

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



SÍNTESIS DE SÍLICES MESOESTRUCTURADAS ORGÁNICAMENTE
MODIFICADAS Y SU EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO
BENZOICO CON METANOL

Trabajo Especial de Grado Presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la
Br. Leidy C. Rodríguez Guillén, para optar al
Título de Licenciada en Química

Caracas, Octubre 2014

Yo Profesora Virginia Sazo Hernández, Investigadora del Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“SÍNTESIS DE SÍLICES MESOESTRUCTURADAS ORGÁNICAMENTE MODIFICADAS Y SU EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO BENZOICO CON METANOL”

Que presenta la Br. Leidy Carolina Rodríguez Guillén, para aspirar al Título de Licenciada en Química, ha sido realizando en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi Dirección, durante los años 2013 y 2014, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, 16 de octubre 2014.

(Tutor)

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó la sílice SBA-15 funcionalizada con 3-mercaptopropiltrimetoxi silano a diferentes contenidos (2, 5, 10, 15 y 20%) empleando el método de grafting y el método de co-condensación, seguido de la oxidación del grupo funcional anclado con H_2O_2 al 30% y la activación del grupo funcional a través de una reacción de acidificación con H_2SO_4 1M. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por diferentes técnicas de análisis fisicoquímico como lo fueron: Fisisorción de nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental (AQE) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se evaluaron en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

El estudio de las propiedades texturales realizados al SBA-15, y los materiales obtenidos por grafting, arrojaron valores de área específica entre 700 y 800 m^2/g y diámetros de poro entre 4 y 5 nm, valores similares a los reportados en la literatura. Para todos los sólidos se presentaron isothermas de adsorción tipo IV no clásico, características de sólidos micro-mesoporosos regulares.

Los resultados obtenidos por DRX mostraron que la incorporación del grupo R-SH al sólido SBA-15 por el método de grafting no modifica su ordenamiento espacial sin embargo, para los sólidos obtenidos por co-condensación el arreglo hexagonal no se mantiene. Por el método de co-condensación se observa la pérdida del ordenamiento hexagonal por la presencia del grupo funcionalizante.

El estudio por MEB de los sólidos sintetizado mostró que para el método de grafting la morfología de los sólidos varía a medida que el porcentaje de funcionalizante aumenta, inicialmente el SBA-15 muestra partículas semejantes a bastones de tamaños uniformes que se mantienen en el sólido de 2% de funcionalizante, al ir incrementando a 5 y 10 % de MPTMS la morfología se pierde y las partículas sólidas son amorfas. El G-SBA-15%MP presenta dos tipos de morfología (conglomerados amorfos y bastones alargados). El incremento a 20% de funcionalizante origina la morfología de partículas alargadas que forman bastones como los obtenidos en la sílice SBA-15. Por otra parte

la incorporación del grupo MPTMS en la sílice SBA-15 mediante el método de co-condensación produce sólidos formados mayormente por partículas amorfas y una pequeña población de partículas morfología tipo bastón.

El AQE realizado a los sólidos mostró que la cantidad de S en los mismos es mayor para los sólidos de co-condensación que para los sólidos obtenidos por el método de grafting. En estos últimos, el anclaje del grupo funcional a la sílice se ve afectado por la polaridad del solvente (etanol). La incorporación mejora al utilizar solventes no polares como el tolueno.

Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los sólidos sintetizados en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol mostraron que los sólidos sintetizados por el método de co-condensación (C-SBA-15%MPAc y C-SBA-20%MPAc) arrojan valores de conversión molar cercanos al 30 % a las 28 horas de tiempo de uso del catalizador, mientras que los sólidos obtenidos vía grafting no presentan actividad en la reacción de esterificación por el bajo nivel de incorporación del grupo tiol.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

“SÍNTESIS DE SÍLICES MESOESTRUCTURADAS ORGÁNICAMENTE MODIFICADAS Y SU EVALUACIÓN EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO BENZOICO CON METANOL”

Presentado por la Br. Leidy Carolina Rodríguez Guillén, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.

Prof. Virginia Sazo
Tutor

Prof. Juan Alvarez
Jurado

Prof. Marisol Ortega
Jurado

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

A mi familia, por apoyarme durante todo este tiempo, por confiar y creer en mí muchas gracias.

A mis padres (Lina Guillén y Leonardo Rodríguez) por permitirme realizar mis sueños, apoyandome en todo momento, por su guía, cuidados y regaños hoy soy lo que soy gracias a su esfuerzo inquebrantable los AMO. Mami gracias por siempre tener fé en mí.

A mis hermanos (Lilibeth y Leonardo) por que mi vida no seria la misma sin ustedes, los quiero.

A José Javier Cornejo, por estar a mi lado durante este periodo de mi vida, por hacerme reir, quererme, aguantarme y apoyarme siempre GRACIAS.

A mis compañeros y amigos Katherine Alcala, Rosmary León, Yosmar Quintana Rilso Rojas, Karina Díaz, Rubén Rojas, Juseth Ortega, Carlos Alfaro, Jaime Feliu, Mery Pereira, Eliana Prieto, Ulimer Paredes, Clara Palma, por contribuir de una u otra forma en este logro y estar presente en las buenas y en las malas,. Mil gracias

A mi tutora. La doctora Virginia Sazo, por la oportunidad de trabajar bajo su dirección en el laboratorio de tamices moleculares. Por todos los conocimientos adquiridos y su confiansa muchas gracias.

A la Universidad Central de Venezuela por ser mi segundo hogar y alma mater

A los proyectos: CDCH N° PG-03-7760-2009 (etapa 2) y el proyecto FONACIT N°2013000540 del C.C.P.P. por el financiamiento de este trabajo.

LISTA DE SÍMBOLOS

DRX:	Difracción de Rayos X
MCM-41:	Material Mesoporoso de la Corporación Mobil
SBA-15:	Material Mesoporoso de la Universidad de Santa Bárbara
TEOS:	Tetraetilortosilicato
MPTMS:	3-mercapto propiltrimetoxi silano
MEB:	Microscopía Electrónica de Barrido
BET:	Área Superficial por el modelo Brunauer-Emmett-Teller
AQE:	Análisis Químico Elemental

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	4
Objetivo General.....	4
Objetivos Específicos.....	4
III. REVISIÓN BILIOGRÁFICA.....	5
III.1. TAMICES MOLECULARES.	5
III.1.1 TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.....	6
III.2. FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS.	8
III.2.1 MÉTODO DE GRAFTING.	10
III.2.2 MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN.....	10
III.2.3 TRATAMIENTO DEL GRUPO FUNCIONAL	11
III.3. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN.....	12
III.4. ANTECEDENTES.....	16
IV. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES MOLECULARES	21
IV.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	21
IV.3.DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	25
IV.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	26
IV.5. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL.	27
V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
V.1. SÍNTESIS DE LA SÍLICE SBA-15.....	29
V.2. MÉTODO DE GRAFTING.....	30
V.3. MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN	31
V.4. TRATAMIENTO DEL GRUPO FUNCIONAL.....	33
V.5. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO CON METANOL..	35
V.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.	38
V.6.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	38
V.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	39

V.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	40
V.6.4 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL.....	41
VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	43
VI.1 CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO SBA-15.....	43
VI.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS FUNCIONALIZADOS.....	47
VI.2.1 PROPIEDADES TEXTURALES.....	47
VI.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	51
VI.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	54
VI.2.4 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL (AQE).....	63
VI.3. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO CON METANOL. ...	66
VII. CONCLUSIONES.....	76
VIII. RECOMENDACIONES.....	78
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
X. ANEXOS.....	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°	Pág.
1. Clasificación de los materiales porosos respecto al tamaño de poro	5
2. Materiales y reactivos utilizados en la síntesis del SBA-15	29
3. Materiales y reactivos utilizados en la síntesis de las sílices funcionalizadas por el método de grafting	30
4. Materiales y reactivos utilizados en la síntesis de las sílices funcionalizadas por el método de co-condensación	31
5. Identificación de los sólidos a sintetizar por los métodos de grafting y co-condensación	32
6. Materiales y reactivos utilizados en la reacción de oxidación del grupo tiol	33
7. Materiales y reactivos utilizados en la acidificación del grupo funcional	34
8. Identificación de los sólidos luego de la acidificación	34
9. Materiales y reactivos utilizados en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol	35
10. Propiedades texturales del SBA-15 y los sólidos sintetizados por grafting	50
11. Tamaño de las partículas de los sólidos funcionalizados a través del método de grafting	58
12. Tamaño de las partículas de los sólidos funcionalizados a través del método de co-condensación	62
13. Composición química de los sólidos sintetizados por el AQM y MEB	63
14. Composición química de los sólidos sintetizados por el método de grafting con diferentes solventes	65
15. Valores de la conversión molar del ácido benzoico obtenidos para los catalizadores sintetizados	67
16. Valores de la conversión molar del ácido benzoico obtenidos para los catalizadores sintetizados por grafting a un tiempo de contacto de 8 horas.	72

17. Tiempos de retención de los compuestos presentes en el cromatograma de la reacción de ácido benzoico con metanol.....	91
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°	Pág.
1. Tipos de poros en función del tamaño, su conectividad con el medio y con la superficie exterior	6
2. Esquema del sistema dual de poros del sólido SBA-15	8
3. Esquema de funcionalización vía grafting.....	10
4. Esquema de funcionalización vía Co-Condensación.....	11
5. Esquema resumen de un análisis por fisisorción de nitrógeno	22
6. Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción.....	24
7. Representación esquemática de la celda hexagonal.	25
8. Representación de los fundamentos básicos de la MEB.....	27
9. Montaje del equipo empleado en la esterificación del ácido benzoico.....	37
10. Cromatógrafo de gases HP G6890 series GC System Hewlett Packard.....	37
11. Equipo de adsorción y desorción de N ₂ Micromeritics Tristar 3000.....	38
12. Difractómetro de rayos X marca Bruker axs modelo D-8 Advance	40
13. Microscopio Electrónico de Barrido modelo S-2400.....	41
14. Equipo de Análisis Químico Elemental LECO SC-432.....	42
15. Esquema de funcionamiento del AQE LECO SC-432.....	42
16. Difractorama de rayos X de la sílice SBA-15.....	44
17. A) Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de la sílice SBA-15 y B) Distribución de tamaño de poros de la sílice SBA-15.....	45
18. Imagen obtenida por MEB para la sílice de SBA-15. A) Aumento de 2000X, B) Aumento de 5000X.....	46
19. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de la sílice SBA-15, G-SBA-2% MP, G-SBA-5% MP, G-SBA-10% MP, G-SBA-15% MP, G-SBA-20% MP.....	49
20. Difractograma de Rayos X de los catalizadores obtenidos por el método de Grafting	52

21. Difractograma de Rayos X de los catalizadores obtenidos por el método de Co-Condensación.....	53
22. Micrografías electrónicas de barrido con aumento de 2000X y 5000X respectivamente para G-SBA-2% MP (imagen A y B), G-SBA-5% MP (imagen C y D), G-SBA-10% MP (imagen E y F).....	55
23. Micrografías electrónicas de barrido con un aumento de 2000X y 5000X respectivamente para G-SBA-15%MP (imagen G y H) y G-SBA-20%MP (imagen I y J).....	56
24. Micrografías electrónicas de barrido con un aumento de 2000X y 5000X respectivamente para C-SBA-2%MP (imagen A y B), C-SBA-5%MP (imagen C y D) y C-SBA-10%MP (imagen E y F).	60
25. Micrografías electrónicas de barrido con un aumento de 2000X y 5000X respectivamente para C-SBA-15%MP (imagen G y H) y C-SBA-20%MP (imagen I y J).	61
26. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores C-SBA-20%MPAc y C-SBA-15%MPAc con una relación HBz/Cat = 1,66.....	69
27. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores C-SBA-20%MPAc y C-SBA-15%MPAc con una relación HBz/Cat = 0,83.....	69
28. Zona de transferencia de masa (MTZ).....	71
29. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores G-SBA-30%MPAc, G-SBA-20%MPAc y G-SBA-15%MPAc sintetizados empleando Tolueno como solvente, a un tiempo de contacto de 8 h con el funcionalizante y con una relación HBz/Cat = 0,83.....	73
30. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores C-SBA-20%MPAc, G-SBA-30%MPAc (T 8H) y el G-SBA-15%MPAc (T 8H) con una relación HBz/Cat = 0,83.....	74

31.Distribución de tamaños de poros de las sílices G-SBA-10%MP (A), G-SBA-15%MP (B), G-SBA-20%MP (C).....	85
32.Curva de Calibración.....	88
33.Cromatograma de la reacción de ácido benzoico con metanol.....	90

I. INTRODUCCIÓN

Los tamices moleculares presentan una elevada superficie específica y volumen de poros, lo que los hace interesantes para su utilización como catalizadores, adsorbentes y soportes de catalizadores. Los tamices moleculares más ampliamente difundidos son las zeolitas, las cuales poseen un tamaño de poro promedio menor a 2 nm, estos materiales poseen excelentes propiedades catalíticas gracias a que están constituidos por redes cristalinas de aluminosilicatos. Sin embargo, aunque las zeolitas son selectivas al paso preferencial de moléculas a través de sus poros y poseen estabilidad en un amplio rango de temperaturas, sus aplicaciones en la industria se limitan a reacciones donde los reactivos, productos o estados de transición sean moléculas con dimensiones inferiores al espacio intracristalino de la zeolita. Así, existe una persistente demanda en sintetizar nuevos materiales, con tamaño de poro mayor al de las zeolitas y que al mismo tiempo exhiban estructuras de poros bien definidas.

Los materiales mesoestructurados o mesoporosos ordenados (tamaño de poros entre 2 – 50 nm) representan una nueva generación de sólidos porosos, cuya síntesis y caracterización inicial se llevó a cabo en 1992 por investigadores de la compañía Mobil Oil. Desde su descubrimiento, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que han originado una amplia variedad de estructuras. En este sentido, cabe destacar los resultados obtenidos por los investigadores D.Zhao y G.Stucky, los cuales han permitido incrementar la estabilidad de este tipo de materiales, así como ampliar su tamaño de poro hasta 30 nm con la síntesis del material mesoestructurado denominado SBA-15 ^[1].

Durante años se han utilizado catalizadores homogéneos de tipo ácido mineral en los procesos de síntesis orgánica. Sin embargo, a pesar de su alto rendimiento, la mayoría de éstos catalizadores son tóxicos y/o corrosivos, además, los costos de producción son elevados por las etapas de separación y purificación posterior a la síntesis. Un alto contenido de ellos es desechado al medio ambiente, ocasionando graves problemas de salud y ecológicos. Todas estas desventajas, han impulsado el

incremento en el número de estudios orientados al diseño de catalizadores ácidos sólidos empleando materiales mesoestructurados modificados, como alternativa sustitutiva al empleo de catalizadores ácidos minerales en procesos de síntesis orgánica [2,3].

En anteriores trabajos de investigación relacionados con el tema [2,4-6], se han reportado rutas sintéticas para la obtención de los catalizadores heterogéneos que generan un alto volumen de desechos durante la síntesis de dichos catalizadores. El Laboratorio de Tamices Moleculares, realiza investigaciones empleando una ruta sintética ambientalmente más amigable, que permite obtener catalizadores con propiedades adecuadas como sustitutos a los catalizadores homogéneos, considerando una reducción de costos ambientales y económicos [3,7-11].

El presente TEG forma parte de un Proyecto de Investigación de Grupo financiado por CDCH-UCV que considera la síntesis de sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos orgánicos, y su aplicación como catalizadores y adsorbentes, el cual se encuentra en su fase inicial de desarrollo. En este trabajo de Investigación, se estudia tanto la síntesis de sílices mesoestructuradas, como su caracterización y evaluación en una reacción de catálisis ácida. Se empleó la ruta de síntesis utilizada en trabajos previos [3,7-13] para la obtención del silicato. La funcionalización de las sílices mesoporosas se llevó a cabo con el grupo 3-mercaptopropiltrimetoxi silano por vía in-situ (Co-Condensación) y post-síntesis (Grafting). Posteriormente, el material debió ser oxidado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, para obtener el grupo propil-ácido sulfónico en la estructura de la sílice y acidificado con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1M para la activación de dicho grupo, a fin de obtener un catalizador ácido sólido, con potencial actividad para reacciones de síntesis orgánica tipo esterificación de Fischer [14-17].

La esterificación de Fischer es una reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol para producir un éster. Esta reacción es realizada normalmente con catalizadores ácidos minerales como el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico

concentrado. En este trabajo, se seleccionó esta reacción en particular como sistema de estudio para la evaluación catalítica de las sílices SBA-15 funcionalizadas, debido a la importancia de los ésteres en la industria farmacéutica por su amplia utilización en formulaciones como soluciones orales y suspensiones, preparaciones oftalmológicas, tópicas y vaginales, también se utilizan en la industria de los cosméticos como preservativos antimicrobiales, en perfumería, como saborizante de alimentos y como componente de algunos pesticidas.

Todos los materiales a sintetizar fueron caracterizados por las técnicas de Fisisorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental (AQE) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), dichos estudios permiten identificar el grado de ordenamiento estructural y determinar la eficacia de la funcionalización en los sólidos mesoestructurados por ambas rutas de síntesis, al igual que la efectividad del tratamiento oxidativo del grupo tiol utilizando H_2O_2 y la activación del grupo funcional a través de una reacción de acidificación con H_2SO_4 1M. La reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, fue empleada para comprobar la actividad de los centros ácidos, obtenidos a partir de la modificación de los diferentes sólidos funcionalizados.

II. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la modificación de sílices SBA-15 con 3-mercaptopropiltrimetoxi silano y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

Objetivos Específicos

1. Síntesis de los sólidos mesoporosos SBA-15.
2. Modificación de las sílices mesoporosas SBA-15 empleando 3-mercaptopropiltrimetoxi silano como funcionalizante, al 2, 5, 10, 15 y 20% en peso empleando el método de grafting (post-síntesis) y el método de co-condensación (in-situ).
3. Tratamiento del grupo funcional tiol por oxidación con H_2O_2 al 30% y activación por acidificación con H_2SO_4 1M.
4. Caracterización de los sólidos sintetizados mediante técnicas de: Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X, Análisis Químico Elemental y Microscopía Electrónica de Barrido.
5. Evaluar los sólidos sintetizados en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol a $45^\circ C$, en un sistema Batch a presión atmosférica con agitación continua por 28 horas.

III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

III.1. TAMICES MOLECULARES.

Este término es empleado desde 1932, para definir sólidos que exhiben la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño.

La composición química de los tamices moleculares permite definir al menos cuatro familias diferentes:

- Zeolitas (silicoaluminatos cristalinos)
- Arcillas con pilares Intercalados (PILC)
- Sólidos Mesoporosos Silícicos
- Aluminofosfatos

La norma ISO 15901-2: 2006: "Pore size distribution and porosity of solid materials by Mercury Porosimetry and gas Adsorption- Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption" acepta la clasificación de poros propuesta originalmente por Dubinin (1955) y posteriormente adoptada por la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, en función de su anchura de poro media ^[18]. Según la IUPAC (Norma ISO 15901-2), la clasificación de los materiales porosos respecto al tamaño de poros es la siguiente (ver tabla 1):

Tabla 1. Clasificación de los materiales porosos respecto al tamaño de poro

Tipo	nm
Microporosos	< 2
Mesoporosos	2 – 50
Macroporosos	> 50

Por otro lado, los poros se catalogan en función de su tamaño, forma y la conectividad del mismo con los que le rodean y con la superficie exterior, tal como se observa en la figura 1.

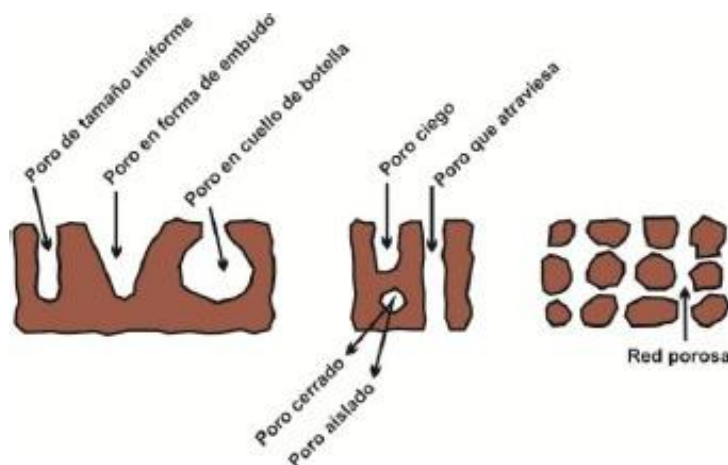


Figura 1. Tipos de poros en función del tamaño, su conectividad con el medio y con la superficie exterior.

III.1.1 TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.

Sólo aquellos sólidos porosos que poseen una distribución estrecha de tamaño de poros pueden catalogarse como un Tamiz Molecular. Un material mesoporoso es un sólido cuyo tamaño de poro promedio oscila entre (2 – 50) nm como se indicó en la Tabla 1. El desarrollo más importante de los sólidos mesoporosos ordenados ocurre en 1992, cuando los investigadores de la Mobil Oil Company reportan la síntesis de una nueva clase de tamices moleculares basados en sílice y sílice-alumina, a estos materiales mesoporosos los identificaron como familia M41S, la cual se caracteriza por exhibir un sistema periódico mesoporoso entre (2 – 10) nm de diámetro, poseer una distribución de poro estrecha, además de volúmenes porosos del orden de 1 cm³/g. Su formación se basa en el empleo de surfactantes como agentes directores de la

estructura logrando superficies específicas comprendidas entre 500 y 1000 m²/g. Se identificaron tres miembros de esta familia que presentan diferentes ordenamientos cristalográficos (MCM-41, MCM-48 y MCM-50) [19].

A partir de la obtención de la familia M41S, se originó un gran auge de investigación en esta área, cuyo objetivo principal es mejorar las propiedades y posibles aplicaciones de esta clase de tamices moleculares. Es así como surgieron materiales como el SBA-15 en 1998, además de otros sólidos óxidos mesoestructurados.

Los tamices moleculares mesoporosos desarrollados en la década de los 90, mediante el empleo de plantillas orgánicas, causaron un gran impacto e interés debido a sus potenciales usos como adsorbentes y catalizadores, o soportes de catalizadores, ya que es posible variar ampliamente su composición [1, 19, 20].

El silicato SBA-15 fue obtenido en la Universidad Santa Bárbara de California (USA), y sintetizado por los investigadores D.Zhao y G.Stucky [1]. Estos materiales son de pared gruesa (≥ 3 nm), poseen una gran estabilidad térmica e hidrotérmica, se caracterizan por exhibir poros de gran tamaño (5 - 30 nm), permitiendo que moléculas voluminosas ingresen al interior de los poros. Además, poseen una estrecha distribución de tamaño de poro en la región mesoporosa, fruto de su estructura altamente ordenada, estos materiales presentan una elevada superficie (con áreas de 690 – 920 m²/g).

La sílice SBA-15 presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme, que se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos, que conecta entre sí, los canales grandes (ver figura 2), es decir, el sólido SBA-15, cuenta con la combinación de microporosidad y mesoporosidad en su estructura, lo cual facilita los procesos de difusión necesarios para catálisis heterogénea.

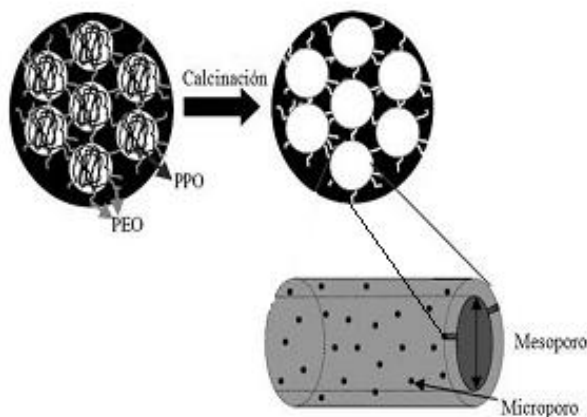


Figura 2. Esquema del sistema dual de poros del sólido SBA-15

A pesar de las ventajas que sólidos como el SBA-15 y AISBA-15 ofrecen como soportes de catalizadores, la síntesis reportada por Zhao y colaboradores^[1], resulta poco atractiva para su aplicación a gran escala, debido a que se lleva a cabo en un medio fuertemente ácido ($\text{pH} = 0$), utilizando un alto contenido de HCl concentrado (12 M). Es por ello, que recientemente se han hecho importantes esfuerzos en tratar de obtener estos materiales en condiciones de pH menos severas. Las modificaciones introducidas para la síntesis del SBA-15^[3] consiste en utilizar sólo la cantidad necesaria de HCl para protonar las cadenas polietoxiladas del polímero surfactante (TCP) y evitar así la generación excesiva de desechos de HCl en el procedimiento de síntesis. Típicamente, se debe preparar una mezcla homogénea de TCP (Pluronic 123) en solución acuosa a $\text{pH} = 1,5$ ajustado con HCl diluido, seguidamente se incorpora la fuente de silicio manteniendo la agitación y el calentamiento durante 48 h, luego de lo cual, el sólido obtenido se filtra y seca para su posterior calcinación.

III.2. FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS.

Los materiales mesoporosos ordenados, lo son sólo a nivel espacial, en ellos no se encuentra ordenamiento a nivel de la red tetraédrica del silicio constituyente. Estos

sólidos se caracterizan por contener en su estructura grupos silano Si-OH como consecuencia de los defectos de conectividad superficial. Los grupos silanos influyen marcadamente en las propiedades de los materiales mesoestructurados, porque a mayor concentración de ellos en la superficie de los sólidos mesoporosos, mayor es la afinidad de los mismos por las moléculas polares. Por otra parte, los grupos silanos poseen la capacidad de reaccionar con una gran variedad de compuestos químicos, formando enlaces covalentes del tipo Si-O-R. Esto es lo que permite fijar o anclar en la superficie del material mesoestructurado diferentes especies químicas.

La incorporación de un grupo orgánico o de heteroátomos a los materiales mesoestructurados incrementa notablemente sus potenciales aplicaciones, ya que le imparte versatilidad química a un esqueleto de un óxido inorgánico. Mientras que la matriz silíceo le proporciona al nuevo sólido estabilidad térmica, mecánica y estructural en el caso de los heteroátomos [21].

Las sílices mesoestructuradas pueden ser funcionalizadas por los métodos in-situ (co-condensación) y post-síntesis (grafting ó anclaje), los cuales serán descritos a continuación en el presente trabajo.

El material mesoporoso a funcionalizar en este trabajo de investigación, es la sílice mesoporosa SBA-15. La misma se modificará mediante la introducción del grupo 3-mercapto propiltrimetoxi silano (a través del método de grafting y el método de co-condensación). El grupo tiol obtenido sin oxidar y posteriormente acidificar no presenta actividad en reacciones de catálisis ácida, en su lugar ha mostrado buenas propiedades para la adsorción de metales pesados en soluciones contaminadas con iones como Hg^{2+} y Ag^+ . Se espera que posterior a la oxidación y acidificación del grupo tiol, los materiales híbridos que poseen el grupo ácido sulfónico en su estructura exhiban actividad, en reacciones como la esterificación de ácidos carboxílicos, como se reportó en otras investigaciones [6, 13, 15-17].

III.2.1 MÉTODO DE GRAFTING.

En el método de incorporación post-síntesis (grafting), la superficie de la sílice inorgánica mesoporosa ya sintetizada reacciona con los precursores orgánicos a través de la reacción de sililación, acoplando así los grupos orgánicos directamente a la superficie de los grupos silanol aislado (Si-OH) y geminales (Si-(OH)₂), es decir, la funcionalización post-síntesis se lleva a cabo cuando el material a quien previamente se le ha eliminado el tensoactivo, se trata con una disolución de un alcoxi o alcoxisilano que contiene el grupo funcional en un disolvente inerte (ver figura 3).

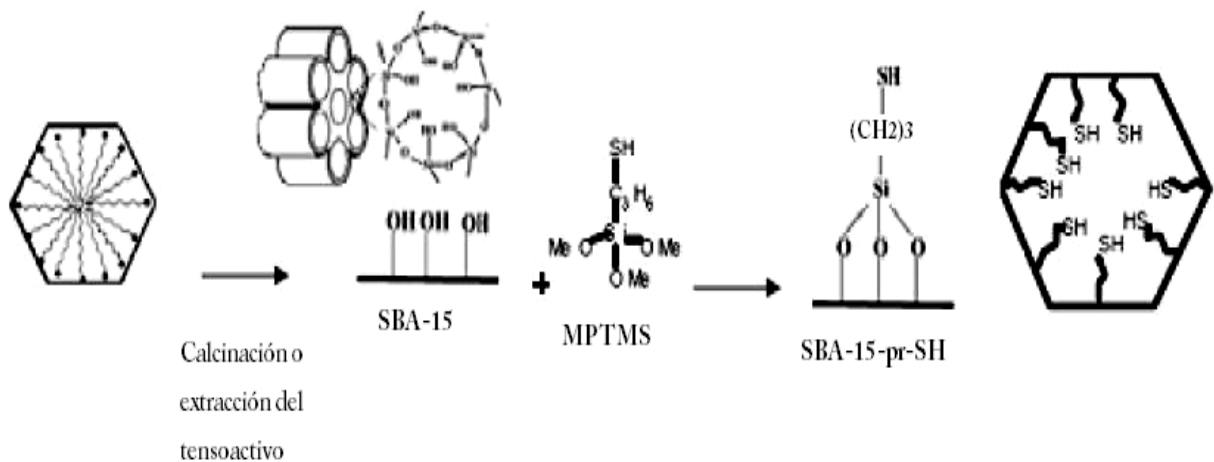


Figura 3. Esquema de funcionalización vía grafting [6].

III.2.2 MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN

En este mecanismo, el precursor del grupo funcional, en general un silano que contiene uno o más grupos reactivos como cloro, metoxi o etoxi, se incorporan al gel de síntesis desde el inicio, lo que da origen a la condensación conjunta del funcionalizante con la fuente de silicio. En medio acuoso, los grupos alcoxi se hidrolizan y reaccionan, con los precursores del esqueleto de sílice; generalmente, también con los alcóxidos de silicio, para formar el armazón de la estructura, en la que los grupos orgánicos R están

unidos a átomos de silicio de la pared y pueden, por lo tanto, reaccionar con especies químicas presentes eventualmente en el interior de los canales y cavidades, tal como se puede apreciar en la figura 4 mostrada a continuación.

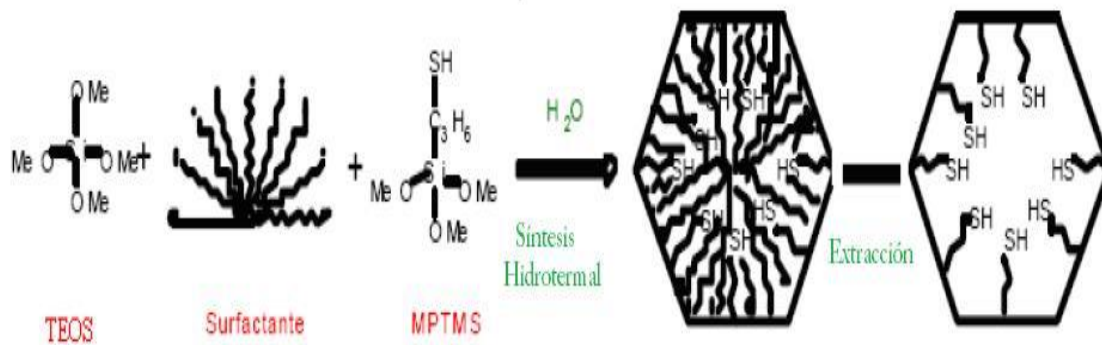


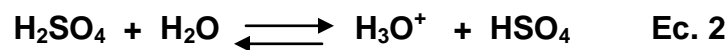
Figura 4. Esquema de funcionalización vía co-condensación [6].

III.2.3 TRATAMIENTO DEL GRUPO FUNCIONAL

Independientemente del método empleado para la funcionalización de los materiales mesoestructurados, el grupo tiol presente en los sólidos debe posteriormente oxidarse para generar el grupo ácido sulfónico (RSO₃H). Este proceso requiere de un fuerte agente oxidante [6, 13, 15, 16, 21] que en nuestro caso es el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30%. Esta reacción no es contaminante, ya que los productos obtenidos son el grupo ácido sulfónico, el cual se encuentra incorporado a la fase sólida inorgánica y moléculas de agua, como se puede apreciar en la reacción:



Luego de generar el grupo ácido sulfónico (RSO_3H) en los materiales mesoestructurados (obtenidos por el método de grafting y co-condensación), se procede a la acidificación del grupo funcional empleando un ácido fuerte como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1M, cuyo fin es garantizar la total protonación de los sitios ácidos (centros activos) en los materiales mesoporosos ^[15-17]. A continuación se muestra la reacción de acidificación del grupo funcional:

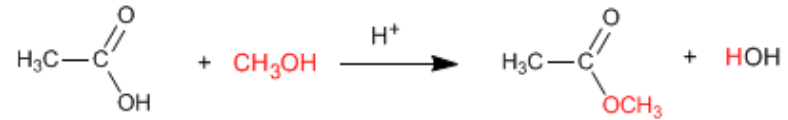


III.3. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Se denomina Esterificación de Fischer, al proceso a través del cual se sintetiza un éster. En la industria química, los ésteres son de mucha utilidad debido a su fácil obtención y su reactividad.

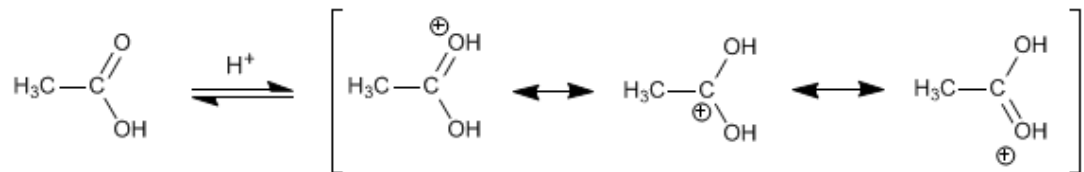
La reacción de esterificación ocurre por un ataque nucleofílico del oxígeno de una molécula del alcohol al carbono del grupo carboxílico en presencia de un protón del medio. El protón migra al grupo hidroxilo del ácido carboxílico, que luego es eliminado como agua. El rol del catalizador es el de aumentar la actividad carbonílica (la carga parcial positiva sobre el átomo de carbono) por protonación de uno de los oxígenos del ácido. Lo mismo se puede conseguir utilizando derivados más activos del ácido como los haluros y los anhídruros. A continuación se muestra la reacción general y su mecanismo de reacción ^[22]:

✓ Reacción General

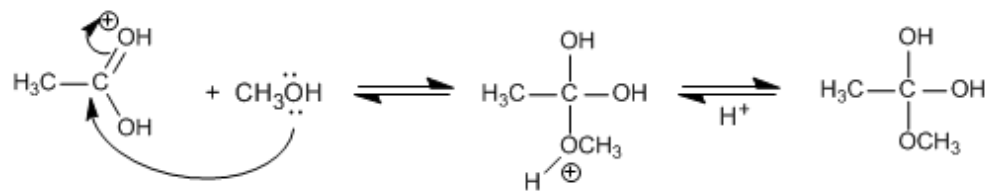


✓ Mecanismo de Reacción en Fase Homogénea

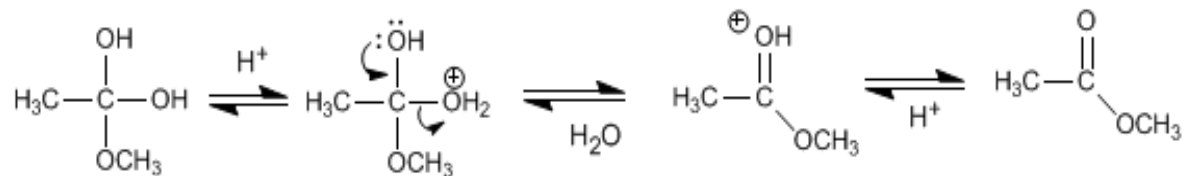
Etapa 1: Protonación del grupo carboxílico



Etapa 2: Ataque nucleofílico del alcohol (metanol) al carbono del grupo carboxilo (Adición)



Etapa 3: Eliminación del agua



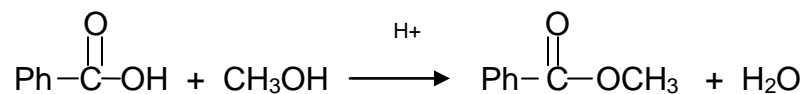
En la **catálisis heterogénea**, el catalizador se encuentra en una fase distinta al sistema reactivo, por lo que en este caso, la velocidad de la reacción está más relacionada con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, que con su masa ^[23]. Un catalizador heterogéneo activo para la reacción de esterificación de un ácido carboxílico debe poseer centros ácidos de naturaleza Bronsted fuerte, cuya fuerza ácida sea comparable a la del ácido sulfúrico.

La catálisis heterogénea, es menos específica que la homogénea; sin embargo, se prefiere industrialmente por sus conversiones (alto rendimiento de transformación de reactivos a productos). Uno de los retos en catálisis heterogénea donde participan componentes en fase líquida, es minimizar la solubilidad de los componentes activos del catalizador en el medio de reacción, ya que esto conduce a la pérdida del catalizador.

A. Corma y colaboradores ^[24] realizaron la esterificación del ácido fenilacético y del ácido benzoico sobre una zeolita Y. El ácido benzoico generó rendimientos al éster mucho menores que el ácido fenilacético, y lo explican por la baja susceptibilidad al ataque nucleofílico del grupo carbonilo aromático debido a la transferencia de carga del anillo aromático al carbono carbonílico deficiente de electrones.

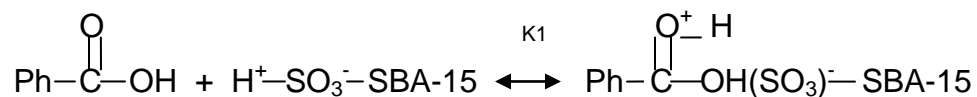
Basándonos en el mecanismo propuesto por estos autores, en este trabajo se propone el siguiente mecanismo para la esterificación del ácido benzoico con metanol sobre la sílice SBA-15 funcionalizada con 3-mercapto propiltrimetoxi silano activado.

✓ Reacción General



✓ Mecanismo de Reacción

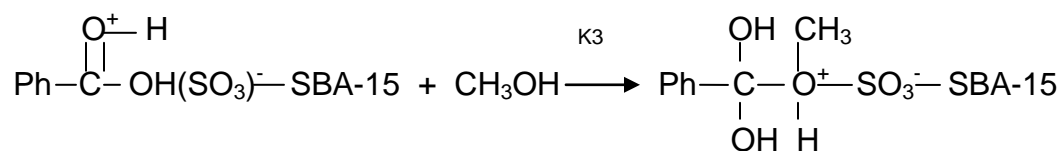
Etapa 1: Protonación del grupo carboxílico



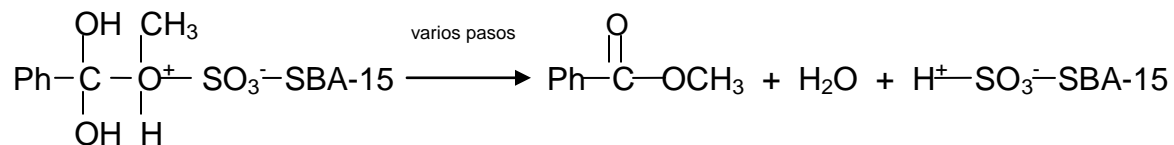
Etapa 2: Ataque del alcohol (metanol) al grupo ácido sulfónico (RSO₃H).



Etapa 3: Ataque nucleofílico del alcohol (metanol) al carbono del grupo carboxilo (Adición)



Etapa 4: Eliminación del agua



III.4. ANTECEDENTES

A continuación se presentarán algunos trabajos relacionados con la presente investigación.

La búsqueda de catalizadores sólidos que presenten sitios con acidez tipo Bronsted fuerte para la reacción de esterificación, nos condujo a proponer a los heteropoliácidos (HPA) como agentes adecuados para llevar adelante reacciones de catálisis ácida. Rondón Marilin ^[7] trabajó con los sólidos: SBA-15 con incorporación de aluminio y heteropoliácidos de tungsteno, Zeolitas Mordenita ($\text{Si}/\text{Al} = 15$ y 30) y ZSM-5 con relaciones de $\text{Si}/\text{Al} = 80$ y 120 , Silicoaluminofosfatos SAPO-5 y Al-MCM-41 con relaciones $\text{Si}/\text{Al} = 15$ y 50 , evaluando su actividad catalítica en la síntesis del benzoato de metilo a partir del ácido benzoico con metanol. En esta investigación, se demostró la viabilidad de la sustitución de catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos para la síntesis del benzoato de metilo. El catalizador que presentó mayor conversión ($65,16\%$), fue el sustituido con heteropoliácido de tungsteno; sin embargo, para este catalizador se observó la contribución de catálisis homogénea a la heterogénea. Parte del heteropoliácido se disolvió en el medio de reacción por su alta solubilidad en medios polares como el metanol.

Blandín ^[8] por su parte, trabajo con los sólidos micro y mesoporosos SAPO-5, mordenita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ y 30), Al-MCM-41 con dos relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ y 50 y finalmente la zeolita ZSM-5 con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ y 120 . Aquí se evaluó la actividad catalítica de los sólidos obtenidos en la síntesis del metil-parabeno y butil-parabeno partiendo del ácido p-hidroxibenzoico con metanol y butanol. En general, los catalizadores fueron más activos cuando se utilizó metanol como solvente y se obtuvo el siguiente orden de conversión: ZSM-5 > H-Mor > Al-MCM-41, este orden se atribuyó a la mayor acidez Bronsted de la zeolita ZSM-5 respecto a la H-Mor y a la Al-MCM-41.

Colina ^[9], empleó el sólido SBA-15 con incorporación in-situ y por impregnación de 20% p/p de heteropoliácidos de tungsteno (HPW), molibdeno (HPMo) y aluminio con una relación $\text{Si}/\text{Al} = 30$, así como también una zeolita HY, en la reacción de

esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con metanol y butanol. En la reacción con metanol, obtuvo la mayor conversión con el sólido HPW-SBA-15 (48,15 %), mientras que para la reacción con butanol, se observó la mayor conversión con la zeolita HY con un valor de 6,53 %. Al duplicar la cantidad de catalizador presente en la reacción de esterificación manteniendo las demás condiciones, obtuvieron como resultado un aumento en la conversión de casi un 60 % cuando se utiliza el catalizador HPW-SBA-15.

Los sólidos obtenidos por síntesis directa y por impregnación en este trabajo, presentan entre sí comportamientos catalíticos muy diferentes, siendo estos últimos muy solubles en solventes polares.

López Carmen M. y colaboradores ^[10] realizaron la evaluación catalítica de una zeolita tipo Y y de sólidos mesoporosos AIMCM-41 y AISBA-15, impregnados con ácido tungstofosfórico, HPW y la esterificación en fase líquida homogénea usando ácido sulfúrico y HPW sin soportar como catalizadores. Obteniendo como resultado que la conversión lograda en medio homogéneo (49 %) es similar a la obtenida en medio heterogéneo (47 %) empleando los catalizadores sólidos impregnados con HPW. Por otra parte los tamices moleculares sin impregnar con HPW no mostraron actividad catalítica, y la conversión obtenida al impregnarlos con HPW (AIMCM-41 y SBA-15) depende del soporte usado. A las 24 horas de reacción se alcanza una conversión similar con SBA-15 impregnado, H₂SO₄ y HPW, sugiriendo la posible pérdida del HPW anclado sobre el SBA-15. Estos resultados se compararon con los obtenidos usando una zeolita Y en este caso, no se obtuvo actividad catalítica y se asoció a restricciones difusionales asociadas con el tamaño molecular de los reactivos respecto al tamaño de poro del sólido.

Sazo y colaboradores ^[3] trabajaron con los sólidos tipo SBA-15 y Al-SBA-15 (Si/Al de 30 y 60) obtenidos por regulación del pH de síntesis a pH 1,5. A los sólidos se le incorporó un heteropoliácido de Tungsteno (HPW) por síntesis directa con un contenido del 10% p/p de HPW y por síntesis indirecta con un contenido de HPW del 10% y 20%, evaluando su capacidad catalítica en la reacción de esterificación del ácido

benzoico con metanol. Se encontró que para el SBA-15 y Al-SBA-15 con relaciones Si/Al=30 y 60, valores de área entre 700 y 800 m²/g y diámetro de poro entre 3 y 4 nm. Estos valores son similares a los reportados en la literatura bajo condiciones de síntesis más severas. Aquellos materiales que poseen mayor relación Si/Al, retuvieron mejor la molécula de heteropoliácido en la superficie del sólido, obteniéndose una mayor conversión (79,3% de conversión al éster con HPW/Al-SBA-15, relación Si/Al=60 y 20% p/p de HPW). Para el sólido SBA-15 con heteropoliácido, las conversiones obtenidas hacia el producto deseado fueron bajas.

Recientemente, en el Laboratorio de Tamices Moleculares hemos comenzado a trabajar con sistemas híbridos basados en sílice mesoporosa y órgano-silanos, Los mismos han demostrado ser adsorbentes de iones contaminantes en fase acuosa. La fase de evaluación catalítica se encuentra actualmente en desarrollo. Entre esos trabajos tenemos:

Huerta B., Sazo V., López ^[11] sintetizaron sílices funcionalizadas para la remoción de Cr (VI). En este trabajo de investigación se preparó una serie de sílices tipo SBA-15 por el método post-síntesis con 3-amino propiltrimetoxi silano, utilizando tres contenidos de funcionalizante (10, 20 y 30 % en peso). La evaluación de las propiedades texturales de los sólidos mostró una disminución apreciable del área específica BET (75 %) y del volumen de poro (40 %) al incrementar el contenido de funcionalizante en los sólidos. Ambos efectos se atribuyen a la pérdida de microporosidad de los materiales por ocupación de las cadenas de funcionalizante dentro del sistema poroso. Sin embargo, la mesoporosidad no se vio afectada por el proceso de funcionalización. Las curvas de adsorción de iones Cr (VI) sobre las sílices muestra que se alcanza una adsorción entre el 35-45 % de los iones en solución y depende del contenido de funcionalizante en el adsorbente, la sílice SBA-15 no mostró adsorción.

Araujo E. ^[12] trabajó con los sólidos MCM-41 y SBA-15, para ser utilizados como soportes en la funcionalización orgánica con 30 a 50 % en peso de 3-amino propiltriethoxi silano (APTES) empleando el método post-síntesis y el método de co-

condensación. Los análisis por DRX indicaron que la funcionalización de las sílices SBA-15 no afectó el ordenamiento hexagonal de los poros; sin embargo, no fue así para MCM-41. Por otra parte, el área específica y el volumen poroso disminuyeron apreciablemente para altos contenidos de funcionalizante. Finalmente, obtuvieron que el método de incorporación por co-condensación del MCM-41, conduce a mejoras en la porosidad y la estructura para bajos contenidos de modificador orgánico. Mientras que, para un igual contenido de funcionalizante incorporado por el método post-síntesis, el material obtenido fue de bajo orden espacial y características texturales disminuidas respecto al soporte silícico. El sólido MCM-41 con 30% de órgano-silano, resultó ser un adsorbente efectivo de iones Cr (IV); logrando adsorber 78% de este ión en solución acuosa, para una solución de 100 ppm.

Citak A y colaboradores ^[13] trabajaron con la sílice mesoporosa SBA-15 sintetizada y funcionalizada mediante el método de síntesis de co-condensación de la fuente de silicio con los modificadores. En este estudio, feniltrimetoxisilano (PTMS), 3-mercapto propiltrimetoxi silano (MPTMS) y trimethoxypropylsilane (PGT) se utilizaron como precursores de silano para la funcionalización, y después se trató con solución de HCl, la actividad catalítica se evaluó en la esterificación de metanol-ácido láctico. La presencia de anclaje de grupos funcionales en la SBA-15 se demostró por difracción de rayos X, FT-IR, área superficial BET y distribuciones de tamaño de poro. Se observó una buena actividad catalítica especialmente para la SBA-15-SO₃H-MPTMS, y el orden de actividad catalítica se determinó como sigue: SBA-15-SO₃H-MPTMS > SBA-15-TMPS > SBA-15-PTMS, que se asocia directamente con el área superficial, tamaño de poro y volumen de poro. Con este trabajo ellos concluyen que el catalizador ácido sólido de la SBA-15-SO₃H-MPTMS tiene una ventaja adicional sobre PTMS y TMPS funcionalizado SBA-15 en términos de alta reactividad debido a la presencia de grupos de ácido sulfónico en su estructura. Además, SBA-15-SO₃H-MPTMS muestra notable reutilización para la esterificación de metanol-ácido láctico. En comparación con el catalizador homogéneo, el catalizador heterogéneo muestra un rendimiento notable, tales como la separación, recuperación y reutilización.

Xiaofeng C. y colaboradores ^[14] en este trabajo se reporta la síntesis de la sílice mesoporosa MCM-41 funcionalizada con ligandos orgánicos (organoamino) de carga similar pero con diferente distribución de los patrones de sitio de aislamiento o sitio de agregación empleando el método de grafting y diferentes disolventes (etanol y tolueno). Las sílices organomodificadas sirvieron de centro de anclajes para un HPW donde se llevó a cabo la reacción de oxidación de cicloocta-1,5-dieno (COD), la mayor selectividad a la formación del epóxido se obtuvo sobre los sólidos sintetizados utilizando tolueno durante el anclaje del ligando orgánico. Los autores atribuyen este resultado a la agregación de los centros catalíticos.

Rác B. y colaboradores ^[15] trabajaron sintetizando MCM-41 con diámetros de poros entre 1,6 y 3,5 nm funcionalizándolos con grupos propanosulfónico covalentemente anclados. Prepararon dos muestras en presencia de agentes tipo plantillas (cloruro de hexadeciltrimetilamonio y bromuro de deciltrimetilamonio), luego de la eliminación de la plantilla del sólido lo hicieron reaccionar con 3-mercapto propiltrimetoxi silano seguido de la transformación de los grupos tiol mediante la oxidación con H₂O₂ al 35 % durante 24 h y finalmente los materiales oxidados se suspendieron en H₂SO₄ 1 M por dos horas. También prepararon dos catalizadores empleando como funcionalizante feniltriétoxisilano. Estudiaron tres transformaciones catalíticas; la isomerización, reordenamiento y la formación de cetales para conocer los cambios que se producen en la selectividad, dependiendo del tamaño de los reactantes. Los autores encuentran cambios significativos en la selectividad, como resultado del efecto combinado de las características estructurales del catalizador, el envejecimiento del catalizador, y limitaciones de la difusión y, en particular, para los catalizadores modificados con feniltriétoxisilano las limitaciones de difusión desempeñan un papel significativo en la actividad de catalizadores.

Román-Aguirre M. y colaboradores ^[16] utilizaron la sílice mesoporosa ordenada MCM-41 y el Aerosil-200, funcionalizados con diferentes cantidades de grupos SO₃ como catalizadores para la síntesis heterogénea de canfeno a partir de α -pineno. El MCM-41 y el Aerosil-200 fueron modificados, utilizando dos gramos del material de

base de sílice suspendido en 125 mL de tolueno en presencia de diferentes cantidades de MPTS. La suspensión se agitó magnéticamente y se mantuvo a reflujo por 4 h. El sólido obtenido se filtró, se lavó con cloroformo y se secó. Cada sólido se trató durante 8 h con una solución de 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30 % y 30 mL de metanol, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó durante la noche a temperatura ambiente. Por último, cada sólido se suspendió 4 h en 50 mL de H_2SO_4 0,1 M, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 100°C durante toda la noche.

Se encontraron tres tipos de sitios ácidos en la funcionalización del MCM-41, mientras que para el Aerosil-200 se encontraron sitios ácidos fuertes solamente, sin embargo, dichos sitios son principalmente inactivos. La conversión de α -pineno parece depender específicamente de la cantidad de sitios ácidos de fuerza media o moderada. La conversión más alta fue del 100 % con un rendimiento de canfeno de 39,3 % para el catalizador con el mayor contenido de SO_3^- . El rendimiento más alto a canfeno fue 42,2 % con una conversión del 95 % y se alcanzó para el tratamiento ácido moderado de catalizador. El catalizador a base de Aerosil-200 no mostró conversión de α -pineno. La reutilización de catalizador muestra una pérdida de actividad de 30-40 % después de cada reacción. La eliminación de productos adsorbidos puede reducir la pérdida de actividad.

IV. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES MOLECULARES

Las técnicas que se utilizaron para la caracterización de los materiales obtenidos fueron: Fisisorción de nitrógeno, Análisis Químico Elemental (AQE), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

IV.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Un análisis de fisisorción consiste, de una forma muy resumida, en poner un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e ir incrementando

paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión (ver figura 5). A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas, hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo.

Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar, por un lado, la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y por otro lado, estudiar la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro.

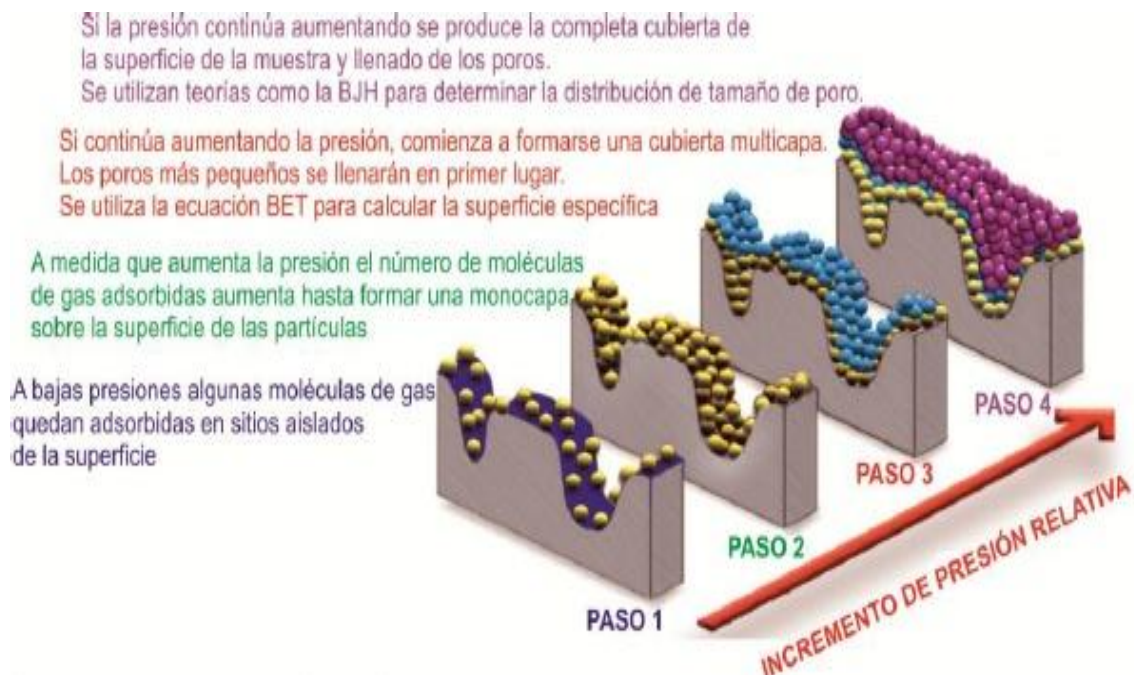


Figura 5. Esquema resumen de un análisis por fisisorción de nitrógeno.

La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a la temperatura constante del gas (en nuestro caso la temperatura es de 77 K, por ser el gas nitrógeno) se puede representar como una isoterma de adsorción.

La cantidad de gas adsorbido (n_a), por unidad de masa (m_s) del sólido es dependiente de la presión de equilibrio (P), de la temperatura (T) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas (P/P°), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante (T) (ecuación 4):

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P^\circ}\right)T \quad \text{Ec. 4}$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción a una temperatura constante y conocida (77K). Las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abcisas la presión relativa de equilibrio (P/P°), que varía entre 0 y 1, donde P° es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la figura 6. Esta clasificación se conoce como clasificación de la IUPAC [25, 26].

Existen varios métodos reportados para la determinación del área superficial; sin embargo, el modelo propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el más usado en la determinación del área superficial a partir de la isoterma de adsorción. La teoría de BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por

Langmuir, en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes [27]. Este modelo se utiliza de manera general para la caracterización de la textura de catalizadores. En la figura 6, se muestra el campo de aplicación del método de BET en la isoterma tipo II y IV, en sombreado [28].

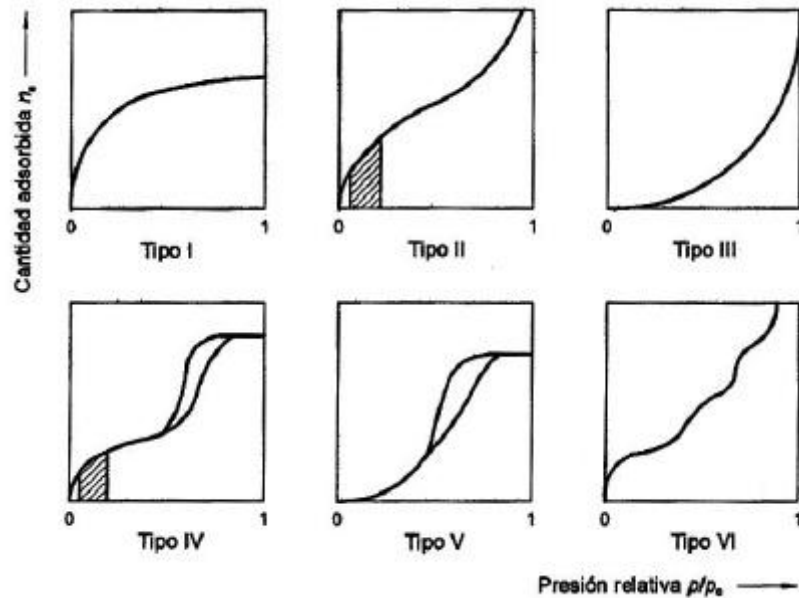


Figura 6. Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción.

Los tamices moleculares de tipo SBA-15 presentan isothermas de adsorción combinadas de tipo I y IV. En zonas de baja presión P/P° la isoterma corresponde al tipo I, características de materiales microporosos y a presiones relativas mayores a $P/P^\circ = 0,3$ se corresponde con isothermas de tipo IV característica de sólidos mesoporosos. Esto es debido a la combinación de un sistema dual de poros micro-mesoporosos en la sílice SBA-15.

IV.3.DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Esta técnica se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg (ecuación 5).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Ec. 5}$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión ^[29]. Es una técnica esencial en la caracterización de silicatos $(\text{SiO}_2)_n$, ya que comprueba el éxito de la síntesis del sólido, debido a que la técnica de DRX nos proporciona información cualitativa, permitiendo evaluar el ordenamiento de las estructuras preparadas por síntesis directa e indirecta, determinar la estabilidad de la estructura después de someterla a tratamientos térmicos y/o hidrotérmicos y por último, en conjunto con la fisorción de nitrógeno nos permite la determinación de parámetros de celda presentes en dichos sólidos. En la figura 7, se muestra un modelo de celda hexagonal característico de materiales tipo SBA-15 donde se representa el parámetro de celda a_0 para una celda de simetría hexagonal donde a_0 se define como $a_0 = 2 d_{(100)}/\sqrt{3}$ y $t = a_0 - D_p$ donde D_p es el diámetro de mesoporos y t es el espesor de pared sólida entre poros adyacentes.



Figura 7. Representación esquemática de la celda hexagonal.

IV.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Esta técnica está basada en la interacción de un haz de electrones con la muestra, pudiendo existir o no la pérdida de energía del haz incidente. Dentro de la microscopía electrónica se destacan dos tipos básicos, la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido nos permite crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El microscopio electrónico de barrido explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de la televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse en la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en un monitor.

Por otra parte, a través de la MEB es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. El espectro de radiación X emitido por un mineral en el proceso, puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento (ver figura 8) ^[30].

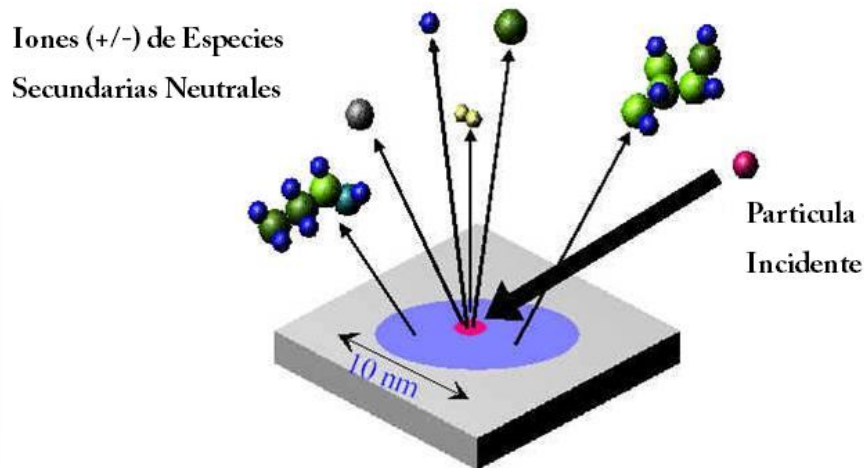


Figura 8. Representación de los fundamentos básicos de la MEB.

Esta técnica nos permitirá estudiar la morfología y composición elemental superficial de los sólidos sintetizados.

IV.5. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL.

Es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica, se utiliza para la identificación y análisis químico de muestras orgánicas e inorgánicas, sólidas o líquidas, volátiles y no volátiles.

La técnica de análisis se basa en la completa oxidación de la muestra mediante una combustión instantánea. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador (He) a través de un horno de reducción. En este punto existen dos técnicas. La primera funciona mediante la utilización de una columna cromatográfica, donde se produce la separación de los distintos elementos, concluyendo con su paso por un detector de conductividad térmica que origina una señal directamente proporcional a la concentración de cada uno de los componentes. Y la segunda técnica que consiste en ir detectando por técnica de infrarojo (IR) los

diferentes productos de la combustión (CO_2 , H_2O y SO_2) y finalmente el N_2 . Una vez eliminados el resto de los gases.

Este método nos permitirá determinar el contenido de azufre en las muestras, presente en el funcionalizante incorporado a la sílice sólida. Este análisis se realizará antes de la evaluación de los sólidos a ser utilizados como catalizador en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en este trabajo de investigación, se llevó a cabo la siguiente metodología experimental.

V.1. SÍNTESIS DE LA SÍLICE SBA-15

Se procedió a utilizar la metodología empleada por Sazo V. y colaboradores, citada en diferentes trabajos ^[3,9-12], para ello se emplearon los materiales y reactivos descritos en la tabla 2 presentada a continuación:

Tabla 2. Materiales y reactivos utilizados en la síntesis del SBA-15.

Materiales	Reactivos
Beacker de 400 mL	Polímero Pluronic P-123, PM= 5800 Casa Comercial: Aldrich
Agitador magnético (3,5 cm)	Ácido Clorhídrico al 37 % (HCl) Densidad = 1,19 g/mL Casa Comercial: Riedel-deHaën
Embudo Buchner	Tetraetilortosilicato 98 % (TEOS) Casa comercial: Sigma-Aldrich
Kitazato	Agua Destilada
Papel de Filtro	-----
Cápsula de Porcelana	-----

La preparación del gel de síntesis se realizó de la siguiente manera: Inicialmente se pesaron 12 g del surfactante (polímero PLURONIC P-123) y se mezclaron con 157 mL de agua destilada, bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente, se ajustó el pH de la mezcla a 1,5 con HCl 3M en continua agitación y a temperatura ambiente. Una vez ajustado el pH de la solución, se procedió a incrementar la temperatura a 40 °C y se continuó agitando durante 2 h.

Seguidamente, se añaden 27 mL de TEOS el cual es la fuente de silicio y se deja agitando durante 48 h. Luego de transcurrido ese tiempo, se detiene la agitación y se deja enfriar la solución a temperatura ambiente. El sólido obtenido se separa por filtración y se lava con abundante agua destilada, seguidamente se transfiere a una cápsula de porcelana para llevarlo a una estufa donde es secado por 12 horas a una temperatura de 60 °C. Finalmente, se lleva a calcinar en una mufla con flujo de aire a 500 °C por 8 h.

V.2. MÉTODO DE GRAFTING

Para la funcionalización de las sílices SBA-15, se emplearon los materiales y reactivos detallados a continuación en la tabla 3.

Tabla 3. Materiales y reactivos utilizados en la síntesis de las sílices funcionalizadas por el método de grafting.

Materiales	Reactivos
Balón para reflujo de dos bocas	3-Mercapto Propiltrimetoxi Silano 85 %, grado técnico; Casa Comercial: Acros Organics
Agitador magnético	Sílice SBA-15 Calcinada
Embudo Buchner	Etanol absoluto (seco), $\geq 99,8$ %; PM= 46,07 g/mol, Casa comercial: Aldrich
Sistema de reflujo	Glicerina Casa Comercial: Didacta C.A.
Papel de filtro	-----
Desecador	Zeolita A comercial en extrudados
Plancha de calentamiento y agitación	-----

Para la obtención de los sólidos funcionalizados a través del método de grafting, inicialmente se debe pesar el sólido silícico SBA-15 y se transfiere a un balón de reflujo

de 100 mL, seguidamente el sólido se deja secar en una estufa por 12 h a una temperatura entre 70 – 100 °C, luego de transcurrido el tiempo, el conjunto se transfiere a un desecador para que se enfríe. Después se adicionan en él 50 mL de etanol seco en zeolita A, a continuación se añade el funcionalizante (3-mercapto propiltrimetoxi silano) necesario para obtener los sólidos con 2, 5, 10, 15 y 20 % en peso de MPTMS.

El balón se colocó en un sistema de reflujo en agitación continua, provisto de un condensador con refrigerante. Se utilizó glicerina en una cápsula de porcelana como baño de calentamiento a una temperatura de 40 °C. Luego de transcurridas 4 horas, el sólido obtenido se filtró por succión y se lavo con etanol seco, para finalmente dejarlo secar en el embudo Buchner hasta el día siguiente a temperatura ambiente.

V.3. MÉTODO DE CO-CONDENSACIÓN

Para la funcionalización de las sílices SBA-15 por el método de co-condensación se emplearon los materiales y reactivos mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Materiales y reactivos utilizados en la síntesis de las sílices funcionalizadas por el método de co-condensación.

Materiales	Reactivos
Balón para reflujo	3-Mercapto Propiltrimetoxi Silano (MPTMS) 85 %, grado técnico; Casa Comercial: Acros Organics
Agitador magnético	Sílice SBA-15 Calcinada
Embudo Buchner	Etanol absoluto (seco), ≥ 99,8 %; Casa comercial: Sigma-Aldrich
Sistema de reflujo	Glicerina Casa Comercial: Didacta C.A.
Papel de filtro	-----
Desecador	Zeolita A comercial en extrudado
Plancha de calentamiento con agitación	-----

Para la obtención de los sólidos funcionalizados a través del método de co-condensación inicialmente se solubilizó el copolímero P123 (siguiendo el procedimiento que se describe en la sección V.1). La fuente de silicio TEOS se mezcló previamente con el funcionalizante MPTMS en cantidad necesaria para obtener los sólidos con 2, 5, 10, 15 y 20 % en peso de funcionalizante. La mezcla anterior, se agregó al copolímero, y se continuó el experimento agitando continuamente durante 48 h. El sólido funcionalizado se filtró por succión y seguidamente se procedió a realizar lavados con agua destilada. Posteriormente, se realizaron tres lavados con etanol seco, colocándolos en reflujo por 2 horas a 50 °C y centrifugando por 10 minutos para eliminar el etanol usado y añadiendo etanol fresco en cada lavado. Finalmente, los sólidos que se obtienen se secan en una estufa por 24 horas a 60 °C.

La nomenclatura de los sólidos funcionalizados con el 3-mercapto propilmetoxi silano, se citará en este trabajo como se muestra a continuación en la tabla 5:

Tabla 5. Identificación de los sólidos a sintetizar por los métodos de grafting y co-condensación.

Método de Grafting	Método de Co-Condensación
G-SBA- 2% MP	C-SBA- 2% MP
G-SBA- 5% MP	C-SBA- 5% MP
G-SBA-10% MP	C-SBA-10% MP
G-SBA-15% MP	C-SBA-15% MP
G-SBA- 20% MP	C-SBA- 20% MP

Las letras G y C que preceden a los nombres mostrados en la tabla 5 representan los métodos de grafting (G) y co-condensación (C) seguido de la sigla SBA en referencia al silicato, y finalmente el contenido nominal porcentual en peso de funcionalizante. La sigla MP se refiere a la identificación del funcionalizante como Mercapto Propiltrimetoxi silano.

V.4. TRATAMIENTO DEL GRUPO FUNCIONAL

El tratamiento al grupo funcional (reacción de oxidación con H_2O_2 al 30%) de los sólidos descritos en la tabla 5 se llevó a cabo utilizando los materiales y reactivos citados en la tabla 6.

Tabla 6. Materiales y reactivos utilizados en la reacción de oxidación del grupo tiol.

Materiales	Reactivos
Beacker de 400 mL	Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) al 30% Casa Comercial: Riedel-deHaën
Agitador magnético (3,5 cm)	Sólidos Mesoporosos Funcionalizados
Plancha con agitación magnética	Agua Destilada
Estufa	-----

El grupo tiol contenido en las diferentes sílices fue oxidado hacia ácido sulfónico con la utilización de peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Típicamente, por 1 g del material mesoporoso seco funcionalizado se adicionaron 20 mL de H_2O_2 , la mezcla se dejó bajo agitación continua por 24 h a temperatura ambiente. El sólido obtenido fue filtrado y lavado con 500 mL de agua destilada. Finalmente, el secado de los sólidos obtenidos se realizó a una temperatura de 60 °C durante 24 h. Los materiales funcionalizados vía grafting y vía co-condensación oxidados, son posteriormente acidificados.

La acidificación del grupo funcional de los sólidos oxidados se llevó a cabo utilizando los materiales y reactivos citados en la tabla 7.

Tabla 7. Materiales y reactivos utilizados en la reacción de acidificación del grupo funcional.

Materiales	Reactivos
Beacker de 400mL	Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) 95-97 % Casa Comercial: Riedel-deHaën
Embudo Buchner	Sólidos mesoporosos funcionalizados y oxidados con H ₂ O ₂
Papel de filtro	Agua Destilada
Estufa	-----

El grupo funcional fue acidificado con ácido sulfúrico 1M. En general, por cada 3 g del material mesoporoso seco funcionalizado y oxidado (independientemente del método) se adicionaron 50 mL de H₂SO₄ 1M, la mezcla se dejó en contacto por 2 h a temperatura ambiente. El sólido obtenido fue filtrado y lavado con agua destilada. Finalmente, el secado de los sólidos obtenidos se realizó a una temperatura de 60 °C durante 24 h. Los materiales funcionalizados vía grafting y vía co-condensación así obtenidos, fueron identificados como se indica en la tabla 8 mostrada a continuación.

Tabla 8. Identificación de los sólidos luego de la acidificación.

Método de Grafting	Método de Co-Condensación
G-SBA - 2%MPAc	C-SBA-2%MPAc
G-SBA-5% MPAc	C-SBA-5%MPAc
G-SBA-10%MPAc	C-SBA-10%MPAc
G-SBA-15%MPAc	C-SBA-15%MPAc
G-SBA-20%MPAc	C-SBA-20%MPAc

La nomenclatura utilizada para identificar los materiales donde el grupo funcional fue oxidado y acidificado conserva la raíz de la simbología utilizada para describir a los sólidos funcionalizados sin tratar (tabla 5) y se añade el término Ac para diferenciarlos de los anteriores.

Todos los sólidos obtenidos fueron evaluados en una reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

V.5. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO CON METANOL

En el presente trabajo se evaluaron como catalizadores, en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol a temperatura de 45 °C y a presión atmosférica, los sólidos anteriormente citados en la tabla 8.

La reacción de esterificación se realizó utilizando los materiales y reactivos citados en la tabla 9.

Tabla 9. Materiales y reactivos utilizados en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

Materiales	Reactivos
Sistema de reflujo con balón	Glicerina Casa Comercial: Didacta C.A.
Plancha de calentamiento	Sólidos funcionalizados y tratados
Termómetro	Metanol seco 99,8 %; Casa Comercial: Sigma-Aldrich
Agitador magnético	Ácido Benzoico 99,5%; Casa Comercial: Sigma-Aldrich
Cápsula de porcelana	Tolueno al 99,7%; Casa Comercial: Sigma-Aldrich
Jeringa con filtro para tomar muestras	Zeolita A comercial en extrudado

Inicialmente se instaló el montaje del equipo a emplear, tal como se muestra en la figura 9, luego se procedió a añadir cierta cantidad de glicerina en una cápsula de porcelana, para obtener un baño térmico a una temperatura de 45 °C (la temperatura fue constantemente chequeada con el termómetro). Esta temperatura es la máxima temperatura de trabajo que permite seguir la reacción por tiempos superiores a 24 horas sin pérdidas apreciables del solvente (metanol) debido a su bajo punto de ebullición

Seguidamente, se procedió a trasvasar al balón de reacción 0,6 g del catalizador previamente seco en la estufa a 70 °C durante un día, 10 mL de metanol, 2 g de ácido benzoico, 1 mL de tolueno (estándar interno) y el agitador magnético. La relación ácido benzoico/catalizador (HBz/Cat) se mantuvo constante en 3,3 basándose en resultados experimentales de trabajos previos [3, 7-10].

A continuación, se realizaron extracciones periódicas de muestras de la mezcla de reacción a los tiempos de 2, 4, 6, 24, 26 y 28 horas. La toma de muestras se efectuó, colocando un septum en una de las bocas del balón de reacción, para luego, utilizando una jeringa para toma de muestras extraer 1 mL, seguidamente la muestra se filtró y se trasvasó a un vial de vidrio donde se diluyó en metanol. Finalmente, las muestras obtenidas de cada reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, HP G6890 series GC System Hewlett Packard, con una columna capilar de sílice fundida marca chrompack, modelo CP-Sil-24CB, con una longitud de 30 m, DI 0,32 película de 1,2 μm el gas de arrastre utilizado fue el N_2 y un detector de ionización de llama FID (ver figura 10), utilizando el método de estándar interno, para calcular de forma precisa la composición de la muestra problema utilizando como patrón interno el tolueno. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Tmices Moleculares, en la Escuela de Química ubicado en la Facultad de Ciencias UCV.

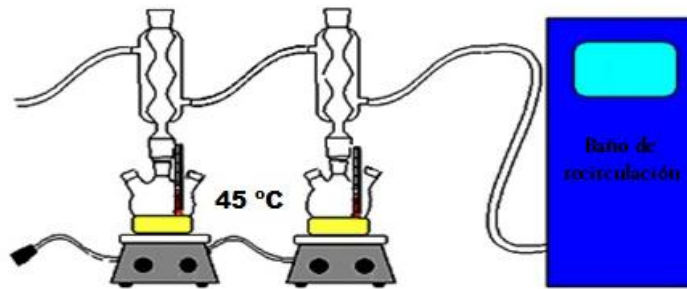


Figura 9. Montaje del equipo empleado en la esterificación del ácido benzoico



Figura 10. Cromatógrafo de gases HP G6890 series GC System Hewlett Packard

Las condiciones de trabajo establecidas para el equipo fueron las siguientes:

- Temperatura inicial de la columna: 100 °C
- Rampa de Calentamiento: 15 °C/min
- Temperatura final de la columna: 220 °C
- Temperatura del inyector: 260 °C
- Presión de la columna: 15 Psi
- Temperatura del detector: 280 °C

En la cromatografía de gases, uno de los métodos cuantitativos de mayor eficacia en cuanto a la precisión obtenida en el análisis de resultados es el estándar Interno, es por ello, que este es el método que se empleó para el análisis de nuestros resultados, debido a que se evitan las incertidumbres asociadas a la inyección de la muestra.

El método consiste en la preparación de una serie de soluciones patrón de composición similar a la muestra, a cada patrón se le añade una cantidad exactamente pesada del estándar interno, y la relación de las áreas cromatográficas obtenidas del analito y del estándar interno es el parámetro analítico. La representación gráfica de los datos nos permite obtener la ecuación de la curva de calibración a través de la cual se cuantifica el contenido de producto (éster) en nuestras muestras. La curva de calibración obtenida se muestra en el anexo.

V.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.

V.6.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Esta técnica se utiliza para la determinación de las propiedades texturales de los materiales mesoporosos a sintetizar en nuestro trabajo de investigación, a partir de las Isotermas de Adsorción de N_2 . Este estudio se realizó en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se emplea en ésta técnica es marca Micromeritics Tristar 3000. (Ver Figura 11).



Figura 11. Equipo de adsorción y desorción de N_2 Micromeritics Tristar 3000.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Se pesan aproximadamente (0,15 – 0,20) g de cada muestra. Las muestras reciben un pre-tratamiento con flujo de nitrógeno gaseoso (N_2) con el fin de disminuir la humedad del sólido. Este pre-tratamiento dura 12 h a una temperatura de 250 °C. Luego, las muestras son sometidas al análisis de adsorción – desorción, colocando un baño de nitrógeno líquido (77 K), posteriormente se inicia el análisis de las propiedades texturales de los sólidos. Este análisis dura aproximadamente 24 h. Con esta técnica se determinó: Área total por el método BET (S_{BET}), Volumen mesoporoso por el método BJH adsorción (V_{BJH}), Volumen microporoso (V_{micro}) y la Distribución de mesoporos (Dm_{poro}).

V.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) se realizó en el Instituto de Ciencias de la Tierra ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se empleó en esta técnica posee las siguientes características: es un Difractómetro de polvo marca Bruker AXS (modelo D8 Advance) con un tubo de Cu, contiene juegos de rendijas Soller, monocromador en el haz difractado, detector de centelleo, con opción de giro sobre la muestra durante el análisis e intercambiador de muestras automático de nueve posiciones. (Ver Figura12).

Las condiciones de trabajo del equipo son las siguientes: Las muestras fueron corridas desde 1 – 10 °2 θ con una velocidad de barrido de 2 °2 θ /min. Para su análisis las muestras fueron finalmente pulverizadas y colocadas en un porta muestra manteniendo nivelada la superficie del sólido al cual se hará la difracción. El análisis se realiza a temperatura ambiente.



Figura 12. Difractómetro de Rayos X marca Bruker axs modelo D-8 Advance.

V.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), fue aplicada a todas las muestras. Este estudio se realizó en el Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería, Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis, UCV. El equipo que se empleó en ésta técnica fué un Microscopio Electrónico de Barrido marca Hitachi (modelo S-2400) voltaje de aceleración de 20 kV que tiene acoplado un analizador de RX (EDX) marca Thermo (modelo 4431B-1NUS-SN). El analizador de imágenes y microanálisis utiliza el Software capturador NORAN SYSTEM. (Ver Figura 13).

Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Las muestras para MEB fueron sometidas a una preparación previa a su estudio, en el cual una pequeña cantidad de muestra fue dispersada sobre una placa circular de metal con la superficie cubierta por un adhesivo de grafito con el fin de que el haz que incide sobre la muestra no movilice el sólido de su lugar y luego fue recubierta con Au para hacerlas conductoras.



Figura 13. Microscopio Electrónico de Barrido modelo S–2400.

V.6.4 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL.

El Análisis Químico Elemental (AQE) se realizó en el Instituto de Ciencias de la Tierra ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se empleó en esta técnica posee las siguientes características: es un Horno marca LECO, modelo SC-432. (Ver Figura14).

Las condiciones de trabajo para la determinación del azufre proveniente del funcionalizante son las siguientes: Las muestras sólidas son pesadas y se les agrega cierta cantidad de un catalizador (óxido de tungsteno), esa mezcla es introducida en el horno del equipo y llevada a 1300 °C. En el horno se libera una corriente de oxígeno para que ocurra una combustión completa de la muestra, los gases liberados de la combustión (CO_2 , H_2O y SO_2) son separados por una serie de trampas y el óxido de azufre generado pasa a un detector de infrarrojo y a través de las bandas del infrarrojo se obtiene el porcentaje de azufre de la muestra. (Ver figura 15).



Figura 14. Equipo de Análisis Químico Elemental LECO SC-432.

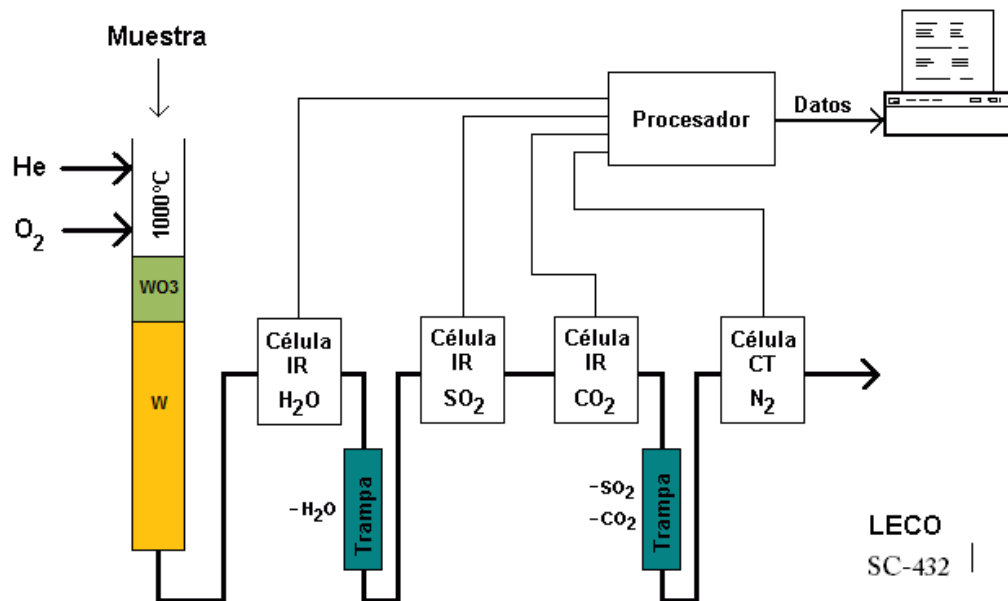


Figura 15. Esquema de funcionamiento del AQE LECO SC-432.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La sílice mesoporosa tipo SBA-15 fue funcionalizada con el 3-Mercapto Propiltrimetoxi Silano (MPTMS) para obtener sólidos de composición 2, 5, 10,15 y 20 % en peso de funcionalizante mediante los métodos de grafting y co-condensación. Los mismos fueron caracterizados por las técnicas de: Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con análisis Químico Elemental por EDX y Análisis Químico Elemental (AQE), con el objeto de conocer la estructura, morfología, tamaño de partículas y composición química de los sólidos preparados. Los resultados de las técnicas anteriormente mencionadas se muestran a continuación.

VI.1 CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO SBA-15.

La síntesis del sólido mesoporoso SBA-15 se realizó siguiendo la metodología experimental propuesta por Sazo y colaboradores ^[3]. En la figura 16 se presenta el patrón de difracción de rayos X obtenido para este sólido.

En el difractograma de Rayos X de la sílice SBA-15 se puede observar a ángulos menores a $10^\circ 2\theta$, con un máximo principal en $1,1^\circ 2\theta$, correspondiente al plano de difracción (1 0 0), y unos picos secundarios de baja intensidad en $2,1$ y $2,8^\circ 2\theta$, correspondientes a los planos de difracción (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente, de la estructura 2D-hexagonal de la sílice SBA-15, reportada por Zhao y colaboradores ^[1]. El patrón de difracción obtenido en nuestras condiciones de síntesis se corresponde con otros reportados para métodos de síntesis más severos. La reducción en el contenido de HCl en el procedimiento de síntesis respecto al utilizado por Zhao y colaboradores ^[1] no alteró el ordenamiento espacial del SBA-15 manteniendo el patrón de simetría hexagonal.

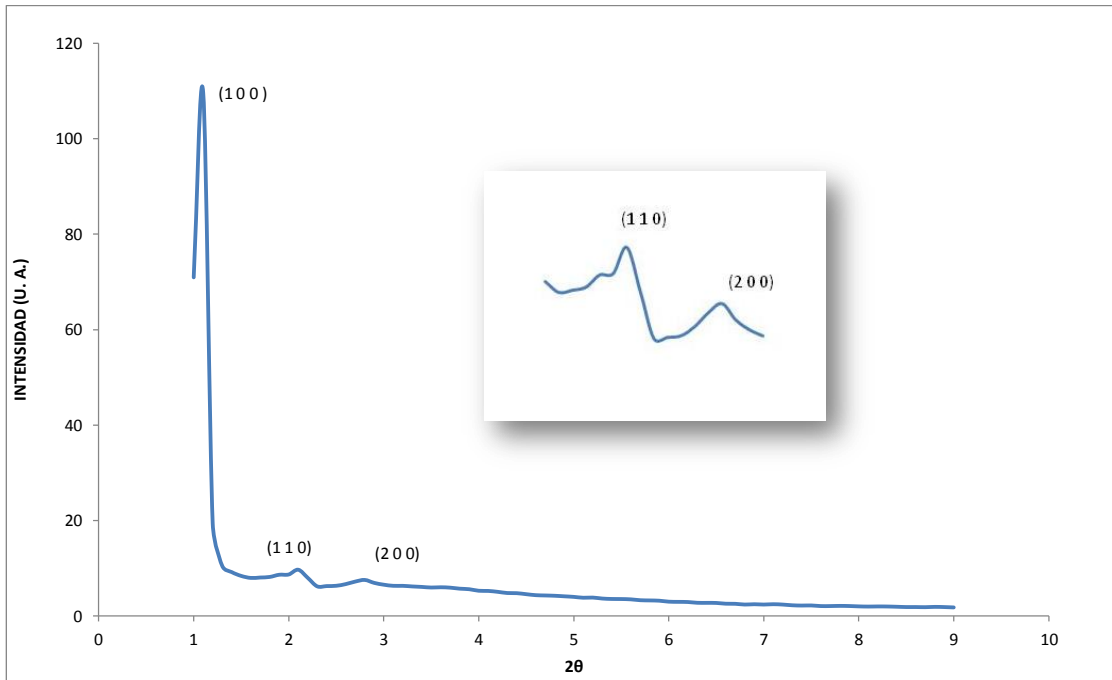
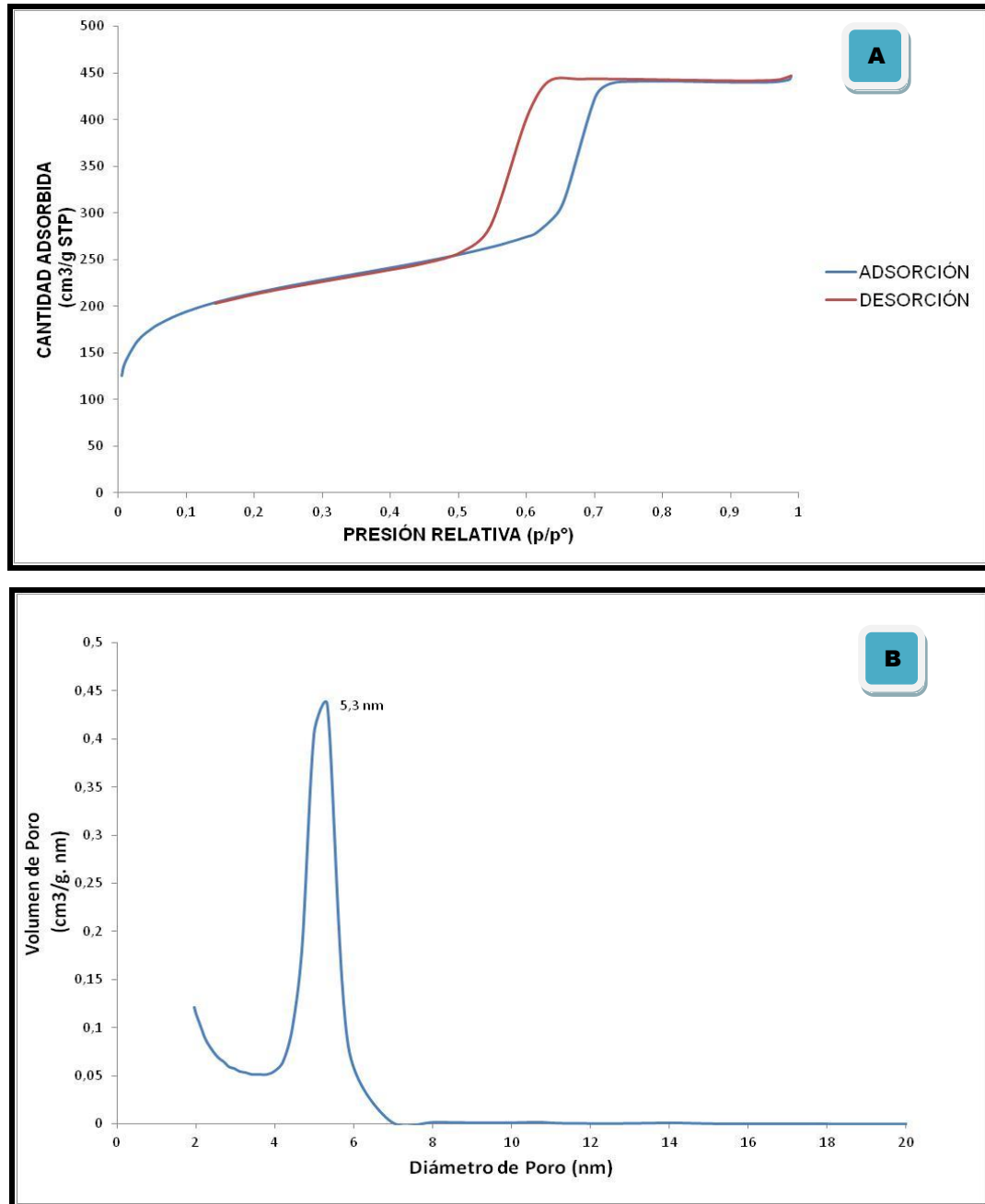


Figura 16. Difractorama de rayos X de la sílice SBA-15

En la figura 17A y 17B se muestra la isoterma de Adsorción-Desorción de N_2 , así como la distribución de tamaño de mesoporos para la sílice SBA-15, respectivamente. El sólido presenta una isoterma tipo IV (según la IUPAC) ^[25, 26], con un máximo volumen total de gas adsorbido a $440 \text{ cm}^3/\text{g}$ STP y una inflexión en la curva de adsorción a presión relativa (P/P°) cercana a 0,6 que corresponde al llenado de los mesoporos en el sólido. Además, se observa un incremento en el volumen de gas adsorbido a presiones relativas bajas (menores a 0,3 de presión relativa (P/P°)) correspondiente al llenado de microporos lo que corrobora que nuestro sólido SBA-15 es un material tipo micro-mesoporoso.

La distribución de tamaños de poros para la sílice SBA-15 es monomodal (ver figura 17B) y estrecha, indicando una distribución de poros relativamente uniforme, con un máximo centrado en 5,3 nm.



**Figura 17. A) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la sílice SBA-15
B) Distribución de tamaño de poros de la sílice SBA-15**

Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido se presentan en la figura 18. Aquí se muestran las imágenes obtenidas por MEB con un aumento de 2000X y 5000X. En las imágenes se puede apreciar que la sílice SBA-15 está formada por partículas alargadas que forman bastones de diferentes tamaños, se observan segmentos con longitudes de 5 a 12 μm para las estructuras grandes, así como segmentos con longitudes de 1,5 a 3,5 μm para las partículas pequeñas. Esta morfología se reporta usualmente en la literatura consultada para sílices tipo SBA-15.

El análisis elemental EDX mostró solo la presencia de silicio en la muestra estudiada, como era de esperarse para el sólido SBA-15 sin funcionalizar.

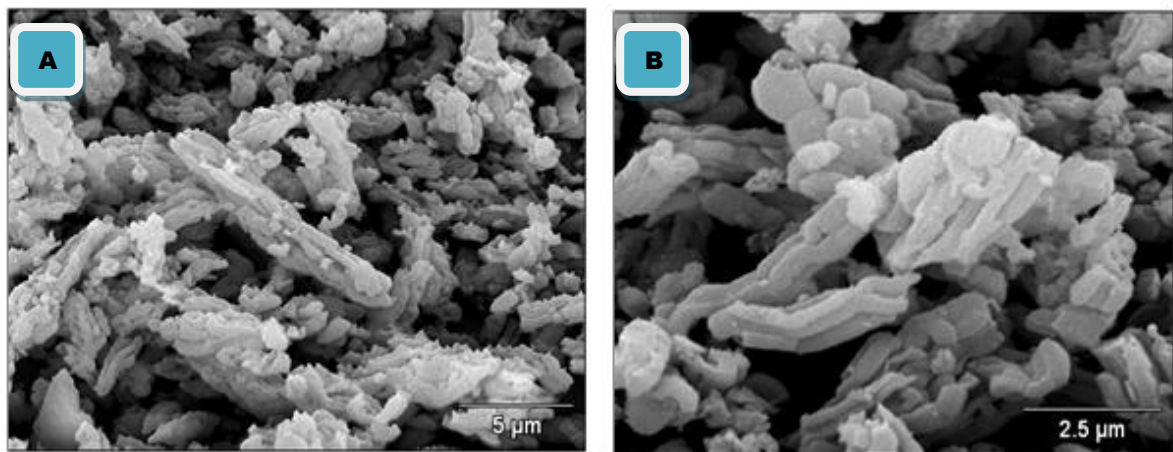


Figura 18. Imagen obtenida por MEB para la sílice de SBA-15.

A) Aumento de 2000X, B) Aumento de 5000X

VI.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS FUNCIONALIZADOS.

VI.2.1 PROPIEDADES TEXTURALES.

En la figura 19 se muestran las isotermas de adsorción (línea azul) y desorción (línea roja) para los sólidos sintetizados. Para realizar un estudio más detallado de estas gráficas, se pueden dividir las curvas en tres sectores. El primero, el intervalo comprendido a presiones relativas (P/P°) entre 0 y 0,4; el segundo intervalo, a presiones relativas entre 0,4 y 0,7 y el tercero a P/P° entre 0,7 y 1.

El primer sector determina la existencia de microporos en el sólido. Se observa en las cinco isotermas de los sólidos funcionalizados por el método de grafting una pendiente pronunciada de la curva a presiones relativas bajas que indican la presencia de microporos.

El segundo sector muestra la curva característica de una isoterma tipo IV acompañada de la histéresis esperada para un sólido mesoporoso. En todas se observa una inflexión cercana a presiones relativas de 0,6 y 0,7 que indican la presencia de mesoporos. La forma de la histéresis se ve ligeramente modificada por la presencia del modificador orgánico en los sólidos funcionalizados comparados con el soporte SBA-15.

En la isoterma para el sólido SBA-15 se observa una inflexión más marcada que para los sólidos con incorporación de azufre lo que supone una distribución de tamaño de poros más estrecha. La curva de desorción para el SBA-15 sigue un camino similar a la de adsorción, con una pendiente suave que indica la regularidad en la forma del poro. En cambio, la curva de desorción del gas para los sólidos sintetizados por el método de grafting presenta una pendiente brusca que indica un poro irregular

característico de la forma tipo tintero, en los anexos de este trabajo se muestran las distribuciones de tamaños de poro obtenidas a partir de las isothermas mostradas.

El tercer sector de las cinco isothermas presentadas en la figura 19 proporciona la información respecto a la formación de macroporos o mesoporos grandes en el sólido. En las isothermas mostradas no se observa incrementos de volumen adsorbido a presiones relativas altas.

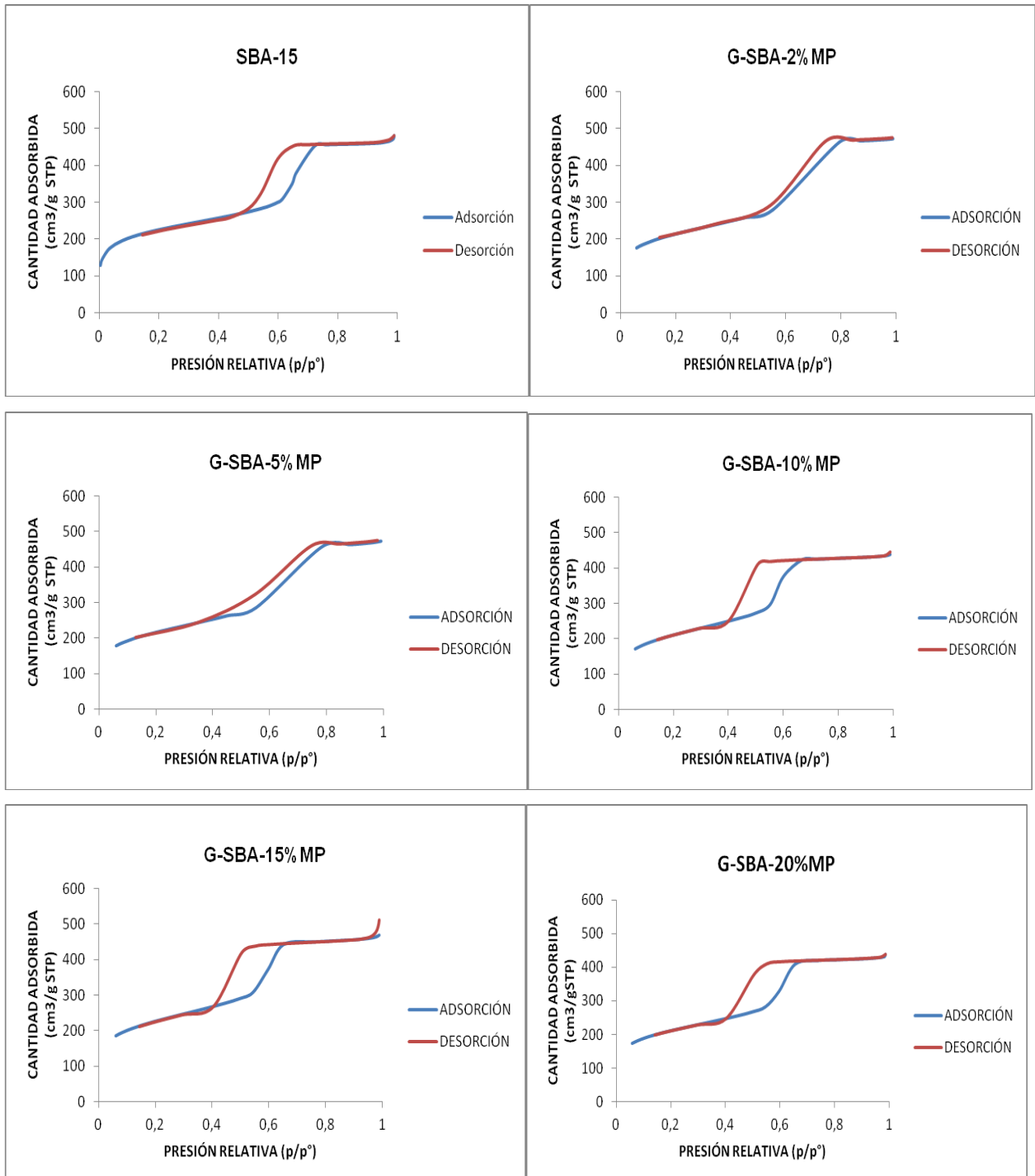


Figura 19. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la sílice SBA-15, G-SBA-2% MP, G-SBA-5% MP, G-SBA-10% MP, G-SBA-15% MP, G-SBA-20% MP.

En la tabla 10 que se muestra a continuación, se reportan los resultados obtenidos del análisis de propiedades texturales.

Los sólidos sintetizados en este trabajo arrojaron valores de área específica y diámetros de poro muy similares a los reportados en la literatura ^[1-3] (600-1000 m²/g de área superficial y diámetro de mesoporo de 3-7 nm).

Tabla 10. Propiedades texturales del SBA-15 y los sólidos sintetizados por grafting.

Materiales Mesoporosos	Área Específica BET (m²/g)	Volumen total de poro (cm³/g)	Volumen Mesoporo (cm³/g)	Volumen Microporo (cm³/g)	Área Externa (m²/g)	Diámetro de mesoporo (nm)
SBA-15	790	0,743	0,614	0,129	469	4,52
G-SBA-2%MP	753	0,735	0,620	0,115	488	5,09
G-SBA-5%MP	764	0,730	0,617	0,113	503	5,06
G-SBA-10%MP	750	0,674	0,610	0,064	554	4,29
G-SBA-15%MP	801	0,719	0,643	0,076	580	4,38
G-SBA-20%MP	749	0,669	0,590	0,079	512	4,53

Como puede apreciarse de los datos presentados en la tabla 10, los valores de área específica no se ven significativamente afectados por la presencia del grupo orgánico modificador, estos se mantienen cercanos a lo obtenido para el sólido SBA-15. De igual manera, el volumen de poro total y mesoporo muestra pocas variaciones por la presencia de funcionalizante en los poros, lo que indica que la mesoporocidad no se afectó de manera importante al incorporar el grupo orgánico por el método de grafting. Esta apreciación se refuerza al observar que el diámetro de los mesoporos arrojado por el método BJH se mantiene en todos los casos entre 4,5 y 5 nm.

La microporocidad para los sólidos con contenidos entre 10 a 20 % de funcionalizante decae a cerca de la mitad de lo reportado para el soporte SBA-15. Para estos contenidos de modificador orgánico en el sólido, se incrementa la posibilidad de que parte del grupo orgánico pudiera encontrarse obstruyendo la entrada a los microporos. Por otro lado, para estos contenidos de funcionalizante el área externa se incrementa entre 40-100 m²/g respecto al SBA-15, lo que sugiere una disminución en el tamaño promedio de partículas.

Los análisis de propiedades texturales de la serie de sólidos obtenidos por condensación no se realizaron por presentarse dificultades técnicas con el equipo de adsorción las que al momento de escribir este manuscrito no han sido solventadas.

VI.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

En la figura 20 se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos para los sólidos funcionalizados con MPTMS por el método de grafting, en todos ellos se observan dos picos débiles, cercanos a 2° (2θ) estas señales se asignan a las reflexiones (1 1 0) y (2 0 0) correspondientes a los planos de difracción secundarios de la sílice SBA-15 (ver figura 16), para el sólido G-SBA-15% MP se observa que a valores aproximados de 1° (2θ) existe una pequeña inflexión en la curva, de la cual se deduce que proviene del pico principal correspondiente al plano de difracción (1 0 0) que no es visible en el difractograma debido a que este pico pudiera aparecer a valores menores a 1° (2θ), se piensa que lo mismo ocurre para el resto de los sólidos obtenidos a través de este método de síntesis. Basándonos en la presencia de los picos cercanos a 2° (2θ) en todas las muestras podemos deducir que todos los sólidos sintetizados por el método de grafting conservan el arreglo hexagonal correspondiente con el soporte SBA-15.

El corrimiento del pico principal de difracción hacia ángulos menores generalmente se asocia a un incremento en el tamaño de los mesoporos que forma la

celda hexagonal, sin embargo, en este caso, como puede apreciarse en la tabla de propiedades texturales (tabla 10) los mesoporos de los sólidos funcionalizados en todos los casos son de tamaño similar al material sin modificar SBA-15. La pérdida de definición del máximo del pico principal de difracción puede deberse a distorciones de la señal como consecuencia del grupo $-SH$ en la superficie de los poros del sólido. El grupo MPTMS es voluminoso y la nube de electrones del azufre en los poros interfiere con el reforzamiento de la señal de rayos x para generar máximos intensos.

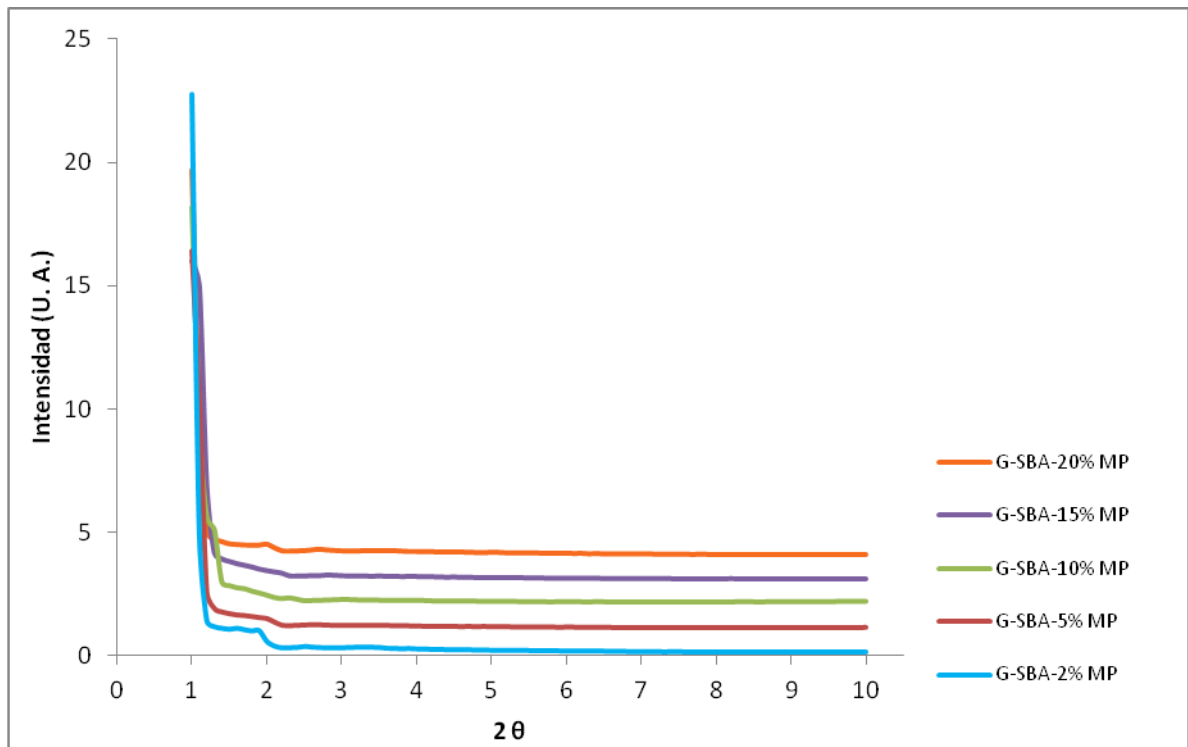


Figura 20. Diffractograma de rayos x de los sólidos obtenidos por el método de grafting.

Por otro lado, los difractogramas obtenidos para los sólidos funcionalizados con MPTMS por el método de co-condensación (figura 21), muestran dos picos muy débiles, cercanos a 2° (2θ), estas señales asignadas a las reflexiones $(1\ 1\ 0)$ y $(2\ 0\ 0)$ correspondientes a los planos de difracción secundarios de la sílice SBA-15 son menos

intensas que las obtenidas para los sólidos sintetizados por grafting para el sólido con 20% de funcionalizante (C-SBA-20%MP) desaparecen por completo. Esto indica la pérdida del ordenamiento hexagonal por la presencia del funcionalizante durante el proceso de síntesis in-situ, sin embargo, sin un análisis más exhaustivo mediante microscopía electrónica de transmisión no podemos asegurar la pérdida total de ordenamiento ya que al igual que lo argumentado para los materiales obtenidos por grafting es posible que la presencia de funcionalizante distorciona la señal de difracción para los sólidos obtenidos por co-condensación.

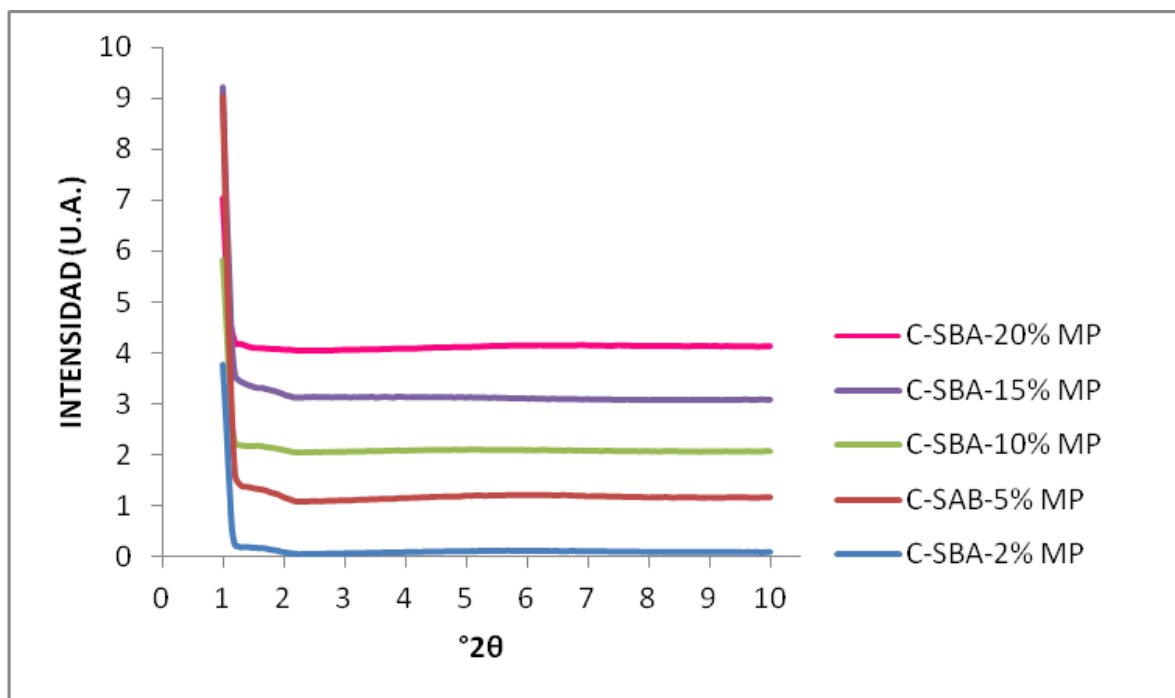


Figura 21. Diffractograma de rayos x de los catalizadores obtenidos por el método de co-condensación

VI.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

En la figuras 22 y 23 se muestran las imágenes obtenidas a través de la microscopía electrónica de barrido (MEB) para los sólidos G-SBA-2% MP (imagen A y B), G-SBA-5% MP (imagen C y D), G-SBA-10% MP (imagen E y F), G-SBA-15% MP (imagen G y H) y G-SBA-20% MP (imagen I y J) con un aumento de 2000X y 5000X. A través de las imágenes se puede apreciar que el sólido G-SBA-2%MP está formado mayoritariamente por partículas que forman bastones de diferentes tamaños, se observan segmentos con longitudes de 4 a 10 μm para las partículas grandes, así como segmentos con longitudes de 0,7 a 2,5 μm para las partículas pequeñas. Para el sólido G-SBA-5%MP se puede apreciar en las imágenes que esta formado por partículas pequeñas formando aglomerados de morfología irregular, también se pueden apreciar segmentos de con longitudes de 4 a 6,7 μm para las partículas grandes, así como segmentos con longitudes de 0,5 a 2,5 μm para las partículas pequeñas. Por otra parte, en las imágenes del sólido G-SBA-10%MP se observan pequeños agregados, los mismos tienen morfología irregular, también se aprecian segmentos con longitudes de 3,7 a 6,8 μm , así como segmentos con longitudes de 0,4 a 3 μm para las partículas de menor tamaño.

En la figura 23 se observan imágenes del sólido G-SBA-15%MP donde pueden apreciarse dos tipos de morfología muy diferentes; la primera de aglomerados formados por partículas muy pequeñas y la segunda de bastones alargados, los segmentos poseen una longitud de 4 a 6,4 μm para las partículas grandes, mientras que las partículas pequeñas están formadas por segmentos con longitudes de 0,9 a 2 μm .

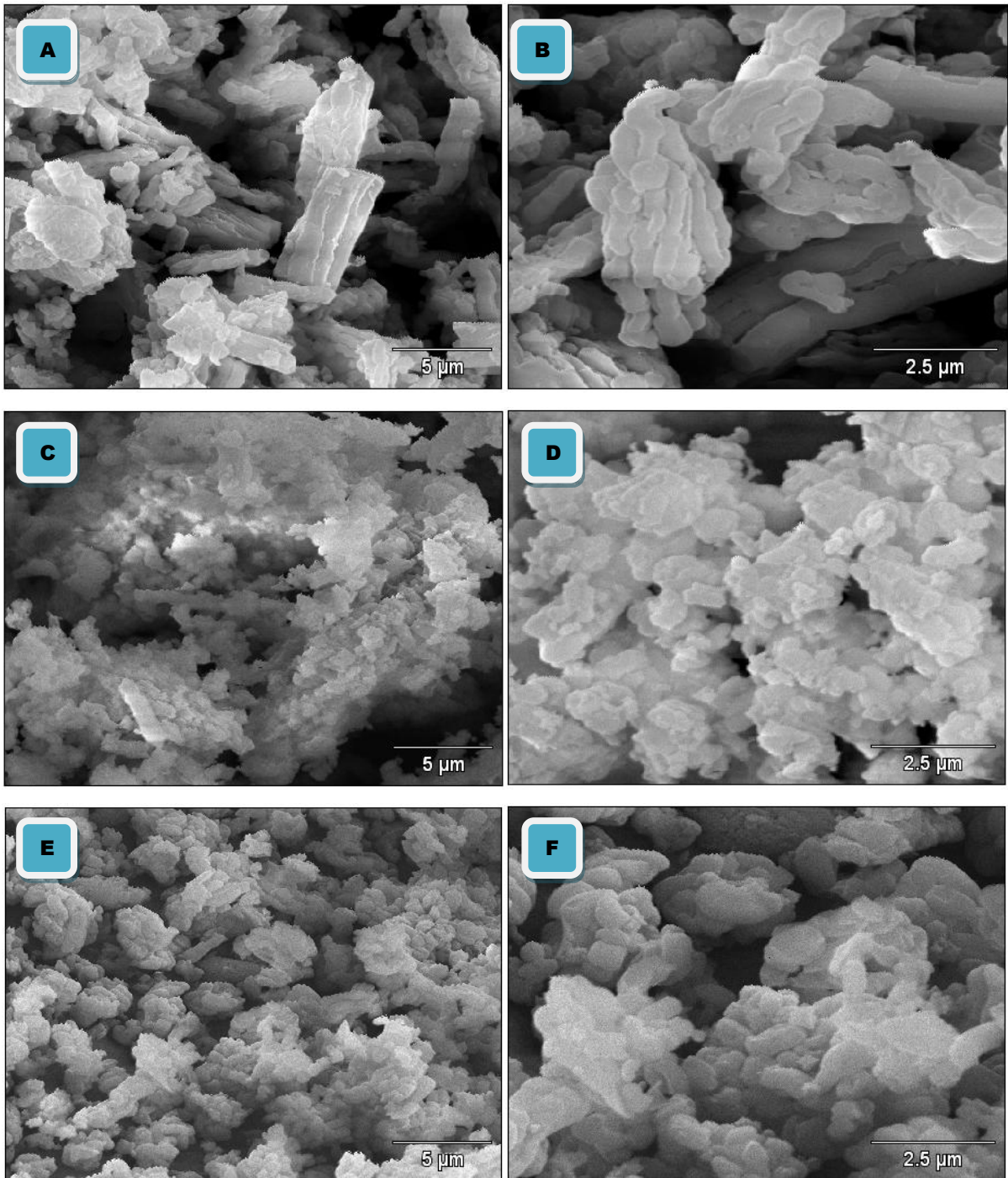


Figura 22. Micrografías electrónicas de barrido con aumento de 2000X y 5000X respectivamente para G-SBA-2% MP (imagen A y B), G-SBA-5% MP (imagen C y D), G-SBA-10% MP (imagen E y F)

Para el sólido G-SBA-20%MP las imágenes muestran que el sólido está formado en su mayoría por partículas alargadas que forman bastones de diferentes tamaños, los segmentos poseen una longitud de 5 a 12 μm para las partículas grandes, mientras que las partículas pequeñas están formadas por segmentos con longitudes de 1 a 4 μm estos valores son similares a los obtenidos en la sílice SBA-15 reportada por Zhao y colaboradores ^[1]. Los análisis por EDX realizados a las muestras no mostraron presencia de azufre superficial.

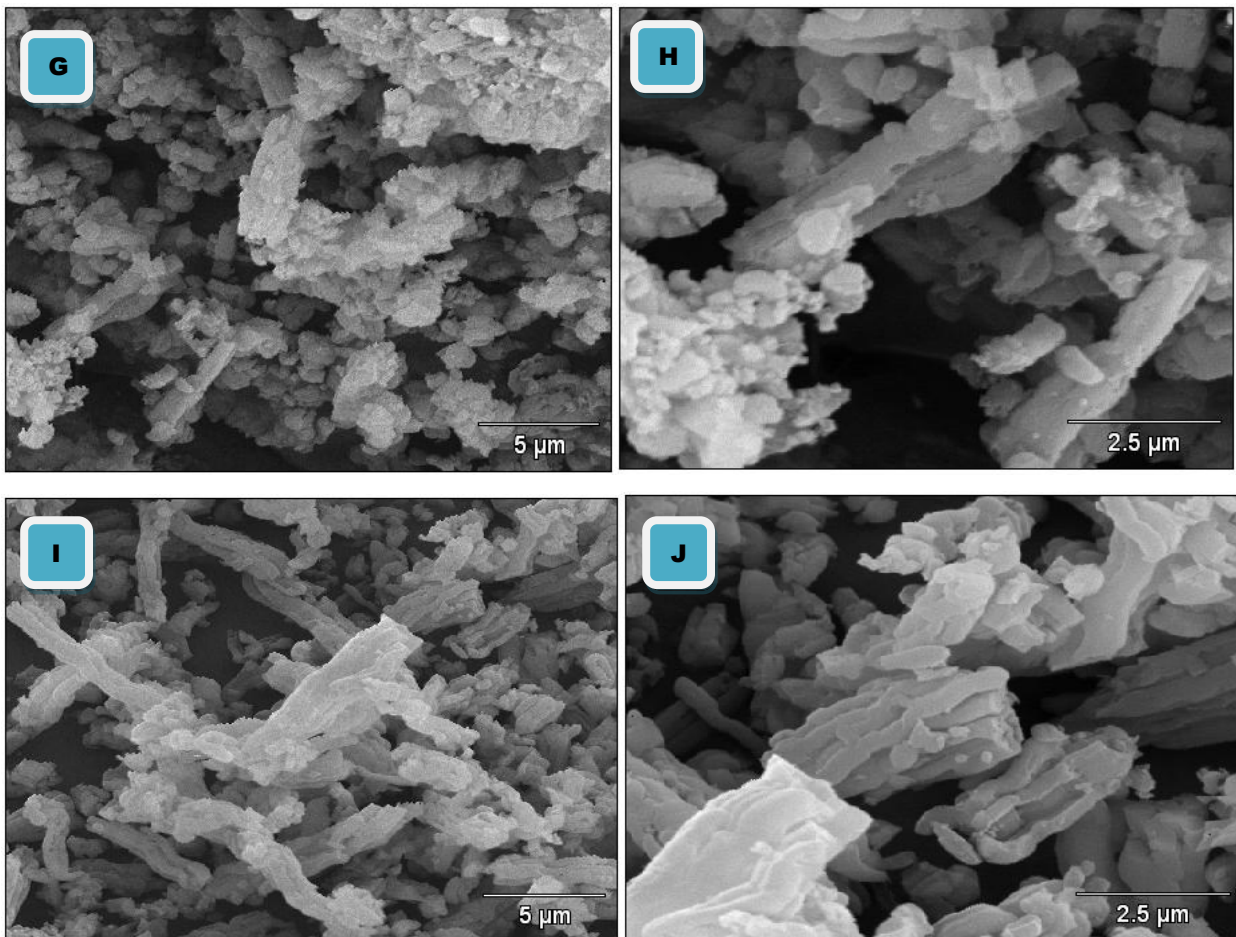


Figura 23. Micrografías electrónicas de barrido con aumento de 2000X y 5000X respectivamente para G-SBA-15% MP (imagen G y H) y G-SBA-20% MP (imagen I y J)

Al analizar los resultados obtenidos en las micrografías electrónicas de barrido de los sólidos funcionalizados empleando el método de grafting podemos evidenciar cómo la morfología de los sólidos varía a medida que el porcentaje de funcionalizante aumenta. Partiendo de la sílice SBA-15 podemos apreciar inicialmente cómo este sólido está formado por bastones que recuerda la forma de cuerdas con tamaños uniformes y al ir añadiendo el funcionalizante MPTMS estos bastones disminuyen su tamaño hasta un punto en el que los sólidos G-SBA-5%MP y G-SBA-10%MP presentan una morfología totalmente amorfa, sin embargo, al continuar aumentando el porcentaje de funcionalizante en el material mesoporoso se observa que el sólido G-SBA-15%MP, está conformado por conglomerados amorfos y por bastones alargados, tal como fue mencionado anteriormente. El incremento a 20 % de funcionalizante (G-SBA-20%MP) origina la morfología de partículas alargadas que forman bastones de tamaño uniforme como los de la sílice SBA-15. Esta disminución y aumento del tamaño de las partículas de los sólidos funcionalizados por el método de grafting se puede apreciar fácilmente en la tabla 12 mostrada a continuación. La variación en la morfología y tamaño de partículas que observamos en los sólidos, se explica porque el grupo funcionalizante empleado en esta investigación (MPTMS) es muy voluminoso e induce a la disgregación inicial de los bastones de la sílice SBA-15, estos se separan como producto del anclaje del grupo funcionalizante, a medida que el porcentaje de funcionalizante es mayor, ocurre un reordenamiento de las partículas que permite nuevamente la formación de los bastones alargados característicos de la sílice SBA-15. Este ordenamiento conduce también a un engrosamiento de las partículas lo que sugiere un efecto de atracción probablemente electrostática entre ellas. Esta observación supone una modificación importante de las propiedades de la sílice por la presencia del modificador orgánico para contenidos mayores al 15 % en peso.

Tabla 11. Tamaño de las partículas de los sólidos funcionalizados a través del método de grafting.

Sólido	Partículas Grandes en μm	Partículas Pequeñas en μm
SBA-15	(5 – 12)	(1,5 – 3,5)
G-SBA-2%MP	(4 – 10)	(0,7 – 2,5)
G-SBA-5%MP	(4 – 6,7)	(0,5 – 2,5)
G-SBA-10%MP	(3,7 – 6,8)	(0,4 – 3)
G-SBA-15%MP	(4 – 6,4)	(0,9 – 2)
G-SBA-20%MP	(5 – 12)	(1 – 4)

Los resultados de microscopía electrónica de barrido para los materiales sintetizados por el método de co-condensación se muestran en la figuras 24 y 25. Aquí se presentan las imágenes obtenidas a través de MEB para los sólidos C-SBA-2% MP (imagen A y B), C-SBA-5% MP (imagen C y D), C-SBA-10% MP (imagen E y F), C-SBA-15% MP (imagen G y H) y C-SBA-20% MP (imagen I y J) con un aumento de 2000X y 5000X. A través de las imágenes se puede apreciar que el sólido C-SBA-2%MP esta formado por partículas pequeñas que forman conglomerados, sin embargo, al observar la imagen de mayor aumento notamos que en el sólido también co-existen algunas partículas alargadas con forma de bastones, aunque la mayoría del material analizado presenta una morfología amorfa. Se observan segmentos con longitudes de 3 a 5 μm para las partículas grandes, así como segmentos con longitudes de 0,5 a 2,5 μm para las partículas pequeñas.

Las imágenes del sólido C-SBA-5%MP muestran que está formado por pequeños conglomerados de morfología irregular, con longitudes de 3 a 5 μm así como otras más pequeñas con longitudes de 0,5 a 2 μm . En la figura 25 podemos notar que el sólido C-SBA-10%MP está constituido por agregados dispersos y amorfos de dimensiones que

varían entre 3 a 5,7 μm para las partículas grandes, y entre 0,5 a 2 μm para las partículas pequeñas.

Las imágenes obtenidas para el sólido C-SBA-15%MP muestran dos tipos de morfología diferentes; la primera de aglomerados formados por partículas muy pequeñas y la segunda de bastones alargados, aunque esta última en menor proporción que la primera. Las longitudes de las partículas grandes van desde 3 a 12 μm , mientras que las partículas pequeñas están formadas por segmentos con longitudes de 0,5 a 2,5 μm . Para el sólido C-SBA-20%MP las imágenes muestran que el sólido está formado por partículas pequeñas que forman agregados dispersos que presentan una morfología irregular, sin embargo, en la imagen de mayor aumento (5000X) se observa la presencia de partículas con forma de bastón alargadas, con longitudes de 3 a 5 μm para las partículas grandes y de 0,5 a 2,5 μm para las más pequeñas.

El análisis EDX mostró la presencia de azufre en todos los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación tal como era de esperarse.

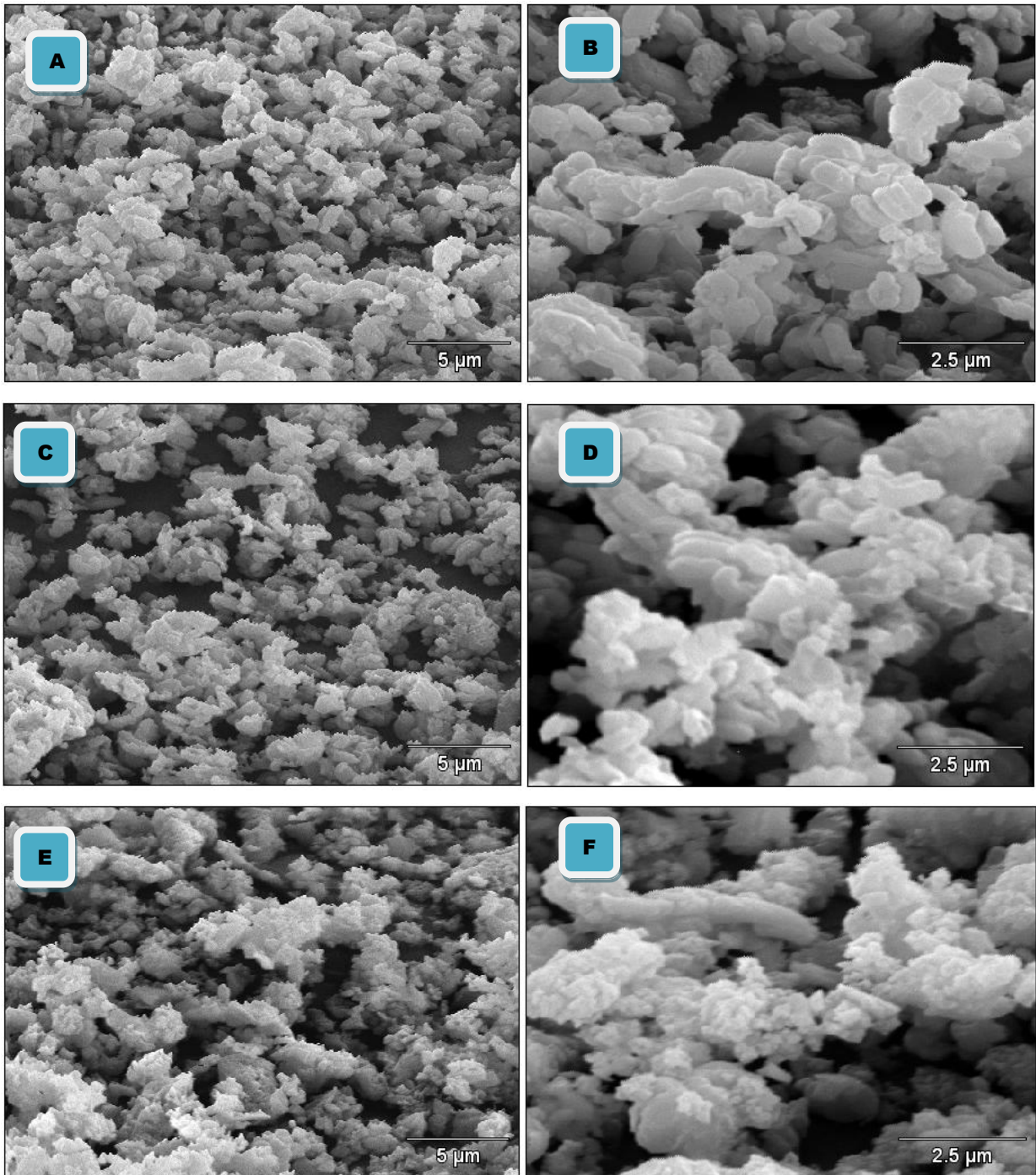


Figura 24. Micrografías electrónicas de barrido con aumento de 2000X y 5000X respectivamente para C-SBA-2% MP (imagen A y B), C-SBA-5% MP (imagen C y D) y C-SBA-10% MP (imagen E y F)

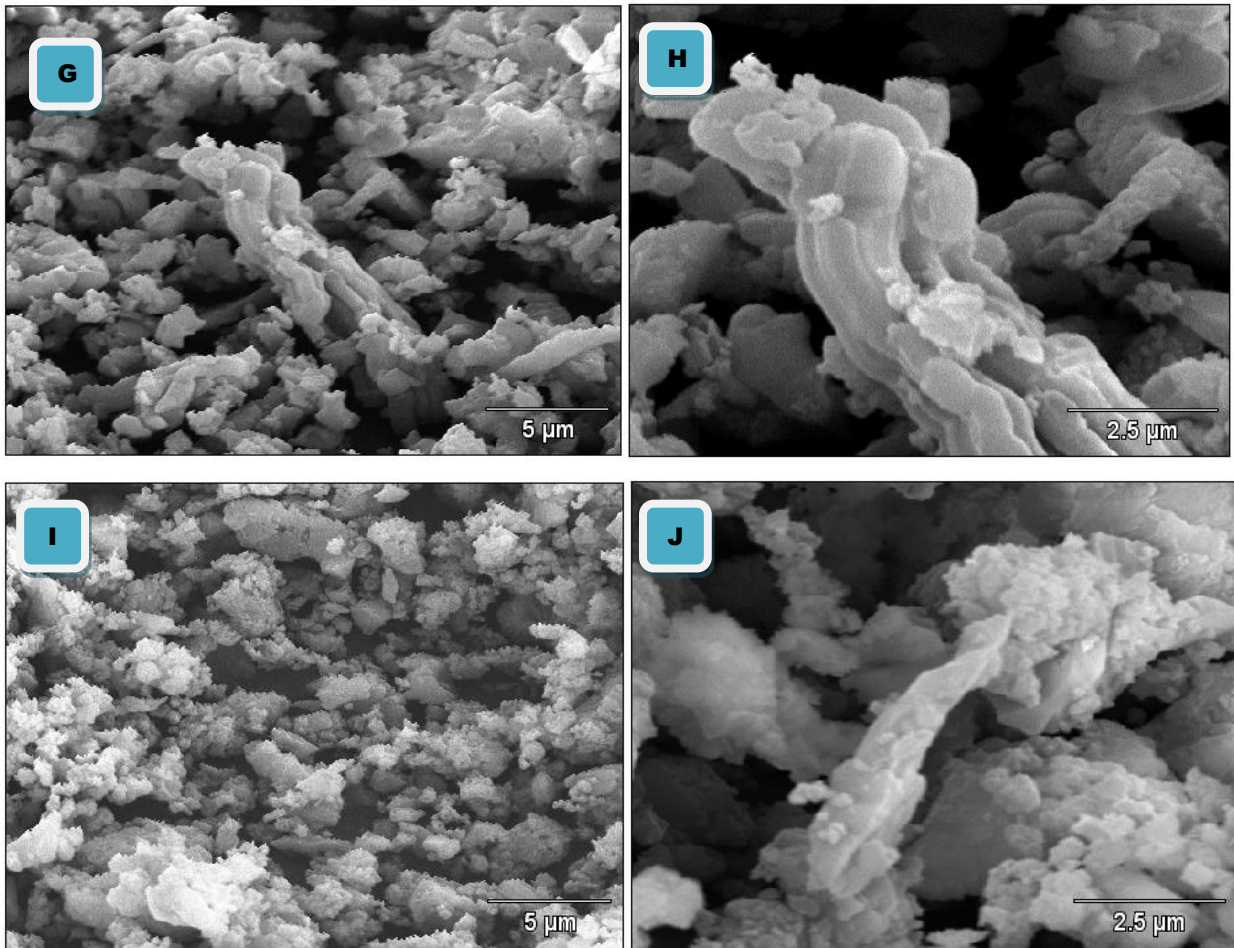


Figura 25. Micrografías electrónicas de barrido con aumento de 2000X y 5000X respectivamente para C-SBA-15%MP (imagen G y H) y C-SBA-20%MP (imagen I y J)

Los resultados obtenidos en las MEB para los sólidos funcionalizados empleando el método de co-condensación indican que la morfología de los sólidos en su mayoría es amorfa. Comparando estos sólidos con la sílice SBA-15 podemos evidenciar que la incorporación del grupo funcionalizante MPTMS en la sílice SBA-15 mediante el método de co-condensación varía radicalmente la morfología de la sílice sin importar el porcentaje de funcionalizante añadido, en algunos sólidos como C-SBA-2%MP, C-SBA-15%MP y C-SBA-20%MP se observan dos tipos de morfología; la primera una morfología amorfa e irregular de partículas pequeñas que forman conglomerados y la

otra una morfología de partículas con forma de bastones, la cual está presente en menor proporción que la primera. En general se observa en este caso una disminución del tamaño de las partículas de los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación en comparación con la sílice SBA-15 que se pueden apreciar más fácilmente en la tabla 12 mostrada a continuación.

Tabla 12. Tamaño de las partículas de los sólidos funcionalizados a través del método de co-condensación.

Sólido	Partículas Grandes en μm	Partículas Pequeñas en μm
SBA-15	(5 – 12)	(1,5 – 3,5)
C-SBA-2%MP	(3 – 5)	(0,5 – 2,5)
C-SBA-5%MP	(3 – 5)	(0,5 – 2)
C-SBA-10%MP	(3 – 5,7)	(0,5 – 2)
C-SBA-15%MP	(3 – 12)	(0,5 – 2,5)
C-SBA-20%MP	(3 – 5)	(0,5 – 2,5)

La escasa formación de estructuras tipo bastón se relaciona directamente con el procedimiento de síntesis. La incorporación del modificador orgánico “in-situ” supone la sustitución de silicios de la red Si-O-Si por el silano modificador como se mostró en la figura 4, distorcionándola y en algunos casos impidiendo la formación de los puentes de hidrógeno que permiten la interacción surfactante-fase inorgánica mediante la cual el agente plantilla orienta el crecimiento y posterior ordenamiento de la sílice, como consecuencia de esto la sílice se condensa en estructuras poco organizadas y pierde la morfología característica del SBA-15.

VI.2.4 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL (AQE).

Para conocer la efectividad del método de incorporación del grupo funcionalizante en el material mesoporoso SBA-15 se realizó el AQE a los sólidos obtenidos, los resultados se muestran a continuación en la tabla 13.

Tabla 13. Composición química de los sólidos sintetizados por el AQE y MEB

Catalizador	% p/p de S/SiO₂ (nominal)	% p/p de S/SiO₂ (± 0,020) AQE	% en peso de S MEB
G-SBA-2%MP	0,28	0,052	-----
G-SBA-5%MP	0,72	0,037	-----
G-SBA-10%MP	1,52	0,045	-----
G-SBA-15%MP	2,39	0,090	-----
G-SBA-20%MP	3,34	0,0954	1,60
C-SBA-2%MP	0,28	0,294	0,43
C-SBA-5%MP	0,72	0,786	0,76
C-SBA-10%MP	1,52	2,98	1,19
C-SBA-15%MP	2,39	2,07	1,14
C-SBA-20%MP	3,35	5,84	2,12
C-SBA-30%MP	5,62	9,60	No se realizo

En la tabla se presentan los contenidos de azufre experimental en peso para los diferentes sólidos y su comparación con el contenido de azufre calculado (nominal) adicionalmente se incorporó un sólido con 30 % de modificador orgánico por co-condensación a efectos comparativos. Al analizar los resultados podemos apreciar que con nuestros métodos de síntesis la co-condensación resulta ser más efectiva para incorporar el grupo funcionalizante en la sílice que el método de grafting.

La incorporación del grupo orgánico a la sílice por el método “in-situ” es evidentemente superior al obtenido por el procedimiento post-síntesis, no obstante los niveles de incorporación en estos materiales superan en casi todos los casos el 100 % (AQE). Siendo el AQE una técnica másica, este resultado nos indica que parte del

sílicio introducido al gel de síntesis como TEOS no pasó a formar parte de la red del sólido desechándose en los tratamientos de lavado posterior a la síntesis.

Los valores de contenido de azufre arrojado por MEB por ser éste un análisis superficial no representan la totalidad de la muestra. Se puede suponer una distribución heterogénea del azufre en las partículas sólidas, una alta proporción de azufre puede encontrarse dentro de las cavidades porosas del material.

Por el método de grafting los niveles de incorporación del grupo orgánico son muy inferiores a los nominales lo cual se atribuye a un muy bajo anclaje del grupo funcionalizante en el sólido mesoporoso, sin embargo, se puede apreciar como los contenidos de azufre obtenidos por AQE (S/SiO_2) van aumentando a medida que se incrementa el porcentaje nominal de funcionalizante en los sólidos.

Debido a la baja incorporación del grupo funcionalizante en el material mesoporoso SBA-15 a través del método de grafting, se optó por realizar un nuevo grupo de experimentos, para ello se sintetizaron nuevos sólidos a través de este método para así conocer si la baja incorporación de S se debió al corto tiempo de contacto entre el grupo funcionalizante y el SBA-15 durante el procedimiento de síntesis ó, si el solvente utilizado (etanol) pudiera tener influencia en el resultado. Para ello se realizó la síntesis de nuevos sólidos con porcentajes de 15, 20 y 30 % de funcionalizante (se decidió trabajar con estos porcentajes porque al probar los catalizadores con porcentajes de funcionalizante menores en la reacción de esterificación la reacción no ocurrió, estos resultados se pueden apreciar más adelante en la tabla 15). Inicialmente trabajamos bajo las mismas condiciones descritas anteriormente para el método de grafting pero incrementamos el tiempo de contacto entre el grupo funcionalizante MPTMS y el material mesoporoso de 4 horas a 8 horas, los resultados obtenidos se encuentran recopilados en la tabla 14. Al comparar dichos resultados con los valores nominales nuevamente notamos que los valores experimentales son bajos, lo que nos indica que la incorporación de azufre en la estructura para los materiales sintetizados es poco

efectiva y que la baja efectividad en el método de grafting en nuestro caso no es debido al tiempo de contacto entre el grupo funcionalizante y la sílice mesoporosa.

En otro grupo de experimentos se realizó la síntesis de materiales con porcentajes de 15, 20 y 30 % de funcionalizante MPTMS siguiendo las condiciones descritas anteriormente para el método de grafting pero empleando en este caso como solvente al tolueno y variando el tiempo de contacto entre el grupo funcionalizante MPTMS y el material mesoporoso de 4 horas a 8 horas, los resultados obtenidos indican una alta incorporación de azufre en el sólido mesoporoso (ver tabla 14). El efecto del solvente en este método es crucial para la incorporación por anclaje del grupo funcionalizante en la estructura de la sílice.

Tabla 14. Composición química de los sólidos sintetizados por el método de grafting con diferentes solventes.

Catalizador	% p/p de S/SiO₂ (nominal)	% p/p de S/SiO₂ (± 0,020) AQE
G-SBA-15%MP (EtOH)	2,39	0,048
G-SBA-20%MP (EtOH)	3,34	0,121
G-SBA-30%MP (EtOH)	5,62	0,049
G-SBA-15%MP (Tolueno)	2,39	6,12
G-SBA-20%MP (Tolueno)	3,34	6,67
G-SBA-30%MP (Tolueno)	5,62	5,95

Los órdenes de incorporación del grupo orgánico utilizando tolueno como solvente de grafting en lugar de etanol son comparables a los obtenidos por co-condensación para los mismos contenidos nominales. Desde el punto de vista ambiental y toxicológico resulta más atractivo incorporar el grupo MPTMS por co-condensación a la SBA-15, aunque la decisión final dependerá de la aplicación que se de a los materiales obtenidos.

Xiaofeng y colaboradores ^[14] trabajaron con sílices MCM-41 funcionalizadas con orgánaminos con solventes de diferente polaridad: etanol y tolueno, y encontraron diferencias en la distribución del grupo orgánico sobre el soporte, el solvente más polar (etanol) conduce a una mejor distribución de los centros activos mientras que cuando utilizan solventes no polares obtienen una mayor concentración superficial de los centros activos. Según nuestros resultados al igual que ocurren en MCM-41 el tolueno favorece el anclaje del grupo orgánico sobre la superficie del SBA-15. Los grupos -OH superficiales en la SBA-15 estarían interaccionando con los centros polares del etanol compitiendo con el grupo silano por los sitios de anclaje.

VI.3. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO CON METANOL.

En la tabla 15 se presentan los valores de conversión molar del ácido benzoico, expresados en porcentaje, para los diferentes sólidos.

Para la reacción del ácido benzoico a 45 °C y a presión atmosférica se puede observar inicialmente que los sólidos SBA-15, G-SBA-20%MP y C-SBA-20%MP a los cuales no se les realizó el tratamiento de activación del grupo funcional, no presentan actividad catalítica durante las 28 horas de duración de la reacción, evidenciando la importancia del tratamiento de oxidación y la posterior acidificación para que los sólidos sintetizados actúen como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido benzoico. Esto ocurre porque el grupo tiol (-SH) es un ácido más débil que el ácido sulfónico (-SO₃H) y las reacciones de esterificación de tipo Fischer requieren de sitios ácidos Bronsted muy fuertes.

Tabla 15. Valores de la conversión molar del ácido benzoico obtenidos para los catalizadores sintetizados.

Catalizadores	Relación HBz/Cat.	Conversión molar del Ácido Benzoico (%)					
		2 h	4 h	6 h	24 h	26 h	28 h
SBA-15	3,3	0	0	0	0	0	0
C-SBA-20%MP	3,3	0	0	0	0	0	0
G-SBA-20%MP	3,3	0	0	0	0	0	0
C-SBA-2% MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
C-SBA-5% MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
C-SBA-10%MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
C-SBA-15% MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
C-SBA-20% MPAc	3,3	0	2,1	-----	10,3	11,4	12,5
G-SBA-2% MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
G-SBA-5%MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
G-SBA-10%MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
G-SBA-15%MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
G-SBA-20%MPAc	3,3	0	0	0	0	0	0
C-SBA-15%MPAc	1,66	0	0,3	2,9	7,3	7,9	9,4
C-SBA-20%MPAc	1,66	0	0	3,1	11,9	13,5	13, 1
C-SBA-15%MPAc	0,83	0	0	9,6	20,8	25,9	31,6
C-SBA-20%MPAc	0,83	0	0	0,2	13,7	16,0	27,4

Cuando trabajamos con la relación HBz/Cat de 3,3 no se obtuvo reacción sobre los catalizadores sintetizados por vía grafting ni por co-condensación excepto sobre el catalizador C-SBA-20%MPAc para el cual se llegó a un 12,5 % de conversión del ácido benzoico a las 28 horas. Dado los altos contenidos de funcionalizante arrojados por el análisis químico elemental para los sólidos sintetizados por modificación “in-situ”, este

no era el resultado esperado, por lo que decidimos, variar la relación HBz/Cat a 1,66 y 0,83. Al pasar de la relación HBz/Cat 3,3 a 1,66 se duplica la cantidad de catalizador no obstante los valores de conversión arrojados por el catalizador C-SBA-20%MPAc no se modifican apreciablemente; por otro lado, el catalizador C-SBA-15%MPAc que no reaccionó con la primera relación HBz/Cat, para segunda reacción con relación HBz/Cat = 1,66 alcanzó a una conversión molar cercana al 9 %. Al cuadruplicar la cantidad de catalizador y llevar la relación HBz/Cat hasta 0,83 las conversiones alcanzadas por ambos catalizadores son cercanas al 30 %. Estos valores se encuentran por debajo de los obtenidos en trabajos anteriores con heteropoliácidos ^[3, 10] pero son similares a los obtenidos utilizando zeolitas ^[9, 10].

Puesto que, cada grupo sulfónico tiene un protón ácido asociado podemos establecer una relación de moles de protones (H^+) /g Cat, además, si llevamos a la relación HBz/Cat (g/g) a HBz/Cat (mol/mol) (cálculo en anexo) encontramos que en nuestras condiciones de trabajo se requiere que los catalizadores obtenidos por co-condensación contengan al menos cinco veces más moles de protones que moles de sustrato en el medio para que la reacción ocurra.

Aunque el análisis químico mostró que el catalizador C-SBA-10%MPAc (tabla 13) contiene esencialmente la misma cantidad de funcionalizante que el C-SBA-15%MPAc no muestra el mismo comportamiento catalítico. Las reacciones en fase líquida-sólida son muy sensibles a los procesos de transporte. En la figura 25 donde se presentaron las imágenes obtenidas por MEB para estos sólidos se pudo apreciar que el catalizador con 10 % de funcionalizante está formado por estructuras amorfas en su totalidad mientras que aquellos con 15 y 20 % presentan además estructuras alargadas características del SBA-15 lo que sugiere un mejor ordenamiento el que a su vez pudiera favorecer la exposición de los centros activos al sustrato reactivo. De manera que la morfología de las partículas sólidas es un factor a considerar en la evaluación catalítica de estos sólidos.

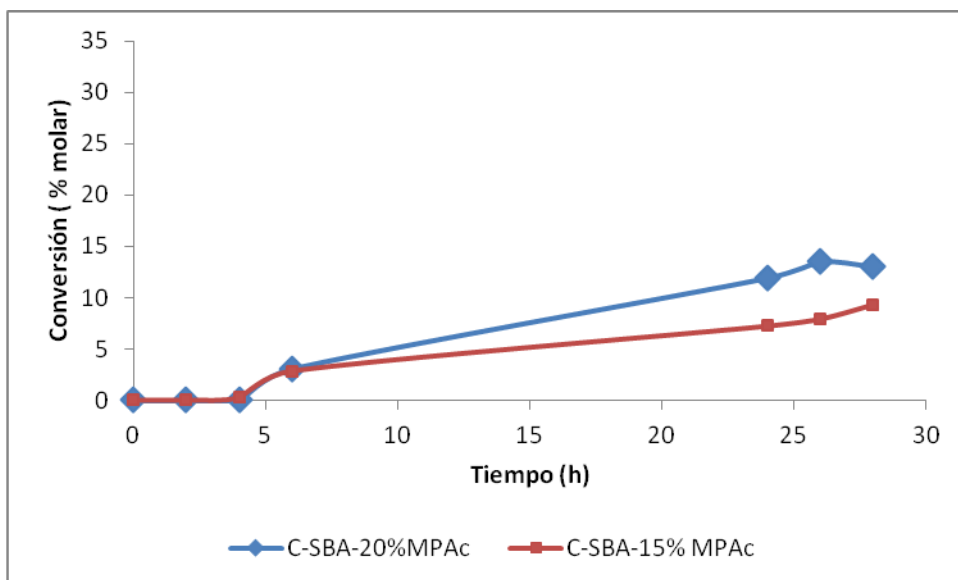


Figura 26. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores C-SBA-20%MPAc y C-SBA-15%MPAc, con una relación HBz/Cat = 1,66

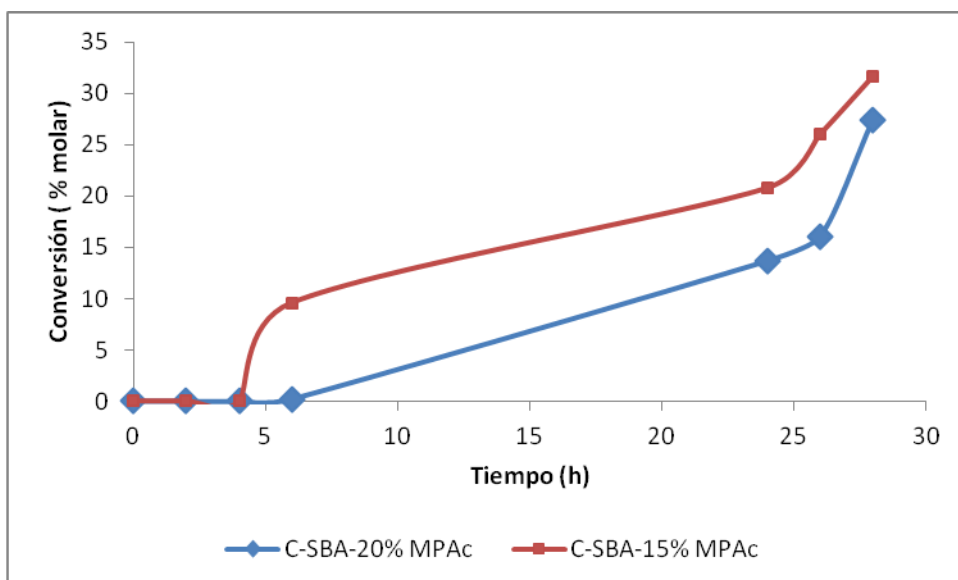


Figura 27. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores C-SBA-20%MPAc y C-SBA-15%MPAc, con una relación HBz/Cat = 0,83

En las figuras 26 y 27 se representa de forma gráfica los datos mostrados en la tabla 15 para los sólidos de más alto contenido de funcionalizante. Se aprecia claramente un período de inactividad del catalizador a tiempos menores a cinco horas luego de lo cual la reacción comienza a evolucionar hasta alcanzar las conversiones más altas a las 28 horas, puesto que nuestro reactor es un sistema tipo Batch la curva conversión-tiempo debería mostrar el incremento continuo de la conversión con el tiempo de uso del catalizador hasta llegar al establecimiento de una estabilización de la conversión en el tiempo cuando ésta alcanza el equilibrio ó cuando se alcanza el estado estacionario. No obstante, las curvas obtenidas muestran un comportamiento anómalo, ese comportamiento podría deberse a problemas difusionales (internos o externos), a problemas cinéticos o de adsorción. Basándonos en los postulados conocidos para que una catálisis heterogénea se lleven a cabo ^[31] y en las consideraciones que deben cumplirse para determinar si la velocidad de reacción está controlada por limitaciones difusionales nos dimos cuenta que:

1. Nuestro sistema de reacción está perfectamente agitado
2. La velocidad de reacción se incrementa tanto con el contenido del funcionalizante como con la masa del catalizador.

Por lo que podríamos decir que la reacción no se encuentra controlada por fenómenos de transporte sino por los pasos químicos que controlan la catálisis heterogénea, sin embargo, el comportamiento de las curvas conversión-tiempo se asemeja a un fenómeno que ocurre en sistemas de adsorción dinámica, estos sistemas generalmente utilizan un lecho fijo de adsorbente a través del cual pasa el fluido contaminado.

Cuando un contaminante pasa a través de ese lecho una gran parte se adsorbe inicialmente en la entrada del lecho y el resto del fluido lo atraviesa libremente, luego cuando se satura el adsorbente en la entrada de la columna la adsorción ocurre a lo largo del lecho. Si recordamos que la catálisis heterogénea es esencialmente un

proceso gobernado por la adsorción sustrato-sitio podemos proponer que los poros del SBA-15 funcionalizado se están comportando como nanoreactores, ya que una vez ocurrida la saturación en la boca de los poros el sustrato puede migrar a lo largo del poro y así la reacción ocurre en el interior y finalmente sale el producto. Lo anteriormente expuesto originaría curvas similares a las obtenidas para columnas de adsorción ^[32] (ver figura 28).

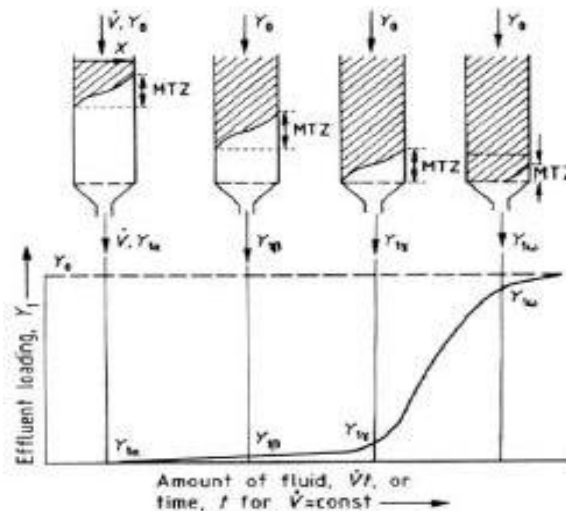


Figura 28. Zona de transferencia de masa (MTZ)

Este tipo de curvas se ha observado utilizando zeolitas Y ^[33] para la remoción de iones como el cromo, la inflexión de la curva obtenida va a depender de si los poros de la zeolita donde se está llevando a cabo el intercambio iónico se saturan lenta o rápidamente. En nuestro caso esa inflexión podría deberse a la retención del complejo ácido Benzoico-metanol (paso III) del mecanismo propuesto sobre los grupos sulfónicos lo que implicaría que además del fenómeno de adsorción dinámica también pudiera estar ocurriendo la adsorción en el sitio activo como etapa controlante de la reacción.

Los sólidos sintetizados a través del método de grafting no presentan actividad en la reacción de esterificación, lo cual se atribuye al bajo nivel de incorporación del grupo funcional en estos sólidos como se pudo apreciar en los resultados obtenidos mediante el análisis de composición química. Se procedió a evaluar la serie de materiales presentados en la tabla 14 que fueron obtenidos aumentando el tiempo de grafting de 4 a 8 horas y cambiando el solvente etanol por tolueno.

Tabla 16. Valores de la conversión molar del ácido benzoico obtenidos para los catalizadores sintetizados por grafting a un tiempo de contacto de 8 horas.

Catalizadores	Relación HBz/Cat.	Conversión molar del Ácido Benzoico (%)					
		2 h	4 h	6 h	24 h	26 h	28 h
G-SBA-15%MPAc (EtOH 8H)	0,83	0	0	0	0	0	0
G-SBA-20%MPAc (EtOH 8H)	0,83	0	0	0	0	0	0
G-SBA-30%MPAc (EtOH 8H)	0,83	0	0	0	0	0	0
G-SBA-15% MPAc (T 8 H)	0,83	0	4,0	10,8	25,2	28,9	28,3
G-SBA-20%MPAc (T 8 H)	0,83	0	0	0	19,4	25,9	48,8
G-SBA-30% MPAc (T 8 H)	0,83	0	0	0	12,6	16,3	16,0

En la tabla 16 puede observar que los catalizadores sintetizados con etanol con un tiempo de contacto entre el grupo funcionalizante MPTMS y el material mesoporoso SBA-15 de 8 horas, no presentan actividad catalítica durante las 28 horas de duración de la reacción de esterificación. La evaluación de los catalizadores se realizó con una relación entre el ácido benzoico y el catalizador de 0,83. Esto es debido a la baja incorporación del grupo funcionalizante en la sílice SBA-15 a pesar de haber duplicado el tiempo de contacto entre ellos, los niveles de incorporación del grupo orgánico no mejoraron. Por otra parte, los sólidos sintetizados empleando tolueno y 8 horas de contacto para la misma relación HBz/Cat presentan actividad catalítica entre 30 y 50 %

para contenidos de funcionalizante de 15 y 20 % respectivamente. Esta diferencia en los valores de conversión obtenidos para los catalizadores sintetizados con etanol y tolueno ponen de manifiesto la importancia de usar solventes no polares para favorecer el anclaje del grupo funcional en la superficie de la sílice SBA-15. El valor de conversión alcanzado por el catalizador G-SBA-20%MPAc (T 8H) (49 %) es del orden de lo obtenido en trabajos anteriores con heteropoliácidos anclados sobre sílices mesoporosas y con H_2SO_4 en fase homogénea [3, 10].

Al igual que se observó para los catalizadores obtenidos por co-condensación (figura 26 y 27) para los catalizadores obtenidos por grafting también se obtienen curvas conversión-tiempo similares a las obtenidas para columnas de adsorción.

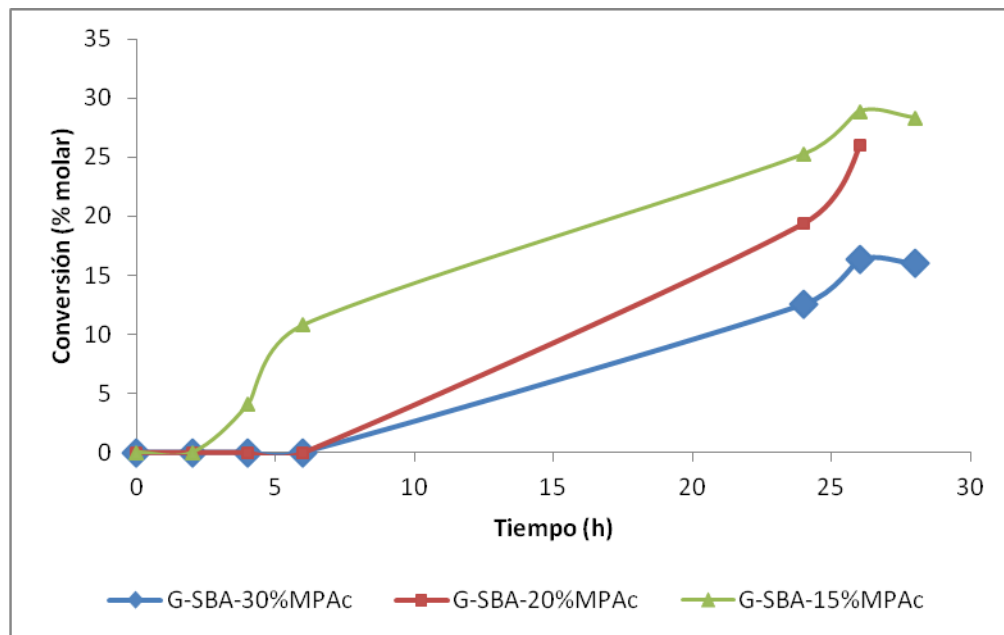


Figura 29. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores G-SBA-30%MPAc, G-SBA-20%MPAc y G-SBA-15%MPAc, sintetizados empleando Tolueno como solvente, a un tiempo de contacto de 8 h con el funcionalizante y con una relación $HBz/Cat = 0,83$

En la figura 29 se muestra la conversión del ácido benzoico en el tiempo del uso del catalizador para el sólido SBA-15 funcionalizado con MPTMS con porcentajes de 15, 20 y 30 % por el método de grafting con una relación entre el ácido benzoico y el catalizador de 0,83 %, con un tiempo de contacto entre el grupo funcionalizante MPTMS y el material mesoporoso SBA-15 de 8 h, empleando tolueno como solvente de síntesis. En el gráfico se muestra que en las horas iniciales de la reacción los catalizadores no presentan actividad catalítica, luego de cuatro horas para el sólido de 15 % y seis horas para los sólidos de 20 y 30 % la reacción comienza a evolucionar incrementándose la conversión de forma continua durante el tiempo de evaluación. Los valores más altos de conversión se obtuvieron para los menores contenidos de funcionalizante. Así como ocurre en el mecanismo de reacción en fase homogénea, en este caso el mecanismo también es monomolecular lo que permite suponer que un menor número de sitios activos conduce a centros activos más dispersos sobre la superficie del sólido lo que incrementaría la conversión sobre los sólidos con menor contenido del modificador orgánico.

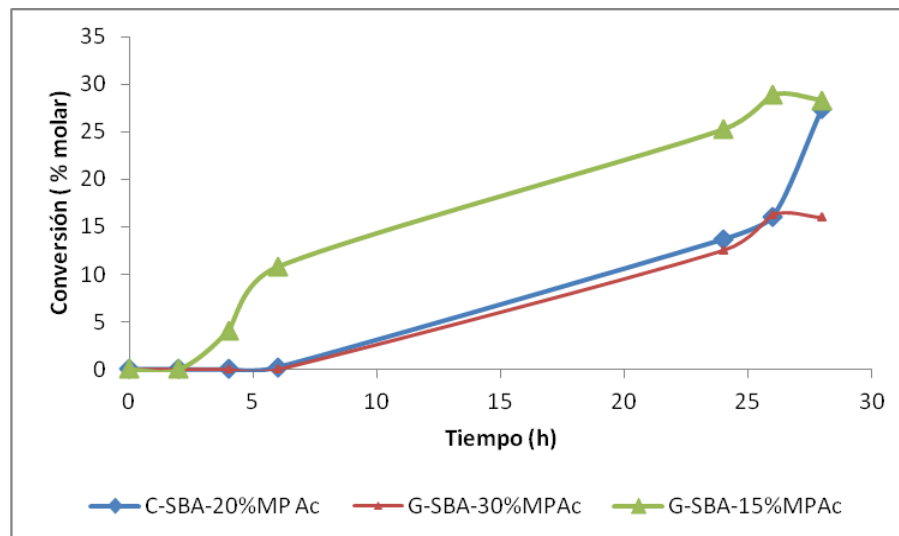


Figura 30. Gráfico de la conversión del ácido benzoico en función del tiempo para los catalizadores C-SBA-20%MPAc, G-SBA-30%MPAc (T 8H) y el G-SBA-15%MPAc (T 8H) con una relación HBz/Cat = 0,83

En la figura 30 se presentan las curvas conversión-tiempo de uso del catalizador para los sólidos C-SBA-20%MPAc, G-SBA-30%MPAc (T 8 H) y G-SBA-15%MPAc (T 8 H), los cuales presentan valores de % p/p de S/SiO₂ por AQE similares (ver tabla 13 y 14). Este gráfico nos permitió comparar el efecto del método de síntesis sobre la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. En el gráfico se muestra que en las horas iniciales de la reacción los catalizadores no presentan actividad catalítica, luego de 4 horas para el sólido de 15 % y seis horas para los sólidos de 20 y 30 % la reacción comienza a evolucionar incrementándose la conversión de forma continua durante el tiempo de evaluación. La conversión molar final para los catalizadores C-SBA-20%MPAc y G-SBA-15%MPAc (T 8 H) a las 28 horas son similares (27,4 % y 28,3 %) a diferencia del catalizador G-SBA-30%MPAc (T 8 H) que a las 28 horas presenta una conversión molar menor (16,0 %), sin embargo, los valores de conversión molar para el G-SBA-15%MPAc (T 8 H) son superiores a los otros dos catalizadores durante el transcurso de toda la reacción.

Al evaluar todos los resultados catalíticos obtenidos en la esterificación del ácido benzoico con metanol podemos concluir que los sólidos obtenidos por el método de co-condensación muestran mejor desempeño catalítico que los sólidos sintetizados por vía grafting empleando como solvente etanol. Por otra parte, al comparar el desempeño catalítico de los sólidos obtenidos por co-condensación con los catalizados vía grafting empleando tolueno como solvente, vemos que en general los sólidos obtenidos por el método de grafting son más activos que los obtenidos por co-condensación, sin embargo, debemos destacar que los sólidos obtenidos por de co-condensación fueron sintetizados a un menor tiempo y de manera menos contaminante que los catalizadores sintetizados vía grafting empleando como solvente tolueno.

VII. CONCLUSIONES

- Para los sólidos sintetizados por grafting los valores de área específica (700 - 800 m²/g) y diámetros de poro (4 - 5 nm) son similares a los obtenidos para el sólido SBA-15 no modificado. La mesoporosidad de nuestros sólidos no se ve afectada al anclar el grupo funcionalizante.
- El análisis por DRX mostró que la incorporación del grupo R-SH a los sólidos vía grafting no modifica su ordenamiento espacial, sin embargo, los sólidos obtenidos por co-condensación pierden su ordenamiento hexagonal por la presencia del grupo funcionalizante.
- La morfología de los sólidos obtenidos vía grafting es de partículas amorfas y bastones alargados que varían en sus proporciones al aumentar el porcentaje del grupo orgánico modificador, mientras que para los sólidos obtenidos por co-condensación la morfología de sus partículas constituyentes es irregular.
- El AQE realizado a los diferentes materiales, mostró que la incorporación del grupo orgánico (MPTMS) a la sílice por el método de co-condensación resulta ser más eficiente que la incorporación vía grafting.
- El anclaje del grupo funcional a la sílice en los catalizadores sintetizados por el método de grafting se ve afectado por la polaridad del solvente (etanol). La incorporación mejora al utilizar solventes no polares como el tolueno.
- Para la reacción de esterificación (relación HBz/Cat = 0,83) las conversiones alcanzadas por los catalizadores C-SBA-15%MPAc y C-SBA-20%MPAc son cercanas al 30 %. Los sólidos obtenidos por el método de co-condensación

deben contener al menos cinco veces más moles de protones que moles de sustrato en el medio para que la reacción ocurra.

- La forma de las curvas conversión-tiempo obtenidas para la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol sugieren problemas de adsorción dinámica y/o adsorción sustrato-sitio activo asociados a la presencia del modificador orgánico en los poros del catalizador, y a la naturaleza del complejo de adición ácido benzoico-metanol.

VIII. RECOMENDACIONES

- Se recomienda seguir la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol a tiempos más largos con el fin de evaluar si al incrementar el tiempo la reacción alcanza el equilibrio. Para evitar problemas con la evaporación del solvente (metanol) se sugiere realizar un sistema de adición continua para reponer el metanol posiblemente evaporado.
- Continuar los estudios de incorporación del funcionalizante MPTMS mediante el método de grafting utilizando otros solventes diferente al tolueno, pero con menor polaridad que el etanol.
- Evaluar los catalizados obtenidos, para conocer su reuzabilidad.
- Realizar experimentos disminuyendo la concentración de ácido benzoico en el medio para estudiar si existe un efecto de saturación en la boca del poro que conduzcan a la formación del período de inactividad observado en las curvas de conversión-tiempo.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]Chmelka B.F., Feng J., Huo Q., Stucky G.D., Zhao D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. J. Am. Chem. Soc. Sep 1998; 120(24):6024-6036.
- [2]Calleja G., Van Grieken R., Melero J. Síntesis y aplicación de materiales mesoestructurados: Experiencia del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos [en línea]. España. Anales de la Real Sociedad Española de Química; Dic 2003. [ref. del 17 de abril de 2013]. Disponible en web: «<http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=762323>»
- [3]Sazo V., Lopez C.M., Goldwasser M.R., Feliu J., Pérez P. Síntesis y Caracterización de Catalizadores basados en HPW soportados sobre SBA-15 y AISBA-15. Evaluación en la reacción de Esterificación del Ácido Benzoico con Metanol. Avances en Ciencias e Ingeniería. Sep 2012; 3(3):1-10.
- [4]Castillo A., Joubert S. Efecto de la acidez en el comportamiento de tamices moleculares para la obtención de ésteres [trabajo especial de grado en línea]. Venezuela. Universidad Central de Venezuela; Jun 2002. [ref. del 23 de abril de 2013]. Disponible en web: «<http://saber.ucv.ve/jspui/bitstream/123456789/106/1/TESIS%20II.pdf>»
- [5]Thijs A., Nieck E., Anders, Jos T.F. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. Applied catalysis A: General. 2006; (297): 182-188.

- [6]Guerrero J., Imbert F., Garcia E., Uzcátegui A., Rodríguez P. Síntesis de SBA-15, modificación in situ con ácido propil sulfónico y su actividad en la alquilación isobutileno/n-pentano. En: Libro de ponencias: XVII Encuentro Venezolano de Catálisis. Choroní: Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, La Hechicera, Mérida; Sep 2009.p. 1-8.
- [7]Rondón M. Síntesis del Benzoato de Metilo a partir del Ácido Benzoico con metanol sobre catalizadores Ácidos Sólidos. [trabajo especial de grado]. Caracas: Universidad Central de Venezuela; 2006.
- [8]Blandín F. Uso de Catalizadores Micro y Meso porosos en la esterificación del ácido p-Hidroxibenzoico con alcoholes. [trabajo especial de grado]. Caracas: Universidad Central de Venezuela; 2006.
- [9]Colina M. Obtención de ésteres de alto valor agregado a partir del ácido p-Hidroxibenzoico con alcoholes sobre Catalizadores Ácidos. [trabajo especial de grado]. Caracas: Universidad Central de Venezuela; 2006.
- [10]López C., Sazo V., Araujo E. Evaluación de tamices moleculares impregnados con heteropoliácido en la esterificación de ácido benzoico con metanol. En: SVQ – X Congreso Venezolano de Química. La Guaira Sede del Litoral de la Universidad Simón Bolívar; del 11 al 14 de abril de 2011. Caracas: Universidad Central de Venezuela; Abr 2011.p. 1-2.
- [11]Huerta B., Sazo V., López C. Silices funcionalizadas para la remoción de Cr (VI). Determinación de las curvas de adsorción. En: Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias 2012. Caracas Facultad de Ciencias; del 7 al 18 de mayo de 2012. Caracas: Universidad Central de Venezuela; Mayo 2012. p.1.

- [12] Araujo E. Síntesis y caracterización de tamices moleculares orgánicamente modificados. [trabajo especial de grado]. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias; 2012.
- [13] Citak A., Erdem B., Erdem S., Oksüzoğlu R. Synthesis, Characterization and catalytic behavior of functionalized mesoporous SBA-15 with various organo-silanes. *J. Colloid Interface Sci.* 2012; 369:160-163.
- [14] Xiaofeng C., Ying Y., Quanjing Z., Kangnian F., Wei L. Remarkable difference in catalytic performance of an organoamino-functionalized MCM-41-HPA composite with controlled site-isolation and site-aggregation. *Applied Surface Science.* 2011; 257: 8605-8609.
- [15] Rác B., Nagy M., Pálinkó I., Molnár A. Application of sulfonic acid functionalized MCM-41 materials-selectivity changes in various probe reactions. *Applied Catalysis A: General.* 2007; 316: 152-159.
- [16] Román-Aguirre M., Gochi Y.P., Robau A., De la Torre L., Aguilar-Elguezabal A. Synthesis of camphene from α -pinene using SO_3^{2-} functionalized MCM-41 as catalyst. *Applied Catalysis A: General.* 2008; 334: 59-64.
- [17] Van Duc H., Tuyet Phuong D., Quang Khieu D., Huu Phu N., Anh Tuan V. The synthesis of novel hybrid thiol-functionalized nano-structured SBA-15. IOP Publishing. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology.* 2010; 035011: 1-6.
- [18] Copyright International Organization for Standardization Provided by HIS under license with ISO. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption-Parte 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption. ISO 15901-2:2006(E). First edition. Published in Switzerland: ISO copyright, December 2006.

- [19] Beck J.S., Vartulli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T-W., Olson D.H., Seppard E.W, McCullen S.B., Higgins J.B, Schlenker J.L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992; 114(27):10834-10843.
- [20] Vartuli J.C., Roth W.J., Beck J.S., McCullen S.B., Kresge C.T., The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials. In: Hellmut G. Karge, Weitkamp Jens, Editors. *Synthesis Molecular Sieves*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1998. pp. 97-119.
- [21] Srinivas D., Saikia L. Functionalized SBA-15 and its Catalytic Applications in Selective Organic Transformations. Springer Science. *Catalysis Surveys from Asia*. June 2008; 12(2):114-130.
- [22] Francis A. Carey. *Química Orgánica*. 6^{ta} ed. Mexico D.F.: Mc Graw Hill; febrero del 2006. Pag 648-649.
- [23] Fuentes S., Díaz G. Catalizadores. ¿la piedra filosofal del siglo XX? [libro electrónico]. Mexico: la ciencia para todos; 1997. [ref. 21 de mayo de 2013].
Disponibile en Web:
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>
- [24] Corma A., Garcia H., Iborra S., Primo J. Modified Faujasite Zeolites as Catalysts in Organic Reactions: Esterification of Carboxylic Acids in the Presence of HY Zeolites. *Journal of catalysis*. June 1989; 120, 78-87.

- [25] De Santiago, C. La Fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental [en línea]. Madrid. Laboratorio de Geotecnia del CEDEX, Ministerio de Fomento, Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino, Centro de Estudios y experimentación de Obras Públicas; Sep 2011. [ref. 2 de mayo de 2013]. Disponible en Web: «<http://es.scribd.com/doc/86917380/8/Fisisorcion-y-quimisorcion>».
- [26] Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed., New York (1982).
- [27] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I: solids. J. Am. Chem. Soc. Sep 1916; 38: 2221-2295.
- [28] Copyright International Organization for Standardization Provided by HIS under license with ISO. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method. ISO 9277:2010(E). Second edition. Published in Switzerland: ISO copyright, September 2010.
- [29] Barceinas S. José Dolores, Juárez H. Ordenamiento Atómico de los sólidos (capítulo 3). Ciencia e Ingeniería de los materiales [en línea]. Venezuela. [consulta 14 de abril del 2014]. Disponible en: «<http://prof.usb.ve/hreveren/capitulo3.pdf>».
- [30] Ciencia Libre: el blog de Ciencia Libre. Técnicas de Caracterización. [Internet]. Venezuela: 2010. [consulta 27 de febrero de 2014]. Disponible en: «<http://cienciacatalisislibre.blogspot.com/2010/11/aspectos-teoricos-de-las-tecnicas-de.html>».

[31] Bond G. C. Heterogeneous catalysis principles and applications Oxford chemistry series. England. Clarendon Press Oxford: P.W. ATKINS, J.S.E. HOLKER, A.R. HOLLIDAY editors. 1974.

[32] Adsorción. [Internet]. Venezuela. [consulta 10 de septiembre de 2014].

Disponible en Web:

«<http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/ADSORCION.pdf>».

[33] De Barros A., Arroyo S., Sousa-Aguiar E. Los estudios sobre la eliminación de cromo CAPÍTULO VI (Intercambio catiónico en zeolitas). [monografía en Internet]. Brasil. [14 de Agosto de 2014]. Disponible en Web: «<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulovi.htm>».

X. ANEXOS

- Distribución de tamaño de poros obtenidas a partir de las isothermas para los sólidos de grafting

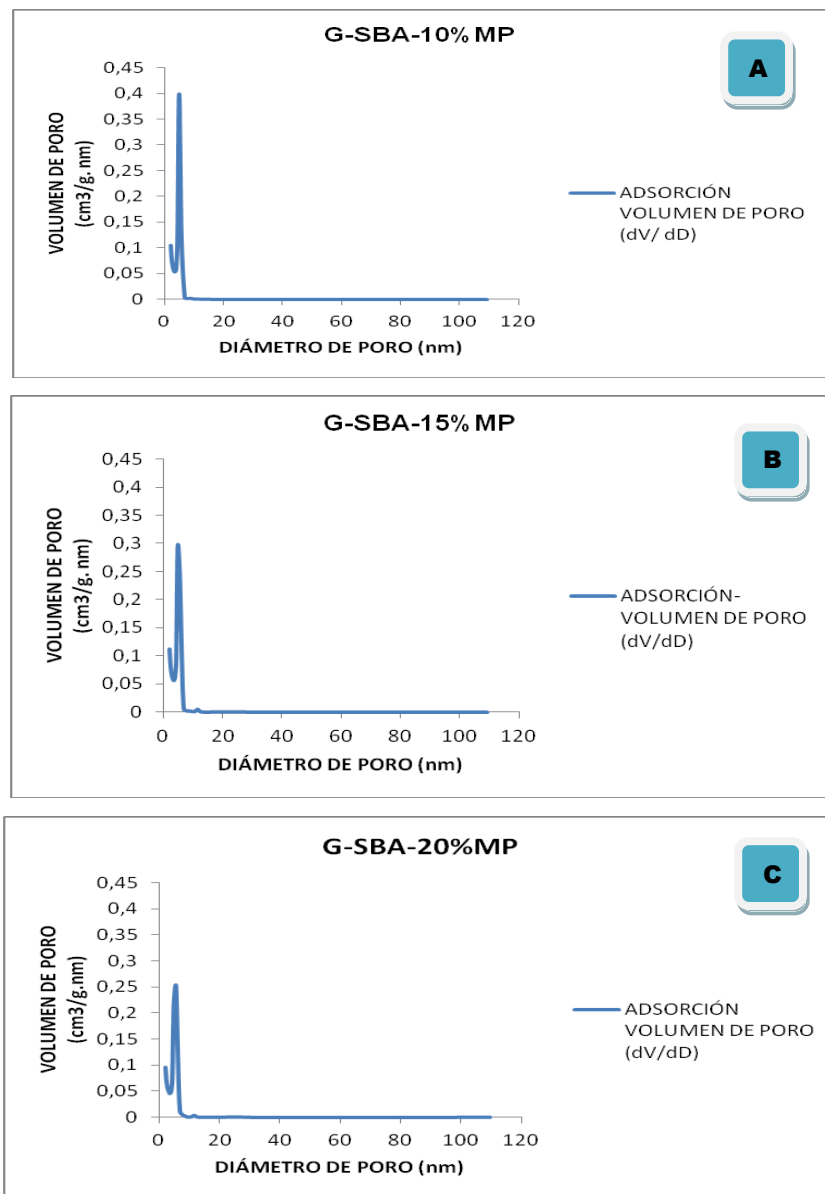


Figura 31. Distribución de tamaño de poros de las sílices G-SBA-10%MP (A), G-SBA-15%MP (B), G-SBA-20%MP (C)

- **Curva de calibración y patrones**

El método más sencillo para el análisis cromatográfico cuantitativo implica la preparación de una serie de soluciones de patrón de composición similar a la muestra, para ello se realizaron los siguientes cálculos:

Para el MeOH

$$\text{Masa}_{(\text{MeOH})} = \text{Volumen} \times \text{Densidad}$$

$$\text{Masa}_{(\text{MeOH})} = 10 \text{ ml} \times 0,791 \text{ g/ml}$$

$$\text{Masa}_{(\text{MeOH})} = 7,91 \text{ g}$$

$$\text{Moles}_{(\text{MeOH})} = \frac{\text{Masa}_{(\text{MeOH})}}{\text{PM}_{(\text{MeOH})}}$$

$$\text{Moles}_{(\text{MeOH})} = \frac{7,91 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Moles}_{(\text{MeOH})} = 0,2471875 \text{ mol}$$

Para el Tolueno

$$\text{Masa}_{(\text{Tolueno})} = \text{Volumen} \times \text{Densidad}$$

$$\text{Masa}_{(\text{Tolueno})} = 1 \text{ ml} \times 0,864 \text{ g/ml}$$

$$\text{Masa}_{(\text{Tolueno})} = 0,864 \text{ g}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Tolueno})} = \frac{\text{Masa}_{(\text{Tolueno})}}{\text{PM}_{(\text{Tolueno})}}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Tolueno})} = \frac{0,864 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Tolueno})} = 9,391304348 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Para el Ac Benzoico

$$\text{Moles}_{(\text{Ac Benzoico})} = \frac{\text{Masa}}{\text{PM}}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Ac Benzoico})} = \frac{2 \text{ g}}{122 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Ac Benzoico})} = 0,01639393442 \text{ mol}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Ac Benzoico})} = \text{Moles}_{(\text{Benzoato de Metilo})}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Benzoato de Metilo})} = \frac{0,01639393442 \text{ mol}}{10^{\text{ma}} \text{ parte}}$$

$$\text{Moles}_{(\text{Benzoato de Metilo})} = 0,00164 \text{ moles}$$

$$100 \% \text{ de Conversión} = 0,00164 \text{ moles}$$

Cálculos para el patrón de 5 % de conversión

$$100 \% \text{ de Conversión} \longrightarrow 0,00164 \text{ moles}$$

$$5 \% \text{ de Conversión} \longrightarrow X$$

$$X = 8,2 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{Masa}_{(\text{Benzoato de Metilo})} = \text{Moles}_{(\text{Benzoato de Metilo})} \times \text{PM}_{(\text{Benzoato de Metilo})}$$

$$\text{Masa}_{(\text{Benzoato de Metilo})} = 8,2 \times 10^{-5} \text{ moles} \times 136 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa}_{(\text{Benzoato de Metilo})} = 0,011152 \text{ g}$$

$$\text{Masa}_{(\text{Tolueno})} = \underline{0,864 \text{ g}}$$

$$10^{\text{ma}} \text{ parte}$$

$$\text{Masa}_{(\text{Tolueno})} = 0,0864 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen}_{(\text{MeOH})} &= \underline{10 \text{ ml}} \\ &10^{\text{ma}} \text{ parte} \\ \text{Volumen}_{(\text{MeOH})} &= 1 \text{ ml} \end{aligned}$$

A continuación se obtuvieron los cromatogramas de los patrones y se representan las alturas o áreas de los picos en función de la concentración. La representación gráfica de los datos conlleva a una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, finalmente se obtiene la ecuación de la recta (ver figura 32).

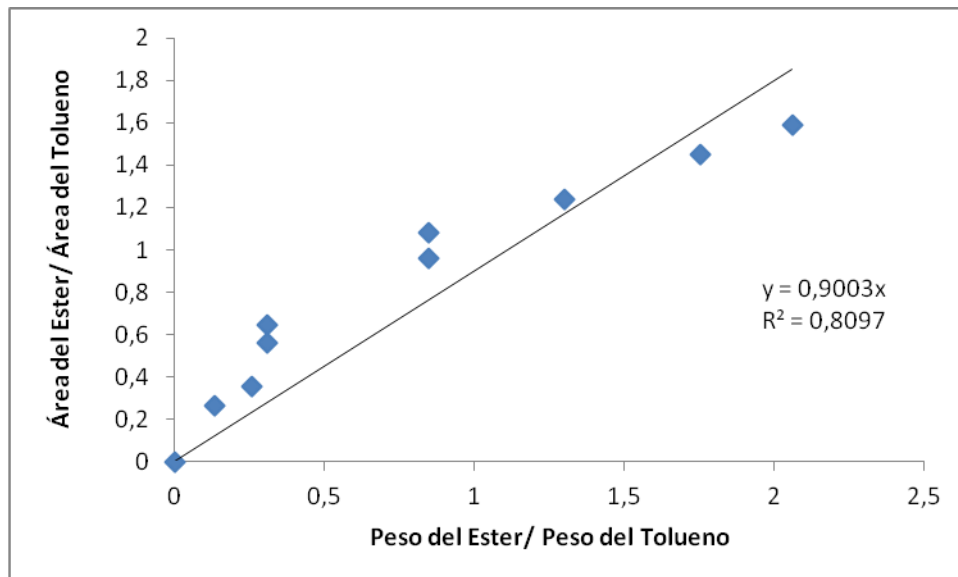


Figura 32. Curva de Calibración

- **Cálculo modelo del tratamiento de los datos obtenidos en la Reacción de Esterificación**

A partir de los porcentajes de las áreas que se obtuvieron en los cromatogramas para cada catalizador (ver figura 33) a un tiempo de reacción determinado se procedió a:

$$\text{Relación de área (Y)} = \frac{\% \text{ área del Benzoato de metilo}}{\% \text{ áreas del Tolueno}}$$

Luego con la ecuación de la curva de calibración se despeja X.

$$Y = aX + b$$

$$X = \frac{(Y - b)}{a}$$

Siendo X igual a:

$$X = \frac{\text{Peso del Benzoato de Metilo}}{\text{Peso del Tolueno}}$$

Como se conoce el valor del peso del tolueno y se obtuvo el valor de X a través de la curva de calibración, se despeja el peso del benzoato de metilo.

$$\text{Peso del Benzoato de Metilo} = X \times \text{Peso del Tolueno}$$

Luego con los valores del peso del benzoato de metilo, peso del ácido benzoico y sus respectivos pesos moleculares se calcularon sus moles, para finalmente obtener el porcentaje de conversión a un tiempo determinado mediante la aplicación de la siguiente formula:

$$\% \text{ Conversión} = (\text{moles de Benzoato de Metilo} / \text{moles de Ac Benzoico}) \times 100$$

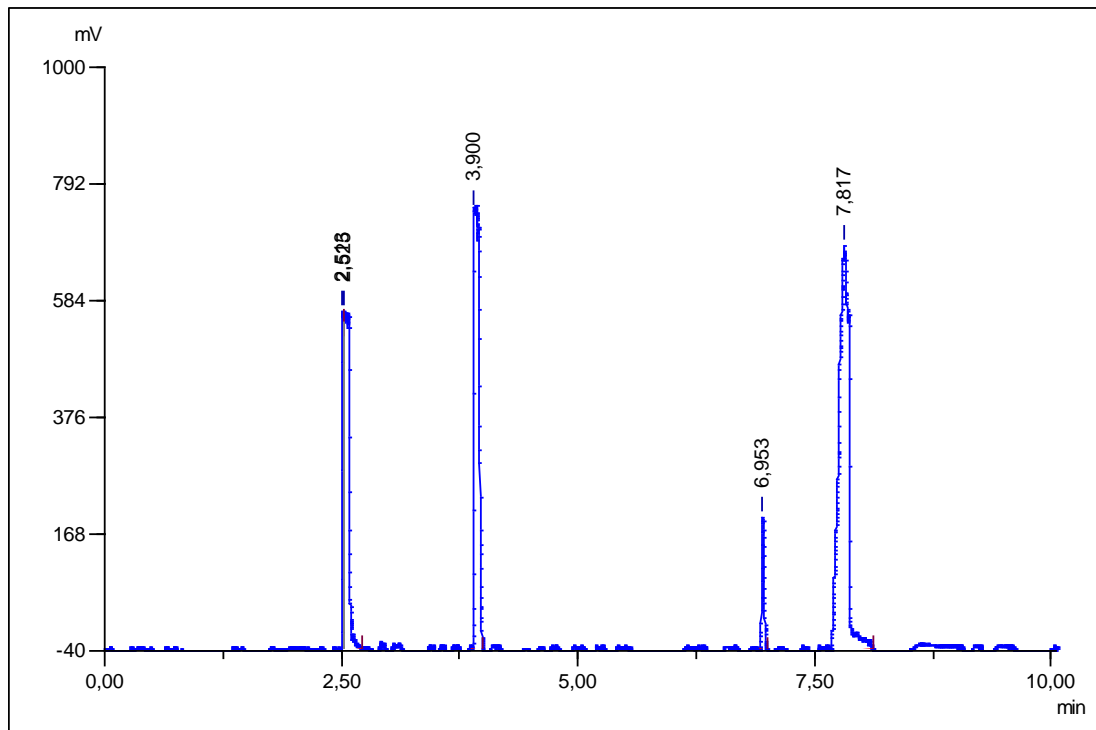


Figura 33. Cromatograma de la reacción del ácido benzoico con metanol

A continuación se muestran los compuestos presentes en el cromatograma de la reacción de esterificación con sus respectivos tiempos de retención (ver tabla 17).

Tabla 17. Tiempos de retención de los compuestos presentes en el cromatograma de la reacción de ácido benzoico con metanol

Compuestos	Tiempo de retención (min)
Metanol	2,52
Tolueno	3,90
Benzoato de metilo	6,95
Ácido benzoico	7,81

- **Cálculo modelo para la obtención de los porcentajes peso/peso de S/SiO₂ (nominal) para los sólidos sintetizados.**

Para los sólidos obtenidos por el método Grafting

A) G-SBA-2% MP

$$\text{Gramos de S} = 0,1428571 \text{ g imp MPTMS} \times \frac{85 \text{ g puros}}{100 \text{ g imp}} \times \frac{1 \text{ mol MPTMS}}{196,34 \text{ g puros}} \times \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol MPTMS}} \times \frac{32,066 \text{ g puros S}}{1 \text{ mol S}}$$

$$\text{Gramos de S} = 0,019831554 \text{ g}$$

Como conocemos los gramos de SBA-15 teóricos, podemos finalmente obtener el porcentaje peso/peso de S/SiO₂ nominal mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$\text{Gramos de SBA-15 TEORICOS} = 7 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de SBA-15 TEORICOS} = \text{Gramos de SiO}_2$$

$$\% \text{ S/SiO}_2 (\text{NOMINAL}) = (\text{Gramos de S} / \text{Gramos de SiO}_2 + \text{Gramos de S}) \times 100$$

$$\% \text{ S/SiO}_2 (\text{NOMINAL}) = \left(\frac{0,019831554 \text{ g}}{7 \text{ g} + 0,019831554 \text{ g}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ S/SiO}_2 (\text{NOMINAL}) = 0,282507548 \sim 0,28 \%$$

A) C-SBA-2% MP

$$\text{Gramos de S} = 0,142124252_{\text{g imp MPTMS}} \times \frac{85_{\text{g puros}}}{100_{\text{g imp}}} \times \frac{1_{\text{mol MPTMS}}}{196,34_{\text{g puros}}} \times \frac{1_{\text{mol S}}}{1_{\text{mol MPTMS}}} \times \frac{32,066_{\text{g puros S}}}{1_{\text{mol S}}}$$

$$\text{Gramos de S} = 0,019729819 \text{ g}$$

Para conocer los gramos de SBA-15 reales, presentes en la síntesis de los sólidos por el método de co-condensación se realizaron los siguientes cálculos:

$$\text{Moles de TEOS}_{\text{TEORICOS}} = 27_{\text{ml TEOS}} \times \frac{0,933_{\text{g imp TEOS}}}{\text{ml}} \times \frac{98_{\text{g puros TEOS}}}{100_{\text{g imp TEOS}}} \times \frac{1_{\text{mol TEOS}}}{208,33_{\text{g puros TEOS}}}$$

$$\text{Moles de TEOS}_{\text{TEORICOS}} = 0,11850036 \text{ moles}$$

$$\text{Moles de TEOS}_{\text{TEORICO}} = \text{Moles de SiO}_2_{\text{TEORICO}}$$

$$\text{Moles de SiO}_2_{\text{TEORICO}} = 0,11850036 \text{ moles}$$

$$\text{Gramos de SiO}_2_{\text{TEORICO}} = 0,11850036_{\text{moles}} \times \frac{60,9_{\text{g SiO}_2}}{\text{moles}}$$

$$\text{Gramos de SiO}_2 \text{ TEORICO} = 7,216671924 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de SBA-15 TEORICOS} = \text{Gramos de SiO}_2 \text{ TEORICO}$$

$$\text{Gramos de SiO}_2 \text{ EXP} = 6,96255 \text{ g}$$

$$\% \text{ de Rendimiento} = \left(\frac{\text{Gramos de SiO}_2 \text{ EXP}}{\text{Gramos de SiO}_2 \text{ TEORICO}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ de Rendimiento} = \left(\frac{6,96255 \text{ g}}{7,216671924 \text{ g}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ de Rendimiento} = 96,4786826 \sim 96,5 \%$$

$$\text{Gramos de SBA-15 REALES} = \text{Gramos de SBA-15 TEORICOS} \times 0,965$$

$$\text{Gramos de SBA-15 REALES} = 7,216671924 \text{ g} \times 0,965$$

$$\text{Gramos de SBA-15 REALES} = 6,964088407 \text{ g}$$

$$\% \text{ S/SiO}_2 \text{ (NOMINAL)} = (\text{Gramos de S} / \text{Gramos de SiO}_2 + \text{Gramos de S}) \times 100$$

$$\% \text{ S/SiO}_2 \text{ (NOMINAL)} = \left(\frac{0,019729819 \text{ g}}{6,964088407 \text{ g} + 0,019729819 \text{ g}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ S/SiO}_2 (\text{NOMINAL}) = 0,282507624 \sim 0,28 \%$$

- **Cálculos de la relación de moles de protones (H⁺)/g Cat.**

Inicialmente llevamos la relación HBz/Cat (g/g) a HBz/Cat (mol/mol) como se muestra a continuación:

$$\text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{3,3 \text{ g Bz}}{\text{g Cat}}; \quad \text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{1,66 \text{ g Bz}}{\text{g Cat}}; \quad \text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{0,83 \text{ g Bz}}{\text{g Cat}}$$

$$\text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{3,3 \text{ g Bz}}{\text{g Cat}} \times \frac{1 \text{ mol Bz}}{122,12 \text{ g Bz}}$$

$$\text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{0,02 \text{ mol Bz}}{\text{g Cat}}$$

$$\text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{1,66 \text{ g Bz}}{\text{g Cat}} \times \frac{1 \text{ mol Bz}}{122,12 \text{ g Bz}}$$

$$\text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{0,014 \text{ mol Bz}}{\text{g Cat}}$$

$$\text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{0,83 \text{ g Bz}}{\text{g Cat}} \times \frac{1 \text{ mol Bz}}{122,12 \text{ g Bz}}$$

$$\text{Relación}_{\text{HBz/Cat}} = \frac{0,0068 \text{ mol Bz}}{\text{g Cat}}$$

Considerando que cada grupo sulfónico tiene un protón ácido asociado podemos establecer, para el catalizador una relación de moles de protones (H^+) /g Cat y al dividir este valor entre las relaciones de moles de HBz/ gramos de Cat utilizadas en la reacción de esterificación podemos conocer la relación de moles de protones con respecto a los moles de sustrato que se requieren en el medio para que la reacción ocurra, dichos calculos se muestra a continuación:

A) Para el C-SBA-15% MPAc

A partir del AQE sabemos que el %p/p de S/SiO₂ para el catalizador C-SBA-15% MPAc es de 2,07

$$\text{C-SBA-15\% MPAc} = \frac{2,07 \text{ g S}}{\text{g Cat}} \times \frac{1 \text{ mol SH}}{32,066 \text{ g Bz}}$$

$$\text{C-SBA-15\% MPAc} = 0,06455 \sim 0,06 \text{ mol SH/g Cat}$$

$$\text{C-SBA-15\% MPAc} = 0,06 \text{ mol } H^+/\text{g Cat}$$

$$1) \text{ Relación } (\text{mol de } H^+/\text{mol de Sustrato}) = \frac{0,06 \text{ mol } H^+/\text{g Cat}}{0,02 \text{ mol Bz/g Cat}}$$

$$\text{Relación } (\text{mol de } H^+/\text{mol de Sustrato}) = 3 \text{ mol } H^+/\text{mol Bz}$$

$$2) \text{ Relación } (\text{mol de } H^+/\text{mol de Sustrato}) = \frac{0,06 \text{ mol } H^+/\text{g Cat}}{0,014 \text{ mol Bz/g Cat}}$$

$$\text{Relación } (\text{mol de } H^+/\text{mol de Sustrato}) = 4,28 \text{ mol } H^+/\text{mol Bz}$$

$$3) \text{ Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = \frac{0,06 \text{ mol H}^+/\text{g Cat}}{0,0068 \text{ mol Bz/g Cat}}$$

$$\text{Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = 8,82 \text{ mol H}^+/\text{mol Bz}$$

B) Para el C-SBA-20% MPAc

A partir del AQE sabemos que el %p/p de S/SiO₂ para el catalizador C-SBA-20% MPAc es de 5,84

$$\text{C-SBA-20\% MPAc} = \frac{5,84 \text{ g S}}{\text{g Cat}} \times \frac{1 \text{ mol SH}}{32,066 \text{ g Bz}}$$

$$\text{C-SBA-20\% MPAc} = 0,18212 \sim 0,182 \text{ mol SH/g Cat}$$

$$\text{C-SBA-20\% MPAc} = 0,182 \text{ mol H}^+/\text{g Cat}$$

$$1) \text{ Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = \frac{0,182 \text{ mol H}^+/\text{g Cat}}{0,02 \text{ mol Bz/g Cat}}$$

$$\text{Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = 9,1 \text{ mol H}^+/\text{mol Bz}$$

$$2) \text{ Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = \frac{0,182 \text{ mol H}^+/\text{g Cat}}{0,014 \text{ mol Bz/g Cat}}$$

$$\text{Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = 13 \text{ mol H}^+/\text{mol Bz}$$

$$3) \text{ Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = \frac{0,182 \text{ mol H}^+/\text{g Cat}}{0,0068 \text{ mol Bz/g Cat}}$$

$$\text{Relación } (\text{mol de H}^+/\text{mol de Sustrato}) = 26,76 \text{ mol H}^+/\text{mol Bz}$$