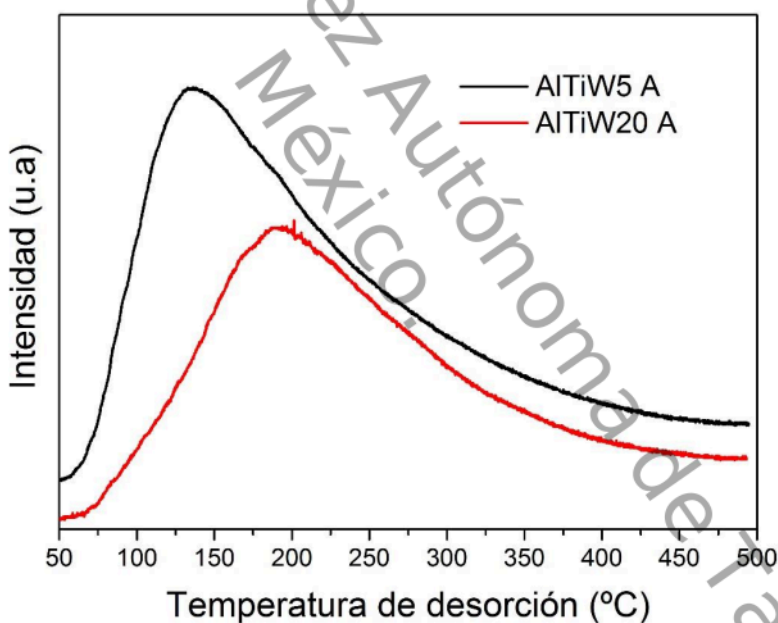


Figura 28. Perfil de TPD de CO_2 de AlTiW5 A y AlTiW20 A.

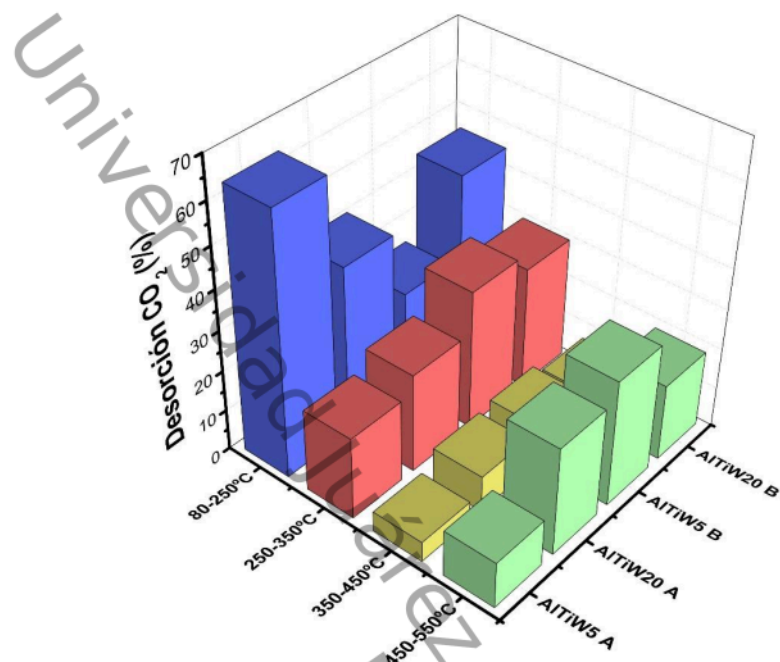


Figura 29. Distribución de fuerzas de sitios básicos.

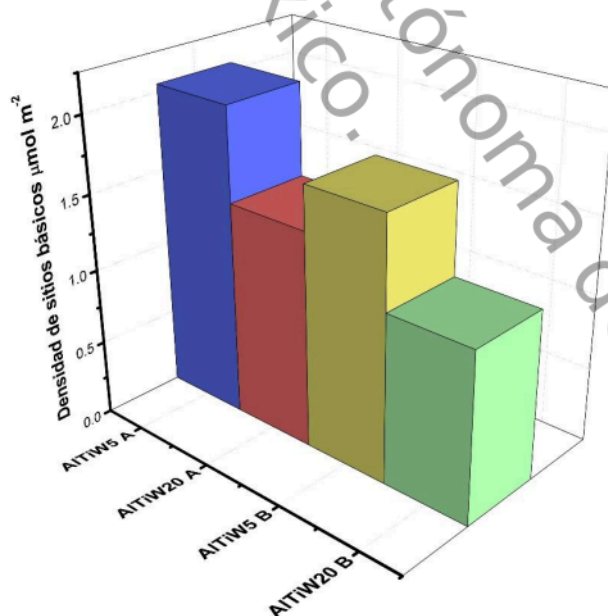


Figura 30. Densidad de sitios básicos.

El óxido mixto con 5% de W (AlTiW5 B) presentó una densidad de sitios básicos de $1.72 \mu\text{mol g}^{-1}$. En cuanto al óxido mixto con 20% de W (AlTiW20 B) su densidad de sitios básicos bajó un 34% de $1.72 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $1.14 \mu\text{mol g}^{-1}$. La densidad de los sitios básico siguió el mismo orden que los materiales preparados a pH 3, es decir, a menor concentración de W, mayor densidad de sitios básicos y a mayor concentración de W, una menor densidad de sitios básicos. Ver [Figura 29](#) y [Figura 30](#). En los materiales preparados a pH 9 se observó un comportamiento contrario a los preparados a pH 3, además la distribución de sitios básicos, concuerda con el desplazamiento de las señales de desorción a 220 y 190°C correspondiente a AlTiW5 B y AlTiW20 B respectivamente y es causado por la baja distribución de sitios básicos muy débiles ([Figura 31](#)).

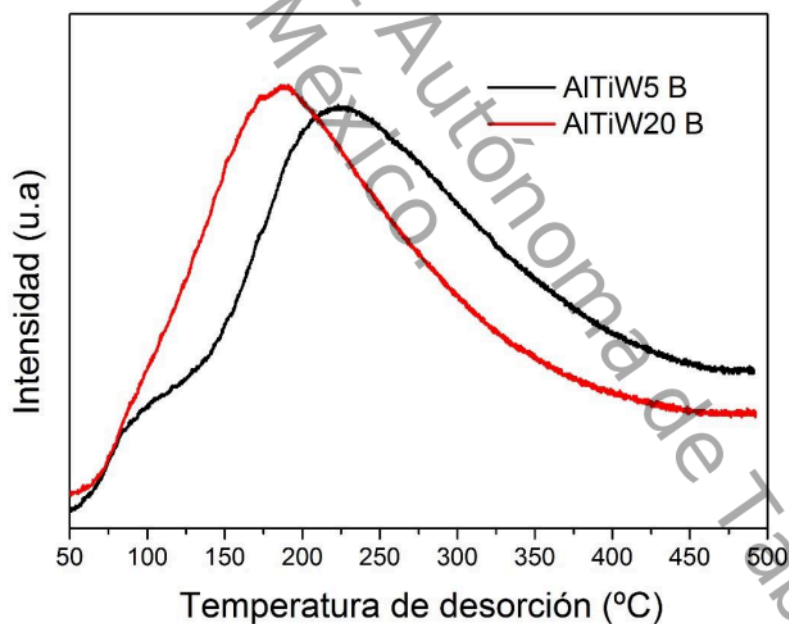


Figura 31. Perfil de TPD de CO_2 de AlTiW5 B y AlTiW20 B.

La distribución de los sitios básicos a 5% de W (Tabla 4) presentó una distribución del 25% correspondiente a los sitios muy débiles, 34% a sitios débiles, 10% de sitios medios básicos y 31% a sitios fuerte. En cuanto al material con una concentración del 20% de W se observó una distribución del 45% que corresponde a los sitios muy débiles, 30% a sitios débiles, 7% de sitios medios básicos y 18 % a sitios fuertes. La formación de sitios básicos muy débiles se vio favorecida al aumentar la proporción de W. Esto podría ser debido principalmente a las especies oxidadas de W sobre la superficie del óxido. Todo lo anterior deja ver que el óxido mixto presenta una capacidad de albergar al W en la matriz del óxido mixto, es decir, dentro de la red cristalina. Esta capacidad es dependiente del tipo de interacciones que forma el W con el óxido mixto y se ve favorecida cuando los materiales son preparados en condiciones alcalinas. Al contrario, cuando los materiales son preparados en condiciones ácidas, la capacidad de albergar al W en la red cristalina disminuye y éste en cierta medida se mantiene sobre la superficie del óxido mixto. Esto explica lo observado en los estudios realizados por fisisorción de N_2 donde los materiales sintetizados en medio básico presentaron un alto volumen de poro respecto a los materiales sintetizado a medio ácido. También concuerda con las observaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido donde se observó baja dispersión de W sobre la superficie en los materiales preparados en medio básico; en los preparados en medio ácido se observó el W más disperso.

4.6 Análisis cuantitativo de los sitios ácidos en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ por TPD- NH_3

La ruta de reacción más directa para la producción de HMF es la deshidratación de la D-glucosa, ocasionada principalmente por sitios ácidos en el catalizador. Utilizando la técnica de caracterización de temperatura programada de NH_3 , los materiales fueron evaluados para determinar la cantidad y distribución de sitios ácidos, densidad de sitios ácidos (micro moles de NH_3 por metro cuadrado, $\mu\text{molNH}_3 \text{ m}^{-2}$) de distinta fuerza; dichas fuerzas se clasificaron en muy débil (80-250°C), débiles (250-380°C), intermedias (380-450°C) y sitios ácidos fuertes (450-500°C). Esta clasificación es de acuerdo a la utilizada por Azzouz y colaboradores [112, 113].

En la [Tabla 6](#) se muestra la distribución de fuerza de los sitios ácidos de los óxidos mixtos y el efecto que la incorporación de W causa sobre la acidez. Se aprecia para los óxidos mixtos preparados a pH 3 que con una concentración de 5% en peso de W, la capacidad de adsorción de amoníaco y la densidad de sitios ácidos es de $2002.23 \mu\text{molg}^{-1}$ y $4.83 \mu\text{molm}^{-2}$ respectivamente; por otro lado, a medida que se incrementa la concentración de W en un 20% en peso, la capacidad de adsorción de amoníaco disminuyó en 4.18% de $2002.23 \mu\text{molg}^{-1}$ hasta $1918.46 \mu\text{molg}^{-1}$ y la densidad de sitios ácidos disminuyó en un 14.69% de $4.83 \mu\text{molm}^{-2}$ hasta $4.12 \mu\text{mol m}^{-2}$.

Tabla 6. Distribución de fuerza y densidad de sitios ácidos.

Muestra	Distribución de fuerza de sitios ácidos (Área %)				Capacidad de adsorción ($\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$)	Densidad de sitios ácidos ($\mu\text{molNH}_3 \text{ m}^{-2}$)
	Muy Débil (80-250)	Débil (250-380)	Medio (380-450)	Fuerte (450-550)		
AlTiW5 A	44	28	13	15	2002.23	4.82
AlTiW20A	44	29	13	14	1918.46	4.12
AlTiW5 B	48	24	11	17	2221.85	5.22
AlTiW20 B	61	21	7	11	1835.77	4.06

Los patrones de TPD de NH_3 para los óxidos mixtos preparados a pH 3 mostraron un máximo a 196 y 183°C (Figura 32) correspondientes a AlTiW5 A y AlTiW20 A. Estas señales corresponden principalmente a NH_3 adsorbido principalmente por sitios ácidos muy débiles (80 a 250°C). El óxido mixto AlTiW5 A, presentó una distribución de sitios ácidos del 44% correspondiente a sitios muy débiles, 28% sitios débiles, 13% sitios medios y 15% de sitios fuertes. En cuanto al óxido mixto AlTiW20 A, la distribución fue muy similar, presentó una distribución de sitios ácidos del 44% proporcionado por sitios muy débiles, 29% por sitios débiles, 13% por sitios medios y 14% por sitios fuertes. Ver Figura 33 y Figura 34

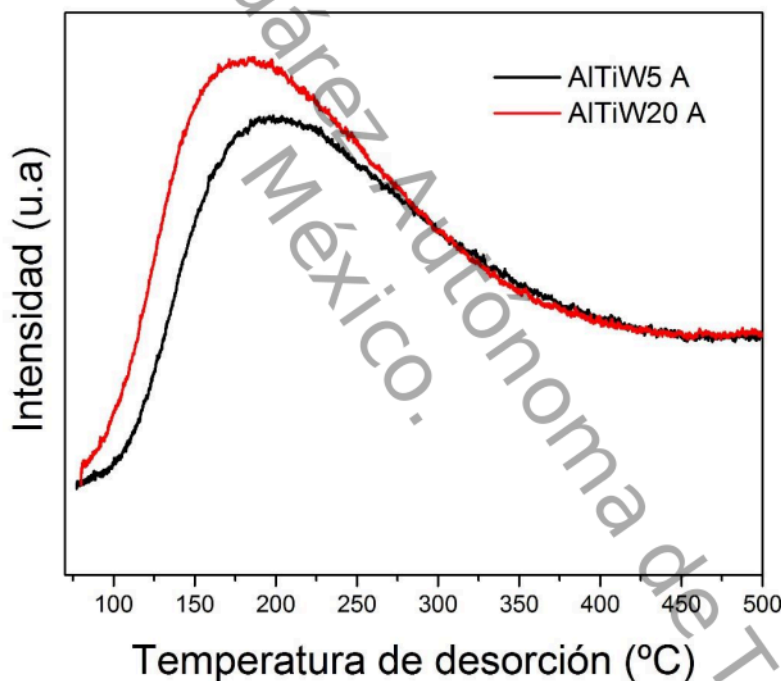


Figura 32. Perfil de TPD de NH_3 de AlTiW5 A y AlTiW20 A.

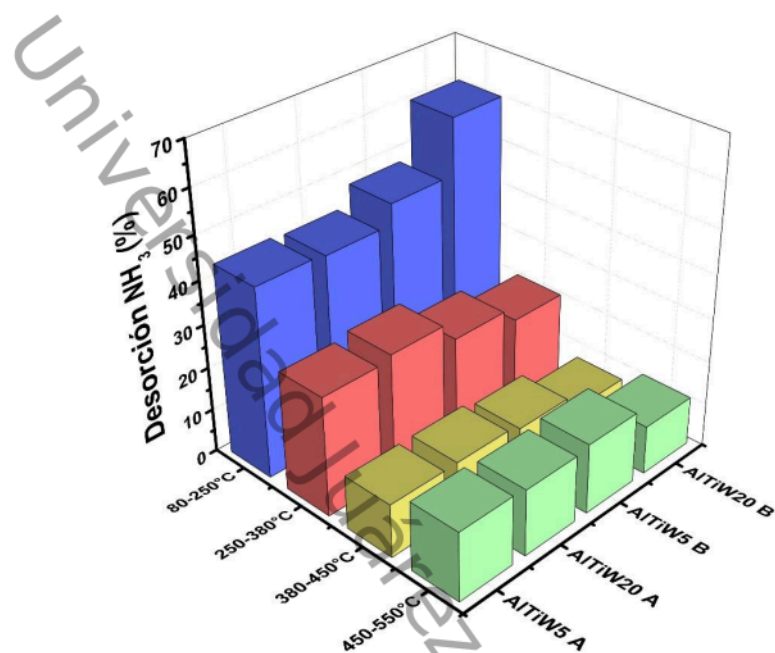


Figura 33. Distribución de fuerza sitios ácidos.

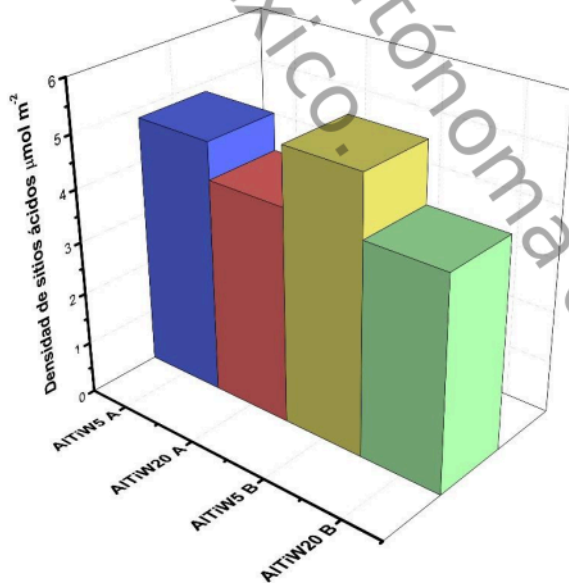


Figura 34. Densidad de sitios ácidos.

En los óxidos mixtos preparados a pH 9 con un contenido de 5% de W, la capacidad de adsorción de amoníaco y la densidad de sitios básicos fue $2221.85 \mu\text{molg}^{-1}$ y $5.22 \mu\text{molm}^{-2}$ respectivamente; al igual que en los materiales preparados a pH 3, con el aumento en el contenido de W, la capacidad de adsorción de amoníaco disminuyó en un 17.37% de $2221.82 \mu\text{molg}^{-1}$ hasta $1835.77 \mu\text{molg}^{-1}$, a su vez la densidad de sitios básicos disminuyó en un 22.22% de $5.22 \mu\text{molm}^{-2}$ a $4.06 \mu\text{molm}^{-2}$ con un 20% de W. La densidad de sitios ácidos fue favorecida en concentraciones menores de W en ambas condiciones de síntesis (pH 3 y pH 9), es decir, a menor concentración de W mayor densidad de sitios ácidos, de igual manera a mayor contracción de W menor densidad de sitios ácidos, ver [Figura 34](#). Cabe destacar que, los patrones de TPD de NH_3 mostraron un máximo a 180 y 190°C correspondiente a AlTiW20 B y AlTiW5 B respectivamente ([Figura 35](#)).

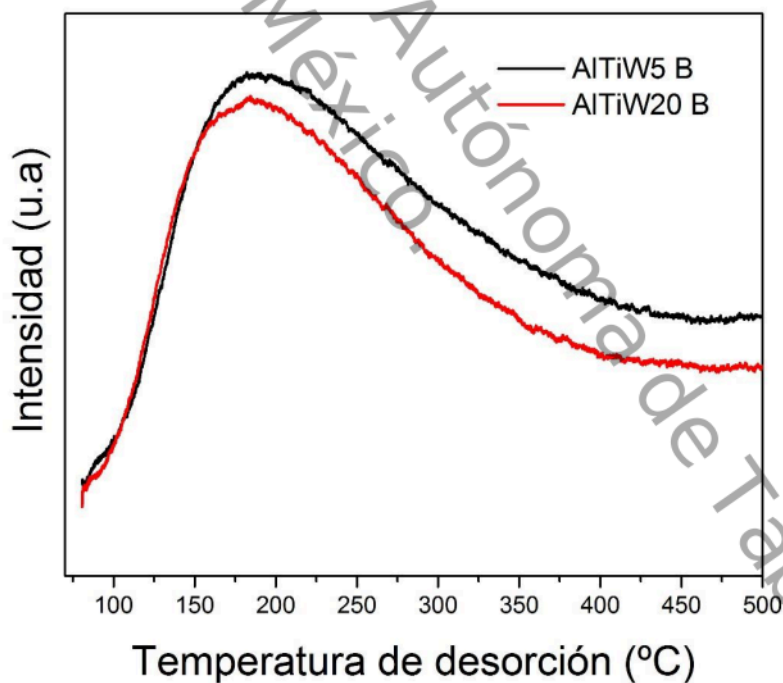


Figura 35. Perfil de TPD NH_3 de AlTiW5 B y AlTiW20 B .

La distribución de los sitios ácidos con 5% de W (ver [Tabla 6](#)) fue del 48% correspondiente a sitios ácidos muy débiles, 24% a sitios ácidos débiles, 11% a sitios medios y 17% a sitios ácidos fuertes. En cuanto al material con una concentración del 20% de W se observó una distribución del 61% correspondiente a sitios ácidos muy débiles, 21% a sitios débiles, 7% a sitios ácidos medios y 11% a sitios fuertes. La formación de sitios ácidos muy débiles se vio favorecida al aumentar la proporción de W, este fue el mismo efecto observado en TPD de CO_2 . Este hecho podría deberse al aumento de las especies de W sobre y/o la superficie del material; en trabajos realizados por J. Engweiler *et al.* ^[114] se observó que con un aumento de W daba a la formación de especies de WO_3 bien dispersas, lo que aumentó drásticamente los sitios ácidos. **De estos resultados se puede deducir que en los materiales preparados a pH 9 y en concentraciones mayores a 5% de W se ve favorecido la distribución de sitios ácidos débiles, pero, la capacidad de adsorción de amoníaco disminuye al igual que la densidad de sitios ácidos.** Esto explica lo que se observó por medio de MEB-EDS; la baja dispersión de W sobre la superficie de los materiales preparados a pH 9, indica la interacción del óxido dentro la de la matriz formando especies de WO_3 y también explicaría el alto volumen de poro de estos materiales respecto a los materiales preparados en medio ácido.

En la [Tabla 7](#) se presenta la relación molar de sitios ácidos-básicos (NH_3/CO_2) determinada a partir de los datos de desorción TPD de NH_3 y CO_2 .

Tabla 7. Relación molar de sitios ácidos-básicos (NH_3/CO_2) en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$, preparados en condiciones de pH 3 y 9.

Muestra	Capacidad de adsorción ($\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$)	Capacidad de adsorción ($\mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$)	Relación molar NH_3/CO_2
AlTiW5 A	2002.23	851	2.35
AlTiW20A	1918.46	668	2.87
AlTiW5 B	2221.85	734	3.02
AlTiW20 B	1835.77	508	3.61

4.7 Evaluación Catalítica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$

4.7.1 Estudio del rendimiento de la conversión de D-glucosa a 5-HMF

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la evaluación catalítica utilizando los óxidos mixtos para producir 5-HMF utilizando D-glucosa; en base a anteriores estudios se conoce los pasos reacción que se presentan en la [Figura 36](#). La reacción catalítica para la producción de 5-HMF a partir de D-Glucosa se llevó a cabo utilizando los óxidos mixtos sin W como referencia y los óxidos mixtos con W todos a una temperatura de 175°C y una presión de 30 bar de Ar durante 3 h. Estas condiciones de operación se tomaron de estudios previos realizados por el grupo de trabajo ^[57] y estudios realizados por Luqman Atanda y colaboradores ^[12].

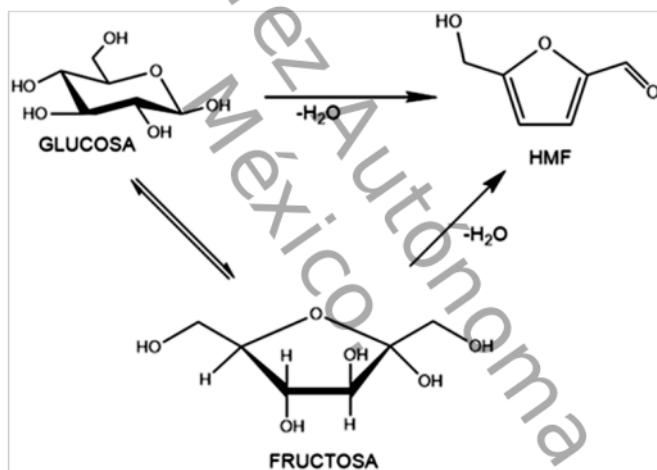


Figura 36. Esquema de reacción de D-glucosa a HMF

Los óxidos mixtos preparados a pH 3, se evaluaron tomando muestras cada 15 min, 30 min, 1h, 2 h y 3h como se muestra en la [Tabla 8](#), esto con el fin de observar el rendimiento de HMF respecto al tiempo. A partir de los datos obtenidos, se pudo conocer el tiempo donde se obtuvo el mayor rendimiento de HMF.

Tabla 8. Rendimiento de HMF utilizando óxidos mixtos preparados a pH 3.

Muestra	Rendimiento de HMF (%) Vs Tiempo (h)				
	0.25 h	0.5 h	1 h	2 h	3 h
AlTi A	38.47	41.89	40.19	37.31	31.55
AlTiW5 A	31.63	61.52	64.83	68.32	57.29
AlTiW10 A	31.62	42.24	45.62	34.96	33.04
AlTiW15 A	24.35	32.87	33.13	29.71	26.75
AlTiW20 A	24.16	31.99	30.07	27.83	24.24

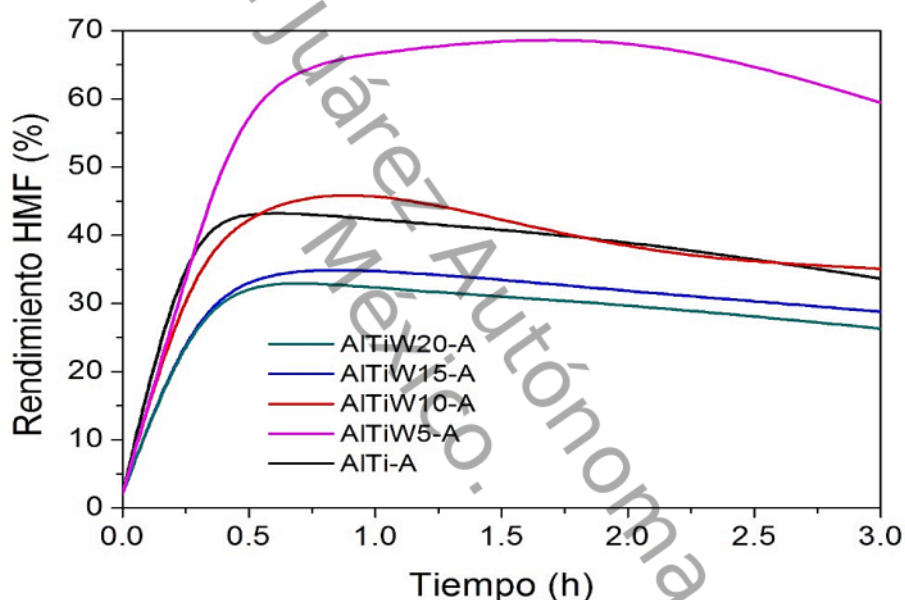


Figura 37. Rendimiento HMF usando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a pH ácido.

En la [Figura 37](#) se puede observar como en los primeros 15 min el rendimiento de todos los materiales preparados a pH3 se mantenía muy parecido; el de mayor rendimiento en este tiempo fue obtenido para AlTi A en 38.47% seguido por AlTiW5 A, AlTiW10 A, AlTiW15 A y AlTiW20 A con un 31.61%, 31.62%, 24.35% y 24.16% respectivamente. A las 2 horas de reacción se obtuvo un rendimiento máximo de HMF del 68% utilizando AlTiW5 A. El óxido mixto AlTiW5 A fue más estable durante

las 2 horas de reacción a diferencia de los otros materiales cuyo rendimiento comenzó a decaer después de la 1 hora de reacción.

Es interesante ver como la incorporación del 5% de W en el óxido mixto causó un efecto en el rendimiento de HMF, aumento de 37% a 68% con respecto a la referencia AlTi -A en 2 h de reacción (Figura 38). Este aumento se atribuye principalmente a los sitios débiles generados por la presencia del W en el óxido mixto. El alto rendimiento de HMF cuando el óxido mixto AlTiW5 -A fue utilizado, está relacionado principalmente con la distribución y densidad de sitios básicos y ácidos. De los datos obtenidos por TPD- CO_2 y TPD- NH_3 (Ver punto 4.5 y 4.6) explican porque puede desarrollarse la reacción a 175°C ; los sitios muy débiles correspondiente a grupos hidroxilo -OH fueron los que intervinieron en el aumento del rendimiento. En contraste la distribución de sitios básicos muy débiles del AlTiW20 -A (el cual fue de 45% y una densidad de sitios básicos de $1.72 \mu\text{mol g}^{-1}$) fue la responsable de un rendimiento de HMF 27.83%. Por lo tanto, se puede decir que se requiere una mayor densidad y distribución de sitios básicos muy débiles para tener buenos rendimientos de HMF.

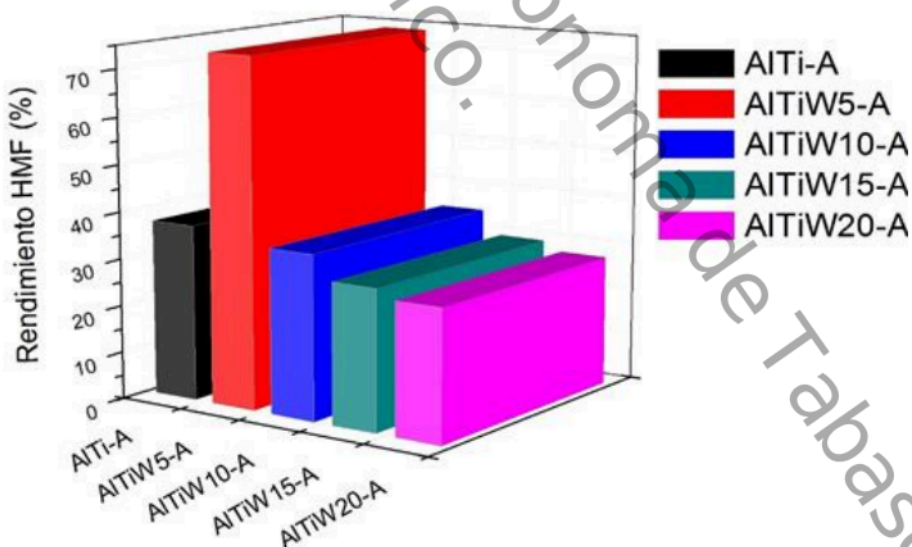


Figura 38. Rendimiento de HMF después de 2 horas de reacción usando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a pH ácido.

En el caso de los óxido mixto sintetizado a pH 9, los datos de los rendimientos obtenidos en las mismas condiciones de reacción se encuentran a la [Tabla 9](#). En la [Figura 39](#) se puede ver como los rendimientos de HMF al final de reacción fueron muy parecidos para todos los materiales. El máximo rendimiento observado (40.51%) fue para AlTiW5 B a 2 h de reacción, esto sucede de igual manera utilizando AlTiW5 A. Éste último presentó un rendimiento de 68% a 2 h de reacción, a partir de este punto el rendimiento comenzó a disminuir ([Figura 37](#)). Este efecto puede deberse a la hidratación del HMF hacia ácido levulinico o compuesto húmicos ^[115] ver [Figura 40](#)

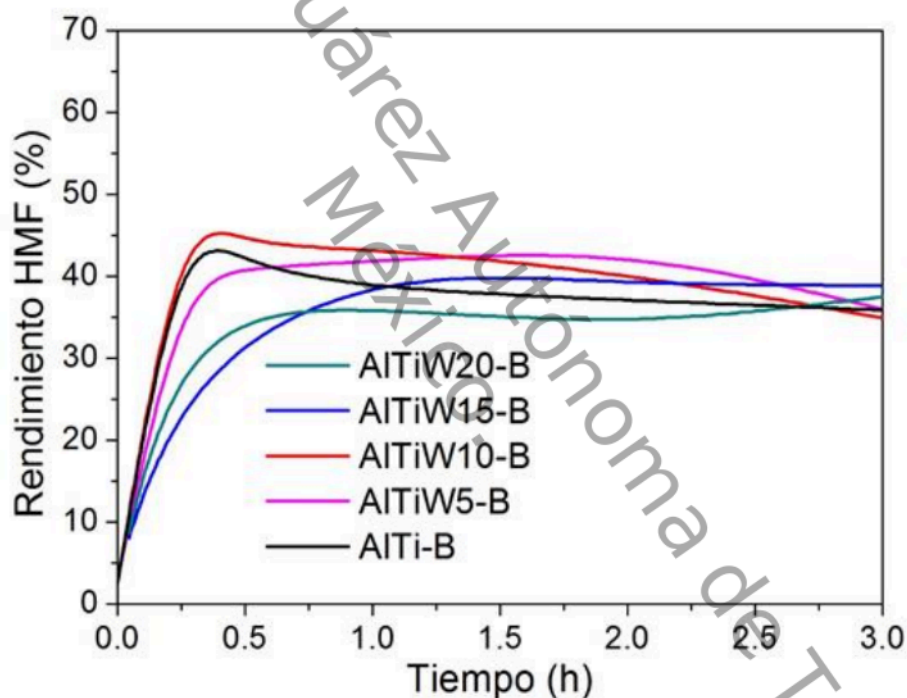


Figura 39. Conversión de D-glucosa HMF usando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ a pH básico.

Tabla 9. Rendimiento de HMF utilizando óxidos mixtos preparados a pH 9.

Muestra	Rendimiento de HMF (%) Vs Tiempo (h)				
	0.25 h	0.5 h	1 h	2 h	3 h
AlTi B	44.15	38.67	35.79	34.45	33.24
AlTiW5 B	36.07	38.01	38.71	40.51	32.85
AlTiW10 B	45.88	40.96	40.80	37.73	32.27
AlTiW15 B	24.72	28.65	37.69	35.44	35.36
AlTiW20 B	33.24	33.42	33.64	31.05	30.89

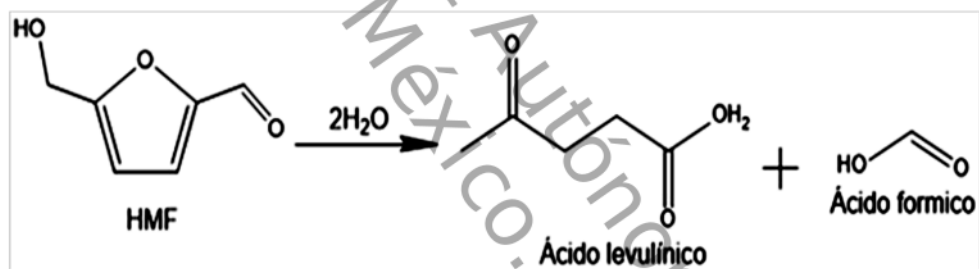


Figura 40. Hidratación de HMF hacia ácido levulínico.

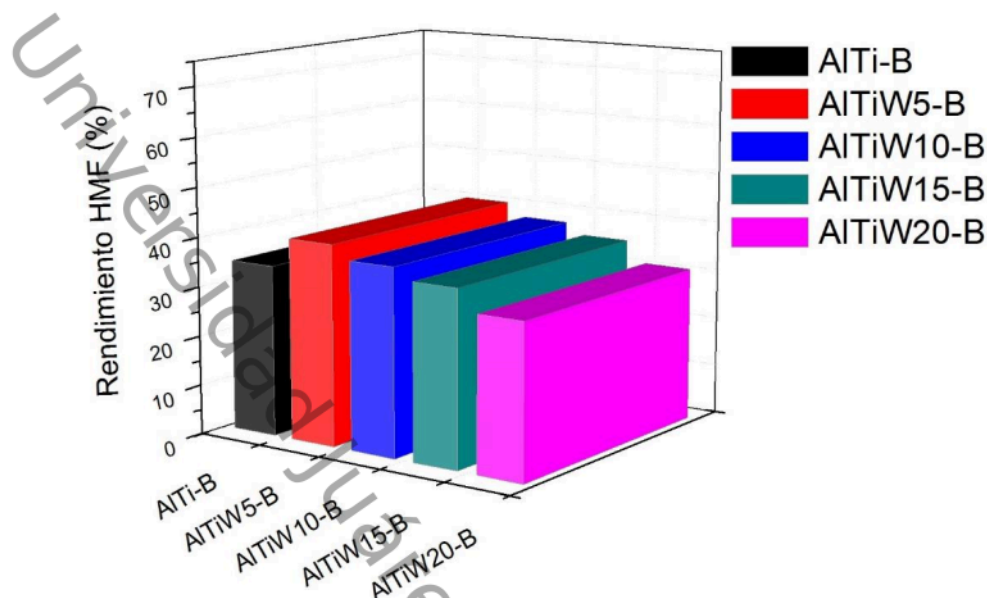


Figura 41. Conversión de D-glucosa a HMF después de 2 horas de reacción usando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ preparado a pH básico.

En la Figura 41 se presenta el máximo rendimiento obtenido para cada material a 2 h de reacción, se puede observar que el rendimiento disminuye con el aumento de la concentración de W.

La actividad catalítica observada en los materiales es el resultado del efecto causado por el aditivo de síntesis NH_4OH , lo que generó volúmenes de poros más grandes en los AlTiW B. Cabe recordar que una mayor parte del W quedó dentro de la matriz y no sobre la superficie y generó una menor densidad y distribución de sitios básicos. Ver punto 4.4 y 4.5

De acuerdo a los resultados de la relación molar de sitios ácidos-básicos NH_3/CO_2 (Tabla 7) y los rendimientos obtenidos de la catálisis (Figura 38 y Figura 41), la producción de HMF tomó dos rutas de reacción probables. La primera, consiste de la isomerización de D-glucosa por interacción con los sitios básicos, dando como resultado la formación de D-fructosa, seguida de la eliminación de moléculas de

agua (deshidratación) para obtener HMF. La segunda ruta probable conlleva la deshidratación directa de D-glucosa para producir HMF.

Concretamente, en el material AlTiW5 A, la relación molar de sitios ácidos-básicos fue de 2.35; es decir, por cada 1 μmol de CO_2 adsorbidos sobre la superficie del catalizador, aproximadamente 2 μmol de NH_3 se adsorben también sobre la superficie del material. Este balance de sitios ácidos-básicos parece ser el ideal para obtener el más alto rendimiento de HMF. Ver Figura 42. Aparentemente, el proceso catalítico ocurrió en dos pasos reactivos (Figura 43), paso A): la interacción de D-glucosa con los sitios básicos provocó la isomerización a D-fructosa y paso B): una deshidratación de la D-fructosa ocasionada por la interacción con los sitios ácidos para finalmente formar HMF. Esto podría ser debido principalmente a la alta selectividad que tiene la D-fructosa hacia HMF [68]. A partir de lo anterior puede deducirse un claro comportamiento bifuncional de los óxidos mixtos cuando la relación molar de sitios ácidos-básicos llega a ser 1:2.

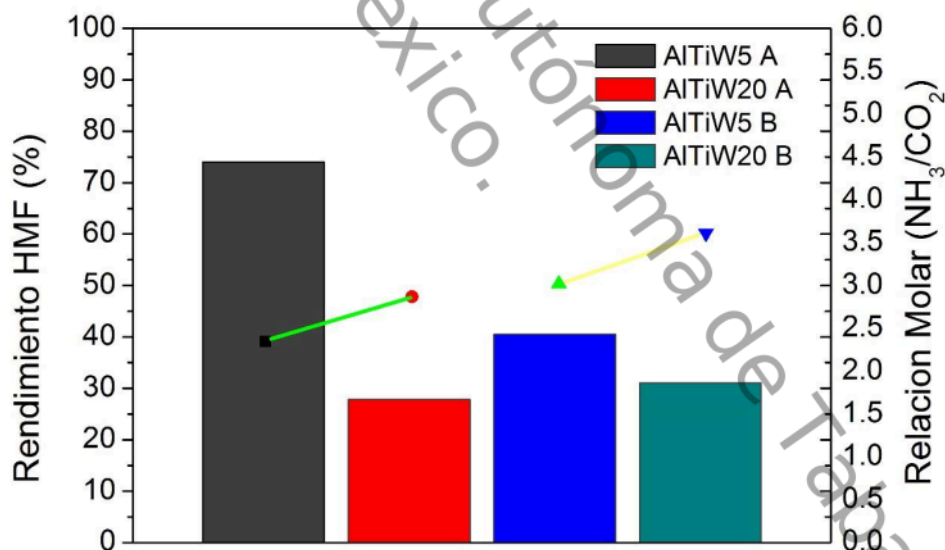


Figura 42. Relación Molar NH_3/CO_2 y Rendimiento de HMF.

1
Síntesis y caracterización de un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$: efecto de la composición en las propiedades ácido básicas

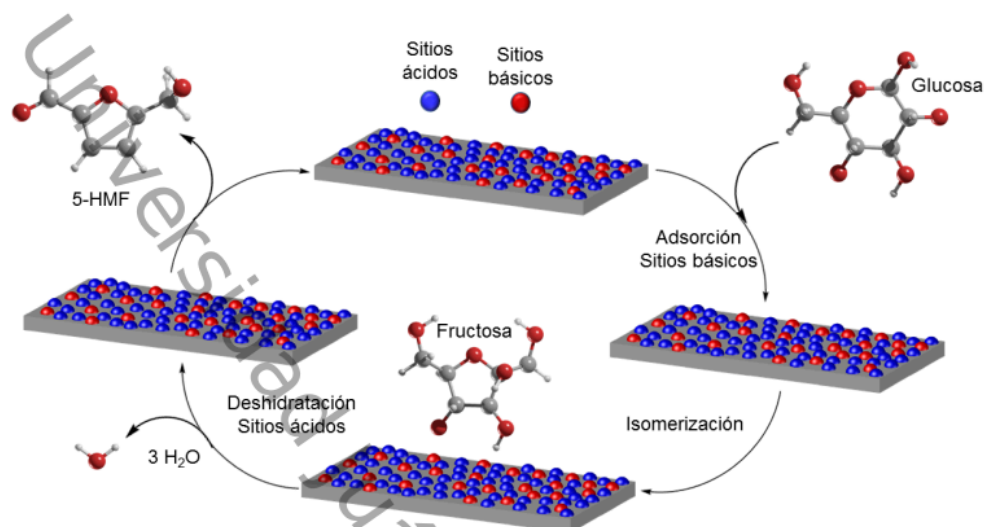


Figura 43. Esquema de reacción en la producción de HMF; relación 2:1 de sitios ácidos-básicos.

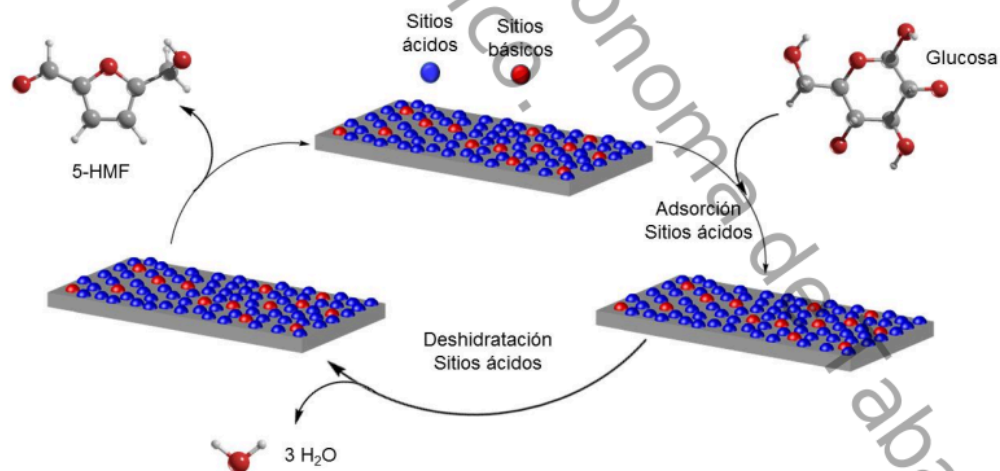


Figura 44. Esquema de reacción en la producción de HMF; relación 3:1 de sitios ácidos-básicos.

Por otra parte, en el material AlTiW20 A, la relación molar de sitios ácidos-básicos fue de 2.82, es decir, por cada 1 μmol de CO_2 adsorbidos sobre la superficie del catalizador, poco menos de 3 μmol de NH_3 son adsorbidos; este incremento en la relación molar aumentó el carácter ácido de la superficie del material, bajo esta condición fue favorecida primordialmente la deshidratación de D-glucosa y en consecuencia el proceso resultó en la directa producción de HMF con bajo rendimiento (Figura 44).

En los materiales AlTiW5 B y AlTiW20 B la relación molar de sitios ácidos-básicos llegó a valores de 3.02 y 3.61 respectivamente; aparentemente estos niveles de relación molar de sitios ácidos-básicos promueven exclusivamente la deshidratación directa de la D-glucosa.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permitieron concluir que:

- El análisis por difracción de rayos X no presentó evidencia alguna de las señales correspondientes a las fases cristalinas de la alúmina y la titania considerando los dos pH de síntesis, lo cual indicó que los óxidos mixtos tuvieron una característica amorfa. No obstante, la adición del W a diferentes cantidades solo incrementó más su carácter amorfo, que por consecuencia esto aumentó el área específica en los materiales.
- La presencia de W en los óxidos mixtos, aumentó ligeramente la absorción debido a los traslapes de las bandas Ti 3d con las bandas W 5d observado por espectrofotometría UV-Vis.
- Morfológicamente los óxidos mixtos con contenido de W tienen características similares entre sí, lo cual se pudo observar por microscopía electrónica de barrido.
- El análisis elemental por EDS describe claramente la eficiencia del método de preparación, ya que la cantidad cuantificada de W añadida a los óxidos mixtos fue la cercana a lo calculado teóricamente. Los materiales preparados a pH 3 muestran una mejor dispersión superficial de W en comparación a los materiales preparados a pH 9.
- Los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ preparados a pH 3, mediante desorción a temperatura programada de CO_2 , mostraron tener una mayor distribución de sitios básicos muy débiles (80-250°C) favoreciéndose la densidad de sitios a concentraciones menores de W (5 % W).
- La síntesis de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ preparados a pH 3 por el método sol-gel genera materiales altamente activos en la obtención de 5-HMF a partir de la glucosa.
- La inserción del W al 5% en peso en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$ preparados a pH ácido, incrementó a un máximo de 68% la producción de 5-HMF cuando la relación de sitios ácidos-básicos (NH_3/CO_2) en la superficie del óxido mixto fue 1:2. Aparentemente esta es la relación ideal para la producción de 5-HMF y se

deducirse un claro comportamiento bifuncional de los óxidos mixtos debido a que ocurre el proceso catalítico por dos rutas, isomerización de glucosa y deshidratación de fructuosa.

- Los materiales preparados bajo condiciones ácidas con W mostraron un proceso de rehidratación en el 5-HMF después de las 2 horas de reacción, esto propició la formación del ácido levulínico, el cual sirvió como parámetro para describir la disminución del rendimiento de la reacción.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ANEXOS

A.1 Síntesis del óxido TiO_2

Reactivos	P.M (g/mol)	Densidad g/cm ³	Cantidad
TiO_2	79.9		10
Butóxido de titanio	340.32	0.998	
H_2O	18	1	
1-butanol	74.12	0.8098	

Calculo del número de moles para una masa de 10 g

$$10g \text{ TiO}_2 \left(\frac{340.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido de titanio}}{79.9 \frac{g}{mol} \text{ TiO}_2} \right) = 42.5932 g \text{ butóxido de titanio}$$

Pureza

$$100\% \text{ TiO}_2 \left(\frac{42.5932 g \text{ butóxido de titanio}}{97\% \text{ TiO}_2} \right) = 43.9105 g \text{ butóxido de titanio}$$

Moles del butóxido

$$43.9105 g \text{ butóxido} \left(\frac{1 \text{ mol butóxido}}{340.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido}} \right) = 0.129 \text{ mol butóxido}$$

Moles de TiO_2

$$10g \text{ TiO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol de TiO}_2}{79.9 \frac{g}{mol} \text{ TiO}_2} \right) = 0.125 \text{ mol TiO}_2$$

1 mol de TiO_2 = 1 mol de butóxido

0.129 mol butóxido = 0.125 TiO_2 rel 1:1

Para obtener el volumen a utilizar de butóxido de se tiene:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad v = \frac{m}{\rho} \quad v = \frac{43.9105 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ butoxido}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ butoxido}} = 43.9105 \text{ ml butoxido}$$

Se prepararon por el método sol-gel de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{alcoxido}}{1 - \text{butano}} = \frac{1}{8} \text{ en volumen y } \frac{\text{alcoxido}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{16} \text{ en volumen}$$

Teniendo en cuenta las relaciones anteriores se tiene los siguientes resultados

$$16[0.129 \text{ mol butóxido}] = 2.064 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$18 \text{ g/mol} [2.064 \text{ mol H}_2\text{O}] = 37.1598 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Y para el butanol se utilizara 8 veces el volumen del alcóxido

$$8[0.129 \text{ mol butóxido}] = 1.0322 \text{ mol de 1-butanol}$$

$$74.12 \text{ g/mol} [1.0322 \text{ mol de 1-butanol}] = 76.5080 \text{ g de 1-butanol}$$

$$\rho = \frac{m}{v} \quad v = \frac{m}{\rho} \quad v = \frac{76.5080 \text{ g 1-butanol}}{0.8098 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ 1-butanol}} = 95.0244 \text{ ml 1-butanol}$$

A.2 Síntesis del óxido simple Al_2O_3

Reactivos	P.M (g/mol)	Densidad g/cm ³	Cantidad
Al_2O_3	101.9612		10
Butóxido de aluminio	246.32	0.967	
H_2O	18	1	
1-butanol	74.12	0.8098	

Calculo del número de moles para una masa de 10 g

$$10g Al_2O_3 \left(\frac{246.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido de } Al_2O_3}{101.9612 \frac{g}{mol} Al_2O_3} \right) * 2 = 48.3169 g \text{ butóxido de } Al_2O_3$$

Pureza

$$100\% TiO_2 \left(\frac{48.3169 g \text{ butóxido de } Al_2O_3}{97\% Al_2O_3} \right) = 48.8113 g \text{ butóxido de } Al_2O_3$$

Moles del butóxido de aluminio

$$48.8113 g \text{ butóxido de } Al_2O_3 \left(\frac{1 mol \text{ butóxido}}{246.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido}} \right) = 0.2022 mol$$

Moles de Aluminio

$$10g Al \left(\frac{1 mol de Al}{101.9612 \frac{g}{mol} Al} \right) = 0.0980 mol Al$$

Para obtener el volumen a utilizar de butóxido de se tiene:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad v = \frac{m}{\rho} \quad v = \frac{48.8113 g \text{ butóxido}}{0.967 \frac{g}{ml} \text{ butóxido}} = 51.5111 ml \text{ butóxido}$$

Se prepararon por el método sol-gel de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{alcóxido}}{1 - \text{butano}} = \frac{1}{8} \text{ en volumen y } \frac{\text{alcóxido}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{16} \text{ en volumen}$$

Teniendo en cuenta las relaciones anteriores se tiene los siguientes resultados

$$16[0.2022 \text{ mol butoxido}] = 3.2355 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

$$18 \text{ g/mol } [3.2355 \text{ mol H}_2\text{O}] = 58.2399 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Y para el butanol se utilizara 8 veces el volumen del alcóxido

$$8[0.2022 \text{ mol butoxido}] = 1.6177 \text{ mol de 1-butanol}$$

$$74.12 \text{ g/mol } [1.6177 \text{ mol de 1-butanol}] = 119.9095 \text{ g 1-butanol}$$

$$\rho = \frac{m}{v} \quad v = \frac{m}{\rho} \quad v = \frac{119.9095 \text{ g 1-butanol}}{0.8098 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ 1-butanol}} = 149.1486 \text{ ml butanol}$$

A.3 Cálculo de Tungsteno

Cálculo para el Tungsteno a 5, 10, 15 y 20%.

Se utilizó metatungstano de amonio hidratado como precursor de Tungsteno

Para 5% de tungsteno en 10g de óxidos mixtos se sigue la siguiente regla de 3, donde X es la cantidad de Tungsteno

$$100\% = 10\text{g}$$

$$5\% = X$$

$$X = 0.5 \text{ W}$$

Reactivos	P.M.	Masa
Tungsteno	183.85	0.5
Metatungstano de amonio hidratado	2956.30	

Para saber cuántos gramos de sal se requiere para tener 0.5 gramos de tungsteno se utilizó la siguiente regla de 3

- $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$(183.85 \cdot 12) = 2956.30 \text{ g/mol}$$

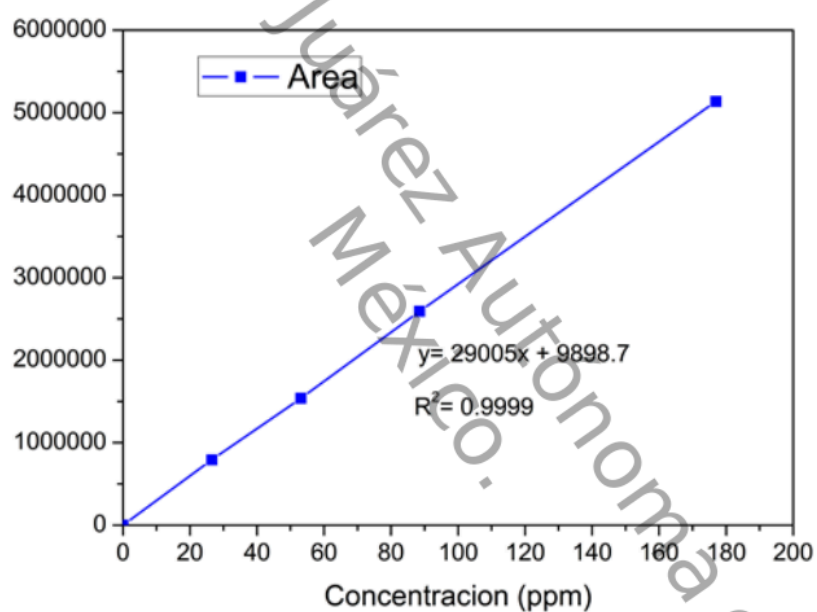
$$0.5 \text{ g} = X$$

$$X = 0.6699 \text{ g}$$

Estos cálculos se repitieron para 10, 15 y 20% en peso en Tungsteno.

A.4 curva de calibración de 5-HMF en THF

Concentración (ppm)	Área
176.96	5136194
88.48	2592729
53.09	1538979
26.54	790720
0	0



A.5 cálculo de rendimiento 5-HMF

Materiales	Peso molecular (P.M.)	Moles iniciales en la reacción
5-HMF	126.11 g mol ⁻¹	n _{HMF}
D-glucosa	180.16 g mol ⁻¹	3.33 mmol

Los datos obtenidos por el HPLC fueron en partes por millón ppm. Para obtener los miligramos obtenidos se utilizó la ecuación 1 donde L fue 30 ml solución (THF/Agua)

$$ppm = \frac{mg}{L} \quad \text{Ecuación 1}$$

Los números de moles producidos se obtuvieron con la ecuación 2 y utilizando la ecuación 3 se obtuvieron los rendimientos a diferentes tiempos

$$n_{HMF} = \frac{mg}{P.M} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$Rendimiento = \left(\frac{n_{HMF} \text{ moles producidos de HMF}}{\text{moles iniciales de D-glucosa}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

A.6 Técnicas de caracterización

Se realizaron análisis utilizando técnicas de UV-Vis con reflectancia difusa, Fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX), Microscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de alta resolución y Desorción a Temperatura Programada con NH_3 y CO_2 .

Fisisorción de N_2

Las áreas superficiales de las muestras se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C por el método BET y las distribuciones de poro se obtuvieron de las isothermas de desorción por del método BJH. Estas determinaciones se efectuaron en un Micromeritics Tristar 3020 II. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron a 300°C durante 4 h.

Espectrofotometría UV-Vis

Con el objetivo de observar plasmon metálico del Tungsteno, La caracterización por UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca Varían Modelo Cary 300, el cual tiene un intervalo de 900 a 190 nm con accesorio de reflectancia difusa (una esfera de integración acoplada). El compuesto que se utilizó como referencia fue el BaSO_4 con el 100% de reflectividad

Difracción de rayos X

Por medio de esta técnica se determinaron los planos cristalográficos de las estructuras cristalinas que presentaron los materiales sintetizados. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro BRUKER modelo D-8, con una radiación de $\text{CuK } \alpha$, $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$; 40kV, 30 mA con una velocidad de barrido de $2\theta/\text{min}$ desde 20 a 80° . Con el fin de conocer la fase cristalina del material y confirmar si se obtendrá el material esperado.

Microscopía electrónica de barrido

Proporciona información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden observar los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Desorción a temperatura programada de CO_2 y NH_3

Los análisis de Desorción a Temperatura Programada (TPD) determinan el número, tipo e intensidad de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador a partir de la medición de la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas

REFERENCIAS

- [1] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals*, Chemical Society Reviews, 41 (2012) 8075-8098.
- [2] M. Patel, A. Kumar, *Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58 (2016) 1293-1307.
- [3] A.V. Bridgwater, *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, Chemical Engineering Journal, 91 (2003) 87-102.
- [4] M.P. Shah, G. Reddy, R. Banerjee, P.R. Babu, I. Kothari, *Microbial degradation of banana waste under solid state bioprocessing using two lignocellulolytic fungi (Phylosticta spp. MPS-001 and Aspergillus spp. MPS-002)*, Process biochemistry, 40 (2005) 445-451.
- [5] X. Han, Y. Guo, X. Liu, Q. Xia, Y. Wang, *Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: a mini review*, Catalysis Today, (2018).
- [6] M. Hartmann, *Production of Synthetic Fuels from Natural Gas or Biomass-Status of Commercial Realization*, ERDOL ERDGAS KOHLE, 123 (2007) 362.
- [7] R.R. Soares, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing*, Angewandte Chemie, 118 (2006) 4086-4089.
- [8] A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, *The path forward for biofuels and biomaterials*, science, 311 (2006) 484-489.
- [9] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*, Energy & fuels, 20 (2006) 848-889.
- [10] K. Seshan, *Options for catalysis in the thermochemical conversion of biomass into fuels*, Catalysis for renewables: from feedstock to energy production, (2008).
- [11] G. Yong, Y. Zhang, J.Y. Ying, *Efficient Catalytic System for the Selective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose*, Angewandte Chemie, 120 (2008) 9485-9488.
- [12] L. Atanda, A. Shrotri, S. Mukundan, Q. Ma, M. Konarova, J. Beltramini, *Direct Production of 5-Hydroxymethylfurfural via Catalytic Conversion of Simple and Complex Sugars over Phosphated TiO_2* , ChemSusChem, 8 (2015) 2907-2916.
- [13] Y.-H.P. Zhang, *Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries*, Journal of industrial microbiology & biotechnology, 35 (2008) 367-375.
- [14] L.R. Lynd, J.H. Cushman, R.J. Nichols, C.E. Wyman, *Fuel ethanol from cellulosic biomass*, Science, 251 (1991) 1318-1323.
- [15] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*, Chemical reviews, 106 (2006) 4044-4098.
- [16] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Catalytic conversion of biomass to biofuels*, Green Chemistry, 12 (2010) 1493-1513.
- [17] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*, Chemical Reviews, 106 (2006) 4044-4098.
- [18] P. Zhou, Z. Zhang, *One-pot catalytic conversion of carbohydrates into furfural and 5-hydroxymethylfurfural*, Catalysis Science & Technology, 6 (2016) 3694-3712.
- [19] S.P. Chundawat, G.T. Beckham, M.E. Himmel, B.E. Dale, *Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals*, Annual review of chemical and biomolecular engineering, 2 (2011) 121-145.
- [20] M. Pauly, K. Keegstra, *Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels*, The Plant Journal, 54 (2008) 559-568.
- [21] E.M. Rubin, *Genomics of cellulosic biofuels*, Nature, 454 (2008) 841.

- [22] F.S. Chakar, A.J. Ragauskas, *Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry*, Industrial Crops and Products, 20 (2004) 131-141.
- [23] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, *Lignin biosynthesis and structure*, Plant physiology, 153 (2010) 895-905.
- [24] J.-K. Weng, X. Li, N.D. Bonawitz, C. Chapple, *Emerging strategies of lignin engineering and degradation for cellulosic biofuel production*, Current Opinion in Biotechnology, 19 (2008) 166-172.
- [25] M.B. Sticklen, *Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol*, Nature Reviews Genetics, 9 (2008) 433.
- [26] S.D. Mansfield, *Solutions for dissolution—engineering cell walls for deconstruction*, Current Opinion in Biotechnology, 20 (2009) 286-294.
- [27] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*, Bioresource technology, 96 (2005) 673-686.
- [28] C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapple, M.R. Ladisch, Y.Y. Lee, *Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies*, Bioresource Technology, 96 (2005) 1959-1966.
- [29] T.A. Lloyd, C.E. Wyman, *Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids*, Bioresource Technology, 96 (2005) 1967-1977.
- [30] R.V. M., S. Valentin, R. Thomas, L. Angeliki, L. Xuebing, L.J. A., *Towards Quantitative Catalytic Lignin Depolymerization*, Chemistry – A European Journal, 17 (2011) 5939-5948.
- [31] M.A. Singh, L. Jong-Min, K. Yeong-Cheol, H.I. Taek, P. No-Joong, H.Y. Kyu, C. Jong-San, H. Jin-Soo, *Furfural: Hemicellulose/xylo-derived biochemical*, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2 (2008) 438-454.
- [32] R.J.A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran, A. Abächerli, *Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN)*, Industrial Crops and Products, 20 (2004) 121-129.
- [33] R.J. Evans, T.A. Milne, M.N. Soltys, *Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels: III. Primary pyrolysis of lignin*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 9 (1986) 207-236.
- [34] T.R. Carlson, J. Jae, Y.-C. Lin, G.A. Tompsett, G.W. Huber, *Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions*, Journal of Catalysis, 270 (2010) 110-124.
- [35] J. Jae, G.A. Tompsett, Y.-C. Lin, T.R. Carlson, J. Shen, T. Zhang, B. Yang, C.E. Wyman, W.C. Conner, G.W. Huber, *Depolymerization of lignocellulosic biomass to fuel precursors: maximizing carbon efficiency by combining hydrolysis with pyrolysis*, Energy & Environmental Science, 3 (2010) 358-365.
- [36] M. Stöcker, *Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials*, Angewandte Chemie International Edition, 47 (2008) 9200-9211.
- [37] B. Kamm, M. Gerhardt, G. Dautzenberg, *Catalytic processes of lignocellulosic feedstock conversion for production of furfural, levulinic acid, and formic acid-based fuel components*, New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion; Suib, S.L., Ed, (2013) 91-113.
- [38] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, M.J. Negro, *Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review*, Bioresource Technology, 101 (2010) 4851-4861.
- [39] J.M.R. Gallo, M.A. Trapp, *The Chemical Conversion of Biomass-Derived Saccharides: an Overview*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 28 (2017) 1586-1607.

- [40] M.P. J., G.P. P., *Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification*, Biotechnology and Bioengineering, 29 (1987) 733-741.
- [41] B.C. Saha, *Hemicellulose bioconversion*, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 30 (2003) 279-291.
- [42] J. Zaldivar, J. Nielsen, L. Olsson, *Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration*, Applied Microbiology and Biotechnology, 56 (2001) 17-34.
- [43] P.H. Brunner, P.V. Roberts, *The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose*, Carbon, 18 (1980) 217-224.
- [44] T. Huber, J. Müssig, O. Curnow, S. Pang, S. Bickerton, M. Staiger, *A critical review of all-cellulose composites*, 2012.
- [45] K. E. Perepelkin, *Renewable Plant Resources and Processed Products in Chemical Fibre Production*, 2004.
- [46] R.C. Pettersen, *The Chemical Composition of Wood*, in: The Chemistry of Solid Wood, American Chemical Society, 1984, pp. 57-126.
- [47] B. Kamm, M. Gerhardt, G. Dautzenberg, *Chapter 5 - Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid-Based Fuel Components A2 - Suib, Steven L*, in: New and Future Developments in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 91-113.
- [48] A.C. O'SULLIVAN, *Cellulose: the structure slowly unravels*, Cellulose, 4 (1997) 173-207.
- [49] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*, Angewandte Chemie International Edition, 44 (2005) 3358-3393.
- [50] R. Rinaldi, F. Schüth, *Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes*, ChemSusChem, 2 (2009) 1096-1107.
- [51] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 3941-3994.
- [52] A.M. Emsley, G.C. Stevens, *Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose*, Cellulose, 1 (1994) 26-56.
- [53] J.A. Figueiredo, M.I. Ismael, C.M.S. Anjo, A.P. Duarte, *Cellulose and Derivatives from Wood and Fibers as Renewable Sources of Raw-Materials*, in: A.P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau (Eds.) Carbohydrates in Sustainable Development I, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 117-128.
- [54] A. Demirbas, *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*, Journal of Hazardous Materials, 157 (2008) 220-229.
- [55] V. Kocherbitov, S. Ulvenlund, M. Kober, K. Jarring, T. Arnebrant, *Hydration of Microcrystalline Cellulose and Milled Cellulose Studied by Sorption Calorimetry*, The Journal of Physical Chemistry B, 112 (2008) 3728-3734.
- [56] J.P. Lange, *Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics*, Biofuels, bioproducts and biorefining, 1 (2007) 39-48.
- [57] L. Atanda, A. Silahua, S. Mukundan, A. Shrotri, G. Torres-Torres, J. Beltramini, *Catalytic behaviour of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ binary oxide synthesized by sol-gel process for glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural*, RSC Advances, 5 (2015) 80346-80352.
- [58] A. Osatiashtiani, A.F. Lee, M. Granollers, D.R. Brown, L. Olivi, G. Morales, J.A. Melero, K. Wilson, *Hydrothermally Stable, Conformal, Sulfated Zirconia Monolayer Catalysts for Glucose Conversion to 5-HMF*, ACS Catalysis, 5 (2015) 4345-4352.

- [59] R. Noma, K. Nakajima, K. Kamata, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *Formation of 5-(Hydroxymethyl)furfural by Stepwise Dehydration over TiO_2 with Water-Tolerant Lewis Acid Sites*, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 17117-17125.
- [60] B.M. Matsagar, M.K. Munshi, A.A. Kelkar, P.L. Dhepe, *Conversion of concentrated sugar solutions into 5-hydroxymethyl furfural and furfural using Bronsted acidic ionic liquids*, Catalysis Science & Technology, 5 (2015) 5086-5090.
- [61] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, *5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications*, Green Chemistry, 13 (2011) 754-793.
- [62] I.J. Kuo, N. Suzuki, Y. Yamauchi, K.C.W. Wu, *Cellulose-to-HMF conversion using crystalline mesoporous titania and zirconia nanocatalysts in ionic liquid systems*, RSC Advances, 3 (2013) 2028-2034.
- [63] L. Atanda, M. Konarova, Q. Ma, S. Mukundan, A. Shrotri, J. Beltramini, *High yield conversion of cellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural and a study of the reaction kinetics of cellulose to HMF conversion in a biphasic system*, Catalysis Science & Technology, 6 (2016) 6257-6266.
- [64] S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, *A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels*, Current Opinion in Chemical Engineering, 1 (2012) 218-224.
- [65] A.J. Crisci, M.H. Tucker, M.-Y. Lee, S.G. Jang, J.A. Dumesic, S.L. Scott, *Acid-Functionalized SBA-15-Type Silica Catalysts for Carbohydrate Dehydration*, ACS Catalysis, 1 (2011) 719-728.
- [66] H.M. Mirzaei, B. Karimi, *Sulphanilic acid as a recyclable bifunctional organocatalyst in the selective conversion of lignocellulosic biomass to 5-HMF*, Green Chemistry, 18 (2016) 2282-2286.
- [67] S.J. M., W. Judith, *Harmonising Production, Properties and Environmental Consequences of Liquid Transport Fuels from Biomass—2,5-Dimethylfuran as a Case Study*, ChemSusChem, 6 (2013) 36-41.
- [68] L. Yang, G. Tsilomelekis, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, *Mechanism of Brønsted Acid-Catalyzed Glucose Dehydration*, ChemSusChem, 8 (2015) 1334-1341.
- [69] H. Li, Z. Fang, R.L. Smith, S. Yang, *Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials*, Progress in Energy and Combustion Science, 55 (2016) 98-194.
- [70] R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, *Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources*, Chemical reviews, 113 (2013) 1499-1597.
- [71] G. Raveendra, M. Surendar, P.S. Sai Prasad, *Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over WO_3/SnO_2 catalysts*, New Journal of Chemistry, 41 (2017) 8520-8529.
- [72] B. Agarwal, K. Kailasam, R.S. Sangwan, S. Elumalai, *Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 (2018) 2408-2425.
- [73] T.L. Ogeda, D.F.S. Petri, *Hidrólise Enzimática de Biomassa*, Química Nova, 33 (2010) 1549-1558.
- [74] N.S. Aprilia, Y. Davoudpour, W. Zulqarnain, H.A. Khalil, C.C.M. Hazwan, M. Hossain, R. Dungani, H. Fizree, A. Zaidon, M.M. Haafiz, *Physicochemical Characterization of Microcrystalline Cellulose Extracted from Kenaf Bast*, BioResources, 11 (2016) 3875-3889.
- [75] A. Sinağ, S. Gülbay, B. Uskan, M. Canel, *Biomass decomposition in near critical water*, Energy Conversion and Management, 51 (2010) 612-620.
- [76] C. Li, Z. Zhang, Z.K. Zhao, *Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation*, Tetrahedron Letters, 50 (2009) 5403-5405.
- [77] T. Flannelly, S. Dooley, J.J. Leahy, *Reaction Pathway Analysis of Ethyl Levulinate and 5-Ethoxymethylfurfural from d-Fructose Acid Hydrolysis in Ethanol*, Energy & Fuels, 29 (2015) 7554-7565.

- [78] B. Girisuta, *Levulinic acid from lignocellulosic biomass*, in, University of Groningen, **2007**.
- [79] J. Shen, C.E. Wyman, *Hydrochloric acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose: data and kinetic model to maximize yields*, *AIChE Journal*, 58 (**2012**) 236-246.
- [80] A.A. Efremov, G.G. Pervyshina, B.N. Kuznetsov, *Production of levulinic acid from wood raw material in the presence of sulfuric acid and its salts*, *Chemistry of Natural Compounds*, 34 (**1998**) 182-185.
- [81] J. Guo, S. Zhu, Y. Cen, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, *Ordered mesoporous Nb-W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (**2017**) 611-619.
- [82] P.L. Dhepe, A. Fukuoka, *Cellulose conversion under heterogeneous catalysis*, *ChemSusChem*, 1 (**2008**) 969-975.
- [83] J. Shen, C.E. Wyman, *Hydrochloric acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose: data and kinetic model to maximize yields*, *AIChE Journal*, 58 (**2012**) 236-246.
- [84] M. Batzill, U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*, *Progress in Surface Science*, 79 (**2005**) 47-154.
- [85] V. Choudhary, S.H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N.S. Marinkovic, A.I. Frenkel, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, *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 (**2013**) 3997-4006.
- [86] Z. Fang, R.L. Smith, X. Qi, *Production of biofuels and chemicals with ionic liquids*, Springer, **2014**.
- [87] T. Wang, *Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural as a potential biorenewable platform chemical*, (**2014**).
- [88] M. Lopes, K. Dussan, J.J. Leahy, V.T. da Silva, *Conversion of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al_2O_3 -promoted sulphated tin oxide as catalyst*, *Catalysis Today*, 279, Part 2 (**2017**) 233-243.
- [89] H. Zhang, H. Pan, S. Yang, *Upgrading of cellulose to biofuels and chemicals with acidic nanocatalysts*, *Current Nanoscience*, 13 (**2017**) 513-527.
- [90] Q. Liu, F. Yang, H. Yin, Y. Du, *Conversion of saccharides into levulinic acid and 5-hydroxymethylfurfural over WO_3 - Ta_2O_5 catalysts*, *RSC Advances*, 6 (**2016**) 49760-49763.
- [91] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, *Post-combustion CO_2 capture with chemical absorption: A state-of-the-art review*, *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (**2011**) 1609-1624.
- [92] V.A. Escolano, E.P. Rosa, *ANÁLISIS DE LAS EMISIONES DE CO_2 Y SUS FACTORES EXPLICATIVOS EN LAS DIFERENTES ÁREAS DEL MUNDO*, *Revista de Economía Crítica*, 4 (**2005**) 17-37.
- [93] A.R. SALVADOR, *Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles*, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.(Esp)*, 104 (**2010**) 331-345.
- [94] K. Balakrishnan, R.D. Gonzalez, *Preparation of Pt/Alumina Catalysts by the Sol-Gel Method*, *Journal of Catalysis*, 144 (**1993**) 395-413.
- [95] H. Zou, Y.S. Lin, *Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO_2 - ZrO_2 oxides*, *Applied Catalysis A: General*, 265 (**2004**) 35-42.
- [96] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, I.J.-d. Val, M. Peñuelas-Galaz, P. Sánchez-Neri, P. Torres-Mancera, *Activity of NiW catalysts supported on TiO_2 - Al_2O_3 mixed oxides: Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT*, *Catalysis Today*, 107-108 (**2005**) 879-884.
- [97] A. Duan, R. Li, G. Jiang, J. Gao, Z. Zhao, G. Wan, D. Zhang, W. Huang, K.H. Chung, *Hydrodesulphurization performance of NiW/ TiO_2 - Al_2O_3 catalyst for ultra clean diesel*, *Catalysis Today*, 140 (**2009**) 187-191.
- [98] W. Huang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, G. Jiang, T. Dou, K.H. Chung, J. Liu, *Ti-modified alumina supports prepared by sol-gel method used for deep HDS catalysts*, *Catalysis Today*, 131 (**2008**) 314-321.

- [99] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.-K. Seo, F. Javier Garcia-Garcia, U. Häussermann, *Structural analysis of highly porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* , Journal of Solid State Chemistry, 217 (2014) 1-8.
- [100] S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouichet, V. Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trelkat, *Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56 (2017) 47-54.
- [101] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R.d. Coss, G. Oskam, *Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile*, Nanotechnology, 19 (2008) 145605.
- [102] N. Rahimi, R.A. Pax, E.M. Gray, *Review of functional titanium oxides. I: TiO_2 and its modifications*, Progress in Solid State Chemistry, 44 (2016) 86-105.
- [103] M. Gondal, T. Fasasi, A. Mekki, T. Saleh, A. Ilyas, T.F. Qahtan, X. Chang, *Phase Transformation and Structural Characterization Studies of Aluminum Oxide (Al_2O_3) Nanoparticles 5. Synthesized Using an Elegant Pulsed Laser Ablation in Liquids Technique*, 2016.
- [104] P.S. Santos, H.S. Santos, S.P. Toledo, *Standard transition aluminas. Electron microscopy studies*, Materials Research, 3 (2000) 104-114.
- [105] T. Dascalescu, L. Todan, A. Rusu, S. Preda, C. Andronescu, D.C. Culita, C. Munteanu, M. Zaharescu, *Nanosized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ oxide powder with enhanced porosity obtained by sol-gel method*, Revue Roumaine de Chimie, 59 (2014) 125-134.
- [106] L.E. Tolentino Navarro, R.I. Reyes Santiago, L. Cedeño Caero, *Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados en Al_2O_3 o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$* , Superficies y vacío, 28 (2015) 102-107.
- [107] S.S. Kalanur, I.-H. Yoo, H. Seo, *Fundamental investigation of Ti doped WO_3 photoanode and their influence on photoelectrochemical water splitting activity*, Electrochimica Acta, 254 (2017) 348-357.
- [108] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, *The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy*, Catalysis Letters, 56 (1998) 29-33.
- [109] J. Ramirez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Characterization and Hydrodesulfurization Activity of W-Based Catalysts Supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Mixed Oxides*, Journal of Catalysis, 170 (1997) 108-122.
- [110] P. Bhanja, A. Bhaumik, *Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy*, Fuel, 185 (2016) 432-441.
- [111] D. Kubička, I. Kubičková, J. Čejka, *Application of Molecular Sieves in Transformations of Biomass and Biomass-Derived Feedstocks*, Catalysis Reviews, 55 (2013) 1-78.
- [112] A. Azzouz, D. Nistor, D. Miron, A.V. Ursu, T. Sajin, F. Monette, P. Niquette, R. Hausler, *Assessment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH_3 and CO_2 -TPD measurements*, Thermochimica Acta, 449 (2006) 27-34.
- [113] J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, C. Ferretti, C.R. Apesteguía, *Chapter 1 Basic catalysis on MgO : generation, characterization and catalytic properties of active sites*, in: Catalysis: Volume 26, The Royal Society of Chemistry, 2014, pp. 1-28.
- [114] J. Engweiler, J. Harf, A. Baiker, *WO_x/TiO_2 Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by NH_3* , Journal of Catalysis, 159 (1996) 259-269.
- [115] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes*, Applied Catalysis A: General, 385 (2010) 1-13.

Síntesis y caracterización de un óxido mixto de Al₂O₃-TiO₂-W: efecto de la composición en las propiedades ácido-básicas

ORIGINALITY REPORT

14%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	ri.ujat.mx Internet	1257 words — 8%
2	www.researchgate.net Internet	635 words — 4%
3	www.uttab.edu.mx Internet	136 words — 1%
4	cidepasoc.files.wordpress.com Internet	54 words — < 1%
5	www.gob.mx Internet	36 words — < 1%
6	eprints.ucm.es Internet	21 words — < 1%
7	eprints.whiterose.ac.uk Internet	18 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES

EXCLUDE MATCHES

OFF

< 18 WORDS