

# Efecto de las características de las materias primas nacionales en la eficiencia de la producción de nopol

Luis Alfonso Gallego Villada



un  
i Universidad  
Internacional  
de Andalucía  
A





EFFECTO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS MATERIAS PRIMAS NACIONALES  
EN LA EFICIENCIA DE LA PRODUCCIÓN DE NOPOL



LUIS ALFONSO GALLEGO VILLADA

Efecto de las características  
de las materias primas nacionales  
en la eficiencia  
de la producción de nopol



XIII Premio de Estudios Iberoamericanos La Rábida 2020 del Grupo de Universidades Iberoamericanas La Rábida en la categoría de mejor trabajo fin de máster oficial de temática perteneciente a las áreas Científico-Técnicas. Este trabajo ha sido presentado y está depositado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Antioquia (<http://hdl.handle.net/10495/15038>)

Trabajo de investigación del Magíster en Ingeniería  
Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Medellín, Colombia, 2020

Asesor: PhD. Edwin Alexis Alarcón Durango  
Co-asesora: PhD. Aída Luz Villa Holguín

© Luis Alfonso Gallego Villada, 2022  
© Grupo de Universidades Iberoamericanas La Rábida, 2022  
© Universidad Internacional de Andalucía, 2022  
Monasterio de Santa María de las Cuevas.  
Calle Américo Vespucio, 2.  
Isla de la Cartuja. 41092 Sevilla  
<https://www.grupolarabida.org>  
<https://www.unia.es>

Imagen de cubierta: *Laboratorio de química* de Michal Jarmoluk en Pixabay

ISBN: 978-84-7993-379-1 (PDF)  
ISBN: 978-84-7993-380-7 (ePub)

*La ciencia no solo es una disciplina de la razón, sino también del romance y de la pasión.*

Stephen Hawking

*La ciencia no sabe de países, porque el conocimiento le pertenece a la humanidad y es la antorcha que ilumina al mundo. La ciencia es el alma de la prosperidad de las naciones y la fuente de todo progreso.*

Louis Pasteur



## RESUMEN

Uno de los materiales más promisorios para la síntesis catalítica de nopol es el Sn/MCM-41. Para la síntesis de este material, se han propuesto diferentes rutas como la deposición química al vapor, síntesis directa a temperatura ambiente e impregnación húmeda incipiente. Como fuentes de Sn se han utilizado  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SnCl}_4$ , prefiriéndose el primero por no requerir condiciones especiales para su manipulación. La fuente de silicio que se ha empleado tradicionalmente para la síntesis del soporte mesoporoso es el tetraetil ortosilicato (TEOS), el cual se importa de Sigma-Aldrich y tiene un costo hasta 186 veces mayor al de fuentes de silicio disponibles en Colombia como el silicato de sodio que produce *Manufacturas Silíceas S.A.S.* Por esta razón, en esta investigación se estudia la viabilidad técnica de obtener soportes mesoporosos MCM-41 similares a los obtenidos convencionalmente empleando fuentes de silicio del país. En cuanto al procedimiento de impregnación de Sn en el soporte, esta se ha llevado a cabo utilizando impregnación húmeda incipiente, el cual es un procedimiento que se realiza de una manera muy manual, adicionando gota a gota la solución precursora de estaño al soporte y con mezclado manual hasta que se concluya que los poros del sólido están saturados, es decir, no admite un exceso de solución. Por tanto, se estudiaron estrategias que permitieron tener mayor control en el proceso de síntesis, proponiéndose un nuevo procedimiento mediante impregnación húmeda con rotoevaporación.

En la síntesis de los soportes con silicato de sodio, se evaluó el efecto de la relación molar (RM) surfactante/ $\text{SiO}_2$  (0,12, 0,30, 0,50 y 0,70) y se determinó que con 0,70 se obtienen los materiales catalíticos más viables técnicamente para la obtención de nopol, comparándolos con los materiales tradicionales sintetizados con TEOS. Estos materiales, impregnados mediante el procedimiento planteado en este trabajo y el convencional (impregnación húmeda incipiente), se caracterizaron mediante absorción atómica de Sn y Na, difracción de rayos X (XRD), isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), desorción de amoníaco a temperatura programada ( $\text{NH}_3$ -TPD), infrarrojo de piridina adsorbida (piridina-FTIR), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se relacionaron con las propiedades catalíticas (conversión de  $\beta$ -pineno, selectividad a nopol y rendimiento a nopol) de la reacción de Prins. Los materiales con silicato de sodio de  $\text{RM} = 0,70$  mostraron propiedades fisicoquímicas muy similares a los análogos con TEOS, puesto que se observaron los picos de difracción característicos de estos materiales; las propiedades texturales como área superficial BET, tamaño de poro y diámetro de poro estuvieron acordes a lo reportado en la literatura; las propiedades texturales por TEM mostraron un muy buen ordenamiento de los arreglos hexagonales unidimensionales en los poros; se logró concluir que las especies de Sn se encuentran como Sn (IV) en coordinación tetraédrica dentro de los canales del soporte mesoporoso en forma de óxidos  $\text{SnO}_2$ .

Los materiales presentaron sitios Lewis de acidez media, los cuales son necesarios para la alta selectividad a nopol; sin embargo, en la cuantificación mediante desorción de amoníaco a

temperatura programada, se observó una mayor acidez en los materiales con silicato de sodio que con TEOS, lo cual se relaciona con la presencia de más grupos silanol en la superficie del material, identificada mediante XPS de alta resolución en la región O1s.

El paraformaldehído es requerido para llevar a cabo la síntesis de nopol mediante la reacción de condensación de Prins entre el  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído debido a que es una buena fuente de formaldehído cuando se requieren condiciones anhidras. Debido a que el rendimiento a nopol se afecta por las propiedades específicas del paraformaldehído, se caracterizó el paraformaldehído disponible localmente (Inproquim S.A) mediante fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar presencia de impurezas, difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas presentes, espectroscopia infrarroja para caracterizar los grupos funcionales presentes y análisis térmicos para evidenciar qué eventos térmicos ocurren en la descomposición del polímero, para compararlo con la literatura en este tipo de materiales y posteriormente, determinar la cinética de depolimerización. Se logró determinar que la descomposición ocurre a través de dos reacciones paralelas, cuyos modelos de reacción corresponden a un modelo de nucleación, Avrami-Erofeyev (A4) y a un modelo de contracción geométrica, área de contracción (R2), cuyas energías de activación son  $19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $77,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Además, los resultados permitieron concluir que la cadena de este polímero es mayor al de Sigma-Aldrich, lo cual afectó negativamente la producción de nopol, debido a su menor actividad, en comparación con el paraformadehído de Sigma-Aldrich.

La actividad catalítica empleando aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído de Inproquim S.A., mostró la posibilidad de obtener nopol con altas selectividades, empleando materias primas disponibles en el mercado local. Se estudió el efecto, de manera independiente, que tienen en la reacción, la cantidad de solvente, la carga de catalizador, la relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno y el tiempo de reacción, por medio de los cuales se definieron los niveles adecuados para llevar a cabo un diseño de experimentos (Diseño Central Compuesto centrado en las caras), cuyo objetivo fue optimizar la conversión de  $\beta$ -pineno, la selectividad a nopol y el rendimiento a nopol, obteniendo 71,27%, 98,60% y 60,84%, respectivamente. Además, se estudió la reutilización de los materiales y la estabilidad de los mismos mediante pruebas de lixiviación, obteniéndose que pueden realizarse hasta cuatro usos del material sin pérdida significativa de actividad catalítica, implementando procedimientos simples de tratamientos entre cada uno de los usos, y además, que la reacción efectivamente procede de forma heterogénea puesto que no se identificó lixiviación del Sn.

## AGRADECIMIENTOS

Inicialmente, quiero agradecerle a mis asesores del Grupo Catálisis Ambiental, el profesor Edwin Alarcón y la profesora Aída Luz Villa, quienes hicieron posible todo este trabajo. Su gran disciplina, apoyo incondicional, paciencia y responsabilidad fueron vitales para mi proceso de formación como Magíster, viendo en ellos un gran ejemplo a seguir en la investigación científica y la academia. Gracias por el infinito conocimiento que me compartían en cada una de las asesorías, el cual aprendí a valorar mucho, tanto así que me di cuenta que la investigación es lo que realmente me apasiona y quiero para mi vida.

Le agradezco a Dios por permitirme tener al profesor Edwin Alarcón como profesor del curso *Termodinámica Química* puesto que fue, quizás, el mejor curso en mi pregrado de Ingeniería Química, convirtiéndose desde entonces en un apoyo fundamental en mi vida académica tanto en mi trabajo de grado para ser Ingeniero Químico, como en el desarrollo de esta investigación para cumplir una de mis metas de vida, ser Magíster.

Agradezco a la Universidad de Antioquia, a Colciencias, al Ministerio de Educación Nacional, al Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, a la Convocatoria Ecosistema Científico-Colombia Científica por la financiación del proyecto «P6: Aprovechamiento sostenible de aceites esenciales para su valoración económica», en el cual se enmarca este trabajo de investigación.

Agradezco a mis compañeros del Grupo de Investigación Catálisis Ambiental por su colaboración a lo largo de todo mi proceso como estudiante de Maestría. Especiales agradecimientos a Iván Aguas y Duban García quienes en mis inicios en la investigación, permitieron adecuarme muy rápido al trabajo en el laboratorio, explicándome el manejo de los equipos, montajes, procedimientos de síntesis, entre otros. Agradezco a Camilo Álvarez por su gran ayuda con las inquietudes del manejo del procesador de textos, LaTeX, con lo cual se escribió esta tesis. Adicionalmente, por sus conocimientos en el manejo del equipo Micromeritics para la cuantificación de la acidez de los materiales.

Por último pero no menos importante, a mi papá Luis, mi mamá Libia, mi hermana Ana María y mi novia Isabel, quienes siempre me han brindado su apoyo y amor incondicional, no importando las dificultades. Ellos cuatro son el motor de mi vida, quienes logran que nunca me dé por vencido y pueda cumplir todas mis metas propuestas.



# CONTENIDO

RESUMEN | 9

AGRADECIMIENTOS | 11

CONTENIDO | 13

LISTA DE FIGURAS | 15

LISTA DE TABLAS | 19

NOMENCLATURA | 21

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 27

1.1. Introducción del capítulo | 27

1.2. Generalidades | 27

1.3. Estado del arte | 29

1.4. Marco teórico | 38

1.5. Planteamiento del problema | 42

1.6. Hipótesis | 43

1.7. Objetivos | 44

1.8. Importancia de la investigación | 44

1.9. Estructura del proyecto de investigación | 45

1.10. Producción científica | 46

CAPÍTULO 2. SÍNTESIS DE SN/MCM-41 CON TEOS Y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  | 49

2.1. Introducción | 49

2.2. Aspectos teóricos | 49

2.3. Sección experimental | 56

2.5. Conclusiones parciales | 67

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SN/MCM-41 | 69

3.1. Introducción | 69

3.2. Aspectos teóricos | 70

3.3. Descripción de equipos y métodos utilizados en esta investigación | 81

3.4. Resultados y discusión | 82

3.5. Conclusiones parciales | 104

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE PARAFORMALDEHÍDO | 107

4.1. Introducción | 107

4.2. Aspectos teóricos	107
4.3. Descripción de equipos y métodos utilizados en esta investigación	109
4.4. Resultados y discusión	110
4.5. Análisis cinético	116
4.6. Conclusiones parciales	133
CAPÍTULO 5. PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE NOPOL CON $\beta$ -PINENO DE ALTA PUREZA Y ACEITE DE TREMENTINA	135
5.1. Introducción	135
5.2. Aspectos teóricos	136
5.3. Sección experimental	140
5.4. Resultados y discusión	144
5.5. Conclusiones parciales	174
CONCLUSIONES GENERALES	177
RECOMENDACIONES	181
ANEXO. ALGORITMOS EN MATLAB	183
BIBLIOGRAFÍA	207

## LISTA DE FIGURAS

- 1.1. Reacciones de deshidratación, isomerización y esterificación del nopol | 30
- 1.2. Reacción de Prins para la síntesis de nopol | 40
- 2.1. Esquema de los materiales mesoporosos M41S | 50
- 2.2. Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por bases | 53
- 2.3. Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por ácidos | 54
- 2.4. Condensación de moléculas silano para la formación de enlaces siloxano | 54
- 2.5. Esquema general para la impregnación húmeda incipiente de Sn en MCM-41 | 58
- 2.6. Esquema general para la impregnación húmeda con rotoevaporación de Sn en MCM-41 | 59
- 2.7. Cromatogramas obtenidos en el estudio de viabilidad técnica. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C, 2 h | 61
- 3.1. Tipos de isothermas de fisisorción | 73
- 3.10. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para los materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70 | 91
- 3.11. Regiones estudiadas mediante microanálisis químico por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX) | 92
- 3.12. Efecto de la temperatura en los espectros FTIR-piridina | 94
- 3.13. Espectros FTI-piridina a 28 °C. H1: Interacción de piridina con hidrógeno enlazado con grupos silanol. H2: Interacción de piridina con grupos silanol libres, débilmente ácidos. L: Sitios Lewis. B: Sitios Brönsted | 95
- 3.14. Deconvolución de las curvas obtenidas por NH<sub>3</sub>-TPD para los materiales con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70 | 96
- 3.15. Curva de calibración% concentración NH<sub>3</sub> vs. señal TCD | 97
- 3.16. Espectros U-Vis de los catalizadores con TEOS y silicato de sodio | 98
- 3.17. Espectros XPS generales para los catalizadores con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70 | 99
- 3.18. Espectros XPS de alta resolución para región Si2p | 100
- 3.19. Espectros XPS de alta resolución para región O1s | 101
- 3.2. Modos de interacción de piridina sobre sitios ácidos Lewis y Brönsted (II-V). Tomado de [117] | 76
- 3.20. Espectros XPS de alta resolución para región Sn3d | 102
- 3.3. Patrones de Difracción de Rayos X de soportes sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> | 84
- 3.4. Patrones de Difracción de Rayos X de materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con RM = 0,70 | 86
- 3.5. Patrones de Difracción de Rayos X de materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con RM = 0,70, con lavado exhaustivo | 87

- 3.6. Patrones de Difracción de Rayos X de materiales sintetizados con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> escalados 5 y 10 veces | 88
- 3.7. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los tres materiales sintetizados con silicato de sodio RM = 0,70 | 89
- 3.8. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los tres materiales sintetizados con TEOS | 89
- 3.9. Distribución de tamaño de poro de los materiales catalíticos con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70 | 90
- 4.1. Patrón de difracción para el paraformaldehído. Obtenido con radiación CoK $\alpha$  | 111
- 4.2. Espectro de transformada de Fourier (FTIR) para el paraformaldehído Inproquim S.A. \* Bandas no identificadas | 113
- 4.3. Espectro de transformada de Fourier (FTIR) para el paraformaldehído de Inproquim S.A y de Sigma Aldrich en polvo | 114
- 4.4. (a) Efecto de la velocidad de calentamiento en la descomposición del paraformaldehído. (b) Curvas DTG de la descomposición del paraformaldehído | 115
- 4.5. Curvas TGA y DSC del paraformaldehído a una velocidad de calentamiento de 5 oC min<sup>-1</sup>. El mínimo corresponde a 163.54 oC | 116
- 4.6. Efecto del grado de conversión ( $\alpha$ ) sobre (a) energía de activación E<sub>a</sub> y (b) coeficiente de determinación R<sup>2</sup>, con los métodos KAS y FR | 125
- 4.7. Gráficas de los métodos de Kissinger y Farjas para estimar la energía de activación para la descomposición del paraformaldehído. Las líneas continuas corresponden al ajuste lineal y los símbolos corresponden a los datos experimentales | 127
- 4.8. Coeficiente de correlación vs. Grado de conversión para  $\beta = 5$  °C min<sup>-1</sup> | 130
- 4.9. Curvas  $\alpha$  vs. temperatura (°C) experimentales y modeladas | 133
- 5.1. Mecanismo de la reacción de Prins. Tomado de [103] | 137
- 5.10. Perfiles con el paraformaldehído de Inproquim S.A., para los tres materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> RM = 0,70 con lavado exhaustivo antes de secado. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C | 152
- 5.11. Perfiles con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich, para los tres materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> RM = 0,70 con lavado exhaustivo antes de secado. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C | 153
- 5.12. Perfil de conversión de  $\beta$ -pineno vs. tiempo con dos fuentes de paraformaldehído: Paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich (PI) y Paraformaldehído de Inproquim S.A. (PN) con el catalizador Sn/M41-SC-0,70-R. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C | 154
- 5.13. Pruebas de reusos y lixiviación con materiales Sn/M41-TC-R y Sn/M41-SC-0,70-R. Condiciones de reacción: 0,5 mmol  $\beta$ -pineno, 1 mmol paraformaldehído Inproquim S.A., 12 mg catalizador, 1 mL acetato de etilo, 90 °C | 155
- 5.14. Cromatogramas de la mezcla de reacción con cada uno de los substratos | 156
- 5.15. Efecto de la cantidad de solvente en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación equimolar de paraformaldehído/ $\beta$ -pineno, 12 mg catalizador, 90 °C y 2 h | 158

- 5.16. Efecto de la relación molar de reactivos en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, 12 mg catalizador, 90 °C, 2 h y sin solvente | 158
- 5.17. Efecto de la cantidad de catalizador en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno de 2:1, 90 °C, 2 h y sin solvente | 159
- 5.18. Efecto del tiempo de reacción en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno de 2:1, 12 mg catalizador, 90 °C y sin solvente | 160
- 5.19. Pruebas de reusos y lixiviación con el material Sn/M41-SC-0,70-R. Condiciones de reacción: 0,6 mmol  $\beta$ -pineno, 1,2 mmol paraformaldehído Inproquim S.A., 12 mg catalizador, 90 °C y sin solvente | 161
- 5.2. Curva de calibración para el  $\beta$ -pineno en el rango 0-0,8 M | 141
- 5.20. Diagrama de Pareto estandarizado ( $\alpha = 5\%$ ) para la conversión de  $\beta$ -pineno | 165
- 5.21. Diagrama de Pareto estandarizado ( $\alpha = 5\%$ ) para la selectividad a nopol | 166
- 5.22. Diagrama de Pareto estandarizado ( $\alpha = 5\%$ ) para el rendimiento a nopol | 167
- 5.23. Valores observados vs. predichos | 169
- 5.24. Gráfica de superficie de respuesta estimada para la conversión de  $\beta$ -pineno con C = 25% y D = 12 mL/g | 170
- 5.25. Gráfica de superficie de respuesta estimada para la selectividad a nopol con A = 24 h y C = 25% | 170
- 5.26. Gráfica de superficie de respuesta estimada para el rendimiento a nopol con C = 25% y D = 12 mL/g | 171
- 5.27. Validación de supuesto de independencia: residuales vs. orden de ejecución | 172
- 5.28. Validación de supuesto de normalidad mediante gráficas de probabilidad normal | 173
- 5.29. Validación de homogeneidad de las varianzas: residuales vs. niveles de uno de los factores | 174
- 5.3. Curvas de calibración para el nopol | 141
- 5.4. Cromatogramas de trementinas de ocho proveedores nacionales. Nomenclatura de acuerdo a la Tabla 5.1 | 143
- 5.5. Cromatograma de la trementina de ProtoKimica | 145
- 5.6. Perfiles con el paraformaldehído de Inproquim S.A., para los tres materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> RM = 0,12. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C | 147
- 5.7. Perfiles con el paraformaldehído de Sigma Aldrich, para los tres materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> RM = 0,12. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C | 148
- 5.8. Perfiles con el paraformaldehído de Inproquim S.A., para los tres materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> RM = 0,70. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C | 149
- 5.9. Perfiles con el paraformaldehído de Sigma Aldrich, para los tres materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> RM = 0,70. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C | 151



## LISTA DE TABLAS

- 1.1. Síntesis de nopol con Sn/MCM-41 y Sn/SiO<sub>2</sub> mediante diferentes fuentes de β-pineno. [21]. Condiciones de reacción: 12.5 mg de catalizador, 0.5 mL de tolueno, 0.5 mmol de paraformaldehído y 0.5 mmol de β-pineno, 90 °C, 1 h | 35
- 1.2. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea. Construcción propia con información de [77-81] | 41
- 2.1. Comparación de los métodos de síntesis para materiales mesoporosos. Elaboración propia con información de [96] | 52
- 2.10. Información de los escalados de MCM-41 utilizando | 66
- 2.2. Información de cada una de las síntesis de MCM-41 utilizando Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> como fuente de silicio | 57
- 2.3. Resultados catalíticos para estudio de la viabilidad técnica del uso del Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. X: Conversión, S: Selectividad, Y: Rendimiento. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo, 0,0643 g de β-pineno, 1 mL de acetato de etilo, 2 h y 90 OC | 60
- 2.4. Costos y proveedores de las sustancias involucradas en la producción de nopol | 62
- 2.5. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con TEOS e impregnación húmeda | 63
- 2.6. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,12 e impregnación húmeda | 64
- 2.7. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,30 e impregnación húmeda | 65
- 2.8. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,50 e impregnación húmeda | 65
- 2.9. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,70 e impregnación húmeda | 66
- 3.1. Posición aproximada de las bandas de adsorción de piridina (cm<sup>-1</sup>) según Schildknecht-Zanier (2003). [115]. Realizada con base en [103] | 76
- 3.10. Factores experimentales de Specs y teóricos de Scofield. Suministrados por \*Specs \*\*Scofield [152] | 103
- 3.11. Composición superficial de los materiales | 103
- 3.12. Cuantificación de oxígeno en señal O1s | 104
- 3.2. Bandas de infrarrojo (cm<sup>-1</sup>) de piridina adsorbida en catalizadores sólidos ácidos según Knözinger (2008). [116]. Realizada con base en [103] | 77
- 3.3. Cargas de Sn en los materiales catalíticos sintetizados mediante absorción atómica | 83
- 3.4. Cantidades empleadas en los análisis químicos y lecturas de sodio en ppm | 83
- 3.5. Porcentaje de sodio en los materiales sintetizados | 84
- 3.6. Indexación de los tres picos característicos de los materiales sintetizados | 86

- 3.7. Propiedades texturales de los materiales catalíticos con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70. (\*) Calculado como  $4V_{total} / SBET$ . (\*\*) Calculado de la distribución de tamaño de poro | 90
- 3.8. Composición atómica para el silicio, oxígeno, estaño y sodio en los materiales sintetizados | 92
- 3.9. Cuantificación de acidez muy débil, débil y media | 97
- 4.1. Parámetros XRD de los picos correspondientes al plano d100 para varios materiales. a Paraformaldehído de Inproquim S.A. Paraformaldehído de Sigma-Aldrich en forma de b polvo y c gránulos, reportados en [60]. d Copolímero F30-03 reportado en referencia [162] | 112
- 4.10. Suma de cuadrados residuales para cada modelo y cada velocidad de calentamiento | 130
- 4.11. Parámetros cinéticos y coeficiente de determinación para los dos modelos que describen la depolimerización del paraformaldehído de Inproquim S.A | 131
- 4.12. Parámetros cinéticos mediante los dos modelos de reacción con sus parámetros estadísticos | 132
- 4.2. Parámetros térmicos del análisis TGA para las muestras del paraformaldehído Inproquim S.A. y comparación con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich. T<sub>m</sub>: temperatura de la posición máxima en el análisis DTG. \* Valores reportados [60] | 115
- 4.3. Modelos de reacción y sus expresiones integrales para leyes de velocidad en estado sólido | 119
- 4.4. Parámetros de Arrhenius para descomposición no isotérmica del paraformaldehído de Inproquim S.A. a tres velocidades de calentamiento: 5, 7,5 y 10 oC min<sup>-1</sup> | 120
- 4.5. Parámetros para el ajuste del avance de reacción vs. tiempo para las tres velocidades de calentamiento | 122
- 4.6. Energía de activación mediante método isoconversional diferencial de Friedman | 123
- 4.7. Energía de activación mediante método isoconversional integral (KAS) | 124
- 4.8. Datos experimentales para la evaluación de los métodos Kissinger y Farjas | 126
- 4.9. Resultados de los ajustes lineales para los métodos Kissinger y Farjas | 126
- 5.1. %p/p de β-pineno determinado en trementinas de diferentes proveedores nacionales | 144
- 5.10. Óptimos para cada una de las tres variables respuesta en el rango estudiado. \* Calculado como (máximo mínimo)/mínimo \*100 | 172
- 5.2. Caracterización de la trementina de ProtoKimica (T5). | 145
- 5.3. Niveles de las variables de entrada para el Diseño Central Compuesto centrado en las caras | 162
- 5.4. Corridas experimentales y valores para las variables respuesta | 163
- 5.5. Parámetros de los modelos de segundo orden para las tres variables respuesta | 163
- 5.6. Análisis de varianza para la conversión del β-pineno. G.L.: grado de libertad. Valores en rojo indican que son estadísticamente significativos con nivel de significancia del 5% | 164
- 5.7. Análisis de varianza para la selectividad a nopol. G.L.: grado de libertad. Valores en rojo indican que son estadísticamente significativos con nivel de significancia del 5% | 166
- 5.8. Análisis de varianza para el rendimiento a nopol. G.L.: grado de libertad. Valores en rojo indican que son estadísticamente significativos con nivel de significancia del 5% | 167
- 5.9. Parámetros de los modelos de segundo orden simplificados para las tres variables respuesta | 168

## NOMENCLATURA

### Letras griegas

$\alpha$	Grado de avance de la reacción	-
$\beta$	Velocidad de calentamiento	C min <sup>-1</sup>
$\beta_0$	Intercepto	-
$\beta_i$	Coefficiente lineal del factor i	-
$\beta_{ij}$	Coefficiente de interacción entre i y j	-
$\beta_{ii}$	Coefficiente de interacción cuadrática de i	-
e	Error aleatorio	-
$\theta$	Ángulo de incidencia	rad
$\lambda$	Longitud de onda	nm
$\sigma$	Área ocupada por 1 molécula N <sub>2</sub>	m <sup>2</sup>
$f(\alpha)$	Modelo de reacción	-
$g(\alpha)$	Forma integral de f(α)	-
$\Delta 2\theta$	Anchura a media altura en pico XRD	rad
$\Delta t_{FWHM}$	Anchura a media altura del máximo en curva DTG	s
$2\theta$	Ángulo de Bragg	rad

### Símbolos

A	Factor pre-exponencial	s <sup>-1</sup>
---	------------------------	-----------------

A	Absorbancia	-
ACS	Tamaño aparente del cristalito	nm
$a_0$	Parámetro de celda unitaria hexagonal	nm
c	Velocidad de la luz	cm s <sup>-1</sup>
C	Constante BET	-
$C_i$	Concentración NH <sub>3</sub>	ppm
$C_x$	Composición superficial del elemento x	-
$d_{hkl}$	Espaciamiento interplanar para cada plano (hkl)	nm o Å
$D_p$	Diámetro de poro	nm
E	Energía de activación	J mol <sup>-1</sup>
$E_B$	Energía de enlace	eV
$E_d$	Calor de desorción	J mol <sup>-1</sup>
$E_K$	Energía cinética	eV
ER	Error relativo	-
$F(R_\infty)$	Función de Schuster - Kubelka - Munk (SKM)	-
$h, k, l$	Índices de Miller	-
hv	Energía de los fotones	eV
$I_i$	Fracción de contribución del proceso i a la cinética	-
$I_x$	Área del pico relativo de fotoelectrones del elemento x	-
K	Coefficiente de absorción	-
$K$	Constante relacionada al tamaño del cristalito	-
$k(T)$	Constante de velocidad de reacción	s <sup>-1</sup>
$m_0$	Peso inicial	g

$m_{\infty}$	Peso final	g
$m_t$	Peso en el tiempo t	g
$M_{pi}$	Masa producto i	g
$M_{ri}$	Masa reactivo i	g
$n$	Moles	mol
$N_A$	Número de Avogadro	mol <sup>-1</sup>
$n_{Des}$	Moles desorbidas NH <sub>3</sub>	mol
$p(x)$	Integral de la temperatura	-
$P$	Presión	bar
$P_0$	Presión de saturación de N <sub>2</sub>	bar
$P_{pi}$	Masa producto i	USD g <sup>-1</sup>
$P_{ri}$	Precio reactivo i	USD g <sup>-1</sup>
$r$	Coefficiente de correlación	-
$RM$	Relación molar surfactante/SiO <sub>2</sub>	-
$R$	Reflectancia total de la muestra	-
$R$	Constante del gas ideal	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$R^2$	Coefficiente de determinación	-
$R_0$	Reflectancia total de referencia	-
$R_{\infty}$	Reflectancia de una capa de espesor infinito	-
$S$	Selectividad	%
$S$	Coefficiente de difusión	-
$S_{BET}$	Área superficial BET	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
$S_x$	Factor de sensibilidad relativo (FSR)	-

SSR	Suma de Cuadrados Residuales	-
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K
$T_m$	Temperatura máxima en análisis DTG	K
$T_0$	Temperatura inicial	K
$\bar{T}$	Temperatura experimental promedio	K
$V$	Volumen específico	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
$\nu$	Frecuencia	Hz
$\bar{\nu}$	Número de onda	$\text{cm}^{-1}$
VA	Valor agregado	USD
$V^m$	Volumen específico de la monocapa	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
$V_{total}$	Volumen total de poro	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
X	Conversión	%
Y	Rendimiento	%

*Dedicado a mi papá, a mi mamá, a mi hermana y a mi novia. Infinitas gracias por su amor y paciencia en esta etapa de mi vida.*



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. INTRODUCCIÓN DEL CAPÍTULO

En este capítulo se presenta, inicialmente, algunas generalidades importantes sobre el área de investigación en que se desarrolla este proyecto de investigación. Posteriormente se aborda a profundidad el estado del arte sobre la síntesis de nopol mediante la reacción de condensación de Prins entre el  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído, empleando  $\beta$ -pineno de alta pureza y aceite de trementina. Para estos estudios, se presentan los primeros hallazgos acerca de la producción de nopol mediante catálisis homogénea y procedimientos térmicos, y posteriormente, una gran cantidad de materiales catalíticos heterogéneos que se han empleado, resaltando los más promisorios. Se aborda las fuentes de silicio (silicato de sodio) disponibles en Colombia y su comparación con las fuentes tradicionales para la síntesis del material mesoporoso MCM-41, tetraetil ortosilicato (TEOS), mostrando la importancia de implementar ésta en el presente trabajo. Finalmente, en el estado del arte, se presentan algunos reportes sobre la síntesis de materiales mesoporosos empleando silicato de sodio como fuente de silicio y generalidades acerca del paraformaldehído, mostrando la importancia de su estudio para la síntesis de nopol. Adicionalmente, se presenta el marco teórico donde se muestran generalidades, usos y aplicaciones de los aceites esenciales, conceptos teóricos y usos del nopol, generalidades sobre la catálisis comparando la homogénea con la heterogénea, definiciones de materiales mesoporosos y algunos métodos de deposición de fase activa y activación del catalizador. Posteriormente, se ilustra el planteamiento del problema de esta investigación, las hipótesis por medio de las cuales se pretenden abordar, los objetivos planteados y su importancia. Finalmente, se describe la estructura de este documento.

### 1.2. GENERALIDADES

La innovación en el estudio y la tecnología de plantas aromáticas definitivamente se basa en la biodiversidad que es una fuente inagotable para aislar nuevas moléculas, extraer nuevas fragancias, aromas, preparar fármacos y obtener nuevos ingredientes para alimentos, perfumes, cosméticos y productos de aseo [1]. Las plantas contienen aceites esenciales [2], los cuales se definen como mezclas de componentes volátiles, productos del metabolismo secundario de las plantas, compuestos en su mayor parte por hidrocarburos de la serie polimetilénica del grupo de los terpenos ( $C_5H_8)_n$ , junto con otros compuestos casi siempre oxigenados que transmiten a los aceites esenciales el aroma que los caracteriza [3]. De acuerdo con el número de unidades isoprénicas  $C_5H_8$  fusionadas, se constituyen los monoterpenos ( $n=2$ ) [1].

Entre los monoterpenos,  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno son los mayores componentes de la trementina de árboles de pino y de muchos otros aceites volátiles [4]. La trementina tiene 4 clases principales de componentes que son hidrocarburos, alcoholes terpénicos, éteres y sesquiterpenos [5].

El aceite de trementina es un líquido incoloro obtenido por destilación de la resina extraída de los árboles de pino, la cual se usa principalmente en la fabricación de pegamentos, fijadores y solventes de pinturas, en la producción de alcanfor, materiales de limpieza, tinturas, resinas y soluciones desengrasantes [6]. El  $\beta$ -pineno junto con el  $\alpha$ -pineno y el limoneno, son los monoterpenos de mayor interés comercial por la posibilidad de ser transformados en compuestos de mayor valor agregado [7]; adicionalmente, son los monoterpenos con mayor volumen de producción a nivel mundial [8, 9]. La producción mundial de trementina se estimó en 620 mil toneladas en el año 2015, siendo China el más grande productor con 100 mil toneladas [10]. Otros productores incluyen Estados Unidos, España, México, Francia, India, Malasia, Rusia, Polonia y Honduras [10].

El nopol  $C_{11}H_{18}O$ , 2-(7,7-dimetil-4-biciclo[3,1,1]hept-3-enil) etanol [11], es un alcohol monoterpenico ópticamente activo, insaturado y bicíclico [12], de alto valor agregado sintetizado a través de la reacción de Prins entre paraformaldehído y  $\beta$ -pineno [11]. La reacción de Prins es una reacción importante de formación de enlaces carbono-carbono que consiste en la condensación de aldehídos con alquenos catalizada ácidamente [11]. El nopol es ampliamente empleado para producir una variedad de productos, tales como aromas, aditivos de alimentos, agroquímicos como pesticidas, farmacéuticos y productos para el hogar como jabones y detergentes [12-14]. Sin embargo, los métodos industriales para la síntesis de nopol consumen mucha energía y forman productos secundarios como isómeros monocíclicos [13].

Desde la década de 1940 se conocía en la literatura que la adición de formaldehído a los terpenos produce alcoholes mono y polihídricos [13]. El nopol se puede producir por tres métodos. El primero consiste en la reacción de  $\beta$ -pineno con paraformaldehído en una solución de ácido acético a 120 °C con lo cual se obtiene acetato de nopilo el cual luego se saponifica fácilmente a nopol; por esta ruta química, se producen varios subproductos. El segundo método consiste en el calentamiento de una mezcla de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído en la presencia de una pequeña cantidad de catalizador tal como el  $ZnCl_2$  por varias horas a 115-120 °C, a presión atmosférica, generándose isómeros monocíclicos de nopol. El tercer método consiste en hacer reaccionar el  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído en un recipiente a presión autógena usualmente en el rango de 150 - 230 °C por varias horas, obteniéndose altas selectividades de nopol. Debido a temas ambientales, en la actualidad la catálisis toma un papel muy importante [15]. En la década de 1990 surgió una nueva área de investigación basada en los 12 principios de la química verde que incluyen la reutilización de los catalizadores y la minimización de desechos [15]. Dentro de la química verde, existe un interés creciente en desarrollar nuevos materiales que puedan aplicarse como catalizadores heterogéneos para procesos químicos, reemplazando productos químicos efectivos pero peligrosos como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido fluorhídrico (HF) y cloruro de aluminio ( $AlCl_3$ ) [15].

Las desventajas asociadas con los procesos convencionales para la obtención de nopol, son el uso de condiciones drásticas como altas presiones y temperaturas, altas demandas de energía, bajos rendimientos del nopol, formación de productos no deseados, el uso de químicos tóxicos y corrosivos, la eliminación de residuos químicos complejos y la dificultad para separar el catalizador de la mezcla de reacción [16, 17]. Por tanto, en los últimos años, las consideraciones ambientales y económicas han promovido la innovación de procesos hacia tecnologías más limpias [18]. Aunque los sistemas catalíticos heterogéneos generalmente presentan menor actividad catalítica, debido a problemas de difusión y transferencia de masa y calor, estos sistemas son preferidos porque permiten obtener altas selectividades hacia el producto deseado, fácil recuperación y reutilización del catalizador, condiciones moderadas de reacción, sustitución de reactivos peligrosos y reducción de desechos [6, 18]. Esto implica que los procesos catalíticos

heterogéneos sean más limpios, eficientes y generalmente más económicos que los procesos tradicionales [6, 18].

Un material importante para la implementación de sistemas catalíticos heterogéneos en la síntesis de nopol ha sido la MCM-41, el cual desde su descubrimiento en 1992 [19], se ha convertido en el miembro más popular de la familia M41S de silicatos mesoporosos. La característica más interesante de la MCM-41 es su sistema de poros regulares que consisten de una matriz hexagonal de poros unidimensionales con forma hexagonal. El diámetro del poro de MCM-41 puede variar entre 2 y 10 nm. Otra propiedad física interesante de la MCM-41 incluye una alta área superficial específica de hasta  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volumen de poro específico de hasta  $1,3 \text{ mL g}^{-1}$  y una alta estabilidad térmica de hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas propiedades hacen que la MCM-41 sea muy adecuada para muchas aplicaciones catalíticas como soporte de catalizadores [20]. Además, la incorporación de estaño dentro de la sílice de muchos tamices moleculares micro y mesoporosos imparte a estos materiales propiedades interesantes que los hacen útiles como catalizadores [18].

### 1.3. ESTADO DEL ARTE

#### 1.3.1. Síntesis de nopol mediante la reacción de condensación de Prins entre el $\beta$ -pineno y el paraformaldehído

##### 1.3.1.1. Síntesis utilizando $\beta$ -pineno de alta pureza

El primer estudio sobre la síntesis de nopol fue reportado en 1946 [13], el cual utilizó  $\beta$ -pineno y paraformaldehído como reactivos para obtener el nopol. El autor reportó tres métodos generales para obtener el nopol. El primero consiste en hacer reaccionar  $\beta$ -pineno y paraformaldehído en una solución de ácido acético a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por medio del cual se obtiene acetato de nopilo que se saponifica fácilmente a nopol. Mediante este procedimiento se producen varias reacciones secundarias tales como la isomerización de nopol en isómeros monocíclicos, la hidratación del  $\beta$ -pineno a fenhol y borneol, la isomerización del  $\beta$ -pineno a  $\alpha$ -pineno, canfeno y L-limoneno, y la formación de alcoholes polihídricos por medio de: hidratación de nopol, condensación de los isómeros monocíclicos de nopol con formaldehído, y reacción de 2 o más moléculas de formaldehído con los diversos terpenos formados por la isomerización de  $\beta$ -pineno. Por este método es posible obtener buenos rendimientos de acetato de nopilo y nopol pero la separación de los compuestos puros es muy complicado y costoso puesto que se requiere un fraccionamiento muy eficiente, es decir, hay buena conversión de  $\beta$ -pineno pero baja selectividad a nopol. El esquema de la saponificación del acetato de nopilo hacia nopol y otras reacciones asociadas se muestran en la Figura 1.1.

El segundo método para la obtención de nopol [13], consiste en el calentamiento de una mezcla de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído en la presencia de una pequeña cantidad de catalizador tal como cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) por varias horas a una temperatura entre  $115$  y  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . En este caso, la reacción es suave y puede llevarse a cabo a presión atmosférica. Aunque los rendimientos del nopol son bastante buenos ( $71\%$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $15 \text{ h}$ ), se forman algunos isómeros monocíclicos de nopol de mayor punto de ebullición junto con material polimérico, los cuales incrementan los costos del proceso debido a las etapas de separación que deben implementarse para purificar el nopol. El tercer método para la síntesis de nopol consiste en el método de autoclave entre el  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído a una temperatura entre  $150$  y  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  por varias

horas [13], donde el producto de interés se obtiene prácticamente libre de impurezas como isómeros y polímeros de alto punto de ebullición. El  $\beta$ -pineno que no reacciona y el nopol pueden separarse fácilmente de la mezcla de reacción por fraccionamiento. Por tanto, en este método hay baja conversión de  $\beta$ -pineno. Además, es posible obtener nopol de alta pureza utilizando aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno puesto que los demás componentes de la trementina, tales como  $\alpha$ -pineno y canfeno, no reaccionan con formaldehído bajo estas condiciones [13].

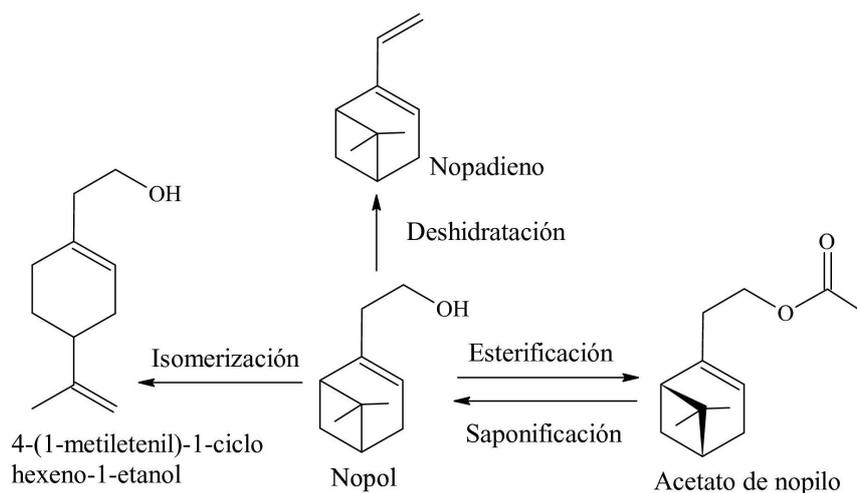


Figura 1.1. Reacciones de deshidratación, isomerización y esterificación del nopol. Tomado de [21].

Los anteriores métodos permiten sintetizar nopol mediante procesos convencionales los cuales se realizan a altas temperaturas o en presencia de catalizadores en fase homogénea, los cuales son alternativas menos eficientes energética y ambientalmente respecto a los procesos catalíticos heterogéneos [21]. El primer estudio sobre la síntesis de nopol utilizando catálisis heterogénea se reportó en el año 2002 [4], donde se preparó el catalizador de interés (Sn/MCM-41) mediante el método de deposición química al vapor utilizando  $\text{SnCl}_4$  como precursor de estaño. La reacción fue llevada a cabo a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  empleando tolueno como disolvente. No solo se probaron los catalizadores de estaño en la reacción catalítica sino también el material mesoporoso (MCM-41) y el gel de sílica, logrando obtener una selectividad similar para los dos hacia el nopol, pero siendo la MCM-41 mucho más activa que el gel de sílica, lo que permite concluir que la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos en el arreglo hexagonal regular y bien ordenado de los poros de la MCM-41 permite una mejor difusión de los reactivos y productos en comparación con el gel de sílica [4]. Además, al reutilizar la MCM-41 se observó pérdida de la actividad. Respecto al material con estaño (Sn/MCM-41) se observó que es un excelente catalizador para la síntesis de nopol puesto que se obtienen altas conversiones del  $\beta$ -pineno (mayores al 98%) y altas selectividades hacia el nopol (mayores al 80%); adicionalmente, la actividad no cambia significativamente luego de reutilizar 4 veces el catalizador previamente lavado con acetona a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y secado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; mientras que la selectividad hacia el nopol aumenta a medida que se reutiliza el catalizador, alcanzando el 98% en la cuarta reutilización [4].

En el grupo Catálisis Ambiental se han evaluado diversos métodos para la síntesis de materiales de Sn/MCM-41 [4, 6, 7, 21-26], estudiando como fuentes de estaño el cloruro está-

nico ( $\text{SnCl}_4$ ) y el cloruro estañoso dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y métodos de síntesis directa o a través de procesos postsíntesis, tales como deposición química al vapor (CVD) e impregnación húmeda incipiente.

Alarcón & Villa (2012) reportaron una revisión de estado del arte para la síntesis de nopol, donde se incluyen los métodos para la síntesis del nopol mediante procesos convencionales y los procesos catalíticos heterogéneos que se habían desarrollado hasta la fecha de realización de dicho estudio. Se ha concluido que la actividad de los materiales utilizados en la síntesis de nopol mediante procesos catalíticos heterogéneos depende de sus características estructurales y de la acidez [21]. Con materiales no mesoporosos como Sn-keniaíta [26], Sn-SiO<sub>2</sub> [6], Sn-β [27], aluminosilicatos, HY, Hβ, H-mordenita y H-ZSM-5 [28] o con los materiales mesoporosos MCM-41 [4, 27] y Al-MCM-41 [28], la actividad es baja [21]. La selectividad hacia nopol de las zeolitas MCM-22, MCM-36 y ITQ-2 se asoció a la acidez de los materiales [29]. En el material Sn/MCM-41 se identificaron sitios de acidez muy débil, débil y media, encontrándose que las especies más selectivas hacia nopol eran de acidez media [24, 25].

Con el catalizador Sn/MCM-41 obtenido mediante CVD se observó que al disminuir el contenido de estaño en el catalizador se lograron rendimientos a nopol mayores en menor tiempo [21]. Al comparar la actividad de catalizadores Sn/MCM-41 con contenidos de estaño en el rango de 30-500 μmol Sn g<sup>-1</sup>, se observaron menores conversiones y selectividades con las mayores cargas de metal [26]. En ausencia de solvente, la producción de nopol disminuyó [6]. Cuando se sintetizó el catalizador Sn/MCM-41 mediante procedimientos hidrotérmicos a 135 °C, se obtuvo un alto rendimiento a nopol con un solvente débilmente básico, butironitrilo [27]. El mejor rendimiento a nopol ha sido obtenido utilizando fosfato de hierro mesoporoso y, acetonitrilo y tolueno como solventes [30], pero aunque el hierro es un metal inocuo al compararlo con el estaño, en la síntesis de fosfato de hierro se requieren mayores cantidades de la especie activa respecto a Sn/MCM-41, además en la síntesis de catalizador se utiliza ácido fluorhídrico (HF) la cual es una sustancia muy reactiva y tóxica [21]. Otros sistemas catalíticos heterogéneos han sido reportados en la revisión de la literatura, tales como: Zn-montmorillonita [31], Zn-Al-MCM-41 [28], ZnCl<sub>2</sub> soportado en una resina de intercambio aniónico [32], complejos de cianuro de Fe y Zn en acetonitrilo como solvente [33], catalizadores de óxidos mixtos de zirconia titania sulfatada [34] y materiales de estaño soportados en SBA-15 [18].

Una conclusión importante en los estudios reportados para la síntesis de nopol con catalizadores heterogéneos es que la relación β-pineno: paraformaldehído no afecta apreciablemente la selectividad a nopol, pero si la conversión del sustrato, la cual aumenta con el contenido de paraformaldehído, cuando se utiliza Sn/MCM-41 como catalizador [21]. Respecto al solvente utilizado en la reacción catalítica, se ha reportado que hay una relación entre la conversión de β-pineno y la selectividad a nopol con el catalizador Sn/MCM-41 sintetizado por CVD, dependiendo de la polaridad del solvente [21]. En alcoholes con una polaridad considerable, excepto el tert-butanol, la actividad es prácticamente nula; mientras que con solventes de menor polaridad tales como el acetato de etilo, se obtuvieron selectividades mayores que con tolueno y la conversión permaneció aproximadamente constante [21]. Resultados similares se reportaron con Sn-SBA-15 [14, 28].

Para la síntesis de Sn/MCM-41 se han propuesto rutas más favorables desde el punto de vista técnico-económico; de estas rutas, se destacan las que utilizan SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, precursor de costo similar al SnCl<sub>4</sub>, con la ventaja de no requerir condiciones especiales para su manipulación [21]. Este precursor se ha utilizado en la síntesis de Sn/MCM-41 por CVD, síntesis directa a temperatura ambiente e impregnación húmeda incipiente por disolución en

acetato de etilo [22, 24, 25], obteniéndose materiales tan activos como los obtenidos por CVD con  $\text{SnCl}_4$ . La actividad del material obtenido por impregnación se puede recuperar al lavarse con acetona [21]. Los materiales más promisorios para la síntesis catalítica de nopol son entonces los obtenidos mediante impregnación húmeda incipiente de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre el material mesoporoso MCM-41.

Casas y colaboradores (2017) reportaron la influencia de la carga del estaño y el tamaño de poro de catalizadores Sn/MCM-41 sobre la síntesis de nopol [35]. Para este estudio, los catalizadores se sintetizaron mediante impregnación húmeda incipiente. Para evaluar el efecto de la carga del estaño, el contenido de Sn se varió entre 0.12 y 8% p/p; el efecto del tamaño de poro y arreglo del poro se determinó comparando la actividad de la producción de nopol sobre MCM-41 sintetizada con dos agentes estructurantes y sobre sílica amorfa. Los dos agentes estructurantes utilizados fueron bromuro de miristil trimetilamonio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ); de acuerdo al agente utilizado, se codifican los catalizadores como M14 y M16, respectivamente. El acetato de etilo se eligió como disolvente por su baja toxicidad con respecto a otros disolventes reportados para esta reacción tales como tolueno y acetonitrilo, y para obtener la mejor selectividad hacia nopol [25]. Se pudo concluir que los catalizadores Sn/M14 muestran actividad que es moderadamente mayor que los catalizadores Sn/M16 y un orden de magnitud mayor que los catalizadores de Sn/ $\text{SiO}_2$ . Esta notable diferencia en la actividad entre el  $\text{SiO}_2$  amorfo y mesoporoso estudiado, explica la importancia de los efectos de confinamiento o facilita la difusión a través de los poros, para aumentar la velocidad de consumo de  $\beta$ -pineno y la formación de nopol.

Marakatti y colaboradores (2013) estudiaron reacciones de condensación asistidas por grupos hidroxilo unidos a hidrógeno ácido en el catalizador sólido hidroxiclورو de estaño (II),  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ . Entre estas reacciones de condensación se encuentra la reacción de Prins de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído para la síntesis de nopol [36]. Este catalizador mostró alto desempeño catalítico con 98% de conversión de  $\beta$  pineno y 99% de selectividad a nopol, donde la reacción se llevó a cabo empleando tolueno como solvente, a  $90^\circ\text{C}$ , 12 h de reacción y una relación molar  $\beta$ -pineno: paraformaldehído de 1:2. Se han estudiado zeolitas intercambiadas con iones metálicos como catalizadores ácidos sólidos [37], las cuales han mostrado que son catalizadores altamente selectivos para la reacción de Prins para la obtención de nopol. Los materiales Zn- $\beta$ , Zn-X y Zn-Y de grandes poros muestran una actividad alta comparada con los materiales Zn-ZSM-5 y Zn-mordenita. Además, entre los diferentes iones metálicos estudiados ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), el catión de zinc mostró la actividad y selectividad más alta para la reacción de Prins con una conversión de  $\beta$ -pineno de 92% y una selectividad de 93% hacia el nopol. El catalizador ácido, óxido de molibdeno soportado en  $\gamma$ -alúmina, se ha sintetizado mediante impregnación y su desempeño para la síntesis de nopol mediante condensación de Prins fue mejor que soportado en otros materiales tales como zirconia, titania, sílica y óxido de niobio (V), utilizando solventes como benzonitrilo y acetonitrilo, encontrándose selectividades al nopol entre 82 y 86% y conversión de  $\beta$ -pineno alrededor de 96% [17]. Rajalakshmi y colaboradores (2016) estudiaron un nuevo silicato mesoporoso cúbico ordenado incorporado con estaño tal como Sn-KIT-6. Estos catalizadores mostraron actividad catalítica para la síntesis de nopol por medio de la condensación de Prins de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído. Se pudo concluir que a bajas cargas de estaño (por debajo del 3% Sn), gran parte del estaño existe como especies  $\text{Sn}^{4+}$  aisladas y son activas para la reacción (cerca del 50% de conversión del  $\beta$ -pineno). Además, un incremento de 3 veces en la carga del estaño solo aumentó en un 6% la conversión, haciendo notar entonces que

hay presencia de algunas especies inactivas de  $\text{SnO}_x$ . La selectividad hacia el nopol estuvo entre el 60 y el 70% [38].

Wang y colaboradores (2014) reportaron el estudio sobre materiales heteroestructurados de fosfato poroso con zirconia, los cuales son muy activos y selectivos para la condensación de Prins debido a la gran cantidad de sitios ácidos Lewis y a la adecuada relación de sitios Lewis/Bronsted [39]; también se encuentran estudios de zirconio soportado en MCM-41 [40], donde se preparan mediante hidrólisis de  $\text{ZrOCl}_2$  y concluyeron que la alta actividad y selectividad hacia el nopol se deben a la presencia de únicamente sitios ácidos tipo Lewis. Otros estudios reportan el uso de zirconio como fase activa, soportado en el material mesoporoso SBA-15, resultando en un catalizador con buena actividad y alta selectividad hacia el nopol [41]. Recientemente, se han reportado estudios sobre materiales de estructuras metal-orgánicas (meta-organic frameworks, MOFs) obteniéndose rendimientos hasta el 90% de nopol en 20 min de reacción debido a la fácil accesibilidad en los sitios Lewis de acidez intermedia [42]; materiales que habían sido reportados previamente [43]. Una ferrita de zinc mesoporosa altamente ordenada y de tamaño nanométrico ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ :ZF) se sintetizó mediante co-precipitación y luego se sulfató mediante una solución de sulfato de amonio [44], con el cual se obtuvo un 70% de conversión de  $\beta$ -pineno y un 88% de selectividad hacia el nopol; además, este catalizador mostró buena actividad catalítica para la obtención de otros compuestos, tales como pinocarveol, pinocarvona, mirtenol y mirtenal.

En los sistemas catalíticos reportados recientemente en los que se usan otros catalizadores heterogéneos como el  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$  y óxido de molibdeno soportado en  $\gamma$ -alúmina, aunque se han reportado desempeños altos para la síntesis de nopol, se usan solventes más tóxicos como el benzonitrilo en comparación con el acetato de etilo, empleado para la síntesis de nopol con el material Sn/MCM-41. Las zeolitas intercambiadas con iones metálicos han mostrado alta conversión de  $\beta$ -pineno y alta selectividad a nopol, las cuales son similares a las obtenidas con el catalizador Sn/MCM-41 [21]. Otros materiales como fosfato poroso con zirconia y ferrita de zinc mesoporosa han mostrado actividad para la síntesis de nopol pero el Sn/MCM-41 presenta mejor desempeño catalítico para esta reacción que dichos materiales; además, la síntesis de nopol sobre materiales mesoporosos Sn/MCM-41 tiene ventajas muy importantes como los procedimientos simples de síntesis [16], la síntesis del soporte se lleva a cabo a temperatura ambiente [20], el catalizador se puede reutilizar [16]. Lo anterior justifica el uso del catalizador Sn/MCM-41 obtenido por impregnación húmeda incipiente de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre el material mesoporoso MCM-41 [21].

Alarcón y colaboradores (2010) [22] reportaron la actividad del material Sn/MCM-41 sintetizado por impregnación y la compararon con materiales análogos obtenidos por CVD o por método hidrotérmico, evaluando el efecto de solvente, lixiviación y naturaleza de las especies activas de estaño. Los catalizadores se denotan de acuerdo al precursor utilizado ( $\text{SnCl}_4$  o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), el procedimiento de síntesis: CVD (C-x), hidrotérmico con control de pH (H1-x), hidrotérmico sin control de pH (H2-x) e impregnación (I-x), donde x es la carga de metal en  $\mu\text{mol g}^{-1}$  determinado por absorción atómica. Las muestras fueron caracterizadas por BET, XPS y  $\text{H}_2$ -TPR. Cuando la concentración del catalizador  $\text{SnCl}_2$ -I-24 se aumenta, la conversión aumenta pero la selectividad disminuye; estas tendencias son similares a las reportadas anteriormente para  $\text{SnCl}_4$ -C-64 usando una relación equimolar de paraformaldehído y aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno [6]. El rendimiento hacia el nopol permaneció casi constante cuando se reutilizó una vez el catalizador  $\text{SnCl}_2$ -I-24, pero al reutilizarlo dos veces, se observó disminución utilizando dicho material. Se encontró que en la producción de nopol sobre  $\text{SnCl}_4$ -C-16 no hay casi actividad en solventes próticos (isopropanol, 1-butanol, etanol y metanol) mientras

que solventes polares apróticos, tales como MEK, tert-butanol y acetonitrilo son preferidos para la síntesis de nopol sobre Sn/MCM-41 obteniendo selectividades sobre 90% (con tert-butanol).

A bajos tiempos de reacción se observan conversiones más altas y selectividades más bajas sobre SnCl<sub>2</sub>-I-24 cuando se utiliza tolueno como solvente pero la conversión fue más alta en acetato de etilo después de 6 h [22]. Otro estudio donde se observa el gran potencial del catalizador Sn/MCM-41, mediante impregnación húmeda incipiente utilizando cloruro estañoso como sal precursora, se reporta en [7] donde se estudia la síntesis de nopol con los catalizadores mesoporosos Sn/SBA-15 y Sn/MCM-41 donde el objetivo del estudio es comparar la actividad de estos dos catalizadores, sintetizados mediante métodos hidrotérmicos y el de impregnación húmeda incipiente. Se concluyó que el método de impregnación es más adecuado para la síntesis de nopol, debido a que la selectividad a este compuesto es mayor que con los materiales preparados por el método hidrotérmico. En términos de actividad, la frecuencia de recambio (TOF, turnover frequency) para los materiales impregnados es mayor (más activos) respecto al obtenido por el método hidrotérmico. Además, no se encontraron diferencias significativas en la conversión y selectividad alcanzadas con los dos materiales sintetizados por impregnación.

Recientemente, se ha avanzado hacia etapas de diseño para la obtención de nopol en procesos por lotes. En [45] se presenta un estudio detallado sobre el modelamiento, la simulación y el diseño de un proceso para la producción de nopol. En un capítulo de este trabajo se describe el problema del dimensionamiento y el análisis económico para el proceso desarrollado para la producción de nopol. El rendimiento del proceso se mide de acuerdo al precio de equilibrio (Break Even Price, BEP) el cual se basa en los cálculos de los gastos de capital (CAPEX) y gastos operacionales (OPEX). Se realizaron estudios de caso, es decir, se llevaron a cabo análisis de sensibilidad, a fin de evaluar el efecto de las principales variables operativas en la economía del proceso, siendo la concentración inicial de β-pineno en la unidad de reacción la variable más influyente. Se logró identificar un buen escenario de diseño con un precio de equilibrio para el nopol de 11.31 USD/kg, el cual es consistente con los datos de mercado de productos similares que ingresaron al mercado colombiano (alcoholes terpénicos cíclicos con un precio unitario promedio de 16.5 USD/kg), lo cual muestra la potencialidad para producirlo y comercializarlo en el país. El autor reporta que una gran parte de los costos anuales de procesamiento corresponde a las materias primas, que provienen principalmente de β-pineno. Por tanto, un primer paso para mejorar la rentabilidad del proceso sería realizar el estudio de la síntesis de nopol utilizando aceite de trementina como fuente de β-pineno en vez del β-pineno puro, lo cual constituye uno de los propósitos del presente trabajo.

#### 1.3.1.2. Síntesis utilizando aceite de trementina como fuente de β-pineno

Alarcón y colaboradores (2006) [6] reportaron la síntesis de nopol a partir de β-pineno (grado reactivo, 99% p/p) y aceite de trementina (comercial, 39% peso de β-pineno, 52% peso de α-pineno, 2% peso de canfeno y el balance lo constituyen otros componentes como p-cimeno, γ-terpineno, fenchona, fenchol, terpinen-4-ol y α-terpineol), con el catalizador Sn/MCM-41 en fase heterogénea. La carga de estaño (Sn) se varió entre 31 y 822 μmol Sn g<sup>-1</sup> y se sintetizó por CVD utilizando cloruro estánico (SnCl<sub>4</sub>) como sal precursora. También se estudió el efecto de la cantidad de solvente, la cantidad de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción en la selectividad a nopol cuando se utiliza aceite de trementina como fuente de β-pineno. Las condiciones típicas de reacción con β-pineno de alta pureza fueron: 25 mg de catalizador Sn/MCM-41, 0,5 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,25 mmol de β-pineno, 90 °C y 1 h. Las condiciones típicas de reacción con aceite de trementina fueron: 6-25 mg de catalizador,

0-0,5 mL de tolueno, 0.5 mmol de paraformaldehído y 0,5 mmol de  $\beta$ -pineno, 7-100 °C, 1-7 h. Después de la reacción, los catalizadores se recuperaron por filtración y se lavaron a 40 °C por 30 min con suficiente acetona, antes de ser reutilizados.

Se concluyó que la actividad catalítica de los materiales con menor contenido de estaño (31-90  $\mu\text{mol Sn g}^{-1}$ ) es mayor que la obtenida con los de mayor contenido de estaño (450-822  $\mu\text{mol Sn g}^{-1}$ ); además, la selectividad hacia el nopol es más alta para bajas cargas de estaño, como había reportado previamente Villa y colaboradores (2005) [26] y es posible obtener una selectividad del 100% hacia el nopol utilizando una relación molar de  $\beta$ -pineno: paraformaldehído de 1:1, lo que se ve reflejado en una disminución considerable en la conversión del  $\beta$ -pineno (83%) pues es más baja que para una relación molar de  $\beta$ -pineno: paraformaldehído de 1:2 (99,3%). También, se obtiene una selectividad del 100% al nopol empleando el catalizador  $\text{SnSiO}_2$ , pero este tiene muy baja actividad puesto que la conversión del  $\beta$ -pineno está cerca del 37%. Además, con el tiempo de reacción de 1 h empleado en este estudio, se obtienen resultados comparables a los reportados previamente por Villa y colaboradores (2002) [4] con un tiempo de reacción mucho mayor (6,5 h).

La actividad de los catalizadores con bajo contenido de estaño presenta una disminución progresiva desde la primera reutilización [6]. Sin embargo, luego de calcinar el catalizador, la actividad catalítica se recupera, lo que indica que una de las posibles causas de desactivación de este material es la presencia de sustancias retenidas luego de reacción, las cuales son removidas por calcinación [6]. En la Tabla 1.1 se compara la actividad catalítica utilizando dos fuentes de  $\beta$ -pineno:  $\beta$ -pineno grado reactivo (98%) y aceite de trementina (39% p/p de  $\beta$ -pineno). El mejor desempeño del catalizador basado en MCM-41 comparado con el basado en sílica puede deberse al mayor contenido de estaño presente (64.4 y 31  $\mu\text{mol Sn g}^{-1}$ , respectivamente) y las propiedades mesoporosas de la MCM-41 que facilitan la difusión de moléculas grandes [6]. Además, la menor actividad obtenida con aceite de trementina se puede atribuir a la competencia por los sitios activos del catalizador del  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído con otros compuestos presentes en el aceite de trementina [6].

Fuente de $\beta$ -pineno	Sn/MCM-41		Sn/SiO <sub>2</sub>	
	% conversión $\beta$ -pineno	% selectividad nopol	% conversión $\beta$ -pineno	% selectividad nopol
$\beta$ -pineno 98% p/p	82,8	100,0	37,0	100,0
Aceite de trementina	69,1	93,1	32,3	64,8

**Tabla 1.1.** Síntesis de nopol con Sn/MCM-41 y Sn/SiO<sub>2</sub> mediante diferentes fuentes de  $\beta$ -pineno.[21]. Condiciones de reacción: 12.5 mg de catalizador, 0.5 mL de tolueno, 0.5 mmol de paraformaldehído y 0.5 mmol de  $\beta$ -pineno, 90 °C, 1 h.

El estudio del efecto de la cantidad de catalizador sobre la síntesis de nopol mostró que mayores cantidades de catalizador favorecen la conversión de  $\beta$ -pineno pero se obtienen menores selectividades a nopol [6]. Con 12,5 mg de catalizador se obtuvo la máxima selectividad hacia el nopol. Con el catalizador Sn/MCM-41 (31  $\mu\text{mol Sn g}^{-1}$ ), la conversión de  $\beta$ -pineno y la selectividad a nopol aumentan con el tiempo de reacción y dichos valores son 77% en 7 h y 55% en 3,5 h, respectivamente. Los resultados indican que para obtener la misma conversión con aceite de trementina, que la obtenida mediante  $\beta$ -pineno puro, se debe utilizar un exceso de paraformaldehído [6]. El estudio del efecto de la reutilización del catalizador permite concluir que la desactivación del catalizador puede deberse a la disminución del área superficial después de la quinta reutilización, la cual varió de 1194 a 852  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  y pudo ser producida por la presencia de sustancias del medio de reacción retenidas en el catalizador [6]. La actividad

del catalizador fue posible recuperarla mediante calcinación, y además, mejorarla, lo cual se le atribuye a que el catalizador fresco podría presentar residuos de agente estructurante o productos carbonosos de la síntesis [6].

Recientemente, en el grupo Catálisis Ambiental se ha estudiado el uso de aditivos orgánicos en los combustibles como una estrategia que puede mejorar parámetros de funcionamiento de un motor y reducir las emisiones contaminantes [46]. Algunos de estos aditivos han sido el aceite de trementina comercializado en Colombia y la trementina oxifuncionalizada hacia el nopol (enriquecida de nopol, 42,7%). En este trabajo se estudió la reacción de Prins del  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído para la oxifuncionalización de la trementina a nopol, partiendo de aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, con una composición de 55.45% p/p y 39.5% p/p de  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno, respectivamente, como los principales componentes. Además, se utilizó el catalizador Sn/MC-41, cuyo soporte se sintetizó empleando el método reportado por Grün y colaboradores (1999) [20], es decir, TEOS como fuente de silicio y la fase activa se depositó en el soporte mediante el método de impregnación húmeda incipiente con  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El solvente utilizado fue acetato de etilo, puesto que reportan que este es fundamental no solo para favorecer mayores selectividades sino también para inhibir la polimerización de formaldehído en las zonas frías del reactor, fenómeno observado previamente en pequeña escala (1 mL). De esta forma, el ensayo en un reactor Parr con 24 h de operación, no presentó los problemas de incrustaciones de polímero de formaldehído observados en estudios previos del Grupo en otros solventes como el tolueno. Las condiciones de reacción reportadas que favorecen la conversión del  $\beta$ -pineno (92%) y la selectividad hacia el nopol (93%), para la oxifuncionalización del aceite de trementina, son: 12 mg de Sn/MCM-41, 0.8 mmol de  $\beta$ -pineno a partir de la trementina comercial, 1 mmol de paraformaldehído, 0,25 mL de acetato de etilo, 90 °C y 24 h.

### 1.3.2. Fuentes de silicio nacionales

La sílice es un recurso altamente estratégico y novedoso en Colombia debido a sus innumerables usos en amplios sectores industriales [47]. El silicio es el elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno, pero no existe en estado libre, sino que se encuentra en forma de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y de silicatos complejos. El  $\text{SiO}_2$  es el componente principal de la arena, y los silicatos son los componentes principales de las arcillas, el suelo, las rocas, y de piedras semipreciosas como el zircón y el topacio [47]. Las arenas con más del 98% de  $\text{SiO}_2$  son conocidas como arenas síliceas, y son una fuente importante de materia prima para la fabricación del vidrio y otros materiales para la metalurgia, cerámicos y esmaltes, y otros derivados químicos [47]. La calidad de la arena sílicea encontrada en Colombia es de una alta pureza (95,01%) en  $\text{SiO}_2$  [47].

El silicato de sodio nacional es producido por empresas como *Manufacturas Síliceas S.A.S* y *Jadesi S.A.* La primera produce cerca del 95% del silicato de sodio producido en el país y ofrece una amplia variedad de referencias dependiendo de la relación dióxido de silicio/óxido de sodio ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ), la cual es la variable más importante en los silicatos puesto que otras propiedades importantes como la solubilidad y la reactividad dependen de esta [48]. El silicato de sodio más alcalino que dicha empresa produce es el de referencia K-50, el cual corresponde a una relación másica  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 1.80, aproximadamente y el menos alcalino es el P-41 cuya relación másica  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  es 3.10, aproximadamente. *Jadesi S.A.* produce silicatos de sodio en relaciones másicas  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  que varían desde 2 a 3.30 [49]. El precio de venta aproximadamente, consultado en el primer trimestre de 2019, de *Manufac-*

*turas Silíceas S.A.S* y *Jadesi S.A.*, en pesos colombianos (COP), es de 1200 COP/kg y 2000 COP/kg, respectivamente.

### 1.3.3. Síntesis de materiales mesoporosos con silicato de sodio

El material mesoporoso MCM-41 se ha sintetizado empleando tetraetil ortosilicato (TEOS) y tetrapropil ortosilicato (TPOS) como fuentes de silicio [20], a tiempos cortos de reacción, a temperatura ambiente, con excelente reproducibilidad y fácil preparación por lotes. Teniendo en cuenta que el costo (consultado en el primer trimestre de 2019) de 1 L de TEOS con una pureza del 98% en Sigma-Aldrich es de alrededor 223 000 \$ COP, se hace importante disminuir los costos en la producción del soporte (MCM-41) por lo que para este proyecto se pretende hacer la síntesis utilizando silicato de sodio producido en Colombia, el cual puede encontrarse a un precio de alrededor de 2000 \$ COP/kg en *Jadesi S.A.* y de un precio, al por mayor, de 1200 COP/kg en *Manufacturas silíceas S.A.S.*

Existen reportes sobre la síntesis de materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 utilizando silicato de sodio como fuente de silicio. En el primer estudio para MCM-41 [50], el silicato de sodio utilizado contenía un 27,8% de sílica, preparándose distintos materiales variando la longitud de cadena ( $n=8$  a 16) del surfactante ( $C_nH_{2n+1}(CH_2)_3NCl$ ) pero manteniendo una composición porcentual de 25% del surfactante en agua. El tamaño de poro promedio se determinó mediante fisorción de argón donde se observó que este generalmente se incrementa con la longitud de la cadena del surfactante bajo condiciones de síntesis similares. Choi y colaboradores (2003) [51] siguieron un enfoque simple de síntesis para la SBA-15, el cual permite un control fácil y altamente reproducible de la conectividad de la red y el espesor de la pared del material, ajustando la relación  $SiO_2$ : Pluronic P123 (surfactante). Sepehrian y colaboradores (2006) [52] estudiaron la síntesis de zirconio soportado en MCM-41 (Zr-MCM-41) mediante procedimientos no térmicos, cuya finalidad del estudio fue lograr obtener el material mesoporoso pero utilizando fuentes de silicio mucho más económicas, es decir, el silicato de sodio en vez de compuestos orgánicos (TEOS), obteniendo materiales mesoporosos MCM-41 adecuados, comparados a los obtenidos utilizando las fuentes de silicio convencionales (como el TEOS). El trabajo reportado por Arellano y colaboradores (2008) [53] muestra la síntesis y caracterización de la SBA-15 a partir de una solución de silicato de sodio venezolano (29% de  $SiO_2$  y 9% de  $Na_2O$ ) empleando diferentes condiciones de síntesis y comparándolo con un material sintetizado utilizando fuentes convencionales como el TEOS, logrando obtener materiales de alta área superficial, buen ordenamiento estructural y estrecha distribución de poros, características de la SBA-15.

Imbert y colaboradores (2012) [54] reportaron métodos para preparar materiales nanoporosos de tipo MFI, Al-MCM-41 y compuesto MFI/MCM-41, a partir de caolín venezolano. Para la síntesis de todos los materiales se empleó silicato de sodio encontrado en Venezuela con una relación  $SiO_2/Na_2O = 3,18$ . Los resultados experimentales revelaron que el uso del caolín y el silicato de sodio como fuentes de aluminio y silicio, respectivamente, permiten obtener zeolitas tipo MFI altamente cristalinas, materiales mesoporosos bien ordenados tipo Al-MCM-41 y materiales compuestos MFI/Al-MCM-41 bien definidos. También se ha reportado la síntesis del material MCM-41 utilizando silicato de sodio como fuente de silicio [55], para estudiar la influencia de la naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos del catalizador Al-MCM-41 en la reacción de metilación de m-cresol en fase gaseosa para la obtención selectiva de 3-metilanisol mediante la O-alkilación; mediante análisis de difracción de rayos X se confirmó la estructura cristalina de dicho material. Se sintetizó sílice mesoporosa MCM-41 hidrotermalmente

[56] usando silicato de sodio comercializado en México, de grado industrial, como fuente de silicio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) como surfactante y acetato de etilo como regulador de pH. Se estudió la influencia de la relación molar CTMABr/SiO<sub>2</sub>, tiempo de reacción, temperatura y tipo de co-surfactante sobre las propiedades estructurales y morfológicas del material. Los parámetros óptimos encontrados para la síntesis fueron: relación molar CTMABr/SiO<sub>2</sub> desde 0,53 a 0,71, tiempo y temperatura de reacción de 110 h y 80 °C, respectivamente. El isopropanol fue el mejor co-surfactante para la síntesis de la MCM-41. La sílica mesoporosa MCM-41 sintetizada bajo estas condiciones de reacción mostró un arreglo hexagonal bien ordenado con morfología esférica. Benito y colaboradores (2015) [57, 58] prepararon catalizadores cuyo soporte es MCM-41, utilizando silicato de sodio como fuente de silicio y bromuro de cetiltrimetil amonio como agente estructurante, y estudiaron la influencia de la incorporación de átomos de circonio y iones sulfato durante la estructura hexagonal del arreglo de dicho soporte; la síntesis del silicato mesoporoso se realizó de acuerdo a un procedimiento reportado anteriormente por Sepehrian y colaboradores (2006) [52]. Se reporta la síntesis de sílica mesoporosa MCM-41 usando lodos de minerales de cobre (copper ore tailings, COTs) como una fuente novedosa de silicato de sodio, encontrados en China [59]. Se obtuvieron materiales mesoporosos altamente ordenados, utilizando el silicato de sodio directamente extraído de los minerales, lo cual muestra un gran avance en el uso de este tipo de fuentes de silicio para la síntesis de materiales mesoporosos.

#### *1.3.4. Paraformaldehído*

El paraformaldehído es requerido para llevar a cabo la síntesis de nopol mediante la reacción de condensación de Prins entre el β-pineno y el paraformaldehído debido a que este es una buena fuente de formaldehído cuando se requieren condiciones anhidras. Grajales y colaboradores (2015) [60] reportaron que el rendimiento a nopol se puede afectar por las propiedades específicas del paraformaldehído, encontrándose que dicho rendimiento es menor cuando se utiliza paraformaldehído en forma de gránulos que en forma de polvo. En este reporte se estudia la cinética de la depolimerización del paraformaldehído en polvo y en gránulos mediante varios modelos, los cuales fueron validados mediante análisis termogravimétricos (TGA). Los autores obtuvieron que la descomposición del paraformaldehído en polvo ocurre en un paso simple de acuerdo al modelo de Avrami-Erofeyev (A2) con una energía de activación de 31,7 kJ mol<sup>-1</sup>, y el paraformaldehído en gránulos muestran los dos modelos de descomposición simultáneos: contracción geométrica (R3) y el modelo Avrami-Erofeyev (A2) con energías de activación de 105,4 kJ mol<sup>-1</sup> y 48,4 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

## **1.4. MARCO TEÓRICO**

### *1.4.1. Generalidades de los aceites esenciales*

Los aceites esenciales (también llamados aceites volátiles, esencias o aceites etéreos [61]) son líquidos aromáticos y volátiles obtenidos a partir de materia vegetal, incluidas flores, raíces, corteza, hojas, semillas, cáscara, frutas, madera y plantas enteras [62, 63]. Estos pueden obtenerse por expresión, fermentación, enflorado o extracción pero el método de destilación de vapor es el método más comúnmente utilizado para producción a escala comercial de aceites esenciales [64]. Algunas propiedades físicas de los aceites esenciales son: olor fuerte y pene-

trante; sabor cáustico, irritante y concentrado, a veces dulce o amargo, o el sabor aromático y sensación de fármaco; su densidad suele ser inferior a la del agua, salvo los de canela, clavos de olor y sazafrán; los aceites esenciales son ópticamente activos; el peso específico es de 0,8 a 2 a 15 °C; el punto de ebullición varía de 150-300 °C; el índice de refracción es de 1,45 a 1,5; se alteran fácilmente bajo la acción de la luz, tornándose oscuros y modificando su perfume; son solubles en los aceites, alcoholes, éter de petróleo, tetracloruro de carbono y demás solventes orgánicos; son insolubles en agua aunque le transmiten su perfume; son inflamables; son de aspecto oleoso, pero no son del todo aceitosos, sino que son un fluido como agua; la exposición al calor ayudará a emitir estos olores de esencias volátiles [3].

Los aceites esenciales están compuestos en su mayor parte por terpenos los cuales son hidrocarburos producidos de la combinación de varias unidades de isopreno ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub> [62]. Los terpenos son las sustancias más abundantes en el mundo de los productos naturales los cuales pueden reestructurarse e isomerizarse por incidencia de la luz, causando oxidaciones y polimerizaciones [3]. Estos tienen una cadena principal de hidrocarburos que puede ser reorganizada en estructuras cíclicas formando estructuras monocíclicas o bicíclicas [65]. De acuerdo con el número de unidades isoprenicas  $C_5H_8$  fusionadas, se constituyen los monoterpenos (n=2), sesquiterpenos (n=3), diterpenos (n=4), sesterpenoides (n=5), triterpenoides (n=6), carotenoides (n=8) y resinoides (n>8) [1, 3].

#### *1.4.2. Usos y aplicaciones de los aceites esenciales*

Los aceites esenciales se consideran metabolitos secundarios e importante defensa de las plantas debido a que a menudo poseen propiedades antimicrobianas [66, 67]. Las propiedades antibacterianas de los metabolitos secundarios se evaluaron por primera vez utilizando vapores de aceites esenciales por De la Croix en 1881 [62]. Desde entonces se ha demostrado que los aceites esenciales o sus componentes no solo poseen propiedades antibacterianas de amplio rango [62] sino también antiparasitarias [68], insecticidas [69], antivirales [70], antifúngicas [71] y propiedades antioxidantes [72]; además, también funcionan como potenciadores del crecimiento de los animales [72, 73]. Los aceites esenciales se han usado por siglos en medicina, perfumería, cosmética y se han agregado a alimentos como parte de especias o hierbas. Su aplicación inicial fue en medicina pero en el siglo XIX su uso como aroma e ingredientes para alimentos aumentaron y se convirtieron en su principal empleo [62]. Se conocen casi 3000 aceites esenciales diferentes de los cuales 300 son usados comercialmente en el mercado de sabores y fragancias [74].

#### *1.4.3. Nopol*

El β-pineno pertenece a la familia de los monoterpenos y al hacerlo reaccionar con paraformaldehído en presencia de un ácido de Lewis, se sintetiza el nopol (Figura 1.2) [6]. Esta reacción química es conocida como reacción de condensación de Prins del β-pineno y el paraformaldehído. Esta reacción es una reacción importante de formación de enlaces carbono-carbono que consiste en la condensación de aldehídos (en este caso, paraformaldehído) con alquenos (en este caso, β-pineno) catalizada ácidamente [11] y los productos de la reacción dependen de la estructura del sustrato y las condiciones de reacción, dando como resultado una variedad de compuestos tales como 1,3-dioles, 1,3-dioxanos o alcoholes insaturados [75]. El 2-(7,7-dimetil-4-biciclo[3,1,1]hept-3-enil) etanol, conocido comercialmente como nopol [11], es un alcohol monoterpénico ópticamente activo, insaturado y bicíclico [12]. Los principales

usos del nopol son como agente aromatizante, perfume o saborizante, pero también puede ser utilizado como intermediario en la síntesis de productos empleados en la producción de saborizantes, pesticidas, fragancias de detergentes, ceras y en general de productos para el hogar [21, 76]. Como alcohol posee potencial actividad antibacterial contra bacterias Gram positivas. En aplicaciones farmacológicas, los derivados de nopol se han utilizado como broncodilatadores, agentes contra secreciones mucosas y sustancias antibacteriales. Los alcoholes terpénicos, incluyendo el nopol, son potencialmente útiles en formulaciones de pesticidas y fertilizadores foliales, mejorando la adhesión de los ingredientes activos en las hojas y en formulaciones de tintas de impresión como solventes biodegradables. El nopol es un alcohol efectivo en la inhibición de la autoxidación de azufre, modificando drásticamente la cinética de la formación de la lluvia ácida en las nubes. El potencial del nopol como intermediario se debe a la estructura análoga al  $\alpha$ -pineno, con un doble enlace, y a la presencia del grupo alcohol que lo hacen susceptible de las transformaciones típicas de estas sustancias, con la posibilidad de formar dienos conjugados [21].

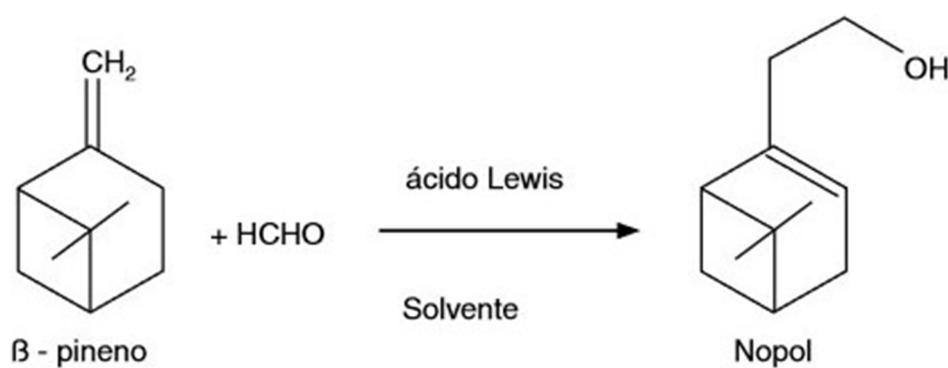


Figura 1.2. Reacción de Prins para la síntesis de nopol. Tomado de [6].

#### 1.4.4. Generalidades sobre catálisis

La catálisis heterogénea se presenta cuando el catalizador está en una fase diferente de los reactivos y la catálisis homogénea cuando el catalizador está en la misma fase de los reactivos [77]. Algunas diferencias entre estas dos se muestran en la Tabla 1.2 [77-81].

Algunos catalizadores heterogéneos están compuestos de una combinación de 3 componentes seleccionados cuidadosamente, tales como: el soporte, promotores y componentes activos [77, 82]. Estos últimos son dispersados en los poros del soporte en la forma de nanopartículas, las cuales están en un diámetro entre 1 y 50 nm; algunos ejemplos de estos materiales son metales, óxidos metálicos y sulfuros metálicos [77]. El soporte debe tener una alta área superficial que facilite la preparación de las fases catalíticas bien dispersadas y mejoren la estabilidad térmica de estos componentes sobre largos periodos [77]. Las alúminas son los soportes comerciales mayormente usados debido a su excelente estabilidad térmica y su amplia gama de propiedades químicas, físicas y catalíticas [77]. Hay otros soportes de diversas clases, tales como carbón activado [83], zeolitas [84] y materiales mesoporosos [85, 86], siendo estos últimos los importantes para este trabajo puesto que se utilizará el material mesoporoso MCM-41 como soporte para el catalizador de estudio (Sn/MCM-41). Los promotores incrementan la actividad y/o estabilidad y estos se agregan en cantidades relativamente pequeñas (aproximada-

mente 1-5%) para mejorar y mantener la textura o el área superficial, y aumentar químicamente la actividad catalítica [77, 87].

Ítem	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Sitios activos	Átomos o moléculas monodispersas	Solo átomos superficiales
Concentración sitios activos	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Moderada a baja
Problemas de difusión/resistencia a la transferencia de masa	Prácticamente ausentes	Presentes (difíciles de resolver)
Condiciones de reacción	Suaves (50-200 °C)	Severas (a menudo > 250 °C)
Aplicabilidad	Limitada	Muy usada
Pérdidas de actividad	Envenenamiento	Sinterización de cristalitas metálicos, envenenamiento, etc.
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación productos-catalizador	Difícil	Innecesario (lecho empacado) mediante filtración (lecho fluidizado)
Reciclaje de catalizador	Posible pero difícil	Innecesario (lecho empacado) o fácil (lecho fluidizado)
Costo de pérdidas de catalizador	Alto	Bajo

Tabla 1.2. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea. Construcción propia con información de [77-81].

#### 1.4.5. Materiales mesoporosos

Los materiales porosos fueron definidos originalmente en términos de sus propiedades de adsorción y debido a esto, los materiales porosos son diferenciados por su tamaño de poro [82]. De acuerdo a la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), los sólidos porosos son divididos en tres clases: materiales microporosos ( $d < 2$  nm), materiales mesoporosos ( $2 < d < 50$  nm) y materiales macroporosos ( $d > 50$  nm) donde  $d$  representa el diámetro promedio de poro [88]. Idealmente, un material poroso debería tener una distribución de tamaño de poro estrecho, lo cual es crítico para aplicaciones específicas de tamaño; además, debe tener alta estabilidad térmica y mecánica, con una gran área superficial y grandes volúmenes de poros [82].

Las estructuras mesoporosas se presentan en un amplio rango de sustancias incluyendo estructuras de sílica, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales, estructuras de carbón y estructuras orgánicas, entre otras [89]. Los materiales más representativos de la familia M41S son MCM-41, MCM-48, MCM-50 y SBA-15 [15, 90]. La MCM-41 consiste en una disposición de forma de un panal de abejas con poros pseudo-unidimensionales regulares [15]. Además, la MCM-41 está en una estructura micelar en forma hexagonal compacta [90].

#### 1.4.6. Métodos de deposición de fase activa y activación del catalizador

Debido a que un catalizador heterogéneo presenta normalmente una fase activa (en este trabajo, estaño) anclado en el soporte (MCM-41), es importante mencionar algunas técnicas por medio de las cuales se hace la deposición de dicha fase en el soporte. Algunos métodos son: impregnación el cual es el procedimiento más simple y probablemente el más común cuyas ven-

tajas incluyen su relativa simplicidad, rapidez y capacidad para depositar el precursor a altas cargas de metal, y una desventaja es que a veces el material no se deposita uniformemente a lo largo de los poros [77]. La impregnación húmeda incipiente consiste en impregnar una solución acuosa o no acuosa que contiene la sal precursora de la fase activa en el soporte [77]. La sal precursora se disuelve en un volumen de solvente igual al volumen de poro del catalizador y esta solución se agrega lentamente (puede ser gota a gota) al soporte, hasta que los poros del soporte están saturados. La impregnación húmeda consiste en poner en contacto el soporte con un exceso de la solución que contiene la sal precursora de la fase activa [77, 91]. La precipitación es normalmente empleado para preparaciones simples y óxidos multicomponentes y catalizadores soportados [92]. Con este método es deseable obtener partículas depositadas uniformes y finas, para que el catalizador presente alta área superficial y alta actividad [77]. Una desventaja es que la precipitación suele ser más exigente que otras técnicas de preparación, debido a la necesidad de separación del producto después de la precipitación y a los grandes volúmenes de soluciones salinas generadas en los procesos de precipitación [82]. Otro método es el método de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), en el que las sustancias químicas reaccionan en fase vapor cerca o sobre un sustrato caliente [93]. La activación de este sustrato se desarrolla mediante calentamiento, radiación o plasma, el cual produce un depósito sólido. La deposición consiste de reacciones en fase gaseosa homogéneas teniendo lugar en la fase gaseosa o reacciones químicas heterogéneas que ocurren en o muy cerca de una superficie caliente dando como resultado la formación de polvos o recubrimientos, respectivamente [93].

Una parte importante en la preparación de catalizadores es la activación del catalizador luego de la deposición de la fase activa en el soporte, la cual puede realizarse mediante calcinación, reducción y sulfuración [77, 82]. Además, debido a que todos los catalizadores pierden su actividad luego de su uso (algunos más que otros), esta debe regenerarse mediante tratamientos que devolverán parte o la totalidad de sus propiedades catalíticas [94]. Para el material Sn/MCM-41, el proceso para su activación es mediante calcinación.

## 1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Montes de C. y colaboradores reportaron la síntesis de nopol sobre Sn/MCM-41 cuya fase activa se depositó en el material mesoporoso mediante deposición química al vapor, y se usó tolueno como disolvente en la reacción catalítica a 90 °C, obteniéndose un rendimiento alrededor de 90% de nopol [4]. A temperaturas menores a 90 °C, la selectividad a nopol es baja probablemente debido a la lenta descomposición del paraformaldehído; a temperaturas por encima de 90 °C, se detectan subproductos [22]. Se han reportado también otros catalizadores heterogéneos para la producción de nopol como el fosfato de hierro mesoporoso [30], complejos de cianuro de doble metal (Fe-Zn) [33], materiales mesoporosos Sn/SBA - 15 [14, 18], materiales microporosos como zeolitas tipo MWW [29] y zirconia sulfatada [44]. La síntesis de nopol sobre materiales mesoporosos Sn/MCM-41 tiene ventajas como alta selectividad hacia el nopol, alta conversión del  $\beta$ -pineno, procedimientos simples de síntesis catalítica y la reutilización del catalizador [16].

Estudios sobre la depolimerización del paraformaldehído [60] han mostrado que el rendimiento a nopol puede verse fuertemente afectado por las propiedades específicas del paraformaldehído, encontrándose que el rendimiento a nopol es menor cuando se utiliza paraformaldehído en forma de gránulos que en forma de polvo. Para la síntesis del material

mesoporoso MCM-41, se han utilizado fuentes de silicio que no son producidas en Colombia tales como tetrametil ortosilicato (TMOS), tetraetil ortosilicato (TEOS), entre otras, no aprovechándose los recursos naturales del país como los silicatos de sodio, puesto que la arena silícea encontrada en Colombia [47] es de una alta pureza (95,01%) en dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), por lo que en el presente proyecto se busca lograr las mismas o mejores selectividades y rendimientos hacia el nopol reportadas anteriormente, pero utilizando fuentes de silicio nacionales. Además, se buscará utilizar paraformaldehído encontrado en el mercado local debido a su menor costo de comercialización y a que será de grado técnico y no de grado reactivo como se ha utilizado en las pruebas catalíticas para la síntesis de nopol. El aceite de trementina, el acetato de etilo y la fuente de estaño también serán los disponibles en el mercado local.

La síntesis del material Sn/MCM-41 se ha llevado a cabo mediante impregnación húmeda incipiente de cloruro estañoso dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la cual ha sido una ruta muy favorable desde el punto de vista técnico y económico [21]. El procedimiento utilizado para dicha síntesis se realiza de manera muy manual, adicionando gota a gota la solución del precursor de estaño ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) al soporte (MCM-41) y con mezclado manual hasta que se concluya que los poros del sólido están saturados, es decir, no admite un exceso de solución. Esta condición se determina cuando al agregar una gota de la solución precursora, esta se «desliza» en el sólido, por lo que se considera que está saturado. Por lo anterior, es de interés plantear estrategias que permitan mejorar la reproducibilidad del proceso de impregnación. Atendiendo a los argumentos expuestos anteriormente, se plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Qué efectos tienen distintas fuentes producidas y comercializadas en Colombia en la producción de nopol con el catalizador Sn/MCM-41 y qué estrategia de adición de Sn en el soporte mesoporoso podría emplearse para escalar la impregnación?

## 1.6. HIPÓTESIS

De acuerdo al planteamiento del problema y las necesidades de investigación encontradas en la revisión del estado del arte presentada en este capítulo, se presentan las hipótesis que permiten abordar la investigación:

- Es posible obtener el material mesoporoso MCM-41 empleando silicato de sodio como fuente de silicio que presente propiedades fisicoquímicas similares a las obtenidas empleando una fuente de silicio tradicional como el tetraetil ortosilicato (TEOS).
- Es posible obtener materiales Sn/MCM-41 empleando dos procedimientos de deposición de Sn mediante impregnación: incipiente y húmeda, en los materiales sintetizados con silicato de sodio, con propiedades catalíticas similares o mejores a las obtenidas con el material sintetizado tradicionalmente (con TEOS para el soporte y deposición de Sn mediante impregnación húmeda incipiente).
- El paraformaldehído disponible en el mercado local puede emplearse para la síntesis de nopol mediante la reacción de Prins con diferentes fuentes de  $\beta$ -pineno, lo cual es promisorio para disminuir los costos asociados a la producción de nopol.
- La caracterización del paraformaldehído del mercado local permite concluir que el modelo de descomposición del mismo hacia formaldehído ocurre mediante un modelo de nucleación de Avrami-Erofeyev o un modelo de contracción geométrica.

- A partir de un diseño de experimentos y su respectivo análisis, es posible obtener las condiciones de reacción más adecuadas para la síntesis de nopol empleando los materiales sintetizados con silicato de sodio, el paraformaldehído comercializado localmente y aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno.

## 1.7. OBJETIVOS

Objetivo general:

- Determinar el efecto de las características de las materias primas nacionales en los procesos de producción de nopol.

Objetivos específicos:

- Identificar el efecto de la fuente de silicio en las propiedades fisicoquímicas del soporte MCM-41.
- Evaluar estrategias para asegurar reproducibilidad del proceso de impregnación de cloruro estañoso dihidratado.
- Determinar la obtención de nopol con los materiales sintetizados y aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, paraformaldehído y acetato de etilo, todos comercializados en Colombia.
- Caracterizar los catalizadores sintetizados y relacionarlo con sus propiedades catalíticas.
- Comparar la actividad lograda con los materiales sintetizados y el aceite de trementina respecto a la actividad utilizando  $\beta$ -pineno y el catalizador sintetizado tradicionalmente.

## 1.8. IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

El desarrollo de nuevas tecnologías limpias y procesos catalíticos para reemplazar aquellas metodologías tradicionales, que, aunque pueden ser altamente selectivas al producto de interés pueden causar un impacto negativo al ambiente, se han convertido en uno de los grandes retos de la catálisis. La síntesis de nopol es un proceso muy promisorio por ser una sustancia de la química fina, empleada en una gran variedad de industrias. El desarrollo de este proceso químico se ha estudiado con diversos catalizadores heterogéneos, siendo el catalizador Sn/MCM-41 el de importancia para el presente proyecto, el cual se sintetizará a partir de fuentes nacionales de silicio y no de fuentes importadas, lo cual reduciría significativamente los costos de las materias primas, y además se aprovecharían los recursos naturales del país, como silicatos de sodio. Adicionalmente, las materias primas para la reacción de condensación de Prins son  $\beta$ -pineno y paraformaldehído, para lo cual se utilizará aceite de trementina disponible en el mercado local como fuente de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído comercializado en Colombia; no se encuentran empresas colombianas que produzcan esta sustancia y las que lo producen son para consumo propio.

Al lograr un impacto positivo en el mercado de productos de la química fina, más específicamente en el mercado de monoterpénoides, el mercado colombiano se beneficiaría al promover el desarrollo de procesos químicos en los que se aprovechen materias primas de relativo bajo costo, como el aceite de trementina, para la obtención de productos de alto valor agregado,

como el nopol. Además, el impacto positivo no solo será económico, ambiental e investigativo, sino también social puesto que, al evolucionar en el diseño de procesos limpios en el país, se podría aumentar la tasa de empleo al momento de la construcción de plantas químicas para la obtención de este producto, para lo cual se debe seguir estudiando este tipo de procesos.

## 1.9. ESTRUCTURA DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

La tesis del proyecto de investigación está dividida en cinco capítulos. En el primer capítulo, en el que se encuentra incluida esta sección, se abordan unas generalidades sobre el tema de investigación, el estado del arte relacionado con la síntesis de nopol empleando  $\beta$ -pineno de alta pureza y aceite de trementina, fuentes de silicio nacionales, síntesis de materiales mesoporosos con silicato de sodio y la fuente de formaldehído en el sistema catalítico. Se muestran algunos aspectos generales del marco teórico los cuales se profundizarán en cada uno de los capítulos. Además, se incluye el planteamiento del problema, las hipótesis que se tienen con el desarrollo de la investigación, los objetivos planteados para lograr responder a la pregunta de investigación y finalmente, la importancia de esta investigación.

El segundo capítulo aborda la síntesis de los materiales catalíticos estudiados en la investigación, para lo cual se presentan algunos aspectos teóricos relevantes sobre la síntesis de los materiales mesoporosos. Luego, se presenta la metodología experimental empleada tanto para la síntesis de los soportes mesoporosos con tetraetil ortosilicato (TEOS) y silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), como para la deposición de Sn en dichos soportes. También, se estudia el efecto de la relación molar surfactante/ $\text{SiO}_2$  en la producción de nopol, presentando su viabilidad técnica y una comparación en costos entre ambos sistemas. Se estudia también el escalado de la síntesis del soporte mesoporoso con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

En el tercer capítulo se presenta la caracterización de los materiales catalíticos sintetizados. Inicialmente, se muestran algunos aspectos teóricos sobre las técnicas de caracterización empleadas, lo cual se hace necesario para lograr un adecuado entendimiento de la información que puede extraerse de ellas. Posteriormente, se enuncia la descripción de los equipos y métodos empleados para los análisis. Finalmente, se presentan los resultados de las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales y se discute cada uno de los análisis, estableciendo comparaciones entre los materiales con TEOS y con silicato de sodio.

El cuarto capítulo aborda la caracterización del paraformaldehído comercializado localmente (de la empresa Inproquim S.A.). Esta información es útil para la comparación de este reactivo con la fuente de formaldehído de Sigma-Aldrich. La caracterización es necesaria porque se ha reportado que el rendimiento a nopol depende de las propiedades de la fuente de formaldehído utilizada. Inicialmente, se describen los aspectos teóricos de las técnicas que se emplean para la caracterización. Posteriormente, se presentan los resultados de análisis químico mediante fluorescencia de rayos X, las propiedades cristalinas mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja para determinar grupos funcionales mediante las vibraciones moleculares y análisis térmicos (termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido) mediante los cuales se presenta el estudio cinético de la depolimerización.

El quinto capítulo muestra, inicialmente, algunos aspectos teóricos relacionados con la reacción de Prins, la extracción de aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno y generalidades sobre el uso de un diseño de experimentos. Se presenta la metodología experimental utilizada para las pruebas de actividad, reutilización y lixiviación de los materiales. Posteriormente, se presentan los perfiles de conversión de  $\beta$ -pineno, selectividad y rendimiento a

nopol para los materiales sintetizados con TEOS, silicato de sodio de  $RM = 0,12$  y  $RM = 0,70$ ; adicionalmente, se compara la actividad con dos fuentes de formaldehído: paraformaldehído de Inproquim S.A y de Sigma-Aldrich en polvo. Se discute la estabilidad de los materiales sintetizados de acuerdo a las pruebas de reutilización y lixiviación. Luego, se reporta el estudio de las condiciones de reacción apropiadas empleando aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído comercializado localmente, lo cual sirve como punto de partida para el desarrollo de un diseño de experimentos (Diseño Central Compuesto) con el objetivo de optimizar la producción de nopol.

Al final del documento, se presentan las conclusiones generales, recomendaciones, anexos y referencias bibliográficas.

## 1.10. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

### 1.10.1. *Presentación en eventos*

- **Póster en evento:** Luis Alfonso Gallego, Edwin Alarcón Durango, Aída Luz Villa. «Efecto del silicato de sodio nacional en la eficiencia de la producción de nopol». XI Simposio Colombiano de Catálisis (SiCCat 2019), 25-27 de septiembre de 2019, Universidad del Cauca, Popayán (Colombia). Recibió el premio al mejor trabajo en la categoría Maestría.
- **Presentación oral en evento:** Luis Alfonso Gallego Villada, Edwin Alexis Alarcón Durango, Aída Luz Villa. «Producción catalítica de nopol con el catalizador Sn/MCM-41 empleando silicato de sodio como fuente de silicio alternativa al tetraetil ortosilicato». II - Simposio Internacional en Catálisis Ambiental y Energías Renovables (SICAMER 2019), 30 de octubre-1 de noviembre de 2019, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín (Colombia).
- **Presentación oral en evento:** Luis Alfonso Gallego Villada, Edwin Alexis Alarcón Durango, Aída Luz Villa. «Optimización de la producción catalítica de nopol a partir de aceite de trementina mediante un Diseño Central Compuesto». II Simposio Internacional en Catálisis Ambiental y Energías Renovables (SICAMER 2019), 30 de octubre-1 de noviembre de 2019, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín (Colombia).

### 1.10.2. *Artículos sometidos a evaluación*

- Artículo sometido en la revista *Microporous and Mesoporous Materials*: Gallego-Villada, Luis Alfonso; Alarcón, Edwin A.; Villa, Aída Luz. Evaluation of nopol production with turpentine oil by Central Composite Design over Sn/MCM-41 synthesized by wetness impregnation.

### 1.10.3. *Artículos en preparación*

- **Artículo en preparación:** Gallego-Villada, Luis Alfonso; Alarcón, Edwin A.; Villa, Aída Luz. «Effect of raw materials for Sn-MCM-41 production for synthesis of nopol».

- **Artículo en preparación:** Gallego-Villada, Luis Alfonso; Hasenstab, Christian; Alarcón, Edwin A.; Villa, Aída Luz. «Life Cycle Assessment for nopol production by heterogeneous catalysis».



## CAPÍTULO 2

# SÍNTESIS DE Sn/MCM-41 CON TEOS Y $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

### 2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la síntesis de los materiales catalíticos estudiados en la investigación. Inicialmente, se muestran algunos aspectos teóricos sobre el proceso de síntesis de los materiales mesoporosos mediante el proceso sol-gel usando surfactantes. Posteriormente, se presenta la metodología experimental empleada para la síntesis de los soportes mesoporosos MCM-41 empleando la fuente de silicio tradicional, tetraetil ortosilicato (TEOS) y la fuente de silicio nacional, silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Además, se presentan los dos procedimientos de deposición de Sn en dichos soportes: impregnación húmeda incipiente (procedimiento convencional) e impregnación húmeda con rotoevaporación. Se estudia el efecto de la relación molar (RM) surfactante/ $\text{SiO}_2$  con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en la síntesis catalítica de nopol y su viabilidad técnica; adicionalmente, se presenta un balance de costos para determinar el valor agregado de cada uno de los sistemas catalíticos, el cual sirve para comparar aspectos económicos entre los materiales utilizados tradicionalmente (MCM-41 con TEOS) y los planteados en esta investigación (MCM-41 con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Finalmente, se estudia el efecto del escalado en la síntesis de la MCM-41 empleando  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$  y se incluyen conclusiones parciales del capítulo.

### 2.2. ASPECTOS TEÓRICOS

#### 2.2.1. Generalidades sobre síntesis de materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos están constituidos por una amplia variedad de compuestos incluyendo sílica, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sales metálicas, estructuras de carbono, materiales híbridos, estructuras orgánicas y muchos otros. La clasificación detallada se encuentra en la Figura 1 del estudio reportado por Moritz y colaboradores [89].

Los materiales más representativos a base de sílica es la familia de tamices moleculares mesoporosos ordenados conocidos como M41S, descubiertos por los investigadores de la Mobil Oil Company [89], los cuales comprenden la MCM-41, MCM-48, MCM-50 y SBA-15 [15, 90]. La MCM-41 consiste de poros unidimensionales regulares en un arreglo en forma de panal, mientras que la MCM-48 exhibe simetría cúbica que consiste en dos sistemas de poros tridimensionales entrelazados pero no conectados de poros cilíndricos [15, 95]. La MCM-48 es más difícil de sintetizar y típicamente se pueden obtener materiales de alta calidad en el rango de tamaño de poro entre 2 y 5 nm [15]. La SBA-15 (similar a la MCM-41) consiste en un empaquetamiento hexagonal de canales cilíndricos: sin embargo, dependiendo de los detalles del procedimiento de síntesis, este material puede poseer microporos irregulares dentro de la pared que conectan los canales adyacentes [15, 95]. La MCM-41 está

en una estructura micelar hexagonal en forma de barra empaquetada, la MCM-48 está en forma cúbica y la MCM-50 está en forma laminar, como se observa en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Esquema de los materiales mesoporosos M41S. Tomado de [95].

La síntesis de esta familia de materiales mesoporosos se basa en la combinación de dos áreas que son la ciencia del sol-gel y la ciencia de los surfactantes o agentes estructurantes (plantillas) [95]. El uso de los surfactantes (*templating*, en inglés) ha sido definido como un proceso en el que una especie orgánica funciona como una estructura central sobre la cual los otros materiales se organizan en una red cristalina; en otras palabras, el surfactante es una estructura, generalmente orgánica, alrededor de la cual un material, a menudo inorgánico, se nuclea y crece, de modo que, al eliminar la estructura del surfactante, los materiales inorgánicos replican sus características geométricas y electrónicas [95]. Hay varios métodos para sintetizar materiales mesoporosos, los cuales tienen sus ventajas y desventajas particulares (Tabla 2.1) [96]. Estos métodos pueden clasificarse como enfoques de plantilla suave (*soft-templating*, en inglés), de plantilla rígida (*hard-templating*, en inglés) y libre de plantillas (*template-free*, en inglés), e involucran principalmente la formación de mesoporos dentro del material.

En el enfoque de plantilla suave, las moléculas de surfactante y las especies huéspedes se ensamblan en compuestos mesoestructurados ordenados. Después de retirar el estructurante, se pueden obtener materiales mesoporosos ordenados con poros abiertos. En este enfoque, la interacción entre las especies huéspedes y las moléculas de surfactante es crítica para la formación de mesoestructuras ordenadas [96]. El enfoque de plantilla rígida, también conocida como nanocasting, es otro enfoque simple en el que las mesoestructuras están hechas de plantillas rígidas preformadas, como sílica mesoporosa y carbón, o de agregados de nanopartículas. El uso de una plantilla rígida evita la necesidad de controlar la hidrólisis y la condensación de las especies huéspedes y su ensamblaje con surfactantes, y asegura que los mesocanales estén completamente llenos. Por estas razones, mediante este enfoque pueden prepararse una amplia gama de materiales, en particular, materiales altamente cristalinos o incluso materiales monocristalinos debido a la protección que pueden ofrecer las plantillas rígidas a altas temperaturas. Sin embargo, esta ruta tiene limitaciones, entre las cuales se destaca que hay muchas menos plantillas rígidas que plantillas suaves disponibles para su uso, procedimiento más complejo y alta demanda de tiempo [96].

La combinación de rutas de plantillas suaves y rígidas puede producir materiales porosos jerárquicos que tienen propiedades particularmente útiles en baterías y supercondensadores. Hasta ahora, una gran cantidad de plantillas macroscópicas, incluidos materiales biológicos, cristales coloidales y espumas, se han utilizado en el diseño y síntesis de estructuras porosas jerárquicas [96]. Las plantillas rígidas no siempre tienen que formarse antes de la síntesis; es

posible que las especies químicas (sales, iones y moléculas) en la solución precursora, o incluso el solvente mismo, puedan transformarse en una plantilla *in situ* por separación de fases. Sin embargo, estos mesoporos están generalmente desordenados y distribuidos al azar. El diseño racional y el control de la plantilla, en términos de cantidad, ubicación y proceso de eliminación, son los factores clave para hacer materiales mesoporosos de alta calidad utilizando la ruta de las plantillas *in situ* [96].

Método	Ejemplos de materiales mesoporosos	Ventajas	Desventajas
Plantilla suave	Sílica, aluminosilicatos, organosilicas, carbón, óxidos metálicos, metales, polímeros, fosfatos	1. Mesoestructuras y tamaños de poro controlables.	1. Usa surfactantes.
		2. Morfologías ajustables y fácilmente procesable.	2. Formación de mesoestructura, es muy sensible a las condiciones de reacción.
		3. Producto de alta calidad.	3. Ordenamiento estructural relativamente bajo.
		4. Producción a gran escala.	
Plantilla rígida	Carbón, óxidos metálicos, metales, sulfuros metálicos, nitruros metálicos, carburos metálicos, zeolitas, cerámicos no óxidos	1. Baja sensibilidad a las condiciones de reacción.	1. Usa plantillas duras preformadas.
		2. Producto de alta calidad.	2. Alto costo.
		3. Producto con cristalinidad alta.	3. Alto consumo de tiempo.
		4. Estructura ordenada de nanoarreglos.	
Combinación plantillas	Sílica, carbón, óxidos metálicos, zeolitas	1. Estructuras porosas jerárquicas	1. Requiere múltiples plantillas. 2. Alto costo. 3. Alto consumo de tiempo.
Plantilla <i>in situ</i>	Sílica, carbón, óxidos metálicos, metales, polímeros	1. Método simple. 2. No se requieren plantillas preformadas ni surfactantes. 3. Bajo costo.	1. Baja calidad. 2. Difícil obtener estructuras ordenadas.
Libre de plantillas	Carbón, óxidos metálicos, sulfuros metálicos.	1. Método simple. 2. Fácilmente procesable. 3. No se requieren plantillas. 4. Producto con alto ordenamiento estructural.	1. Difícil obtener estructuras ordenadas.

Enfoque orientador de química reticular	Estructuras organometálicas (MOFs), estructuras orgánicas covalentes y estructuras imidazolatos zeolíticos	1. Mesoestructuras y tamaños de poro controlables.	1. Baja estabilidad.
		2. No se requieren plantillas.	2. Formación de mesoestructura, es muy sensible a las condiciones de reacción.
		3. Producto con alto ordenamiento estructural.	3. No es procesable fácilmente.

Tabla 2.1. Comparación de los métodos de síntesis para materiales mesoporosos. Elaboración propia con información de [96].

Los métodos libres de plantillas también se usan ampliamente en la síntesis de materiales mesoporosos. En la mayoría de estos métodos, los vacíos de mesoporos provienen de la agregación de bloques de construcción a nanoescala. Estos métodos presentan dificultades para determinar las arquitecturas de poros resultantes con la excepción de las estructuras de empaque cerrado [96]. La química reticular utiliza bloques de construcción moleculares, como moléculas orgánicas, agregados y complejos inorgánicos, para crear extensas estructuras organometálicas (MOFs, en inglés) y estructuras orgánicas covalentes. Se pueden usar para preparar materiales mesoporosos con paredes de poro cristalinas [96].

### 2.2.2. Síntesis de la familia M41S

La síntesis de esta familia de materiales implica un proceso sol-gel bajo condiciones hidrotérmicas. Normalmente, a la hora de lograr una estructura mesoporosa ordenada, se debe partir de una solución homogénea de un surfactante disuelto en el medio (agua, usualmente [97]). Del procedimiento descrito por los investigadores de la Mobil Oil Company, lo más novedoso de su trabajo fue el uso de moléculas de surfactante con cadenas hidrocarbonadas largas como agentes directores (estructurales) en lugar de usar las tradicionales especies catiónicas orgánicas simples, ampliamente usadas como plantillas en la formación de estructuras zeolíticas microporosas [98]. Debido a esto, es muy importante conocer el comportamiento del surfactante en disolución acuosa puesto que a partir de ello se entiende la relación entre el surfactante y la formación de la mesoestructura.

#### 2.2.2.1. Sistema surfactant-agua

Los surfactantes o agentes directores se caracterizan por ser moléculas grandes, orgánicas y de carácter anfílico, formadas por componentes hidrofílicos (cabeza polar) e hidrofóbicos (cadena hidrocarbonada apolar). Para reducir el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas hidrofóbicas del surfactante y el agua, se reúnen en el interior formando micelas, mientras que los grupos polares se disponen en la superficie en contacto con el medio acuoso, alcanzándose de esta forma la configuración energética mínima, en el que las micelas generadas están en equilibrio con las moléculas de surfactante en disolución [98]. La concentración micelar crítica (CMC) se define como la concentración más baja a la cual se observa la formación de micelas esféricas. La segunda concentración micelar crítica es la concentración a la cual las micelas esféricas empiezan a transformarse en micelas cilíndricas; la concentración requerida para la formación de ambas micelas, esféricas y cilíndricas, depende fuertemente de las condiciones de síntesis, tales como el tipo de surfactante y la temperatura [98].

### 2.2.2.2. Proceso sol-gel

El proceso sol-gel bajo el cual se lleva a cabo la síntesis de las mesoestructuras inorgánicas ordenadas, se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de tipo alcóxido metálico,  $M(OR)_n$  (siendo R un grupo alquilo, comúnmente metilo o etilo). Para el caso específico de la MCM-41, los precursores más ampliamente empleados son el  $Si(OCH_3)_4$  (tetrametoxisilano, TMOS) y el  $Si(OCH_2CH_3)_4$  (tetraetoxisilano, TEOS) [98, 99]. Debido a su inmiscibilidad en agua, es frecuente la adición de un co-disolvente (alcohol) como agente homogeneizador; sin embargo, en la reacción de hidrólisis de los alcóxidos silanos, se genera el propio alcohol como un subproducto, por lo que es suficiente homogeneizar el sistema inicial, evitando así la adición del alcohol. Cuando se requiere que el proceso de hidrólisis ocurra de forma rápida y completa, se emplea un ácido o una base que actúan como catalizadores del proceso [98, 99]. En ambos casos, la reacción ocurre mediante un ataque nucleofílico del átomo de oxígeno del agua al átomo de silicio [98] (Figuras 2.3 y 2.2).

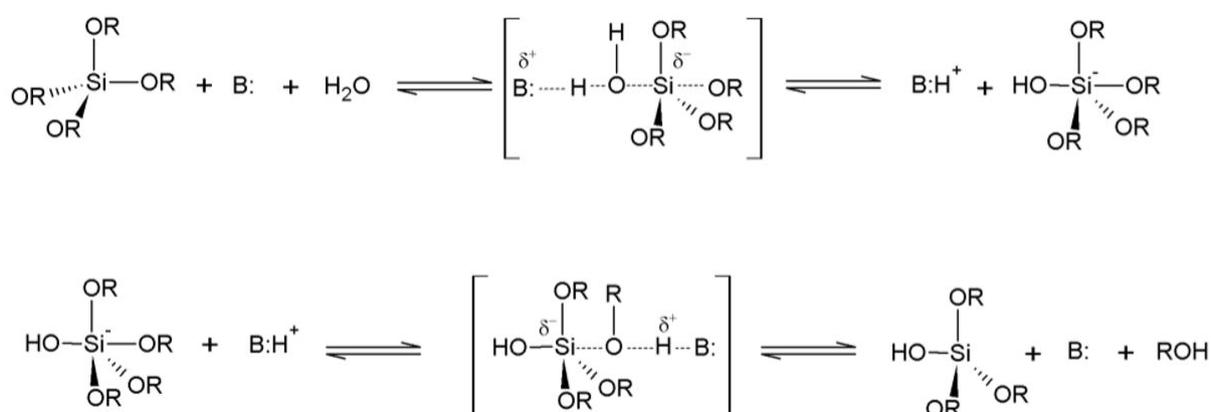


Figura 2.2. Hidrólisis de alcóxidos silanos catalizada por bases. Tomado de [98].

La hidrólisis de alcóxidos silanos catalizada por bases (Figura 2.2) es un proceso de dos etapas en la que se forma un intermedio pentacoordinado. De acuerdo a un mecanismo tipo  $S_N2$ , un grupo alcoxí es reemplazado por un grupo hidroxilo con inversión del tetraedro de silicio [98]. Se ha sugerido también que la hidrólisis catalizada por ácidos ocurre mediante el mismo mecanismo, donde el grupo alcoxí saliente es previamente protonado de manera que se retira densidad electrónica del átomo de silicio, haciéndolo más electrofílico y, por lo tanto, más susceptible al ataque nucleofílico por el agua [98].

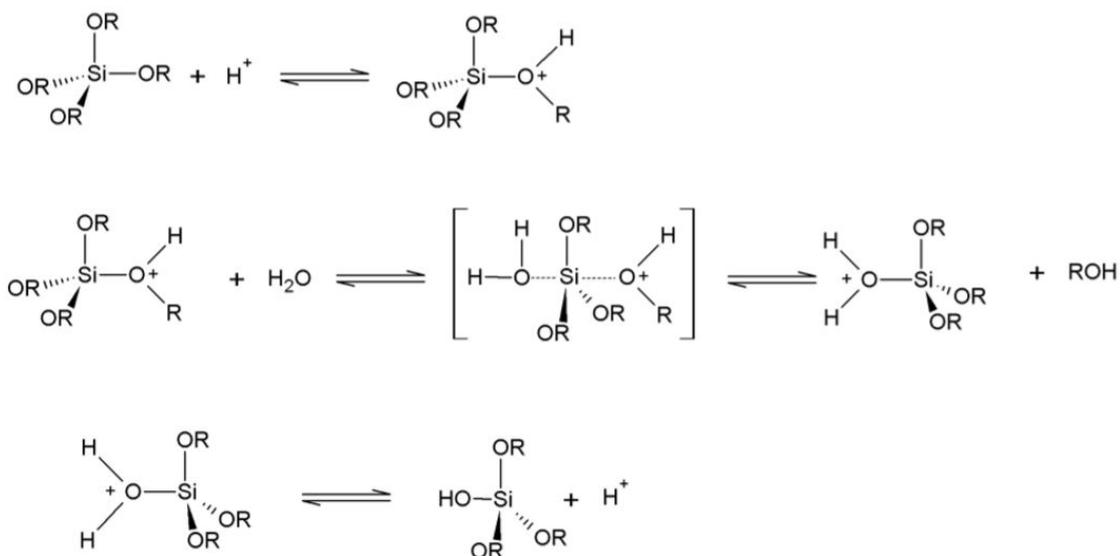


Figura 2.3. Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por ácidos. Tomado de [98].

Posteriormente, las moléculas de silano hidrolizadas condensan y forman enlaces siloxano (Figura 2.4). Esta condensación tiene lugar por medio de una reacción entre una molécula de alcoxisilano y un grupo silanol [98].

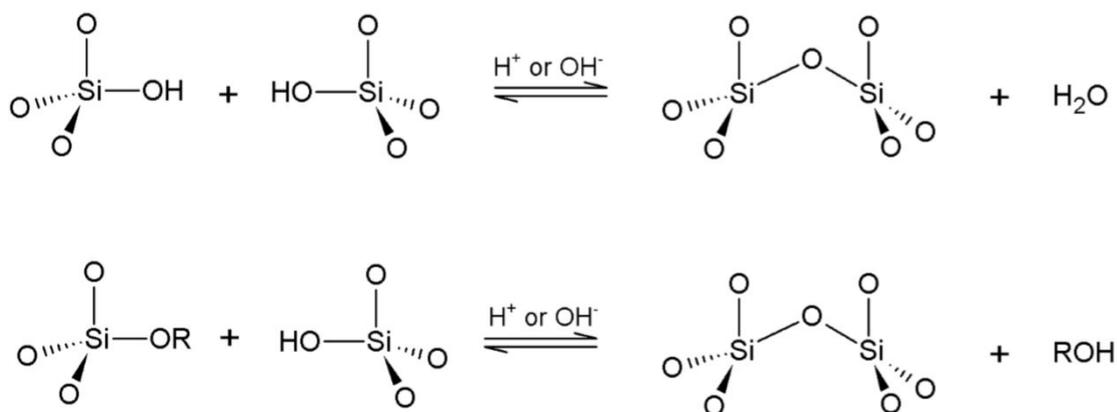


Figura 2.4. Condensación de moléculas silano para la formación de enlaces siloxano. Tomado de [98].

Estas dos reacciones se producen simultáneamente en varios lugares de la mezcla de reactivos. Cuando en una región se forman suficientes enlaces Si-O-Si, responden cooperativamente como partículas coloidales nanométricas dando lugar a un sol. El tamaño de las partículas del sol y el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en su interior dependen del pH y de la relación  $R = \text{mol H}_2\text{O}/\text{mol Si}(\text{OR})_4$  [99].

La síntesis sol-gel a partir de alcóxidos se puede llevar a cabo en dos etapas modificando el pH. En una primera etapa a pH ácido se produce la hidrólisis del alcóxido precursor. Esta etapa se caracteriza por una velocidad de hidrólisis muy rápida y una velocidad de condensación lenta, puesto que el número de enlaces siloxanos alrededor de un átomo central de silicio aumenta.

La segunda etapa se inicia con la adición de base de manera que la velocidad de condensación aumenta, lo que en la práctica conduce a un aumento en la viscosidad del sol y finalmente a la gelificación [98, 99].

### 2.2.3. Procedimientos de síntesis para la MCM-41

Existen dos aproximaciones sintéticas para la obtención de materiales mesoporosos ordenados de base silícea. Por un lado, la ruta de precipitación, empleada en la primera síntesis de materiales mesoestructurados. Por otro lado, el denominado autoensamblaje inducido por evaporación [99]. Los estudios se han centrado en la primera ruta puesto que es una manera sencilla, directa y eficaz de sintetizar este tipo de materiales [99].

En cuanto al mecanismo de síntesis de materiales mesoporosos, se postulan dos procesos. El primero denominado mecanismo de modelo de cristal líquido (Liquid Crystal Templating Mechanism, LCT, en inglés) en el que la estructura viene definida por la organización de las moléculas de surfactante en fases de tipo cristal líquido mesoestructuradas sobre las que se deposita la fase inorgánica y que implica concentraciones de surfactantes superiores a la concentración micelar crítica (CMC). El segundo denominado autoensamblaje cooperativo (*Cooperative Liquid Crystal Templating, silicate-initiated*, CLCT, en inglés), cuya interacción entre las moléculas del surfactante y los precursores inorgánicos presentes en el medio, induce el ensamblaje de la mesofase. Este segundo es el mecanismo más aceptado actualmente [98, 99].

En función de las interacciones entre las moléculas de surfactante, la especie inorgánica y los iones presentes en el medio, se pueden distinguir diferentes mecanismos de formación de estructuras mesoporosas [98-100]. Si la reacción tiene lugar en condiciones básicas (punto isoeléctrico  $> 2$ ), las especies de sílice estarán presentes como aniones:

- Si se usan surfactantes catiónicos, como por ejemplo sales de amonio cuaternario, el mecanismo se denomina  $S^+I^-$  (S: surfactante, I: especie inorgánica). Este es el caso del procedimiento reportado por la Mobil Oil Company [19, 50].
- Si el surfactante es aniónico, como por ejemplo fosfatos de cadena larga, se necesita un ion mediador  $M^+$  para asegurar la interacción entre ambas especies cargadas negativamente. El mecanismo es  $S^-M^+I^-$ .

Ahora bien, si la reacción tiene lugar bajo condiciones ácidas (punto isoeléctrico  $< 2$ ), las especies de sílice estarán positivamente cargadas:

- Con surfactantes catiónicos, es necesario añadir un ion mediador  $X^-$  (habitualmente un haluro). El mecanismo es  $S^+X^-I^+$ .
- Con surfactantes aniónicos, no es necesario mediador. El mecanismo es  $S^-I^+$ .

Cabe resaltar que la anterior clasificación se realiza respecto a 2 puesto que este es el punto isoeléctrico de la sílice, es decir, el pH en el que su carga es cero [98].

La síntesis de la MCM-41 (Mobil Composition of Matter) de acuerdo a la Mobil Oil Company, descrita por Kresge y colaboradores [19], y Beck y laboradores [50], implica el uso de geles de aluminosilicatos en presencia del surfactante cloruro de hexadeciltrimetilamonio. El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas fue mediante el modelo de cristal líquido. En este método, el ion de amonio cuaternario, el cual actúa como agente director de la estructura, forma micelas que se agregan en un cristal líqui-

do. El «template» consiste en una formación hexagonal de micelas cilíndricas en las cuales las cadenas hidrocarbonadas hidrófóbicas se reúnen en el centro formando el corazón de la micela, mientras que los grupos polares se orientan hacia la superficie, en contacto con el medio acuoso. Luego de la adición del precursor inorgánico, éste interacciona con la micela, creando paredes inorgánicas entre el ordenamiento hexagonal de las micelas cilíndricamente agregadas. Tras la calcinación, el surfactante se elimina fuera de los poros, dejando un material mesoporoso formado por cilindros huecos en un ordenamiento hexagonal. Este tratamiento influye en la estabilidad de las paredes inorgánicas debido a la condensación de la matriz, pudiendo originar distorsiones y grietas por contracción de la estructura [99]. La caracterización de dichos materiales ha mostrado que sus paredes silíceas no presentan ningún ordenamiento, pareciéndose a las de las sílices y aluminosilicatos amorfos, y se encuentran con muchos defectos estructurales como resultado de la condensación incompleta de los átomos de silicio tras la hidrólisis, lo que origina la presencia de átomos de silicio unidos a grupos OH, es decir, grupos silanol (Si-OH) en las paredes [98, 99].

## 2.3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 2.3.1. Síntesis de MCM-41 con $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ y TEOS

#### 2.3.1.1. Síntesis de MCM-41 utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio

La MCM-41 se sintetizó siguiendo el reporte de Grün et al. [20]. El surfactante, bromuro de miristil trimetilamonio, se disolvió en agua destilada por medio de agitación magnética, para obtener una solución 0,055 M. Posteriormente, se agregó hidróxido de amonio para ajustar el pH y luego el tetraetil ortosilicato (TEOS) gota a gota, mediante una bomba peristáltica Masterflex modelo 77200-60 ( $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ ). La relación molar de la mezcla fue 1 TEOS: 0,138 surfactante: 1,63  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 14,64  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El precipitado resultante se filtró y se secó toda la noche a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, el sólido se calcinó a  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura por 5 h. Las condiciones típicas de síntesis para obtener aproximadamente 20 g de MCM-41 calcinada fueron: 22,43 g de bromuro de miristil trimetilamonio (99% p/p, Sigma-Aldrich), 101,67 g de TEOS (98% p/p, Sigma-Aldrich), 104,69 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (29% p/p, Merck) y 1,2 L de agua destilada. El material se denominó M41-TC o M41-TN para el material calcinado y sin calcinar, respectivamente.

#### 2.3.1.2. Síntesis de MCM-41 utilizando silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) como fuente de silicio

La MCM-41 sintetizada con silicato de sodio como fuente de silicio, se preparó siguiendo el reporte [52], con algunas modificaciones. El surfactante, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr), se disolvió en agua destilada por medio de agitación magnética (750 rpm) por 15 min. Posteriormente, se agregó el silicato de sodio a la mezcla y se homogeneizó mediante agitación a 1000 rpm por 30 min. Luego, se agregó una solución de ácido sulfúrico 2 M para llevar a pH hasta un valor alrededor de 9,0, con el fin de catalizar la condensación. La relación molar de la mezcla obtenida fue 1  $\text{SiO}_2$ :  $X_1$  CTMABr:  $X_2$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $X_3$   $\text{H}_2\text{O}$ . El precipitado resultante se filtró y se secó a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Finalmente, el sólido se calcinó desde temperatura ambiente hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  y se mantuvo a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h. Los

materiales se denominaron M41-SC-X1 y M41-SN-X1 para materiales calcinados y sin calcinar, respectivamente.

Las condiciones típicas de síntesis para obtener aproximadamente  $X_4$  g de MCM-41 calcinada fueron:  $X_5$  g de CTMABr (98% p/p, Merck),  $X_6$  g de  $H_2O$  destilada,  $X_7$  g de  $Na_2SiO_3$  (28.67%  $SiO_2$ , 9.1%  $Na_2O$ , 62.23%  $H_2O$ , *Manufacturas Silíceas S.A.S.* y  $X_8$  mL de  $H_2SO_4$  2 M (95% p/p, Merck). En la Tabla 2.2, se muestran los valores para todas las  $X_i$  dependiendo de cada una de las síntesis realizadas.

Valor de $X_i$	M41-SC-0.12	M41-SC-0.30	M41-SC-0.50	M41-SC-0,70
$X_1$ (mol/mol)	0,12	0,3	0,5	0,7
$X_2$ (mol/mol)	0,2371	0,2395	0,2184	0,232
$X_3$ (mol/mol)	106,3004	106,3597	105,8325	106,1737
$X_4$ (g)	0,7852	0,7681	0,7685	0,8695
$X_5$ (g)	0,639	1,597	2,662	3,727
$X_6$ (g)	24	24	24	24
$X_7$ (g)	3	3	3	3
$X_8$ (mL)	1,6972	1,7142	1,563	1,6608

Tabla 2.2. Información de cada una de las síntesis de MCM-41 utilizando  $Na_2SiO_3$  como fuente de silicio.

### 2.3.1.3. Estudio de lavado exhaustivo en la síntesis del material M41-SC-0,70

Experimentalmente, se determinó que en la síntesis de la MCM-41 con silicato de sodio  $RM = 0.7$ , el lavado exhaustivo del sólido después de filtrarse y antes de secarse, afecta significativamente de manera negativa, la actividad catalítica del material en la síntesis de nopol. Por tanto, se evaluaron los perfiles para la conversión del  $\beta$ -pineno, la selectividad a nopol y el rendimiento a nopol en un intervalo de tiempo de 0.5 h a 24 h, empleando los dos catalizadores correspondientes los cuales se denominaron: Sn/M41-SC-L-0,70-R y Sn/M41-SC-L-0,70-I. Estos perfiles se mostrarán en la Sección 5.4.1.1.3.

### 2.3.2. Síntesis de Sn/MCM-41 mediante impregnación incipiente e impregnación húmeda

#### 2.3.2.1. Deposición de Sn en MCM-41 mediante impregnación húmeda incipiente

La impregnación incipiente se llevó a cabo mediante el procedimiento reportado anteriormente en el Grupo Catálisis Ambiental [35]. La carga de estaño óptima corresponde a  $43 \mu\text{mol g}^{-1}$  y el punto de mojado (cantidad de solvente necesario para saturar el soporte) es de 1,5 mL acetato de etilo por gramo de MCM-41 [35]. La solución precursora se agregó gota a gota al soporte previamente secado, en atmósfera de nitrógeno y con homogenización manual. La Figura 2.5 muestra el esquema general del procedimiento de impregnación.

#### 2.3.2.2. Deposición de Sn en MCM-41 mediante impregnación húmeda con rotoevaporación

En el desarrollo de la investigación, se estudiaron dos procedimientos de síntesis con el fin de determinar condiciones viables para la deposición de Sn en MCM-41, mediante procedimientos más reproducibles que la impregnación húmeda incipiente. Se concluyó que el tiempo

de secado luego de la rotoevaporación y antes de la activación por calcinación, es un parámetro que afecta significativamente la actividad catalítica de los materiales sintetizados para la síntesis de nopol. Además, se evaluaron dos tratamientos térmicos para la activación de los materiales, concluyéndose que incluir un programa de temperatura intermedio en el programa de calentamiento tradicional, no mejora el desempeño catalítico del material y, por el contrario, se traduciría en mayores costos de operación para el proceso puesto que es mayor la energía que se consume. Así entonces, el procedimiento general (Figura 2.6) incluye las siguientes etapas:

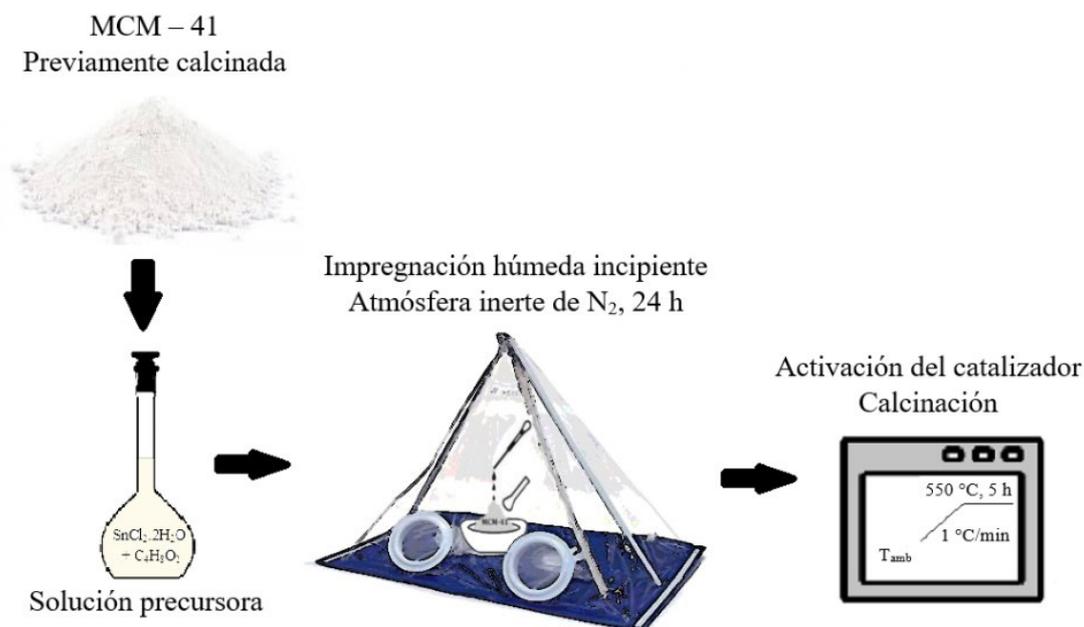


Figura 2.5. Esquema general para la impregnación húmeda incipiente de Sn en MCM-41.

**Pre-tratamiento de la MCM-41 antes de la impregnación:** el material se secó a 100 °C por 5 h para eliminar humedad que adsorbe del ambiente u otras posibles especies presentes en el sólido.

Para la **impregnación húmeda con rotoevaporador**, inicialmente se preparó una solución de la sal precursora ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , AlfaAesar) en acetato de etilo (99,5%, PanReac AppliChem), con una relación de (20/3) veces la cantidad necesaria para la impregnación húmeda incipiente, es decir, 10 mL acetato de etilo por gramo de MCM-41. Esta solución se agregó a la MCM-41 mediante agitación vigorosa (1000 rpm) por 2 h y se dejó envejecer por 12 h, seguido de rotoevaporación a una temperatura entre 35-40 °C, una presión de vacío entre 200 y 250 mbar y una velocidad de 35 rpm, hasta que se observó la evaporación completa del acetato de etilo. Posteriormente, el sólido se secó a temperatura ambiente por 24 h. Finalmente, se activó el catalizador mediante calcinación a una velocidad de calentamiento de 1 °C min<sup>-1</sup> hasta 550 °C, manteniendo esta temperatura por 5 h.

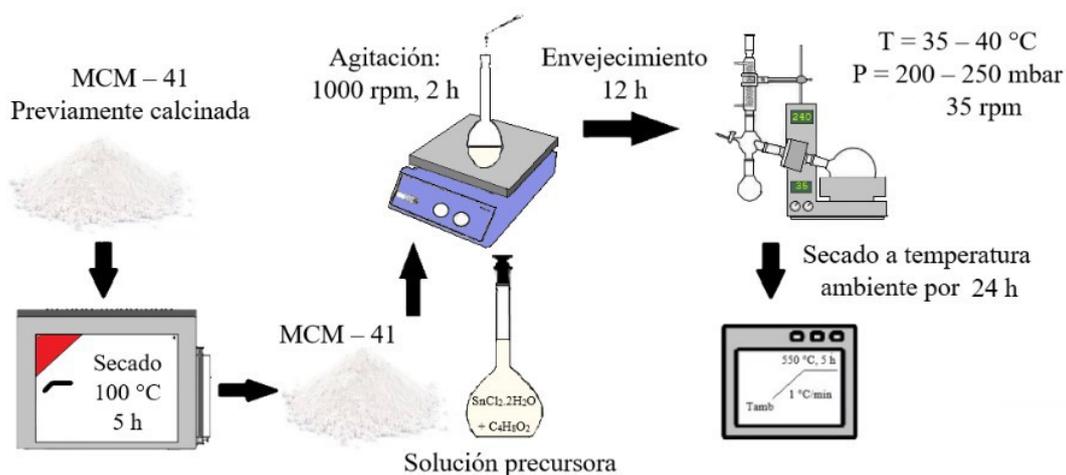


Figura 2.6. Esquema general para la impregnación húmeda con rotoevaporación de Sn en MCM-41.

Los materiales obtenidos en las Secciones 2.3.2.1 y 2.3.2.2 se denominaron como Sn/M41-X-Y, donde X indica el soporte (TC o SC-X1) y Y indica el procedimiento de deposición de Sn (impregnación húmeda incipiente, I e impregnación húmeda con rotoevaporación, R).

### 2.3.3. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en viales de 2 mL, los cuales se introducen en un baño de aceite a una temperatura de 90 °C, mediante agitación magnética a 1000 rpm. Las condiciones de reacción utilizadas fueron: 12 mg de sólido (MCM-41 o S-MCM-41), 0,0292 g de paraformaldehído (Sigma-Aldrich en polvo o Inproquim S.A), 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo y se evaluaron varios tiempos de reacción: 0,5 h, 2 h, 4 h, 8 h, 15 h y 24 h. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo GC-MS Agilent 7890 N con detector FID y se identificaron por espectrometría de masas. El método de análisis incluyó helio como gas de arrastre, a una velocidad de 30,462 cm s<sup>-1</sup>, temperatura del detector de 250 °C, una columna D-1 (30 m, 320  $\mu$ m, 0,25  $\mu$ m), una razón de split de 25:1, y una velocidad de calentamiento del horno que comenzó en 70 °C (1 min), luego se incrementó a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 130 °C (1 min) y finalmente, con la misma velocidad de calentamiento alcanzó 180 °C (1 min). El volumen de inyección fue 1  $\mu$ L en modo split con un flujo de 111,42 mL min<sup>-1</sup>.

De acuerdo a los datos obtenidos con el detector FID, se calcula la conversión del  $\beta$ -pineno, la selectividad y el rendimiento a nopol, empleando el método de normalización de áreas, tal y como se muestra en las Ecuaciones 2.1.-2.3.

$$\text{Conversión } \beta\text{-pineno}(\%) = \frac{\sum \text{Área productos}}{\sum \text{Área reactivos} + \sum \text{Área productos}} * 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Selectividad a nopol}(\%) = \frac{\text{Área nopol}}{\sum \text{Área productos}} * 100 \quad (2.2)$$

$$\text{Rendimiento a nopol}(\%) = \frac{\text{Área nopol}}{\sum \text{Área reactivos} + \sum \text{Área productos}} * 100 \quad (2.3)$$

## 2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

### 2.4.1. Efecto de la relación molar surfactante/SiO<sub>2</sub> en la síntesis catalítica de nopol

#### 2.4.1.1. Viabilidad técnica del uso de silicato de sodio para la síntesis de nopol

Con el fin de evaluar el efecto que tiene la relación molar (RM) surfactante/SiO<sub>2</sub> en la actividad catalítica hacia nopol mediante la reacción de condensación de Prins, se estudiaron cinco materiales catalíticos (uno con TEOS y cuatro con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) obtenidos mediante impregnación húmeda con rotoevaporación. Las pruebas catalíticas (por triplicado) se llevaron a cabo de acuerdo a las condiciones reportadas en la Sección 2.3.3. por 2 h, empleando paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich, 95% pureza. La Tabla 2.3 muestra los resultados de dichas pruebas catalíticas.

De acuerdo a la Tabla 2.3, se puede observar que la selectividad hacia nopol obtenida con el material catalítico sintetizado con fuente de silicio tradicional (Sn/M41-TC-R) y los sintetizados con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con RM = 0,5 y 0,7 (Sn/M41-SC-0,50-R y Sn/M41-SC-0,70-R) es mayor del 97%, lo cual permite concluir sobre la posibilidad de sintetizar materiales catalíticos altamente selectivos hacia el nopol, empleando silicato de sodio. Entre estos tres materiales, el que mayor actividad catalítica presenta es el sintetizado con la relación molar RM = 0,7, puesto que la conversión del β-pineno es de 70,01%, lo cual es significativamente mayor a la conversión del β-pineno (60,01%) con el material tradicional. Además, es posible obtener actividad catalítica hacia el nopol empleando una menor relación molar, RM = 0,5, logrando una conversión del β-pineno de 50,06%.

Catalizador	X <sub>β-pineno</sub> (%)	S <sub>nopol</sub> (%)	Y <sub>nopol</sub> (%)
Sn/M41-TC-R	60,01 ± 2,16	97,32 ± 0,66	58,41 ± 2,36
Sn/M41-SC-0,12-R	80,79 ± 0,04	89,44 ± 0,16	72,26 ± 0,09
Sn/M41-SC-0,30-R	97,36 ± 0,03	83,38 ± 0,13	81,17 ± 0,15
Sn/M41-SC-0,50-R	50,06 ± 3,17	98,97 ± 1,20	49,54 ± 2,55
Sn/M41-SC-0,70-R	70,01 ± 1,66	97,56 ± 0,61	68,30 ± 1,51

**Tabla 2.3.** Resultados catalíticos para estudio de la viabilidad técnica del uso del Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. X: Conversión, S: Selectividad, Y: Rendimiento. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo, 0,0643 g de β-pineno, 1 mL de acetato de etilo, 2 h y 90 °C.

Los materiales sintetizados empleando relaciones molares menores como en el caso de  $RM = 0,12$  y  $RM = 0,30$ , presentan alta actividad catalítica puesto que la conversión del  $\beta$ -pineno es del 80,79% y 97,36%, respectivamente. El incremento en la actividad catalítica se ve reflejado directamente en la disminución de la selectividad hacia el nopol puesto que es del 89,44% y 83,38% para  $RM = 0,12$  y  $RM = 0,30$ , respectivamente, lo que permite concluir que dichos materiales favorecen la formación de subproductos en la reacción, más específicamente la isomerización del  $\beta$ -pineno hacia limoneno, canfeno y  $\alpha$ -pineno, principalmente. En la Figura 2.7 se ilustran los cromatogramas obtenidos para las reacciones llevadas a cabo descritas anteriormente con los cinco materiales catalíticos. El pico en 4,1 min corresponde al  $\beta$ -pineno y el pico en 10,1 min al producto de interés, nopol. Los picos correspondientes a los isómeros del  $\beta$ -pineno obtenidos con los materiales de  $RM = 0,12$  y  $0,30$  se observan en 3,4, 3,8 y 4,5 min que corresponden al  $\alpha$ -pineno, canfeno y limoneno, respectivamente.

De acuerdo a la Figura 2.7, no se observan picos significativos, diferentes al del  $\beta$ -pineno y el nopol, en los materiales Sn/M41-TC, Sn/M41-SC-0,50-R y Sn/M41-SC-0,70-R. Los picos pequeños observados antes del  $\beta$ -pineno, corresponden a las impurezas de dicho reactivo.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, se concluye que la síntesis de materiales catalíticos mesoporosos, tal como el Sn/MCM-41, empleando fuentes nacionales como el silicato de sodio como fuente de silicio, es viable técnicamente para la síntesis de nopol puesto que el material sintetizado con relación molar surfactante/ $SiO_2 = 0,70$  permite obtener valores similares para la selectividad hacia el nopol en comparación al material tradicional (mayores al 97%), y mayor actividad catalítica lo que se refleja en mayor conversión del sustrato,  $\beta$ -pineno en este caso. Aunque los rendimientos del nopol con los materiales sintetizados con relaciones  $RM = 0,12$  y  $0,30$  fueron mayores a los obtenidos con  $RM = 0,70$ , se debe tener en cuenta que el nopol tiene mayor valor comercial entre más puro sea, por lo que, para su comercialización, en caso de utilizar estos materiales catalíticos, se deben agregar etapas de separación y purificación, lo que conlleva a procesos químicos más complejos y más costosos.

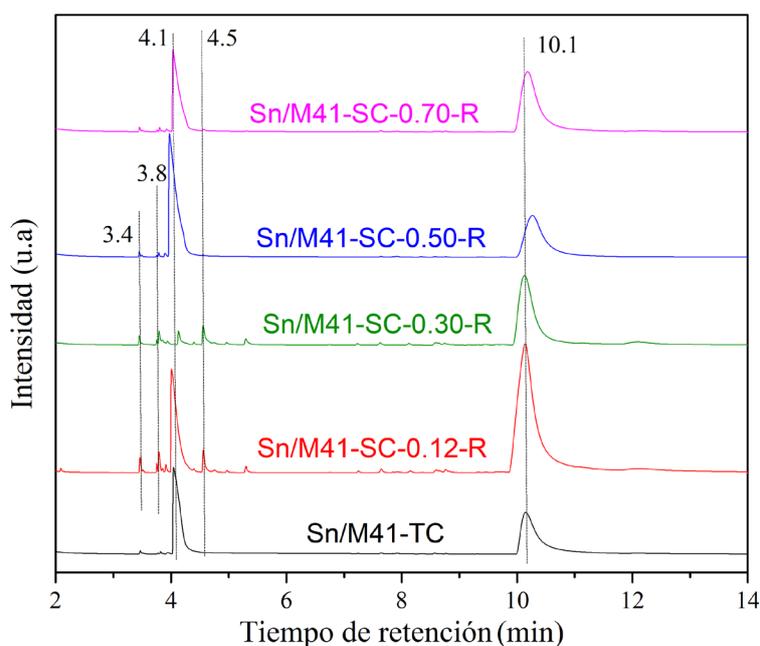


Figura 2.7. Cromatogramas obtenidos en el estudio de viabilidad técnica. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C, 2 h.

### 2.4.1.2. Balance de costos de los materiales catalíticos en la síntesis de nopol

De acuerdo a los resultados de las pruebas catalíticas presentados en la sección anterior, es conveniente realizar un balance de costos para los materiales sintetizados, con el fin de comparar los costos asociados de la síntesis utilizando silicato de sodio y TEOS, como fuentes de silicio. Lo anterior tiene la finalidad de determinar la posibilidad de obtener materiales catalíticos utilizando silicato de sodio como fuente de silicio, que sean comparables económicamente con el material utilizado tradicionalmente.

La Tabla 2.4 muestra los precios en dólares (USD) por kilogramo correspondientes a julio de 2019, para todas las sustancias requeridas en la síntesis de nopol con los cinco materiales sintetizados. Todos los precios se tomaron del mismo proveedor con el fin de no sesgar los resultados tomando precios de diferentes empresas, a excepción del silicato de sodio puesto que esta es la fuente nacional disponible en el país, el cual se comercializa a 1200 \$ COP/kg (0,36 USD/kg). Además, el precio del agua se considera despreciable.

Sustancia	Precios (USD/kg)	Pureza ( % p/p)	Proveedor
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	336,25	≥ 98	Sigma-Aldrich
Bromuro de miristiltrimetilamonio	443,85	≥ 99	Sigma-Aldrich
TEOS	70,76	98	Sigma-Aldrich
NH <sub>4</sub> OH	64,68	28-30 NH <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20,77	98	Sigma-Aldrich
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,36	28,67 SiO <sub>2</sub>	Manufacturas Silíceas
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	383,32	98	Sigma-Aldrich
β-pineno	116,39	99	Sigma-Aldrich
Paraformaldehído	128,68	95	Sigma-Aldrich
Acetato de etilo	93,19	≥ 99,5	Sigma-Aldrich
H <sub>2</sub> O	0,00	100	-
Nopol	523,02	98	Sigma-Aldrich

Tabla 2.4. Costos y proveedores de las sustancias involucradas en la producción de nopol.

De acuerdo a las Secciones 2.3.1. y 2.3.2. donde se ilustraron los procedimientos de síntesis para los materiales mesoporosos y la deposición de Sn en dichos soportes, respectivamente, es posible conocer las cantidades másicas requeridas para la síntesis de 1 g del catalizador correspondiente. Además, de acuerdo a la Sección 2.3.3., se conocen las condiciones de reacción empleadas por lo que se puede calcular las cantidades másicas requeridas de paraformaldehído, β-pineno y acetato de etilo. Ahora, para determinar la cantidad en masa de nopol obtenido con base en 1 g del respectivo catalizador, se emplean los resultados de las pruebas catalíticas reportados en la Tabla 2.3. La cantidad de nopol se determina mediante la Ecuación 2.4, la cual tiene en cuenta que la reacción entre el β-pineno y el paraformaldehído tiene coeficientes estequiométricos 1:1 en β-pineno: nopol y que el β-pineno es el reactivo límite en la reacción.

$$n_{nopol} = n_{\beta\text{-pineno}} Y_{nopol} \quad (2.4)$$

Donde  $n_i$  indica las moles de la sustancia  $i$  y  $Y_i$  el rendimiento fraccional de la sustancia  $i$  (Tabla 2.3). Los resultados para las cantidades másicas correspondientes a 1 g de cada catalizador y el costo asociado a cada sustancia se muestran en las Tablas 2.5-2.9.

Teniendo en cuenta que el producto deseado es solamente el nopol, las demás sustancias presentadas en las tablas son materias primas para obtener dicho producto de interés. Por tanto, es posible calcular el valor agregado asociado a cada uno de los cinco materiales catalíticos.

El valor agregado (VA) está dado por la Ecuación 2.5, en donde  $Mp_i$  representa la masa en g del producto  $i$ ,  $Pp_i$  es el precio del producto  $i$  por g,  $Mr_i$  la masa en g del reactivo  $i$  y  $Pr_i$  es el precio del reactivo  $i$  por g. Si  $VA > 0$ , indica que la ruta química empleada para la síntesis de nopol puede ser viable económicamente para la producción de dicho producto; si  $VA < 0$ , indica que la ruta química es inviable económicamente puesto que los costos de las materias primas son mayores al costo de los productos de interés.

$$VA = \sum_i^n Mp_i Pp_i - \sum_i^n Mr_i Pr_i \quad (2.5)$$

Sin embargo, en este trabajo se utilizó el VA como un indicador para simplemente comparar entre los cinco materiales catalíticos, más específicamente realizar la comparación de los costos asociados a la síntesis de nopol con el material tradicional, Sn/M41-TC y con el material Sn/M41-SC-0,70-R que fue el que mayor viabilidad técnica presentó. El VA no se utilizó para definir si los materiales son económicamente viables o no puesto que no se está teniendo en cuenta, por ejemplo, la reutilización del catalizador, la recirculación de solvente, los gastos energéticos y el hecho que se usan reactivos no comerciales, es decir, que provienen de Sigma-Aldrich. Para definir si estos materiales catalíticos son viables económicamente, debería llevarse a cabo un estudio de factibilidad económica lo cual no está planteado como uno de los objetivos en este trabajo de investigación. El valor agregado por g de catalizador y por g de nopol, asociados a cada material catalítico, se presentan en las Tablas 2.5-2.9.

1 g de Sn/M41-TC-R		
Sustancia	Masa (g)	Costo (USD)
Bromuro de miristiltrimetilamonio	1.1215	0.4978
TEOS	5.0835	0.3597
NH <sub>4</sub> OH	4.7061	0.3044
H <sub>2</sub> O	60.0000	0.0000
Acetato de etilo-Impregnación	10.0000	0.9319
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.0097	0.0037
β-pineno	5.3583	0.6237
Paraformaldehído	2.3620	0.3039
Acetato de etilo-Reacción	75.0000	6.9895
Nopol	3.8196	1.9977
Valor agregado (USD/g catalizador)	-8.0169	-2.0989
Valor agregado (USD/g nopol)		

Tabla 2.5. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con TEOS e impregnación húmeda.

1 g de Sn/M41-SC-0,12-R		
Sustancia	Masa (g)	Costo (USD)
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	0,8136	0,2736
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3,8207	0,0014
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4240	0,0088
H <sub>2</sub> O	4,3199	0,0000
Acetato de etilo-Impregnación	10,0000	0,9319
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0097	0,0037
β-pineno	5,3583	0,6237
Paraformaldehído	2,3620	0,3039
Acetato de etilo-Reacción	75,0000	6,9895
Nopol	4,7258	2,4717
Valor agregado (USD/g catalizador)		-6,6648
Valor agregado (USD/g nopol)		-1,4103

Tabla 2.6. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,12 e impregnación húmeda.

La Tabla 2.5 muestra que el valor agregado con base al nopol, obtenido con el material catalítico tradicional, fue de -2,0989 USD/g nopol mientras que la Tabla 2.9 muestra que el correspondiente al material Sn/M41-SC-0,70-R fue de -1,7837 US-D/g nopol, lo cual es menor. Esto quiere decir que, mediante una aproximación inicial con base en el valor agregado, los costos asociados a la síntesis de nopol mediante el catalizador sintetizado con silicato de sodio son totalmente comparables al catalizador sintetizado tradicionalmente y dichos costos son menores, lo cual es un resultado muy promisorio puesto que es posible realizar la síntesis empleando fuentes disponibles en el país, con costos asociados de materias primas menores a lo requerido tradicionalmente; además, se impulsa la economía nacional y se disminuyen los costos de transporte e importación que son requeridos cuando se utilizan fuentes de silicio importadas, como el TEOS.

Observando los resultados de las Tablas 2.6 y 2.7, los valores agregados son de -1,4103 USD/g nopol y -1,2783 USD/g nopol para las relaciones molares RM = 0,12 y 0,30, respectivamente. Estos valores son menores al obtenido con la relación RM = 0,70, lo cual indica que los costos asociados para la síntesis de nopol empleando dichos materiales son menores. Sin embargo, teniendo en cuenta la discusión llevada a cabo en la Sección 2.4.1.1, estos dos materiales no son tan viables técnicamente como el caso de RM = 0,7 debido a que la selectividad hacia el nopol no es significativamente alta, sino que se favorece la isomerización del β-pineno.

1 g de Sn/M41-SC-0,30-R		
Sustancia	Masa (g)	Costo (USD)
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	2,0794	0,6992
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3,9057	0,0014
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4378	0,0091
H <sub>2</sub> O	4,4359	0,0000
Acetato de etilo-Impregnación	10,0000	0,9319
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0097	0,0037
β-pineno	5,3583	0,6237
Paraformaldehído	2,3620	0,3039
Acetato de etilo-Reacción	75,0000	6,9895
Nopol	5,3085	2,7765
Valor agregado (USD/g catalizador)		-6,7860
Valor agregado (USD/g nopol)		-1,2783

Tabla 2.7. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,30 e impregnación húmeda.

1 g de Sn/M41-SC-0,50-R		
Sustancia	Masa (g)	Costo (USD)
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	3,4638	1,1647
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3,9037	0,0014
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3990	0,0083
H <sub>2</sub> O	4,2569	0,0000
Acetato de etilo-Impregnación	10,0000	0,9319
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0097	0,0037
β-pineno	5,3583	0,6237
Paraformaldehído	2,3620	0,3039
Acetato de etilo-Reacción	75,0000	6,9895
Nopol	3,2395	1,6944
Valor agregado (USD/g catalizador)		-8,3328
Valor agregado (USD/g nopol)		-2,5722

Tabla 2.8. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,50 e impregnación húmeda.

1 g de Sn/M41-SC-0,70-R		
Sustancia	Masa (g)	Costo (USD)
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	4,2861	1,4412
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3,4503	0,0013
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3747	0,0078
H <sub>2</sub> O	3,8635	0,0000
Acetato de etilo-Impregnación	10,0000	0,9319
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0097	0,0037
β-pineno	5,3583	0,6237
Paraformaldehído	2,3620	0,3039
Acetato de etilo-Reacción	75,0000	6,9895
Nopol	4,4664	2,3360
Valor agregado (USD/g catalizador)		-7,9669
Valor agregado (USD/g nopol)		-1,7837

Tabla 2.9. Cantidades en masa y valor agregado para síntesis de nopol con base en 1 g de material sintetizado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, RM = 0,70 e impregnación húmeda.

#### 2.4.2. Efecto del escalado en la síntesis de la MCM-41 empleando Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con relación molar RM = 0,70

En la Sección 2.4.1.1., se concluyó sobre la viabilidad técnica de obtener materiales catalíticos Sn/MCM-41 empleando silicato de sodio con relación molar RM = 0,70, por lo que en esta sección se estudiará dicho procedimiento. Como se mostró anteriormente en la Sección 2.3.1.2., se reportó el procedimiento para obtener aproximadamente 0.8695 g de MCM-41 calcinada (Tabla 2.2), por lo cual se hace interesante estudiar el escalado de dicha síntesis. Para lo anterior, se llevaron a cabo dos síntesis con escalados de 5 (M41-SC-0,70-E5) y 10 (M41-SC-0,70-E10) veces con base en las cantidades reportadas en la Tabla 2.2. La Tabla 2.10 muestra las cantidades utilizadas experimentalmente.

Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> con relación molar RM = 0,70.		
Valor de Xi	M41-SC-0,70-E5	M41-SC-0,70-E10
X <sub>1</sub> (mol/mol)	0,7	0,7
X <sub>2</sub> (mol/mol)	0,2446	0,2488
X <sub>3</sub> (mol/mol)	106,4872	106,5923
X <sub>4</sub> (g)	4,1847	9,207
X <sub>5</sub> (g)	18,6337	37,2674
X <sub>6</sub> (g)	120	240
X <sub>7</sub> (g)	15	30
X <sub>8</sub> (mL)	8,7537	17,8088

Tabla 2.10. Información de los escalados de MCM-41 utilizando

De acuerdo al procedimiento reportado en la Sección 2.3.2.2, se obtienen los dos materiales catalíticos Sn/M41-SC-0,70-E5 y Sn/M41-SC-0,70-E10, los cuales se evaluaron en las pruebas catalíticas utilizando β-pineno de acuerdo a las condiciones reportadas en la Sección 2.3.3 a un tiempo de 2 h y con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich. Los resultados permitieron obtener

una conversión de  $\beta$ -pineno del 13,37% y selectividad hacia nopol mayor al 95% para Sn/M41-SC-0,70-E10 mientras que con el material Sn/M41-SC-0,70-E5 no fue posible observar actividad. Tomando como referencia la actividad presentada por el material Sn/M41-SC-0,70-R a las mismas condiciones de reacción (Tabla 2.3), siendo esta del 70% de conversión de  $\beta$ -pineno, se concluye que el escalado de dicho material no es tan simple, como se ha podido observar en el Grupo Catálisis Ambiental para la síntesis empleando TEOS como fuente de silicio, lo cual constituye una desventaja respecto a la síntesis tradicional. Sin embargo, el alcance del presente trabajo de investigación no contempla en sus objetivos, un estudio a profundidad del escalado de dicho material.

## 2.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Mediante los procedimientos experimentales propuestos en el capítulo, se sintetizó el soporte mesoporoso MCM-41, utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS) y silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) como fuentes de silicio. Con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , se varió la relación molar (RM) surfactante/ $\text{SiO}_2$  y se estudió el efecto en la actividad catalítica a nopol, empleando el material Sn/MCM-41, cuya deposición de la fase activa se realizó mediante impregnación húmeda con rotoevaporación. Se logró concluir que los materiales catalíticos más promisorios con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  son los sintetizados con RM = 0,50 y 0,70 puesto que la selectividad hacia nopol es del 97%, similar a la obtenida con el material tradicional con TEOS e impregnación húmeda incipiente. En cuanto a la actividad catalítica, el material de RM = 0,70 permitió obtener mayor conversión de  $\beta$ -pineno que el material de RM = 0,50 (70% > 50%) en 2 h, con las condiciones de reacción reportadas en la Sección 2.3.3.

Los materiales sintetizados empleando menores relaciones molares como en el caso de RM = 0,12 y RM = 0,30, mostraron alta actividad catalítica puesto que la conversión del  $\beta$ -pineno es del 80,79% y 97,36%, respectivamente. El incremento en la actividad catalítica se ve reflejado directamente en la disminución de la selectividad hacia el nopol puesto que fue del 89,44% y 83,38% para RM = 0,12 y RM = 0,30, respectivamente, lo que permite concluir que dichos materiales favorecen la formación de subproductos en la reacción, más específicamente la isomerización del  $\beta$ -pineno hacia limoneno, canfeno y  $\alpha$ -pineno. De acuerdo a lo descrito anteriormente, se concluye que la síntesis de materiales catalíticos mesoporosos, tal como el Sn/MCM-41, empleando fuentes nacionales de silicio como el silicato de sodio, es viable técnicamente.

Se determinó que el valor agregado (VA) para el material tradicional con TEOS (Sn/M41-TC-R) es de -2,0989 USD/g nopol mientras que para el material sintetizado con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70 (Sn/M41-SC-0,70-R) es de -1,7837 USD/g nopol, por lo que el valor mayor es mejor desde el punto de vista económico, es decir, el material sintetizado con silicato de sodio. Se resalta que dicho valor es solo a modo comparativo entre ambos sistemas catalíticos, puesto que no se considera en su cálculo la reutilización del material, la recirculación de solvente, los gastos energéticos asociados y el hecho que se usan reactivos no comerciales, es decir, que provienen de Sigma-Aldrich.

Los valores agregados para las relaciones molares RM = 0,12 y RM = 0,30 son -1,4103 USD/g nopol y -1,2783 USD/g nopol, respectivamente, los cuales son menores al obtenido con RM = 0,70, indicando que los costos asociados para la síntesis de nopol empleando dichos materiales son menores. Sin embargo, no se obtuvo alta selectividad hacia el nopol lo que no los hace muy viables técnicamente.

El escalado del soporte mesoporoso MCM-41, empleando silicato de sodio con una relación molar  $RM = 0,70$ , afecta notablemente de manera negativa, la actividad catalítica para la producción de nopol, puesto que se obtuvo una conversión de  $\beta$ -pineno de 13,37% y selectividad hacia nopol mayor al 95% con un escalado de diez veces respecto a lo sintetizado a pequeña escala (Sección 2.3.1.2.) mientras que con el escalado de cinco veces no fue posible observar actividad. La actividad presentada por el material (Sn/M41-SC-0,70-R) a pequeña escala a 2 h de reacción es del 70% de conversión de  $\beta$ -pineno. Sin embargo, el escalado de estos materiales no fue uno de los objetivos planteado en esta investigación, por lo que no se profundizó más en su estudio.

## CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Sn/MCM-41

## 3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la caracterización de los materiales reportados en el Capítulo 2. Inicialmente, se muestran algunos aspectos teóricos acerca de la instrumentación, principios físicos, descripción matemática de las técnicas e información relevante sobre la información que puede extraerse de dichos análisis sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Se emplea absorción atómica de Sn y Na para determinar las cargas de dichas especies metálicas presentes en los materiales; Sn es la fase activa depositada en los soportes mesoporosos MCM-41 y el Na proviene de la síntesis con la fuente de silicio nacional empleada ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). La fase cristalina de los materiales se determina mediante difracción de rayos X, indexando los tres picos principales, mediante el cálculo del parámetro de celda unitaria hexagonal ( $a_0$ ). Las propiedades texturales como el área específica BET, el volumen y diámetro de poro, se obtienen a partir de análisis de fisisorción de  $\text{N}_2$ ; además, mediante las isothermas de adsorción, se calcula la distribución de tamaño de poro empleando el método BJH. La morfología de los materiales se estudia mediante imágenes de microscopía electrónica de transmisión, mediante las cuales se observa el ordenamiento hexagonal de los poros y los canales unidimensionales, característicos de dichos materiales; además, se analiza la presencia de Si, O, Na y Sn mediante microanálisis químico por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX). La acidez de los materiales se estudia mediante  $\text{NH}_3$ -TPD para determinar la fuerza de los sitios ácidos (muy débil, débil, media y fuerte) y mediante espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida para determinar el tipo de sitios ácidos (Brönsted y/o Lewis). El estado de coordinación de las especies de Sn en los materiales se estudia mediante espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Se analizaron por todas las técnicas descritas anteriormente, los tres materiales sintetizados con TEOS (M41-TC, Sn/M41-TC-R, Sn/M41-TC-I) y los tres materiales sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de relación molar (RM) surfactante/ $\text{SiO}_2 = 0,70$  (M41-SC-0,70, Sn/M41-SC-0,70-R y Sn/M41-SC-0,70-I), los cuales presentaron la mayor viabilidad técnica para la producción catalítica de nopol como se reportó en la Sección 2.4.1.1. Sin embargo, se incluyeron algunos análisis de materiales sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,12$  por absorción atómica de Sn e infrarrojo de piridina. Además, se evalúa mediante difracción de rayos X, el efecto del escalado en la síntesis de MCM-41 con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$  y el lavado exhaustivo en la síntesis de dicho material, como se mencionó en las Secciones 2.4.2. y 2.3.1.3., respectivamente. Finalmente, se presentan las conclusiones parciales del capítulo.

## 3.2. ASPECTOS TEÓRICOS

Los materiales mesoporosos son fácilmente identificables empleando imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM), puesto que es posible observar su estructura y en particular, la forma de los poros y posibles irregularidades; también suelen ser muy útiles los patrones de difracción de rayos X (XRD) a ángulos bajos para la identificación de la cristalinidad, es decir, el ordenamiento estructural [95] y, eventualmente, determinar tamaños promedio del cristalito. Además, el método más común para caracterizar los parámetros estructurales asociados con los poros es mediante isothermas de adsorción-desorción, es decir, el volumen adsorbido de un gas, típicamente nitrógeno, como una función de su presión parcial [19, 89, 101]. En la Sección 1.3. del estado del arte, se observó que se utilizaron técnicas espectroscópicas como infrarrojo (IR) y ultravioleta-visible (UV-Vis), y para determinar la acidez de los catalizadores las técnicas utilizadas son temperatura programada  $\text{NH}_3$

TPD y piridina-FTIR. Además, la absorción atómica se utiliza para determinar la composición elemental y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar la composición superficial y estados de oxidación de un elemento en la superficie de un material.

### 3.2.1. Espectroscopia de absorción atómica

El contenido de estaño o sodio en las muestras se determinó mediante absorción atómica. La espectroscopia de absorción atómica (AAS) es una técnica en la cual los átomos gaseosos libres absorben radiación electromagnética a una longitud de onda específica para producir una señal medible, la cual es proporcional a la concentración de los átomos de absorción libre en el camino óptico [102]. Por lo tanto, para medidas de absorción atómica, el analito debe convertirse inicialmente hacia átomos gaseosos, generalmente mediante la aplicación de calor en una celda llamada atomizador [102]. La medida se basa en la cantidad de energía absorbida por un átomo fundamental hasta un estado excitado, ya que existe una relación entre la absorbancia y la concentración del metal en disolución [103]. La fuente de luz es típicamente una lámpara de cátodo hueco que contiene el elemento a medir. Se necesitan lámparas separadas para cada elemento. El detector suele ser un tubo fotomultiplicador. Se utiliza un monocromador para separar la línea del elemento y la fuente de luz se modula para reducir la cantidad de radiación no deseada que llega al detector [104]. La absorción atómica se usa para la determinación de metales en cantidades en el orden de partes por millón (ppm) y no se emplea para el análisis de elementos ligeros tales como H, C, N, O, P y S, halógenos y gases nobles [104]. La absorción atómica ofrece una excelente sensibilidad para la mayoría de los elementos con interferencias limitadas; las interferencias químicas y de ionización deben corregirse modificando la solución de muestra. Las interferencias químicas surgen de la formación de compuestos térmicamente estables como los óxidos en la llama; el uso de atomización electrotérmica, una llama más caliente de óxido nitroso-acetileno o la adición de un agente de liberación como el lantano pueden ayudar a reducir la interferencia [104]. La atomización de la llama produce iones y átomos; como solo se detectan átomos, es importante que la relación de átomos a iones permanezca constante para el elemento que se analiza. Esta relación se afecta por la presencia de otros elementos en la matriz de la muestra. La adición de grandes cantidades de un elemento fácilmente ionizado, como el potasio, tanto a la muestra como a los estándares, ayuda a enmascarar la interferencia de ionización [104].

### 3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Sin duda alguna, uno de los análisis fundamentales para establecer la identidad de las muestras preparadas es la difracción de rayos X (XRD) [103]. Esta técnica es extremadamente importante en el campo de la caracterización de materiales para obtener información en escala atómica tanto de materiales cristalinos como no cristalinos (amorfos), usándose principalmente para la identificación de las fases del material y obtener información sobre las dimensiones de las celdas unitarias [105-107]. Esta técnica puede usarse para análisis cualitativos y cuantitativos siempre que un material sea suficientemente cristalino para difractar los rayos X (cristalitos mayores de 3-5 nm) y esté presente en una cantidad mayor que 1% [77]. Los métodos de difracción pueden identificar compuestos químicos de su estructura cristalina, no de su composición de elementos químicos; es decir, pueden identificarse los diferentes compuestos o fases que tienen la misma composición [107]. La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigirlos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (Ecuación 3.1). Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento de red en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados se detectan, se procesan y se cuantifican [105].

Al hacer un barrido de la muestra a través de un rango de ángulos  $2\theta$ , todas las direcciones posibles de difracción de la red deben alcanzarse debido a la orientación aleatoria del material en polvo. La conversión de los picos de difracción a espaciamientos interplanares  $d$ , permite la identificación del material debido a que cada uno de ellos tiene un conjunto de espaciamientos  $d$  únicos [105]. Generalmente, la identificación se logra mediante la comparación de espaciamientos  $d$  con patrones de referencia estándar [105].

La MCM-41 consiste en un arreglo hexagonal de mesoporosos con un patrón de XRD que se caracteriza por un pico predominante alrededor de  $2\theta = 2^\circ$ , y otros tres picos con intensidad decreciente a medida que disminuye el espaciamiento interplanar,  $d$  [103]. Los modelos matemáticos que rigen la relación entre estos picos para el espaciamiento interplanar se muestran mediante las Ecuaciones 3.1-3.3 [106, 108, 109]. La Ecuación 3.2 muestra la expresión para el espaciamiento interplanar  $d$  para una estructura hexagonal y la Ecuación 3.3 se obtiene al combinar las Ecuaciones 3.1 y 3.2:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} \quad (3.3)$$

Donde:

$d$ : espaciamiento interplanar para cada plano (hkl), normalmente en Å o nm.  $a$ ,  $c$ : parámetros característicos de celda unitaria hexagonal.

$h$ ,  $k$ ,  $l$ : índices de Miller correspondientes a los planos característicos.

$\lambda$ : longitud de onda del haz de rayos X incidente, 0.154 nm para lámpara de Cu  
 $\theta$ : ángulo de incidencia

Los planos característicos de la estructura de la MCM-41 con alto ordenamiento son  $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{200}$  y  $d_{210}$  [103]. Debido a que para todos los planos,  $l = 0$ , y el parámetro de celda unitaria es constante, la Ecuación 3.3 se simplifica y se encuentra a, lo cual se redefine a  $a_0$ , como se muestra en la Ecuación 3.4:

$$a_0 = \frac{2d}{\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (3.4)$$

De acuerdo a la Ecuación 3.4, deben cumplirse las siguientes relaciones entre los planos característicos:

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{100} = 2d_{110} = \frac{4}{\sqrt{3}}d_{200} = \frac{2\sqrt{7}}{\sqrt{3}}d_{210} \quad (3.5)$$

### 3.2.3. Área superficial específica BET

El área superficial específica es una propiedad fisicoquímica de interés en la caracterización de materiales MCM-41. Generalmente, las áreas para este tipo de materiales se encuentran entre 1000-1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [103]. La determinación del área superficial se basó en la teoría desarrollada por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller, a lo cual denominaron método BET [110]. Esta teoría consistió esencialmente en una extensión multicapa del tratamiento cinético de Langmuir de la adsorción en monocapa en una variedad de sitios idénticos [82, 111]. Una isoterma de adsorción muestra cómo la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante [112], y por tanto, el primer paso en la interpretación de una isoterma de fisiorción es la inspección de su forma [82]. La clasificación de las isotermas de fisiorción fue propuesta por la IUPAC [82] y se muestra en la Figura 3.1.

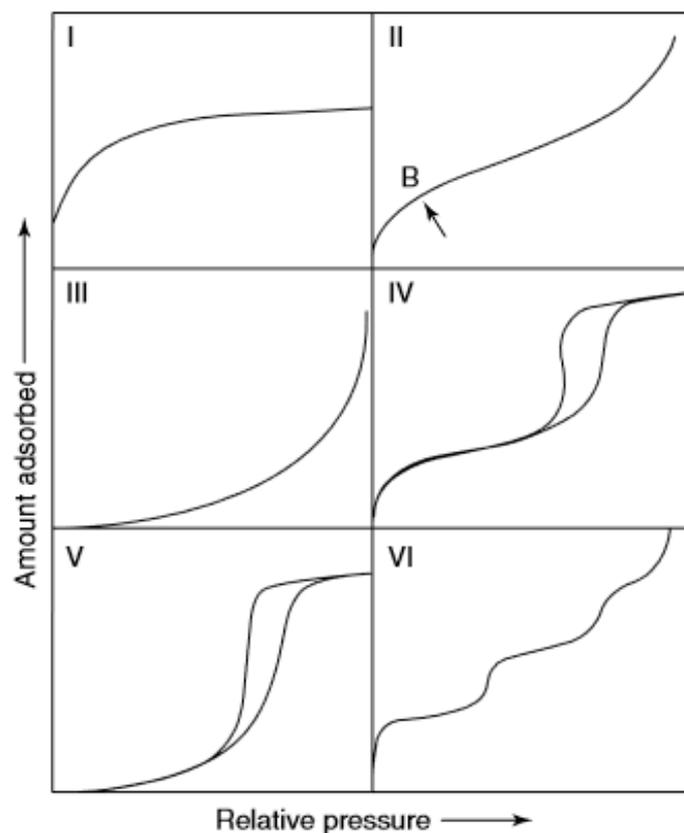


Figura 3.1. Tipos de isothermas de fisisorción. Tomado de [82].

Las isothermas reversibles tipo I se presentan en adsorbentes microporosos como las zeolitas y muchos carbones activados. Las isothermas reversibles tipo II están dadas por la fisisorción de gases en la mayoría de los adsorbentes no porosos o macroporosos. El punto B indica una cantidad significativa de superposición de la cobertura monocapa y el inicio de la adsorción multicapa. En el caso extremo de una isoterma tipo III, no hay un punto B y, por lo tanto, no hay una monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato ahora son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables. Las isothermas tipo IV son presentadas por materiales mesoporosos; en este caso, la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes mesoporosas es seguida por condensación capilar. Un rasgo característico de la mayoría de las isothermas tipo IV es la aparición de histéresis, el cual es un indicativo de un rango estrecho de mesoporos uniformes. Algunas estructuras mesoporosas ordenadas (especialmente MCM-41 con poros alrededor de 4 nm) dan isothermas tipo IV completamente reversibles. En el rango bajo  $P/P_0$ , la forma de la isoterma tipo V es similar a la del tipo III y puede atribuirse a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A mayor  $P/P_0$ , el agrupamiento molecular es seguido por un relleno de nanoporos. La isoterma tipo VI es representativa de la adsorción capa por capa en una superficie altamente uniforme. [82]

Por medio de la adsorción y el fenómeno de condensación capilar de nitrógeno en materiales mesoporosos con isoterma de adsorción tipo IV, se determina la distribución de tamaño de poro; sin embargo, para este último cálculo es necesario tener datos en todo el rango de presiones relativas y determinar las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno [113]. En particular, los análisis de área BET se determinan mediante la adsorción de nitrógeno a cinco o más

puntos de presión relativa, los cuales cumplen la ecuación del método BET (Ecuación 3.6), bajo las siguientes suposiciones [82, 111, 113]: i) las moléculas de gas se adsorben físicamente en la superficie del sólido en multicapas; ii) no hay interacción entre la adsorción de cada capa, y iii) la teoría de Langmuir se puede aplicar a cada capa. Normalmente dicha ecuación es válida en el rango de presiones relativas entre 0.05 y 0.30 [82, 113].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(C - 1) P}{CV_m P_0} + \frac{1}{CV_m} \quad (3.6)$$

Donde P es la presión parcial del nitrógeno,  $P_0$  es la presión de saturación de  $N_2$  a la temperatura de análisis, V ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) es el volumen específico del adsorbato a la presión parcial P,  $V_m$  es el volumen específico de la monocapa, C es la constante BET que se relaciona con la energía de adsorción y licuefacción del adsorbato y  $CV_m$  es la capacidad de adsorción de una monocapa.

De la linealización de la Ecuación 3.6, es posible obtener la ecuación de una línea recta. El volumen específico de la monocapa y la constante BET se obtienen de la pendiente y el intercepto del ajuste lineal. El área superficial específica BET se determina mediante la Ecuación 3.7 [77].

$$A_{BET} \left( \text{m}^2 \text{g}^{-1} \right) = \frac{V_m}{0.0224} N_A \sigma \quad (3.7)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\sigma$  es el área ocupada por una molécula de nitrógeno equivalente a  $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$  y ,0224 es el volumen en  $\text{m}^3$  de una mol de gas a condiciones estándar de presión y temperatura, 1 atm y 273,15 K, respectivamente.

#### 3.2.4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La textura y estructura de las fases presentes en los catalizadores heterogéneos es compleja. La microscopía electrónica es una herramienta poderosa para observar directamente la estructura química, la textura de la superficie, la morfología y el tamaño cristalino de los materiales catalíticos en un amplio rango de resoluciones de tamaño que van desde dimensiones atómicas (0,2-0,3 nm) hasta varios cientos de micras [77]. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) implica el análisis de películas transparentes a una resolución de 0,2-0,3 nm. El TEM requiere el análisis de electrones enfocados y transmitidos a través de una muestra delgada en una rejilla conductora para formar imágenes de alta resolución de la muestra [77]. Los instrumentos TEM más utilizados funcionan en el rango de 100 a 400 kV; cuanto mayor sea la energía, mejor será la resolución a expensas de aumentar el daño del haz de la muestra; el instrumento de 200 kV es el más popular, ya que proporciona la mejor combinación de propiedades con respecto a la resolución (aproximadamente 0.18 nm), el daño del haz y el costo del instrumento [82]. La mayoría de los instrumentos funcionan con un emisor termoiónico como fuente de electrones, pero los instrumentos modernos de 200 y 300 kV ahora están equipados con una pistola de electrones de emisión de campo, que produce un brillo mucho mayor (hasta 1000 veces) y un haz más coherente para mejorar la resolución espacial hasta aproximadamente 0,12 nm [82]. Los instrumentos más especializados operan a voltajes más altos y brindan ventajas distintas,

como por ejemplo el microscopio electrónico de alto voltaje de 1 MeV, donde el mayor poder de penetración de los electrones energéticos hace posible las observaciones *in situ* en las que se monitoriza la muestra mientras está expuesto a una atmósfera de gas [82].

### 3.2.5. Espectroscopia infrarroja y espectroscopia infrarroja de piridina (Py-FTIR)

El espectro infrarrojo resulta de la interacción de la radiación con vibraciones moleculares y, en gases, con rotaciones moleculares [114]. El espectro en sí mismo es una gráfica de transmisión de la muestra de la radiación IR en función de la longitud de onda o unidades relacionadas. La espectroscopia infrarroja es la rama de la física que trata con la teoría y la interpretación de este espectro y es una de las técnicas más populares para identificar moléculas. El espectro IR puede usarse como un tipo de huella dactilar único para cada molécula; además, la presencia o ausencia de muchos grupos funcionales químicos, como fenilos y carbonilos, generalmente se puede establecer a partir del espectro [114]. El rango del infrarrojo se sitúa entre la radiación visible (400-800 nm) y las microondas (aproximadamente  $10^7$  nm). La radiación infrarroja se divide en tres regiones: infrarrojo cercano desde 800 a 3000 nm, infrarrojo medio desde 3000 a 25 000 nm y el infrarrojo lejano desde 25 000 a  $10^7$  nm. Estas subdivisiones son arbitrarias, esencialmente basadas en la disponibilidad de los instrumentos, pero también en el tipo de información que puede obtenerse en cada uno de estos rangos. Es común expresar estas unidades en números de onda ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) mediante la Ecuación 3.8, donde  $\nu$  es la frecuencia en Hz,  $c$  es la velocidad de la luz en  $\text{cm s}^{-1}$  y  $\lambda$  es la longitud de onda en  $\mu\text{m}$  [115]. La radiación infrarroja generalmente en el rango de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , se usa para excitar vibraciones moleculares de cuatro tipos: estiramiento, doblamiento de las moléculas o de los enlaces en su mismo plano o fuera del plano y movimientos de torsión [114].

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{10^4}{\lambda} \quad (3.8)$$

Un entendimiento detallado de las reacciones catalizadas por sólidos ácidos o básicos requiere un conocimiento apropiado de la acidez o basicidad superficial, en términos de la calidad (por ejemplo, protónicos *vs.* no protónicos en el caso de sólidos ácidos), la fuerza de acidez o basicidad y la densidad de sitios [116]. Para la discriminación entre los diversos tipos de centros de superficie y para la caracterización de sus propiedades individuales, debe analizarse a nivel molecular, la interacción entre las moléculas de prueba y las superficies de óxido. La espectroscopia infrarroja tiene un gran potencial para investigaciones de interacciones intermoleculares y se ha probado como uno de los métodos más útiles para las interacciones ácido-base en la superficie de sólidos [116]. La superficie de un catalizador ácido puede estar constituida por sitios protónicos (Brønsted) y apróticos (Lewis), relacionados con grupos hidroxilos (OHs) y cationes superficiales, respectivamente. Una molécula de prueba interacciona con los grupos hidroxilos mediante enlaces de hidrógeno y la transferencia protónica puede ocurrir si la afinidad protónica de la base es suficientemente alta y el grupo hidroxilo es suficientemente ácido; en el caso de los sitios Lewis, la base formará un aducto ácido-base [116].

Los modos de interacción de la piridina como molécula de prueba se muestran en la Figura 3.2 [117]. Las especies de tipo I (PyL) muestra la interacción Lewis típica donde la base se coordina en sitios ácidos Lewis en la superficie del sólido (M); las especies del tipo II (Py) son producto de interacciones ácido-base muy débiles resultando únicamente en un enlace de hi-

drógeno; las especies de tipo IV (PyB o PyH<sup>+</sup>) muestran la verdadera interacción ácido Brønsted-base, con transferencia del protón ácido del grupo OH a la base, resultando en su protonación y formación de su ácido conjugado [117]. El tipo III (PyH) es intermedio entre el II y el IV, como producto de una transferencia parcial del protón, formando un enlace de hidrógeno simétrico. Las especies de tipo V son menos frecuentes en catalizadores sólidos, y se ha propuesto su formación de la interacción de bases con zeolitas protónicas [117].

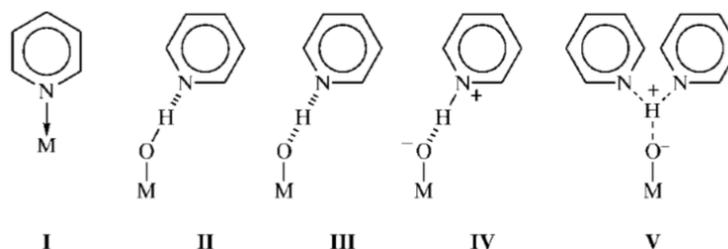


Figura 3.2. Modos de interacción de piridina sobre sitios ácidos Lewis y Brønsted (II-V). Tomado de [117].

La molécula de piridina tiene cuatro modos vibracionales (Tabla 3.1), las cuales corresponden a vibraciones del anillo [115]. La Tabla 3.1 indica las posiciones aproximadas de las diferentes bandas de adsorción de piridina de acuerdo al modo vibracional [103, 115]. En otros estudios, se refieren normalmente a los modos vibracionales v8a y v19a; por ejemplo, para los sitios de acidez Lewis, las bandas corresponden a las posiciones 1632-1580 cm<sup>-1</sup> y 1455-1438 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; para los sitios de acidez Brønsted las bandas corresponden a las posiciones 1640 y 1540 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [103, 117]. La Tabla 3.2 muestra los rangos dependiendo del tipo de interacción de la piridina con los sitios ácidos, reportados en otra fuente bibliográfica [116].

Modo vibracional	Py	PyL	PyH <sup>+</sup>	PyH
v8a	1580	1620	1638	1614
v8b	1572	1577	1620	1593
v19a	1482	1490	1490	1490
v19b	1439	1450	1545	1438

Tabla 3.1. Posición aproximada de las bandas de adsorción de piridina (cm<sup>-1</sup>) según Schildknecht-Zanier (2003). [115]. Realizada con base en [103].

El modo vibracional v8a en los compuestos de coordinación, es decir, Lewis, se desplaza a mayores frecuencias a medida que aumenta la energía de enlace o la fuerza de los sitios ácidos Lewis [115, 116]. Las bandas alrededor de 1545 y 1450 cm<sup>-1</sup> se emplean para determinar semi-cuantitativamente la cantidad de sitios Brønsted y Lewis, respectivamente [115].

PyL	PyH+	PyH
1447-1460	1485-1500	1400-1447
1488-1503	1540	1485-1490
1580	1640	1580-1600
1600-1633		

Tabla 3.2. Bandas de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) de piridina adsorbida en catalizadores sólidos ácidos según Knözinger (2008), [116]. Realizada con base en [103].

### 3.2.6. Desorción a temperatura programada de amoníaco ( $\text{NH}_3$ -TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica que ha sido desarrollada especialmente en el campo de la catálisis, porque esta técnica permite estudiar la interacción de los gases de reacción con las superficies sólidas, por lo que es una herramienta poderosa tanto para la evaluación de los sitios activos en superficies catalizadoras, como la comprensión de los mecanismos de las reacciones catalíticas, incluidas la adsorción, la reacción superficial y la desorción [118]. La utilidad del TPD y sus detalles experimentales han sido bien documentados en el campo de la catálisis [119, 120]. En un programa convencional de TPD en un catalizador heterogéneo, una pequeña cantidad de muestra (10-200 mg) está contenida en un reactor que puede ser calentado por un horno. Un gas inerte, generalmente helio a presión atmosférica, fluye sobre el catalizador. Después del pretratamiento para obtener un catalizador reducido, se adsorbe un gas en la superficie. Luego de retirar el exceso del gas, el catalizador se calienta mediante una velocidad de calentamiento lineal. Una termocupla insertada en la muestra mide la temperatura y un detector mide el cambio en la corriente de gas inerte. El detector ideal es un espectrómetro de masas el cual mide la composición de la corriente de salida como una función de la temperatura del catalizador. Debido a la alta velocidad de flujo de gas portador, la respuesta del detector es proporcional a la velocidad de desorción si la difusión y readorción no son limitantes [120].

A medida que el catalizador se calienta, los gases adsorbidos se desorben y, a veces, se descomponen. Con el aumento de la temperatura, la tasa de adsorción aumenta, eventualmente pasa a un máximo y vuelve a cero a medida que la superficie se agota de adsorbato [120]. Un registro de la concentración del material desorbido como una función del tiempo en el curso del análisis TPD puede denominarse espectro de desorción o algunas veces como cromatograma de desorción. Los espectros generalmente consisten de uno o más picos. Las formas de los picos y las posiciones de los máximos en una escala de temperatura están relacionadas de manera fundamental con el proceso de desorción y, por lo tanto, proporcionan información sobre la forma en que se adsorbe el gas. La extracción de esta información en forma explícita depende de una interpretación válida de los espectros [119].

Es importante resaltar que con esta técnica se puede evaluar la intensidad de la fuerza ácida, pero no el tipo de acidez como Lewis o Brönsted; para determinar el tipo de acidez es conveniente realizar un análisis de FTIR de una molécula de prueba como piridina, adsorbida en la superficie del catalizador, como se mencionó anteriormente. De los análisis de acidez mediante  $\text{NH}_3$ -TPD, se puede obtener la siguiente información [103]:

- La fuerza de los sitios ácidos está directamente relacionada con el calor de desorción del amoníaco o indirectamente con las temperaturas de los máximos de cada una de las se-

ñales entre 180-250, 280-330 y 380-500 °C, para sitios ácidos débiles, medios y fuertes, respectivamente [121].

- Generalmente, es necesario realizar la deconvolución gaussiana (determinando sus parámetros) de las señales del NH<sub>3</sub>-TPD vs. temperatura, para evaluar esta distribución de sitios; adicionalmente, asumiendo una distribución normal y cinética de primer orden en la desorción de amoníaco, es posible encontrar la distribución de las energías de activación basada en algunos modelos [122].
- Es posible determinar la energía de desorción experimentalmente mediante un método relativamente sencillo [123], el cual consiste en ajustar linealmente la Ecuación 3.9 y determinar la pendiente del gráfico  $\ln(\beta/T_p^2)$  vs.  $1/T_p$ .

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_d}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_d A}{RC}\right) \quad (3.9)$$

Donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $E_d$  es el calor de desorción, R es la constante de gas ideal,  $T_p$  es la temperatura en los puntos máximos, A es la cantidad adsorbida en saturación y C es la constante relacionada con la velocidad de desorción.

En el presente trabajo, el interés se centra en evaluar únicamente la fuerza de los sitios ácidos lo cual se realiza mediante la primera opción mencionada anteriormente. Para la cuantificación de la acidez ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ ) en los materiales se emplea la Ecuación 3.10 y/o la Ecuación 3.11 [124].

$$n_{Des} = 10^{-6} \frac{\dot{V}_{He}}{V_m} \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} C_i dT \quad (3.10)$$

$$n_{Des} = 10^{-6} \frac{\dot{V}_{He}}{V_m} \int_0^{t_f} C_i dt \quad (3.11)$$

Donde  $n_{Des}$  son las moles desorbidas de amoníaco,  $\dot{V}_{He}$  es el flujo volumétrico de gas de arrastre en mL min<sup>-1</sup>,  $V_m$  es el volumen molar en mL de 1 mol de gas a condiciones estándar (1 atm y 273.15 K),  $\beta$  es la velocidad de calentamiento en °C min<sup>-1</sup> y  $C_i$  es la concentración en ppm.

### 3.2.7. Espectroscopia de ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) se localiza en el rango de longitud de onda entre 200 y 800 nm. Esta técnica permite estudiar las transiciones electrónicas entre orbitales o bandas en el caso de átomos, iones o moléculas en estado gaseoso, líquido o sólido. Las investigaciones en el campo de la catálisis heterogénea están relacionadas principalmente con la preparación de catalizadores y la adsorción: i) el estudio de soluciones precursoras, ii) su interacción con el soporte, iii) los cambios químicos experimentados por los precursores de la fase activa en los diversos pretratamientos (calcínación, reducción) como por ejemplo óxidos, sulfuros, metales, iv) la modificación de los precursores al entrar en contacto con reactivos, promotores o venenos y v) la naturaleza de las especies adsorbidas (intermediarios, inertes o venenos) [125].

En el campo de la catálisis heterogénea, las mediciones normalmente se realizan por espectroscopia de transmisión (TS) en muestras en forma de soluciones, películas delgadas o cristales; y por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en muestras en forma de polvos, geles o medios con partículas en suspensión [125]. Los estados de transición de los orbitales o niveles son básicamente de dos tipos: localizados en el mismo átomo de metal (M) o en dos átomos adyacentes, las cuales se denominan como transiciones centradas en el metal (MC) y transiciones de transferencia de carga (CT) [125].

Al analizar sólidos se presenta el fenómeno de dispersión múltiple, por lo que se requiere una teoría fenomenológica que separe las constantes de absorbancia y de dispersión [103]. En este caso el modelo más aceptado es el de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), el cual permite obtener el espectro de absorción cuantitativo de una muestra sólida en medidas de reflectancia difusa [103]. La reflectancia de un sólido comprende las reflectancias especular y difusa, cuya distribución angular no depende del ángulo de incidencia, con la reflectancia difusa predominante en sólidos mate. Un espectrómetro de doble haz arroja la absorbancia aparente de acuerdo a la Ecuación 3.12, la cual no se ajusta a la ley de Beer [125].

$$A = \log \left( \frac{R_0}{R} \right) \quad (3.12)$$

Donde  $R_0$  y  $R$  son las reflectancias totales de la referencia y la muestra, respectivamente.

De acuerdo a la aproximación del modelo SKM, la reflectancia difusa de una capa de espesor infinito,  $R_\infty$ , está asociada al coeficiente de absorción,  $K$ , y el coeficiente de difusión,  $S$ , según la Ecuación 3.13 [125].

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K(\lambda)}{S} \quad (3.13)$$

Donde  $F$  es la función de remisión o SKM.

A continuación, se muestran algunas consideraciones que se deben tener en cuenta en las medidas [103, 125]:

- Normalmente los equipos dan la medida de  $R'_\infty = R_{\infty(muestra)} / R_{\infty(ref)}$ ; en vez de  $R_\infty$ , y en muchos de los casos no se cumple que  $R_{\infty(ref)} = 1$  en todo el rango del espectro.
- El espesor infinito generalmente se logra con una profundidad de 1-2 mm; sin embargo, los polvos que tienen gran difusividad (algunas sílicas) pueden requerir hasta 5 mm.
- La función SKM solo es proporcional al coeficiente de absorción si el coeficiente de difusión es independiente de la longitud de onda. Además, es posible la variación de  $S$  con el tamaño de partícula especialmente cuando  $\lambda < 300$  nm, como en algunas sílicas.
- La reflectancia especular sucede especialmente en muestras con valores grandes de coeficiente de absorción y tamaños de partícula mayores. Este fenómeno se puede reducir, por lo tanto, disminuyendo el tamaño de partícula de las muestras o por dilución en un estándar.

### 3.2.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La ventaja de esta técnica para el estudio de catalizadores radica esencialmente en que brinda información en respuesta a dos problemas importantes: i) los niveles de concentración de los diversos componentes del catalizador en las capas superficiales externas (2 a 10 nm) y ii) el grado de oxidación o estado electrónico de los diversos elementos [126, 127].

Además, este método permite detectar todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio. La muestra de estudio es bombardeada por un rayo de fotones de rayos X. Usualmente, se emplean emisiones  $K_{\alpha}$  de Al ( $h\nu = 1486.6$  eV) o Mg ( $h\nu = 1253.6$  eV), que generan que los electrones de niveles de energía atómica de diferentes elementos sean emitidos y analizados por un detector apropiado. La energía cinética ( $E_K$ ) medida y la energía de enlace del electrón ( $E_B$ ) se relacionan mediante la Ecuación 3.14 [127].

$$h\nu = E_K + E_B \quad (3.14)$$

El proceso de relajación puede producir un fotón (fluorescencia de rayos X) o un electrón, que sale del átomo mediante el proceso Auger. El electrón Auger también brinda información sobre los niveles de energía del átomo, pero de una naturaleza más compleja puesto que hay tres niveles atómicos involucrados en el proceso [127]. En general, dos de estos niveles están cerca de cero (son los electrones de la capa externa los que se expulsan), por lo que la energía cinética del electrón Auger, la cual es independiente de la energía fotónica excitante, está cerca de  $E_B$  [127].

En un espectro de XPS, los picos Auger y los fotopicos de los niveles correspondientes se localizan simétricamente en relación a un nivel de energía  $h\nu/2$  [127]. Los fotopicos usualmente se designan refiriéndose al nivel cuántico (1s, 2s,  $2p_{3/2}$ , etc.), mientras que los electrones Auger se designan de acuerdo a la nomenclatura espectroscópica (K, L, M, etc.) identificando los niveles involucrados. A energía de enlace mayores a 1200 eV, se tienen niveles de energía cinética bajos y la línea base es más intensa dificultando el análisis de los fotopicos [103, 127].

El análisis de los picos proporciona información cualitativa sobre la naturaleza química y el estado de los elementos, e información cuantitativa sobre los números relativos de átomos de cada tipo presentes en la superficie [127]. Desde el punto de vista del ambiente químico de un átomo se observa un desplazamiento de la señal de XPS hacia niveles de energía de enlace mayores a medida que aumenta el estado de oxidación. En ciertos casos, el desplazamiento químico resulta tan débil que no puede ser detectado por XPS, por lo que se puede emplear los picos Auger para discriminar entre los diferentes estados químicos. Por otra parte, en muestras no conductoras, la determinación del desplazamiento químico es complicada por la acumulación de energía estática positiva a medida que se pierden electrones, produciendo reducción de la energía cinética de los electrones salientes. El desplazamiento químico puede ser de unos pocos voltios, por lo que usualmente se toma como referencia al carbono presente como contaminante en la superficie de las muestras con la señal C1s a  $284.7 \pm 0.2$  eV como referencia. No obstante, dependiendo de la naturaleza de este carbono, la energía de enlace del C1s puede estar sujeta a incertidumbres; por lo tanto, muchas veces resulta conveniente depositar en la superficie una sustancia estándar como el oro (Au), empleando como referencia la señal  $4f_{7/2}$  a 84.0 eV [103, 126].

La práctica de tomar las energías de enlace de los constituyentes del soporte no es recomendable en el caso que haya interacciones fuertes entre las especies soportadas y el soporte. La

exactitud experimental en la determinación de las posiciones de los picos de los fotoelectrones y electrones Auger se ha mejorado gradualmente hasta el punto que las energías de enlace se pueden extraer de un espectro electrónico con errores en el rango de 0.1 eV [103].

### 3.3. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y MÉTODOS UTILIZADOS EN ESTA INVESTIGACIÓN

Los análisis de absorción química se llevaron a cabo en un espectrómetro de marca Thermo Elemental SOLAAR S4 para la determinación del contenido de estaño metálico y en un espectrómetro de marca Thermo Scientific iCE Series 3000 para la determinación del sodio metálico; la lectura de cada muestra se realizó por triplicado y el ajuste de la curva de sodio fue de 0,9985 (coeficiente de determinación). La cantidad pesada de cada sólido se llevó inicialmente a un volumen de 50 mL, para una posterior dilución en un volumen total de 100 mL. La curva de calibración que se utilizó para el análisis de sodio constó de tres puntos cuyas concentraciones fueron 0,2, 0,5 y 1 ppm.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci en el rango  $2\theta = 0.5^\circ - 10^\circ$  con un paso de 0.6 s y tamaño por paso ( $2\theta$ ) de  $0,02035^\circ$ , bajo las siguientes condiciones: voltaje de 40 kV, corriente de 40 mA, una rendija de divergencia de 0.6 mm, rendijas Soller primarias y secundarias de  $2,5^\circ$ , fuente de radiación de  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel y un detector Lineal LynxEye.

Las propiedades porosas de las muestras se determinaron mediante isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K usando un sortómetro Micromeritics, modelo ASAP 2020 PLUS. Las áreas superficiales se determinaron usando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) y los tamaños de poro se calcularon con el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se recolectaron mediante un microscopio electrónico de transmisión TECNAI F20 Super Twin TMP por FEI, con un voltaje de aceleración de 200 kV. La preparación de las muestras se realizó mediante la dispersión del material en una mezcla de isopropanol usando un baño ultrasónico por 10 min a temperatura ambiente. Este procedimiento se repitió tres veces con 15 min de reposo intermedio. En el último paso, se tomó una alícuota de 20  $\mu\text{L}$  de la solución y se depositó en una rejilla de cobre con membrana de carbono. Posteriormente, se dejó evaporar el solvente en una placa de calentamiento a  $60^\circ\text{C}$ . Una vez se secó la gota, se bajó y se dejó enfriando hasta temperatura ambiente. Luego, se montó en el porta muestras del equipo para su visualización.

Los espectros IR de adsorción de piridina se midieron con un espectrómetro Frontier FT-IR (PerkinElmer, modelo Spectrum 65) equipado con un detector MCT (Mercury Cadmium Telluride) de alta resolución y una celda de reflectancia difusa (DRIFT). Los espectros se tomaron a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , entre  $1750$  y  $1350 \text{ cm}^{-1}$  con un número de 20 barridos. Para el análisis, la muestra fue sometida a un proceso de pretratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta  $550^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  y manteniendo en  $550^\circ\text{C}$  por 5 h. Luego, se depositó una cantidad de muestra sobre el portamuestras de la celda DRIFT y se calentó hasta  $400^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) en flujo de helio, tomando espectros de forma descendente cada  $10^\circ\text{C}$  (blancos). Cuando la muestra se enfrió, se empezó el proceso de adsorción de piridina a  $40^\circ\text{C}$  por 30 min para posteriormente, hacer fluir helio por 30 min más para retirar exceso de piridina en la superficie del sólido. Luego, se inició el proceso de desorción hasta  $400^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) tomando espectros cada  $10^\circ\text{C}$ . Finalmente, se realizó la diferencia entre los espectros con piri-

dina y los blancos, a los cuales se les aplicó transformación de Kubelka-Munk para cuantificar el área de los picos de interés.

Los análisis de desorción de amoníaco a temperatura programada ( $\text{NH}_3$ -TPD) se llevaron a cabo en un instrumento Micromeritics Autochem 2920. Estos análisis se realizaron con muestra entre 50 y 100 mg de sólido, el cual se activó en He ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) durante 30 min. Posteriormente, las muestras se enfriaron por convección a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y se saturaron con amoníaco ( $0,3\% \text{ NH}_3/\text{He}$ ,  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) durante 90 min. El amoníaco adsorbido fluyó con  $50 \text{ mL min}^{-1}$  de He a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. Finalmente, el amoníaco se desorbió y se incrementó la temperatura hasta  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  en flujo de helio. La señal TCD se calibró con mezclas de amoníaco de composición conocida.

Los análisis de espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro UV/VIS, modelo EVOLUTION 600, marca Thermo Scientific, equipado con una esfera integradora (accesorio que permite realizar la reflectancia difusa) y una fuente de luz deuterio/tungsteno. Además, se utilizó Spectralon como referencia.

Los análisis XPS se realizaron en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (NAP-XPS) marca Specs con un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD, utilizando una fuente monocromática de  $\text{Al-K}\alpha$  ( $1486,7 \text{ eV}$ ,  $13 \text{ kV}$ ,  $100 \text{ W}$ ) con energía de paso de  $90 \text{ eV}$  para los espectros generales y de  $20 \text{ eV}$  para los espectros de alta resolución. El paso fue de  $1 \text{ eV}$  para los espectros generales y de  $0,1 \text{ eV}$  para los espectros de alta resolución. Se realizaron 20 ciclos de medición para los espectros de alta resolución y 5 para los espectros generales. Las muestras se midieron utilizando el sistema de compensación de carga (*Flood Gun*) con una energía de  $3 \text{ eV}$  y  $20 \text{ mA}$ . Todos los espectros se calibraron utilizando el pico del carbon adventicio  $1s$  a  $285 \text{ eV}$ . Se sustrajo un fondo tipo Shirley de los espectros. Los datos XPS fueron procesados mediante el software CASAXPS.

### 3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.4.1. Análisis de estaño

La Tabla 3.3 muestra los resultados de absorción atómica de Sn para los catalizadores sintetizados con TEOS y con silicato de sodio de relación molar  $\text{RM} = 0,12$  y  $\text{RM} = 0,70$ . Como se mencionó en la Sección 2.3.2.1., la carga de estaño óptima corresponde a  $43 \text{ } \mu\text{mol Sn g}^{-1}$  MCM-41 o  $0,51\% \text{ p/p}$  [22]. Para verificar que el contenido de Sn en la sal precursora utilizada como fuente de Sn,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , coincide o está cerca del valor teórico ( $52,61\%$ ), se determinó el contenido de Sn mediante absorción atómica, obteniendo un valor de  $51,20\%$ . De acuerdo a esto, se recalculó el valor teórico de la carga de Sn depositada en los materiales catalíticos, la cual se muestra en la Tabla 3.3 ( $0,50\%$ ). Con base en esto, se calculó el% de pérdida de Sn en la síntesis catalítica de los materiales. Se observa que se puede alcanzar hasta un  $50\%$  en pérdidas de la fase activa, sugiriendo que dichas pérdidas pueden estar dándose en el proceso térmico para la activación del catalizador, es decir, en la calcinación.

Material	% Sn teórico	% Sn absorción	% Pérdida
M41-TC	0.00	0.00	0.00
Sn/M41-TC-R	0.50	0.34	31.54
Sn/M41-TC-I	0.50	0.25	49.66
M41-SC-0.12	0.00	0.00	0.00
Sn/M41-SC-0.12-R	0.50	0.34	31.54
Sn/M41-SC-0.12-I	0.50	0.31	37.58
M41-SC-0,70	0.00	0.00	0.00
Sn/M41-SC-0,70-R	0.50	0.33	33.55
Sn/M41-SC-0,70-I	0.50	0.37	25.50

Tabla 3.3. Cargas de Sn en los materiales catalíticos sintetizados mediante absorción atómica.

### 3.4.2. Análisis de sodio

Teniendo en cuenta la cantidad de silicato de sodio (9,10% Na<sub>2</sub>O) utilizado en la síntesis de los materiales (3 g) y la cantidad obtenida de MCM-41 calcinada (aproximadamente 0,8695 g), como se observó en la Tabla 2.2, es posible calcular el% Na teórico en los materiales obteniéndose un valor de 23,29%. La Tabla 3.4 muestra las cantidades empleadas en los análisis químicos, con las tres lecturas tomadas en ppm y su promedio.

Muestra	Cantidad (mg)	Alícuota (mL)	Lecturas sodio (ppm)			Promedio (ppm)
M41-SC-0,70	45,9	15	0,8745	0,8688	0,8749	0,8727 ± 0,0034
Sn/M41-SC-0-70-R	51,4	20	0,5974	0,5935	0,5912	0,5940 ± 0,0031
Sn/M41-SC-0-70-I	55,4	15	0,6435	0,6473	0,6447	0,6452 ± 0,0019

Tabla 3.4. Cantidades empleadas en los análisis químicos y lecturas de sodio en ppm.

El porcentaje de sodio en cada material puede calcularse mediante las Ecuaciones 3.15 y 3.16, siendo  $V_{\text{dilución}} = 100 \text{ mL}$  y  $V_{\text{inicial}} = 50 \text{ mL}$ .

$$\%Na = \frac{\text{ppm Na } V_{\text{dilución}}}{C_{\text{inicial}} V_{\text{alícuota}}} * 100 \quad (3.15)$$

$$C_{\text{inicial}} (\text{ppm}) = \frac{\text{mg muestra}}{V_{\text{inicial}}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad (3.16)$$

La Tabla 3.5 muestra los resultados del porcentaje de sodio (% Na) en los materiales, de acuerdo al modelo de cálculo anterior; además, se muestra el% de pérdida respecto a la cantidad teórica (23.29%).

Muestra	Cinicial (mg/mL)	Cfinal (mg/L = ppm)	% Na	% Pérdida Na
M41-SC-0,70	0,918	137,7	0,63	97,28
Sn/M41-SC-0-70-R	1,028	205,6	0,29	98,76
Sn/M41-SC-0-70-I	1,108	166,2	0,39	98,33

Tabla 3.5. Porcentaje de sodio en los materiales sintetizados.

Se observa que se pierde más del 97% de sodio proveniente de la fuente de silicio, silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), en el procedimiento de síntesis de material, ya sea en las etapas de secado, lavado o calcinación. En el análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, se mostrarán microanálisis químicos por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) donde puede verificarse la presencia de sodio en los materiales.

### 3.4.3. Patrones de difracción de rayos X

#### 3.4.3.1. Efecto de la relación molar surfactante/ $\text{SiO}_2$

La Figura 3.3 muestra que los picos de difracción se desplazan entre los materiales calcinados y los materiales sin calcinar. Además, los difractogramas de los materiales sintetizados con silicato de sodio sin calcinar, muestran otros picos adicionales los cuales pueden atribuirse a impurezas las cuales son eliminadas durante la calcinación del material mesoporoso. Los principales picos de difracción se encuentran en  $2\theta = 2.56^\circ$ ,  $4.40^\circ$  y  $5.08^\circ$ . El pico principal corresponde a  $2.56^\circ$  que representa el plano (100), lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [20]. Los otros dos picos de más baja intensidad corresponden a los planos (110) y (200), los cuales son también típicos de materiales mesoporosos MCM-41 [20, 50].

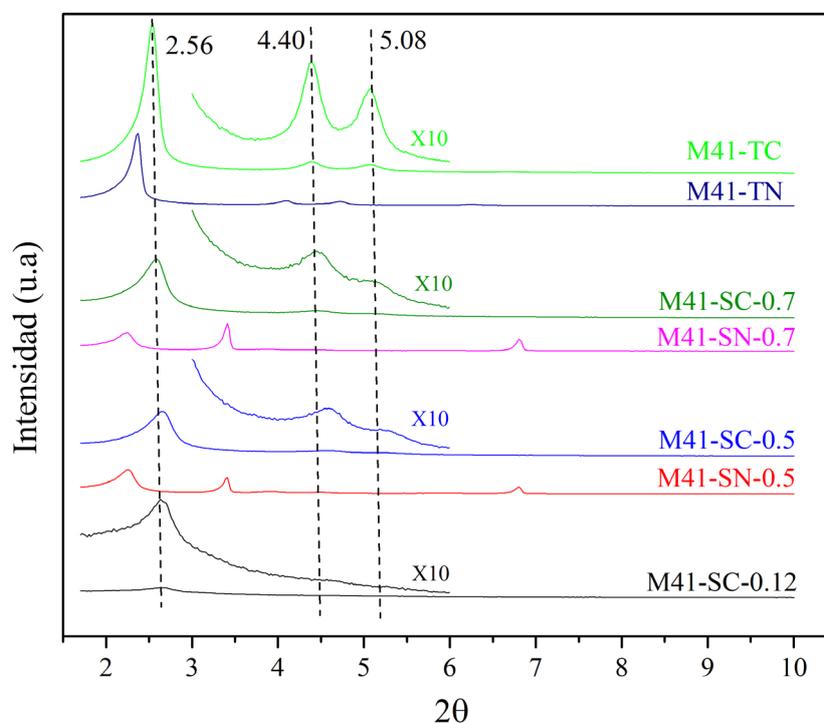


Figura 3.3. Patrones de Difracción de Rayos X de soportes sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Además del pico principal observado en todos los materiales, se presentan los otros dos picos excepto para el material M41-SC-0,12. De igual forma, el pico principal aumenta en su intensidad a medida que se aumenta la relación molar (RM) surfactante/SiO<sub>2</sub> desde 0,12 a 0,70, de tal forma que el material sintetizado con silicato de sodio RM = 0,70, M41-SC-0,70, presenta el ordenamiento mesoporoso más similar al material sintetizado tradicionalmente con TEOS. Esto valida lo concluido anteriormente en la Sección 2.4.1.1., sobre la viabilidad técnica de la síntesis del soporte mesoporoso con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y la deposición de Sn, para la producción de nopol mediante reacción de Prins entre el β-pineno y el paraformaldehído.

En conclusión, la ausencia de los dos picos de más baja intensidad con el material sintetizado con RM = 0.12, está de acuerdo con la literatura sobre síntesis de MCM-41 con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> [56], los cuales son apreciables con relaciones mayores como RM = 0,7. Este comportamiento se debe a que la disminución en la concentración del surfactante impide el crecimiento de la celda unitaria y causa la disminución en la polimerización de la sílice resultando en un bajo ordenamiento hexagonal MCM-41 [56].

#### 3.4.3.2. Comparación de catalizadores sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de relación molar RM = 0,70

La Figura 3.4 muestra que el pico de difracción característico alrededor de  $2\theta = 2,56^\circ$  está muy bien definido para los dos soportes sintetizados, tanto con TEOS como con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, como para los catalizadores sintetizados con el procedimiento de impregnación húmeda con rotoevaporación. Respecto a los catalizadores sintetizados con impregnación húmeda incipiente, se observa que de manera general tanto con TEOS como con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, se observa una menor intensidad del pico principal y en específico, el material con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Sn/M41-SC-0,7-I) presenta el menor ordenamiento estructural, lo cual puede explicar las diferencias en la actividad para la producción de nopol respecto a su análogo obtenido con impregnación húmeda con rotoevaporación (Sn/M41-SC-0,7-R), puesto que presenta conversiones de β-pineno un poco menores, como se observará en la Figura 5.8 del Capítulo 5.

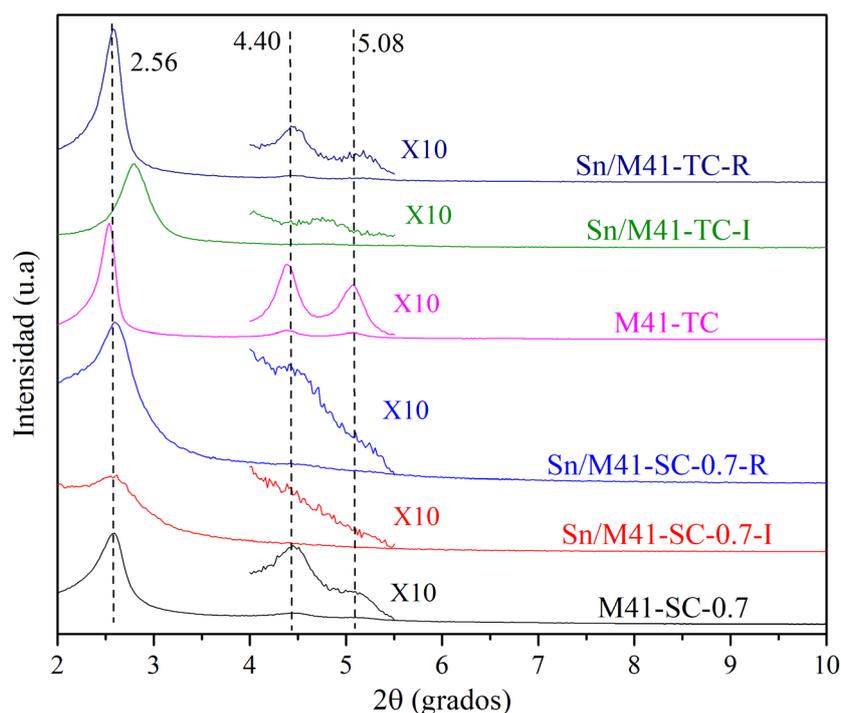


Figura 3.4. Patrones de Difracción de Rayos X de materiales sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con  $\text{RM} = 0,70$ .

La Figura 3.4 muestra un desplazamiento del pico principal de  $2,56^\circ$  a  $2,76^\circ$  en el material obtenido mediante impregnación incipiente de Sn en el soporte sintetizado con TEOS (Sn/M41-TC-I), lo cual no se reflejó negativamente en la actividad catalítica estudiada, que se reportará en la Sección 5.4.1.1. Se observa que, de los cuatro catalizadores sintetizados, solo el Sn/M41-TC-R presenta los dos picos cristalinos en  $2\theta = 4,40^\circ$  y  $5,08^\circ$ , correspondientes a los planos (110) y (200), típicos de materiales mesoporosos MCM-41 [20, 50].

La indexación de los picos para la celda unitaria hexagonal de todos los materiales (excepto el Sn/M41-TC-I para el plano (100)), mediante las Ecuaciones 3.3 y 3.5, se muestra en la Tabla 3.6. Se observa que el parámetro de celda unitaria ( $a_0$ ), calculado mediante los tres picos, arroja valores similares lo cual verifica el buen ordenamiento hexagonal de los materiales; además, estos valores son similares a los reportados en la literatura [35, 128]. Para el material Sn/M41-TC-I,  $\theta_{100} = 1,38^\circ$  por lo que la distancia interplanar es  $d_{100} = 3,20$  nm y  $a_0 = 3,69$  nm.

Plano	$\theta$ ( $^\circ$ )	d (nm)	$a_0$ (nm)
(100)	1,28	3,45	3,98
(110)	2,20	2,01	4,01
(200)	2,54	1,74	4,01

Tabla 3.6. Indexación de los tres picos característicos de los materiales sintetizados.

### 3.4.3.3. Materiales con TEOS y $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ con relación $\text{RM} = 0,70$ con lavado exhaustivo

La Figura 3.5 muestra que el pico de difracción característico alrededor de  $2\theta = 2,56^\circ$  para el material Sn/M41-SC-0,70-R, se desplaza alrededor de  $2\theta = 2,43^\circ$  para el material con impregnación húmeda con lavado exhaustivo (Sn/M41-SC-L-0,70-R). Además, la intensidad del pico principal de difracción es un poco mayor para el material sin el lavado exhaustivo. Ahora, el material obtenido mediante impregnación húmeda incipiente con lavado exhaustivo (Sn/M41-SC-L-0,70-I) no presentó el pico principal de difracción. Estos resultados, junto a la actividad catalítica que se mostrará en la Sección 5.4.1.1.3, muestran el efecto negativo de lavar exhaustivamente los materiales durante la filtración del precipitado, es decir, antes del secado a  $50^\circ\text{C}$ .

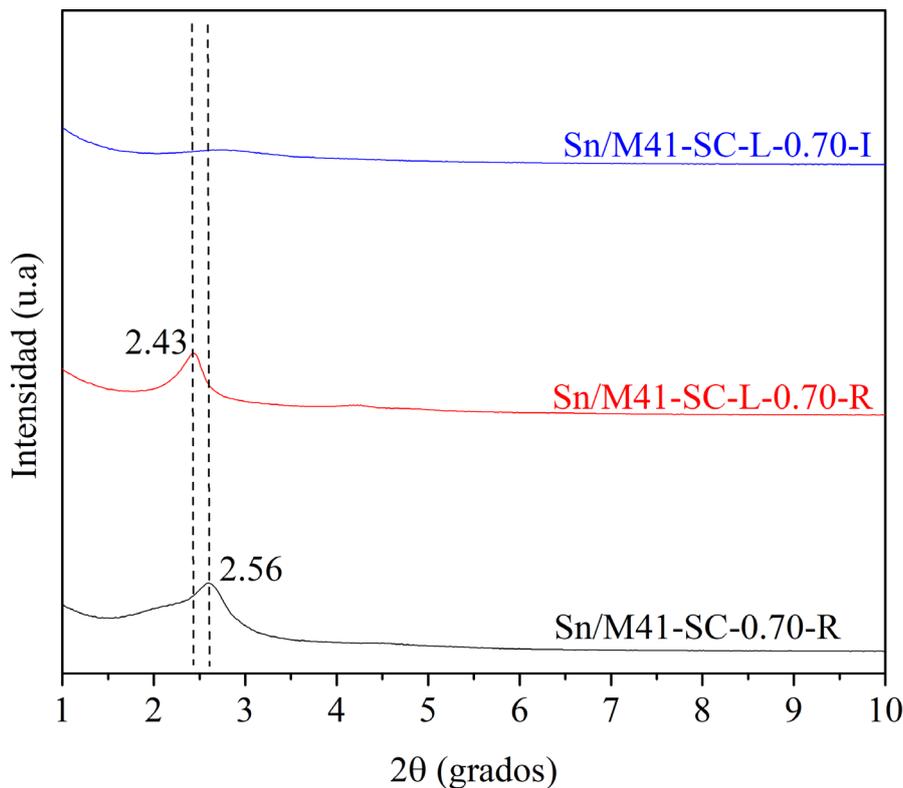


Figura 3.5. Patrones de Difracción de Rayos X de materiales sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con  $\text{RM} = 0,70$ , con lavado exhaustivo.

### 3.4.3.4. Escalado en la síntesis de la MCM-41 con $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ de relación molar $\text{RM} = 0,70$

La Figura 3.6 muestra que el pico principal de difracción alrededor de  $2\theta = 2,56^\circ$ , correspondiente al plano (100), para el material M41-SC-0,7, presenta un comportamiento característico de la MCM-41 puesto que está muy bien definido, mientras que para los materiales escalados 5 y 10 veces, se obtiene una especie de banda y no un pico, lo cual muestra la ausencia de un ordenamiento estructural adecuado y sugiere la presencia de una estructura amorfa obtenida en dichos escalados. Esto explica los resultados de la Sección 2.4.2. para la muy baja actividad catalítica del material Sn/M41-SC-0,70-E10 (13,37% de conversión de  $\beta$ -pineno) y la nula actividad del material Sn/M41-SC-0,70-E5.

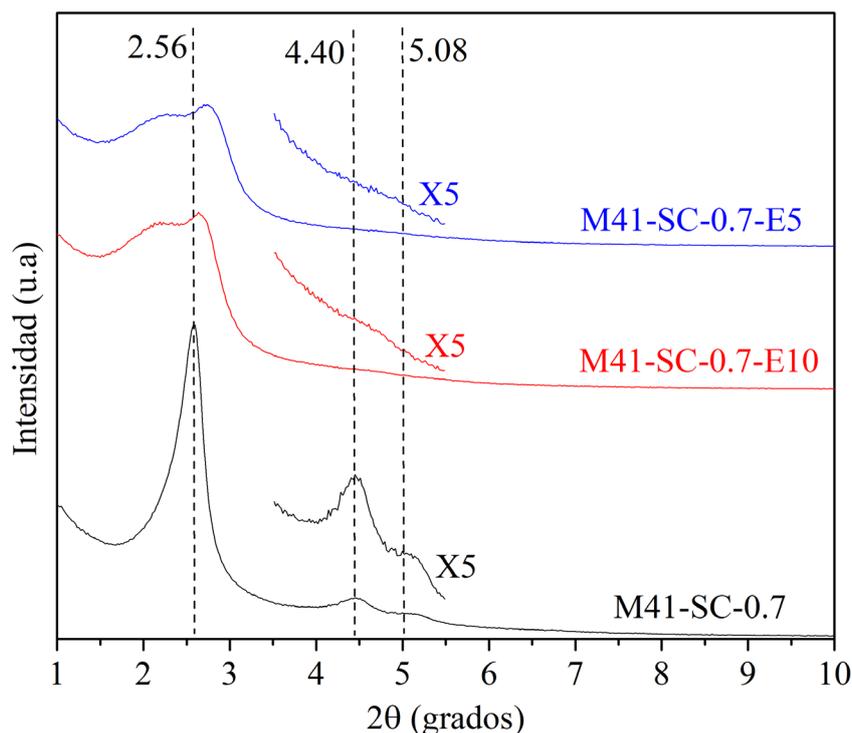


Figura 3.6. Patrones de Difracción de Rayos X de materiales sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  escalados 5 y 10 veces.

#### 3.4.4. Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados con silicato de sodio  $\text{RM} = 0,70$  (Figura 3.7) y sintetizados con TEOS (Figura 3.8), exhiben una forma de isoterma tipo IV según clasificación de la IUPAC [82], especialmente los materiales M41-SC-0,70 y Sn/M41-TC-R, los cuales presentan el típico lazo de histéresis encontrado en materiales MCM-41, y en general, en materiales mesoporosos. Las isothermas de MCM-41 y Sn/MCM-41 también se pueden clasificar como tipo IV, sin lazos de histéresis, con un aumento pronunciado en la cantidad adsorbida a una presión relativa alrededor de 0,2, las cuales son características de materiales porosos cuyo diámetro de poro se encuentra en la frontera de los microporos y los mesoporos [129]. Las áreas superficiales promedios (Tabla 3.7) variaron entre  $967$  y  $1394 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valores que están acorde a los reportados en la literatura para los materiales sintetizados con TEOS,  $845$  a  $1024 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [35]; además, estos materiales pueden alcanzar áreas hasta de  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y volúmenes de poro específicos de  $1.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [20]. En la Tabla 3.7 se reportan los tamaños promedio de poro, calculados mediante los datos obtenidos para el área superficial BET y el volumen de poro total ( $4V/A_{\text{BET}}$ ), y el diámetro de poro mediante la distribución de tamaño de poro (máximo en Figura 3.9). Se observa que estos tamaños de poro aumentan cuando se incorpora el Sn mediante, ya sea, impregnación húmeda con rotoevaporación o impregnación húmeda incipiente, para cada una de las dos fuentes de silicio empleadas (TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Se observan que los valores obtenidos mediante la distribución de tamaño de poro son mayores a los calculados mediante la ecuación  $4V/A_{\text{BET}}$ , lo cual puede justificarse debido a que dicha ecuación asume que los poros son cilíndricos [130], lo cual no aplica para los materiales puesto que presentan un ordenamiento hexagonal de poros. Estos valores están acordes a los valores reportados en la literatura (entre 2 y 10 nm [19]) para materiales MCM-

41 sintetizados tradicionalmente con TEOS, los cuales pueden variar entre 2,88 nm [35] y 3,12 nm [20] cuando se utiliza bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante, el cual se empleó en la síntesis de materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , y valores alrededor de 2,63 nm [20, 35] cuando se utiliza bromuro de miristiltrimetilamonio como surfactante, el cual se empleó en la síntesis de materiales con TEOS. La Figura 3.9 muestra la distribución de tamaño de poro para los seis materiales sintetizados, en la cual se observa la frecuencia de los diferentes tamaños de poro.

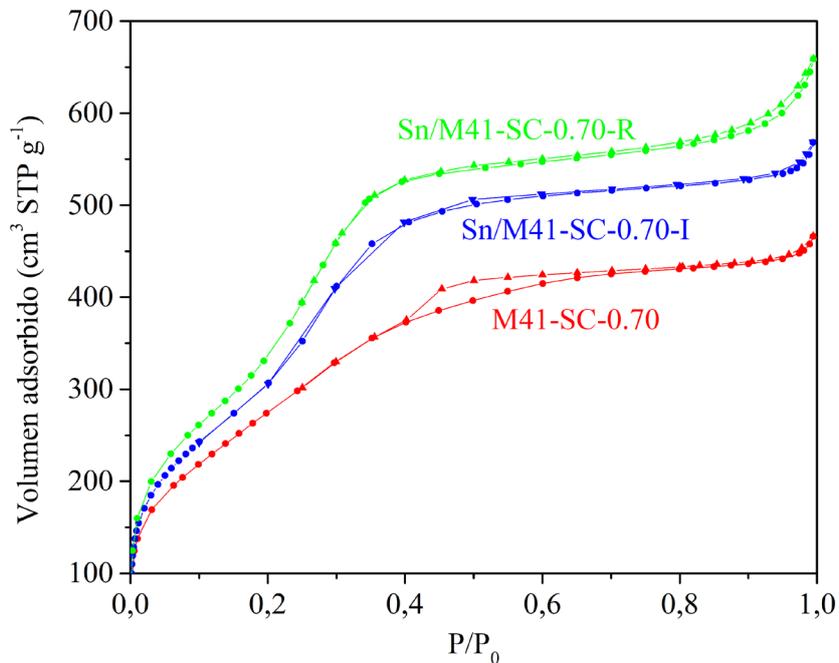


Figura 3.7. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para los tres materiales sintetizados con silicato de sodio  $\text{RM} = 0,70$ .

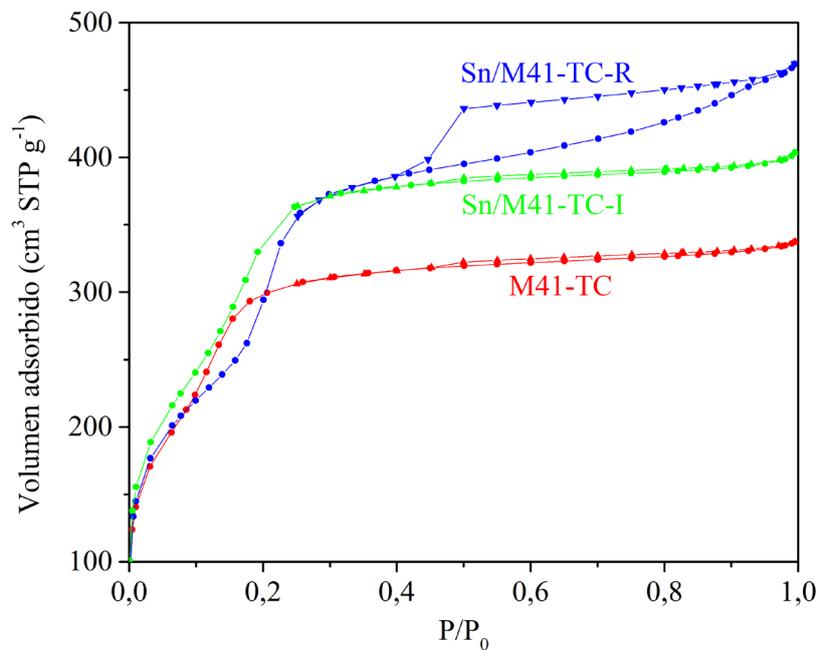


Figura 3.8. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para los tres materiales sintetizados con TEOS.

### 3.4.5. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión

La Figura 3.10 muestra las micrografías TEM para los seis materiales sintetizados, tres con TEOS y tres con silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Los seis materiales muestran arreglos unidimensionales hexagonales ordenados lo cual está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X. En particular, las imágenes para los materiales sintetizados con TEOS (Figuras 3.10a-3.10c) muestran los canales característicos de la MCM-41 mejor definidos que lo observado para los materiales sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Figuras 3,10d-3,10f), lo cual se relaciona directamente con el pico principal de difracción, alrededor de  $2\theta = 2,56^\circ$ , correspondiente al plano (100) puesto que dicho pico es más intenso para los materiales con TEOS, mostrando un mayor ordenamiento mesoporoso en la estructura. En la Figura 3.10f se muestra una región en la cual pueden verse claramente la forma hexagonal de la estructura mesoporosa de la MCM-41, obtenida con silicato de sodio.

Muestra	SBET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Vtotal ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Dp (nm)*	Dp (nm)**
M41-SC-0,70	$1011 \pm 11$	0,7212	2,8544	3,14
Sn/M41-SC-0,70-I	$1141 \pm 15$	0,8792	3,0829	3,47
Sn/M41-SC-0,70-R	$1204 \pm 15$	1,0194	3,3869	3,38
M41-TC	$1394 \pm 27$	0,5216	1,4973	2,59
Sn/M41-TC-I	$1130 \pm 29$	0,6238	2,2081	2,88
Sn/M41-TC-R	$967 \pm 7$	0,7259	3,0018	3,10

Tabla 3.7. Propiedades texturales de los materiales catalíticos con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70. (\*) Calculado como  $4V_{\text{total}}/SBET$ . (\*\*) Calculado de la distribución de tamaño de poro.

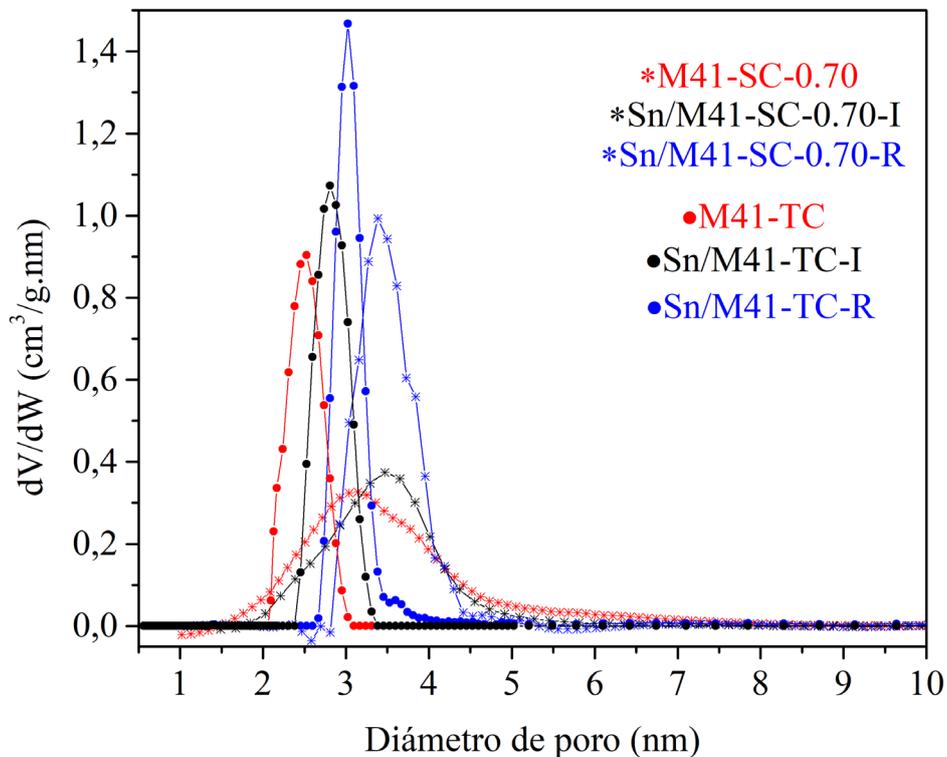


Figura 3.9. Distribución de tamaño de poro de los materiales catalíticos con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70.

La Figura 3.11 muestra las regiones analizadas mediante microanálisis químico por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX, por sus siglas en inglés) para los tres materiales sintetizados con TEOS y los tres materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . La Tabla 3.8 muestra la composición atómica para los elementos de interés: silicio, oxígeno, estaño y sodio. En los materiales sintetizados con TEOS no se observa presencia de sodio lo cual es lógico debido a la fuente de silicio utilizada, mientras que los materiales sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (a excepción del Sn/M41-SC-0,70-R) si muestran sodio en su estructura, aunque en cantidades muy despreciables, lo cual es coherente con los análisis de absorción atómica de Na reportados en la Sección 3.4.2. Los EDX de todos los materiales muestran la presencia de silicio y oxígeno, los cuales constituyen la red mesoporosa de la MCM-41. Los EDX de los cuatro catalizadores sintetizados, dos con TEOS y dos con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , muestran la presencia de la fase activa (estaño), validando los análisis de absorción atómica de Sn reportados anteriormente en la Sección 3.4.1. El EDX del Sn/M41-SC-0,70-R no mostró sodio, lo cual no significa necesariamente que no esté en la estructura, sino que en la región estudiada (Figura 3.11e) no se encuentra dicho elemento.

La Figura 3.11 muestra además que, en los catalizadores sintetizados empleando el método de deposición de Sn mediante impregnación húmeda con rotoevaporación (Figuras 3.11b y 3.11e), las nanopartículas (tamaños  $< 100$  nm [131]) de Sn presentan un tamaño mayor al de los poros, lo cual no se observa claramente en los catalizadores sintetizados empleando el método de impregnación húmeda incipiente (Figuras 3.11c y 3.11f).

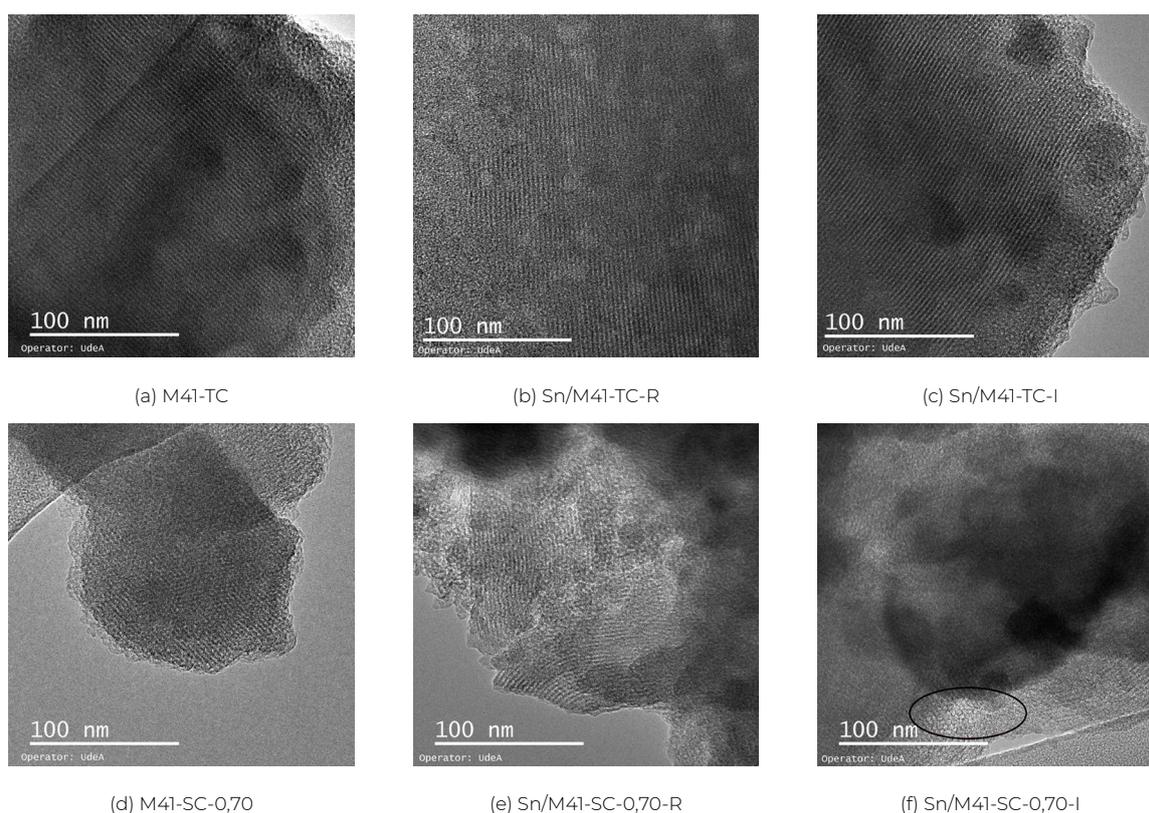


Figura 3.10. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para los materiales sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70.

Material	Composición atómica (%)			
	Si	O	Sn	Na
M41-TC	38,56 ± 0,08	61,43 ± 0,12	-	-
Sn/M41-TC-R	28,83 ± 0,12	70,38 ± 0,21	0,78 ± 0,06	-
Sn/M41-TC-I	34,33 ± 0,08	65,53 ± 0,12	0,12 ± 0,01	-
M41-SC-0,70	32,95 ± 0,04	66,57 ± 0,05	-	0,14 ± 0,00
Sn/M41-SC-0,70-R	40,50 ± 0,08	59,18 ± 0,11	0,30 ± 0,02	-
Sn/M41-SC-0,70-I	32,39 ± 0,05	66,86 ± 0,08	0,37 ± 0,01	0,46 ± 0,00

Tabla 3.8. Composición atómica para el silicio, oxígeno, estaño y sodio en los materiales sintetizados.

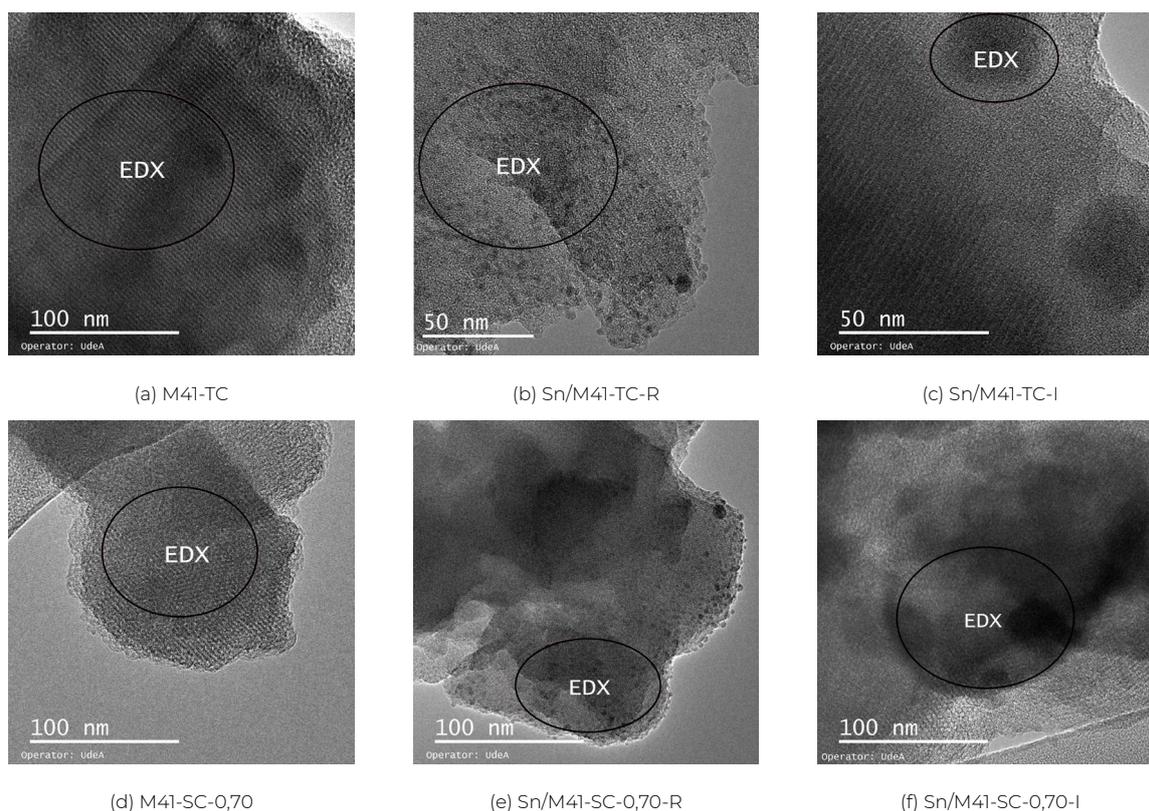
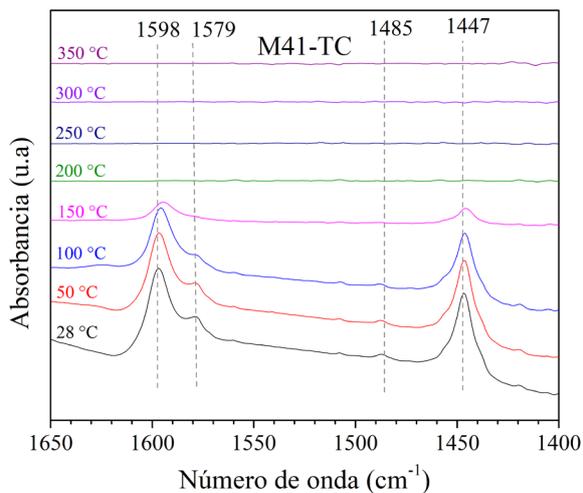


Figura 3.11. Regiones estudiadas mediante microanálisis químico por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX)..

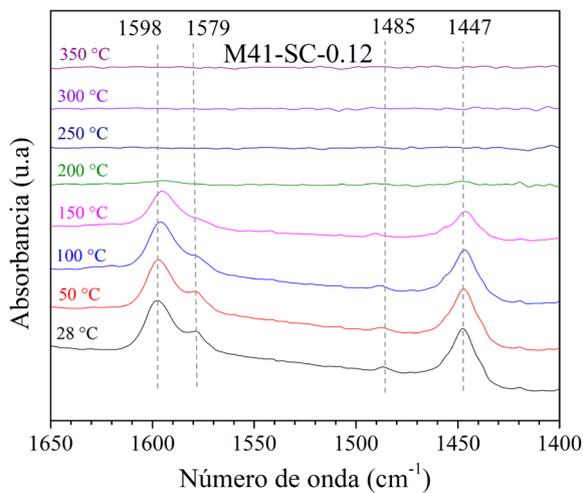
### 3.4.6. Acidez mediante infrarrojo de piridina

Los espectros FTIR de adsorción de piridina (Figura 3.12) se realizaron a los nueve materiales reportados en la absorción atómica de Sn, Tabla 3.3. Estos materiales se evaluaron en la reacción de Prins entre el  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído a varios tiempos (se reportará en la Sección 5.4.1.1 del Capítulo 5). Los espectros fueron obtenidos para identificar los tipos de sitios ácidos presentes y su fuerza. La Figura 3.12 muestra los espectros de desorción de piridina a varias temperaturas (desde 28 a 350 °C), para todos los materiales, concluyéndose que, a temperaturas de 200 °C o mayores, no se aprecian sitios ácidos de ningún tipo, es decir, ni sitios Brønsted ni Lewis,

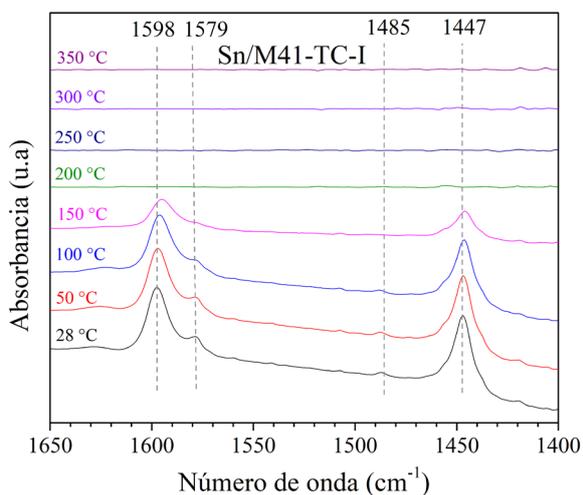
lo que sugiere la ausencia de sitios ácidos fuertes puesto que la piridina va a tender a desorberse en vez de continuar adsorbida en el sólido.



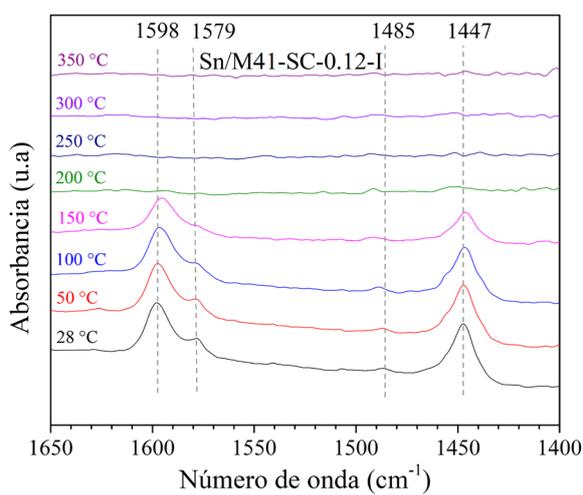
(a) M41-TC



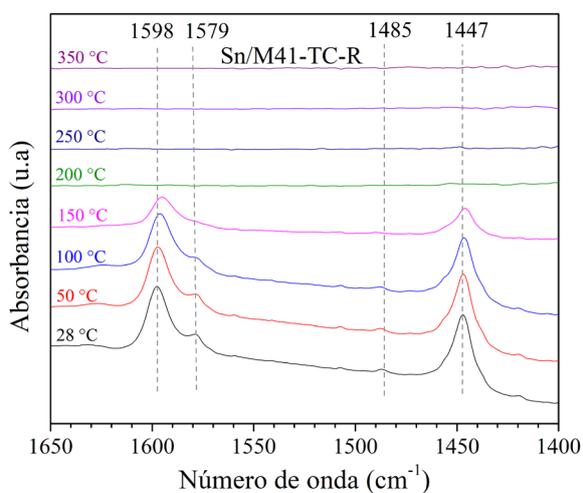
(b) M41-SC-0.12



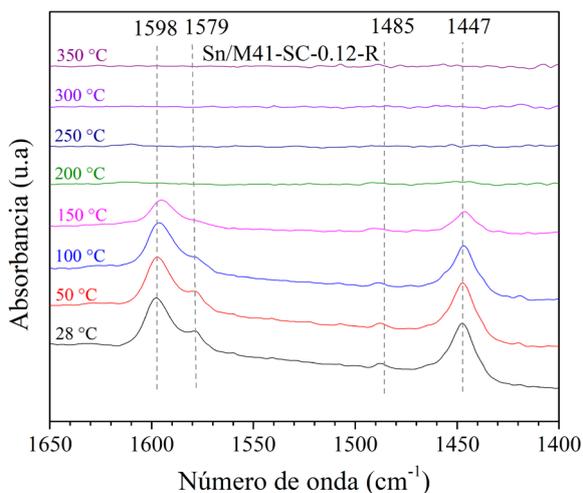
(c) Sn/M41-TC-I



(d) Sn/M41-SC-0.12-I



(e) Sn/M41-TC-R



(f) Sn/M41-SC-0.12-R

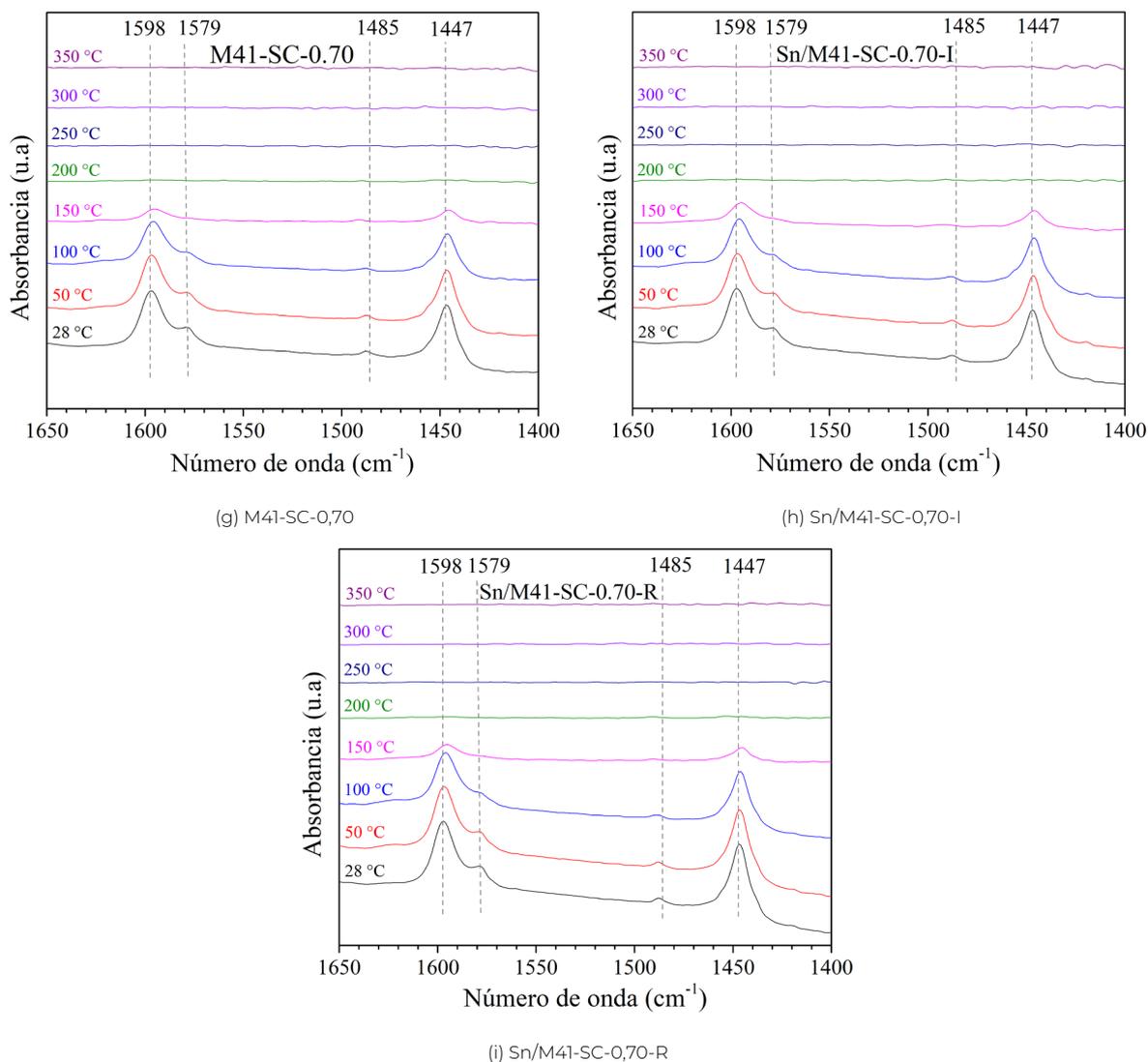


Figura 3.12. Efecto de la temperatura en los espectros FTIR-piridina.

La Figura 3.13 muestra los espectros FTIR de piridina para los 9 materiales a 28 °C. Todos los materiales presentan una banda a 1598  $\text{cm}^{-1}$  la cual corresponde a la interacción de piridina con hidrógeno enlazado con grupos silanol y la banda a 1447  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la interacción de piridina con grupos silanol libres, débilmente ácidos [132, 133]. También, se observa la banda debida a la quimisorción de piridina en sitios Lewis débiles a 1579  $\text{cm}^{-1}$  [132, 134]. La banda a 1485  $\text{cm}^{-1}$  nos indica la presencia de sitios Brönsted + Lewis [132]. La ausencia de bandas a 1623 y 1455  $\text{cm}^{-1}$  indica que el material no presenta sitios ácidos Lewis fuertes, al igual que la ausencia de las bandas en 1546 y 1639  $\text{cm}^{-1}$ , indica ausencia de sitios Brönsted [132].

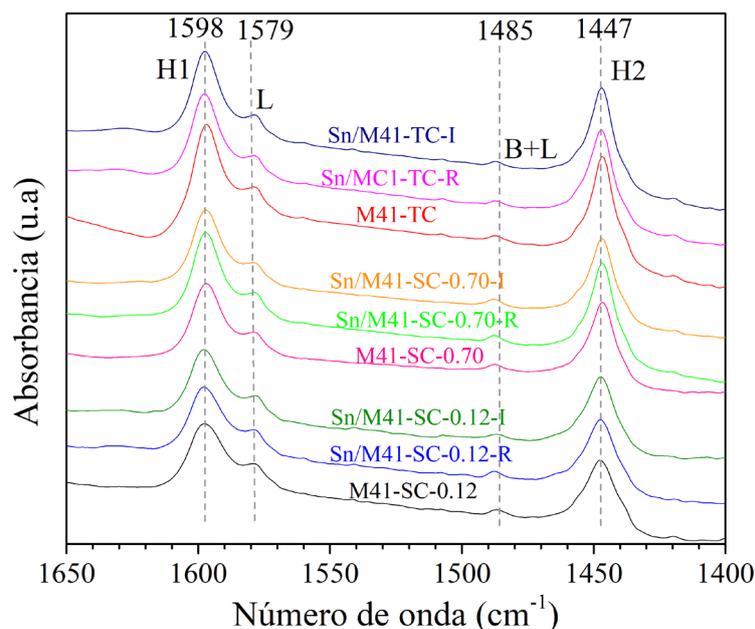


Figura 3.13. Espectros FTI-piridina a 28 °C. H1: Interacción de piridina con hidrógeno enlazado con grupos silanol. H2: Interacción de piridina con grupos silanol libres, débilmente ácidos. L: Sitios Lewis. B: Sitios Brønsted.

### 3.4.7. Acidez mediante desorción de amoníaco

La naturaleza ácida de los seis materiales, tres sintetizados con TEOS y tres sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$ , fue evaluada mediante desorción a temperatura programada de amoníaco. Los perfiles de  $\text{NH}_3$ -TPD han sido divididos en dos regiones de acuerdo a la fuerza ácida: una región de baja temperatura ( $T < 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) que se relaciona a sitios ácidos débiles y una región de alta temperatura ( $T > 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) relacionada con los sitios ácidos fuertes [39]. De acuerdo a medidas de energías de desorción de amoníaco, se dividió la fuerza de la acidez en tres regiones: débil, media y fuerte, en los rangos 180-250, 280-330 y 380-500  $^\circ\text{C}$ , respectivamente [121]. Las señales por debajo de 180  $^\circ\text{C}$  se asignan a fisorción de amoníaco en sitios ácidos muy débiles [24]; bandas de desorción amplias empezando alrededor de 550  $^\circ\text{C}$  se asocian con la deshidroxilación de los grupos silanol [135]. En la Figura 3.14, puede observarse que en cada gráfica se hicieron las deconvoluciones de la señal, de tal forma que el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) se acercará lo máximo posible a la unidad (el menor valor obtenido fue de 0.9587 para Sn/M41-SC-0,70-I), para garantizar un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. Es importante resaltar que no necesariamente, el hecho de que el área total de un material sea mayor al de otro, implica que la acidez total sea mayor puesto que la cantidad de muestra no fue la misma, sino que varío entre 50 y 100 mg.

Para la cuantificación de la acidez en los materiales, se empleó la Ecuación 3.10, cuya integral representa el área de cada uno de los picos de la deconvolución, pero en una gráfica concentración  $\text{NH}_3$  vs. temperatura. Por lo tanto, se realizó un procedimiento similar al descrito anteriormente para obtener gráficas similares (no se muestran) a las reportadas en la Figura 3.14 y poder calcular dichas áreas, permitiendo obtener las moles de amoníaco desorbidas para cada una de las señales mostradas. Además, del método empleado para estos análisis, reportado en la Sección 3.3, se conoce que  $V_{He} = 50\text{ mL min}^{-1}$ ,  $V_m = 22400\text{ mL}$  y  $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . La curva de calibración % concentración  $\text{NH}_3$  vs. señal TCD empleada para los cálculos se muestra en la Figura 3.15.

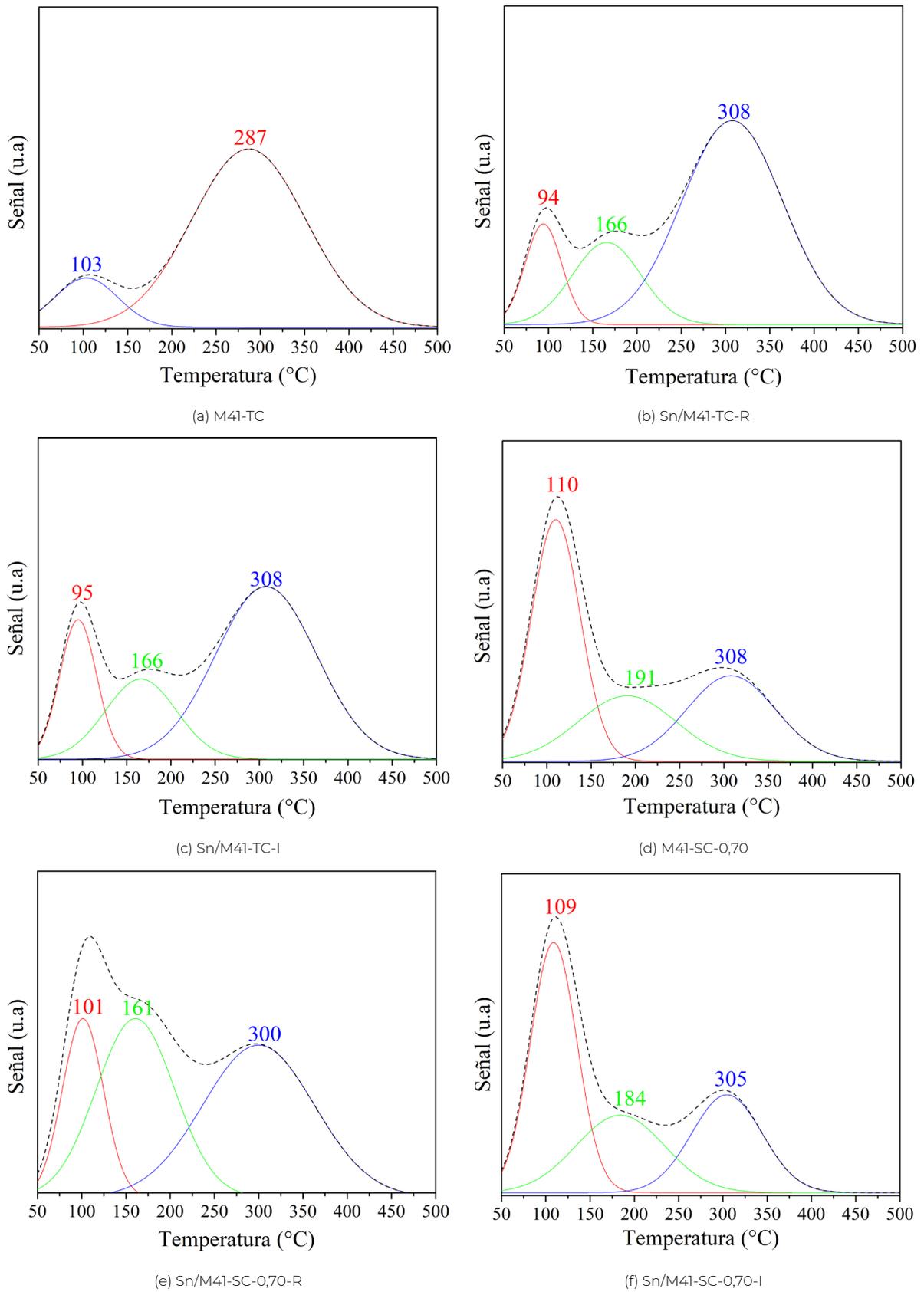


Figura 3.14. Deconvolución de las curvas obtenidas por  $\text{NH}_3$ -TPD para los materiales con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70.

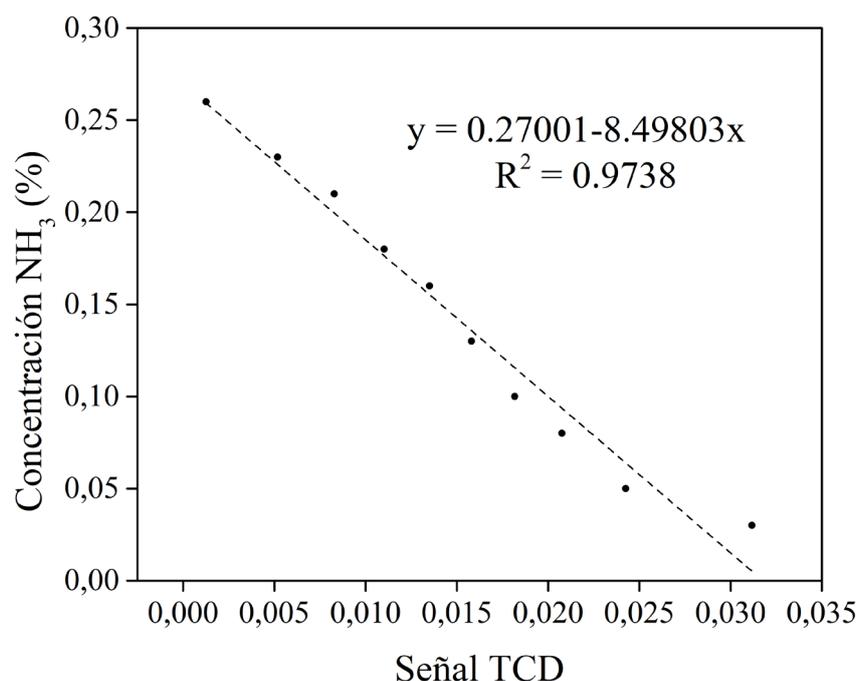


Figura 3.15. Curva de calibración% concentración NH<sub>3</sub> vs. señal TCD.

Muestra	Acidez (μmol NH <sub>3</sub> desorbido/g material)			
	Muy débil	Débil	Media	Total
M41-TC	10	0	63	73
Sn/M41-TC-R	15	18	71	104
Sn/M41-TC-I	20	19	60	98
M41-SC-0,70	49	26	33	107
Sn/M41-SC-0,70-R	25	43	56	124
Sn/M41-SC-0,70-I	56	32	33	121

Tabla 3.9. Cuantificación de acidez muy débil, débil y media.

De acuerdo a la clasificación que reportaron Arena y colaboradores, los 5 materiales (excepto el soporte con TEOS) presentan sitios de acidez muy débil, débil y media, correspondientes al primer, segundo y tercer pico, respectivamente. En el material M41-TC solo se observan las señales correspondientes a acidez muy débil y media. En la literatura se reporta que los materiales catalíticos con MCM-41, presentan tres picos característicos atribuidos a la presencia de grupos silanol libres, geminales y enlazados, y que corresponden a sitios de acidez muy débil (amoníaco fisiadsorbido), débil y media, respectivamente [25]. La Tabla 3.9 muestra los resultados de la cuantificación para la acidez de sitios muy débiles, acidez de sitios débiles y de acidez media. Teniendo en cuenta la carga de Sn determinada por absorción atómica, reportados en la Sección 3.4.1, se concluye que la acidez aumenta a medida que aumenta la carga de fase activa, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [24, 25, 40]. Los catalizadores con TEOS mediante los dos procedimientos de deposición de Sn, muestran valores de acidez total de 98 y 104 μmol/g, lo cual no son valores muy alejados, siendo coherentes puesto que se impregnó la misma carga teórica de Sn (0,51%). Lo mismo ocurre con los catalizadores con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70, con valores de acidez total de 121 y 124 μmol/g. Además, como po-

dría ser lógico pensar en el efecto negativo que podría tener la presencia de sodio en la acidez de los materiales y esperar valores menores a los obtenidos con los materiales tradicionales, se observa que dicha acidez fue mayor lo que se puede justificar mediante los resultados de absorción atómica de Na, reportados en la Sección 3.4.2., puesto que la cantidad de sodio que queda en los materiales es despreciable. Además, las diferencias en dichos valores de acidez podrían deberse también a la presencia de impurezas de especies metálicas en los reactivos empleados en la síntesis tales como el silicato de sodio o el ácido sulfúrico (95% p/p, Merck). Todos los materiales sintetizados muestran sitios de acidez media, a los cuales se les atribuye el hecho de la alta selectividad hacia la producción de nopol [24], cómo se mostrará en la Sección 5.4.1.1.2. del Capítulo 5.

### 3.4.8. Espectros UV-Vis-DRS

La Figura 3.16 muestra los espectros UV-Vis de los materiales catalíticos sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$ . Estos análisis se llevaron a cabo para evaluar el estado de coordinación y la agregación del estaño en todas las muestras. Las muestras revelan la absorción alrededor de 210 nm, la cual está relacionada con la presencia de especies  $\text{Sn}^{4+}$  en coordinación tetraédrica dentro de los canales del soporte mesoporoso [35, 128, 136]. Dicha banda no se asocia a presencia de especies  $\text{Sn}^{4+}$  dentro de la estructura debido a que el procedimiento de deposición de Sn en el soporte consistió en procesos post-síntesis (impregnación húmeda e incipiente) y no síntesis directa. La ausencia de banda alrededor de 230-260 nm indica la ausencia de especies de Sn hexacoordinadas, lo cual se ha reportado cuando se impregnan altas cargas de metal [128, 137]. Se ha reportado ensanchamiento de bandas entre 200 y 300 nm (como se observa en la Figura 3.16) que indica especies Sn extra - marco, es decir, especies Sn coordinadas octaédricamente y/o oligoméricas, las cuales podrían estar presentes en los catalizadores sintetizados, junto con los centros  $\text{Sn(IV)}$  [35, 138] y se ha sugerido que se ubican afuera de la estructura porosa del soporte [139]. Por lo tanto, se concluye que los materiales contienen predominantemente ácidos de Lewis, coordinados tetraédricamente en los canales del soporte y con presencia de especies Sn coordinadas octaédricamente y/o oligoméricas.

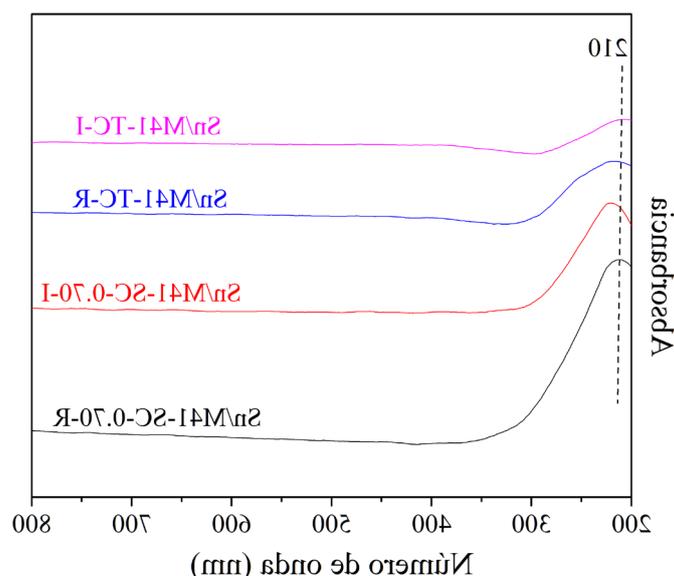


Figura 3.16. Espectros U-Vis de los catalizadores con TEOS y silicato de sodio.

### 3.4.9. Espectros XPS

La Figura 3.17 muestra los espectros generales XPS para los cuatro materiales catalíticos estudiados, dos sintetizados con TEOS y dos sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$ . Estos espectros muestran que todos los materiales presentan picos alrededor de 26, 104, 155, 285, 487, 496, 533 y 977 eV los cuales se asignan a  $\text{O}2s$ ,  $\text{Si}2p$ ,  $\text{Si}2s$ ,  $\text{C}1s$ ,  $\text{Sn}3d_{5/2}$ ,  $\text{Sn}3d_{3/2}$ ,  $\text{O}1s$  y transición Auger del oxígeno KLL, respectivamente [22, 140]. El pico del  $\text{C}1s$  a 285 eV corresponde al carbono adventicio [22]. No se observaron señales relacionadas con el  $\text{Na}1s$  (1071 - 1071.5 eV) [141] para los dos materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ni señales para el  $\text{Cl}2p$  (200 eV) [141] en los cuatro materiales, lo cual indica que no hay presencia de dichos elementos en la superficie de los materiales. Por tanto, mediante las cantidades de sodio reportadas para los materiales en la Sección 3.4.2., se concluye que el sodio quedó dentro de la estructura de los materiales y no en la superficie. Cabe resaltar que se verificó la ausencia de las bandas características para el Na y el Cl en espectros de alta resolución.

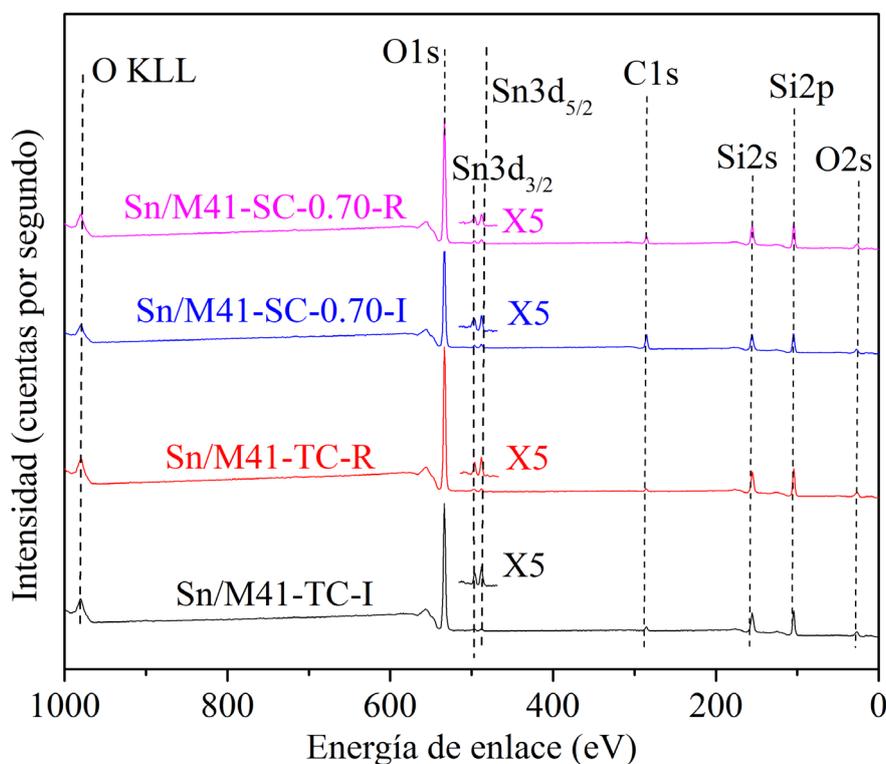


Figura 3.17. Espectros XPS generales para los catalizadores con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$ .

Las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 muestran los espectros de alta resolución de los cuatro materiales para las regiones correspondientes a  $\text{Si}2p$ ,  $\text{O}1s$  y  $\text{Sn}3d$ , respectivamente. En la Figura 3.18 se observa que todos los materiales presentan su pico característico alrededor de 104 eV, lo cual se asigna al  $\text{Si-O-Si}$  de la red de silica [142] y se ha reportado para materiales  $\text{Si/MCM-41}$  [143].

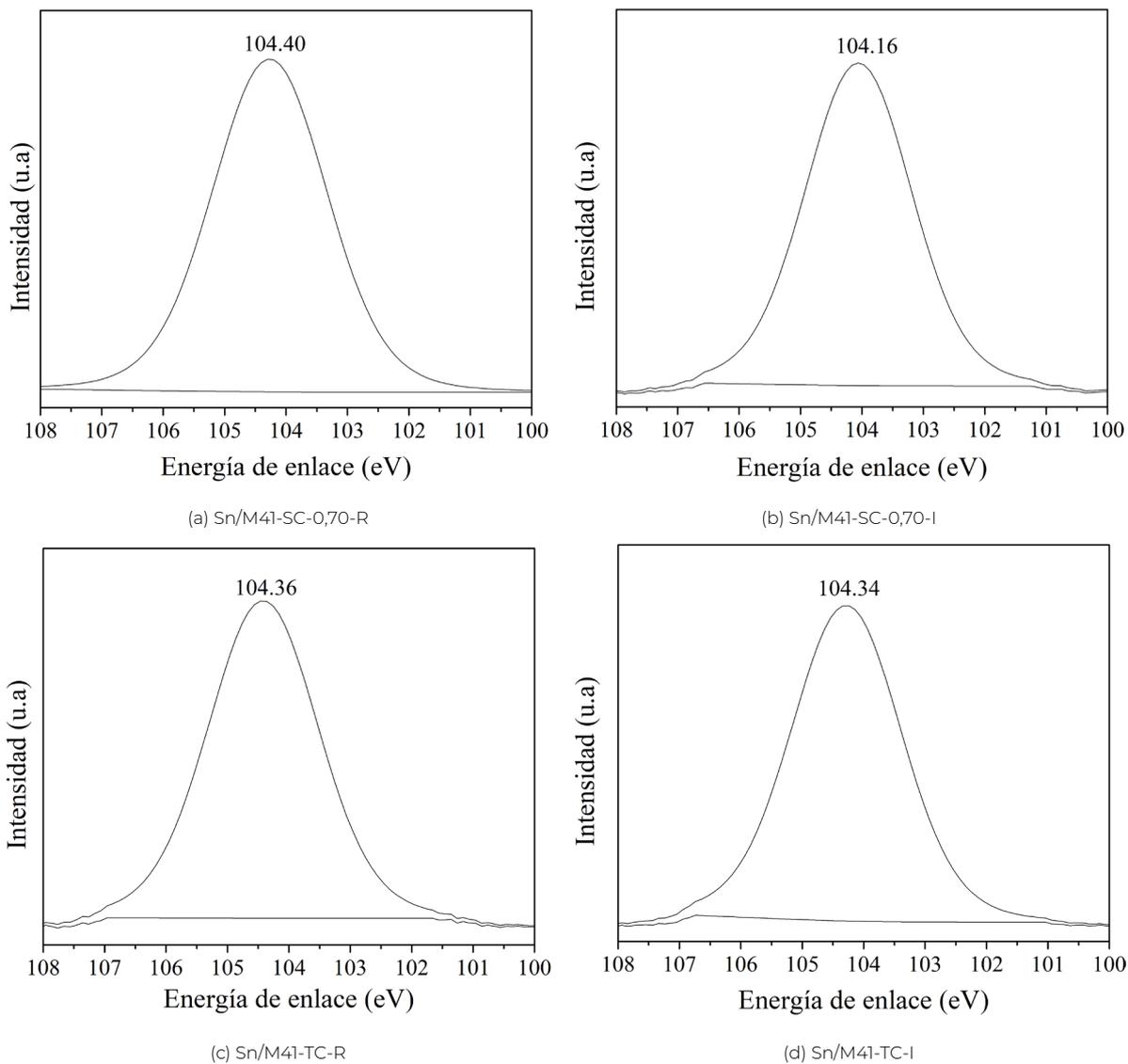


Figura 3.18. Espectros XPS de alta resolución para región Si2p.

Los grupos silanol, presentes comúnmente en materiales MCM-41, son sitios de anclaje de varios precursores metálicos como haluros de estaño [22, 82]. Los espectros del O1s (Figura 3.19) muestran dos señales alrededor de 533 y 534 eV, las cuales se asignan a oxígeno de la estructura del material y a los grupos silanol en la superficie, respectivamente, en materiales tipo MCM-41 [143]. Por lo tanto, se concluye que materiales mesoporosos MCM-41 son soportes adecuados para lograr una buena deposición de un metal mediante métodos de impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente. La ausencia de una banda alrededor de 530 eV indica la ausencia de especies Sn - O [22, 144, 145].

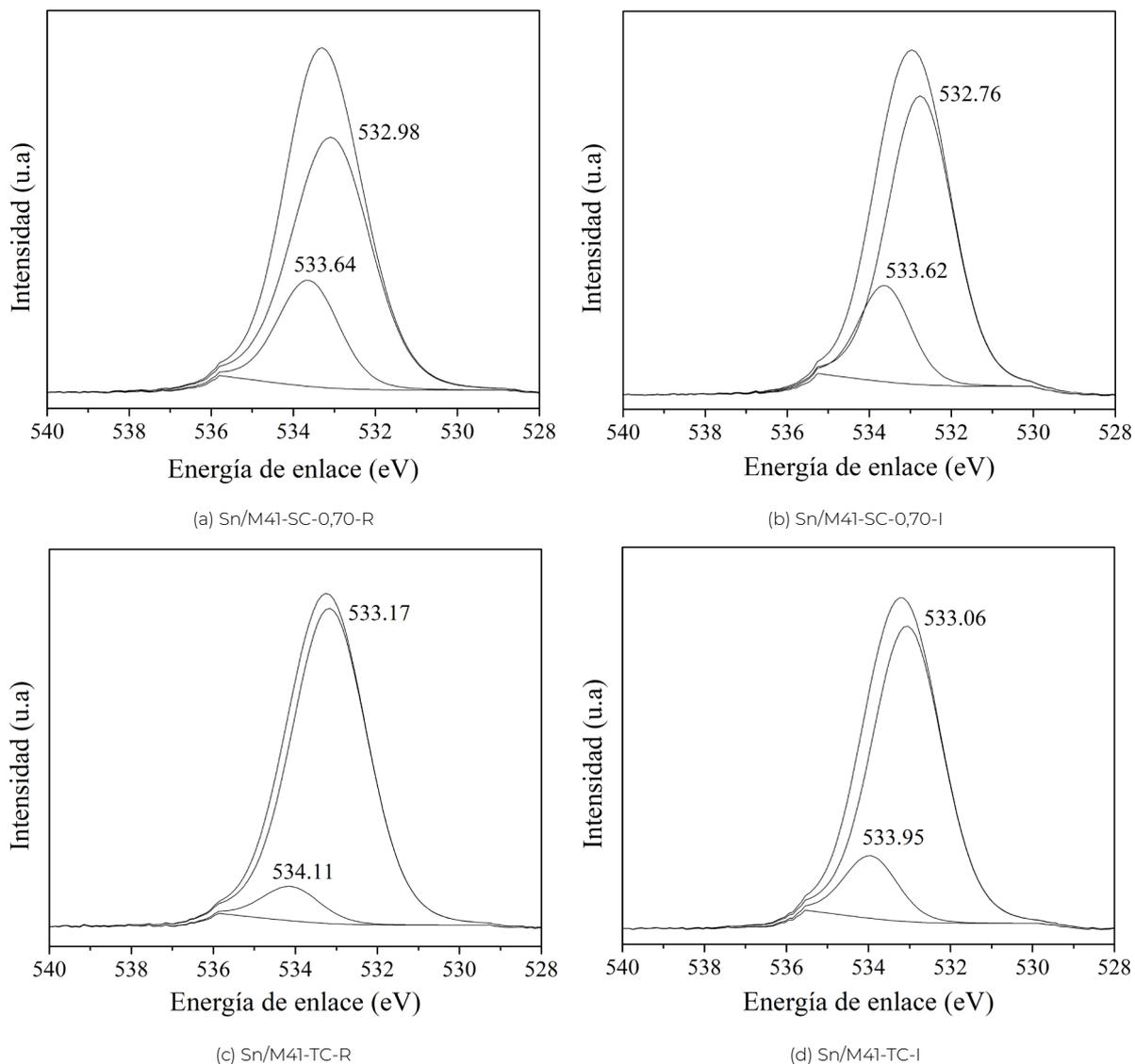


Figura 3.19. Espectros XPS de alta resolución para región O1s.

La Figura 3.20 muestra un doblete para cada uno de los materiales estudiados que corresponden a transiciones  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  y  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  a bajas y altas energías de enlace, respectivamente [146]. Teóricamente, estas componentes espín-orbital deben estar bien separadas ( $\Delta V = 8.4 \text{ eV}$ ) [141, 146], como en efecto puede observarse en la figura (valores entre 8.37 y 8.93 eV). Las energías de enlace reportadas para  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$  son 486.5 y 487.5 eV, respectivamente [141, 147]. Los valores reportados para transiciones  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  y  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  para  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  con especies  $\text{Sn(II)}$  son 486.7 y 495.1 eV [148]. Para nanopartículas  $\text{SnO}_x$  se han reportado señales a 487 y 495.5 eV [149]. Mediante espectroscopia XPS y Auger, Jiménez y colaboradores [150] encontraron desplazamientos de energía de enlace positiva alrededor de 1 eV en las transiciones  $\text{Sn}3d$  de muy bajas coberturas  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$  sobre silica. Por lo tanto, mediante XPS de alta resolución para el  $\text{Sn}3d$ , no es posible distinguir entre los óxidos  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$  puesto que las energías de enlace son muy similares entre sí [22, 141], por lo que se recomienda emplear banda de valencia XPS para distinguirlos.

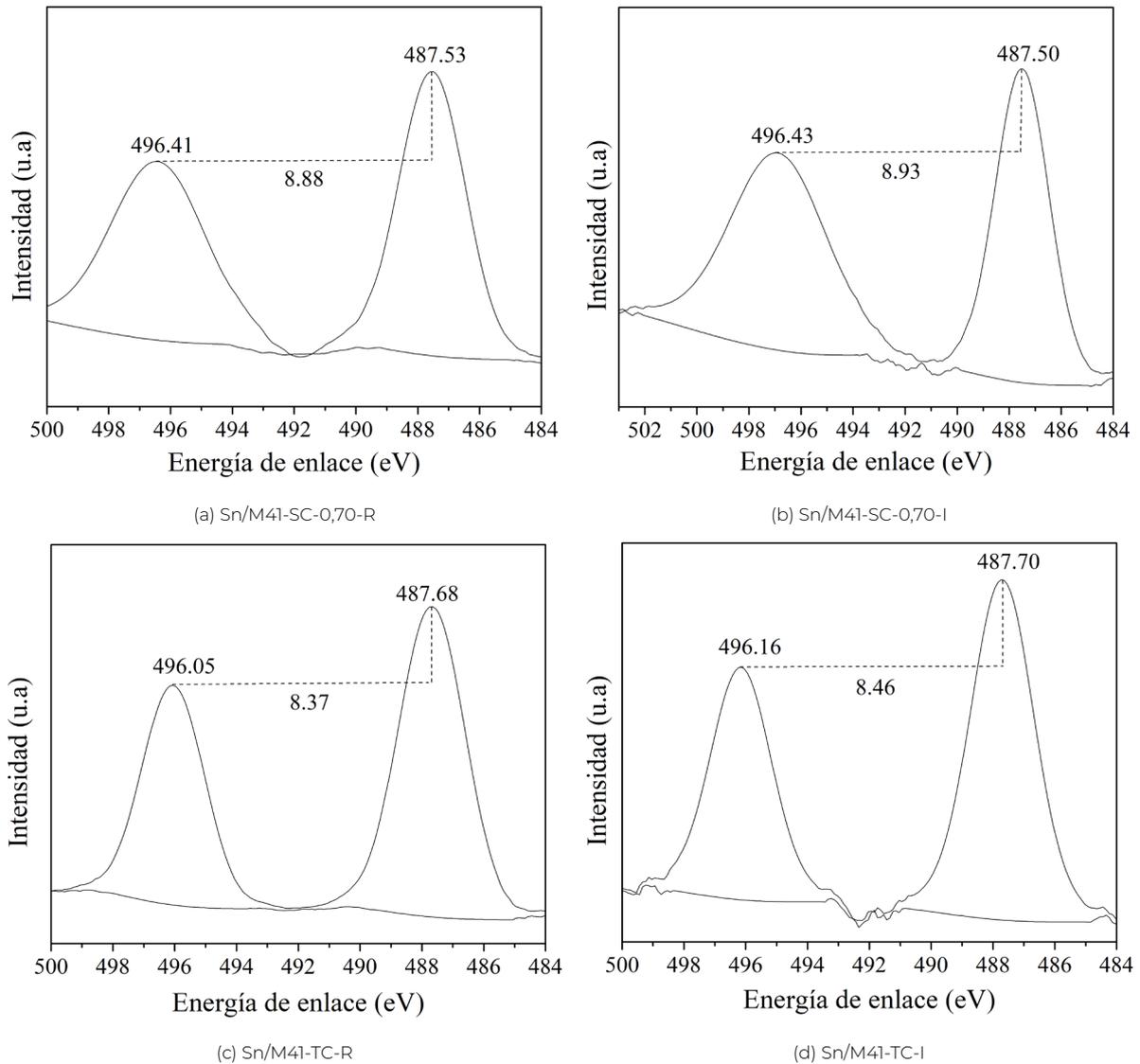


Figura 3.20. Espectros XPS de alta resolución para región Sn3d.

Para análisis cuantitativos en XPS, se emplea la Ecuación 3.17 la cual permite determinar la composición superficial del elemento x en los materiales [146, 151].

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} \bigg/ \sum_i \frac{I_i}{S_i} \quad (3.17)$$

Donde  $I_x$  es el área del pico relativo de fotoelectrones del elemento x y  $S_x$  son los factores de sensibilidad relativos (FSR) los cuales son calculados experimentalmente para el analizador empleado. Sin embargo, también pueden emplearse factores teóricos como los de Scofield [152] y se procede con la misma ecuación descrita anteriormente. En este trabajo, se emplean los dos métodos, empleando los factores FSR suministrados por Specs para un analizador similar al utilizado para el análisis de estos materiales. La Tabla 3.10 muestra los factores requeridos para la cuantificación.

Factores	Experimentales*	Teóricos**
O1s	2,77	2,93
Si2p	0,85	0,817
Sn3d <sub>3/2</sub>	9,86	10,25
Sn3d <sub>5/2</sub>	14,27	14,8

Tabla 3.10. Factores experimentales de Specs y teóricos de Scofield. Suministrados por \*Specs \*\*Scofield [152].

En la Tabla 3.11 se muestra la composición superficial de los materiales catalíticos, calculada mediante los dos procedimientos y con el% de variación respectivo. Los valores Sn/Si son muy bajos puesto que la carga de fase activa (Sn) en los soportes MCM-41 son bajos, como se reportó en la Sección 3.4.1, pero son más altos que los reportados para estos materiales sintetizados hidrotérmicamente (con la misma carga teórica de Sn) [22], lo cual es acorde puesto que el Sn en el método hidrotérmico queda en la estructura y no necesariamente en la superficie, lo que si se garantiza utilizando los métodos post síntesis empleados en este trabajo, impregnación húmeda e incipiente. Los valores O/Si son similares para todos los materiales con ambos métodos y se observó una diferencia máxima de 10.1% entre los dos métodos empleados.

Método	Parámetro	Material			
		Sn/M41-SC-0,70-R	Sn/M41-SC-0,70-I	Sn/M41-TC-R	Sn/M41-TC-I
Specs	O/Si	1,6846	1,6923	1,7605	1,7128
	Sn/Si	0,0065	0,0080	0,0137	0,0113
	Sn/(Sn+Si)	0,0065	0,0079	0,0135	0,0111
Scofield	O/Si	1,5308	1,5378	1,5997	1,5564
	Sn/Si	0,0061	0,0074	0,0127	0,0104
	Sn/(Sn+Si)	0,0060	0,0073	0,0126	0,0103
% Diferencia	O/Si	10,0487	10,0487	10,0487	10,0487
	Sn/Si	7,9033	7,9033	7,9033	7,9033
	Sn/(Sn+Si)	7,8519	7,8407	7,7963	7,8152

Tabla 3.11. Composición superficial de los materiales.

Cómo se muestra en la Figura 3.19 para los cuatro materiales, se presentan dos señales para el O1s. Debido a que la banda a mayor energía de enlace está relacionada con los grupos silanol en la superficie, es importante cuantificar la composición de oxígeno en cada una de estas bandas, por lo que se utiliza la Ecuación 3.17 teniendo en cuenta que el factor es el mismo por ser O1s. Los resultados de la Tabla 3.12 se relacionan directamente con la acidez presentada en la Tabla 3.9, puesto que los materiales con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70 mostraron mayor acidez que los sintetizados con TEOS. Esto se debe a que, los materiales con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> tienen más grupos silanol en la superficie del material, puesto que son mayores las concentraciones para el pico de mayor energía (Tabla 3.12), comparados con los análogos con TEOS, los cuales aportan más sitios ácidos a los materiales [153, 154].

Material	% concentración O	
	Pico mayor energía	Pico menor energía
Sn/M41-SC-0,70-R	24,77	75,23
Sn/M41-SC-0,70-I	20,92	79,08
Sn/M41-TC-R	7,68	92,32
Sn/M41-TC-I	13,89	86,11

Tabla 3.12. Cuantificación de oxígeno en señal O1s.

En conclusión, los materiales presentan especies Sn(IV) en forma de SnO<sub>2</sub> y/o Sn(II) en forma de SnO, de acuerdo a los espectros de alta resolución en la región del Sn3d. No se puede distinguir entre dichos estados debido a que las energías de enlace son muy similares. Sin embargo, la ausencia de la banda alrededor de 530 eV en el espectro de alta resolución de O1s, indica que no hay especies Sn O. Por tanto, el Sn(IV) se encuentra en los materiales en forma de óxidos, lo cual es coherente con los análisis UV Vis DRS en la Sección 3.4.8. Finalmente, no se observaron especies de Na y Cl en la superficie de los materiales.

### 3.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Los materiales sintetizados tanto con TEOS como con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, mostraron cargas de Sn entre 0,30 y 0,37%, cuyo valor teórico depositado correspondía a 0,50%, sugiriendo pérdidas de fase activa en la calcinación. Además, se observó que fue posible emplear otro procedimiento de deposición de Sn (impregnación húmeda con rotoevaporación), logrando obtener cargas de fase activa similares, incluso un poco mayores, a las obtenidas con el procedimiento tradicional (impregnación húmeda incipiente). Los tres materiales a base de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con RM = 0,70, presentaron% de pérdidas de Na de más del 97%, teniendo en cuenta que la cantidad teórica de sodio presente es del 23,29%, lo cual ocurrió en el procedimiento de la síntesis.

Mediante los patrones de difracción de rayos X, se comprobó que el soporte mesoporoso M41-SC-0,70 y por supuesto, el material M41-TC, presentan los tres picos de difracción característicos de la MCM-41 correspondientes a los planos (100), (110) y (200). Los catalizadores sintetizados con dichos soportes presentan, al menos, el pico principal de difracción, correspondiente al plano (100). Además, se concluyó que el lavado exhaustivo si tiene un efecto en el ordenamiento estructural de los materiales catalíticos sintetizados con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70, puesto que para el material Sn/M41-SC-L-0,70-I no se observó el pico de difracción característico del plano (100) y para el material Sn/M41-SC-L-0,70-R se observa un desplazamiento de  $2\theta = 2,56^\circ$  (material sin lavado exhaustivo, Sn/M41-SC-0,70-R) a  $2,43^\circ$ . El efecto en la actividad catalítica se reportará en la Sección 5.4.1.1.2. del Capítulo 5. De manera similar, el escalado del soporte MCM-41, empleando Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70, afecta notablemente las propiedades cristalinas puesto que para escalados de 5 y 10 veces respecto a las cantidades a pequeña escala, no se observa el pico característico principal de la MCM-41 alrededor de  $2\theta = 2,5^\circ$  sino que se observan dos bandas muy anchas lo que sugiere la presencia de una estructura amorfa.

Las propiedades texturales de los materiales muestran que el área superficial BET varía entre 967 y 1394 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, siendo mayores para los materiales con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de RM = 0,70, los cuales están acorde a los reportados en la literatura para los materiales sintetizados con TEOS, 845 a 1024 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Los tamaños de poro promedio están de acuerdo a valores reportados en la literatura.

tura, 2,88 nm y 3,12 nm cuando se utiliza bromuro de hexadeciltrimetilamonio y alrededor de 2,63 nm cuando se utiliza bromuro de miristiltrimetilamonio. Además, se lograron alcanzar volúmenes de poro mayores con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$  de hasta  $1,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , estando acorde a lo reportado en la literatura (hasta  $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

Las propiedades texturales mediante micrografías TEM mostraron que los materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$  presentan arreglos unidimensionales hexagonales ordenados, similares a los obtenidos con la fuente de silicio tradicional, TEOS. Los microanálisis químicos mediante EDS permitieron estudiar la composición atómica en determinadas regiones del material, observándose la presencia de Si y O para todos los materiales, como es de esperarse. Para los materiales catalíticos, se realizó el EDS en zonas donde se sospechaba presencia de Sn y efectivamente se halló la presencia del metal. Para dos de los tres materiales sintetizados con silicato de sodio, se pudo determinar presencia de Na en la estructura, cómo se reportó anteriormente mediante absorción atómica. Las imágenes TEM para los materiales catalíticos mediante impregnación húmeda con rotoevaporación mostraron una distribución más homogénea de las nanopartículas de Sn que los análogos mediante impregnación incipiente, mostrando la relevancia del procedimiento de deposición de Sn planteado en esta investigación.

Los análisis de infrarrojo de piridina permitieron determinar los tipos de sitios ácidos presentes y su fuerza. Los espectros de desorción de piridina a varias temperaturas (desde 28 a 350 °C) permitieron concluir que, a temperaturas de 200 °C o mayores, no se aprecian sitios ácidos de ningún tipo, es decir, ni sitios Brønsted ni Lewis, lo que sugiere la ausencia de sitios ácidos fuertes puesto que la piridina va a tender a desorberse en vez de continuar adsorbida en el sólido. Los materiales presentaron bandas asociadas a la interacción de piridina con hidrógeno enlazado con grupos silanol y a la interacción con grupos silanol libres, débilmente ácidos. Adicionalmente, se determinaron sitios Lewis débiles y una pequeña banda correspondiente a sitios ácidos Brønsted + Lewis. No se observaron ácidos Lewis fuertes ni sitios Brønsted. Los análisis de desorción de amoníaco permitieron validar la conclusión obtenida con infrarrojo de piridina sobre la ausencia de sitios ácidos fuertes, puesto que no se observaron señales por encima de 400 °C. Se pudo determinar que los materiales presentaban sitios ácidos muy débiles, débiles y de media acidez, lo cual es coherente con lo reportado en la literatura. Se observó un incremento en la acidez total de los materiales al incorporar Sn en el soporte mesoporoso MCM-41, lo cual es coherente puesto que el Sn aporta sitios ácidos Lewis. Todos los materiales presentan sitios de acidez media, a los cuales se les atribuye la alta selectividad hacia la producción de nopol, Sección 5.4.1.1.2 del Capítulo 5.

Se pudo determinar mediante los espectros UV-Vis-DRS de los catalizadores, la presencia de especies Sn (IV) en coordinación tetraédrica dentro de los canales del soporte mesoporoso, ausencia de especies de Sn hexacoordinadas y presencia de especies Sn extra marco, es decir, especies Sn coordinadas octaédricamente y/o oligoméricas, ubicadas afuera de la estructura porosa del soporte. Los análisis XPS permitieron concluir que efectivamente las especies presentes de Sn corresponden a Sn(IV) en forma de óxidos  $\text{SnO}_2$ . Además, los espectros de alta resolución en la región O1s, permitió determinar que existen más grupos silanol en la superficie de los materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$  que con TEOS, por lo que se justifica la mayor acidez de dichos materiales.



# CARACTERIZACIÓN DE PARAFORMALDEHÍDO

### 4.1. INTRODUCCIÓN

La empresa Inproquim S.A, ubicada en La Estrella-Antioquia, proporcionó una muestra comercial de paraformaldehído de pureza 91-93%, para fines investigativos en el Grupo Catálisis Ambiental adscrito a la Universidad de Antioquia. Se pretende determinar la actividad catalítica a nopol con los materiales sintetizados en el Capítulo 2, comparando dos fuentes de formaldehído para la reacción de condensación de Prins: paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich y el paraformaldehído comercializado nacionalmente, de Inproquim S.A. El interés de este capítulo consiste en estudiar materias primas disponibles de formaldehído en el mercado local debido a su menor costo de comercialización respecto a las de Sigma-Aldrich, por lo que se hace necesario y relevante, caracterizar dicha materia prima puesto que estudios sobre la depolimerización del paraformaldehído han mostrado que el rendimiento a nopol puede afectarse por las propiedades específicas del paraformaldehído. Por lo tanto, en este capítulo se presenta la caracterización del paraformaldehído comercial empleando diversas técnicas como espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) para la determinación de posibles especies metálicas presentes como impurezas. La difracción de rayos X (XRD) se emplea para el estudio de las fases cristalinas y comparación con lo reportado en la literatura para la fuente de formaldehído tradicional, paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich. La espectroscopia infrarroja se utiliza para la identificación de vibraciones moleculares características de los polioximetilenos y comparación con la fuente de formaldehído tradicional. Finalmente, se utilizan los análisis térmicos como termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para evidenciar qué eventos térmicos ocurren en la descomposición del sólido, compararlo con la literatura para este tipo de materiales, y posteriormente, determinar la cinética de depolimerización del paraformaldehído de Inproquim S.A.

### 4.2. ASPECTOS TEÓRICOS

#### 4.2.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) es la técnica empleada normalmente para la caracterización cuantitativa de sólidos [82]. Esta técnica espectroscópica utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concen-

tración del elemento en la muestra [155]. La fluorescencia de rayos X se mide con detectores de longitud de onda o de energía dispersiva. XRF permite una determinación precisa y simultánea de elementos en un amplio rango de concentraciones (desde 100% hasta 0,001-0,01%). Es posible realizar el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras sólidas y líquidas; por lo general, una muestra sólida en polvo se presiona en forma de una lámina o se mezcla con un aglutinante orgánico tal como un copolímero y se presiona en forma de pellet para su análisis [82]. Mediante esta técnica es posible determinar todos los elementos del sistema periódico, desde el flúor hasta el uranio, en muestras sólidas, polvos y líquidos [155]. Así mismo, mediante la utilización de los patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes [156]. La técnica se utilizó para determinar impurezas metálicas en el paraformaldehído de Inproquim S.A.

#### *4.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)*

Los análisis TGA pueden brindar información sobre fenómenos químicos incluyendo quimisorciones, desolvatación y deshidratación, descomposición y reacciones sólido-gas tal como oxidación o reducción [157]. La termogravimetría es una técnica en la cual la masa de la muestra es monitoreada respecto al tiempo o temperatura. Esta es desarrollada mediante un analizador termogravimétrico o una termobalanza [158]. Los cambios de peso en la muestra conllevan a la formación de productos volátiles o productos de reacción que generan el cambio de peso en la muestra [156]. Esta técnica es muy popular en la investigación de polímeros, en particular para estudiar la estabilidad térmica de ellos en condiciones reales. Es posible obtener un concepto rápido de dicha estabilidad midiendo su masa con un TGA en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante, es decir, experimentos no isotérmicos, lo cual permite comparar la estabilidad térmica de diferentes polímeros o diferentes lotes de polímeros [158].

Un polímero es térmicamente estable hasta que comienza el proceso de descomposición. Generalmente se reconocen dos tipos principales de procesos de descomposición térmica para polímeros: depolimerización en cadena y depolimerización aleatoria. La primera consiste en liberación de unidades monoméricas desde un extremo de la cadena o de un enlace débil y es esencialmente el proceso inverso de la polimerización; esta se conoce comúnmente como despropagación o descompresión. El segundo tipo ocurre por la ruptura de la cadena en puntos aleatorios a lo largo de la cadena, dando una mezcla dispersa de fragmentos. Estos dos procesos diferentes pueden ocurrir por separado o combinados [158].

La estabilidad térmica de un polímero se expresa a menudo por su valor  $T_d(0,5)$ , que es la temperatura a la cual la pérdida de masa durante la pirólisis (a una velocidad de calentamiento constante) alcanza el 50% de su valor final [158]. Este valor se mide en una atmósfera inerte y está determinado por la estructura química del polímero. Sin embargo, es importante darse cuenta de que las propiedades físicas de un polímero cambian o disminuyen significativamente en el momento en que se alcanza la temperatura de  $T_d(0,5)$ . Por lo tanto, los autores caracterizan la estabilidad térmica de un polímero por el valor  $T_d(0)$ , es decir, la temperatura a la que apenas comienza la pérdida de masa durante el calentamiento.

#### *4.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se define, de acuerdo al Comité Internacional para Análisis Térmicos, como una técnica en la cual el flujo de calor (potencia) en la muestra se controla contra el tiempo o la temperatura mientras se programa la temperatura de la muestra,

en una atmósfera específica. En la práctica, se controla la diferencia en el flujo de calor a una bandeja que contiene la muestra y una bandeja vacía. El instrumento utilizado es un calorímetro diferencial de barrido o DSC. El DSC está disponible comercialmente como un DSC de compensación de potencia o como un DSC de flujo de calor [159].

El primero tiene dos celdas de medición casi idénticas (en términos de pérdidas de calor), una para la muestra y la otra para la referencia. Ambas celdas se calientan con calentadores separados, sus temperaturas se miden con sensores separados. La temperatura de ambas celdas se puede variar linealmente en función del tiempo controlado por un lazo de control de temperatura promedio. Un segundo lazo de control diferencial ajusta la entrada de potencia tan pronto como comienza a ocurrir una diferencia de temperatura debido a algún proceso exotérmico o endotérmico en la muestra. La señal de potencia diferencial se registra en función de la temperatura real de la muestra. En el segundo, se utiliza un solo calentador para aumentar la temperatura tanto de la celda de muestra como de la celda de referencia. Las pequeñas diferencias de temperatura que se producen debido a los efectos exotérmicos/endotérmicos en la muestra se registran en función de la temperatura programada [159]. El DSC se usa en la investigación de polímeros para tres tipos de experimentos principalmente: i) determinaciones de temperatura de transición vítrea-caucho (Tg), ii) determinaciones de temperatura de fusión/recristalización y calor, iii) mediciones en sistemas de reacción. El valor Tg representa la región de temperatura en la cual la fase amorfa de un polímero se transforma de un material quebradizo y vítreo en un líquido resistente similar al caucho. Este efecto se acompaña de un aumento gradual de la curva flujo calor/temperatura o calor específico/temperatura [159].

#### 4.3. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y MÉTODOS UTILIZADOS EN ESTA INVESTIGACIÓN

El análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) se llevó a cabo mediante un espectrómetro ARL Optim'X WDXRF de marca Thermo Scientific, cuya cuantificación se realizó mediante un análisis semicuantitativo utilizando el software Uniquant. Las condiciones de análisis fueron 52% de humedad y 21,2 °C de temperatura.

El patrón de difracción de rayos X (XRD) fue obtenido en un difractómetro de Rayos X XPert PANalytical Empyrean Serie II-Alpha1, Modelo 2012, equipado con una fuente de radiación de  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,7910 \text{ \AA}$ ).

Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR), de las pastillas, preparadas con cantidades controladas del sólido en polvo y KBr en una celda de reflexión total atenuada (ATR), se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Frontier FT-IR (PerkinElmer, modelo Spectrum 65) equipado con un detector piroeléctrico de sulfato de tri-glicina deuterado (DTGS, en inglés), a frecuencias de 4000 a 800  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron llevados a cabo mediante el método no isotérmico usando un analizador termogravimétrico, marca TA Instruments, modelo TGA 1500; las muestras fueron calentadas desde 20 a 300 °C utilizando tres velocidades  $\beta = 5, 7,5$  y 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , con un flujo continuo de nitrógeno de 40  $\text{mL min}^{-1}$ .

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue obtenido en un calorímetro de barrido diferencial, marca TA Instruments, modelo Q100. El análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno. Se enfrió la muestra desde temperatura ambiente a  $-80 \text{ °C}$  a una velocidad de 20 °C  $\text{min}^{-1}$  y se realizó el análisis en un rango de  $-80$  a 300 °C. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ .

## 4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El formaldehído (HCHO) se comercializa usualmente en solución acuosa, estabilizado con metanol para evitar su polimerización, pero también puede comercializarse en forma sólida como polímeros: paraformaldehído con unidades oximetilénicas entre  $-100$  u homopolímeros de polioximetilenos (POM-H) de alto peso molecular, que contiene hasta 500 o incluso más unidades monoméricas [160]. El paraformaldehído es requerido para llevar a cabo la síntesis de nopol mediante la reacción de condensación de Prins entre el  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído debido a que este es una buena fuente de formaldehído cuando se requieren condiciones anhidras [60].

### 4.4.1. Análisis cuantitativo de especies metálicas

El análisis de fluorescencia de rayos X permitió determinar cuáles elementos se encuentran presentes en la materia prima y cuantificarlos por medio de sus óxidos (excepto el fósforo). La cuantificación consistió, en porcentajes en peso, de 0,643, 0,0092, 0,0070, 0,0066 y 0,0025 para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , P, NiO y  $\text{K}_2\text{O}$ , respectivamente.

### 4.4.2. Difracción de rayos X

Un polioximetileno (POM) es un polímero lineal con un alto grado de cristalinidad (hasta 70-80% en muestra comercial, más del 90% en muestras altamente orientadas e incluso 100% en muestras sintetizadas en laboratorios) [161]. Un homopolímero de polioximetileno (POM-H) es realmente un poliéter (también llamado como poliactal) con unidades repetidas  $-\text{CH}_2-\text{O}$ . Debido a su tendencia a polimerizar, se han estudiado copolímeros más estables [161]. Un POM-H con bajo grado de polimerización es llamado paraformaldehído [60] y por tanto, el análisis de dicho sólido se hizo con base en los reportes encontrados en la literatura para POM-H. La Figura 4.1 muestra los principales picos de difracción en  $2\theta = 24.23^\circ$ ,  $26.78^\circ$ ,  $40.34^\circ$ ,  $52.67^\circ$  y  $56.77^\circ$ , obtenidos mediante radiación  $\text{CoK}\alpha$ . El pico principal corresponde a  $26.78^\circ$ , el cual se desplaza respecto a lo reportado en la literatura [60][162],  $22.9^\circ$ , con radiación  $\text{CuK}\alpha$ . De manera similar, los tres picos siguientes,  $40.34^\circ$ ,  $52.67^\circ$  y  $56.77^\circ$  corresponden a los picos que los autores reportan en  $34.4^\circ$ ,  $40.3^\circ$  y  $48.3^\circ$ , respectivamente, para el paraformaldehído de Sigma-Aldrich. El pico principal corresponde al plano (100) y los otros tres picos corresponden a los planos (105), (111) y (115), respectivamente [60, 161, 163]. De acuerdo a los anteriores picos, puede sugerirse que la muestra consiste de cristales hexagonales con cadenas en conformaciones helicoidales, los cuales son características estructurales reportadas para POM [161]. Sin embargo, se observa un pico que no se reportó en la literatura [60] para el paraformaldehído de Sigma-Aldrich, correspondiente a  $2\theta = 24.23^\circ$ .

Estudios cristalográficos han mostrado que existen dos formas polimórficas para los POM [164, 165], las cuales difieren en su estructura de red y en su conformación: un sistema cristallino ortorrómbico de conformación helicoidal y una estructura de celda unitaria hexagonal con la misma conformación helicoidal [161]. Con la excepción de algunos procedimientos que conducen a la formación de la fase ortorrómbica, sola o acompañada por la fase hexagonal en diferentes proporciones, la modificación ortorrómbica no es común, ya que se convierte fácilmente en la fase hexagonal mediante calentamiento [161]. Masatoshi Iguchi reportó la producción de un polioximetileno ortorrómbico [166] cuyos dos planos característicos son (110) y (020) en posición  $2\theta = 21.7^\circ$  y  $23.2^\circ$ , respectivamente, utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Lo anterior sugiere

que el pico en  $2\theta = 24,23^\circ$ , corresponde al plano (110) ortorrómbico. Además, el autor reportó que, en caso de presentarse material amorfo, debería observarse un máximo ancho alrededor de  $2\theta = 20^\circ$ , por lo que podría atribuirse la región entre  $2\theta = 8$  a  $18^\circ$  de la Figura 4.1 a amorficidad en el material.

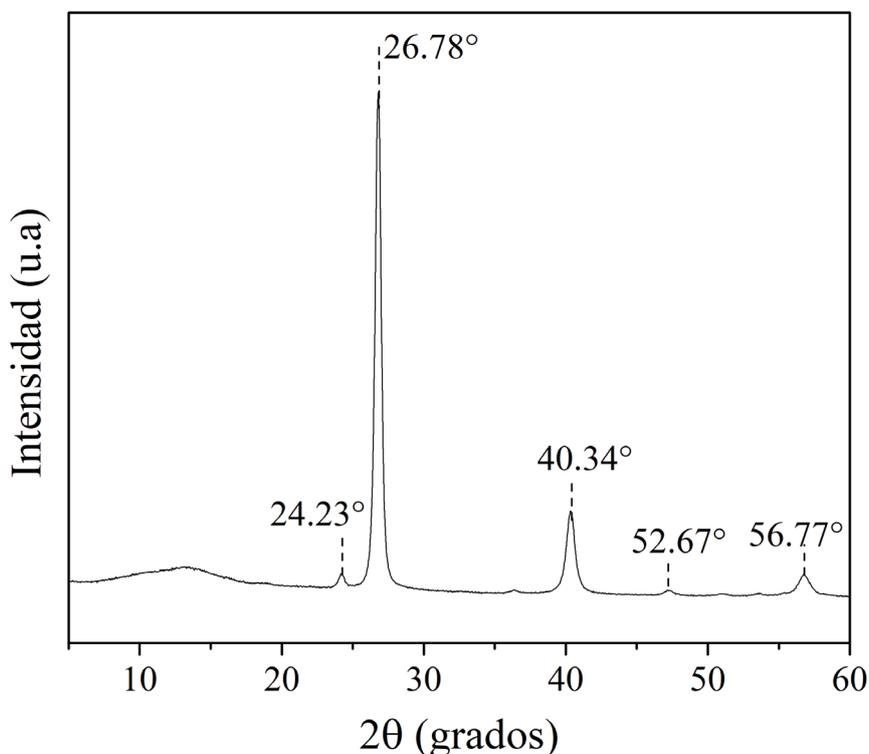


Figura 4.1. Patrón de difracción para el paraformaldehído. Obtenido con radiación  $\text{CoK}\alpha$ .

El tamaño del cristalito aparente (ACS) [60, 162] se calculó empleando la ecuación de Scherrer (Ecuación 4.1). Los resultados se presentan en la Tabla 4.1 y se comparan con materiales reportados en la literatura.

$$ACS = \frac{K\lambda}{(\Delta 2\theta)\cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Donde K es una constante relacionada al tamaño del cristalito el cual se toma como 1,  $\lambda$  es la longitud de onda (0,17910 nm para  $\text{CoK}\alpha$ ),  $\Delta 2\theta$  es la anchura a media altura en radianes y  $\theta$  es el correspondiente ángulo del pico.

El tamaño del cristalito de los dos materiales de Sigma-Aldrich (PFP y PFS) es muy similar, por lo que los autores sugirieron que no hay diferencias significativas a nivel cristalino para ambas muestras. Comparando dichos valores con el paraformaldehído de Inproquim S.A, se observa que la diferencia no sobrepasa el 5.8%, por lo que en cierta medida debe presentar fases cristalinas similares como efectivamente ocurrió con 4 de los 5 picos presentes. Dicha diferencia se atribuye entonces al pico característico del sistema ortorrómbico. Finalmente, los tres valores de las muestras de paraformaldehído muestran diferencias significativas con respecto al copolímero de polioximetileno (POM).

Muestra	Posición d100 2θ (°)	λ (nm)	Δ2θ (°)	ACS (nm)
PFa	26,79	0,1791	0,537	19,64
PFpb	22,92	0,15418	0,394	20,60
PFSc	22,96	0,15418	0,390	20,78
POMd	23,00	0,15418	0,699	12,90

**Tabla 4.1.** Parámetros XRD de los picos correspondientes al plano  $d_{100}$  para varios materiales. <sup>a</sup> Paraformaldehído de Inproquim S.A. Paraformaldehído de Sigma-Aldrich en forma de <sup>b</sup> polvo y <sup>c</sup> gránulos, reportados en [60]. <sup>d</sup> Copolímero F30-03 reportado en referencia [162].

#### 4.4.3. Espectros FTIR

La Figura 4.2 muestra que la mayoría de las bandas (las indicadas en la figura) en el espectro FTIR para el paraformaldehído de Inproquim S.A, son muy similares a las bandas asociadas a dos fuentes de formaldehído importadas tal como el paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo y en gránulos, las cuales se reportan en la literatura [60]. Además, dichas bandas han sido reportadas en la literatura para polioximetilenos (POM) [162, 165, 167-169]. En la Figura 4.2 se muestran con un asterisco (\*) las bandas que no se han podido identificar, donde sobresalen dos regiones en específico. La primera corresponde a las bandas observadas entre 2792 y 2031  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales no se han reportado en la literatura [60] para las dos fuentes de formaldehído de Sigma-Aldrich. La segunda región corresponde a las bandas después de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , puesto que se observa una banda muy amplia alrededor de 3500  $\text{cm}^{-1}$ , la cual no es característica de los polioximetilenos (POM) reportados en la literatura [165, 167, 169] o de las fuentes de formaldehído de Sigma-Aldrich [60]. Sin embargo, la forma de la banda puede sugerir que puede corresponder a la vibración OH del agua, presente como humedad en el sólido.

Se ha reportado que la intensidad de la banda a 903  $\text{cm}^{-1}$  es proporcional al grado de polimerización [60]. Como se mostrará en el Capítulo 5, el paraformaldehído de Inproquim S.A., es menos activo para la síntesis catalítica de nopol, que el paraformaldehído en polvo de Sigma Aldrich y debido a que su descomposición es más lenta (Figura 4.4a) respecto al paraformaldehído en polvo, y similar al paraformaldehído en gránulos [60], se sugiere que el paraformaldehído de Inproquim S.A tiene un mayor peso molecular que el análogo en polvo de Sigma Aldrich. Las bandas correspondientes a 932 y 1239  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las morfologías cristalinas ECC (extended-chain crystal) y FCC (folded-chain crystal) [170]. Las bandas a 900 y 1090  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen solamente a la morfología ECC [170], las cuales muestran una intensidad similar en las dos muestras de paraformaldehído de Sigma-Aldrich [60] pero en la Figura 4.2 se observa una diferencia significativa en las intensidades de ambas bandas para el paraformaldehído Inproquim S.A.

Como se mencionó anteriormente, la banda presente en el rango 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  podría sugerir la presencia de humedad en la muestra. Por tanto, se analizó dicho paraformaldehído luego de un tratamiento térmico a 50 °C por 12 h, resaltando que no se realizó a mayor temperatura porque se da la descomposición hacia formaldehído. Además, se analizó el paraformaldehído de Sigma Aldrich en polvo y una muestra con el mismo tratamiento a 50 °C por 12 h. La Figura 4.3 muestra la comparación entre los espectros FTIR de las cuatro muestras estudiadas, donde se observa que tanto el paraformaldehído de Sigma Aldrich como el de Inproquim S.A presentan la banda ancha y fuerte entre 3000 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ , observando una diferencia con lo reportado en la literatura para el de Sigma Aldrich [60] puesto que no se reportó la presencia de dicha banda. Además, se pudo concluir que esta banda no neces-

riamente se deba a la presencia de humedad en la muestra puesto que los respectivos espectros de los materiales tratados a 50 °C por 12 h, presentan la misma forma ancha de la banda y con intensidad similar.

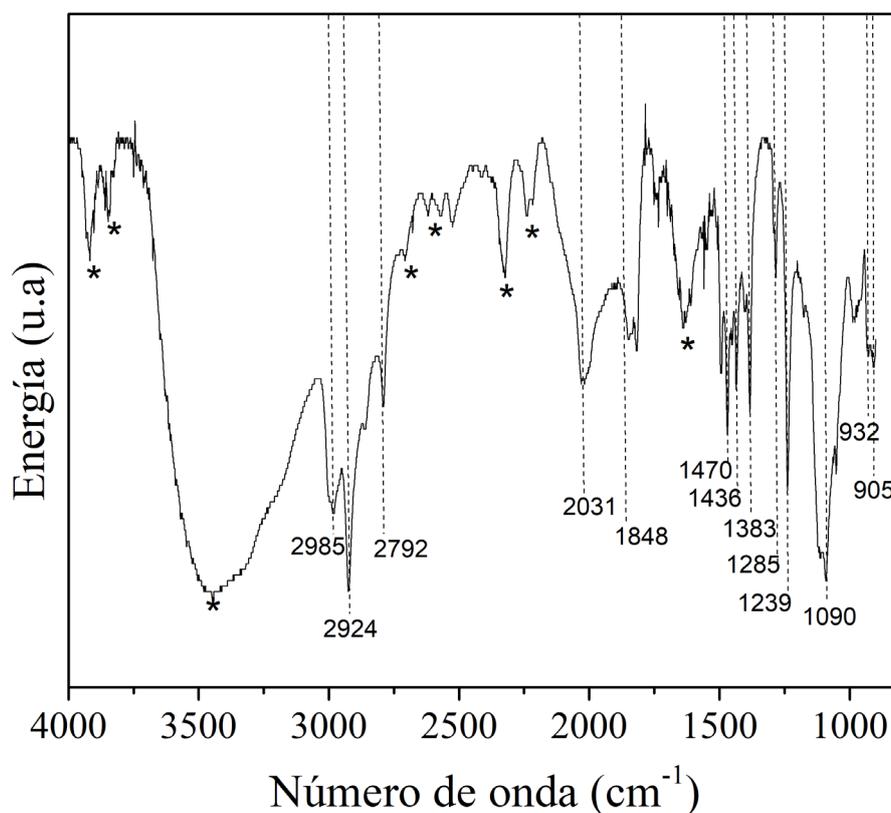


Figura 4.2. Espectro de transformada de Fourier (FTIR) para el paraformaldehído Inproquim S.A. \* Bandas no identificadas.

De acuerdo a tablas de frecuencias de absorción de grupos funcionales orgánicos [171], la vibración de tensión del enlace O-H ocurre en el rango 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  cuya característica de banda de intensidad es fuerte y ancha, lo cual se ajusta a lo observado en la Figura 4.3. Hay otros grupos funcionales [171] como la vibración de tensión en alquenos = C-H que ocurre en el rango 3010-3100  $\text{cm}^{-1}$ , la vibración de tensión en alquinos C H alrededor de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , la vibración de tensión en una amina N-H alrededor de 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ , la vibración de tensión C-H en un compuesto aromático alrededor de 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$ , pero ninguno de ellos es posible teniendo en cuenta que la fórmula química del paraformaldehído es la de un polioximetileno de la forma  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ , con n entre 8 y 100, que corresponde a una polimerización de formaldehído. Por tanto, se sugiere que dicha banda es debida a la vibración de estiramiento o tensión del enlace entre el oxígeno y el hidrógeno (H-O).

#### 4.4.4. Análisis termogravimétricos

En la Tabla 4.2 se presenta la velocidad de calentamiento y la temperatura a la que ocurre la máxima pérdida de masa, que corresponde al máximo en la respectiva curva DTG. Las Figuras 4.4a y 4.4b muestran las curvas de los análisis termogravimétricos (TGA) y las curvas DTG, respectivamente, para las tres velocidades de calentamiento estudiadas: 5, 7,5 y 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Los termogramas para los tres análisis muestran comportamientos similares a los reportados en la literatura [60] para el paraformaldehído en forma de gránulos y polvo, ambos de Sigma Aldrich. La forma de las curvas corresponden a la descomposición térmica hacia compuestos volátiles y/o procesos de secado o desorción de otras sustancias tales como solventes o monómeros [172]. Considerando que las muestras analizadas son polímeros, es coherente esperar que durante los análisis TGA ocurra la descomposición hacia compuestos volátiles como el monómero correspondiente, en este caso formaldehído [60]. De hecho, el formaldehído (HCHO) ha sido detectado como el producto principal de análisis TGA bajo atmósfera de nitrógeno de copolímeros de polioximetilenos con hidroxilos terminales de cadena [60]. Los análisis TGA a las diferentes velocidades de calentamiento no mostraron eventos relacionados con impurezas [60].

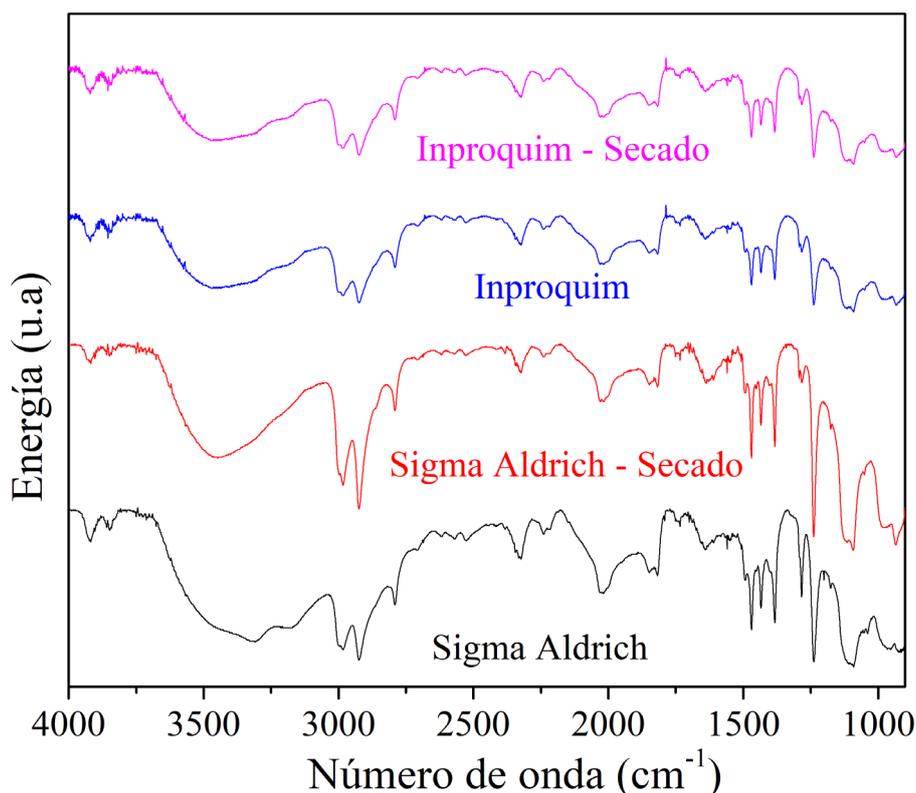


Figura 4.3. Espectro de transformada de Fourier (FTIR) para el paraformaldehído de Inproquim S.A y de Sigma Aldrich en polvo.

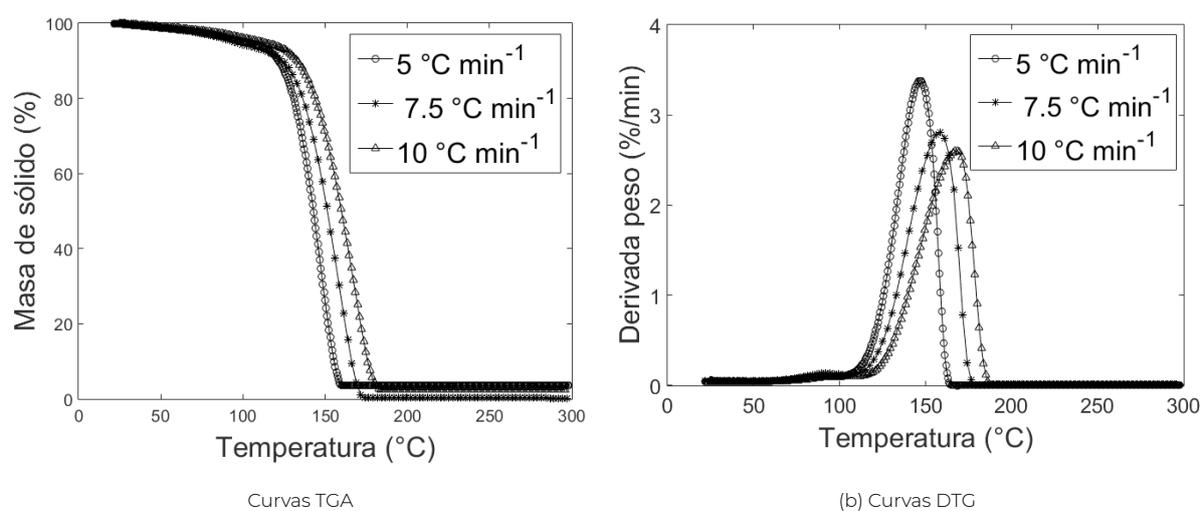
La Figura 4.4a muestra un comportamiento coherente debido a que se ha reportado que el formaldehído se polimeriza lentamente a temperaturas inferiores a 100 °C, por lo que a la temperatura máxima de análisis (300 °C), se espera que ocurra total descomposición de la muestra [160], pero pueden quedar algunos residuos sólidos debido a reacciones incompletas [173], como se observa para la velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Además, comparando la temperatura de la posición máxima ( $T_m$ ) en el análisis DTG (Figura 4.4b) para el paraformaldehído de Inproquim S.A. analizado y el reportado en la literatura [60] para el paraformaldehído de Sigma-Aldrich en gránulos, se observa que dichos valores son similares para cada velocidad de calentamiento, lo que sugiere que el paraformaldehído de Inproquim S.A por presentar forma de gránulos, similar a la de Sigma-Aldrich, conlleva a que los patrones de descomposición sean similares entre sí, como en efecto ocurrió.

#### 4.4.5. Calorimetría diferencial de barrido

El análisis DSC del paraformaldehído (Figura 4.5) no muestra ninguna señal relacionada a la temperatura de transición vítrea o al punto de fusión, típicos de homopolímeros de polioximetilenos [60, 161], pero la señal correspondiente a 163.54 °C se relaciona con el patrón de degradación del paraformaldehído. Para efectos de comparación, la temperatura en que se observó la señal en el análisis DSC para el paraformaldehído en polvo y en gránulos de Sigma-Aldrich fue de 130 °C y 156 °C, respectivamente [60], teniendo en cuenta que las condiciones de análisis fueron las mismas, pudiéndose observar, de manera similar que en los análisis termogravimétricos, la gran semejanza entre el paraformaldehído de Inproquim S.A y el de Sigma-Aldrich en gránulos.

Velocidad de calentamiento (°C min <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C) paraformaldehído gránulos*	T <sub>m</sub> (°C) paraformaldehído polvo*
5	146,83	146,79	114,81
7,5	158,35	156,68	129,92
10	168,21	159,16	138,50

**Tabla 4.2.** Parámetros térmicos del análisis TGA para las muestras del paraformaldehído Inproquim S.A. y comparación con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich. T<sub>m</sub>: temperatura de la posición máxima en el análisis DTG. \* Valores reportados [60].



**Figura 4.4.** (a) Efecto de la velocidad de calentamiento en la descomposición del paraformaldehído. (b) Curvas DTG de la descomposición del paraformaldehído.

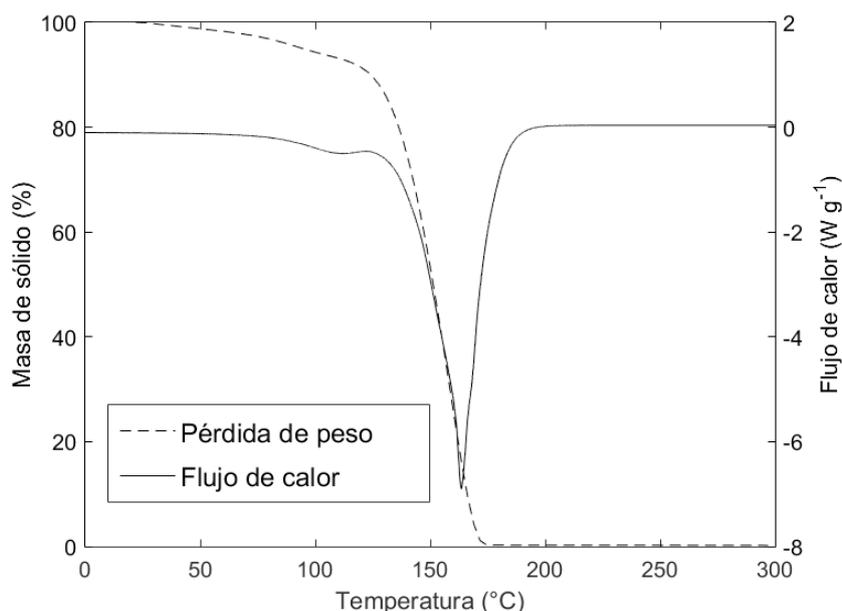


Figura 4.5. Curvas TGA y DSC del paraformaldehído a una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . El mínimo corresponde a  $163.54\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 4.5. ANÁLISIS CINÉTICO

Las cinéticas de las reacciones en fase sólida se han estudiado ampliamente mediante dos métodos: comparación de datos isotérmicos obtenidos para la misma reacción a varias temperaturas y medidas del comportamiento de la velocidad de reacción en el proceso, sometido a una variación progresiva en la temperatura de la muestra de una manera controlada [174]. Independiente de los dos métodos anteriores, el análisis cinético puede desarrollarse mediante ajuste de modelos o modelos libres (métodos isoconversionales) [175]. El uso de métodos de modelos libres o isoconversionales ha ido en un constante crecimiento debido a la posibilidad de estos métodos para calcular valores de energía de activación sin asumir modelos de reacción [175]. Sin embargo, es generalmente necesario un modelo de reacción para realizar una completa descripción de la cinética de cualquier reacción en estado sólido [175], puesto que mediante métodos isoconversionales solo es posible encontrar la energía de activación pero no el factor pre-exponencial.

En el enfoque más tradicional, mantener la temperatura constante (estudios isotérmicos) durante todo el período de reacción representa una idealidad que no puede lograrse en la práctica puesto que se requiere un tiempo finito para calentar la muestra hasta la temperatura deseada [174], por lo que se estudiará la cinética de depolimerización del paraformaldehído utilizando datos no isotérmicos para métodos de ajuste de modelos y métodos de modelos libres (isoconversionales).

### 4.5.1. Ley de velocidad de reacción

La velocidad de reacción para la descomposición en fase sólida se basa generalmente en una ecuación cinética en una sola etapa [176], la cual se relaciona con el grado de avance de la reacción ( $\alpha$ ) y la temperatura (T), mediante dos funciones independientes, como se describe por

medio de la Ecuación 4.2 [174, 176]. Sin embargo, existen casos donde la descomposición del sólido ocurre por pasos múltiples [60], como se mostrará más adelante en este capítulo.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.2)$$

Donde  $k(T)$  corresponde a la constante de reacción, la cual se describe por medio de la ecuación de Arrhenius [175, 177], Ecuación 4.3, y  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Donde  $A$  es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia,  $E$  es la energía de activación y  $R$  es la constante del gas ideal.

El grado de avance de la reacción ( $\alpha$ ) se puede determinar de acuerdo a análisis termogravimétricos (TGA) [175], mediante la Ecuación 4.4:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (4.4)$$

Donde  $m_0$  es el peso inicial,  $m_\infty$  es el peso final y  $m_t$  es el peso en el tiempo  $t$ .

Para datos no isotérmicos, con una velocidad de calentamiento constante ( $\beta$ ), se tiene la Ecuación 4.5.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4.5)$$

El término izquierdo de la Ecuación 4.2 puede relacionarse con la Ecuación 4.5 mediante la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (4.6)$$

Reemplazando las Ecuaciones 4.3 y 4.6 en la Ecuación 4.2, se obtiene la Ecuación 4.7, que corresponde a la ecuación diferencial que modela una reacción de descomposición de un solo paso.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.7)$$

Aplicando separación de variables en la Ecuación 4.7 e integrando la ecuación se obtiene la Ecuación 4.8:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (4.8)$$

Donde  $g(\alpha)$  es la forma integral de la función del modelo de reacción y  $T_0$  es la temperatura inicial del experimento no isotérmico [177]. La Ecuación 4.8 no puede resolverse y expresarse mediante funciones analíticas simples debido a que el lado derecho corresponde a series de funciones  $\gamma$  infinitas [177]. Matemáticamente, algunos autores [60, 176-178] representan la Ecuación 4.8 como sigue a continuación:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4.9)$$

Donde  $T_0$  se introduce como una aproximación para el límite inferior de la integral en el lado derecho de la Ecuación 4.8 como  $T_0 \rightarrow 0$ , teniendo en cuenta que el valor de la temperatura  $T_0$  en casos prácticos es muy pequeña [177].  $p$  hace referencia a una función en términos de  $E/RT$ .

#### 4.5.2. Métodos de ajuste de modelos

Un modelo es una descripción teórica y matemática de qué está ocurriendo experimentalmente [175]. En reacciones en estado sólido, un modelo puede describir un tipo de reacción específica y es posible trasladarlo matemáticamente hacia una ecuación de velocidad de reacción. Muchos modelos han sido propuestos para cinética en estado sólido y estos modelos han sido desarrollados basados en ciertas suposiciones mecanísticas [175]. Los modelos se clasifican con base en la forma gráfica de sus curvas isotérmicas ( $\alpha$  vs.  $t$  o  $d\alpha/dt$  vs.  $\alpha$ ) o con base en sus suposiciones mecanísticas [175]. Basados en su forma, los modelos cinéticos pueden ser agrupados en modelos de aceleración, desaceleración, lineales o sigmoides; para datos no isotérmicos, las gráficas  $\alpha$  vs.  $T$  presentan tendencias similares que las curvas isotérmicas [175]. En la literatura se muestran las gráficas  $\alpha$  vs.  $T$  y  $d\alpha/dT$  vs.  $\alpha$  generadas usando las Ecuaciones 4.7 y 4.8 [175]. Basados en suposiciones mecanísticas, los modelos se clasifican en nucleación, contracción geométrica, difusión y orden de reacción, tal y como se muestra en la Tabla 4.3 [175, 176].

Para condiciones no isotérmicas hay varias relaciones matemáticas usadas para calcular los parámetros de Arrhenius [174, 176, 179], las cuales se diferencian en la manera de aproximar la integral de temperatura de la Ecuación 4.9. Una solución popular para dicha aproximación se basa en la ecuación de Coats-Redfern, Ecuación 4.10.

Modelo	Mecanismo	Modelo de reacción	f(α)	g(α)
1		Ley de potencia (P2)	2(α) <sup>1/2</sup>	α <sup>1/2</sup>
2		Ley de potencia (P3)	3(α) <sup>2/3</sup>	α <sup>2/3</sup>
3	Nucleación	Ley de potencia (P4)	4(α) <sup>3/4</sup>	α <sup>3/4</sup>
4		Avrami-Erofeyev (A2)	2(1 - α)[-ln(1 - α)] <sup>1/2</sup>	[-ln(1 - α)] <sup>1/2</sup>
5		Avrami-Erofeyev (A3)	3(1 - α)[-ln(1 - α)] <sup>2/3</sup>	[-ln(1 - α)] <sup>1/3</sup>
6		Avrami-Erofeyev (A4)	4(1 - α)[-ln(1 - α)] <sup>3/4</sup>	[-ln(1 - α)] <sup>1/4</sup>
7	Contracción geométrica	Área de contracción (R2)	2(1 - α) <sup>1/2</sup>	1 - (1 - α) <sup>1/2</sup>
8		Volumen de contracción (R3)	3(1 - α) <sup>2/3</sup>	1 - (1 - α) <sup>1/3</sup>
9	Difusión	Difusión 1-D (D1)	1/(2α)	α <sup>2</sup>
10		Difusión 2-D (D2)	-[1/ln(1 - α)]	α + (1 - α)ln(1 - α)
11		Difusión 3-D-Jander (D3)	[3(1 - α) <sup>2/3</sup> ]/[2(1 - α) <sup>1/3</sup> ]	(1 - (1 - α) <sup>1/3</sup> ) <sup>2</sup>
12		Ginstling-Brounshtein (D4)	3/[2(1 - α) - 1/3 - 2]	1 - (2/3)α - (1 - α) <sup>2/3</sup>
13	Orden de reacción	Orden 0 (F0/R1)	1	α
14		Orden 1 (F1)	1 - α (1 - α) <sup>2</sup>	-ln(1 - α)
15		Orden 2 (F2)	(1 - α) <sup>3</sup>	1/(1 - α) - 1
16		Orden 3 (F3)	f(α)	(1/2)[(1 - α) <sup>-2</sup> - 1]

Tabla 4.3. Modelos de reacción y sus expresiones integrales para leyes de velocidad en estado sólido.

$$\ln \left( \frac{g_j(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left[ \left( \frac{A_j R}{\beta E_j} \right) \left( 1 - \frac{2R\bar{T}}{E_j} \right) \right] - \frac{E_j}{RT} \quad (4.10)$$

Donde  $T$  es la temperatura experimental promedio. Evaluando los modelos de reacción  $g_j(\alpha)$  presentados en la Tabla 4.3 en la Ecuación 4.10, se obtiene un conjunto de parámetros de Arrhenius determinados mediante regresión lineal de  $\ln((g_j(\alpha))/T^2)$  vs.  $T^{-1}$ . Observando dicha ecuación, se puede concluir que cada regresión se debe realizar para un modelo específico de reacción y para una velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) constante. Los algoritmos para llevar a cabo los cálculos pertinentes se realizaron en Matlab. En los Anexos A.1, A.2 y A.3 se muestran los algoritmos empleados para 5, 7,5 y 10 °C min<sup>-1</sup>, respectivamente. En la Tabla 4.4 se recopilan los resultados obtenidos para la energía de activación ( $E_a$ ), el factor pre-exponencial ( $A$ ) y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) del ajuste lineal, para las tres velocidades de calentamiento. El mejor ajuste, es decir, el mejor coeficiente de determinación de la regresión lineal, indica el modelo cinético que predomina en la descomposición del paraformaldehído [180].

Como se observa en la Tabla 4.4, los modelos cinéticos de nucleación (modelos P y modelos A), contracción (modelos R) y difusión (modelos D) presentan coeficientes de determinación altos (mayores a 0,96) para las tres velocidades de calentamiento, lo cual indica que el modelo puede explicar más del 96% de la variabilidad en la variable dependiente,  $\ln((g_j(\alpha))/T^2)$ , por medio de la variable independiente,  $T^{-1}$ . Además, se presenta lo mismo con dos de los modelos de orden de reacción (F0 y F1) mientras que para los modelos F2 y F3, se obtienen coeficientes de determinación menores a 0,85, lo cual permite descartar totalmente estos modelos como expresiones que gobiernen la cinética de la descomposición del paraformaldehído. Se buscará elegir el o los modelos de reacción que mejor describan la cinética de la descomposición del paraformaldehído, con ayuda de los métodos que se describirán más adelante.

Modelo	$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$			$\beta = 7,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$			$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$		
	$E_a$ (kJ/mol)	$\log$ (A/min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (kJ/mol)	$\log$ (A/min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (kJ/mol)	$\log$ (A/min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ley de potencia (P2)	38,0037	3,8063	0,9809	30,4666	2,8715	0,9823	30,9116	2,9685	0,9796
Ley de potencia (P3)	52,9450	5,7430	0,9826	42,9426	4,4620	0,9843	43,5785	4,5527	0,9819
Ley de potencia (P4)	60,4156	6,7019	0,9831	49,1807	5,2491	0,9849	49,9120	5,3366	0,9826
Avrami Erofejev (A2)	60,3771	6,9182	0,9702	49,0250	5,4396	0,9734	49,1850	5,4555	0,9774
Avrami Erofejev (A3)	37,9780	3,9505	0,9670	30,3628	2,9982	0,9697	30,4269	3,0465	0,9742
Avrami Erofejev (A4)	26,7784	2,4404	0,9631	21,0317	1,7604	0,9651	21,0479	1,8258	0,9702
Área de contracción	100,3464	11,6399	0,9960	82,9598	9,3233	0,9968	83,6571	9,3251	0,9984
Volumen de contracción	108,0177	12,5031	0,9948	89,3697	10,0080	0,9950	89,9406	9,9789	0,9981
Difusión 1-D (D1)	172,4754	20,7636	0,9854	142,7510	16,7481	0,9874	144,9138	16,7884	0,9855
Difusión 2-D (D2)	192,2494	23,1228	0,9930	159,9481	18,7369	0,9946	161,7680	18,6944	0,9947
Difusión 3-D Jander (D3)	222,8557	26,5598	0,9950	185,7010	21,4862	0,9953	186,9703	21,3156	0,9982
Ginstling Brounshtein (D4)	201,7919	23,7468	0,9954	168,0919	19,1615	0,9965	169,7216	19,0763	0,9976
Orden 0 (F0)	82,8276	9,5523	0,9841	67,8947	7,5860	0,9860	68,9123	7,6640	0,9839
Orden 1 (F1)	127,5744	15,6159	0,9730	105,0114	12,5739	0,9764	105,4590	12,4938	0,9800
Orden 2 (F2)	219,6864	27,9011	0,7679	174,1282	21,6958	0,8203	175,4343	21,5720	0,7900
Orden 3 (F3)	334,6064	43,1148	0,6488	261,1524	33,0782	0,7124	263,0627	32,8380	0,6688

Tabla 4.4. Parámetros de Arrhenius para descomposición no isotérmica del paraformaldehído de Inproquim S.A. a tres velocidades de calentamiento: 5, 7,5 y 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 4.5.3. Métodos isoconversionales o de modelos libres

Los métodos isoconversionales son los más usados para calcular la energía de activación debido a que pueden aplicarse a polímeros con mecanismos de degradación complejos [60, 177]. El principio de estos métodos se basa en que la velocidad de reacción a un grado constante de conversión es solo una función de la temperatura [179], lo cual puede demostrarse tomando la derivada logarítmica de la Ecuación 4.2 con respecto a la temperatura, con  $\alpha$  constante, obteniéndose la Ecuación 4.11:

$$\left[ \frac{\partial \left( \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \right)}{\partial T} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial (\ln(k(T)))}{\partial T} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial (\ln(f(\alpha)))}{\partial T} \right]_{\alpha} \quad (4.11)$$

Debido a que el grado de conversión ( $\alpha$ ) es constante, el segundo término del lado derecho de la Ecuación 4.11 es cero. Por tanto, simplificando dicha expresión teniendo en cuenta la Ecuación 4.3, que describe la relación de  $k$  con  $T$ , se obtiene la Ecuación 4.12:

$$\left[ \frac{\partial \left( \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \right)}{\partial T} \right]_{\alpha} = -\frac{E}{R} \quad (4.12)$$

Se puede concluir entonces que la dependencia de la temperatura de la velocidad isoconversional puede ser usada para obtener valores isoconversionales de la energía de activación sin asumir o determinar algún modelo de reacción [179]. Por esta razón, estos métodos se conocen comúnmente como métodos de modelos libres. Sin embargo, no se debe tomar esto literalmente puesto que, aunque dichos métodos no necesiten identificar el modelo de reacción, ellos asumen que la dependencia de la conversión de la velocidad de reacción obedece algún modelo  $f(\alpha)$  [179]. Para obtener experimentalmente la dependencia de la temperatura de la velocidad de reacción, se recomienda realizar los análisis de programas de temperatura (análisis termogravimétricos en esta investigación) con una serie de 3-5 velocidades de calentamiento [179]. Se aconseja también determinar los valores de energía de activación isoconversionales ( $E_{\alpha}$ ) en un rango amplio de  $\alpha = 0,05-0,95$  con un paso no mayor que 0.05, lo cual es muy importante para determinar si un proceso cinético ocurre en un único paso o es complejo cinéticamente (la descomposición ocurre en más de un paso) puesto que una variación significativa de  $E_{\alpha}$  con  $\alpha$  indica que un proceso presenta una cinética compleja [179], es decir, la Ecuación 4.2 no es válida. El principio isoconversional sienta las bases para un gran número de métodos computacionales que utilizan este tipo de modelos, los cuales pueden dividirse generalmente en dos categorías: métodos diferenciales e integrales [179].

#### 4.5.3.1. Método isoconversional diferencial

El método isoconversional diferencial más común es el reportado por Friedman [181]. El modelo matemático para dicho método se describe mediante la Ecuación 4.13, la cual se obtiene a partir de las Ecuaciones 4.2 y 4.3:

$$\left[ \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \right]_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (4.13)$$

Para un grado de conversión  $\alpha$  constante, la gráfica de  $\ln(d\alpha/dt)$  vs.  $1/T$  obtenida a partir de los análisis termogravimétricos a varias velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), etiquetado como  $i$ , debería ser una línea recta cuya pendiente permite encontrar el valor de la energía de activación. Además, a partir del intercepto del ajuste lineal, podría determinarse el factor pre-exponencial para cada valor de  $\alpha$ , solo si se conoce el modelo de reacción,  $f(\alpha)$ .

Se observa que para realizar la regresión lineal de la Ecuación 4.13 para cada valor de  $\alpha$ , se requiere encontrar  $d\alpha/dt$ , para lo cual se hace muy útil ajustar un polinomio para cada conjunto de datos, es decir, para cada velocidad de calentamiento (5, 7,5 y 10 °C min<sup>-1</sup>), y así, evitar realizar dichas derivadas numéricamente, lo cual conlleva a errores numéricos de truncamiento puesto que las aproximaciones se basan en ecuaciones en diferencias [182]. Se ajustaron los datos experimentales a un polinomio cuadrático como se muestra en la Ecuación 4.14, debido a que fue el polinomio de menor grado con que se obtuvo muy buenos ajustes para los datos experimentales. Con un ajuste lineal no se lograron altos coeficientes de determinación. Además, ajustar polinomios cúbicos o de mayor grado, sería innecesario debido a los ajustes bastante buenos con los modelos cuadráticos (ver Tabla 4.5).

$$\alpha(t) = At^2 + Bt + C \quad (4.14)$$

Cabe resaltar que el tiempo correspondiente a determinada temperatura y velocidad de calentamiento, se puede hallar de acuerdo a la forma integral de la Ecuación 4.5, como se muestra en la Ecuación 4.15:

$$t = \frac{T - T_0}{\beta} \quad (4.15)$$

Los parámetros A, B, C y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de los ajustes para el polinomio cuadrático, para cada una de las velocidades de calentamiento, se muestran en la Tabla 4.5. Los ajustes del modelo se llevaron a cabo en el mismo algoritmo desarrollado en Matlab para los cálculos mediante el método de Friedman, Ecuación 4.13, tal y como se muestra en el Anexo A.4. Los resultados para la energía de activación y el correspondiente coeficiente de determinación se muestran en la Tabla 4.6.

Parámetro	$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )		
	5	7,5	10
A	0,0112	0,0171	0,0255
B	-0,3945	-0,3942	-0,4626
C	3,4802	2,3172	2,1062
R <sup>2</sup>	0,9958	0,9970	0,9977

Tabla 4.5. Parámetros para el ajuste del avance de reacción vs. tiempo para las tres velocidades de calentamiento.

De acuerdo a los coeficientes de determinación para los tres polinomios cuadráticos ajustados reportados en la Tabla 4.5, se concluye que el ajuste de dichos datos experimentales a polinomios de segundo grado fue correcto puesto que el modelo logra explicar más del 99,5% de variabilidad en la variable respuesta o dependiente (avance de reacción,  $\alpha$ ) mediante la variable independiente (tiempo,  $t$ ).

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.6, cabe resaltar que se aplicó el método de Friedman a partir de  $\alpha = 0,10$  y no de  $0,05$  como es lo recomendado en la literatura, debido a que se evidenciaron posibles errores en los cálculos al implementarlos en este conjunto de datos puesto que el porcentaje de peso remanente de la muestra en este rango disminuye muy lentamente, lo cual conlleva a que los cálculos sean muy sensibles, numéricamente. Los resultados muestran una clara dependencia de la energía de activación con el avance de la reacción, puesto que los valores fluctúan entre  $63,8470$  y  $30,7850$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , disminuyendo a medida que avanza la descomposición del sólido. Además, los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) para cada valor de  $\alpha$  muestran que los datos experimentales se ajustan de muy buena forma al modelo de Friedman (Ecuación 4.13). Por tanto, los resultados sugieren que la cinética de la descomposición del paraformaldehído ocurre en más de un paso [177, 179], lo cual se validará más adelante mediante otros métodos.

$\alpha$	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$R^2$	$\alpha$	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$R^2$
0,10	63,8470	0,9504	0,55	35,8230	0,9879
0,15	49,7540	0,9826	0,60	35,0980	0,9877
0,20	45,3310	0,9865	0,65	34,4260	0,9874
0,25	42,8250	0,9875	0,70	33,7920	0,9871
0,30	41,0180	0,9878	0,75	33,1870	0,9867
0,35	39,6480	0,9880	0,80	32,6090	0,9861
0,40	38,5010	0,9882	0,85	32,0230	0,9855
0,45	37,5030	0,9880	0,90	31,4310	0,9848
0,50	36,6080	0,9879	0,95	30,7850	0,9841

Tabla 4.6. Energía de activación mediante método isoconversional diferencial de Friedman.

#### 4.5.3.2. Método isoconversional integral

La Ecuación 4.9 es la base del método isoconversional integral. Como se mencionó anteriormente, la integral no puede resolverse analíticamente y diferentes aproximaciones se han propuesto [177, 179]. Una solución interesante y muy usada considera que el término  $2RT/E$  (Ecuación 4.10) es mucho menor que la unidad y se conoce como el método de Kissinger-Akahi-ira-Sunose (KAS) [183, 184], el cual se describe por medio de la Ecuación 4.16:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{AR}{g(\alpha)E_\alpha} \right) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (4.16)$$

Para cada grado de conversión ( $\alpha$ ) a diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), la gráfica de  $\ln(\beta/T^2)$  vs.  $1/T$ , debe corresponder a una línea recta cuya pendiente permite encontrar el valor de la energía de activación [177]. Además, a partir del intercepto del ajuste lineal, podría

determinarse el factor pre-exponencial para cada valor de  $\alpha$ , solo si se conoce el modelo de reacción,  $f(\alpha)$ .

Los ajustes del modelo se llevaron a cabo mediante un algoritmo implementado en Matlab, el cual se observa en el Anexo A.5. Los resultados para la energía de activación y el correspondiente coeficiente de determinación se muestran en la Tabla 4.7.

De forma similar que, con el método de Friedman, se aplicó el método KAS para el rango de grado de conversión  $\alpha = 0,10-0,95$ . Los valores de energía de activación siguen una tendencia similar, en aspectos generales, que el método de Friedman, puesto que dichos valores decrecen a medida que avanza la reacción de descomposición, desde un valor de 67,4240 hasta 45,4650  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Mediante este método, se observó que cuando  $\alpha = 0,15$ , se obtiene el máximo valor de energía de activación (69,5290  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), cuyo comportamiento no se observó en el método de Friedman. Adicionalmente, el coeficiente de determinación para  $\alpha = 0,10$  es de 0,8437, mucho menor a los obtenidos para los demás valores de grado de conversión, lo que podría indicar la sensibilidad que siguen presentando los datos experimentales en este rango al momento de realizar los respectivos cálculos. Los resultados con el método isoconversional integral (KAS) muestran, igual que el método diferencial (Friedman), la dependencia que tiene la energía de activación con el avance de la reacción, lo cual sugiere que la cinética de la depolimerización del paraformaldehído ocurre en más de un solo paso [177, 179].

$\alpha$	Ea ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	$\alpha$	Ea ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
0,10	67,4240	0,8437	0,55	52,5210	0,9970
0,15	69,5290	0,9496	0,60	51,2620	0,9979
0,20	67,0340	0,9729	0,65	50,1010	0,9984
0,25	64,1480	0,9815	0,70	49,0970	0,9990
0,30	61,8900	0,9868	0,75	48,2540	0,9994
0,35	59,4350	0,9892	0,80	47,5910	0,9996
0,40	57,2920	0,9920	0,85	46,9550	0,9999
0,45	55,7420	0,9942	0,90	46,2450	1,0000
0,50	54,2530	0,9961	0,95	45,4650	1,0000

Tabla 4.7. Energía de activación mediante método isoconversional integral (KAS).

#### 4.5.3.3. Comparación entre los dos métodos isoconversionales

En la Figura 4.6a se muestra la dependencia de la energía de activación para grados de conversión entre 0,10 y 0,95, usando dos métodos isoconversionales: Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Friedman (FR). Los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) para la evaluación de  $E_a$  cada  $\alpha$  están por debajo de 0,98 para  $\alpha < 0,25$  usando el método integral con un mínimo de  $R^2 = 0,84$  para  $\alpha = 0,10$ , tal y como se observa en la Figura 4.6b. En contraste, con el método diferencial se obtiene solamente un  $R^2$  (0,95) por debajo de 0,98 que corresponde a  $\alpha = 0,10$ , lo cual muestra gran similitud en el comportamiento de la energía de activación obtenida a partir de los datos experimentales mediante métodos isoconversionales de dos diferentes tipos de modelos matemáticos (integral y diferencial).

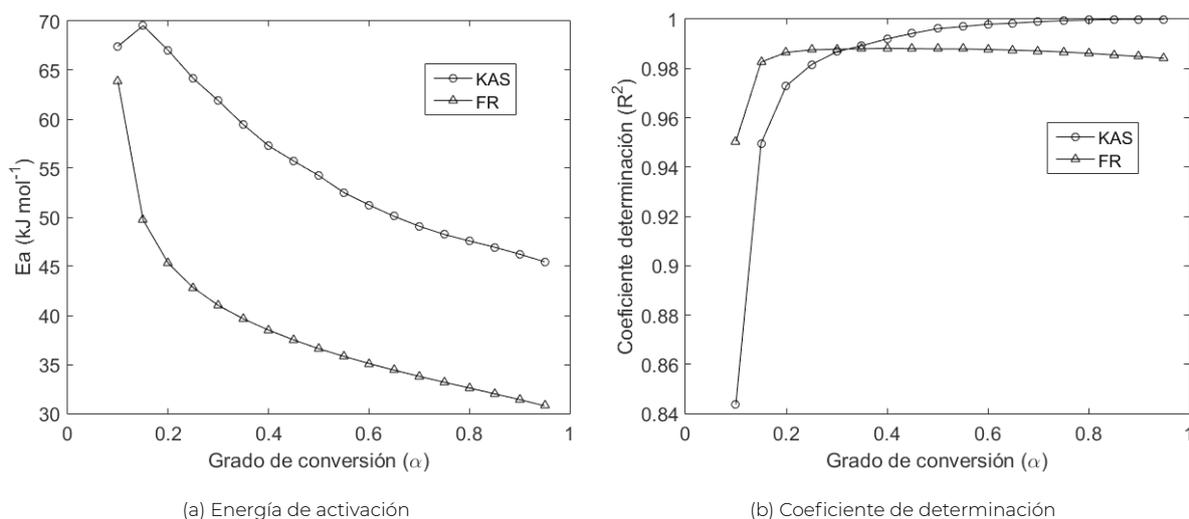


Figura 4.6. Efecto del grado de conversión ( $\alpha$ ) sobre (a) energía de activación  $E_a$  y (b) coeficiente de determinación  $R^2$ , con los métodos KAS y FR.

En la literatura se reporta el análisis para paraformaldehído en forma de gránulos de 95% de pureza, de la marca Sigma-Aldrich [60], para el cual se obtiene un comportamiento similar en las curvas  $E_a$  vs.  $\alpha$  mediante los métodos KAS y FR, puesto que el método KAS mostró mayores valores  $E_a$  que el método FR para un mismo grado de conversión, tal y como se observa en la Figura 4.6a. Los autores reportaron que la energía de activación fluctuó en un amplio rango para ambos métodos; por ejemplo, ésta presentó valores entre 60 a 100 kJ mol<sup>-1</sup> para el método KAS y para el paraformaldehído analizado en este trabajo, fluctuó entre 45.47 a 69,53 kJ mol<sup>-1</sup>, con el mismo método.

A partir de los resultados anteriores, se puede concluir que la cinética de la depolimerización del paraformaldehído no se da en un único paso, sino que presenta una cinética mucho más compleja, debido a que las energías de activación dependen fuertemente del grado de conversión para cada uno de los dos métodos isoconversionales empleados [177]. Dado que probablemente pueden ocurrir reacciones paralelas, se verifica esto mediante el cálculo de la energía de activación mediante los métodos lineales de Kissinger [179] y Farjas [185]. Si ocurre un único paso en la depolimerización, las energías de activación obtenidas con cada método deben ser casi las mismas [185]. Estos cálculos se muestran en la Sección 4.5.4.

#### 4.5.4. Métodos de Kissinger y Farjas

El modelo de Kissinger [184], Ecuación 4.17, se obtiene a partir de las Ecuaciones 4.2 y 4.3 bajo las condiciones de velocidad de reacción máxima, donde la segunda derivada ( $d^2\alpha/dt^2$ ) es cero [179]. En este método, el lado izquierdo de la Ecuación 4.17 se grafica vs.  $T_m^{-1}$  con el fin de realizar un ajuste lineal donde  $m$  indica la posición máxima o la velocidad máxima. Una limitación de este método es que la determinación precisa de la energía de activación requiere que  $f'(\alpha_m)$  sea independiente de  $\beta$ , puesto que en caso de que esto no se cumpla, podría obtenerse un error sistemático en el ajuste lineal; otra limitante de este método se basa en que el modelo de cálculo no tiene en cuenta la complejidad del proceso cinético [179].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E}f'(\alpha_m)\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (4.17)$$

El método de Farjas [185] para evaluar la ocurrencia de reacciones simultáneas se basa en un estudio del ancho del pico en el análisis DTG, el cual se describe mediante el modelo matemático de la Ecuación 4.18, análogo a la Ecuación 4.17 del método de Kissinger. Los autores mostraron que el ancho del pico es sensible a las desviaciones respecto a los modelos de reacción cinéticos.

$$\ln(\Delta t_{FWHM}) = \frac{E}{RT_m} + \ln\left(\frac{\Delta t'_{FWHM}}{A}\right) \quad (4.18)$$

Donde  $\Delta t_{FWHM}$  es la anchura a media altura del máximo en unidades de tiempo y  $\Delta t'_{FWHM}$  es su valor normalizado.

La Tabla 4.8 muestra los datos de entrada para llevar a cabo los cálculos mediante los modelos de Kissinger y Farjas, los cuales se tomaron de los análisis termogravimétricos. El algoritmo desarrollado en Matlab para ambos métodos se muestra en el Anexo A.6. Los resultados obtenidos para los dos modelos se recopilan en la Tabla 4.9 y en la Figura 4.7.

La Figura 4.7 muestra un muy buen ajuste de los dos métodos, Kissinger y Farjas, con los datos experimentales, lo cual puede verificarse con los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) reportados en la Tabla 4.9 ya que son mayores a 0.98 y, por tanto, logran explicar más del 98% de la variabilidad de los datos experimentales por medio del modelo. Sin embargo, la energía de activación con ambos métodos fue de 42,93 kJ mol<sup>-1</sup> y 28,72 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente, siendo valores considerablemente diferentes, por lo que se tienen suficientes argumentos para concluir que el análisis cinético para la depolimerización del paraformaldehído envuelve más de un único paso, como se estudiará en la siguiente sección. Resultados similares se encontraron para el paraformaldehído en forma de gránulos de Sigma-Aldrich [60], puesto que las energías de activación son 68,5 y 51,1 kJ mol<sup>-1</sup>, para los métodos de Kissinger y Farjas, respectivamente, por lo que los autores concluyeron que dicha cinética ocurría en más de un paso.

$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )	$T_m$ (K)	$\alpha_m$	$\Delta t_{FWHM}$ (s)
5	419,98	0,6570	307,92
7,5	431,50	0,6958	256,16
10	441,36	0,7300	206,22

Tabla 4.8. Datos experimentales para la evaluación de los métodos Kissinger y Farjas.

Parámetros	Kissinger	Farjas
Pendiente	-5162,6997	-3453,9889
Intercepto	1,8289	-2,4833
$R^2$	0,9978	0,9888
$E_a$ (kJ/mol)	42,9251	28,7181

Tabla 4.9. Resultados de los ajustes lineales para los métodos Kissinger y Farjas.

#### 4.3.5. Determinación de modelo cinético: Método Master Plot

Cuando múltiples pasos están involucrados en el proceso cinético, la conversión global puede ser descrita mediante el conjunto de Ecuaciones 4.19-4.21 [179, 186]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{I_1}{\beta} k_1(T) f_1(\alpha_1) + \frac{I_2}{\beta} k_2(T) f_2(\alpha_2) \quad (4.19)$$

$$I_1 + I_2 = 1 \quad (4.20)$$

$$I_1\alpha_1 + I_2\alpha_2 = \alpha \quad (4.21)$$

Donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son los grados de conversión específicos asociados a dos reacciones paralelas individuales,  $\alpha$  es la conversión global,  $I_1$  y  $I_2$  son las fracciones de contribución de cada proceso y  $\beta$  es la velocidad de calentamiento.

Vyazovkin y colaboradores reportaron el uso de métodos integrales para evaluar la energía de activación cuando ocurran reacciones complejas [60]. Estos métodos son útiles si los métodos lineales fallan en el cálculo de  $E_a$  y no hay evidencia de reacciones múltiples. Como se mencionó anteriormente, al haber evidencia de que la cinética ocurre en reacciones múltiples, no se considera necesario realizar los cálculos utilizando dicho método (Método modificado no lineal, MNL). Sin embargo, de la literatura se conoce que el método modificado no lineal resulta en valores muy similares a los obtenidos con el método isoconversional diferencial de Friedman [187, 188], el cual se mostró anteriormente en la Figura 4.6a. El patrón en esta figura es típico de un mecanismo de descomposición complejo con reacciones múltiples [179, 188-190]; sin embargo, con análisis TGA es posible proponer un “esquema cinético”

[189] pero no un enfoque de mecanismo el cual requiere el uso de análisis TGA con espectrometría de masas [191].

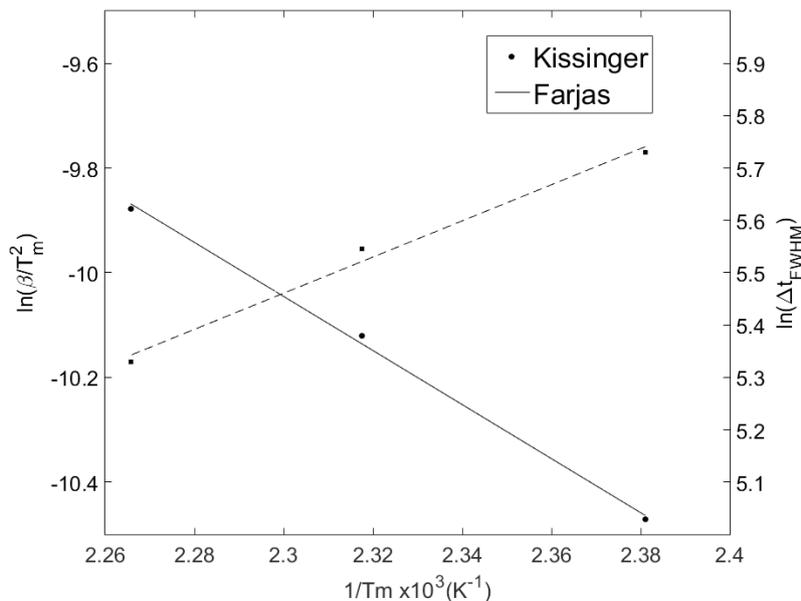


Figura 4.7. Gráficas de los métodos de Kissinger y Farjas para estimar la energía de activación para la descomposición del paraformaldehído. Las líneas continuas corresponden al ajuste lineal y los símbolos corresponden a los datos experimentales.

En la literatura se han reportado diferentes métodos gráficos que permiten obtener los modelos de reacción de sólidos a partir de los análisis TGA [60]: el método diferencial o función Y ( $\alpha$ ), el método integral y el método combinado o función Z ( $\alpha$ ), el cual se conoce como «Master Plot» [192, 193]. En muchos casos, los datos cinéticos experimentales pueden transformarse fácilmente en curvas experimentales Master Plot. Comparando estas curvas con las curvas Master Plot teóricas, es posible elegir el mecanismo apropiado, o al menos, la cinética conveniente [192]. Para usar el método Master Plot, el proceso debe tener solo una reacción por lo que los parámetros cinéticos deberían mantenerse relativamente constante en todo el rango de conversión [179]. Como anteriormente se ha mencionado, la cinética del paraformaldehído en estudio ocurre en más de un paso, por lo que puede aplicarse el método Master Plot pero teniendo en cuenta que debe utilizarse en intervalos pequeños de conversión de reacción ( $\Delta\alpha$ ) y por tanto, la energía de activación se considera constante en dicho rango [60]. De esta manera, es posible obtener los esquemas cinéticos para reacciones múltiples. Los cálculos se realizan con un paso de  $\Delta\alpha = 0.01$  en el rango de  $\alpha$  entre 0.03 y 0.98. La forma integral del modelo Master Plot se describe por medio de la Ecuación 4.22 [192]:

$$\frac{g(\alpha_i)}{g(\alpha_{i+1})} = \frac{(\theta_{\alpha,i})}{(\theta_{\alpha,i+1})} \quad (4.22)$$

Donde  $\alpha_{i+1} = \alpha_i + \Delta\alpha$ . Para una velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) constante, el valor de  $\theta$  para un determinado valor de  $\alpha$  ( $\theta_\alpha$ ) puede hallarse mediante la Ecuación 4.23 [192].

$$\theta = \frac{E}{\beta R} p(x) \quad (4.23)$$

Donde  $x$  se define mediante la Ecuación 4.24. La función  $p(x)$ , que representa la integral de temperatura, no puede ser expresada mediante una familia de soluciones analíticas, por tanto se emplea la solución de dicha función mediante series convergentes [192]. Una aproximación fue propuesta por Senum y Yang, corregida por Flynn [194], el cual mejora la precisión, cuyo modelo matemático se muestra en las Ecuaciones 4.25 y 4.26.

$$x = \frac{E}{RT} \quad (4.24)$$

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \pi(x) \quad (4.25)$$

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (4.26)$$

El método Master Plot, Ecuaciones 4.22-4.26, se aplican para los 16 modelos de reacción planteados en la Tabla 4.3, cuyas energías de activación se reportaron anteriormente en la Tabla 4.4 para cada velocidad de calentamiento. Para determinar el mejor modelo de reacción, es decir, el modelo de reacción que mejor se adapta a los datos experimentales, se calcula el error relativo (ER) mediante la Ecuación 4.27.

$$ER = \frac{\text{máx} \left( \frac{g(\alpha_i)}{g(\alpha_{i+1})}, \frac{\theta_{\alpha,i}}{\theta_{\alpha,i+1}} \right) - \text{mín} \left( \frac{g(\alpha_i)}{g(\alpha_{i+1})}, \frac{\theta_{\alpha,i}}{\theta_{\alpha,i+1}} \right)}{\text{mín} \left( \frac{g(\alpha_i)}{g(\alpha_{i+1})}, \frac{\theta_{\alpha,i}}{\theta_{\alpha,i+1}} \right)} \quad (4.27)$$

ER se relaciona con el coeficiente de correlación (r) mediante la Ecuación 4.28:

$$r = 1 - ER \quad (4.28)$$

Como sería tedioso y además poco práctico, comparar las gráficas r vs.  $\alpha$  para los 16 modelos a las 3 velocidades de calentamiento, se calcula la suma de cuadrados residuales (SSR) para cada uno de los modelos a cada velocidad de calentamiento, mediante la Ecuación 4.29, la cual nos sugiere cuales modelos presentan la menor discrepancia en la Ecuación 4.22.

$$SSR_{j,\beta} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{g(\alpha_i)}{g(\alpha_{i+1})} - \frac{\theta_{\alpha,i}}{\theta_{\alpha,i+1}} \right)^2 \quad (4.29)$$

Donde j indica que la sumatoria se hace para cada uno de los 16 modelos y  $\beta$  que se hace para cada una de las 3 velocidades de calentamiento. Los algoritmos para llevar a cabo los respectivos cálculos con base en los modelos matemáticos planteados anteriormente, para las tres velocidades: 5, 7,5 y 10 °C min<sup>-1</sup>, se muestran en los Anexos A.7, A.8 y A.9, respectivamente. Los resultados de la suma de cuadrados residuales (SSR) para cada modelo y cada velocidad de calentamiento se muestran en la Tabla 4.10.

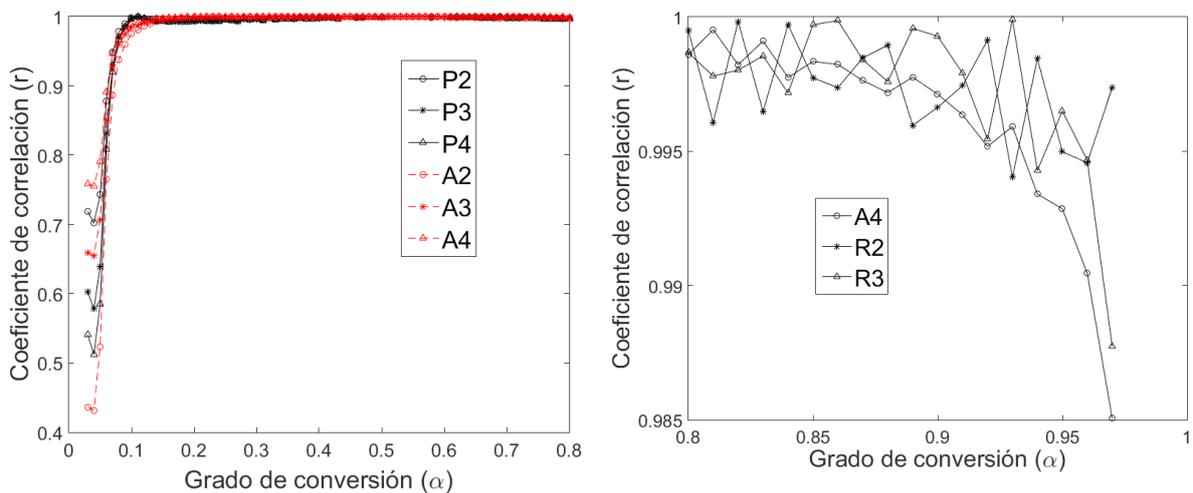
Los resultados de la Tabla 4.10 sugieren que los modelos de nucleación (modelos P y A) y los de contracción geométrica (modelos R) son los modelos más adecuados para describir la depolimerización del paraformaldehído. Según el comportamiento en las gráficas r vs.  $\alpha$  para  $\beta = 5$  °C min<sup>-1</sup>, el análisis se dividió en tres zonas: la primera zona entre  $\alpha = 0,03$  y 0,15, la segunda zona entre  $\alpha = 0,15$  y 0,80, y la tercera zona entre  $\alpha = 0,80$  y 0,98. La Figura 4.8a muestra el comportamiento en las zonas 1 y 2, mientras que la Figura 4.8b muestra el comportamiento en la zona 3.

En la Figura 4.8a se muestran los 6 modelos que mejores coeficientes de correlación arrojaron con  $\beta = 5$  °C min<sup>-1</sup> para las dos primeras zonas ( $\alpha = 0,03$  a 0,80), donde se observa que en la zona 1 ( $\alpha = 0,03$  a 0,15), el coeficiente de correlación empieza a incrementarse a medida que aumenta el grado de conversión, observándose que el modelo de Avrami-Erofeyev (A4) presenta coeficientes desde  $r = 0,75$  mientras que los otros 5 modelos empiezan en menores valores para r. En la zona 2, se observa que en general los 6 modelos presentan coeficientes de correlación muy cerca de 1. Por tanto, se elige el modelo A4, que corresponde a un modelo de nucleación, como el mejor modelo de reacción que describe la depolimerización del paraformaldehído de Inproquim S.A. entre  $\alpha = 0,03$  y 0,80.

Modelo	SSR		
	5 °C min <sup>-1</sup>	7.5 °C min <sup>-1</sup>	10 °C min <sup>-1</sup>
Ley de potencia (P2)	0,1271	0,0851	0,0831
Ley de potencia (P3)	0,1990	0,1396	0,1334
Ley de potencia (P4)	0,2355	0,1686	0,1594
Avrami-Erofeyev (A2)	0,3354	0,2561	0,2339
Avrami-Erofeyev (A3)	0,1779	0,1281	0,1201
Avrami-Erofeyev (A4)	0,1077	0,0745	0,0708
Área de contracción (R2)	0,4969	0,4072	0,3578
Volumen de contracción (R3)	0,5705	0,4787	0,4152
Difusión 1-D (D1)	0,6070	0,5497	0,4525
Difusión 2-D (D2)	0,7158	0,6837	0,5455
Difusión 3-D-Jander (D3)	0,8879	0,8983	0,6914
Ginstling-Brounshtein (D4)	0,7682	0,7492	0,5897
Orden 0 (F0)	0,3408	0,2578	0,2364
Orden 1 (F1)	0,7705	0,6723	0,5711
Orden 2 (F2)	1,8194	1,7425	1,4438
Orden 3 (F3)	3,1019	3,1935	2,6347

Tabla 4.10. Suma de cuadrados residuales para cada modelo y cada velocidad de calentamiento.

En la Figura 4.8b se muestran los 3 modelos que mejores coeficientes de correlación arrojaron con  $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$  para la tercera zona ( $\alpha = 0,80$  a  $0,98$ ), donde se observa que el modelo de área de contracción (R2) presenta en general, el mejor ajuste de los datos experimentales. Por tanto, se elige el modelo R2, que corresponde a un modelo de contracción geométrica, como el mejor modelo de reacción que describe la depolimerización del paraformaldehído de Inproquim S.A entre  $\alpha = 0,80$  y  $0,98$ .



(a) Zonas 1 y 2 ( $\alpha = 0,03-0,80$ ). Modelos P y A.

(b) Zona 3 ( $\alpha = 0,80-0,98$ ). Modelos A4, R2 y R3.

Figura 4.8. Coeficiente de correlación vs. Grado de conversión para  $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$ .

Comportamientos similares a la Figura 4.8 lograron obtenerse para las otras dos velocidades de calentamiento ( $7,5$  y  $10 \text{ °C min}^{-1}$ ), por lo cual no se requiere reportarlas. Ahora, cono-

ciendo las zonas y los modelos para cada una de ellas, puede determinarse la energía de activación y el factor pre-exponencial, tal y como se muestra en la siguiente sección.

#### 4.5.6. Determinación de parámetros cinéticos

El modelo Avrami-Erofeyev (A4) es el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales del análisis TGA en la primera región que abarca desde  $\alpha = 0,03$  hasta  $0,80$  y el modelo de área de contracción (R2) es el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales del análisis TGA en la segunda región,  $\alpha = 0,80$  hasta  $0,98$ . Debido a lo anterior, se emplea la ecuación de Coat-Redfern (Ecuación 4.10) para determinar los parámetros cinéticos en las dos regiones mencionadas anteriormente, teniendo en cuenta los datos experimentales obtenidos de los análisis termogravimétricos. Los algoritmos para llevar a cabo los cálculos pertinentes se realizaron en Matlab, y se muestran en los Anexos A.10, A.11 y A.12 para  $5, 7,5$  y  $10$   $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , respectivamente. En la Tabla 4.11 se recopilan los resultados de la energía de activación ( $E_a$ ), el factor pre-exponencial (A) y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) del ajuste lineal, para las tres velocidades de calentamiento.

Como se observa en los resultados de los parámetros cinéticos, los valores obtenidos para la velocidad de  $5$   $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , presenta una desviación respecto a los determinados con las otras dos velocidades de calentamiento. Esto puede deberse básicamente a errores sistemáticos en los análisis termogravimétricos. La Tabla 4.12 muestra el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación para los dos parámetros cinéticos (energía de activación y factor pre-exponencial) mediante los dos modelos de reacción.

$\beta$ ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	Parámetros	Modelo	
		A4	R2
5	Ea (kJ mol $^{-1}$ )	22,8978	89,5794
	log(A/min $^{-1}$ )	1,8929	10,2882
	R $^2$	0,9818	0,9999
7,5	Ea (kJ mol $^{-1}$ )	18,0538	72,7541
	log(A/min $^{-1}$ )	1,3500	8,0650
	R $^2$	0,9829	0,9925
10	Ea (kJ mol $^{-1}$ )	18,4175	70,3102
	log(A/min $^{-1}$ )	1,4698	7,7021
	R $^2$	0,9927	0,9963

Tabla 4.11. Parámetros cinéticos y coeficiente de determinación para los dos modelos que describen la depolimerización del paraformaldehído de Inproquim S.A.

Finalmente, se tiene que el modelo matemático que describe la depolimerización del paraformaldehído es el mostrado en el conjunto de Ecuaciones 4.30-4.32, con base en el modelo mostrado en las Ecuaciones 4.19-4.21.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{4I_{A4}A_{A4}}{\beta} \exp\left(\frac{-E_{A4}}{RT}\right) (1 - \alpha_{A4}) [-\ln(1 - \alpha_{A4})]^{3/4} + \frac{2I_{R2}A_{R2}}{\beta} \exp\left(\frac{-E_{R2}}{RT}\right) (1 - \alpha_{R2})^{1/2} \quad (4.30)$$

Parámetro cinético	Estadístico	Modelo	
		A4	R2
Energía de activación	Ea,promedio kJ mol <sup>-1</sup>	19,7897	77,5479
	Desviación estándar, SD (kJ mol <sup>-1</sup> )	2,6978	10,4910
	Coficiente de variación, CV (%)	13,6325	13,5284
Factor pre exponencial	log(A/min <sup>-1</sup> ), medio	1,5709	8,6851
	Desviación estándar, SD	0,2852	1,4001
	Coficiente de variación, CV (%)	18,1560	16,1207

Tabla 4.12. Parámetros cinéticos mediante los dos modelos de reacción con sus parámetros estadísticos.

$$I_{A4} + I_{R2} = 1 \quad (4.31)$$

$$I_{A4}\alpha_{A4} + I_{R2}\alpha_{R2} = \alpha \quad (4.32)$$

Donde los parámetros cinéticos son  $A_{A4} = 37,2306 \text{ min}^{-1}$ ,  $A_{R2} = 4,8428 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ ,  $E_{A4} = 19,7897 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{R2} = 77,5479 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Los parámetros  $I_{A4}$ ,  $I_{R2}$ ,  $\alpha_{A4}$  y  $\alpha_{R2}$  se determinan comparando la curva experimental con la curva teórica obtenida mediante optimización [186], cuya función objetivo fue minimizar la suma de cuadrados residuales (SSR). Los detalles del modelo matemático para  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  se muestran en el algoritmo empleado en Matlab, Anexo Sección A.13. Optimizando el modelo matemático, se encuentra que  $I_{R2} = 0,89333$  y  $\alpha_{R2} = 0,026667$  para un coeficiente de determinación del 94.578%, el cual es un muy buen ajuste de los datos experimentales al modelo de depolimerización, teniendo en cuenta la variabilidad de los datos experimentales (específicamente los resultados obtenidos para el análisis TGA a una velocidad de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , Figura 4.4a, debido a que no se obtuvo descomposición total del sólido) y errores sistemáticos en el momento de hallar las energías de activación para cada zona, lo cual afecta significativamente este tipo de cálculos. La Figura 4.9 muestra la comparación entre las curvas  $\alpha$  vs. temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) experimentales y las obtenidas con el modelo, para las tres velocidades de calentamiento estudiadas, que corresponden a la tendencia reportada en la literatura para estos dos modelos de reacción [175].

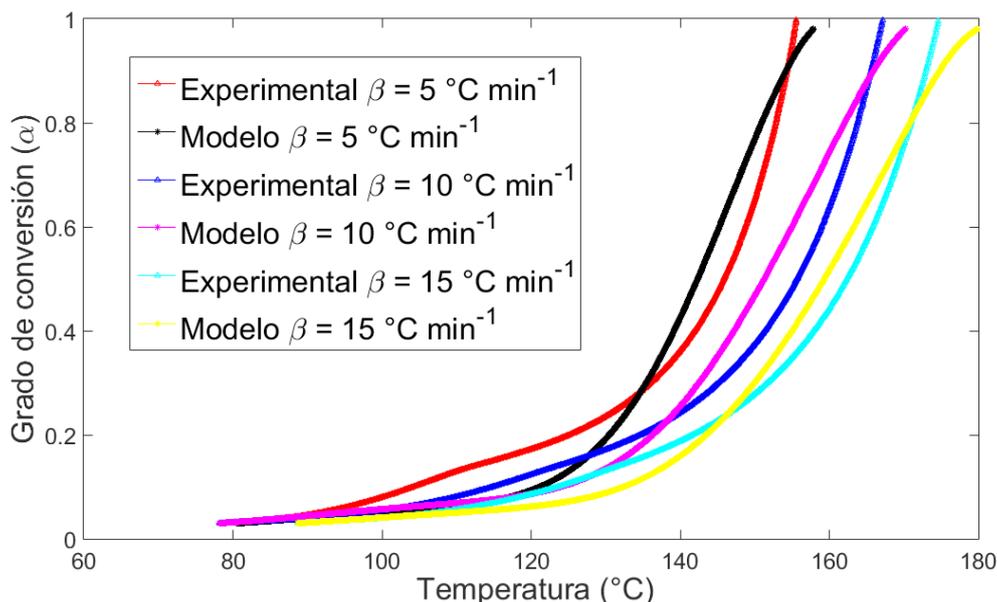
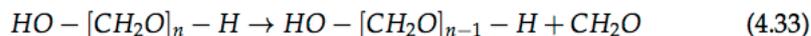


Figura 4.9. Curvas  $\alpha$  vs. temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) experimentales y modeladas.

La reacción (Ecuación 4.33) es típica de una descomposición de estado sólido donde el paraformaldehído se descompone térmicamente para producir un polímero de una unidad monomérica menos y el formaldehído gaseoso [60, 175]. El paraformaldehído se descompone paralelamente mediante los modelos: Avrami Erofeyev (A4) y área de contracción (R2).



#### 4.6. CONCLUSIONES PARCIALES

El análisis químico mediante fluorescencia de rayos X mostró la presencia de silicio, aluminio, fósforo, níquel y potasio en muy bajas cantidades, cuya contribución total no excedía el 1%. El patrón de difracción mostró cinco picos principales de los cuales cuatro han sido reportados en la literatura para el paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich en  $2\theta = 26,78^{\circ}$ ,  $40,34^{\circ}$ ,  $52,67^{\circ}$  y  $56,77^{\circ}$ , correspondientes a los planos (100), (105), (111) y (115), respectivamente, los cuales se atribuyen a la presencia de cristales hexagonales con cadenas en conformaciones helicoidales, que son características estructurales reportadas para polioximetilenos. El otro pico observado en  $2\theta = 24,23^{\circ}$  corresponde al sistema cristalino ortorrómbico de conformación helicoidal, cuyo plano es (110). Además, se observó una región de una banda amplia entre  $2\theta = 8-18^{\circ}$ , lo cual se le atribuye a la presencia de material amorfo. El tamaño del cristalito del paraformaldehído de Inproquim S.A. (19,64 nm) se comparó con los reportados en la literatura para el paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo y en gránulos (20,60 y 20,78 nm, respectivamente), observándose que la diferencia no sobrepasa el 5.8%, por lo que esto indica que las fases cristalinas son similares como efectivamente ocurrió con cuatro de los cinco picos presentes, atribuyéndose dicha diferencia a la presencia del otro pico, característico de la fase ortorrómbica.

Los análisis de infrarrojo sugieren que la cadena del polímero del paraformaldehído Inproquim S.A es mayor a la cadena del paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo, lo que afecta negativamente la producción de nopol. Además, las bandas 932 y 1239  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las morfologías cristalinas ECC (extended-chain crystal) y FCC (folded-chain crystal), respectivamente. El espectro mostró una banda ancha y fuerte entre 3000 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ , observando una diferencia con lo reportado en la literatura para el de Sigma-Aldrich. Se sugirió que dicha banda se debe a la vibración de estiramiento o tensión del enlace entre el oxígeno y el hidrógeno (H-O).

Los termogramas obtenidos mediante análisis TGA con tres velocidades de calentamiento (5, 7,5 y 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) mostraron que las curvas corresponden a la descomposición térmica hacia compuestos volátiles como el formaldehído en este caso por tratarse de su polímero. Además, estos análisis no mostraron eventos relacionados con impurezas. El análisis DSC no mostró ninguna señal relacionada con la temperatura de transición vítrea o con el punto de fusión típicos de homopolímeros de polioximetilenos. La temperatura en que se observó el mínimo fue en 163,54  $^{\circ}\text{C}$ , siendo muy comparable con la análoga para el paraformaldehído en gránulos de Sigma-Aldrich, 156  $^{\circ}\text{C}$ , mostrando una semejanza entre dichas materias primas.

El estudio cinético de la depolimerización del paraformaldehído, mediante métodos de ajuste de modelos de reacción o métodos isoconversionales (modelos libres), permitió concluir que dicho proceso de descomposición ocurre en dos reacciones paralelas, cuyos modelos de reacción corresponden a un modelo de nucleación, Avrami-Erofeyev (A4) y a un modelo de contracción geométrica, área de contracción (R2), cuyas energías de activación son 19,8  $\text{kJ mol}^{-1}$  y 77,5  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Lo anterior se relaciona directamente con los modelos de descomposición que se han reportado para el paraformaldehído en gránulos de Sigma-Aldrich, puesto que dicho modelo consiste de un modelo de contracción geométrica (volumen de contracción, R3) y un modelo de nucleación, Avrami-Erofeyev (A2).

## CAPÍTULO 5

# PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE NOPOL CON $\beta$ -PINENO DE ALTA PUREZA Y ACEITE DE TREMENTINA

### 5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan algunos aspectos teóricos relacionados con la reacción de Prins, la extracción del aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno y una breve discusión sobre la aplicación del diseño de experimentos y técnicas de optimización de condiciones de proceso (metodologías de superficie de respuesta). Posteriormente, se describe la metodología experimental mediante la cual se realizaron los ensayos catalíticos y su respectiva cuantificación, empleando  $\beta$ -pineno puro y aceite de trementina; además, se describe el procedimiento empleado para las pruebas de reutilización y lixiviación del material sintetizado con silicato de sodio de RM = 0,70. En la sección de resultados y discusión (Sección 5.4), se mostrarán los perfiles en el tiempo de la conversión de  $\beta$ -pineno, la selectividad y rendimiento a nopol para los materiales sintetizados con TEOS, silicato de sodio de RM = 0,12 y RM = 0,70. Se discute sobre la actividad de dichos materiales para la obtención de nopol mediante la reacción de Prins utilizando paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich y paraformaldehído comercializado localmente (Inproquim S.A.). Se discute sobre la estabilidad de los materiales sintetizados con silicato de sodio de acuerdo a las pruebas de reutilización y de lixiviación, utilizando  $\beta$ -pineno de alta pureza y aceite de trementina, y se comparan con los materiales tradicionales con TEOS. Empleando aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, se evalúan condiciones de reacción apropiadas para la producción de nopol con el fin de determinar los factores y sus niveles adecuados para posteriormente, mediante un Diseño Central Compuesto (DCC), optimizar la conversión de  $\beta$ -pineno, la selectividad y rendimiento a nopol, que son las tres variables de respuesta definidas para el diseño de experimentos. En el análisis del DCC (Sección 5.4.2.3.), se muestran los modelos obtenidos de segundo orden para cada variable respuesta, teniendo en cuenta todos los efectos posibles y posteriormente, mediante los resultados de análisis de varianza (tabla ANOVA), se simplifican dichos modelos matemáticos teniendo en cuenta aquellos efectos que no son estadísticamente significativos, con un nivel de significancia del 5% (nivel de confianza del 95%). Finalmente, se optimizan las variables respuesta mediante la metodología de superficies de respuesta, se validan experimentalmente y se verifica el cumplimiento de los tres supuestos (independencia, normalidad y homogeneidad de las varianzas) para cada uno de los tres modelos construidos.

## 5.2. ASPECTOS TEÓRICOS

### 5.2.1. Reacción de Prins

La reacción que involucra la condensación de un compuesto insaturado con un aldehído se conoce comúnmente como la reacción de Prins, la cual ha sido objeto de varias revisiones [11, 195-198]. Bajo condiciones apropiadas de temperatura, presión y en la presencia de varios catalizadores, se ha encontrado que los aldehídos reaccionan con una amplia variedad de olefinas y sus derivados sustituidos para formar químicos orgánicos sintéticos muy útiles [196]. El primer trabajo sobre la condensación de olefinas con aldehídos fue desarrollado por Kriewitz en 1899 [199], donde el autor encontró que se obtienen alcoholes insaturados cuando el pineno o dipenteno es calentado con paraformaldehído en un tubo sellado [196]. En 1917, Prins realizó un estudio bastante completo de las reacciones del formaldehído con hidrocarburos etilénicos [200]. Prins investigó las reacciones de estireno, pineno, canfeno y anetol con formaldehído en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, utilizando agua o ácido acético glacial como solvente. En medios acuosos, se produjeron los formales de 1,3-butanodiolos o de alcoholes insaturados, mientras que los ésteres de ácido acético generalmente se obtuvieron cuando se empleó este ácido en la mezcla de reacción. Debido a este trabajo inicial, la condensación de olefinas con aldehído se conoce como reacción de Prins [196].

Sin embargo, estos primeros estudios fueron principalmente de naturaleza exploratoria, y la reacción no recibió mucha atención hasta alrededor de 1937 [196]. En ese momento, la condensación de olefina-aldehído se investigó activamente para producir diolefinas que se requerían para fabricación de caucho sintético. Aunque esta reacción demostró ser menos atractiva que los procesos de deshidrogenación o craqueo para la producción de butadieno e isopreno, en el transcurso de este trabajo se obtuvieron numerosos productos químicos nuevos [196]. Se identificaron estos compuestos y se investigaron sus usos y conversión a otros productos químicos orgánicos. El desarrollo de procesos mejorados de craqueo de petróleo a fines de la década de 1930 aumentó la producción de hidrocarburos insaturados y estimuló en gran medida la preparación de productos químicos orgánicos sintéticos [196]. La disponibilidad comercial de las olefinas inferiores, junto con la producción de aldehídos mediante la oxidación directa de las parafinas de bajo punto de ebullición, proporcionó un incentivo adicional para la investigación en la condensación de olefinas y aldehídos [196]. Los aldehídos y más específicamente el formaldehído, parecen experimentar al menos cuatro reacciones diferentes con olefinas y otros compuestos insaturados [103, 196]:

- Reacción catalizada en condiciones ácidas para producir especialmente mdioxanos y glicoles.
- Reacción térmica simple en la que, durante la reacción, el doble enlace  $C = C$  se desplaza hacia una posición adyacente, produciendo alcoholes insaturados.
- Reacción que ocurre bajo condiciones sustancialmente anhidras a temperatura ambiente en la presencia de un solvente halogenado y de haluros metálicos, conocidos como ácidos Lewis, para producir principalmente alcoholes insaturados.
- Reacción catalizada por peróxido, a partir de la cual pueden obtenerse productos como las cetonas.

Dado que los tipos de compuestos químicos producidos en las reacciones anteriores son diferentes y pueden variarse cambiando la olefina, el aldehído, el catalizador y la temperatura de

reacción, esta condensación posee una versatilidad inusual y ofrece una ruta útil para la fabricación de productos químicos sintéticos [196].

Sobre el mecanismo de la reacción de Prins se han reportado varias propuestas [196, 201, 202]. Según las condiciones de reacción y la naturaleza de los alquenos, pueden formarse 1,3-dioxanos, 1,3-dioles, alcoholes alílicos o 1,3-diesteres [198]. La diferencia esencial entre algunos de dichos mecanismos es que la primera etapa consiste en la adición del catalizador ácido al formaldehído o a la olefina; sin embargo, en general se acepta que el primer paso de la reacción es la adición de la especie ácida al formaldehído neutro [203]. Yang y colaboradores propusieron un mecanismo general de la reacción de Prins catalizada por ácidos (Figura 5.1) [202]. Este mecanismo incluye inicialmente una reacción entre un ácido con formaldehído para formar un complejo de adición polarizado. El complejo luego se adiciona a la olefina de acuerdo con la regla de Markovnikov. Finalmente, el catalizador se regenera por la transferencia de protón simultánea a través de un intermediario de seis miembros dando el alcohol  $\beta, \gamma$  insaturado correspondiente [202]. Este mecanismo está de acuerdo con estudios reportados más recientes [204, 205].

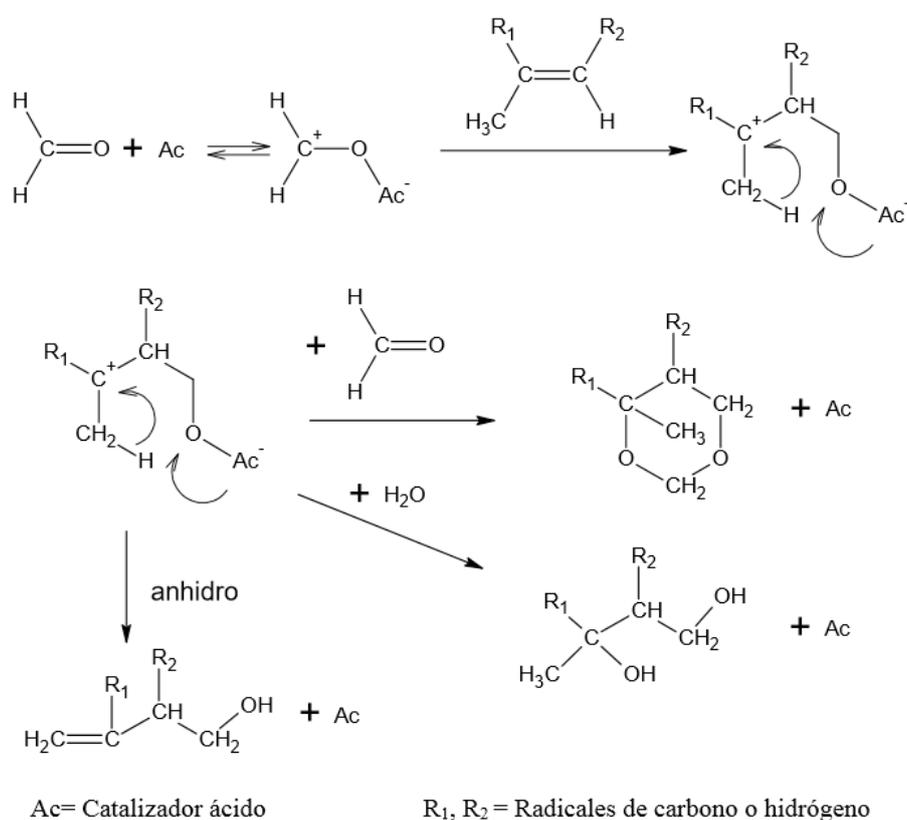


Figura 5.1. Mecanismo de la reacción de Prins. Tomado de [103].

### 5.2.2. Aceite de trementina

La extracción de resina de pino es solo uno de los múltiples productos forestales no madereros (PFNM) derivados de los bosques de coníferas, especialmente del género *Pinus* [206]. Los PFNM consisten en bienes de origen biológico distintos de la madera, procedentes de los bosques, de otros terrenos arbolados y de árboles situados fuera de los bosques [207]. La resina

cruda, la cual es obtenida por extracción de los árboles de pino vivos es densa, pegajosa, opaca y de coloración lechosa, la cual inevitablemente presenta una cierta cantidad de residuos del bosque como insectos, corteza, cuando es recogida de los árboles [206]. Esta resina ha sido considerada históricamente como el PFNM de mayor importancia económica y es utilizada en la fabricación de ceras, pinturas, jabones, adhesivos y productos farmacéuticos, entre otros [206]. Los dos principales productos extraídos de la resina de pino son la colofonia y la trementina. El proceso más simple para la obtención de estos es la destilación por arrastre con vapor de agua, obteniéndose una fase gaseosa de vapor y trementina y una fase sólida, la cual es el residuo no volátil de la destilación, que es la colofonia [206, 208]. En general, un árbol de pino puede producir alrededor de 2,75 kg de resina de pino, la cual contiene aproximadamente un 20% de trementina y un 65% de colofonia; sin embargo, la composición y las propiedades del aceite de pino depende significativamente de la especie del árbol de pino, el clima de la zona cultivada, la ubicación geográfica y las condiciones del suelo [209]. La colofonia es un sólido vidrioso, cristalino y frágil; es insoluble en agua, pero soluble en la mayoría de los solventes orgánicos [206]. El aceite de trementina es un líquido incoloro de baja viscosidad, inflamable, con olor fuerte, y se usa principalmente en la fabricación de pegamentos, fijadores y solventes de pinturas, en la producción de alcanfor, materiales de limpieza, tinturas, resinas y soluciones desengrasantes [6, 206]. Este aceite está compuesto principalmente por los monoterpenos  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno [4].

### 5.2.3. *Diseño de experimentos*

La estadística y, en particular, el diseño de experimentos, son considerados en la literatura científica como técnicas que deben incorporarse al desarrollo del proceso investigativo [210]. El diseño estadístico de experimentos es precisamente la forma más eficaz de hacer pruebas y consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder los interrogantes planteados, y de esa manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras [211]. Así entonces, el propósito del diseño experimental es la obtención del máximo de información con el mínimo de costo y el máximo de eficiencia [210]. El diseño y análisis estadístico de los experimentos se realiza en varias etapas, las cuales describió Montgomery [212] en siete fases.

La primera etapa consiste del reconocimiento y la formulación del problema, la cual se plantea de acuerdo a la revisión de la literatura sobre el tema de interés. La segunda etapa está relacionada con la selección apropiada de los factores, que son todas las variables que se analizan en el diseño de experimentos, también conocidas como variables de entrada, las cuales se seleccionan de acuerdo con el conocimiento del fenómeno y la posibilidad de controlarlos. Los niveles se refieren a los valores o categorías que puede tomar cada uno de los factores y debe tenerse en cuenta que estos influyen directamente en el tamaño del experimento, es decir, en el presupuesto de la investigación. La tercera etapa es la selección de las variables de respuesta o variables dependientes, las cuales deben ser seleccionadas de tal forma que proporcionen información real acerca del problema en estudio. La selección del diseño experimental con base en los factores y los niveles establecidos, constituye la cuarta etapa. La quinta etapa consiste en llevar a cabo la experimentación para la recolección de los datos de las variables de respuesta definidas. La sexta etapa consiste del análisis de datos el cual se realiza, generalmente, empleando *softwares* estadísticos. Finalmente, la última etapa tiene que ver con las conclusiones obtenidas a partir del análisis de datos del diseño de experimentos y recomendaciones que surjan para estudios posteriores [212].

Siempre que se realiza un estudio experimental, parte de la variabilidad observada en la respuesta no se podrá explicar por los factores estudiados. Esto es, siempre habrá un remanente de variabilidad que se debe a causas comunes o aleatorias, que generan la variabilidad natural del proceso, al cual se le denomina error aleatorio. Sin embargo, cuando el error es suficientemente significativo se atribuye a errores experimentales [211]. Cuando se lleva a cabo un diseño experimental es importante que la variabilidad observada de la respuesta se deba principalmente a los factores estudiados y en menor medida al error aleatorio, y además que este error sea efectivamente aleatorio. Cuando la mayor parte de la variabilidad observada se debe a factores no estudiados o a un error no aleatorio, no se podrá distinguir cuál es el verdadero efecto que tienen los factores estudiados, con lo que el experimento no alcanzaría su objetivo principal. Esto muestra la importancia de no ignorar factores que puedan influir de manera significativa sobre el comportamiento de la respuesta [211, 212]. Un experimento debe ser reproducible, y debe realizarse de forma aleatoria, garantizando que los resultados no estén sesgados al sujeto que realizó el diseño y el muestreo [210, 212].

En ocasiones, se llevan a cabo análisis y optimización de diseño de experimentos, empleando metodologías de un factor a la vez, las cuales no tienen en cuenta los efectos de interacciones entre los factores, por lo que el análisis es muy sesgado a la interpretación de quién lleva a cabo el análisis estadístico [213]. Debido a lo anterior, se hace sumamente importante estudiar diseños (y sus modelos matemáticos) de segundo orden (Ecuación 5.1), los cuales permiten estudiar los efectos lineales, de interacción y cuadráticos (o de curvatura pura) [211]. Estos diseños hacen parte de los métodos de superficie de respuesta los cuales permiten analizar de forma más precisa la influencia de las variables de entrada (factores) sobre las variables respuesta, puesto que a partir del modelo matemático, podría optimizarse condiciones del proceso [211, 212]. El análisis estadístico empleado para determinar cuáles son los efectos importantes en el diseño se lleva a cabo, generalmente, mediante análisis de varianza (ANOVA). El modelo de la Ecuación 5.1 tiene  $(k+1)(k+2)/2$  términos, siendo  $k$  el número de factores, por lo que se requieren al menos esa cantidad de puntos de diseño para estimar satisfactoriamente los parámetros  $\beta_i$ . El diseño debe tener al menos tres niveles en cada factor para estimar la curvatura de la superficie [211].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (5.1)$$

Donde  $Y$  es la variable respuesta,  $\beta_0$  es el intercepto,  $\beta_i$  es el coeficiente lineal del factor  $i$ ,  $\beta_{ij}$  es el coeficiente de interacción entre las variables  $i$  y  $j$ ,  $\beta_{ii}$  es la interacción cuadrática del factor  $i$  y  $\epsilon$  es el error aleatorio que muestra las diferentes fuentes de variabilidad [212, 214].

La validez del análisis de varianza depende del cumplimiento de algunos requisitos de tipo matemático y probabilístico en los datos u observaciones. Se dice que el modelo del ANOVA es apto para comparar efectos de factores en un fenómeno si los datos experimentales se ajustan al modelo descrito por la Ecuación 5.1, es decir, si las condiciones subyacentes al modelo están implícitas en los datos. En resumen, los tres supuestos que deben validarse están relacionados con el término del error: i) los errores son independientes, ii) los errores siguen una distribución normal y iii) los errores presentan homogeneidad de las varianzas [210, 212].

## 5.3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 5.3.1. Ensayos catalíticos y cuantificación

#### 5.3.1.1. $\beta$ -pineno de alta pureza

Los ensayos catalíticos para las pruebas de actividad, empleando  $\beta$ -pineno de alta pureza, se describieron en la Sección 2.3.3. del Capítulo 2. Además, se describió la manera en que se cuantificó la conversión de  $\beta$ -pineno, la selectividad y el rendimiento hacia el nopol.

#### 5.3.1.2. Aceite de trementina como fuente de $\beta$ -pineno

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en viales de 2 mL, los cuales se introdujeron en un baño de aceite a una temperatura de 90 °C, controlada mediante un controlador de temperatura EKT Hei-Con Heidolph, mediante agitación magnética a 1000 rpm. Luego de terminada la reacción, los viales se enfriaron mediante un baño de agua para posteriormente separar el catalizador de la mezcla de reacción mediante centrifugación a 3000 rpm por 6 min. Los productos de reacción de las pruebas catalíticas se analizaron mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo GC-MS Agilent 7890 N con detector FID y se identificaron por espectrometría de masas. El método de análisis incluyó helio como gas de arrastre, a una velocidad de 30,462 cm s<sup>-1</sup>, temperatura del detector de 250 °C, una columna DB-1 (30 m, 320  $\mu$ m, 0,25  $\mu$ m), una razón de partición de 25:1, y una velocidad de calentamiento del horno que comenzó en 70 °C (1 min), luego se incrementó a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 90 °C (0,5 min), luego alcanzó 110 °C (0,5 min) y posteriormente 130 °C (0,5 min), las dos a 10 °C min<sup>-1</sup>, para finalmente alcanzar 160 °C (1 min) a 15 °C min<sup>-1</sup>. El volumen de inyección fue 1  $\mu$ L en modo partición con un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>. La cuantificación del  $\beta$ -pineno y del nopol se realizó empleando curvas de calibración en rangos adecuados, dependiendo de las concentraciones experimentales utilizadas. De acuerdo a dicha cuantificación, se calculó la conversión del  $\beta$ -pineno (X), selectividad (S) y rendimiento a nopol (Y) mediante las Ecuaciones 5.2-5.4, respectivamente.

$$X_{\beta\text{-pineno}}(\%) = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})_{\beta\text{-pineno}}}{C_{\text{inicial},\beta\text{-pineno}}} * 100 \quad (5.2)$$

$$S_{\text{nopol}}(\%) = \frac{C_{\text{nopol}}}{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})_{\beta\text{-pineno}}} * 100 \quad (5.3)$$

$$Y_{\text{nopol}}(\%) = \frac{C_{\text{nopol}}}{C_{\text{inicial},\beta\text{-pineno}}} * 100 \quad (5.4)$$

Para realizar las curvas de calibración de  $\beta$ -pineno y nopol, se prepararon soluciones en balones de 5 mL con concentraciones específicas para posteriormente, analizarlas mediante el método cromatográfico descrito. La curva de calibración para el  $\beta$ -pineno se realizó empleando nueve puntos, cuyo rango de concentraciones empleadas fue desde 0,0 M hasta 0,8 M, el cual cubre la concentración de  $\beta$ -pineno en la trementina (alrededor de 0,7 M) por lo que se asegura que todos los puntos entran en el rango. Para el nopol, se realizaron dos curvas de calibración con el fin de garantizar buen ajuste de la regresión lineal tanto para concentraciones bajas como concentraciones altas de nopol. La primera curva de calibración consistió de doce puntos va-

riando la concentración desde 0,00 M hasta 0,21 M y la segunda curva de calibración consistió de seis puntos desde 0,21 M hasta 0,70 M.

Las Figuras 5.2 y 5.3 muestran que los coeficientes de determinación son mayores al 99.8%, lo cual son ajustes muy buenos debido a que mínimo el 99.8% de la variabilidad en la concentración puede explicarse por medio del área obtenida mediante el método cromatográfico.

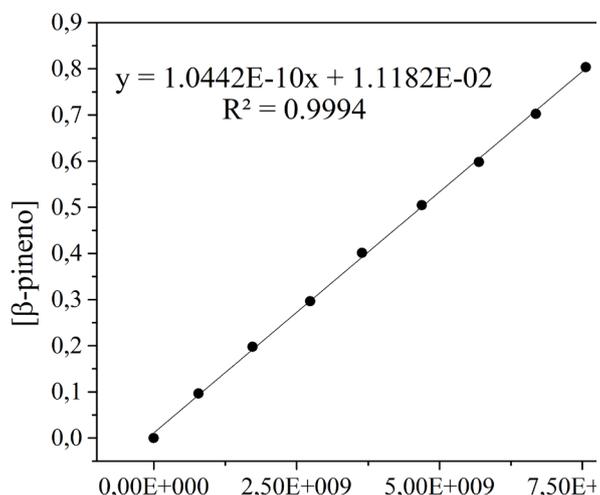
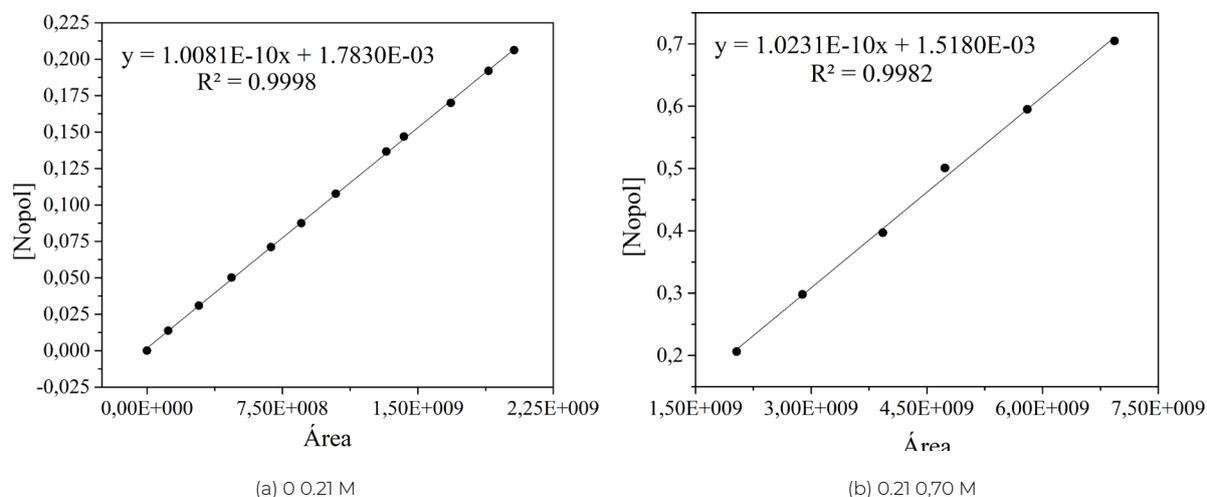


Figura 5.2. Curva de calibración para el  $\beta$ -pineno en el rango 0-0,8 M.



(a) 0-0,21 M

(b) 0,21-0,70 M

Figura 5.3. Curvas de calibración para el nopol.

### 5.3.2. Pruebas de reutilización

Se realizaron pruebas de reutilización utilizando los materiales Sn/M41-TC-R y Sn/M41-SC-0,70-R, con el fin de evaluar la estabilidad del material sintetizado con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70 y compararlo con el tradicional, sintetizado con TEOS. Para estas pruebas, se utilizó el paraformaldehído de Inproquim S.A.

#### 5.3.2.1. $\beta$ -pineno de alta pureza

Las condiciones del tratamiento de los materiales, previo al siguiente ensayo catalítico, son las siguientes: inicialmente, se realizó un lavado con 1 mL de 2-propanol por 30 min a 1000 rpm, seguido de dos lavados con 1 mL de acetato de etilo por 30 min a 1000 rpm. Un paso intermedio entre los lavados, consistió en eliminar los residuos de solvente empleando centrifugación a 3000 rpm por 10 min. Todos los lavados se realizaron a temperatura ambiente. Por último, después del último lavado, se secó el material por 12 h a 100 °C. Se estudiaron los materiales Sn/M41-TC-R y Sn/M41-SC-0,70-R.

#### 5.3.3.2. Aceite de trementina como fuente de $\beta$ -pineno

Se estudiaron dos condiciones de tratamiento de los materiales; las condiciones iniciales fueron las mismas reportadas anteriormente con  $\beta$ -pineno de alta pureza. El segundo conjunto de condiciones consistió en adicionar un lavado con 1 mL de acetato de etilo por 30 min a 1000 rpm. El catalizador empleado fue Sn/M41-SC0.70-R.

#### 5.3.3. *Pruebas de lixiviación*

Se realizaron pruebas de lixiviación para los materiales Sn/M41-TC-R y Sn/M41SC-0,70-R con el objetivo de determinar si la reacción procede en forma no heterogénea, es decir, si el estaño se lixivía en la fase líquida de la mezcla de reacción y la reacción avanza debido a esto. Para estas pruebas, se utilizó el paraformaldehído de Inproquim S.A.

#### 5.3.3.1. $\beta$ -pineno de alta pureza

El ensayo consistió en llevar a cabo una reacción a 30 min con condiciones establecidas. Posteriormente, se retiran los viales en un baño frío y se centrifuga a 3000 rpm por 6 min para separar el sólido. El líquido, producto de reacción, se analizó mediante GC/MS para realizar la respectiva cuantificación. Luego, se adicionó nuevamente la respectiva cantidad de paraformaldehído (se separó en la centrifugación) y se continuó la reacción por 20 h. Finalmente, el líquido producto de reacción se separó usando centrifugación y se volvió a analizar mediante GC/MS, para su cuantificación. Se estudiaron los materiales Sn/M41-TC-R y Sn/M41-SC-0,70-R.

#### 5.3.3.2. Aceite de trementina como fuente de $\beta$ -pineno

El ensayo fue similar al descrito para  $\beta$ -pineno. La única modificación consistió en llevar a cabo la reacción por 60 min en cambio de 30 min debido a que la velocidad de reacción empleando trementina es menor que con  $\beta$ -pineno puro y, por tanto, a 30 min probablemente no se presente una actividad apreciable que permita realizar la prueba de lixiviación adecuadamente. El catalizador empleado fue Sn/M41-SC0.70-R.

#### 5.3.4. *Aceites de trementina nacionales*

Para estudiar la síntesis de nopol mediante catálisis heterogénea a partir de aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, se evaluaron diferentes proveedores nacionales de trementina.

tina con el fin de determinar la materia prima con mayor composición de  $\beta$ -pineno. La Figura 5.4 muestra los cromatogramas para ocho trementinas estudiadas de diferentes proveedores y la Tabla 5.1 muestra el proveedor con su correspondiente porcentaje másico en  $\beta$ -pineno. Los picos a 3.4, 3.8, 4.5 y

10.1 min corresponden, respectivamente, a  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\beta$ -felandreno y longifoleno, que son los principales componentes en general de las trementinas estudiadas.

De acuerdo a la Tabla 5.1, la trementina con mayor composición de  $\beta$ -pineno es la de Químicos gmp, por lo que lo ideal sería realizar el estudio empleando esta materia prima. Sin embargo, dicha materia prima se adquirió hace alrededor de 15 años, por lo que el proveedor no asegura que tenga una composición similar en  $\beta$ -pineno y ahora solo se comercializa grandes cantidades (un bidón de 180 kg), por lo que no se justifica su adquisición para uso de laboratorio. Por lo tanto, se trabajó con la que sigue en su orden, siendo esta la de ProtoKimica. La Figura 5.5 muestra el cromatograma para la trementina de ProtoKimica donde sobresalen los picos del  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\beta$ -felandreno, estragol y longifoleno. La Tabla 5.2 muestra la composición detallada de dicha trementina y sus correspondientes tiempos de retención.

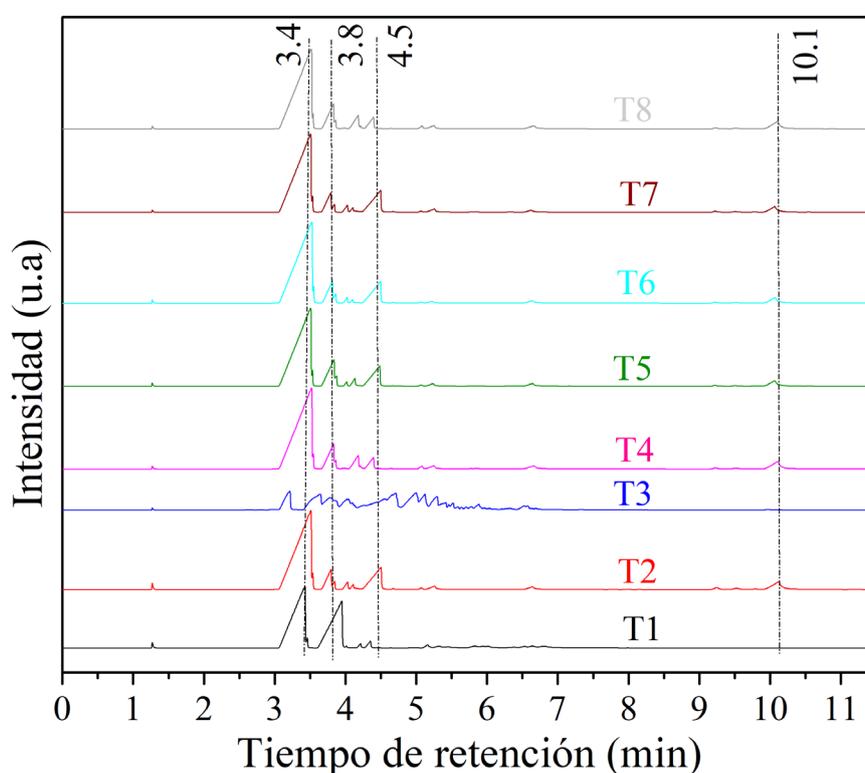


Figura 5.4. Cromatogramas de trementinas de ocho proveedores nacionales. Nomenclatura de acuerdo a la Tabla 5.1.

Nombre	Proveedor	% p/p $\beta$ -pineno
T1	Químicos gmp	35,244
T2	Indu Guimm	5,399
T3	Franco Arte	7,796
T4	Antioqueña de Químicos	8,581
T5	ProtoKimica	9,881
T6	Prodeysa LTDA	6,336
T7	PROQUIMAR	5,542
T8	Químicos LM	8,543

Tabla 5.1. % p/p de  $\beta$ -pineno determinado en trementinas de diferentes proveedores nacionales.

## 5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.4.1. Estudios con $\beta$ -pineno de alta pureza

5.4.1.1. Perfiles de conversión  $\beta$ -pineno, selectividad a nopol y rendimiento a nopol en el tiempo

En esta sección se estudiaron los perfiles para la conversión del  $\beta$ -pineno, la selectividad y el rendimiento a nopol en un intervalo de tiempo de 0,5 h a 24 h. Los materiales que se estudian en esta sección son los sintetizados con TEOS (M41TC, Sn/M41-TC-R y Sn/M41-TC-I); los sintetizados con silicato de sodio con relación RM = 0,12 (M41-SC-0,12, Sn/M41-SC-0,12-R y Sn/M41-SC-0,12-I); los sintetizados con silicato de sodio con relación RM = 0,70 (M41-SC-0,70, Sn/M41-SC-0,70-R y Sn/M41-SC-0,70-I) puesto que este es el material más viable técnicamente como se justificó anteriormente en el Capítulo 2, en relación al sintetizado tradicionalmente con TEOS. Además, como se mencionó anteriormente (Sección 2.3.1.3.), experimentalmente se determinó que en la síntesis de la MCM-41 con silicato de sodio RM = 0,7, el lavado exhaustivo del sólido después de filtrarse y antes de secarse, afecta significativamente de manera negativa, la actividad catalítica del material en la síntesis de nopol. Por tanto, se muestran los perfiles con los 2 catalizadores correspondientes los cuales se denominan: Sn/M41-SC-L-0,70-R y Sn/M41-SC-L-0,70-I.

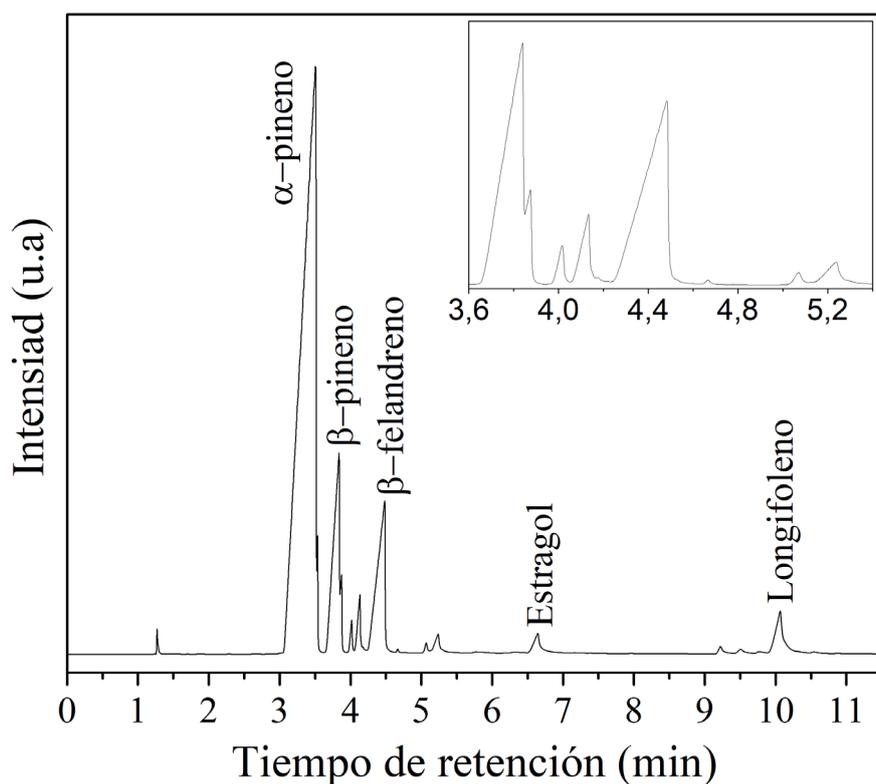


Figura 5.5. Cromatograma de la trementina de ProtoKimica.

Tiempo de retención (min)	Sustancia	% Área
3,417	$\alpha$ Pineno	66,576
3,511	Canfeno	3,755
3,840	$\beta$ -pineno	9,881
3,875	$\beta$ Mirceno	1,156
4,017	$\alpha$ Felandreno	0,582
4,134	3 Careno	1,529
4,484	$\beta$ Felandreno	9,751
4,666	$\gamma$ Terpineno	0,061
5,070	Terpinoleno	0,221
5,237	Linalool	0,834
6,644	Estragol	1,271
9,222	$\alpha$ Longipineno	0,307
9,507	Longiciclono	0,265
9,769	Sativeno	0,131
10,065	Longifoleno	2,962
Compuestos no identificados		0,718

Tabla 5.2. Caracterización de la trementina de ProtoKimica (T5).

Todos los materiales se estudiaron con dos fuentes de formaldehído: paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo (95% pureza) y paraformaldehído de Inproquim S.A (91-93% pu-

reza), además de seis tiempos: 0.5, 2, 4, 8, 15 y 24 h, para un total de 12 reacciones por cada material, lo que corresponde a 132 reacciones.

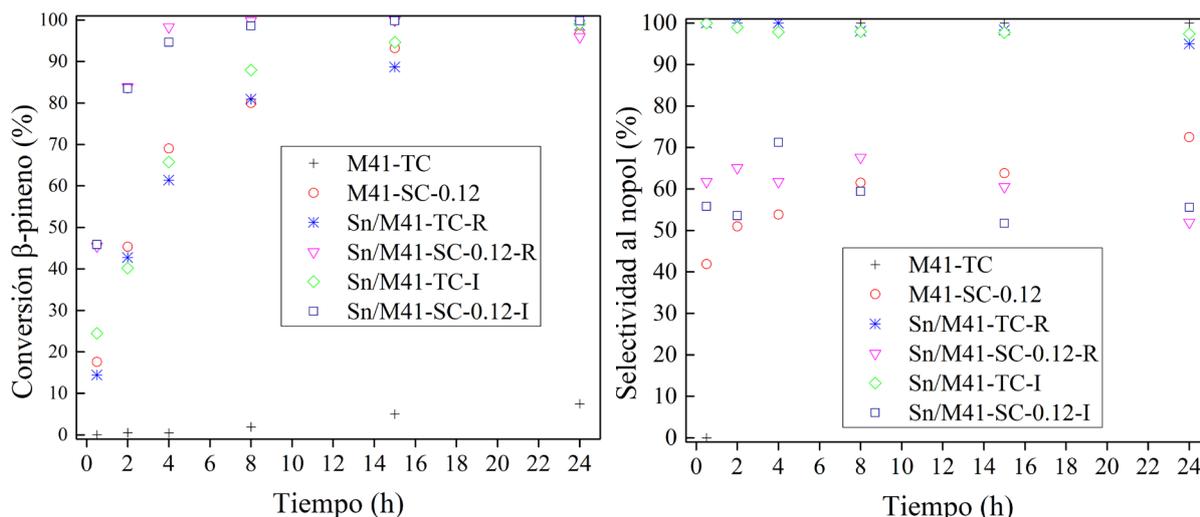
#### 5.4.1.1.1. Materiales con TEOS y $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ con relación RM = 0,12

A continuación, se estudian los materiales catalíticos sintetizados con TEOS (M41-TC, Sn/M41-TC-R y Sn/M41-TC-I) y los sintetizados con silicato de sodio con relación RM = 0.12 (M41-SC-0.12, Sn/M41-SC-0.12-R y Sn/M41-SC-0.12-I). Las Figuras 5.6a-5.6c muestran los perfiles para la conversión de  $\beta$ -pineno, selectividad y rendimiento a nopol vs. tiempo, respectivamente, con el paraformaldehído de Inproquim S.A. Las Figuras 5.7a-5.7c muestran la misma información, pero con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich.

La Figura 5.6a muestra que la conversión del  $\beta$ -pineno con el soporte mesoporoso MCM-41 sintetizado mediante el procedimiento tradicional, el cual involucra TEOS, alcanza una conversión de alrededor de 7,5% en 24 h, lo cual muestra la gran importancia de impregnar dicho material con una fase activa como lo es el estaño. Esta deposición se realizó de dos maneras; la primera mediante impregnación húmeda incipiente, cuyo material muestra una actividad del 40% en 2 h y de 95% en 15 h, alcanzando casi que conversión completa (99%) en 24 h. Otra metodología empleada para la impregnación de Sn en MCM-41 fue mediante impregnación húmeda (exceso de solvente) con rotoevaporación, el cual muestra una conversión del 43% en 2 h y de 89% en 15 h, alcanzando una conversión ligeramente menor (98,7%) que el material impregnado por el método incipiente en 24 h. Estos resultados permiten concluir que el procedimiento para la impregnación de Sn mediante impregnación húmeda en el soporte MCM-41 es adecuado y útil puesto que se pueden obtener propiedades catalíticas similares con el material, sintetizándolo con mayor control que el método de impregnación incipiente; además, presenta mayor facilidad para realizar un escalado en la síntesis del material.

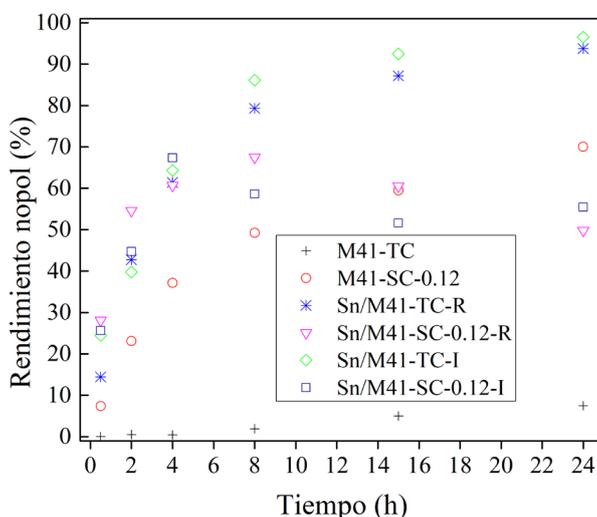
El soporte MCM-41 (M41-SC-0,12) sintetizado con silicato de sodio muestra una actividad aceptable en la reacción. En solo 30 min, la conversión del  $\beta$ -pineno con dicho material es del 17,6%, más del doble que presentó la MCM-41 con TEOS, en 24 h. Se observa que dicho soporte sigue un comportamiento muy similar al presentado por los catalizadores Sn/M41-TC-R y Sn/M41-TC-I, lo cual refleja una ventaja considerable puesto que no requiere el procedimiento de impregnación de Sn, lográndose conversiones similares que con los dos catalizadores anteriores. Con este material es posible alcanzar 69% en 4 h y 97% en 24 h, lo cual es muy buena conversión teniendo en cuenta que no contiene la fase activa, Sn. Cuando se impregna la MCM-41, ya sea utilizando impregnación húmeda con rotoevaporación (Sn/M41SC-0.12-R) o impregnación incipiente (Sn/M41-SC-0.12-I), se obtiene casi conversión completa de  $\beta$ -pineno en 8 h, y sus comportamientos son muy similares a lo largo del tiempo, lo cual verifica lo concluido anteriormente, acerca de la ventaja de utilizar rotoevaporación en la impregnación húmeda.

La Figura 5.6b permite concluir que los materiales basados en MCM-41 sintetizada con TEOS son altamente selectivos al nopol, presentando selectividades de mínimo 95%, mientras que los materiales basados en MCM-41 sintetizada con silicato de sodio RM = 0,12, aunque presentaron mucha mayor actividad que los sintetizados con TEOS, las selectividades son bastante bajas, obteniéndose un máximo en 72% para el soporte (M41-SC-0.12) a 24 h. De acuerdo a los resultados, en la identificación de los productos de la reacción mediante espectrometría de masas, fue posible determinar los subproductos de la reacción, siendo los principales un alcohol como el homolimonenol y algunos isómeros del  $\beta$ -pineno como limoneno y canfeno.



(a) Conversión del  $\beta$ -pineno.

(b) Selectividad a nopol.



(c) Rendimiento a nopol.

Figura 5.6. Perfiles con el paraformaldehído de Inproquim S.A., para los tres materiales sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  RM = 0,12. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C.

La Figura 5.6c muestra los materiales que presentan mejor rendimiento a nopol. Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente, el catalizador Sn/M41-TC-I presenta el mejor rendimiento, seguido muy cerca por el material obtenido por impregnación húmeda con rotoevaporación (Sn/M41-TC-R), con valores de 97 y 94%, respectivamente, lo cual, valida las conclusiones anteriores, sobre la posibilidad de seguir implementando este procedimiento de deposición de Sn. El máximo rendimiento obtenido con los demás materiales corresponde a 70% logrado con el soporte sintetizado con silicato de sodio (M41-SC-0,12) en 24 h.

Las Figuras 5.7a-5.7c siguen tendencias similares a las Figuras 5.6a 5.6c, pero se obtiene mayor actividad con el paraformaldehído de Sigma Aldrich; por ejemplo, los materiales Sn/M41-SC-0,12-R y Sn/M41-SC-0.12-I, alcanzan una conversión del  $\beta$ -pineno alrededor del 96% en 2 h. El comportamiento de los materiales Sn/M41TC-R y Sn/M41-TC-I es similar al reportado para el paraformaldehído local, solo que son materiales más activos para la reacción, probablemente se deba a la cinética de la depolimerización con que se da la descomposición de la fuente de formaldehído (Sección 4.5. del Capítulo 4). La selectividad se comportó de

manera similar, cuyos materiales con MCM-41 obtenida a partir de TEOS presentan selectividades cerca al 100%. Con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich, en general se mejoran las selectividades de los materiales sintetizados con silicato de sodio  $RM = 0,12$ , por ejemplo, el material Sn/M41-SC-0.12-R pasó de 70 a 80% de selectividad. La Figura 5.7c muestra nuevamente que los catalizadores que mejor rendimiento a nopol presentan son Sn/M41-TC-I y Sn/M41-TC-R.

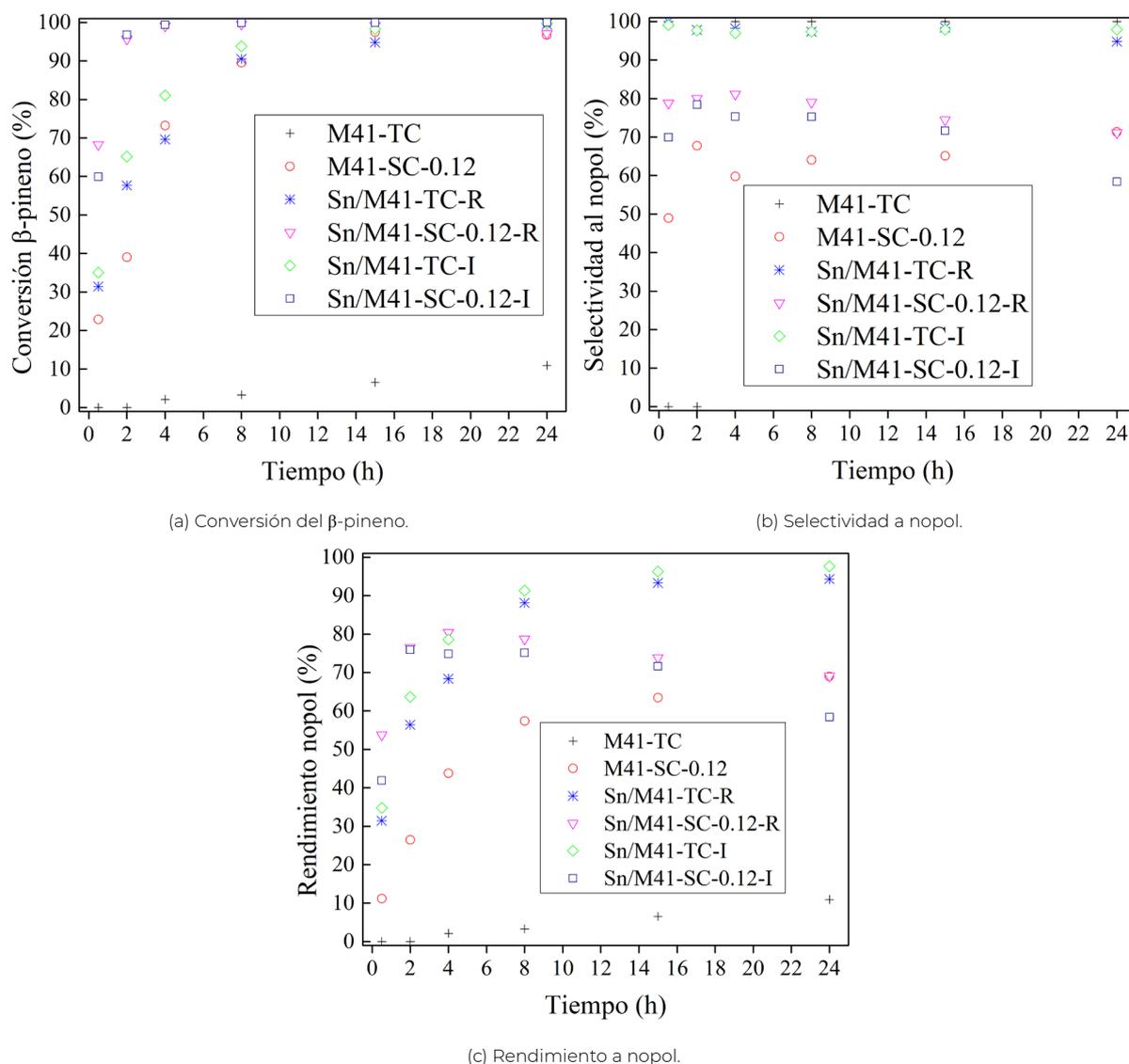
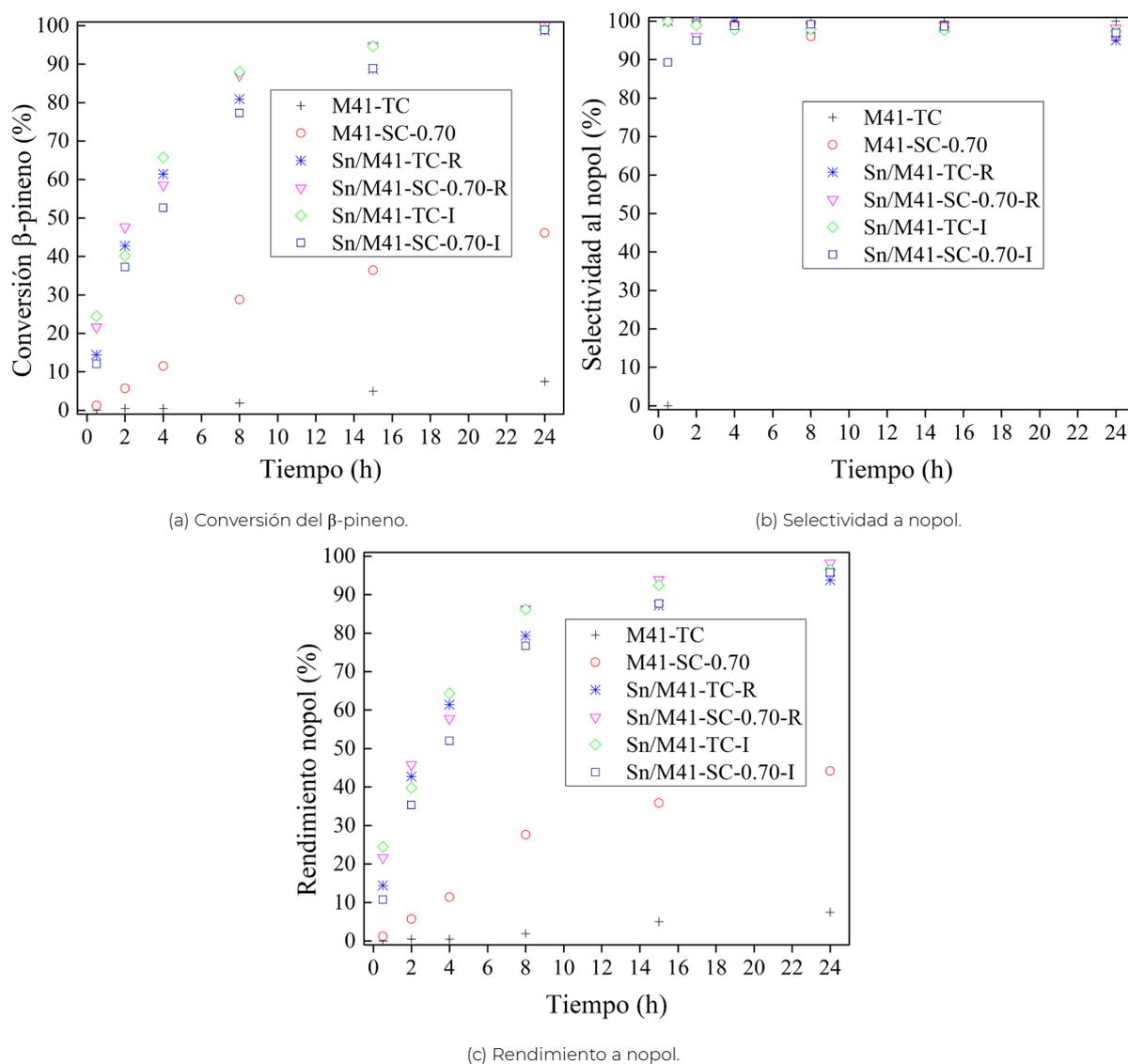


Figura 5.7. Perfiles con el paraformaldehído de Sigma Aldrich, para los tres materiales sintetizados con TEOS y  $Na_2SiO_3$   $RM = 0,12$ . Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de β-pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C.

#### 5.4.1.1.2. Materiales con TEOS y $Na_2SiO_3$ con relación $RM = 0,70$

En esta sección, se estudian los materiales catalíticos sintetizados con TEOS (M41-TC, Sn/M41-TC-R y Sn/M41-TC-I) y los sintetizados con silicato de sodio con relación  $RM = 0,70$  (M41-SC-0,70, Sn/M41-SC-0,70-R y Sn/M41-SC-0,70-I). Las Figuras 5.8a-5.8c muestran los perfiles para la conversión de β-pineno, selectividad y rendimiento a nopol vs. tiempo, res-

pectivamente, con el paraformaldehído de Inproquim S.A. Las Figuras 5.9a 5.9c muestran la misma información, pero con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich.

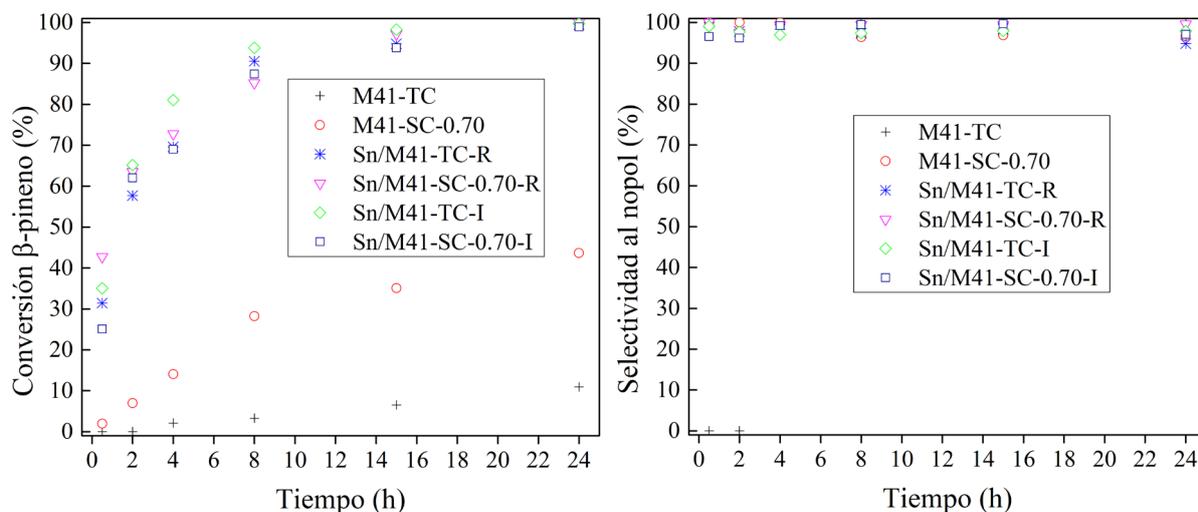


**Figura 5.8.** Perfiles con el paraformaldehído de Inproquim S.A., para los tres materiales sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  RM = 0,70. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C.

Los perfiles observados para los materiales con TEOS en las Figuras 5.8-5.9 son los mismos de las Figuras 5.6-5.7, solo que se muestran para realizar la comparación con los materiales sintetizados con silicato de sodio RM = 0,70. La Figura 5.8a muestra que el soporte M41-SC-0,70 presenta actividad catalítica en la síntesis de nopol. En 4 h, la conversión del  $\beta$ -pineno con dicho material es del 11,5%, lo cual es mayor a la presentada por el material M41-TC en 24 h y puede lograrse una conversión del 46,1% en 24 h, lo cual es significativamente alta teniendo en cuenta que no se depositó Sn. Cuando se impregna la M41-SC-0,70, ya sea utilizando impregnación húmeda con rotoevaporación (Sn/M41-SC-0,70-R) o impregnación incipiente (Sn/M41-SC-0,70-I), se obtiene perfiles con comportamientos muy similares a lo largo del tiempo, a los obtenidos con la fuente tradicional, TEOS. Además, se observa que la deposición de Sn en los soportes mediante impregnación húmeda con rotoevaporación es adecuada puesto que

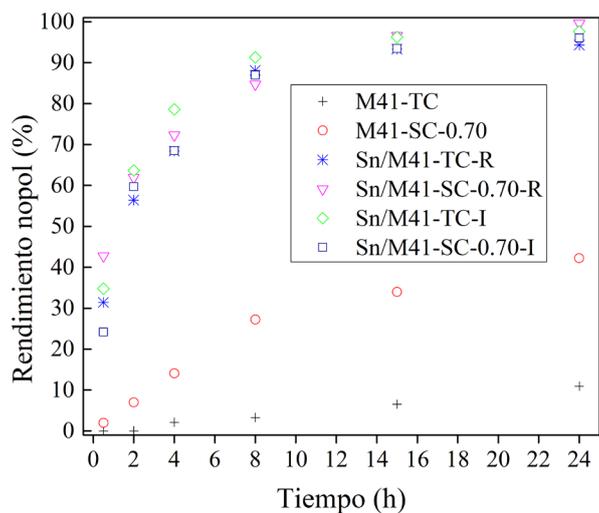
permite obtener resultados comparables a los análogos con impregnación incipiente, lo cual es ventajoso debido al mayor control y posibilidad de escalado del proceso. La Figura 5.8b valida la viabilidad técnica de la obtención de materiales catalíticos para la síntesis de nopol con silicato de sodio (cómo se demostró en la Sección 2.4.1.1 del Capítulo 2), puesto que todos los materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$ , presentan selectividades a nopol similares a las obtenidas con materiales a base de TEOS (superiores al 95%). La Figura 5.8c muestra los materiales que presentan mejor rendimiento a nopol. Teniendo en cuenta los perfiles de conversión de  $\beta$ -pineno (Figura 5.8a) y de selectividad a nopol (Figura 5.8b), los perfiles del rendimiento presentan comportamientos similares a la conversión del  $\beta$ -pineno puesto que las selectividades son muy cercanas al 100%.

Las Figuras 5.9a 5.9c siguen tendencias similares a las Figuras 5.8a 5.8c, pero se obtiene, generalmente, mayor actividad con el paraformaldehído de Sigma Aldrich; por ejemplo, la Figura 5.9a muestra que el material Sn/M41-SC-0,70-R alcanza en 2 h una conversión del  $\beta$ -pineno alrededor de 64% en comparación al 48% obtenido con el paraformaldehído nacional (Figura 5.8a). Las diferencias observables entre estas dos fuentes de formaldehído pueden deberse, como se dijo anteriormente, a la cinética de la depolimerización con que se da la descomposición de la fuente de formaldehído (Sección 4.5 del Capítulo 4). Los perfiles de la selectividad a nopol (Figura 5.9b) siguieron el mismo comportamiento reportado anteriormente con el paraformaldehído nacional, puesto que se obtienen valores por encima del 95%, generalmente. La Figura 5.9c muestra que los cuatro catalizadores presentan un comportamiento muy similar, lo cual valida la viabilidad técnica del material sintetizado con silicato de sodio con  $\text{RM} = 0.7$  y los dos métodos de impregnación de Sn en el soporte.



(a) Conversión del  $\beta$ -pineno.

(b) Selectividad a nopol.

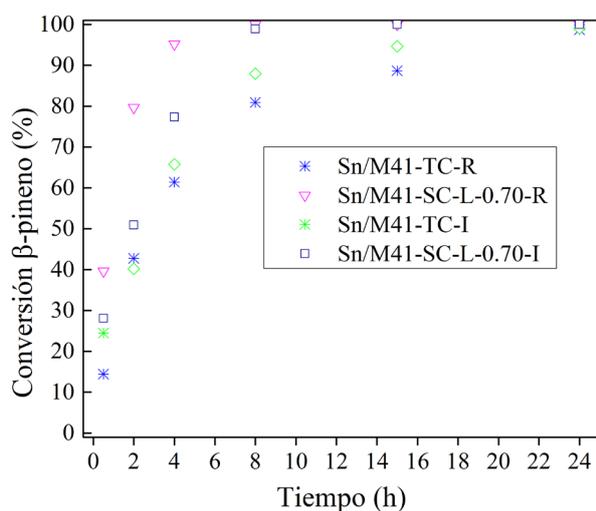


(c) Rendimiento a nopol.

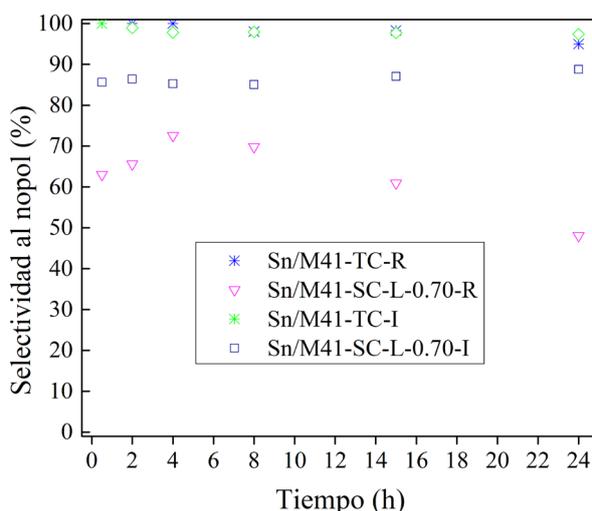
**Figura 5.9.** Perfiles con el paraformaldehído de Sigma Aldrich, para los tres materiales sintetizados con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> RM = 0,70. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de β-pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C.

#### 5.4.1.1.3. Materiales con TEOS y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con relación RM = 0,70 con lavado exhaustivo

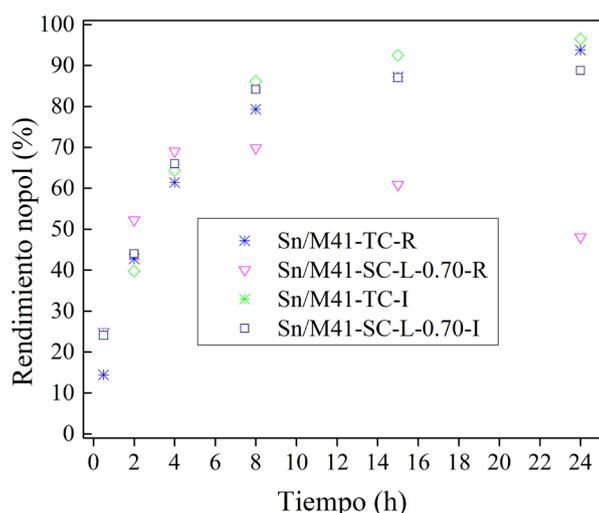
En esta sección, se estudian los catalizadores sintetizados con TEOS (Sn/M41TC-R y Sn/M41-TC-I) y los sintetizados con silicato de sodio con relación RM = 0,70 con lavado antes del secado (Sn/M41-SC-L-0,70-R y Sn/M41-SC-L-0,70-I). Las Figuras 5.10a a 5.10c muestran los perfiles para la conversión de β-pineno, selectividad a nopol y rendimiento a nopol vs. tiempo, respectivamente, con el paraformaldehído de Inproquim S.A. Las Figuras 5.11a a 5.11c muestran la misma información, pero con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich.



(a) Conversión del β-pineno.



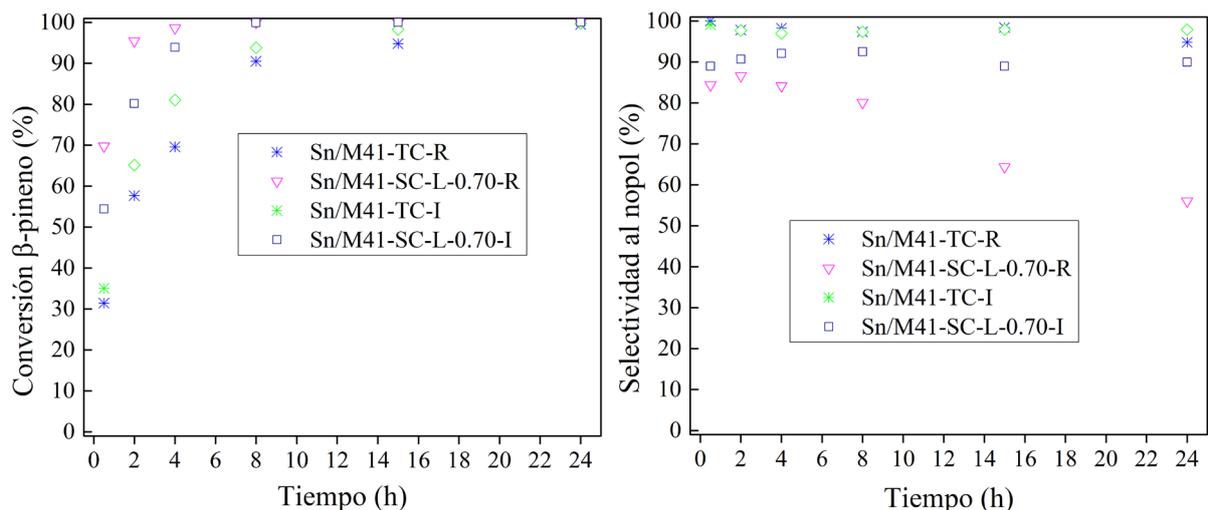
(b) Selectividad a nopol.



(c) Rendimiento a nopol.

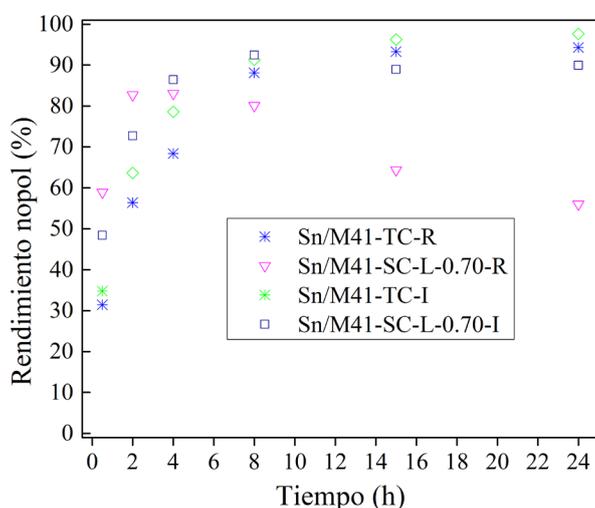
**Figura 5.10.** Perfiles con el paraformaldehído de Inproquim S.A., para los tres materiales sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   $\text{RM} = 0,70$  con lavado exhaustivo antes de secado. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C.

Los perfiles observados para los materiales con TEOS en las Figuras 5.10 5.11 son los mismos de las Figuras 5.8 5.9 y Figuras 5.6 5.7, solo que se muestran para realizar la comparación con los materiales sintetizados con silicato de sodio  $\text{RM} = 0,70$ , con lavado exhaustivo antes del secado. La Figura 5.10a muestra que los dos catalizadores impregnados utilizando silicato de sodio  $\text{RM} = 0,70$ , presentan mayor actividad catalítica en la síntesis de nopol que los análogos sintetizados con TEOS, puesto que la conversión de  $\beta$ -pineno es mayor para dichos materiales para cada tiempo, desde 0.5 h hasta 15 h; en 24 h, con los cuatro materiales se obtiene 100% de conversión. Sin embargo, la Figura 5.10b muestra que la selectividad a nopol de los materiales con silicato de sodio  $\text{RM} = 0.7$  están entre 50 y 90%, lo que muestra un comportamiento similar a los materiales sintetizados con  $\text{RM} = 0.12$ , cuyas graficas corresponden a las Figuras 5.6 5.7. Los principales subproductos obtenidos son isómeros del  $\beta$ -pineno como el limoneno, canfeno y  $\alpha$ -pineno, determinados mediante espectrometría de masas. La Figura 5.10c muestra los perfiles del rendimiento a nopol, observando que el material Sn/M41-SC-L-0,70-R alcanza un valor máximo alrededor de 4 h (72%) disminuyendo hasta cerca de 48% en 24 h. Esto puede relacionarse con la conversión del  $\beta$ -pineno en dicho tiempo que está alrededor del 96%, lo que puede explicarse con base en que la reacción avanza hasta alcanzar la máxima selectividad a nopol en 4 h, pero a más tiempo, la reacción se favorece hacia la formación de isómeros del  $\beta$ -pineno. Debido a lo anterior, dichos comportamientos muestran la diferencia significativa que se obtiene en la actividad catalítica de los materiales al realizar el lavado exhaustivo en el precipitado obtenido en la síntesis, antes del respectivo secado. Las Figuras 5.11a 5.11c muestran comportamientos similares utilizando paraformaldehído de Sigma-Aldrich, a los presentados con paraformaldehído nacional en las Figuras 5.10a 5.10c.



(a) Conversión del  $\beta$ -pineno.

(b) Selectividad a nopol.



(c) Rendimiento a nopol.

**Figura 5.11.** Perfiles con el paraformaldehído de Sigma-Aldrich, para los tres materiales sintetizados con TEOS y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  RM = 0,70 con lavado exhaustivo antes de secado. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C.

#### 5.4.1.1.4. Actividad catalítica con paraformaldehído de Sigma-Aldrich e Inproquim S.A.

La Figura 5.12 muestra los perfiles para la conversión de  $\beta$ -pineno, utilizando el material catalítico Sn/M41-SC-0,70 impregnado por los dos procedimientos: impregnación húmeda con rotoevaporación e impregnación incipiente, empleando dos fuentes de formaldehído (paraformaldehído importado de Sigma-Aldrich (PI) y paraformaldehído comercializado en el país por Inproquim S.A (PN)). Puede observarse que, generalmente, se obtiene mayor actividad catalítica para la síntesis de nopol utilizando la fuente de formaldehído importada, específicamente entre 0.5 y 8 h. Sin embargo, a mayores tiempos de reacción (15 y 24 h), la diferencia no es significativa. Dicho comportamiento puede atribuirse a la cinética de la depolimerización con que se da la descomposición de dicha fuente de formaldehído (Sección 4.5 del Capítulo 4). Los demás materiales presentan comportamientos similares.

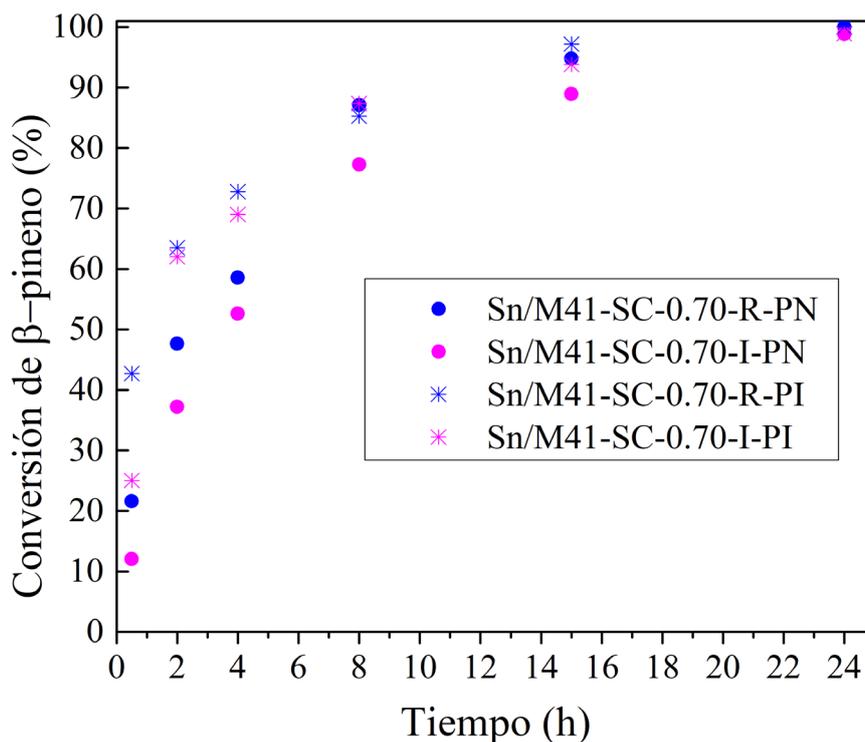


Figura 5.12. Perfil de conversión de  $\beta$ -pineno vs. tiempo con dos fuentes de paraformaldehído: Paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich (PI) y Paraformaldehído de Inproquim S.A. (PN) con el catalizador Sn/M41-SC-0,70-R. Condiciones de reacción: 12 mg de catalizador, 0,0292 g de paraformaldehído, 0,0643 g de  $\beta$ -pineno, 1 mL de acetato de etilo, 90 °C.

#### 5.4.1.2. Pruebas de reutilización

La Figura 5.13a muestra los resultados para tres reusos (y el fresco) de los dos materiales. Se observa que la conversión de  $\beta$ -pineno disminuye desde 100% hasta 98,8% para el material sintetizado con TEOS mientras que para el material con silicato de sodio disminuye hasta 97% en la tercera reutilización. Dichos resultados muestran que es posible recuperar casi que totalmente la actividad del material sin necesidad de realizar tratamientos térmicos a altas temperaturas (secados por encima de 100 °C) ni calcinación para la reactivación del catalizador. En la literatura [24] se ha reportado que, realizando los lavados con acetona, se pierde actividad catalítica de los materiales, la cual se le atribuye a la adsorción de compuestos presentes en el medio de reacción. Además, se ha logrado recuperar totalmente la actividad catalítica para este tipo de materiales, pero requiriendo calcinación a 550 °C [26], lo cual es una desventaja debido a los costos energéticos que conlleva. La selectividad de los materiales permanece alrededor de 100% para ambos materiales en todos los reusos, a excepción del primer uso para el material con silicato de sodio, lo cual pudo deberse a presencia de impurezas, las cuales se eliminaron en los lavados y posterior secado.

#### 5.4.1.3. Pruebas de lixiviación

La Figura 5.13b muestra los perfiles de la conversión de  $\beta$ -pineno en el tiempo, para los dos materiales, cuando no se realizan las pruebas de lixiviación, es decir, cuando se llevan a cabo las pruebas con el catalizador todo el tiempo. Además, se muestran los resultados a 20 h cuando se retira el catalizador de la mezcla de reacción. Se observa que la conversión aumenta un 3% (de

15 a 18%, aproximadamente) para los dos materiales, en 19 h 30 min de reacción, observándose que podría haber una leve lixiviación de la fase activa (estaño). Sin embargo, este aumento en la conversión podría explicarse por la actividad térmica en el sistema, como se ha reportado en la literatura [22]. Por lo tanto, dicho aumento no es considerable puesto que dicha conversión debería estar cercana a 100%.

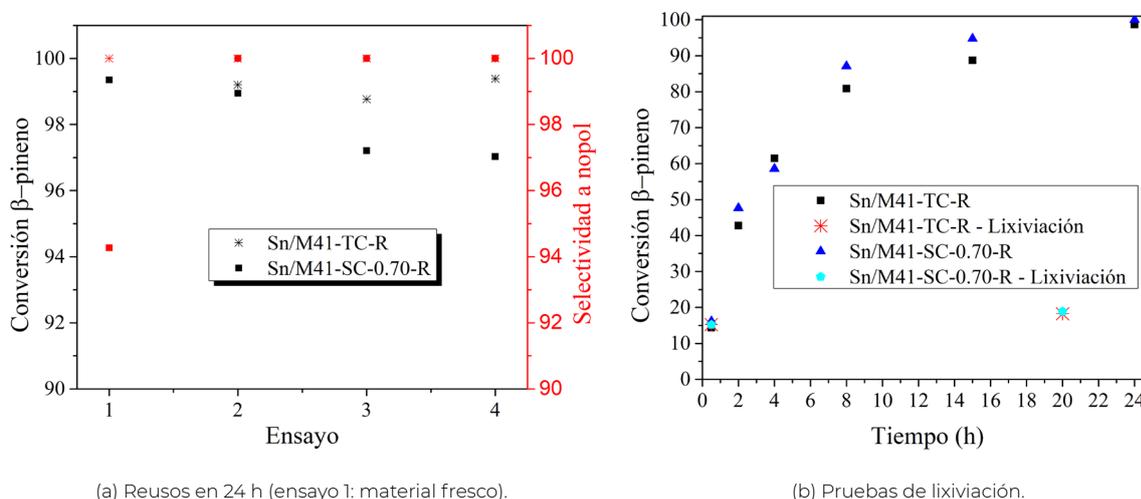


Figura 5.13. Pruebas de reusos y lixiviación con materiales Sn/M41-TC-R y Sn/M41-SC-0,70-R. Condiciones de reacción: 0,5 mmol  $\beta$ -pineno, 1 mmol paraformaldehído Inproquim S.A., 12 mg catalizador, 1 mL acetato de etilo, 90 °C.

## 5.4.2. Estudios con aceite de trementina

### 5.4.2.1. Evaluación de la reacción de Prins con varios monoterpenos

Debido a que la composición de la trementina a emplear está compuesta, además del  $\beta$ -pineno, por otros monoterpenos como el  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -felandreno, canfeno y 3-careno, es posible que ellos bajo las condiciones de reacción empleadas con el  $\beta$ -pineno, también generen productos de acuerdo a la reacción de Prins entre un alqueno (monoterpeno) y un aldehído (paraformaldehído). Además, se evalúa también la reacción empleando nopol como un sustrato para comprobar que no reacciona con paraformaldehído. Por lo anterior, se evalúa cada uno de los sustratos (incluyendo limoneno, aunque no esté en la trementina).

Las condiciones de reacción utilizadas fueron: 0.5 mmol sustrato, 1 mmol paraformaldehído Inproquim S.A., 12 mg catalizador Sn/M41-SC-0,70-R, 90 °C, 1 mL acetato de etilo, 4 h. Las purzas de los sustratos utilizados fueron: 95% para el canfeno, 96% para el limoneno, 90% para el 3-careno, 98% para el  $\alpha$ -pineno y el nopol, y 99% para el  $\beta$ -pineno. La Figura 5.14 muestra los cromatogramas de los componentes de la mezcla de reacción, a excepción del acetato de etilo que es el solvente.

En la Figura 5.14 se observa que los monoterpenos:  $\alpha$ -pineno, canfeno, 3-careno y limoneno no reaccionan (o lo hacen muy lentamente) bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente, puesto que no se obtiene ningún otro pico apreciable. El único monoterpeno que si reacciona bajo dichas condiciones es el  $\beta$ -pineno, con el cual se obtiene nopol con una conversión del 44.87% y selectividad cerca del 100%. Respecto al nopol como sustrato, se observa que no ocurre reacción puesto que solo está el pico del nopol y no se observa ningún otro. De acuerdo a estos resultados, se verificó que las reacciones que se realizarán empleando trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, no serán afectadas por los monoterpenos estudiados.

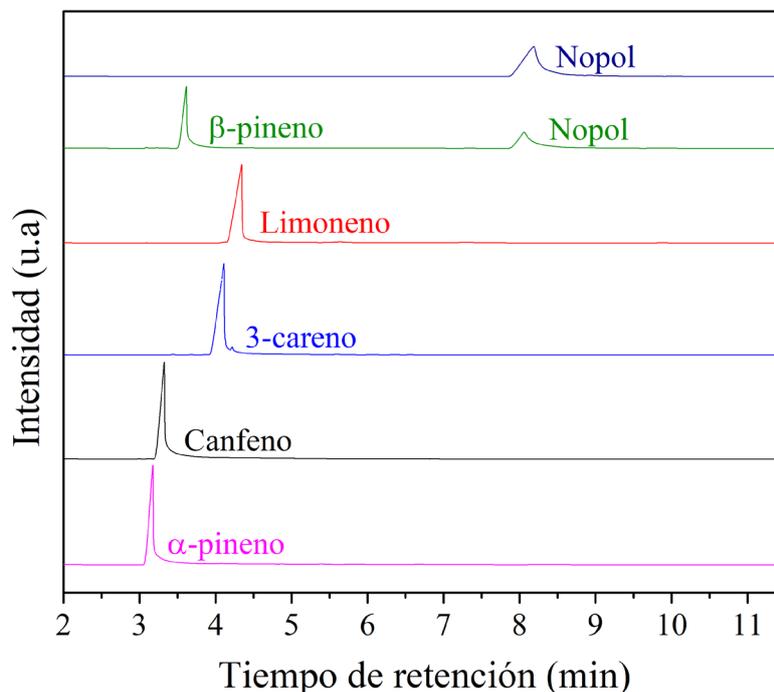


Figura 5.14. Cromatogramas de la mezcla de reacción con cada uno de los substratos.

En la literatura es posible encontrar algunos estudios sobre reacción de Prins con monoterpenos. Blomquist y colaboradores [215] y Adams y Bhatnagar [195], reportaron que la reacción de Prins entre formaldehído y  $\alpha$ -pineno (180 °C) y 4 h en ausencia de solvente, presenta baja actividad catalítica (conversión menor al 10%), y se obtiene un alcohol cíclico, 2-metileno-6,B-dimetilbicyclo-[3.1.1]-heptano-3-metanol. Isagulyants y colaboradores [216] y Blomquist y colaboradores [217] establecen que la reacción de Prins entre el canfeno y el formaldehído produce el 8hidroximetilcanfeno, producto principal con un rendimiento del 80%, utilizando catalizadores ácidos homogéneos, tales como: ácido acético, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido perclórico, a presión atmosférica y a 1120 °C. Blomquist y Himics [218] reportaron la obtención de un alcohol, homolimonenol, empleando cloruro de metileno como catalizador, a temperatura ambiente, 48 h y una relación limoneno/paraformaldehído de 2:1; los autores reportaron una conversión de limoneno del 49% y una selectividad hacia el producto entre el 75 y el 80%. Viloría y colaboradores [219] reportaron la síntesis de homolimonenol mediante reacción de Prins entre el limoneno y el paraformaldehído, utilizando el catalizador heterogéneo Sn/MCM-41, acetato de etilo como solvente, 90 °C y 6 h, obteniendo una conversión de limoneno del 27% y una selectividad del 90%. En la literatura no fue posible encontrar información acerca de la reacción de Prins a partir de substratos como el 3-careno y el  $\beta$ -felandreno.

#### 5.4.2.2. Estudio de condiciones de reacción

En esta sección se plantea estudiar el efecto de la cantidad de solvente, la relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno, la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción, para definir niveles adecuados para llevar a cabo un diseño central compuesto con base en un diseño factorial  $2^4$ . Además, se mostrarán los resultados para las pruebas de reutilización y lixiviación. Este estudio se realiza utilizando el catalizador Sn/M41-SC-0,70-R y el paraformal-

dehído de Inproquim S.A. La carga del catalizador para estos estudios se calcula a partir de la relación másica entre el catalizador y el  $\beta$ -pineno.

#### 5.4.2.2.1. Efecto de la cantidad de solvente

Las condiciones de reacción empleadas fueron 0.6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación equimolar de paraformaldehído/ $\beta$ -pineno, 12 mg catalizador (carga del 14.68%), 90 °C, 2 h y 0-1 mL de acetato de etilo como solvente. La Figura 5.15 muestra que la conversión del  $\beta$ -pineno alcanza un valor máximo (22,67%) cuando se trabaja sin solvente, y que a medida que se utiliza mayor cantidad de solvente, la conversión decrece considerablemente hasta 8,08% con 1 mL. Lo anterior puede deberse a la posible adsorción del solvente sobre los sitios activos del catalizador y a la alta solubilidad del paraformadehído en el acetato de etilo lo que favorece su disponibilidad y su aprovechamiento por otros componentes de la trementina [16]. La mayor selectividad hacia nopol se logra con 1 mL de solvente y en general, a menores conversión de  $\beta$ -pineno, se obtienen mayores selectividades al nopol. Además, como se pudo observar en la sección Sección 5.4.1.1.2., empleando  $\beta$ -pineno puro y solvente, se obtienen altas selectividades (alrededor del 100%) lo que sugiere que la relación directa existente entre la cantidad de solvente y la selectividad hacia nopol se deba a que el solvente permite el acceso de los reactivos a los sitios activos del catalizador lo que favorece la selectividad hacia nopol mediante la reacción de condensación de Prins. Es claro entonces que usando el aceite de trementina y en ausencia de solvente es posible la síntesis de nopol con el sistema catalítico estudiado; sin embargo, los resultados sugieren que es necesario el solvente para propiciar el acceso a los sitios activos en el catalizador requeridos para la formación de nopol y disminuir así los problemas difusionales. Conclusiones similares se reportaron con aceite de trementina empleando tolueno en vez de acetato de etilo como solvente [6].

#### 5.4.2.2.2. Efecto de la relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno

Las condiciones de reacción empleadas fueron 0.6 mmol de  $\beta$ -pineno, 12 mg catalizador (carga del 14.68%), relación molar de paraformaldehído/ $\beta$ -pineno entre 1:2 y 2:1, 90 °C, 2 h y en ausencia de solvente. La Figura 5.16 muestra que la selectividad hacia nopol es casi que independiente de la relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno puesto que varía aproximadamente entre el 78,0 y 82,5%, lo cual está acorde con lo concluido anteriormente respecto a que dicha selectividad está relacionada directamente con la cantidad de solvente, y las pruebas fueron en ausencia de solvente. Ahora, dicha relación molar de reactivos si afecta la conversión del  $\beta$ -pineno puesto que ésta toma valores de 26,38%, 22,67% y 18,00% para relaciones 2.0, 1.0 y 0.5, respectivamente. Por tanto, los resultados sugieren utilizar un exceso de paraformaldehído para lograr mayores conversiones de  $\beta$ -pineno, teniendo en cuenta que experimentalmente se observa que el formaldehído se polimeriza en la parte superior de los reactores por lotes a pequeña escala (viales de 2 mL), lo cual puede deberse a la falta del acetato de etilo en el que se solubiliza el paraformaldehído, inhibiendo así su polimerización [16, 46].

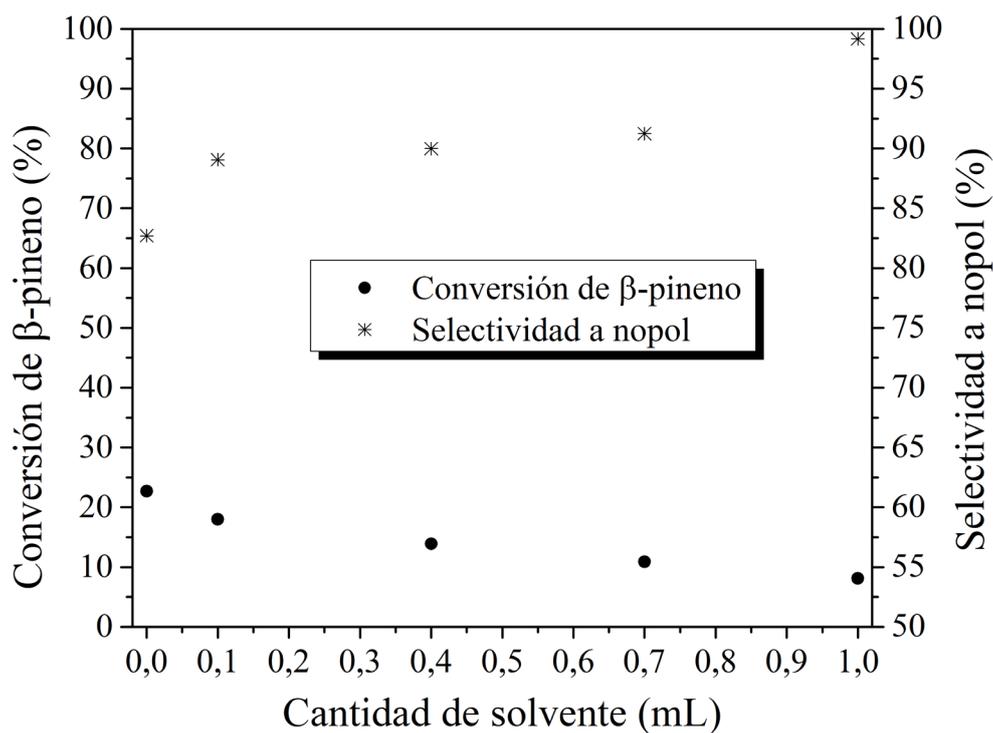


Figura 5.15. Efecto de la cantidad de solvente en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación equimolar de paraformaldehído/ $\beta$ -pineno, 12 mg catalizador, 90 °C y 2 h.

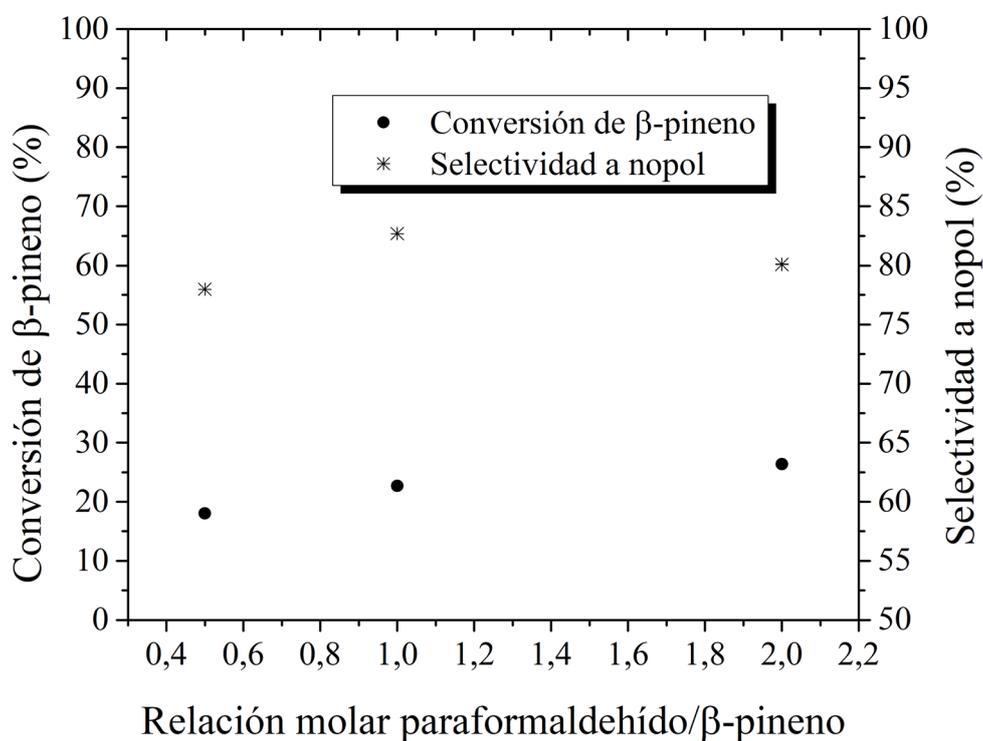


Figura 5.16. Efecto de la relación molar de reactivos en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, 12 mg catalizador, 90 °C, 2 h y sin solvente.

#### 5.4.2.2.3. Efecto de la cantidad de catalizador

Las condiciones de reacción empleadas fueron 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación molar de paraformaldehído/ $\beta$ -pineno de 2:1, 6-18 mg de catalizador, 90 °C, 2 h y en ausencia de solvente. La Figura 5.17 muestra que la conversión del  $\beta$ -pineno aumenta con la cantidad de catalizador, por lo que se llegan a conclusiones similares a las reportadas para un sistema catalítico empleando tolueno como solvente [6]. La conversión de  $\beta$ -pineno aumentó desde 18,66% hasta 36,82% utilizando 6 y 18 mg de catalizador, respectivamente. Respecto a la selectividad hacia nopol, se obtiene un máximo de 80,09% con 12 mg de catalizador. Como se observó en el estudio del efecto de la relación molar de reactivos, la selectividad hacia nopol varía entre el 70 y el 80%.

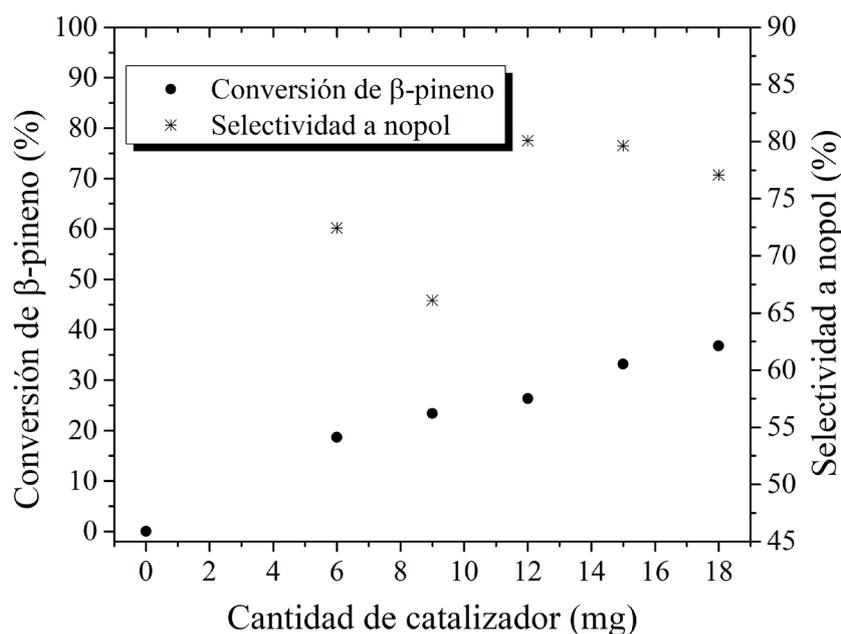


Figura 5.17. Efecto de la cantidad de catalizador en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno de 2:1, 90 °C, 2 h y sin solvente.

#### 5.4.2.2.4. Efecto del tiempo de reacción

Las condiciones de reacción empleadas fueron 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación molar de paraformaldehído/ $\beta$ -pineno de 2:1, 12 mg de catalizador, 90 °C y en ausencia de solvente. La Figura 5.18 muestra que la selectividad hacia el nopol está entre el 70 y el 80%, como se ha mencionado anteriormente. La conversión del  $\beta$ -pineno aumenta a medida que se incrementa el tiempo de reacción, siendo del 26,38% en 2 h, de 63,06% en 24 h y de 66,06% en 40 h, lo cual muestra que la conversión se estabiliza alrededor de dicho valor. En la literatura [6] se ha reportado que se alcanza 77% de conversión de  $\beta$ -pineno en 7 h, pero empleando aceite de trementina con 39% p/p en  $\beta$ -pineno. Los resultados sugieren entonces que la velocidad de reacción para la obtención de nopol, depende significativamente de la concentración inicial del substrato ( $\beta$ -pineno).

#### 5.4.2.2.5. Pruebas de reutilización

La Figura 5.19a muestra los resultados de cinco reusos (y el fresco) del material Sn/M41-SC-0,70-R. Cuando el tratamiento del material antes de reutilizarlo consta de dos lavados con acetato de etilo, se observa que la conversión de  $\beta$ -pineno disminuye linealmente desde 66% hasta 10%, aproximadamente, mientras que cuando se realizan tres lavados con acetato de etilo, si se logra recuperar la totalidad de la actividad catalítica hasta su tercer reuso. A partir del cuarto reuso, se observa una disminución de la conversión de 46% a 40%. Los resultados anteriores muestran resultados promisorios para el reuso de los materiales cuando se emplea una materia prima de  $\beta$ -pineno más económica como el aceite de trementina, puesto que en estudios reportados [6] se ha mostrado la dificultad para recuperar la actividad en estos sistemas sin tener que emplear calcinación a altas temperaturas, generalmente 550 °C. La selectividad a nopol varió entre 70 y 80%, como se ha mostrado anteriormente cuando se llevan a cabo las reacciones en ausencia de solvente.

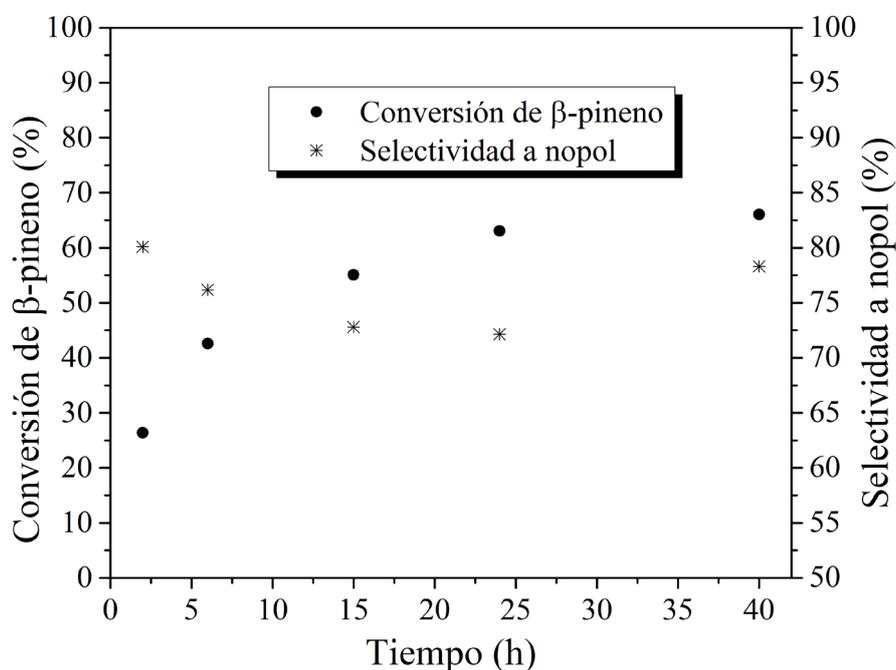


Figura 5.18. Efecto del tiempo de reacción en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 0,6 mmol de  $\beta$ -pineno, relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno de 2:1, 12 mg catalizador, 90 °C y sin solvente.

#### 5.4.2.2.6. Pruebas de lixiviación

La Figura 5.19b muestra el perfil de la conversión de  $\beta$ -pineno en el tiempo para el material Sn/M41-SC-0,70-R, cuando no se realiza la prueba de lixiviación, es decir, cuando se lleva a cabo las pruebas con el catalizador todo el tiempo. Además, se muestra el resultado a 20 h cuando se retira el catalizador de la mezcla de reacción. Se observa que la conversión aumenta un 2,5% (de 10 a 12,5%, aproximadamente) en 19 h de reacción, observándose que podría haber una leve lixiviación de la fase activa (estaño). Sin embargo, este aumento en la conversión podría explicarse por la actividad térmica en el sistema, como se ha reportado en la literatura [22]. Por lo tanto, dicho aumento no es considerable puesto que dicha conversión debería estar cercana a 60%.

### 5.4.2.3. Diseño Central Compuesto

El Diseño Central Compuesto (DCC) se realiza con el objetivo de determinar condiciones óptimas para la producción catalítica de nopol, empleando aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, paraformaldehído comercializado en el país (Inproquim S.A.) y los materiales catalíticos sintetizados utilizando silicato de sodio nacional. Los factores escogidos para el diseño se basó en la literatura reportada [6, 46] y en observaciones experimentales a lo largo de esta investigación. De acuerdo a las condiciones de reacción estudiadas en la Sección 5.4.2.2., se lograron definir niveles adecuados para cada uno de los cuatro factores estudiados: tiempo, relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno, carga de catalizador y relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno. Se definieron tres variables respuesta para este diseño las cuales son: conversión de  $\beta$ -pineno (X), selectividad a nopol (S) y rendimiento a nopol (Y). El diseño experimental consistió en un DCC centrado en las caras construido a partir de  $2^4$  corridas factoriales, 8 corridas axiales y 7 puntos centrales para un total de 31 corridas experimentales. La Tabla 5.3 muestra los niveles de las variables de entrada con el código empleado en su análisis estadístico y la Tabla 5.4 muestra las condiciones experimentales empleadas para cada corrida con los respectivos resultados. De acuerdo a los 7 puntos centrales, se calcula la desviación estándar en el experimento para X, S y Y, siendo estas 2,06%, 2,46% y 1,94%, respectivamente. A continuación, se realiza el análisis estadístico correspondiente empleando softwares como R y Statgraphics Centurion.

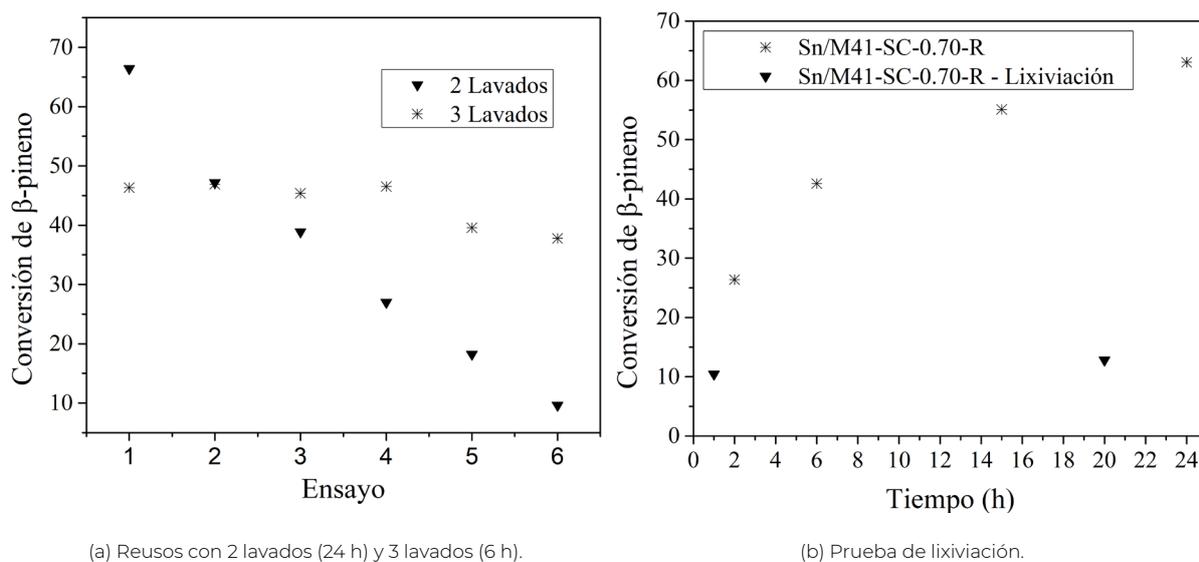


Figura 5.19. Pruebas de reusos y lixiviación con el material Sn/M41-SC-0,70-R. Condiciones de reacción: 0,6 mmol  $\beta$ -pineno, 1,2 mmol paraformaldehído Inproquim S.A., 12 mg catalizador, 90 °C y sin solvente.

Variable de entrada	Código de la variable	Nivel de variable		
		-1	0	1
Tiempo (h)	A	6	15	24
Relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno	B	0,5	1,25	2
Carga de catalizador (%)	C	15	20	25
Relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno (mL/g)	D	0	6	12

Tabla 5.3. Niveles de las variables de entrada para el Diseño Central Compuesto centrado en las caras.

#### 5.4.2.3.1. Modelos de segundo orden

De acuerdo a la Ecuación 5.1 y a los datos reportados en la Tabla 5.4, se obtuvieron los modelos matemáticos de segundo orden para cada una de las variables respuesta definidas anteriormente, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 5.4. Para concluir sobre el ajuste de los modelos matemáticos a los datos experimentales, se tiene en cuenta el valor  $R^2$  ajustado puesto que debe tenerse presente que el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) aumenta a medida que aumenta el número de variables independientes (factores analizados) y depende del tamaño de la muestra. Por lo tanto, el hecho que el  $R^2$  de un modelo sea mayor al de otro, no significa necesariamente que el modelo sea mejor [220]. El  $R^2$  ajustado tiene en cuenta tanto la variabilidad de los datos como el número de variables de entrada, por lo que esta medida de bondad de ajuste se penaliza (disminuye) al incrementar, innecesariamente, el número de factores [220]. Se observa que los ajustes obtenidos para la conversión de  $\beta$ -pineno y el rendimiento a nopol están alrededor de 95% y para la selectividad a nopol alrededor de 97%. Estos valores indican que los modelos matemáticos de segundo orden obtenidos, explican mínimamente, el 95% de la variabilidad en la variable respuesta por medio de las variables independientes (factores estudiados) y por lo tanto el modelo es significativamente representativo de las observaciones del diseño de experimentos.

Corrida	Combinación	A	B	C	D	X (%)	S (%)	Y (%)
1	(1)	6	0,5	15	0	25,41	67,92	17,26
2	a	24	0,5	15	0	33,39	71,73	23,95
3	b	6	2	15	0	37,70	72,30	27,26
4	c	6	0,5	25	0	28,14	65,42	18,41
5	d	6	0,5	15	12	9,83	96,71	9,50
6	ab	24	2	15	0	56,50	74,34	42,00
7	ac	24	0,5	25	0	37,57	61,57	23,13
8	ad	24	0,5	15	12	16,40	99,01	16,24
9	bc	6	2	25	0	52,86	73,45	38,82
10	bd	6	2	15	12	28,74	94,28	27,09
11	cd	6	0,5	25	12	11,22	97,91	10,99
12	abc	24	2	25	0	69,44	74,30	51,60
13	acd	24	0,5	25	12	19,28	94,38	18,19
14	abd	24	2	15	12	56,87	95,52	54,33
15	bcd	6	2	25	12	42,65	97,01	41,38
16	abcd	24	2	25	12	63,63	93,39	59,43
17	axial -a	6	1,25	20	6	32,06	92,49	29,65

Corrida	Combinación	A	B	C	D	X (%)	S (%)	Y (%)
18	axial +a	24	1,25	20	6	45,68	90,43	41,31
19	axial -b	15	0,5	20	6	14,94	92,34	13,79
20	axial +b	15	2	20	6	56,83	91,74	52,14
21	axial -c	15	1,25	15	6	41,87	96,10	40,23
22	axial +c	15	1,25	25	6	46,17	96,03	44,33
23	axial -d	15	1,25	20	0	51,54	67,79	34,94
24	axial +d	15	1,25	20	12	38,60	97,31	37,56
25	Central	15	1,25	20	6	38,63	94,42	36,47
26	Central	15	1,25	20	6	41,22	93,00	38,33
27	Central	15	1,25	20	6	41,60	93,64	38,96
28	Central	15	1,25	20	6	43,35	89,64	38,86
29	Central	15	1,25	20	6	38,33	93,21	35,73
30	Central	15	1,25	20	6	43,20	96,61	41,74
31	Central	15	1,25	20	6	39,50	96,94	38,29

Tabla 5.4. Corridas experimentales y valores para las variables respuesta.

Parámetro	Conversión $\beta$ -pineno	Selectividad a nopol	Rendimiento a nopol
$\beta_0$	29,105544	107,404504	47,034370
$\beta_A$	1,486829	1,181472	1,602187
$\beta_B$	24,041887	3,221885	21,259584
$\beta_C$	-2,909279	-4,872285	-5,408174
$\beta_D$	-2,492690	6,094583	-0,427088
$\beta_{AA}$	-0,039588	-0,021057	-0,042090
$\beta_{BB}$	-11,010189	-2,004132	-10,534307
$\beta_{CC}$	0,077506	0,115976	0,135680
$\beta_{DD}$	0,083088	-0,294812	-0,073331
$\beta_{AB}$	0,485743	0,016586	0,439307
$\beta_{AC}$	-0,008951	-0,027159	-0,017587
$\beta_{AD}$	0,012689	-0,007455	0,023505
$\beta_{BC}$	0,626424	0,296724	0,612829
$\beta_{BD}$	0,599654	-0,493666	0,699604
$\beta_{CD}$	-0,020976	0,018184	0,002768
$R^2$	0,9773	0,9847	0,9745
$R^2$ ajustado	0,9575	0,9714	0,9522

Tabla 5.5. Parámetros de los modelos de segundo orden para las tres variables respuesta.

#### 5.4.2.3.2. Análisis de varianza (ANOVA) y diagramas de Pareto estandarizados

Los análisis de varianza se obtienen a partir de los modelos de segundo orden reportados anteriormente. Las Tablas 5.6-5.8 muestran el ANOVA para la conversión del  $\beta$ -pineno, selectividad y rendimiento a nopol, respectivamente. Cada una de estas tablas muestra la fuente de variación, la suma de cuadrados, los grados de libertad (G.L.), los cuadrados medios, el valor

-F de Fisher y el valor -P. Los valores en rojo para el valor -P indican que dicha fuente de variación tiene un efecto estadísticamente significativo en la variable respuesta puesto que son menores al nivel de significancia elegido,  $\alpha = 5\%$ . En este trabajo de investigación, se realizan todos los análisis estadísticos utilizando este nivel de significancia, equivalente a un nivel de confianza del 95%.

#### 5.4.3.2.3.2.1. Conversión de $\beta$ -pineno

La Tabla 5.6 muestra que los efectos principales de cada uno de los factores (A, B, C y D) son significativos sobre la conversión de  $\beta$ -pineno. Los efectos de interacción entre la relación paraformaldehído/ $\beta$ -pineno (B) y los demás (AB, BC y BD) muestran también significancia estadística para la conversión, pero menores a las de los efectos principales (valor -P mayores). Finalmente, la interacción cuadrática del factor B (BB) también presenta significancia estadística sobre la conversión de  $\beta$ -pineno. La Figura 5.20 muestra el diagrama de Pareto estandarizado, con un nivel de significancia del 5%, para la conversión del  $\beta$ -pineno. Dicho diagrama corrobora la información del ANOVA (Tabla 5.6), pero brinda aún mayor información puesto que muestra el tipo de influencia que tienen los efectos sobre la variable respuesta. De los efectos significativos, la relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno (D) y la interacción cuadrática de la relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno (BB) tienen una influencia negativa sobre la conversión, mientras que los demás afectan positivamente dicha variable respuesta. Lo anterior está de acuerdo con lo estudiado en la Sección 5.4.2.2.1., donde se concluyó que la conversión de  $\beta$ -pineno disminuye con el aumento en la cantidad de solvente, probablemente debido a la adsorción del solvente sobre los sitios activos del catalizador.

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	Razón F	Valor P
A	941,057	1	941,057	100,83	0,0000
B	4021,25	1	4021,25	430,86	0,0000
C	229,337	1	229,337	24,57	0,0001
D	616,356	1	616,356	66,04	0,0000
AA	26,7299	1	26,7299	2,86	0,1100
AB	171,938	1	171,938	18,42	0,0006
AC	2,58406	1	2,58406	0,28	0,6060
AD	7,49391	1	7,49391	0,8	0,3835
BB	99,5759	1	99,5759	10,67	0,0049
BC	88,313	1	88,313	9,46	0,0072
BD	116,478	1	116,478	12,48	0,0028
CC	9,77371	1	9,77371	1,05	0,3214
CD	6,33781	1	6,33781	0,68	0,4220
DD	23,2111	1	23,2111	2,49	0,1344
Error total	149,331	16	9,33317	R <sup>2</sup>	97,7320%
Total	6584,22	30		R <sup>2</sup> ajustado	95,7475%

Tabla 5.6. Análisis de varianza para la conversión del  $\beta$ -pineno. G.L.: grado de libertad. Valores en rojo indican que son estadísticamente significativos con nivel de significancia del 5%.

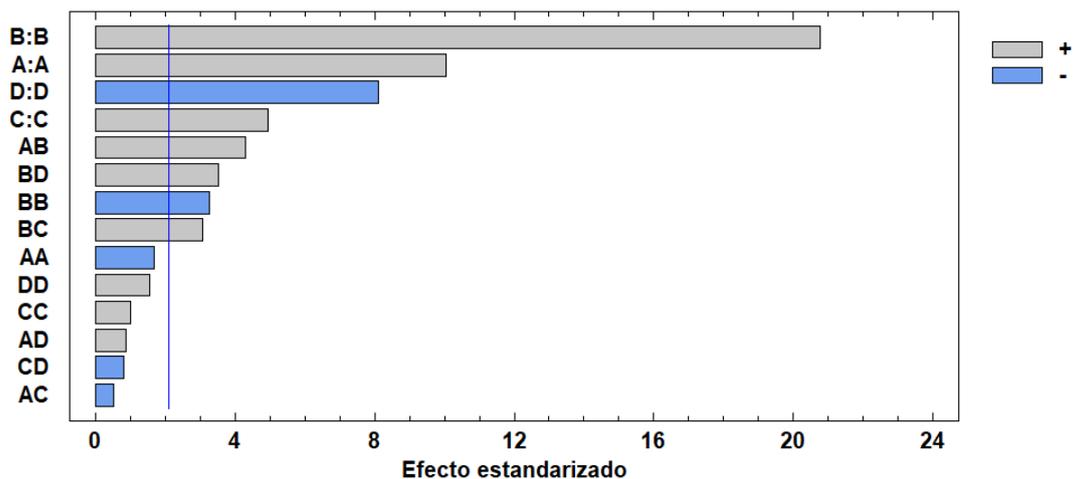


Figura 5.20. Diagrama de Pareto estandarizado ( $\alpha = 5\%$ ) para la conversión de  $\beta$ -pineno.

#### 5.4.2.3.2.2. Selectividad a nopol

La Tabla 5.7 muestra que los efectos principales significativos para la selectividad a nopol, en orden decreciente, son la relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno (D) y la relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno (B). Las interacciones entre los factores BD, AC y BC también son estadísticamente significativas para la selectividad a nopol, en orden decreciente. Las interacciones cuadráticas significativas son, en su orden, la relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno (DD) y la carga de catalizador (CC). La Figura 5.21 muestra el diagrama de Pareto estandarizado, con un nivel de significancia del 5%. Se puede observar la gran influencia positiva que tiene la relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno (D) sobre la selectividad a nopol, contrario a lo que se explicó anteriormente para la conversión de  $\beta$ -pineno. Esto está acorde a lo obtenido en la Sección 5.4.2.2.1., donde se demostró la relación directa entre la cantidad de solvente y la selectividad hacia nopol. El tiempo (A) y la carga de catalizador (C) no son significativos para la selectividad a nopol, como se observó anteriormente en las Secciones 5.4.2.2.4. y 5.4.2.2.3., respectivamente.

Fuente	Suma de cuadrados	G,L,	Cuadrado medio	Razón -F	Valor -P
A	0,4418	1	0,4418	0,11	0,7444
B	20,7798	1	20,7798	5,18	0,0370
C	11,6001	1	11,6001	2,89	0,1085
D	3112,6	1	3112,6	775,27	0,0000
AA	7,54808	1	7,54808	1,88	0,1893
AB	0,198025	1	0,198025	0,05	0,8271
AC	23,8632	1	23,8632	5,94	0,0268
AD	2,60823	1	2,60823	0,65	0,4321
BB	3,28706	1	3,28706	0,82	0,3790
BC	19,8025	1	19,8025	4,93	0,0411
BD	79,0321	1	79,0321	19,68	0,0004
CC	21,8186	1	21,8186	5,43	0,0331
CD	4,7524	1	4,7524	1,18	0,2927
DD	292,442	1	292,442	72,84	0,0000
Error total	64,238	16	4,01488	R <sup>2</sup>	98,4733%
Total	4207,63	30		R <sup>2</sup> ajustado	97,1374%

Tabla 5.7. Análisis de varianza para la selectividad a nopol. G.L.: grado de libertad. Valores en rojo indican que son estadísticamente significativos con nivel de significancia del 5%.

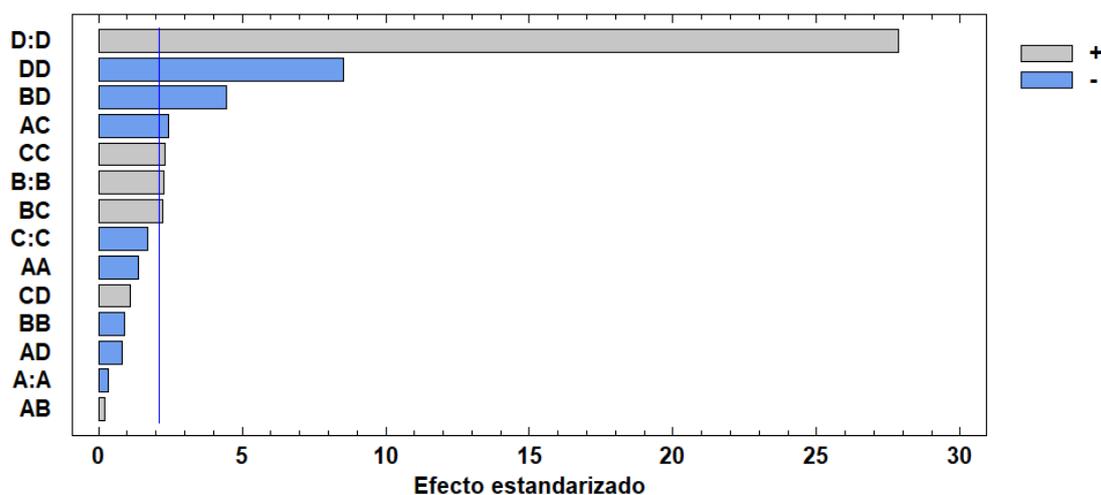


Figura 5.21. Diagrama de Pareto estandarizado ( $\alpha = 5\%$ ) para la selectividad a nopol.

#### 5.4.2.3.2.3. Rendimiento a nopol

La Tabla 5.8 muestra que los efectos estadísticamente significativos para el rendimiento a nopol son los mismos que para la conversión de  $\beta$ -pineno, a excepción de la relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno. La Figura 5.22 que muestra el diagrama de Pareto estandarizado, con un nivel de significancia del 5%, corrobora lo anterior. Esto ocurre debido a que este factor tiene una influencia negativa sobre la conversión (Figura 5.20) pero tiene un efecto positivo para la selectividad a nopol (Figura 5.21), por lo que el rendimiento al ser una variable dependiente de la conversión y la selectividad (es el producto), se «cancela» el efecto que tiene D sobre el ren-

dimiento a nopol. La relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno (B) tiene el mayor efecto positivo para el rendimiento, seguido por el tiempo (A). Sin embargo, la interacción cuadrática de la relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno (BB) presenta un efecto negativo sobre el rendimiento.

Fuente	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado medio	Razón -F	Valor -P
A	670,024	1	670,024	81,4	0,0000
B	3269,44	1	3269,44	397,21	0,0000
C	130,25	1	130,25	15,82	0,0011
D	0,393089	1	0,393089	0,05	0,8298
AA	30,1673	1	30,1673	3,67	0,0736
AB	140,778	1	140,778	17,1	0,0008
AC	10,0172	1	10,0172	1,22	0,2863
AD	25,7556	1	25,7556	3,13	0,0960
BB	91,0882	1	91,0882	11,07	0,0043
BC	84,548	1	84,548	10,27	0,0055
BD	158,634	1	158,634	19,27	0,0005
CC	29,8332	1	29,8332	3,62	0,0751
CD	0,112225	1	0,112225	0,01	0,9085
DD	18,0799	1	18,0799	2,20	0,1577
Error total	131,698	16	8,2311	R <sup>2</sup>	97,4481%
Total	5160,75	30		R <sup>2</sup> ajustado	95,2152%

Tabla 5.8. Análisis de varianza para el rendimiento a nopol. G.L.: grado de libertad. Valores en rojo indican que son estadísticamente significativos con nivel de significancia del 5%.

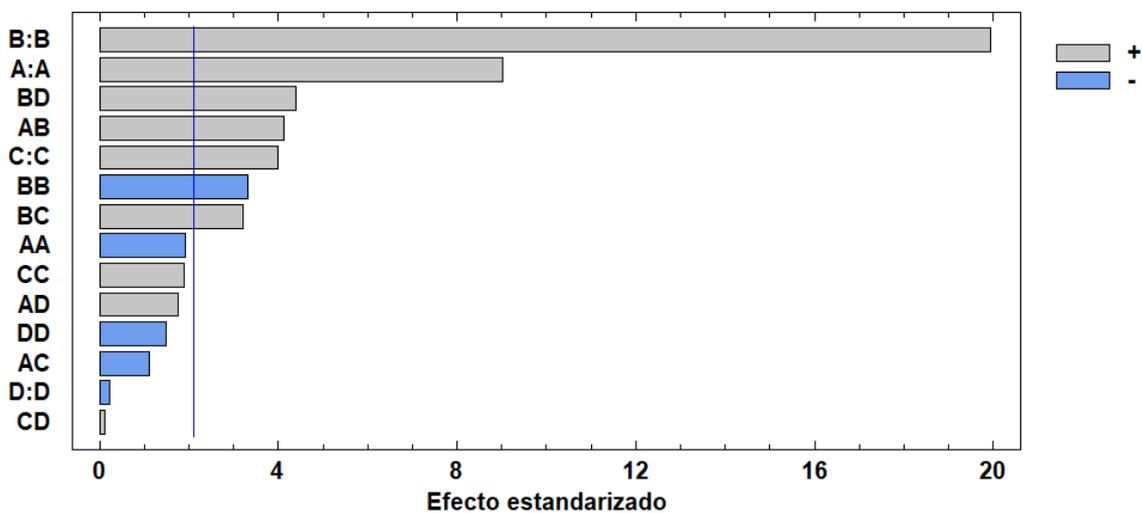


Figura 5.22. Diagrama de Pareto estandarizado ( $\alpha = 5\%$ ) para el rendimiento a nopol.

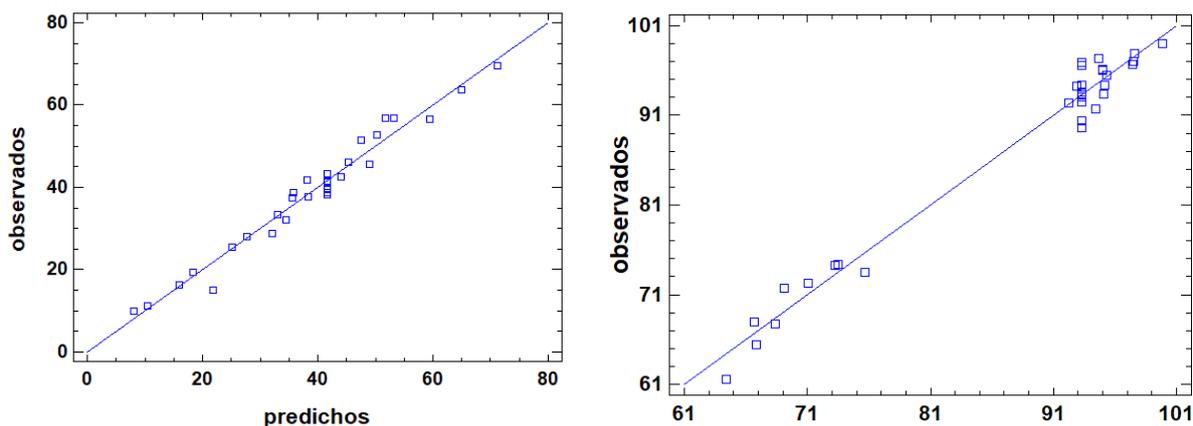
#### 5.4.2.3.3. Modelos de segundo orden simplificados

De acuerdo a los análisis de varianza reportados en la Sección 5.4.2.3.2. para las tres variables respuesta, se determinaron cuáles términos de los modelos de segundo orden reportados en

la Tabla 5.5 son significativos. Debido a lo anterior, se obtuvieron los nuevos parámetros  $\beta_i$  con base en los modelos simplificados (Tabla 5.9), los cuales son mucho más útiles para tratamientos matemáticos requeridos debido a que las expresiones son menos complejas. La Figura 5.23 muestra las gráficas de los valores observados vs. predichos para dichos modelos, observándose el buen ajuste a los datos experimentales.

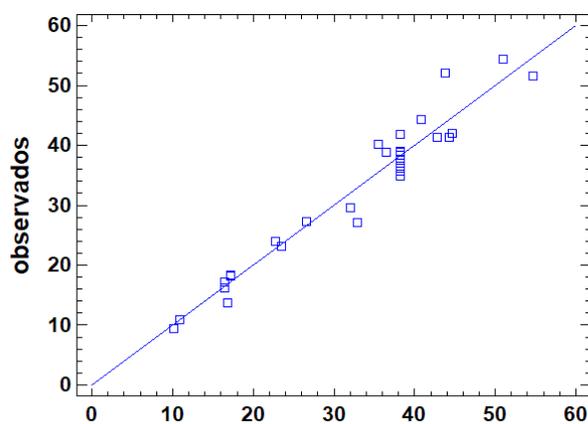
Parámetro	Conversión $\beta$ -pineno	Selectividad a nopol	Rendimiento a nopol
$\beta_0$	11,860650	92,797860	1,866900
$\beta_A$	0,196320	0,525770	0,128800
$\beta_B$	18,415660	-1,539650	29,940400
$\beta_C$	-0,069130	-2,842940	-0,228200
$\beta_D$	-1,724810	6,746480	-0,899100
$\beta_{AA}$	0,000000	0,000000	0,000000
$\beta_{BB}$	-8,759700	0,000000	-14,006600
$\beta_{CC}$	0,000000	0,067970	0,000000
$\beta_{DD}$	0,000000	-0,328150	0,000000
$\beta_{AB}$	0,485740	0,000000	0,439300
$\beta_{AC}$	0,000000	-0,027160	0,000000
$\beta_{AD}$	0,000000	0,000000	0,000000
$\beta_{BC}$	0,626420	0,296720	0,612800
$\beta_{BD}$	0,599650	-0,493670	0,699600
$\beta_{CD}$	0,000000	0,000000	0,000000
$R^2$	0,9672	0,9793	0,9539
$R^2$ ajustado	0,9552	0,9705	0,9371

Tabla 5.9. Parámetros de los modelos de segundo orden simplificados para las tres variables respuesta.



(a) Conversión del  $\beta$ -pineno.

(b) Selectividad a nopol.



(c) Rendimiento a nopol.

Figura 5.23. Valores observados vs. predichos.

#### 5.4.2.3.4. Superficies de respuesta para optimización

Con los modelos reportados en la Sección 5.4.2.3.3, se obtuvieron las superficies de respuesta para la conversión de  $\beta$ -pineno, selectividad y rendimiento a nopol mostradas en las Figuras 5.24 5.26, respectivamente. De acuerdo a los modelos y las superficies de respuesta, se encontraron los óptimos para cada una de las variables dependientes, en la región estudiada en el diseño experimentos. Dichos óptimos se muestran en la Tabla 5.10. Se observó que el valor óptimo para la selectividad a nopol (101.24%) sobrepasó levemente el 100%, lo cual se debe a que dicho valor se encuentra mediante optimización del modelo matemático, el cual tiene un  $R^2$  ajustado de 0.9705, por lo que dicho modelo no puede explicar totalmente el conjunto de datos experimentales. Debido a esto, se interpretó de los resultados experimentales y de la Figura 5.25, que la selectividad a nopol se maximiza para valores independientes de A, B y C, siempre y cuando  $D = 8-12$  mL/g. Por tanto, se eligen los valores reportados en la segunda columna de la Tabla 5.10. Con el fin de validar dichos óptimos, comparando con los valores obtenidos experimentalmente, se llevaron a cabo las reacciones con las condiciones reportadas en la Tabla 5.10. Los resultados obtenidos se muestran en dicha tabla con el respectivo % de error calculado. Comparando los errores para cada una de las tres variables respuesta con las desviaciones estándar reportadas al inicio de la Sección 5.4.2.3, se observa que no todo el error obtenido es debido al modelo matemático sino también al error aleatorio generado en el proceso de la experimen-

tación. Por tanto, los tres modelos matemáticos obtenidos para las variables respuestas representan de manera muy adecuada el comportamiento entre estas y los factores estudiados. Cabe resaltar que dichos óptimos son coherentes con los resultados presentados en la Sección 5.4.2.2, de los cuales no se podía sacar conclusiones 100% válidas puesto que se estaba estudiando los factores independientes y no la interacción entre ellos; sin embargo, las superficies de respuesta obtenidas permiten asegurar entonces los óptimos en el rango de análisis estudiado.

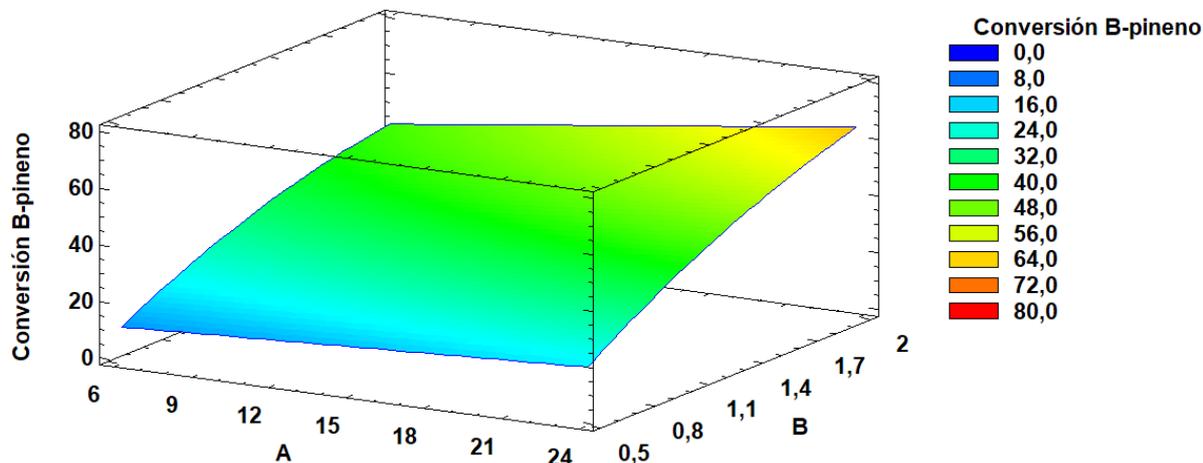


Figura 5.24. Gráfica de superficie de respuesta estimada para la conversión de  $\beta$ -pineno con C = 25% y D = 12 mL/g.

#### 5.4.2.3.5. Validación de supuestos

Las Figuras 5.27 5.29 muestran las gráficas necesarias para validar los supuestos de los modelos construidos para la conversión de  $\beta$ -pineno, selectividad y rendimiento a nopol.

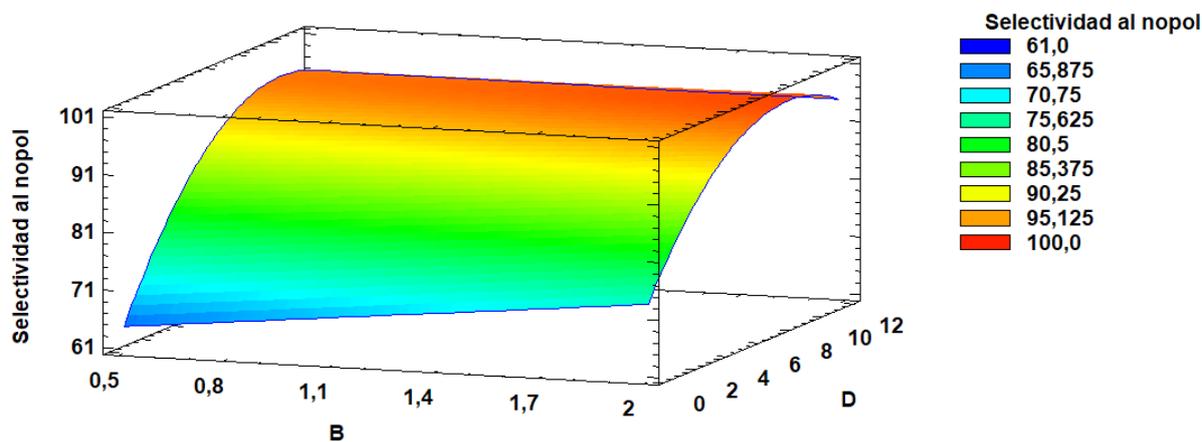


Figura 5.25. Gráfica de superficie de respuesta estimada para la selectividad a nopol con A = 24 h y C = 25%.

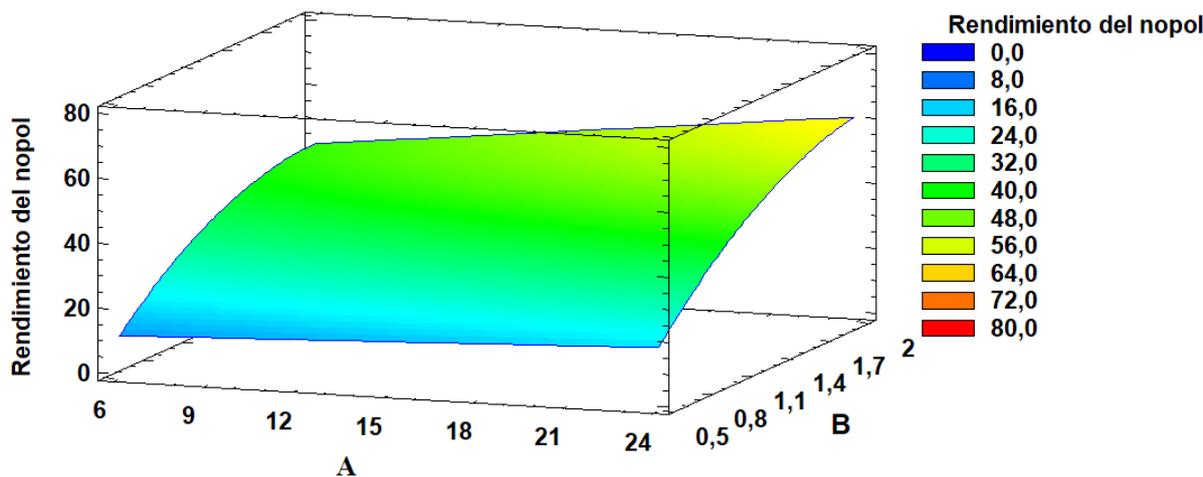


Figura 5.26. Gráfica de superficie de respuesta estimada para el rendimiento a nopol con C = 25% y D = 12 mL/g.

#### 5.4.2.3.5.1. Independencia

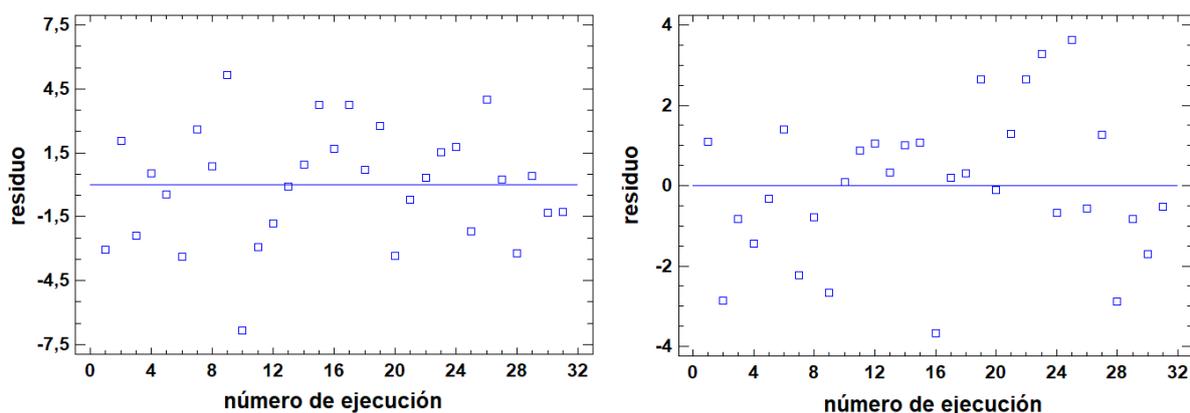
En muchos experimentos no es posible mantener constantes las condiciones durante todo el proceso, puesto que pueden cambiar los factores ambientales, mejorar la habilidad del experimentador o implementarse nuevos métodos, lo que se refleja en la correlación de los residuos [210]. Por tanto, para cumplir el supuesto de independencia, la gráfica de residuales vs. orden de ejecución de los experimentos, debe seguir una distribución completamente aleatorizada [210, 212]; es decir, sin ninguna tendencia o patrón específico, como en efecto se observa en la Figura 5.27 para las tres variables respuesta. Lo anterior significa que los residuos son independientes entre sí y no dependen del orden en que se lleven a cabo las pruebas experimentales.

#### 5.4.2.3.5.2. Normalidad

Las gráficas de la Figura 5.28 permiten reconocer qué tan alejado se encuentran los residuales de seguir una distribución normal [210, 212]. Las tres figuras, cada una correspondiente a una variable respuesta estudiada, muestran que los residuales siguen una tendencia aproximadamente lineal puesto que caen alrededor de la línea recta. El alejamiento de la normalidad lo dan, generalmente, los valores extremos, ya sean muy grandes o muy pequeños comparados con el resto [210]. En este caso, el valor que se observa más alejado del comportamiento lineal, es el del extremo derecho de la Figura 5.28c, pero no es suficiente para sospechar de presencia de datos atípicos. Sin embargo, se debe prestar especial atención a los valores centrales puesto que estos son los que pueden llegar a indicar una violación al supuesto de normalidad [212]; en este caso, los comportamientos de la distribución normal son muy adecuados y se valida satisfactoriamente el supuesto de normalidad.

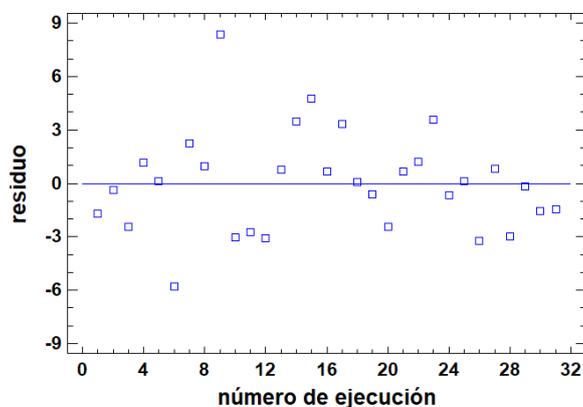
Factor	Conversión $\beta$ -pineno	Selectividad a nopol	Rendimiento a nopol
A (h)	24	6	24
B (mol/mol)	2	0,5	2
C (%)	25	15	25
D (mL/g)	0	8	12
Óptimo (%)	71,27	98,60	60,84
Experimental (%)	69,44	96,53	59,43
*Error (%)	2,63	2,14	2,38

Tabla 5.10. Óptimos para cada una de las tres variables respuesta en el rango estudiado. \* Calculado como (máximo mínimo)/mínimo \*100



(a) Conversión del  $\beta$ -pineno.

(b) Selectividad a nopol.



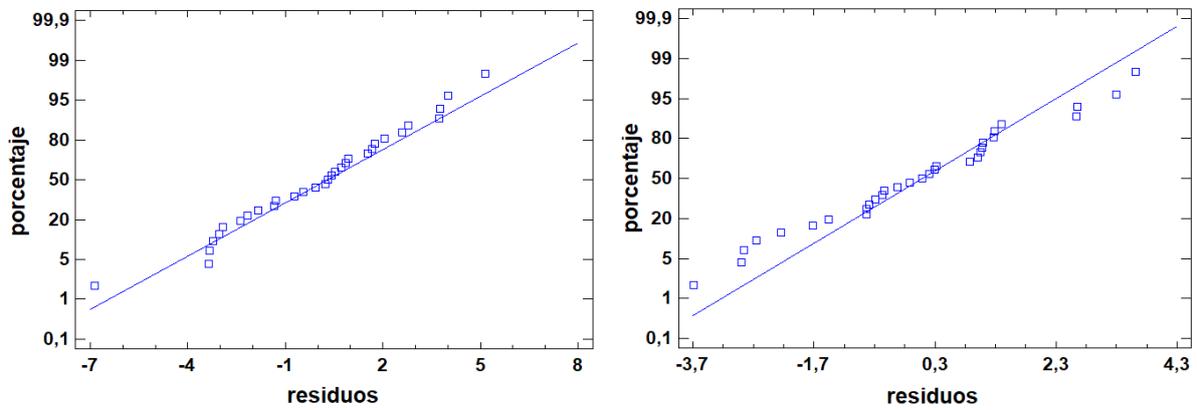
(c) Rendimiento a nopol.

Figura 5.27. Validación de supuesto de independencia: residuales vs. orden de ejecución.

#### 5.4.2.3.5.3. Homogeneidad de las varianzas

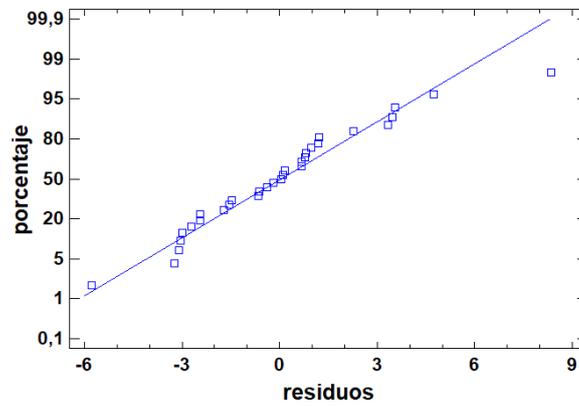
Si el modelo matemático es apropiado, los residuos no estarán relacionados con los valores de la variable respuesta [210]. En particular, el gráfico de residuos contra los niveles del factor deberá mostrar un comportamiento similar para todos los niveles, como en efecto puede observarse en la Figura 5.29. Solo se muestra los residuales vs. un solo factor (tiempo (A) para la conversión, relación acetato de etilo/ $\beta$ -pineno (D) para la selectividad y tiempo (A) para el

rendimiento). Las gráficas para los otros factores mostraron comportamientos similares a los descritos anteriormente. Por tanto, se concluye que se cumple el supuesto de homogeneidad de las varianzas.



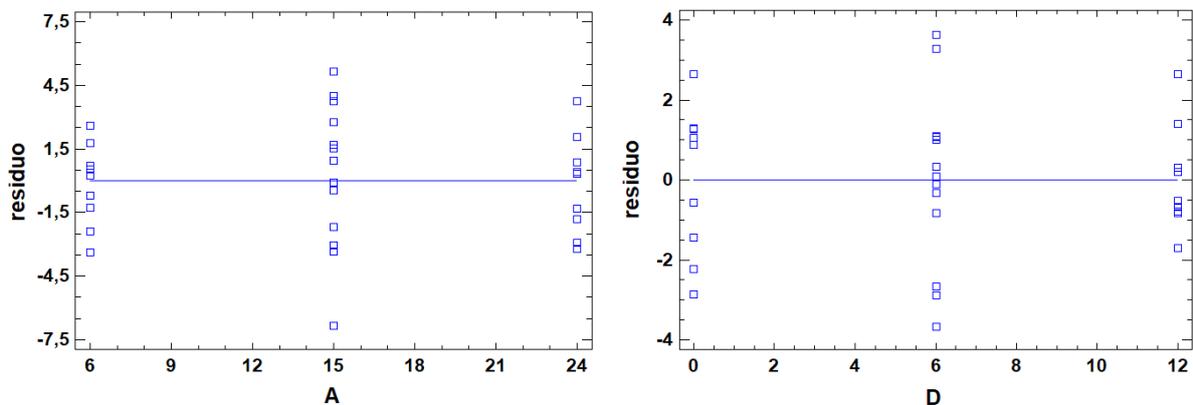
(a) Conversión del  $\beta$ -pineno.

(b) Selectividad a nopol.



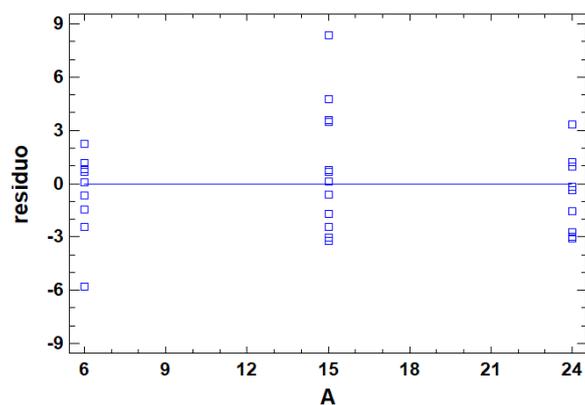
(c) Rendimiento a nopol.

Figura 5.28. Validación de supuesto de normalidad mediante gráficas de probabilidad normal.



(a) Conversión del  $\beta$ -pineno.

(b) Selectividad a nopol.



(c) Rendimiento a nopol.

Figura 5.29. Validación de homogeneidad de las varianzas: residuales vs. niveles de uno de los factores.

## 5.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Se encontró que los materiales catalíticos sintetizados con silicato de sodio de  $RM = 0.12$  presentan alta actividad catalítica puesto que solo el soporte (M41-SC-0.12) muestra una conversión de  $\beta$ -pineno del 17,6% en solo 30 min de reacción, más del doble del que presenta el soporte tradicional (M41-TC) en 24 h y 97% en 24 h, lo cual es muy buena conversión teniendo en cuenta que no contiene la fase activa, Sn. Al incorporar Sn, mediante cualquiera de los dos procedimientos descritos en la Sección 2.3.2. del Capítulo 2, se obtiene casi que conversión completa en 8 h. Sin embargo, las selectividades hacia nopol son bastante bajas, obteniéndose un máximo en 72% para el soporte (M41-SC-0.12) en 24 h. La baja selectividad se debe a que se favorece la isomerización del  $\beta$ -pineno hacia limoneno, canfeno y  $\alpha$ -pineno. Conclusiones similares se habían obtenido en la Sección 2.4.1.1. del Capítulo 2.

Los materiales catalíticos sintetizados con  $Na_2SiO_3$  de  $RM = 0,70$  mostraron una actividad similar a los obtenidos con la fuente tradicional TEOS, además de ser altamente selectivos al nopol. Por otra parte, los dos procedimientos estudiados de deposición de Sn mediante impregnación incipiente e impregnación húmeda con rotoevaporación, permitieron obtener resultados catalíticos similares (conversión de  $\beta$ -pineno y selectividad a nopol), lo cual permite concluir que es posible implementar estrategias más reproducibles para la síntesis de los catalizadores, puesto que la impregnación húmeda con rotoevaporación es un procedimiento más automatizado debido a que se tienen condiciones definidas y controladas (especificadas en la Sección 2.3.2.2. del Capítulo 2).

El lavado exhaustivo en los materiales sintetizados con  $Na_2SiO_3$  de  $RM = 0,70$ , antes del secado, ocasiona un aumento en la conversión de  $\beta$ -pineno, pero una disminución considerable en la selectividad a nopol, concluyéndose que se favorece la isomerización del  $\beta$ -pineno hacia limoneno, canfeno y  $\alpha$ -pineno, principalmente. Resultados similares a los observados con los materiales sintetizados con  $Na_2SiO_3$  de  $RM = 0,12$ .

Se comparó la actividad de los materiales Sn/M41-SC-0,70-R y Sn/M41-SC-0,70-I con dos fuentes de formaldehído: paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo (95% pureza) y paraformaldehído de Inproquim S.A. (91-93% pureza), obteniéndose mayor actividad catalítica para la síntesis de nopol utilizando la fuente de formaldehído importada, más específi-

camente entre 0,5 y 8 h. Las diferencias en la actividad se deben a la cinética de la depolimerización de la fuente de formaldehído (Sección 4.5 del Capítulo 4).

Las pruebas de reutilización del material Sn/M41-SC-0,70-R, utilizando  $\beta$ -pineno de alta pureza, mostraron que es posible utilizar el material cuatro veces seguidas sin pérdida significativa de actividad, realizando un tratamiento previo del material, el cual consistió de un lavado con 2-propanol, dos lavados con acetato de etilo y posterior secado a 100 °C por 12 h. Ahora, cuando se utilizó aceite de trementina, se observó que el procedimiento de tratamiento previo del material descrito anteriormente, no fue suficiente para recuperar la actividad. Por lo tanto, se utilizó un lavado adicional con acetato de etilo, con el cual se logró recuperar la actividad casi que completamente durante los cuatro primeros usos. A partir del quinto uso, empezó a disminuir la actividad catalítica. Las pruebas de lixiviación mostraron un leve aumento en la conversión del  $\beta$ -pineno, lo cual puede deberse a la actividad térmica del sistema y no necesariamente a la lixiviación del estaño.

Con aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, se concluyó que la cantidad de solvente (acetato de etilo) que se utiliza en la reacción es importante puesto que, en ausencia de solvente, se obtiene la mayor conversión de  $\beta$ -pineno, pero al mismo tiempo, se obtiene la menor selectividad hacia el nopol. Análogamente, con 1 mL de solvente, se obtiene la menor conversión de  $\beta$ -pineno, lo cual puede asociarse a la posible adsorción del solvente sobre los sitios activos del catalizador. La relación molar de reactivos (paraformaldehído/ $\beta$ -pineno) no afecta considerablemente la selectividad hacia el nopol, pero si se obtiene mayores conversiones de  $\beta$ -pineno cuando hay un exceso de paraformaldehído. El incremento en la cantidad de catalizador favorece notablemente la conversión de  $\beta$ -pineno obteniendo 18,66% con 6 mg y 36,82% con 18 mg. Se obtuvo una conversión de 63,06% en 24 h y del 66,06% en 40 h utilizando una relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno de 2:1, en ausencia de solvente, con 12 mg de catalizador y a 90 °C, lo cual sugiere que para aumentar dicha conversión se debe aumentar la cantidad de catalizador.

Se estudió un Diseño Central Compuesto (DCC) centrado en las caras, construido a partir de 2<sup>4</sup> puntos factoriales, 8 puntos axiales y 7 puntos centrales. Se definieron tres variables respuesta (conversión de  $\beta$ -pineno, selectividad y rendimiento a nopol), para las cuales se determinaron los modelos de segundo orden teniendo en cuenta todos los posibles efectos, y posteriormente, mediante la determinación de cuales efectos no eran estadísticamente significativos del análisis de varianza, se simplificaron dichos modelos matemáticos, los cuales reducen la complejidad matemática de los mismos. Para la optimización de las variables respuesta en el rango estudiado, se utilizó la metodología de superficie de respuesta, por medio de la cual se obtuvieron los valores óptimos 71,27%, 98,60% y 60,84% para la conversión, selectividad y rendimiento, respectivamente. Se llevaron a cabo las reacciones bajo las condiciones óptimas establecidas y se determinó el error respecto a los valores óptimos predichos con el modelo, arrojando errores entre 2,14 y 2,63%, los cuales están cerca de las desviaciones estándar calculadas para cada variable respuesta, mediante los 7 puntos centrales, con valores entre 1,94 y 2,46%. Finalmente, se validaron satisfactoriamente los tres supuestos de cada uno de los modelos: independencia, normalidad y homogeneidad de las varianzas.



## CONCLUSIONES GENERALES

Esta investigación se enfocó en la preparación, caracterización y evaluación de la actividad de los materiales catalíticos Sn/MCM-41 para la obtención catalítica de nopol mediante la reacción de condensación de Prins entre el  $\beta$ -pineno y el paraformaldehído. Se utilizaron dos procedimientos para la síntesis del soporte mesoporoso MCM-41, utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS) y silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) como fuentes de silicio. También se estudió la deposición de estaño mediante impregnación húmeda incipiente y la impregnación húmeda (con exceso de solvente) con rotoevaporación, en el soporte MCM-41. Se realizaron cuatro síntesis de la MCM-41 utilizando  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , variando la relación molar (RM) surfactante/ $\text{SiO}_2$  (0,12, 0,30, 0,50 y 0,70), estudiando la viabilidad técnica de la síntesis de estos materiales; se encontró que el material sintetizado con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{RM} = 0,70$  proporcionó propiedades catalíticas ligeramente mejores a la del catalizador sintetizado tradicionalmente (utilizando TEOS para la MCM-41 y deposición de Sn por impregnación incipiente), por lo que se concluye que es posible sintetizar materiales catalíticos adecuados para la producción de nopol utilizando fuentes nacionales. Se encontró que, aunque los materiales sintetizados con silicato de sodio de  $\text{RM} = 0,12$ , presentan alta actividad catalítica, la selectividad hacia nopol está alrededor de 70%, favoreciéndose la isomerización del  $\beta$ -pineno. Además, se realizó un balance de costos de los cuatro materiales sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y el material tradicional con TEOS, obteniéndose que el valor agregado (VA) es igual a -2.1 USD/g nopol para el material tradicional con TEOS (Sn/M41-TC-R) en comparación a -1.8 USD/g nopol para el material sintetizado con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de  $\text{RM} = 0,70$  (Sn/M41-SC-0,70-R), por lo que el valor mayor es mejor desde el punto de vista económico. En el cálculo del VA no se tuvo en cuenta la reutilización del catalizador, ni la recirculación del solvente, ni los gastos energéticos y se calculó considerando los reactivos de Sigma Aldrich. El VA se utiliza como un indicador para comparar los dos procedimientos de síntesis de soporte propuestos en esta investigación.

Con el lavado exhaustivo de los materiales sintetizados con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{RM} = 0,70$ , antes del secado, la conversión de  $\beta$ -pineno aumentó, pero la selectividad a nopol disminuyó considerablemente, por la isomerización del  $\beta$ -pineno hacia limoneno, canfeno y  $\alpha$ -pineno, principalmente. Se evaluó también el efecto de escalar 5 y 10 veces el soporte mesoporoso MCM-41 empleando silicato de sodio con una relación molar  $\text{RM} = 0,70$ , obteniéndose que el ordenamiento estructural se afecta al realizar dichos procedimientos, en comparación con el sintetizado a pequeña escala. Se comparó la actividad de los materiales Sn/M41-SC-0,70-R y Sn/M41-SC-0,70-I con dos fuentes de formaldehído: paraformaldehído de Sigma-Aldrich en polvo (95% pureza) y paraformaldehído de Inproquim S.A. en gránulos (91-93% pureza), obteniéndose mayor actividad catalítica para la síntesis de nopol utilizando la fuente de formaldehído importada, más específicamente en intervalos de tiempo de 0.5 a 8 h. A mayores tiempos de reacción (15 y 24 h) la diferencia no es significativa. Dicho comportamiento se atribuye a la cinética de la depolimerización hacia formaldehído.

Se caracterizaron los tres materiales sintetizados con TEOS como fuente de silicio (M41-TC, Sn/M41-TC-R, Sn/M41-TC-I) y a base de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con RM NN= 0,70 (M41-SC-0,70, Sn/M41-SC-0,70-R y Sn/M41-SC-0,70-I) mediante absorción atómica de Sn, obteniendo en todos los casos cargas entre 0,30 y 0,37%, cuyo valor teórico depositado correspondía a 0,50%, sugiriendo pérdidas de fase activa en la calcinación. Los tres materiales a base de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con RM = 0,70 presentaron% de pérdidas de sodio de más del 97%, teniendo en cuenta que la cantidad teórica de sodio en dichos materiales es del 23,29%, lo cual ocurrió en el procedimiento de la síntesis. Se comprobó que el soporte mesoporoso M41-SC-0,70 y por supuesto, el material M41-TC, presentan los tres picos de difracción característicos de la MCM-41 correspondientes a los planos (100), (110) y (200). De igual forma, los catalizadores sintetizados con dichos soportes presentan, al menos el pico característico de difracción. Los difractogramas de los materiales con el lavado exhaustivo en su síntesis y los escalados, mostraron que se afectan sus propiedades cristalinas debido a la ausencia de los picos característicos bien definidos de estos materiales. Las propiedades texturales de los materiales muestran que el área superficial BET varió entre 967 y 1394  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , siendo mayores para los materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70, los cuales están acorde a los reportados en la literatura para los materiales sintetizados con TEOS, 845 a 1024  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Los tamaños de poro promedio están de acuerdo a valores reportados en la literatura, 2,88 nm y 3,12 nm cuando se utiliza bromuro de hexadeciltrimetilamonio y alrededor de 2,63 nm cuando se utiliza bromuro de miristiltrimetilamonio. Además, se alcanzaron volúmenes de poro mayores con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70 de hasta 1,02  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , estando acorde a lo reportado en la literatura (hasta 1,3  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ).

Las propiedades texturales identificadas mediante micrografías mostraron que los materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70 presentan arreglos unidimensionales hexagonales ordenados, similares a los obtenidos con la fuente de silicio tradicional, TEOS. Los análisis EDS permitieron confirmar la presencia de Si, O y Sn en los materiales, además de Na en los materiales sintetizados con silicato de sodio. Los análisis de acidez permitieron determinar presencia de sitios ácidos Lewis y ausencia de sitios ácidos fuertes y sitios Brønsted; se obtuvieron sitios ácidos muy débiles, débiles y de media acidez, a los cuales se les atribuye la alta selectividad hacia la producción de nopol. Respecto al estado de las especies de Sn en los materiales, se concluyó que estas se encuentran como Sn (IV) en coordinación tetraédrica dentro de los canales del soporte mesoporoso en forma de óxidos  $\text{SnO}_2$ ; además, en los materiales en los cuales se depositó Sn mediante impregnación húmeda con rotoevaporación, las especies también pueden estar en la superficie externa debido al mayor tamaño de las nanopartículas de Sn respecto a los poros, como se observó en las micrografías TEM. El espectro de alta resolución en la región O1s permitió determinar que existen más grupos silanol en la superficie de los materiales con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de RM = 0,70 que con TEOS, por lo que se justifica la mayor acidez de dichos materiales, evaluada mediante  $\text{NH}_3$ -TPD.

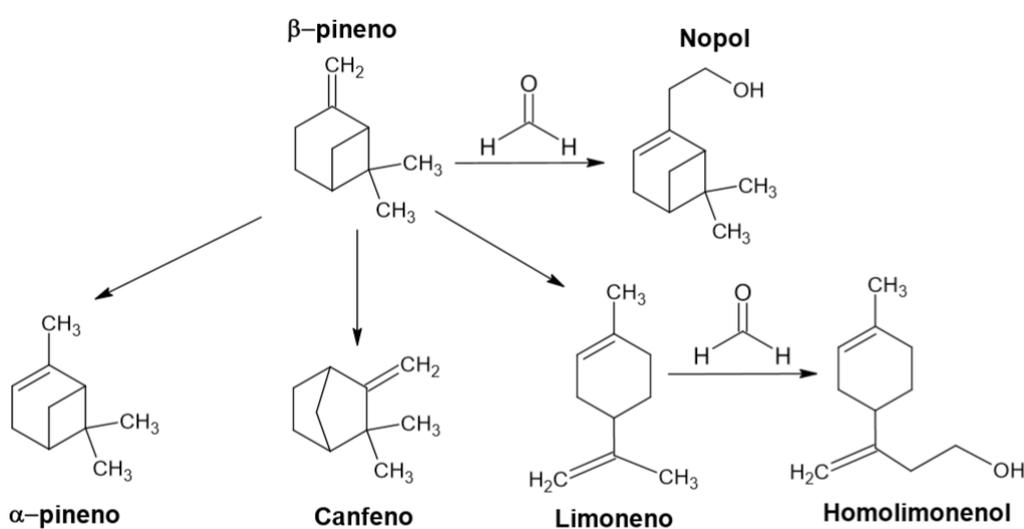
La caracterización del paraformaldehído comercializado localmente (Inproquim S.A.) mostró la presencia de impurezas como silicio, aluminio, fósforo, níquel y potasio en muy bajas cantidades. El patrón de difracción mostró cinco picos principales de los cuales cuatro han sido reportados en la literatura para el paraformaldehído en polvo de Sigma-Aldrich, los cuales se atribuye a la presencia de cristales hexagonales con cadenas en conformaciones helicoidales. El otro pico se asocia al sistema cristalino ortorrómbico de conformación helicoidal. El análisis XRD mostró también presencia de material amorfo. El tamaño del cristalito mostró valores similares a los reportados en la literatura para paraformaldehído de Sigma-Aldrich, lo cual valida las fases cristalinas estudiadas. Los análisis de infrarrojo sugieren que la cadena del polímero del paraformaldehído Inproquim S.A. es mayor a la cadena del paraformal-

dehído de Sigma-Aldrich en polvo, lo que afecta negativamente la producción de nopol, debido a su menor velocidad de descomposición, como en efecto se observó debido a la menor actividad catalítica presentada. Los análisis térmicos TGA y DTG permitieron concluir que se da la descomposición térmica hacia su monómero, es decir, el formaldehído. El estudio cinético, a partir de los datos del análisis TGA, mostraron que la depolimerización ocurre a través de dos reacciones paralelas, cuyos modelos de reacción corresponden a un modelo de nucleación, Avrami-Erofeyev (A4) y a un modelo de contracción geométrica, área de contracción (R2), cuyas energías de activación son  $19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $77,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente.

Los estudios utilizando aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno, permitieron concluir que la cantidad de acetato de etilo (solvente) es un factor muy importante en la reacción de Prins para obtener nopol, puesto que la conversión de  $\beta$ -pineno disminuye y la selectividad a nopol aumenta, a medida que aumenta la cantidad de solvente, obteniéndose entonces la mayor conversión de  $\beta$ -pineno en ausencia de solvente, pero bajas selectividades a nopol. La relación molar paraformaldehído/ $\beta$ -pineno, cantidad de catalizador y tiempo de reacción no tienen un efecto en la selectividad a nopol, pero sí en la conversión de  $\beta$ -pineno, aumentando a medida que aumenta cada uno de ellos. Mediante la optimización de los modelos de segundo orden, obtenidos del Diseño Central Compuesto centrado en las caras, se determinó que los valores óptimos para la conversión, selectividad y rendimiento son 71,27%, 98,60% y 60,84%, respectivamente. Dichos óptimos se validaron experimentalmente, obteniéndose errores entre 2,14 y 2,63% respecto a lo predicho matemáticamente, lo cual está cerca de las desviaciones estándar para cada variable respuesta, calculadas mediante los 7 puntos centrales, con valores entre 1,94 y ,46%.

Las pruebas de reutilización de los materiales con silicato de sodio de  $RM = 0,70$ , utilizando  $\beta$ -pineno de alta pureza y aceite de trementina, mostraron que es posible recuperar la actividad catalítica de los materiales bajo adecuados tratamientos, resaltando que no se requieren tratamientos a altas temperaturas como calcinación. Los tratamientos consistieron de un primer lavado con 2-propanol y seguido por dos y tres lavados cuando se usa  $\beta$ -pineno y aceite de trementina, respectivamente. Luego de dichos lavados, se seca el material a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h. Las pruebas de lixiviación mostraron un muy leve aumento en la conversión del  $\beta$ -pineno, lo cual se asoció a la actividad térmica del sistema y no necesariamente a la lixiviación del estaño.

A continuación, se muestra un esquema de reacción con todos los materiales estudiados en este trabajo de investigación.





## RECOMENDACIONES

- Se propone estudiar detalladamente el procedimiento de escalado del soporte mesoporoso MCM-41, empleando silicato de sodio con relación molar surfactante/SiO<sub>2</sub> = 0,7.
- Debido a las diferencias considerables en las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados con lavado exhaustivo en la síntesis del soporte, con respecto a los materiales tradicionales con TEOS y los sintetizados con silicato de sodio sin dicha etapa, sería interesante evaluar cuáles son los factores que afectan significativamente las propiedades fisicoquímicas del material obtenido.
- Para los materiales sintetizados con silicato de sodio, se sugiere estudiarlos mediante resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup>Si, lo cual permitiría comparar dichos materiales con los análogos sintetizados con TEOS, identificando información molecular relevante como la estructura, información sobre el número y tipo de especies presentes.
- Caracterizar mediante espectroscopia infrarroja los catalizadores después de los reusos donde se observó una disminución en la actividad catalítica, con el objetivo de determinar que posibles especies quedan adsorbidas en el material.
- Evaluar el diseño de experimentos con aceite de trementina como fuente de β-pineno, pero empleando el paraformaldehído de Sigma-Aldrich, logrando determinar si las diferencias en la actividad catalítica justifican el uso de una materia prima importada la cual es más costosa o, por el contrario, es más factible económicamente el uso de la fuente de formaldehído comercializado localmente.
- Teniendo en cuenta que la cinética de reacción depende de la concentración del sustrato en la alimentación, se sugiere realizar estudios cinéticos de la producción de nopol utilizando aceite de trementina con diferentes concentraciones de β-pineno y el catalizador obtenido con silicato de sodio de relación molar surfactante/SiO<sub>2</sub> = 0,7 e impregnación húmeda con rotoevaporación, y paraformaldehído comercializado localmente.



ANEXO

## ALGORITMOS EN MATLAB

### A.1. MÉTODO NO ISOTÉRMICO MEDIANTE ECUACIÓN DE COATS-REDFERN PARA $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C MIN}^{-1}$

```
1 close all
2 clear all
3 clc
4 format long g
5 5
6 % Datos para la muestra PFN-1
7 m0 = 10,0900; %mg
8 R = 8,314472; %J/mol.K
9 B = 5; %K/min
10
11 % Importando los datos de Excel
12 Datos_PFN1=xlsread('Determinacion parametros cineticos.xlsx',2,'A2257:D3403');
13 T = Datos_PFN1(:,1); % C
14 Porc_peso = Datos_PFN1(:,3); %
15 Der_Peso = Datos_PFN1(:,4); %C
16
17 % Calculo del parametro a = a l f a ( grado de avance )
18 mf = xlsread('Determinacion parametros c i n e t i c o s . x l s x ', 2 , ' C3404 ') m0/
    100 ;% mg
19 m = Porc_peso m0/ 100 ; % mg
20 a = ( m0 m )/(m0 mf) ; % Adimensional
21 Tm = mean( xlsread('Determinacion parametros c i n e t i c o s . x l s x ', 2 , 'A2257 :
    A3404 ') ) + 2 7 3 . 1 5 ;% K
22
23 % Modelos para g ( a )
24
25 % Ley de potencia ( P2 ) : g ( a ) = a ^ ( 1 / 2 )
26 % Ley de potencia ( P3 ) : g ( a ) = a ^ ( 2 / 3 )
27 % Ley de potencia ( P4 ) : g ( a ) = a ^ ( 3 / 4 )
28 % Avrami – Erofeyev ( A2 ) : g ( a ) = [ -ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 2 )
29 % Avrami – Erofeyev ( A3 ) : g ( a ) = [ -ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 3 )
30 % Avrami – Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ -ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
31 % Area de contraccion : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 2 )
32 % Volumen de contraccion : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 )
33 % Difusion 1-D ( D1 ) : g ( a ) = a ^ 2
34 % Difusion 2-D ( D2 ) : g ( a ) = a + ( 1 - a ) ln ( 1 - a )
```

```

35 % Difusion 3-D Jander ( D3 ) : g ( a ) = ( 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 ) ) ^ 2
36 % Ginstling-Brounshtein ( D4 ) : g ( a ) = 1 - ( 2 / 3 ) a ( 1 - a ) ^ ( 2 / 3 )
37 % Orden 0 ( F0 ) : g ( a ) = a
38 % Orden 1 ( F1 ) : g ( a ) = -ln ( 1 - a )
39 % Orden 2 ( F2 ) : g ( a ) = 1 / ( 1 - a ) - 1
40 % Orden 3 ( F3 ) : g ( a ) = ( 1 / 2 ) [ ( 1 - a ) ^ ( - 2 ) - 1 ]
41 funcion_g = [ a . ^ ( 1 / 2 ) a . ^ ( 2 / 3 ) a . ^ ( 3 / 4 ) ( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 2 )
( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 3 ) ( - 1 . ^ log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 4 ) 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 2 )
1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) a . ^ 2 a + ( 1 - a ) . * log ( 1 - a ) ( 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) ) . ^ 2
1 - ( 2 / 3 ) . * a - ( 1 - a ) . ^ ( 2 / 3 ) a - 1 . * log ( 1 - a ) 1 / ( 1 - a ) - 1 ( 1 / 2 )
. * ( ( 1 - a ) . ^ ( - 2 ) - 1 ) ] ;
42
43 % Regresion lineal mediante ecuacion Coats-Redfern
44 T1 = 1 ./ ( T + 273 . 15 ) ; % 1/K
45 X = [ ones ( size ( T1 ) ) T1 ] ;
46
47 for i = 1 : 1 : 16
48     log_g ( : , i ) = log ( funcion_g ( : , i ) ./ ( T + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;
49     [ Constantes , bint , residuales , rint , R2 ] = regress ( log_g ( : , i )
, X ) ;
50 Interceptos ( i ) = Constantes ( 1 ) ;
51 Pendientes ( i ) = Constantes ( 2 ) ;
52 Coeficientes ( i ) = R2 ( 1 ) ;
53 end
54
55 Ea = - 1 * R * Pendientes ; % J/mol
56 A = ( exp ( Interceptos ) ./ ( 1 - 2 * R * Tm . / Ea ) ) * B . * Ea / R ; % 1/min
57
58 disp ( ' La energia de activacion ( k J/mol ) para cada uno de los modelos es : ' )
59 disp ( Ea ' / 1000 )
60 disp ( ' El factor preexponencial ( 1 / min ) para cada uno de los modelos es : ' )
61 disp ( A ' )
62 disp ( ' El coeficiente de determinacion R^2 para cada uno de los modelos es : ' )
63 disp ( Coeficientes ' )

```

## A.2. MÉTODO NO ISOTÉRMICO MEDIANTE ECUACIÓN DE COATS-REDFERN PARA $\beta = 7.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

```

1 close all
2 clear all
3 clc
4 format long g
5
6 % Datos para la muestra PFN-2
7 m0 = 15,6810 ; % mg
8 R = 8,314472 ; % J/mol . K
9 B = 7,5 ; % K/min

```

```

10
11 % Importando los datos de Excel
12 Datos_PFN2=xlsread( 'Determinacion parametros cineticos.xlsx ', 3, 'A1541 :
D2420 ' );
13 T = Datos_PFN2(:,1); %C
14 Porc_peso = Datos_PFN2 ( : , 3 ) ; %
15 Der_Peso = Datos_PFN2( : , 4 ) ; %C
16
17 % Calculo del parametro a = a l f a ( grado de avance )
18 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros c i n e t i c o s . x l s x ' , 3 , ' C2421 ' ) m0/
100 ;% mg
19 m = Porc_peso m0/ 100 ; % mg
20 a = ( m0-m ) / ( m0-mf ) ; % Adimensional
21 Tm = mean( xlsread ( ' Determinacion parametros c i n e t i c o s . x l s x ' , 3 , ' A1541 :
A2421 ' ) ) + 273 . 15 ; % K
22
23 % Modelos para g ( a )
24
25 % Ley de potencia ( P2 ) : g ( a ) = a ^ ( 1 / 2 )
26 % Ley de potencia ( P3 ) : g ( a ) = a ^ ( 2 / 3 )
27 % Ley de potencia ( P4 ) : g ( a ) = a ^ ( 3 / 4 )
28 % Avrami-Erofeyev ( A2 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 2 )
29 % Avrami-Erofeyev ( A3 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 3 )
30 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
31 % Area de c o n t r a c c i o n : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 2 )
32 % Volumen de c o n t r a c c i o n : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 )
33 % Difusion 1 D ( D1 ) : g ( a ) = a ^ 2
34 % Difusion 2 D ( D2 ) : g ( a ) = a + ( 1 - a ) ln ( 1 - a )
35 % Difusion 3 D Jander ( D3 ) : g ( a ) = ( 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 ) ) ^ 2
36 % Gins t l i n g Brounshtein ( D4 ) : g ( a ) = 1 - ( 2 / 3 ) a ( 1 - a ) ^ ( 2 / 3 )
37 % Orden 0 ( F0 ) : g ( a ) = a
38 % Orden 1 ( F1 ) : g ( a ) = -ln ( 1 - a )
39 % Orden 2 ( F2 ) : g ( a ) = 1 / ( 1 - a ) - 1
40 % Orden 3 ( F3 ) : g ( a ) = ( 1 / 2 ) [ ( 1 - a ) ^ ( - 2 ) - 1 ]
41 funcion_g = [ a . ^ ( 1 / 2 ) a . ^ ( 2 / 3 ) a . ^ ( 3 / 4 ) ( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 2 )
( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 3 ) ( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 4 ) 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 2 )
1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) a . ^ 2 a + ( 1 - a ) . * log ( 1 - a ) ( 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) ) . ^ 2
1 - ( 2 / 3 ) . * a - ( 1 - a ) . ^ ( 2 / 3 ) a - 1 . * log ( 1 - a ) 1 / ( 1 - a ) - 1 ( 1 / 2 )
. * ( ( 1 - a ) . ^ ( - 2 ) - 1 ) ] ;
42
43 % Regresionlineal mediante ecuacion Coats-Redfern
44 T1 = 1 ./ ( T + 273 . 15 ) ; % 1/K
45 X = [ ones ( s i z e ( T1 ) ) T1 ] ;
46
47 for i = 1 : 1 : 16
48     log_g ( : , i ) = log ( funcion_g ( : , i ) ./ ( T + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;
49     [ Constantes , bint , residuales , r i n t , R2 ] = regress ( log_g ( : , i ) , X ) ;

```

```

50     Interceptos ( i ) = Constantes ( 1 ) ;
51     Pendientes ( i ) = Constantes ( 2 ) ;
52     Coeficientes ( i ) = R2 ( 1 ) ;
53 end
54
55 Ea = -1*R* Pendientes ; % J/mol
56 A = ( exp ( Interceptos ) ./ ( 1 - 2*R*Tm. / Ea ) ) * B . * Ea/R ; % 1/min
57
58 disp ( ' La energia de activacion ( k J/mol ) para cada uno de los modelos es : ' )
59 disp ( Ea ' / 1000 )
60 disp ( ' El factor preexponencial ( 1 /min ) para cada uno de los modelos es : ' )
61 disp ( A ' )
62 disp ( ' El coeficiente de determinacion R^2 para cada uno de los modelos es : ' )
63 disp ( Co e f i c i e n t e s ' )

```

### A.3 MÉTODO NO ISOTÉRMICO MEDIANTE ECUACIÓN DE COATS-REDFERN PARA $\beta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C MIN}^{-1}$

```

1  close all
2  clear all
3  clc
4  format long g
5
6  % Datos para l a muestra PFN 3
7  m0 = 14,7010 ; % mg
8  R = 8,314472 ; % J/mol . K
9  B = 10 ; % K/min
10
11 % Importando los datos de Excel
12 Datos_PFN3=xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 4 , ' A1252 :
    D1950 ' ) ;
13 T = Datos_PFN3 ( : , 1 ) ; % C
14 Porc_peso = Datos_PFN3 ( : , 3 ) ; %
15 Der_Peso = Datos_PFN3 ( : , 4 ) ; % C
16
17 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
18 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 4 , ' C1951 ' ) m0/ 100 ; %
    mg
19 m = Porc_peso m0/100 ; % mg
20 a = ( m0 m ) / ( m0 mf ) ; % Adimensional
21 Tm = mean ( xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 4 , ' A1252 : A1951
    ' ) ) + 2 7 3 . 1 5 ; % K
22
23 % Modelos para g ( a )
24
25 % Ley de potencia ( P2 ) : g ( a ) = a ^ ( 1 / 2 )
26 % Ley de potencia ( P3 ) : g ( a ) = a ^ ( 2 / 3 )

```

```

27 % Ley de potencia ( P4 ) : g ( a ) = a ^ ( 3 / 4 )
28 % Avrami-Erofeyev ( A2 ) : g ( a ) = [ - ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 2 )
29 % Avrami-Erofeyev ( A3 ) : g ( a ) = [ - ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 3 )
30 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ - ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
31 % Area de contraccion : g ( a ) = 1 ( 1 a ) ^ ( 1 / 2 )
32 % Volumen de contraccion : g ( a ) = 1 ( 1 a ) ^ ( 1 / 3 )
33 % Difusion 1 D ( D1 ) : g ( a ) = a ^ 2
34 % Difusion 2 D ( D2 ) : g ( a ) = a + ( 1 a ) ln ( 1 a )
35 % Difusion 3 D Jander ( D3 ) : g ( a ) = ( 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 ) ) ^ 2
36 % Gins t l ing Brounshtein ( D4 ) : g ( a ) = 1 - ( 2 / 3 ) a ( 1 a ) ^ ( 2 / 3 )
37 % Orden 0 ( F0 ) : g ( a ) = a
38 % Orden 1 ( F1 ) : g ( a ) = -ln ( 1 - a )
39 % Orden 2 ( F2 ) : g ( a ) = 1 / ( 1 - a ) - 1
40 % Orden 3 ( F3 ) : g ( a ) = ( 1 / 2 ) [ ( 1 - a ) ^ ( - 2 ) - 1 ]
41 funcion_g = [ a . ^ ( 1 / 2 ) a . ^ ( 2 / 3 ) a . ^ ( 3 / 4 ) ( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 2 )
( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 3 ) ( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 4 ) 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 2 )
1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) a . ^ 2 a + ( 1 - a ) . * log ( 1 - a ) ( 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) ) . ^ 2
1 - ( 2 / 3 ) . * a - ( 1 - a ) . ^ ( 2 / 3 ) a - 1 * log ( 1 - a ) 1 / ( 1 - a ) - 1 ( 1 / 2 )
. * ( ( 1 - a ) . ^ ( - 2 ) - 1 ) ] ;
42
43 % Regresion lineal mediante ecuacion Coats Redfern
44 T1 = 1 ./ ( T + 273 . 15 ) ; % 1/K
45 X = [ ones ( size ( T1 ) ) T1 ] ;
46
47 for i = 1 : 1 : 16
48     log_g ( : , i ) = log ( funcion_g ( : , i ) ./ ( T + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;
49     [ Constantes , bint , residuales , r i n t , R2 ] = regress ( log_g ( : , i ) , X ) ;
50     Interceptos ( i ) = Constantes ( 1 ) ;
51     Pendientes ( i ) = Constantes ( 2 ) ;
52     Coeficientes ( i ) = R2 ( 1 ) ;
53 end
54
55 Ea = - 1 * R * Pendientes ; % J/mol
56 A = ( exp ( Interceptos ) ./ ( 1 - 2 * R * Tm . / Ea ) ) * B . * Ea / R ; % 1/min
57
58 disp ( ' La energia de activacion ( k J/mol ) para cada uno de los modelos es : ' )
59 disp ( Ea ' / 1000 )
60 disp ( ' El factor preexponencial ( 1 / min ) para cada uno de los modelos es : ' )
61 disp ( A ' )
62 disp ( ' El coeficiente de determinacion R^2 para cada uno de los modelos es : ' )
63 disp ( Coeficientes ' )

```

#### A.4 MÉTODO ISOCONVERSIONAL DIFERENCIAL (MÉTODO DE FRIEDMAN) PARA LA DETERMINACIÓN DE ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN EN UN RANGO DE $\alpha = 0,10-0,95$

```
1 close all
```

```

2 clear all
3 clc
4 format short g
5
6 %Metodo Friedman
7 R = 8,314472 ; % J/mol . K
8 B1 = 5 ; % C/min
9 B2 = 7,5 ; % C/min
10 B3 = 10 ; % C/min
11
12 % Importando los datos de Excel
13 a = xlsread ( ' Metodo Friedman.xlsx ' , 1 , ' A4 : A21 ' ) ; % Grado de avance (alfa )
14 T0_1 = 2 1 . 8 7 ; % C Se toma de los datos del analisis TGA
15 T0_2 = 2 5 . 7 6 ; % C Se toma de los datos del analisis TGA
16 T0_3 = 2 4 . 9 6 ; % C Se toma de los datos del analisis TGA
17 T0 = [ T0_1 ones ( size ( a ) ) T0_2 ones ( size ( a ) ) T0_3 ones ( size ( a ) ) ] ;
18 T1 = xlsread ( ' Metodo Friedman.xlsx ' , 1 , ' C4 : C21 ' ) ; % Tem (C) para 5 C/min
19 T2 = xlsread ( ' Metodo Friedman.xlsx ' , 1 , ' F4 : F21 ' ) ; % Temp (C) para 7,5 C/
    min
20 T3 = xlsread ( ' Metodo Friedman.xlsx ' , 1 , ' I 4 : I 21 ' ) ; % Temp (C) para 10 C/min
21 T = [ T1 T2 T3 ] ; % C
22 B = [ B1*ones ( 1 , length ( T1 ) ) ; B2*ones ( 1 , length ( T2 ) ) ; B3*ones ( 1 , length ( T3
    ) ) ] ' ;
23
24 for i = 1 : length ( T ( 1 , : ) )
25     t ( : , i ) = ( T ( : , i ) - T0 ( : , i ) ) ./ B ( : , i ) ; % Se hallan los tiempos T = T0 + B*t
26     % Se ajustan los polinomios cuadraticos alfa = f ( t ) para las 3 rampas
27     [ Constantes , bint , residuales , r i n t , R2 ] = regress ( a , [ ones ( size ( t ( : , i ) ) ) t ( :
        , i ) t ( : , i ) . ^ 2 ] ) ;
28     Coef_Mod ( : , i ) = Constantes ;
29     Coef_R2_Mod ( i ) = R2 ( 1 ) ;
30     % Se calcula ln ( da/dt )
31     derivada ( : , i ) = 2 Coef_Mod ( 3 , i ) t ( : , i ) + Coef_Mod ( 2 , i ) ;
32 end
33
34 for i = 1 : length ( a )
35     Temp ( i , : ) = 1 ./ ( T ( i , : ) + 273 . 15 ) ; % 1/K
36     X = [ ones ( size ( Temp ( i , : ) ) ) ' Temp ( i , : ) ' ] ;
37     [ Constantes , bint , residuales , r i n t , R2 ] = regress ( log ( derivada ( i , : ) ' ) , X ) ;
38     Interceptos ( i ) = Constantes ( 1 ) ;
39     Pendientes ( i ) = Constantes ( 2 ) ;
40     Coeficientes ( i ) = R2 ( 1 ) ;
41 end
42
43 % Imprimiendo los resultados de los modelos a justados
44 Resultados 1 = [ Coef_Mod Coef_R2_Mod ' ] ;
45 disp ( ' Los coeficientes de los polimomios cuadraticos a justados a = f ( t ) y R^2 son: ' )

```

```

46 disp ( Resultados 1 )
47
48 % Imprimiendo los resultados para la energia de activacion
49 Ea = 1 R Pendientes ; % J/mol
50 Resultados 2 = [ a Ea '/1000 Coeficientes ' ] ;
51 disp ( ' alfa Ea ( k J/mol ) R^2 ' )
52 disp ( Resultados 2 )

```

#### A.5. MÉTODO ISOCONVERSIONAL INTEGRAL (MÉTODO DE KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE, KAS) PARA LA DETERMINACIÓN DE ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN EN UN RANGO DE $\alpha = 0,10-0,95$

```

1 close all
2 clear all
3 clc
4 format short g
5
6 %Metodo Kissinger Akahira Sunose (KAS)
7 R = 8,314472 ; % J/mol . K
8 B1 = 5 ; % C/min
9 B2 = 7,5 ; % C/min
10 B3 = 10 ; % C/min
11
12 % Importando los datos de Excel
13 a = xlsread ( ' Metodo KAS. xlsx ' , 1 , ' A4 : A21 ' ) ; % Grado de avance (alfa )
14 T1 = xlsread ( ' Metodo KAS. xlsx ' , 1 , ' C4 : C21 ' ) ; % Temperatura (C) para 5 C/
min
15 T2 = xlsread ( ' Metodo KAS. xlsx ' , 1 , ' F4 : F21 ' ) ; % Temperatura (C) para 7,5
C/min
16 T3 = xlsread ( ' Metodo KAS. xlsx ' , 1 , ' I4 : I21 ' ) ; % Temperatura (C) para 10
C/min
17 T = [ T1 T2 T3 ] ; % C
18 B = [ B1*ones ( 1 , length ( T1 ) ) ; B2*ones ( 1 , length ( T2 ) ) ; B3*ones ( 1 , length ( T3
) ) ] ' ;
19
20 for i = 1 : length ( a )
21     for j = 1 : length ( B ( 1 , : ) )
22         logaritmo ( i , j ) = log ( B ( i , j ) / ( T ( i , j ) + 273 . 15 ) ^2 ) ;
23     end
24     Temp( i , : ) = 1 ./ ( T ( i , : ) + 273 . 15 ) ; % 1/K
25     X = [ ones ( size ( Temp( i , : ) ) ) ' Temp( i , : ) ' ] ;
26     [ Constantes , bint , res iduales , r i n t , R2 ] = regress ( logaritmo ( i , : ) ' , X ) ;
27     Interceptos ( i ) = Constantes ( 1 ) ;
28     Pendientes ( i ) = Constantes ( 2 ) ;
29     Coeficientes ( i ) = R2 ( 1 ) ;
30 end
31

```

```

32 Ea = 1 R Pendientes ; % J/mol
33 Resultados = [ a Ea ' /1000 Coeficientes ' ] ;
34 disp ( ' alfa Ea ( k J/mol ) R^2 ' )
35 disp ( Resultados )

```

## A.6. MÉTODOS DE KISSINGER Y FARJAS

```

1 close all
2 clear all
3 clc
4 format short g
5
6 %Metodos de Kissinger y Farjas
7 R = 8,314472 ; % J/mol . K
8
9 % Importando los datos de Excel
10 B = xlsread ( ' Metodos Kissinger y Farjas.xlsx ' , 1 , ' A2 : A4 ' ) ; % C/ min
11 Tm = xlsread ( ' Metodos Kissinger y Farjas.xlsx ' , 1 , ' B2 : B4 ' ) ; % K
12 Delta_t = xlsread ( ' Metodos Kissinger y Farjas.xlsx ' , 1 , ' D2 : D4 ' ) ; % seg
13
14 % Calculos para ambas regresiones
15 Temp = 1 ./Tm;
16 X = [ ones ( size ( Temp ) ) Temp ] ;
17
18 % Regresion para metodo de Kissinger
19 logaritmo_K = log ( B./Tm. ^ 2 ) ;
20 [ Constantes_K , bint_K , residuales_K , rint_K , R2_K ] = regress ( logaritmo_K , X ) ;
21 Intercepto_K = Constantes_K ( 1 ) ;
22 Pendiente_K = Constantes_K ( 2 ) ;
23 Coeficiente_K = R2_K ( 1 ) ;
24 Fa_K = 1*R*Pendiente_K ; % J/mol
25 Resultados_K = [ Ea_K/1000 Coeficiente_K ] ;
26
27 % Regresion para metodo de Farjas
28 logaritmo_F = log ( Delta_t ) ;
29 [ Constantes_F , bint_F , residuales_F , rint_F , R2_F ] = regress ( logaritmo_F , X ) ;
30 Intercepto_F = Constantes_F ( 1 ) ;
31 Pendiente_F = Constantes_F ( 2 ) ;
32 Coeficiente_F = R2_F ( 1 ) ;
33 a_F = R Pendiente_F ; % J/mol
34 Resultados_F = [ Ea_F/1000 Coeficiente_F ] ;
35
36 % Imprimiendo resultados
37 disp ( ' Los resultados por el metodo de Kissinger son : ' )
38 disp ( ' Ea ( k J/mol ) R^2 ' )
39 disp ( Resultados_K )

```

```

40
41 disp ( ' Los resultados por el metodo de Farjas son : ' )
42 disp ( ' Ea ( k J/mol ) R^2 ' )
43 disp ( Resultados_F )
44
45 % Calculos para graficas de ajustes lineales
46 yK = Intercepto_K + Pendiente_K*Temp ;
47 yF = Inter cepto_F + Pendiente_F *Temp ;
48
49 figure ( 1 )
50 [AX, H1 , H2] = plotyy ( Temp 1000 , logaritmo_K , Temp 1000 , logaritmo_F , ' plot
' );
51 set ( AX( 1 ) , ' ycolor ' , ' k ' , ' f o n t s i z e ' , 1 8 )
52 set ( AX( 2 ) , ' ycolor ' , ' k ' , ' f o n t s i z e ' , 1 8 )
53 H1 . MarkerFaceColor = ' k ' ;
54 H2 . MarkerFaceColor = ' k ' ;
55 H1 . Color = ' w ' ;
56 H2 . Color = ' w ' ;
57 set ( AX( 1 ) , ' YTick ' , -1 0 . 6 : 0 . 2 : -9 . 6 )
58 set ( AX( 2 ) , ' YTick ' , 5 . 1 : 0 . 1 : 5 . 9 )
59 H1 . Marker = ' o ' ;
60 H2 . Marker = ' s ' ;
61 %H1 . MarkerSize = 4 ;
62 %H2 . MarkerSize = 4 ;
63 hold ( AX( 1 ) ) ;
64 hold ( AX( 2 ) ) ;
65 plot ( AX( 1 ) , Temp 1000 , yK , ' k ' )
66 plot ( AX( 2 ) , Temp 1000 , yF , ' k ' )
67 xlabel ( ' 1/Tm x10 ^3 ( K ^ ^1 ) ' )
68 ylabel ( AX( 1 ) , ' ln ( \ beta / T _ m ^2 ) ' )
69 ylabel ( AX( 2 ) , ' ln ( \ Deltat _ F _ W _ H _ M ) ' )
70 legend ( ' Kissinger ' , ' Farjas ' )

```

## A.7. MÉTODO MASTER PLOT PARA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 5 °C MIN<sup>-1</sup>

```

1 close all
2 clear all
3 clc
4 format long g
5
6 % Datos para la muestra PFN 1
7 R = 8,314472 ; % J/mol . K
8
9 % Importando los datos de Excel
10 Datos_PFN1=xlsread ( ' Master Plot.xlsx ' , 2 , ' A3 : E98 ' ) ;
11 E = 1000 xlsread ( ' Master Plot.xlsx ' , 1 , ' B2 : B17 ' ) ; % J/mol

```

```

12 T = Datos_PFN1 ( : , 1 ) ; % C
13 a = Datos_PFN1 ( : , 5 ) ; % Parametro alfa
14
15 % Modelos para g ( a )
16
17 % Ley de potencia ( P2 ) : g ( a ) = a ^ ( 1 / 2 )
18 % Ley de potencia ( P3 ) : g ( a ) = a ^ ( 2 / 3 )
19 % Ley de potencia ( P4 ) : g ( a ) = a ^ ( 3 / 4 )
20 % Avrami-Erofeyev ( A2 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 2 )
21 % Avrami-Erofeyev ( A3 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 3 )
22 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
23 % Area de contraccion : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 2 )
24 % Volumen de contraccion : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 )
25 % Difusion 1 D ( D1 ) : g ( a ) = a^2
26 % Difusion 2 D ( D2 ) : g ( a ) = a + ( 1 - a ) ln ( 1 - a )
27 % Difusion 3 D Jander ( D3 ) : g ( a ) = ( 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 ) ) ^ 2
28 % Ginstling-Brounshtein ( D4 ) : g ( a ) = 1 - ( 2 / 3 ) a ( 1 - a ) ^ ( 2 / 3 )
29 % Orden 0 ( F0 ) : g ( a ) = a
30 % Orden 1 ( F1 ) : g ( a ) = -ln ( 1 - a )
31 % Orden 2 ( F2 ) : g ( a ) = 1 / ( 1 - a ) - 1
32 % Orden 3 ( F3 ) : g ( a ) = ( 1 / 2 ) [ ( 1 - a ) ^ ( -2 ) - 1 ]
33 funcion_g = [ a . ^ ( 1 / 2 ) a . ^ ( 2 / 3 ) a . ^ ( 3 / 4 ) ( -1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 2 )
              ( -1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 3 ) ( -1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 4 ) 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 2 )
              1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) a . ^ 2 a + ( 1 - a ) . * log ( 1 - a ) ( 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) ) . ^ 2
              1 - ( 2 / 3 ) . * a - ( 1 - a ) . ^ ( 2 / 3 ) a - 1 . * log ( 1 - a ) 1 / ( 1 - a ) - 1 ( 1 / 2 )
              . * ( ( 1 - a ) . ^ ( -2 ) - 1 ) ] ;
34
35 % Relacion g ( a ) / g ( \Delta )
36 for i = 1 : length ( a ) 1
37 g_g ( i , : ) = funcion_g ( i , : ) ./ funcion_g ( i + 1 , : ) ;
38 end
39
40 % Calculo del parametro x , pi ( x ) y p ( x )
41 for i = 1 : length ( E )
42 x ( : , i ) = E ( i ) ./ ( R ( T ( : ) + 273 . 15 ) ) ;
43 end
44 funcion_pi = ( x . ^ 3 + 18 . * x . ^ 2 + 86 . * x + 96 ) ./ ( x . ^ 4 + 20 . * x . ^ 3 + 120 .
              * x . ^ 2 + 240 . * x + 120 ) ;
45 p = ( exp ( - 1 . * x ) ./ x ) . * funcion_pi ;
46
47 % Relacion \ t h e t a / \ t h e t a ( \ Delta )
48 for i = 1 : length ( a ) 1
49 t_t ( i , : ) = p ( i , : ) ./ p ( i + 1 , : ) ;
50 end
51
52 % Error relativo
53 for i = 1 : length ( a ) 1

```

```

54     Error_Relativo ( i , : ) = abs ( max ( g_g ( i , : ) , t_t ( i , : ) ) min ( g_g ( i , : ) , t_t
      ( i , : ) ) ) ./ min ( g_g ( i , : ) , t_t ( i , : ) ) ;
55 end
56
57 % Coeficiente de correlacion
58 r = 1 - Er r or _Re lat ivo ;
59
60 % Suma de cuadrados r e s i du a l e s SSR
61 SSR = ( t _ t - g _ g ) . ^ 2 ;
62
63 % Suma de cuadrados totales SST
64 for i = 1 : length ( funcion_g ( 1 , : ) )
65     for j = 1 : length ( a ) 1
66         SST ( j , i ) = ( t _ t ( j , i ) - mean ( t _ t ( : , i ) ) ) . ^ 2 ;
67     end
68 end
69
70 % Co e f i c i e n t e de determinacion para cada uno de los 16 modelos
71 for i = 1 : length ( funcion_g ( 1 , : ) )
72     R2 ( i ) = ( 1 - sum ( SSR ( : , i ) ) / sum ( SST ( : , i ) ) ) ;
73     SSR_total ( i ) = sum ( SSR ( : , i ) ) ;
74 end
75
76 disp ( ' El coeficiente de determinacion para cada modelo es : ' )
77 disp ( R2 ' )
78 disp ( ' La suma de cuadrados residuales para cada modelo es : ' )
79 disp ( SSR_total ' )
80
81 % Para graficar
82 for i = 1 : length ( a ) 1
83     alfa ( i ) = a ( i ) ;
84 end
85
86 % Zona 1 y 2
87 figure ( 1 )
88
89 plot ( alfa ' , r ( : , 1 ) , ' ko-' )
90 hold on
91 plot ( alfa ' , r ( : , 2 ) , ' k*-' )
92 hold on
93 plot ( alfa ' , r ( : , 3 ) , ' k^-' )
94 hold on
95 plot ( alfa ' , r ( : , 4 ) , ' ro-' )
96 hold on
97 plot ( alfa ' , r ( : , 5 ) , ' r-' )
98 hold on
99 plot ( alfa ' , r ( : , 6 ) , ' r^-' )

```

```

100 xlabel ( ' Grado de conversion ( \alpha ) ' )
101 ylabel ( ' Coeficiente de correlacion ( r ) ' )
102 xlim ( [ 0 0,8 ] )
103 legend ( ' P2 ', ' P3 ', ' P4 ', ' A2 ', ' A3 ', ' A4 ' )
104
105 % Zona 3
106 figure ( 2 )
107
108 plot ( a l f a ' , r ( : , 6 ) , ' ko-' )
109 hold on
110 plot ( a l f a ' , r ( : , 7 ) , ' k*- ' )
111 hold on
112 plot ( a l f a ' , r ( : , 8 ) , ' k^ ' )
113 xlabel ( ' Grado de conversion ( \alpha ) ' )
114 ylabel ( ' Coeficiente de correlacion ( r ) ' )
115 xlim ( [ 0,8 1 ] )
116 legend ( ' A4 ', ' R2 ', ' R3 ' )

```

#### A.8. MÉTODO MASTER PLOT PARA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 7,5 10 MIN<sup>-1</sup>

```

1  close all
2  clear all
3  clc
4  format long g
5
6  % Datos para l a muestra PFN 2
7  R = 8,314472 ; % J/mol . K
8
9  % Importando los datos de Excel
10 Datos_PFN2=xlsread ( ' Master Plot.xlsx ' , 3 , ' A3 : E98 ' ) ;
11 E = 1000 xlsread ( ' Master Plot.xlsx ' , 1 , ' G2 : G17 ' ) ; % J/mol
12 T = Datos_PFN2 ( : , 1 ) ; % C
13 a = Datos_PFN2 ( : , 5 ) ; % Parametroalfa
14
15 % Modelos para g ( a )
16
17 % Ley de potencia ( P2 ) : g ( a ) = a ^ ( 1 / 2 )
18 % Ley de potencia ( P3 ) : g ( a ) = a ^ ( 2 / 3 )
19 % Ley de potencia ( P4 ) : g ( a ) = a ^ ( 3 / 4 )
20 % Avrami-Erofeyev ( A2 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 2 )
21 % Avrami-Erofeyev ( A3 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 3 )
22 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
23 % Area de contraccion : g ( a ) = 1 ( 1 - a ) ^ ( 1 / 2 )
24 % Volumen de contraccion : g ( a ) = 1 ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 )
25 % Difusion 1 D ( D1 ) : g ( a ) = a^2
26 % Difusion 2 D ( D2 ) : g ( a ) = a+(1 - a) ln ( 1 - a )

```

```

27 % Difusion 3 D Jander ( D3 ) : g ( a ) = ( 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 ) ) ^ 2
28 % Ginstling-Brounshtein ( D4 ) : g ( a ) = 1 - ( 2 / 3 ) a ( 1 - a ) ^ ( 2 / 3 )
29 % Orden 0 ( F0 ) : g ( a ) = a
30 % Orden 1 ( F1 ) : g ( a ) = -ln ( 1 - a )
31 % Orden 2 ( F2 ) : g ( a ) = 1 / ( 1 - a ) - 1
32 % Orden 3 ( F3 ) : g ( a ) = ( 1 / 2 ) [ ( 1 - a ) ^ ( - 2 ) - 1 ]
33 funcion_g = [ a . ^ ( 1 / 2 ) a . ^ ( 2 / 3 ) a . ^ ( 3 / 4 ) ( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 2 )
( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 3 ) ( - 1 * log ( 1 - a ) ) . ^ ( 1 / 4 ) 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 2 )
1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) a . ^ 2 a + ( 1 - a ) . * log ( 1 - a ) ( 1 - ( 1 - a ) . ^ ( 1 / 3 ) ) . ^ 2
1 - ( 2 / 3 ) . * a - ( 1 - a ) . ^ ( 2 / 3 ) a - 1 . * log ( 1 - a ) 1 / ( 1 - a ) - 1 ( 1 / 2 )
. * ( ( 1 - a ) . ^ ( - 2 ) - 1 ) ] ;
34
35 % Relacion g ( a ) / g ( \ Delta )
36 for i = 1 : length ( a ) 1
37     g_g ( i , : ) = funcion_g ( i , : ) ./ funcion_g ( i + 1 , : ) ;
38 end
39
40 % Calculo del parametro x , pi ( x ) y p ( x )
41 for i = 1 : length ( E )
42     x ( : , i ) = E ( i ) ./ ( R ( T ( : ) + 273 . 15 ) ) ;
43 end
44 funcion_pi = ( x . ^ 3 + 18 . * x . ^ 2 + 86 . * x + 96 ) ./ ( x . ^ 4 + 20 . * x . ^ 3 + 120 . *
x . ^ 2 + 240 . * x + 120 ) ;
45 p = ( exp ( - 1 . * x ) ./ x ) . * funcion_pi ;
46
47 % Relacion \ t h e t a / \ t h e t a ( \ Delta )
48 for i = 1 : length ( a ) 1
49     t_t ( i , : ) = p ( i , : ) ./ p ( i + 1 , : ) ;
50 end
51
52 % Error relativo
53 for i = 1 : length ( a ) 1
54     Error_Relativo ( i , : ) = abs ( max ( g_g ( i , : ) , t_t ( i , : ) ) - min ( g_g ( i , : ) , t_t
( i , : ) ) ) ./ min ( g_g ( i , : ) , t_t ( i , : ) ) ;
55 end
56
57 % Coeficiente de correlacion
58 r = 1 - Error_Relativo ;
59
60 % Suma de cuadrados residuales SSR
61 SSR = ( t_t - g_g ) . ^ 2 ;
62
63 % Suma de cuadrados totales SST
64 for i = 1 : length ( funcion_g ( 1 , : ) )
65     for j = 1 : length ( a ) 1
66         SST ( j , i ) = ( g_g ( j , i ) - mean ( g_g ( : , i ) ) ) . ^ 2 ;
67     end

```

```

68 end
69
70 % Coeficiente de determinacion para cada uno de los 16 modelos
71 for i = 1 : length ( funcion_g ( 1 , : ) )
72     R2 ( i ) = ( 1 - sum ( SSR ( : , i ) ) / sum ( SST ( : , i ) ) );
73     SSR_total ( i ) = sum ( SSR ( : , i ) );
74 end
75
76 disp ( ' El coeficiente de determinacion para cada modelo es : ' )
77 disp ( R2 ' )
78 disp ( ' La suma de cuadrados residuales para cada modelo es : ' )
79 disp ( SSR_total ' )
80
81 % Para graficar
82 for i = 1 : length ( a ) 1
83     alfa ( i ) = a ( i );
84 end
85
86 % Zona 1 y 2
87 figure ( 1 )
88
89 plot ( alfa ' , r ( : , 1 ) , ' ko-' )
90 hold on
91 plot ( alfa ' , r ( : , 2 ) , ' k*-' )
92 hold on
93 plot ( alfa ' , r ( : , 3 ) , ' k^-' )
94 hold on
95 plot ( alfa ' , r ( : , 4 ) , ' ro-' )
96 hold on
97 plot ( alfa ' , r ( : , 5 ) , ' r*-' )
98 hold on
99 plot ( alfa ' , r ( : , 6 ) , ' r^-' )
100 xlabel ( ' Grado de conversion ( \alpha ) ' )
101 ylabel ( ' Coeficiente de correlacion ( r ) ' )
102 xlim ( [ 0 0,8 ] )
103 legend ( ' P2 ' , ' P3 ' , ' P4 ' , ' A2 ' , ' A3 ' , ' A4 ' )
104
105 % Zona 3
106 figure ( 2 )
107
108 plot ( alfa ' , r ( : , 6 ) , ' ko-' )
109 hold on
110 plot ( alfa ' , r ( : , 7 ) , ' k*-' )
111 hold on
112 plot ( alfa ' , r ( : , 8 ) , ' k^-' )
113 xlabel ( ' Grado de conversion ( \alpha ) ' )
114 ylabel ( ' Coeficiente de correlacion ( r ) ' )

```

```

115 115 xlim ( [ 0,8 1 ] )
116 116 legend ( 'A4 ', 'R2 ', 'R3 ' )

```

## A.9. MÉTODO MASTER PLOT PARA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 10 °C MIN-1.

```

1  close all
2  clear all
3  clc
4  format long g
5
6  % Datos para l a muestra PFN 3
7  R = 8,314472 ; % J/mol . K
8
9  % Importando los datos de Excel
10 Datos_PFN3=xlsread ( ' Master Plot.xlsx ', 4 , ' A3 : E98 ' ) ;
11 E = 1000 xlsread ( ' Master Plot.xlsx ', 1 , ' L2 : L17 ' ) ; % J/mol
12 T = Datos_PFN3 ( : , 1 ) ; % C
13 a = Datos_PFN3 ( : , 5 ) ; % Parametroalfa
14
15 % Modelos para g ( a )
16
17 % Ley de potencia ( P2 ) : g ( a ) = a ^ ( 1 / 2 )
18 % Ley de potencia ( P3 ) : g ( a ) = a ^ ( 2 / 3 )
19 % Ley de potencia ( P4 ) : g ( a ) = a ^ ( 3 / 4 )
20 % Avrami-Erofeyev ( A2 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 2 )
21 % Avrami-Erofeyev ( A3 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 3 )
22 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
23 % Area de contraccion : g ( a ) = 1 ( 1 a ) ^ ( 1 / 2 )
24 % Volumen de contraccion : g ( a ) = 1 ( 1 a ) ^ ( 1 / 3 )
25 % Difusion 1 D ( D1 ) : g ( a ) = a^2
26 % Difusion 2 D ( D2 ) : g ( a ) = a+(1 a) ln ( 1 a )
27 % Difusion 3 D Jander ( D3 ) : g ( a ) = ( 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 3 ) ) ^ 2
28 % Ginstling-Brounshtein ( D4 ) : g ( a ) = 1 - ( 2 / 3 ) a ( 1 a ) ^ ( 2 / 3 )
29 % Orden 0 ( F0 ) : g ( a ) = a
30 % Orden 1 ( F1 ) : g ( a ) = -ln ( 1-a )
31 % Orden 2 ( F2 ) : g ( a ) = 1/(1-a)-1
32 % Orden 3 ( F3 ) : g ( a ) = ( 1 / 2 ) [ ( 1 - a ) ^ ( -2 ) - 1 ]
33 33  funcion_g = [ a . ^ ( 1 / 2 ) a . ^ ( 2 / 3 ) a . ^ ( 3 / 4 ) ( -1 * log ( 1-a ) ) . ^ ( 1 / 2 )
( -1 * log ( 1-a ) ) . ^ ( 1 / 3 ) ( -1 * log ( 1-a ) ) . ^ ( 1 / 4 ) 1-(1-a) . ^ ( 1 / 2 )
1-(1-a) . ^ ( 1 / 3 ) a . ^ 2 a+(1-a) . * log ( 1-a ) ( 1-(1-a) . ^ ( 1 / 3 ) ) . ^ 2
1 -( 2 / 3 ) . * a-(1-a) . ^ ( 2 / 3 ) a -1 . * log ( 1-a ) 1./ ( 1 - a ) -1 ( 1 / 2 )
. * ( ( 1 - a ) . ^ ( - 2 ) - 1 ) ] ;
34
35 % Relacion g ( a ) / g ( \ Delta )
36 for i = 1 : length ( a ) 1
37     g_g ( i , : ) = funcion_g ( i , : ) ./ funcion_g ( i + 1 , : ) ;

```

```

38 end
39
40 % Calculo del parametro x , pi ( x ) y p( x )
41 for i = 1 : length ( E )
42     x ( : , i ) = E ( i ) ./ ( R ( T ( : ) + 273 . 15 ) ) ;
43 end
44 funcion_pi = ( x . ^ 3 + 18 . * x . ^ 2 + 86 . * x + 96 ) ./ ( x . ^ 4 + 20 . * x . ^ 3 + 120 .
    * x . ^ 2 + 240 . * x + 120 ) ;
45 p = ( exp ( - 1 . * x ) ./ x ) . * funcion_pi ;
46
47 % Relacion \ t h e t a / \ t h e t a ( \ Delta )
48 for i = 1 : length ( a )
49     t _ t ( i , : ) = p ( i , : ) ./ p ( i + 1 , : ) ;
50 end
51
52 % Error relativo
53 for i = 1 : length ( a )
54     Error_Relativo ( i , : ) = abs ( max ( g _ g ( i , : ) , t _ t ( i , : ) ) - min ( g _ g ( i , : ) , t _ t
        ( i , : ) ) ) ./ min ( g _ g ( i , : ) , t _ t ( i , : ) ) ;
55 end
56
57 % Coeficiente de correlacion
58 r = 1 - Error_Relativo ;
59
60 % Suma de cuadrados residuales SSR
61 SSR = ( t _ t - g _ g ) . ^ 2 ;
62
63 % Suma de cuadrados totales SST
64 for i = 1 : length ( funcion_g ( 1 , : ) )
65     for j = 1 : length ( a )
66         SST ( j , i ) = ( g _ g ( j , i ) - mean ( g _ g ( : , i ) ) ) . ^ 2 ;
67     end
68 end
69
70 % Coeficiente de determinacion para cada uno de los 16 modelos
71 for i = 1 : length ( funcion_g ( 1 , : ) )
72     R2 ( i ) = ( 1 - sum ( SSR ( : , i ) ) / sum ( SST ( : , i ) ) ) ;
73     SSR_total ( i ) = sum ( SSR ( : , i ) ) ;
74 end
75
76 disp ( ' El coeficiente de determinacion para cada modelo es : ' )
77 disp ( R2 ' )
78 disp ( ' La suma de cuadrados residuales para cada modelo es : ' )
79 disp ( SSR_total ' )
80
81 % Para graficar
82 for i = 1 : length ( a )

```

```

83     alfa ( i ) = a ( i ) ;
84 end
85
86 % Zona 1 y 2
87 figure ( 1 )
88
89 plot ( alfa ' , r ( : , 1 ) , ' ko-' )
90 hold on
91 plot ( alfa ' , r ( : , 2 ) , ' k*-' )
92 hold on
93 plot ( alfa ' , r ( : , 3 ) , ' k^-' )
94 hold on
95 plot ( alfa ' , r ( : , 4 ) , ' ro-' )
96 hold on
97 plot ( alfa ' , r ( : , 5 ) , ' r*-' )
98 hold on
99 plot ( alfa ' , r ( : , 6 ) , ' r^-' )
100 xlabel ( ' Grado de conversion ( \alpha ) ' )
101 ylabel ( ' Coeficiente de correlacion ( r ) ' )
102 xlim ( [ 0 0,8 ] )
103 legend ( ' P2 ' , ' P3 ' , ' P4 ' , ' A2 ' , ' A3 ' , ' A4 ' )
104
105 % Zona 3
106 figure ( 2 )
107
108 plot ( alfa ' , r ( : , 6 ) , ' ko-' )
109 hold on
110 plot ( alfa ' , r ( : , 7 ) , ' k*-' )
111 hold on
112 plot ( alfa ' , r ( : , 8 ) , ' k^-' )
113 xlabel ( ' Grado de conversion ( \alpha ) ' )
114 ylabel ( ' Coeficiente de correlacion ( r ) ' )
115 xlim ( [ 0 . 8 1 ] )
116 legend ( ' A4 ' , ' R2 ' , ' R3 ' )

```

#### A.10. MODELO DE REACCIÓN DE AVRAMI-EROFEYEV (A4) Y ÁREA DE CONTRACCIÓN (R2) PARA UNA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 5 °C MIN<sup>-1</sup>

```

1 close all
2 clear all
3 clc
4 format short g
5
6 % Datos para l a muestra PFN 1
7 m0 = 10,0900 ; % mg
8 R = 8,314472 ; % J/mol . K

```

```

9  B = 5 ; % K/min
10
11 % Region 1
12 % Importando los datos de Excel
13 Datos_region 1 =xlsread ( ' Determinacion parametros cinematicos.xlsx ' , 2 , ' A2257 :
    D3146 ' ) ;
14 T1 = Datos_region 1 ( : , 1 ) ; % C
15 Porc_peso1 = Datos_region 1 ( : , 3 ) ; %
16 Der_Peso1 = Datos_region 1 ( : , 4 ) ; %/C
17
18 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
19 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cinematicos.xlsx ' , 2 , ' C3404 ' ) m0/ 100 ;%
    mg
20 m1 = Porc_peso1 m0/ 100 ; % mg
21 a1 = ( m0 m1 ) / ( m0 mf ) ; % Adimensional
22 Tm1 = mean ( xlsread ( ' Determinacion parametros cinematicos.xlsx ' , 2 , ' A2257 :
    A3146 ' ) ) + 2 7 3 . 1 5 ; % K
23
24 % Region 2
25 % Importando los datos de Excel
26 Datos_region 2 =xlsread ( ' Determinacion parametros cinematicos.xlsx ' , 2 , ' A3146 :
    D3312 ' ) ;
27 T2 = Datos_region 2 ( : , 1 ) ; % C
28 Porc_peso2 = Datos_region 2 ( : , 3 ) ; %
29 Der_Peso2 = Datos_region 2 ( : , 4 ) ; % C
30
31 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
32 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cinematicos.xlsx ' , 2 , ' C3404 ' ) *m0/ 100 ;%
    mg
33 m2 = Porc_peso2 *m0/ 100 ; % mg
34 a2 = ( m0 - m2 ) / ( m0 - mf ) ; % Adimensional
35 Tm2 = mean ( xlsread ( ' Determinacion parametros cinematicos.xlsx ' , 2 , ' A3146 :
    A3312 ' ) ) + 2 7 3 . 1 5 ; % K
36
37 % Modelos para g ( a )
38
39 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ - ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
40 % Area de contraccion ( R2 ) : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 2 )
41
42 funcion_g_region 1 = ( - 1 . * log ( 1 - a1 ) ) . ^ ( 1 / 4 ) ;
43 funcion_g_region 2 = 1 - ( 1 - a2 ) . ^ ( 1 / 2 ) ;
44
45 % Regresionlineal mediante ecuacion Coats-Redfern
46 Tprima1 = 1 ./ ( T1 + 273 . 15 ) ; % 1/K
47 X1 = [ ones ( size ( Tprima1 ) ) Tprima1 ] ;
48
49 Tprima2 = 1 ./ ( T2 + 273 . 15 ) ; % 1/K

```

```

50 X2 = [ ones ( size ( Tprima2 ) ) Tprima2 ] ;
51
52     log_g_region 1 = log ( funcion_g_region 1 ./ ( T1 + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;
53     [ Constantes 1 , bint 1 , residuales 1 , rint 1 , R2_1 ] = regress ( log_g_region 1 , X1 ) ;
54     Intercepto 1 = Constantes 1 ( 1 ) ;
55     Pendiente 1 = Constantes 1 ( 2 ) ;
56     Coeficiente 1 = R2_1 ( 1 ) ;
57
58     log_g_region 2 = log ( funcion_g_region 2 ./ ( T2 + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;
59     [ Constantes 2 , bint 2 , residuales 2 , rint 2 , R2_2 ] = regress ( log_g_region 2 , X2 ) ;
60     Intercepto 2 = Constantes 2 ( 1 ) ;
61     Pendiente 2 = Constantes 2 ( 2 ) ;
62     Coeficiente 2 = R2_2 ( 1 ) ;
63
64     Ea1 = 1 R Pendiente 1 ; % J/mol
65     A1 = ( exp ( Intercepto 1 ) ./ ( 12 R Tm1 ./ Ea1 ) ) B . Ea1 / R ; % 1/min
66     Resultados 1 = [ Ea1 / 1000 A1 Coeficiente 1 ] ;
67
68     Ea2 = 1 R Pendiente 2 ; % J/mol
69     A2 = ( exp ( Intercepto 2 ) ./ ( 1 2 R Tm2 ./ Ea2 ) ) B . Ea2 / R ; % 1/min
70     Resultados 2 = [ Ea2 / 1000 A2 Coeficiente 2 ] ;
71
72     disp ( ' Los resultados obtenidos para el modelo A4 son : ' )
73     disp ( ' Ea ( k J/mol ) A ( min ^ ^ 1 ) R ^ 2 ' )
74     disp ( Resultados 1 )
75
76     disp ( ' Los resultados obtenidos para el modelo R2 son : ' )
77     disp ( ' Ea ( k J/mol ) A ( min ^ ^ 1 ) R ^ 2 ' )
78     disp ( Resultados 2 )

```

#### A.11. MODELO DE REACCIÓN DE AVRAMI-EROFEEV (A4) Y ÁREA DE CONTRACCIÓN (R2) PARA UNA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 7,5 °C MIN<sup>-1</sup>

```

1 close all
2 clear all
3 clc
4 format short g
5
6 % Datos para la muestra PFN 2
7 m0 = 15,6810 ; % mg
8 R = 8,314472 ; % J/mol . K
9 B = 7,5 ; % K/min
10
11 % Region 1
12 % Importando los datos de Excel

```

```

13 Datos_region 1 =xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 3 , ' A1541 :
    D2231 ' ) ;
14 T1 = Datos_region 1 ( : , 1 ) ; % C
15 Porc_peso1 = Datos_region 1 ( : , 3 ) ; %
16 Der_Peso1 = Datos_region 1 ( : , 4 ) ; % C
17
18 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
19 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 3 , ' C2421 ' ) m0/ 100 ;%
    mg
20 m1 = Porc_peso1 m0/ 100 ; % mg
21 a1 = ( m0 m1 ) / ( m0 mf ) ; % Adimensional
22 Tm1 = mean( xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 3 , ' A1541 :
    A2231 ' ) ) + 273 . 15 ; % K
23
24 % Region 2
25 % Importando los datos de Excel
26 Datos_region 2 =xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 3 , ' A2231 :
    D2421 ' ) ;
27 T2 = Datos_region 2 ( : , 1 ) ; % C
28 Porc_peso2 = Datos_region 2 ( : , 3 ) ; %
29 Der_Peso2 = Datos_region 2 ( : , 4 ) ; % C
30
31 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
32 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 3 , ' C2421 ' ) m0/ 100 ;%
    mg
33 m2 = Porc_peso2 m0/ 100 ; % mg
34 a2 = ( m0 m2 ) / ( m0 mf ) ; % Adimensional
35 Tm2 = mean( xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 3 , ' A2231 :
    A2421 ' ) ) + 273 . 15 ; % K
36
37 % Modelos para g ( a )
38
39 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ - ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
40 % Area de contraccion ( R2 ) : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 2 )
41
42 funcion_g_region 1 = ( - 1 . * log ( 1 - a1 ) ) . ^ ( 1 / 4 ) ;
43 funcion_g_region 2 = 1 - ( 1 - a2 ) . ^ ( 1 / 2 ) ;
44
45 % Regresionlineal mediante ecuacion Coats-Redfern
46 Tprima1 = 1 ./ ( T1 + 273 . 15 ) ; % 1/K
47 X1 = [ ones ( size ( Tprima1 ) ) Tprima1 ] ;
48
49 Tprima2 = 1 ./ ( T2 + 273 . 15 ) ; % 1/K
50 X2 = [ ones ( size ( Tprima2 ) ) Tprima2 ] ;
51
52     log_g_region 1 = log ( funcion_g_region 1 . / ( T1 + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;
53     [ Constantes 1 , bint 1 , residuales 1 , rint 1 , R2_1 ] = regress ( log_g_region 1 , X1 ) ;

```

```

54     Intercepto 1 = Constantes 1 ( 1 );
55     Pendiente 1 = Constantes 1 ( 2 );
56     Coeficiente 1 = R2_1 ( 1 );
57
58     log_g_region 2 = log ( funcion_g_region 2 ./ ( T2 + 273 . 15 ) . ^ 2 );
59     [ Constantes 2 , bint 2 , residuales 2 , rint 2 , R2_2 ] = regress ( log_g_region 2 , X2 );
60     Intercepto 2 = Constantes 2 ( 1 );
61     Pendiente 2 = Constantes 2 ( 2 );
62     Coeficiente 2 = R2_2 ( 1 );
63
64     Ea1 = 1 R Pendiente 1 ; % J/mol
65     A1 = ( exp ( Intercepto 1 ) ./ ( 12 R Tm1 ./ Ea1 ) ) B . Ea1 / R ; % 1/min
66     Resultados 1 = [ Ea1 / 1000 A1 Coeficiente 1 ] ;
67
68     Ea2 = 1 R Pendiente 2 ; % J/mol
69     A2 = ( exp ( Intercepto 2 ) ./ ( 12 R Tm2 ./ Ea2 ) ) B . Ea2 / R ; % 1/min
70     Resultados 2 = [ Ea2 / 1000 A2 Coeficiente 2 ] ;
71     71
72     disp ( ' Los resultados obtenidos para el modelo A4 son : ' )
73     disp ( ' Ea ( k J/mol ) A ( min ^ ^ 1 ) R ^ 2 ' )
74     disp ( Resultados 1 )
75
76     disp ( ' Los resultados obtenidos para el modelo R2 son : ' )
77     disp ( ' Ea ( k J/mol ) A ( min ^ ^ 1 ) R ^ 2 ' )
78     disp ( Resultados 2 )

```

#### A.12. MODELO DE REACCIÓN DE AVRAMI-EROFEYEV (A4) Y ÁREA DE CONTRACCIÓN (R2) PARA UNA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 10 °C MIN<sup>-1</sup>

```

1  close all
2  clear all
3  clc
4  format short g
5
6  % Datos para la muestra PFN 3
7  m0 = 14,7010 ; % mg
8  R = 8,314472 ; % J/mol . K
9  B = 10 ; % K/min
10
11 % Region 1
12 % Importando los datos de Excel
13 Datos_region 1 = xlsread ( ' Determinacion parametros cinematicos.xlsx ' , 4 , ' A1252 :
    D1801 ' ) ;
14 T1 = Datos_region 1 ( : , 1 ) ; % C
15 Porc_pesol = Datos_region 1 ( : , 3 ) ; %
16 Der_Peso1 = Datos_region 1 ( : , 4 ) ; % C

```

```

17
18 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
19 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ', 4 , ' C1951 ' ) m0/ 100 ;%
    mg
20 m1 = Porc_peso1 m0/ 100 ; % mg
21 a1 = ( m0 m1 ) / ( m0 mf ) ; % Adimensional
22 Tm1 = mean( xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ', 4 , ' A1252 :
    A1801 ' ) ) + 273 . 15 ; % K
23
24 % Region 2
25 % Importando los datos de Excel
26 Datos_region 2 = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ', 4 , ' A1801 :
    D1951 ' ) ;
27 T2 = Datos_region 2 ( : , 1 ) ; % C
28 Porc_peso2 = Datos_region 2 ( : , 3 ) ; %
29 Der_Peso2 = Datos_region 2 ( : , 4 ) ; % C
30
31 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
32 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ', 4 , ' C1951 ' ) m0/ 100 ;%
    mg
33 m2 = Porc_peso2 m0/ 100 ; % mg
34 a2 = ( m0 m2 ) / ( m0 mf ) ; % Adimensional
35 Tm2 = mean( xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ', 4 , ' A1801 :
    A1951 ' ) ) + 273 . 15 ; % K
36
37 % Modelos para g ( a )
38
39 % Avrami-Erofeyev ( A4 ) : g ( a ) = [ - ln ( 1 - a ) ] ^ ( 1 / 4 )
40 % Area de contraccion ( R2 ) : g ( a ) = 1 - ( 1 - a ) ^ ( 1 / 2 )
41
42 funcion_g_region 1 = ( - 1 . * log ( 1 - a1 ) ) . ^ ( 1 / 4 ) ;
43 funcion_g_region 2 = 1 - ( 1 - a2 ) . ^ ( 1 / 2 ) ;
44
45 % Regresionlineal mediante ecuacion Coats Redfern
46 Tprima1 = 1 ./ ( T1 + 273 . 15 ) ; % 1/K
47 X1 = [ ones ( size ( Tprima1 ) ) Tprima1 ] ;
48
49 Tprima2 = 1 ./ ( T2 + 273 . 15 ) ; % 1/K
50 X2 = [ ones ( size ( Tprima2 ) ) Tprima2 ] ;
51
52     log_g_region 1 = log ( funcion_g_region 1 . / ( T1 + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;
53     [ Constantes 1 , bint 1 , residuales 1 , rint 1 , R2_1 ] = regress ( log_g_region 1 , X1 ) ;
54     Intercepto 1 = Constantes 1 ( 1 ) ;
55     Pendiente 1 = Constantes 1 ( 2 ) ;
56     Coeficiente 1 = R2_1 ( 1 ) ;
57
58     log_g_region 2 = log ( funcion_g_region 2 . / ( T2 + 273 . 15 ) . ^ 2 ) ;

```

```

59     [ Constantes2 , bint2 , residuales2 , rint2 , R2_2 ] = regress ( log_g_region2 , X2 );
60     Intercepto 2 = Constantes 2 ( 1 ) ;
61     Pendiente 2 = Constantes 2 ( 2 ) ;
62     Coeficiente 2 = R2_2 ( 1 ) ;
63
64     Ea1 = 1 R Pendiente 1 ; % J/mol
65     A1 = ( exp ( Intercepto 1 ) ./ ( 1 2 R Tm1 ./ Ea1 ) ) B . Ea1 / R ; % 1/min
66     Resultados 1 = [ Ea1 / 1000 A1 Coeficiente 1 ] ;
67
68     Ea2 = 1 R Pendiente 2 ; % J/mol
69     A2 = ( exp ( Intercepto 2 ) ./ ( 1 2 R Tm2 ./ Ea2 ) ) B . Ea2 / R ; % 1/min
70     Resultados 2 = [ Ea2 / 1000 A2 Coeficiente 2 ] ;
71
72     disp ( ' Los resultados obtenidos para e l modelo A4 son : ' )
73     disp ( ' Ea ( k J/mol ) A ( min ^ ^ 1 ) R ^ 2 ' )
74     disp ( Resultados 1 )
75
76     disp ( ' Los resultados obtenidos para e l modelo R2 son : ' )
77     disp ( ' Ea ( k J/mol ) A ( min ^ ^ 1 ) R ^ 2 ' )
78     disp ( Resultados 2 )

```

### A.13 AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES AL MODELO DE DEPOLIMERIZACIÓN QUE INVOLUCRA LOS MODELOS AVROMI-EROFEYEV (A4) Y ÁREA DE CONTRACCIÓN (R2) CON $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

```

1  close all
2  clear all
3  clc
4  format long g
5
6  % Datos conocidos
7  m0 = 10,0900 ; % mg
8  R = 8,314472 ; % J/mol . K
9  B = 5 ; % K/min
10
11 % Parametros cineticos
12 AA4 = 37,2306 ; % 1/min
13 AR2 = 4,8428 * 10 ^ 8 ; % 1/min
14 EA4 = 19,7897 * 1000 ; % J/mol
15 ER2 = 77,5479 * 1000 ; % J/mol
16
17 % Importando los datos de Excel
18 Datos = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ' , 2 , ' A1457 : D3312 ' ) ;
19 T_exp = Datos ( : , 1 ) + 2 7 3 . 1 5 ; % K
20 Porc_peso = Datos ( : , 3 ) ; %
21 Der_Peso = Datos ( : , 4 ) ; % C
22

```

```

23 % Calculo del parametro a =alfa ( grado de avance )
24 mf = xlsread ( ' Determinacion parametros cineticos.xlsx ', 2, ' C3404 ' ) *m0/ 100 ;%
    mg
25 m = Porc_peso *m0/ 100 ; % mg
26 a_exp = ( m0-m ) / ( m0-mf ) ; % Adimensional
27
28 % Condiciones iniciales
29 a0=a_exp ( 1 ) ; % Valor inicial para grado de conversion
30
31 %Ecuacion diferencial
32 IR2 = input ( ' Ingrese e l valor deseado para IR2 : ' ) ;
33 aR2 = input ( ' Ingrese e l valor deseado para aR2 : ' ) ;
34
35 f=@( T , a ) ( 4 ( 1-IR2 ) AA4/B ) exp(( -1 EA4 ) / ( R T ) ) ( 1-(( a*IR2*aR2 )
    / ( 1-IR2 ) ) ) ( - * 1 log ( 1- ( a IR2*aR2 ) / ( 1-IR2 ) ) ) ^ ( 3 / 4 ) + ( 2*IR2*AR2/B )
    exp( -1*ER2 / ( R T ) ) * ( 1-aR2 ) ^ ( 1 / 2 ) ;
36 [ T , a ] = ode45 ( f , T_exp , a0 ) ;
37 Resultados = [ T-273.15 a ]
38
39 Er = sum ( ( a_exp a ) . ^ 2 ) ;
40 Et = sum ( ( a_exp - mean ( a_exp ) ) . ^ 2 ) ;
41 R2 = ( Et Er ) / Et
42 a_2 = real ( a )
43
44 Resultados_finales = [ T-273.15 a_2 ]
45 figure ( 1 )
46
47 plot ( T 273 .15 , a_2 , ' ro ' )
48 hold on
49 plot ( T_exp 273 .15 , a_exp , ' k * ' )
50 xlabel ( ' Temperatura ( C ) ' )
51 ylabel ( ' Grado de conversion ( \ alpha ) ' )
52 ylim ( [ 0 1 ] )
53 legend ( ' Modelo ' , ' Experimental ' )

```

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Elena E. Stashenko. *Aceites Esenciales*. 2009, pág. 180. ISBN: 978-958-445944-2.
- [2] Liliana M. Cáceres. «Implementación de herramientas de gestión de calidad para el estudio del efecto del solvente en la obtención de terpineol por hidratación catalítica del limoneno». Tesis doct. Tecnológica Nacional, 2014. URL: <http://ria.utn.edu.ar/xmlui/handle/20.500.12272/1487?show=full>.
- [3] Gildardo J. Montoya. *Aceites esenciales: una alternativa de diversificación para el eje cafetero*. Vol. 1. 2010, págs. 12-174. ISBN: 958-8280-26-4.
- [4] Aída Villa, Edwin Alarcón y Consuelo Montes. «Synthesis of nopol over MCM-41 catalysts». En: *Chem. Commun.* 22 (2002), págs. 2654-2655. ISSN: 1359-7345. DOI: <https://doi.org/10.1039/B206239A>.
- [5] H. Utami y col. «Heterogeneous kinetics of hydration of  $\alpha$ pinene for  $\alpha$ terpineol production: Non-ideal approach». En: *World Academy of Science, Engineering and Technology* 78.August 2015 (2011). ISSN: 2010376X 20103778.
- [6] Edwin Alarcón, Aída Villa y Consuelo Montes. «Síntesis de nopol a partir de  $\beta$ -pineno y aceite de trementina con el catalizador Sn-MCM-41». En: *Revista de Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 46 (2006), págs. 45-55. URL: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1794-91652012000200011](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-91652012000200011).
- [7] Luis F. Correa, Edwin A. Alarcón y Aída L. Villa. «Síntesis de nopol con Sn-SBA-15 y Sn-MCM-41». En: *Ingeniería y Competitividad* 14.1 (2012), págs. 185-196. URL: [https://revistaingenieria.univalle.edu.co/index.php/ingenieria\\_y\\_competitividad/%20article%20/view%20/2647](https://revistaingenieria.univalle.edu.co/index.php/ingenieria_y_competitividad/%20article%20/view%20/2647).
- [8] Jlf Monteiro y Co Veloso. «Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals». En: *Topics in Catalysis* 27.1-4 (2004), págs. 169-180. ISSN: 10225528. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013551.99872.8d>.
- [9] Karl A. D. Swift. «Catalytic Transformations of the Major Terpene Feedstocks». En: *Topics in Catalysis* 27.1 (2004), págs. 143-155. ISSN: 1022-5528. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013549.60930.da>.
- [10] N.S. Venkataraman. *NANDINI CHEMICAL JOURNAL*. Inf. téc. 6. 2015, págs. 1-85.
- [11] Isidro M Pastor y Miguel Yus. «The Prins Reaction: Advances and Applications». En: *Current Organic Chemistry* 11.10 (2007), págs. 925-957. ISSN: 13852728. DOI: <https://doi.org/10.2174/138527207781024067>.
- [12] Kirk Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Ed. por John Wiley. 4th. 1997.
- [13] J.P. Bain. «Nopol. I. The Reaction of  $\beta$ -Pinene with Formaldehyde». En: *Journal of the American Chemical Society* 68.4 (1946), págs. 638-641. ISSN: 15205126. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01208a032>.
- [14] M. Selvaraj e Y. Choe. «Well ordered two-dimensional SnSBA-15 catalysts synthesized with high levels of tetrahedral tin for highly efficient and clean synthesis

- of nopol». En: *Applied Catalysis A: General* 373.1-2 (2010), págs. 186-191. ISSN: 0926860X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.014>.
- [15] Ioana Fechet, Ye Wang y Jacques C. Védrine. *The past, present and future of heterogeneous catalysis*. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>.
- [16] Daniel Casas, Edwin Alarcón y Aída Villa. «Kinetic study of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst with ethyl acetate as solvent». En: *Fuel* 149.1 (2014), págs. 130-137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.067>.
- [17] Vijaykumar S. Marakatti y col. «Molybdenum oxide/ $\gamma$ -alumina: an efficient solid acid catalyst for the synthesis of nopol by Prins reaction». En: *RSC Adv.* 5.113 (2015), págs. 93452-93462. ISSN: 2046-2069. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA12106J>.
- [18] Veda Ramaswamy y col. «Synthesis, characterization and catalytic activity of Sn-SBA-15 mesoporous molecular sieves». En: *Catalysis Surveys from Asia* 12.4 (2008), págs. 283-309. ISSN: 15711013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9060-6>.
- [19] C. T. Kresge y col. «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism». En: *Nature* 359.6397 (1992), págs. 710-712. ISSN: 0028-0836. DOI: <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- [20] Michael Grün y col. «Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 27.2-3 (1999), págs. 207-216. ISSN: 13871811. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00255-8).
- [21] Edwin A Alarcón y Aída L Villa. «Nopol Synthesis from Turpentine: Review of State of Art». En: *Ingeniería y Ciencia | ing. cienc.* 8.16 (2012), págs. 281-305. ISSN: 2256-4314. DOI: <https://doi.org/10.17230/ingciencia.8.16.11>.
- [22] Edwin Alarcón y col. «Nopol production over Sn-MCM-41 synthesized by different procedures Solvent effects». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 136.1-3 (2010), págs. 59-67. ISSN: 13871811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.021>.
- [23] Edwin Alarcón, Aída Luz Villa y Consuelo Montes. «EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Sn-MCM-41 EN LA PRODUCCIÓN DE NOPOL». En: *Scientia et technica* 33 (2007), págs. 447-449. URL: <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/6075>.
- [24] Edwin Alarcón, Aída Villa y Consuelo Montes. «Effect of Sn-MCM-41 hydrothermal synthesis conditions on nopol production». En: *Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia* 49 (2009), págs. 19-29. ISSN: 01206230. URL: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S012062302009000300002](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S012062302009000300002).
- [25] Edwin Alarcón, Aída Villa y Consuelo Montes. «Characterization of Sn and Zn-loaded MCM-41 catalysts for nopol synthesis». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 122.1-3 (2009), págs. 208-215. ISSN: 13871811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.003>.
- [26] Aída Villa, Edwin Alarcón y Consuelo Montes. «Nopol synthesis over SnMCM-41 and Sn-kenyaite catalysts». En: *Catalysis Today* 107-108 (2005), págs. 942-948. ISSN: 09205861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.049>.
- [27] Avelino Corma y Michael Renz. «Water-resistant Lewis-acid sites: carbonylene reactions catalyzed by tin-containing, hydrophobic molecular sieves». En: *Arkivoc* 2007.8 (2007), págs. 40-48. ISSN: 1551-7012. DOI: <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0008.805>.

- [28] M. Selvaraj y S. Kawi. «Highly selective synthesis of nopol over mesoporous and microporous solid acid catalysts». En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246.1-2 (2006), págs. 218-222. ISSN: 13811169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.033>.
- [29] Jie Wang y col. «Acidity and porosity modulation of MWW type zeolites for Nopol production by Prins condensation». En: *Catalysis Communications* 12.12 (2011), págs. 1131-1135. ISSN: 15667367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.034>.
- [30] Unnikrishnan R. Pillai y Endalkachew Sahle-Demessie. «Mesoporous iron phosphate as an active, selective and recyclable catalyst for the synthesis of nopol by Prins condensation». En: *Chemical Communications* 7 (2004), pág. 826. ISSN: 1359-7345. DOI: <https://doi.org/10.1039/b313747c>.
- [31] Mukesh Kr Yadav y Raksh V. Jasra. «Synthesis of nopol from  $\beta$ -pinene using  $ZnCl_2$  impregnated Indian Montmorillonite». En: *Catalysis Communications* 7.11 (2006), págs. 889-895. ISSN: 15667367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.04.002>.
- [32] Z Qing y Ming Rong. «Synthesis of Nopol with Catalysts of Zinc Chloride Supported on Anion Exchange Resin». En: *Biomass Chemical Engineering* 40 (2006), págs. 6-8. URL: <http://www.bce.ac.cn/EN/abstract/abstract2.shtml>.
- [33] Mallikarjun V. Patil, Mukesh K. Yadav y Raksh V. Jasra. «Prins condensation for synthesis of nopol from  $\beta$ -pinene and paraformaldehyde on novel Fe-Zn double metal cyanide solid acid catalyst». En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273.1-2 (2007), págs. 39-47. ISSN: 13811169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.054>.
- [34] L. Chuan-tao. «Synthesis of Nopol catalyst by  $SO_4^{2-}/ZrO_2-TiO_2$  in Microwave Irradiation». En: *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)* 31 (2007), págs. 91-94.
- [35] Daniel Casas y col. «Influence of Tin Loading and Pore Size of Sn/MCM-41 Catalysts on the Synthesis of Nopol». En: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 56.23 (2017), págs. 6590-6598. ISSN: 15205045. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00789>.
- [36] Vijaykumar S. Marakatti, Ganapati V. Shanbhag y Anand B. Halgeri. «Condensation reactions assisted by acidic hydrogen bonded hydroxyl groups in solid tin(ii)hydroxychloride». En: *RSC Advances* 3.27 (2013), pág. 10795. ISSN: 2046-2069. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ra41152d>.
- [37] Vijaykumar S. Marakatti, Anand B. Halgeri y Ganapati V. Shanbhag. «Metal ion-exchanged zeolites as solid acid catalysts for the green synthesis of nopol from Prins reaction». En: *Catal. Sci. Technol.* 4.11 (2014), págs. 4065-4074. ISSN: 2044-4753. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CY00596A>.
- [38] Rajamanickam Rajalakshmi, Rajamanickam Maheswari y Anand Ramanathan. «Characterization and activity of novel tin incorporated ordered cubic mesoporous silicate, Sn-KIT-6». En: *Materials Research Bulletin* 75 (2016), págs. 224-229. ISSN: 00255408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.046>.
- [39] Xueyan Wang y col. «Synthesis of zirconia porous phosphate heterostructures (Zr-PPH) for Prins condensation». En: *Catalysis Communications* 43.5 (2014), págs. 97-101. ISSN: 15667367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.09.020>.
- [40] Xing Chu y col. «Construction of Solely Lewis acidic sites on Zr-MCM-41 and the catalytic activity for the Prins condensation of  $\beta$ -pinene and paraformaldehyde to

- nopol». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 230 (2016), págs. 166-176. ISSN: 13871811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.010>.
- [41] Dong Minh Do, Stephan Jaenicke y Gaik Khuan Chuah. «Mesoporous ZrSBA-15 as a green solid acid catalyst for the Prins reaction». En: *Catalysis Science and Technology* 2.7 (2012), págs. 1417-1424. ISSN: 20444761. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cy20084h>.
- [42] Gema Gómez Pozuelo y col. «Superior activity of isomorphously substituted MOFs with MIL-100 (M) structure in Prins reaction: Impact of metal nature». En: *100.M* (2016). ISSN: 00143820. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201600456>.
- [43] Maksym Opanasenko y col. «Superior performance of metal-organic frameworks over zeolites as solid acid catalysts in the prins reaction: Green synthesis of nopol». En: *ChemSusChem* 6.5 (2013), págs. 865-871. ISSN: 1864564X. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300032>.
- [44] Sumit V. Jadhav, Krishna Mohan Jinka y Hari C. Bajaj. «Nanosized sulfated zinc ferrite as catalyst for the synthesis of nopol and other fine chemicals». En: *Catalysis Today* 198.1 (2012), págs. 98-105. ISSN: 09205861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.028>.
- [45] Daniel Casas. «Modeling, Simulation and Design of a process for the production of nopol.» Tesis doctoral. Universidad de Antioquia, 2018, pág. 247.
- [46] Iván Aguas. «Evaluación del impacto ambiental del uso de trementina como aditivo del combustible diésel.» Tesis de pregrado. Universidad de Antioquia, 2015, pág. 83.
- [47] Alexandra Ximena Cahuana. *Sílice: El aliado oculto y estratégico para el desarrollo empresarial de la industria nacional*. Inf. téc. Universidad Militar Nueva Granada, 2014, pág. 16. URL: <https://repository.unimilitar.edu.co/handle/10654/12499>.
- [48] Manufacturas Silíceas S.A.S. *SILICATO DE SODIO*. 2018. URL: <http://www.iliceas.com/> (visitado 12-10-2018).
- [49] Jadesi S.A. *Silicatos de Sodio*. 2018. URL: <http://www.jadesi.com/> (visitado 12-10-2018).
- [50] J. S. Beck y col. «A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates». En: *Journal of the American Chemical Society* 114.27 (1992), págs. 10834-10843. ISSN: 15205126. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [51] Minkee Choi y col. «Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness.» En: *Chemical communications (Cambridge, England)* 75.12 (2003), págs. 1340-1341. ISSN: 1359-7345. DOI: <https://doi.org/10.1039/b303696k>.
- [52] H. Sepehrian y col. «Non-thermal synthesis of mesoporous zirconium silicate and its characterization». En: *Journal of the Iranian Chemical Society* 3.3 (2006), págs. 253-257. ISSN: 17352428. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03247216>.
- [53] Nohemí Arellano y col. «Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela». En: *Ciencia* 16.2 (2008), págs. 226-233. URL: <https://produccioncientificaluz.org/index.php/ciencia/article/view/9856>.
- [54] Freddy Imbert y col. «Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. Efecto de la concentración de NaOH». En: *Avances en Química* 8.2 (2012), págs. 63-74. ISSN: 18565301. URL: <https://biblat.unam.mx/es/revista/avances-en-quimica/articulo/novedoso-metodo-para-preparar-materiales-nanoporosos-compuestos-mfimcm-41-a-partir-de-caolin-venezolanoefecto-de-la-concentracion-de-naoh>.

- [55] Mauro Acevedo, Nora Okulik y Cristina Padro. «O-Alquilación selectiva De m-cre-sol Con metanol sobre catalizadores sólidos ácidos». En: (2013).
- [56] Héctor Meléndez y col. «Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Commercial Sodium Silicate». En: *Chem. Soc* 57.2 (2013), págs. 73-79. ISSN: 1870249X. URL: <http://www.scielo.org.mx/pdf/jmcs/v57n2/v57n2a1.pdf>.
- [57] H. Benito y col. *Síntesis y caracterización de silicatos de circonio*. 2015.
- [58] H. Benito y col. «Síntesis y caracterización de silicato mesoporoso modificado con cir-conio y sulfato». En: *Superficies y Vacío* 28.3 (2015), págs. 86-91. ISSN: 16653521. URL: <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v28n3/1665-3521-sv28-03-00086.pdf>.
- [59] Pingfeng Fu y col. «Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silica-te derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt method». En: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (2015), págs. 338-343. ISSN: 1226086X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.04.012>.
- [60] Edwing Grajales, Edwin Alarcón y Aída Villa. «Kinetics of depolymerization of pa-raformaldehide obtained by thermogravimetric analysis». En: *Thermochimica Acta* 609 (2015), págs. 49-60. ISSN: 00406031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.04.016>.
- [61] Guenther. «The Essential oils». En: *Journal of the American Pharmaceutical Associa-tion* 1 (1948), pág. 214.
- [62] Morten Hyldgaard, Tina Mygind y Rikke Louise Meyer. «Essential oils in food pre-servation: Mode of action, synergies, and interactions with food matrix components». En: *Frontiers in Microbiology* 3. JAN (2012), págs. 1-24. ISSN: 1664302X. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00012>.
- [63] José Luis Ríos. *Essential oils: What they are and how the terms are used and defined*. El-sevier Inc., 2016, págs. 3-10. ISBN: 9780124166448. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978012-416641-7.00001-8>.
- [64] S.A.A.J van de Braak y G.C.J.J Leijten. *Essential Oils and Oleoresins: A Survey in the Netherlands and Other Major Markets in the European Union*. Ed. por Centre for the Promotion of Imports from Developing Countries CBI. 1994, pág. 116.
- [65] Benjamin Caballero. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Ed. por Luiz Tru-go y Paul Finglas. 2nd. Baltimore, Maryland, 2003, pág. 6406. ISBN: 9780122270550.
- [66] M. M. Tajkarimi, S. A. Ibrahim y D. O. Cliver. «Antimicrobial herb and spice com-pounds in food». En: *Food Control* 21.9 (2010), págs. 1199-1218. ISSN: 09567135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.02.003>.
- [67] Christophe Wiart. *Lead Compounds from Medicinal Plants for the Treatment of Neuro-degenerative Diseases*. Vol. i. 2014, págs. 1-188. ISBN: 9780123983732. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398373-2.00001-7>.
- [68] D. R. George y col. «Mode of action and variability in efficacy of plant essential oils showing toxicity against the poultry red mite, *Dermanyssus gallinae*». En: *Veteri-nary Parasitology* 161.3-4 (2009), págs. 276-282. ISSN: 03044017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vetpar.2009.01.010>.
- [69] Soon I Kim y col. «Insecticidal activities of aromatic plant extracts and essen-tial oils against *Sitophilus oryzae* and *allosobruchus chinensis*». En: *Journal of Stored Products Research* 39 (2003), págs. 293-303. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022474X\(02\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0022474X(02)00017-6).
- [70] Akram Astani, Jrgen Reichling y Paul Schnitzler. «Screening for Antiviral Activi-ties of Isolated Compounds from Essential Oils». En: *Evidence-based Complementary*

- and Alternative Medicine* 2011 (2011). ISSN: 1741427X. DOI: <https://doi.org/10.1093/ecam/nep187>.
- [71] Rentsenkhand Tserennadmid y col. «Anti yeast activities of some essential oils in growth medium, fruit juices and milk». En: *International Journal of Food Microbiology* 144.3 (2011), págs. 480-486. ISSN: 01681605. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2010.11.004>.
- [72] A. Brenes y E. Roura. «Essential oils in poultry nutrition: Main effects and modes of action». En: *Animal Feed Science and Technology* 158.1-2 (2010), págs. 1-14. ISSN: 03778401. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2010.03.007>.
- [73] E. Ahmadifar, B. Falahatkar y R. Akrami. «Effects of dietary thymol-carvacrol on growth performance, hematological parameters and tissue composition of juvenile rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*». En: *Journal of Applied Ichthyology* 27.4 (2011), págs. 1057-1060. ISSN: 01758659. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.14390426.2011.01763.x>.
- [74] Sara Burt. «Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review». En: *International Journal of Food Microbiology* 94.3 (2004), págs. 223-253. ISSN: 01888897. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022.eprint:357>.
- [75] Michael B. Smith y Jerry March. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure: Sixth Edition*. 6th. 2006, págs. 1-2357. ISBN: 9780470084960.
- [76] Kurt Bauer, Dorothea Garbe y Horst Surburg. *Common Fragrance and Flavor Materials*. 1997. ISBN: 9783527612390. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527612390>.
- [77] Calvin H. Bartholomew y Robert J. Farrauto. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2nd. 1997, págs. 1-966. ISBN: 9780471730071. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780471730071>.
- [78] C. Cabello, S Rincón y A Zepeda. «Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel». En: *Afinidad* 74. March (2016), págs. 51-59. ISSN: 2339-9686. URL: <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320756>.
- [79] Dmitry Yu. Murzin y Tapio Salmi. *CATALYTIC KINETICS: Chemistry and Engineering*. 2nd. 2016. ISBN: 9780444637536. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-637536.09994-2>.
- [80] Jens K. Norskov y col. *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. 2014. ISBN: 9781118892114. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118892114>.
- [81] Alicia Rodríguez-Gregorich y Luis B. Ramos-Sánchez. «Catálisis Heterogénea: Preparación de Catalizadores Sólidos (Parte I)». En: 31.2 (2011), pág. 7. URL: [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2224-61852011000200009](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200009).
- [82] G. Ertl y col. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, pág. 4270. ISBN: 9783527610044. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527610044>.
- [83] Gerald C. Grunewald y Russell S. Drago. «Carbon molecular sieves as catalysts and catalyst supports». En: *Journal of the American Chemical Society* 113.5 (1991), págs. 1636-1639. ISSN: 0002-7863. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00005a029>.
- [84] Takahiko Moteki y col. «Zeolite surface as a catalyst support material for synthesis of single-walled carbon nanotubes». En: *Journal of Physical Chemistry C* 115.49 (2011), págs. 24231-24237. ISSN: 19327447. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp207930m>.
- [85] Peter T. Tanev y Thomas J. Pinnavaia. «Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties». En:

- Chemistry of Materials* 8.8 (1996), págs. 2068-2079. ISSN: 08974756. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm950549a>.
- [86] Xiu S. Zhao, G. Q. Lu y Graeme J. Millar. «Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41». En: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35.7 (1996), págs. 2075-2090. ISSN: 08885885. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie950702a>.
- [87] Jens Hagen. *Industrial Catalysis A Practical Approach*. 2nd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006, pág. 520. ISBN: 9783527311446.
- [88] A. D. McNaught y A. Wilkinson. «Compendium of Chemical Terminology». En: *IUPAC* (2012), pág. 1670. URL: <http://old.iupac.org/publications/books/author/mcnaught.html>.
- [89] Michal Moritz y Malgorzata Geszke-Moritz. «Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: principles and applications». En: *Materials Science and Engineering: C*. 49 (2015), págs. 114-151. ISSN: 18730191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.079>.
- [90] N. Rahmat, A.Z. Abdullah y A.R. Mohamed. «A Review : Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production». En: *American Journal of Applied Sciences* 7.12 (2010), págs. 1579-1586. DOI: <https://doi.org/10.3844/ajassp.2010.1579.1586>.
- [91] Vanessa Tangarife y col. «Preparación y caracterización de transportadores sólidos de oxígeno basados en cobre». En: *Revista colombiana de Materiales* (2016), págs. 27-34.
- [92] S. S. Joshi, A. Bhatnagar y V. V. Ranade. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. 2016, págs. 317-392. ISBN: 9780128014578. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00008-2>.
- [93] Haroon Ur Rashid y col. «Catalyst Role in Chemical Vapor Deposition (CVD) Process: a Review». En: *Rev. Adv. Mater. Sci* 40 (2015), págs. 235-248. ISSN: 16058127. URL: [http://www.ipme.ru/ejournals/RAMS/no\\_34015/04\\_34015\\_rashid.pdf](http://www.ipme.ru/ejournals/RAMS/no_34015/04_34015_rashid.pdf).
- [94] Morris Argyle y Calvin Bartholomew. «Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review». En: *Catalysts* 5.1 (2015), págs. 145-269. ISSN: 2073-4344. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal5010145>.
- [95] Zeid A. Allothman. «A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials». En: *Materials* 5.12 (2012), págs. 2874-2902. ISSN: 19961944. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- [96] Wei Li, Jun Liu y Dongyuan Zhao. «Mesoporous materials for energy conversion and storage devices». En: *Nature Reviews Materials* 1.6 (2016). ISSN: 20588437. DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.23>.
- [97] Anderson J. Schwanke, Rosana Balzer y Sibeles Pergher. *Mesoporous Materials for Reduction of Air Pollutants: Volatile Organic Compounds*. Elsevier Inc., 2018, págs. 908-915. ISBN: 9780128133514. DOI: <https://doi.org/10.1016/b9780128133514.00051-1>.
- [98] M<sup>a</sup> Dolores Esquivel Merino. «Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos». Tesis doctoral. Universidad de Córdoba, 2011. ISBN: 9788469447673. URL: <https://helvia.uco.es/xmlui/bitstream/handle/10396/5222/9788469447673.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [99] Alejandra Nieto. «Aplicaciones biomédicas de materiales mesoporosos de sílice y carbón». Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2011. URL: <https://eprints.ucm.es/13207/>.

- [100] Qisheng Huo y col. «Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials». En: *Nature* 368.6469 (1994), págs. 317-321. ISSN: 00280836. DOI: <https://doi.org/10.1038/368317a0>.
- [101] Richards Ryan. *Surface and nanomolecular catalysis*. Vol. 9. 10. 2006, págs. 8-135. ISBN: 9781574444810. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71660-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71660-1).
- [102] Beatriz Fernández, Lara Lobo y Rosario Pereiro. «Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities». En: *Encyclopedia of Analytical Science*. 3rd. 1. Elsevier Inc., 2018, págs. 137-143. ISBN: 9780124095472. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14116-2>.
- [103] Edwin Alarcón. «Síntesis de nopol mediante la reacción de Prins con catalizadores heterogéneos». Tesis doctoral. 2010, págs. 1-171.
- [104] Nicholas P. Cheremisinoff. «Elemental and Structural Characterization Tests». En: *Polymer Characterization* (1996), págs. 43-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978081551403-9.50006-6>.
- [105] Barbara L Dutrow. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. URL: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html).
- [106] C. Suryanarayana y M. Grant-Norton. «X-Ray Diffraction: A practical Approach». En: *Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage*. New York, 1998, págs. 1-269. ISBN: 9789814745673. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315364445>.
- [107] Yang Leng. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 2008. ISBN: 9780470822982.
- [108] Yosuke Ishii y col. «Pore Size Determination in Ordered Mesoporous Materials Using Powder X-ray Diffraction». En: *Journal of Physical Chemistry C* 117.35 (2013), págs. 18120-18130. ISSN: 19327447. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4057362>.
- [109] N. A. Razik. «Precise lattice constant determination of hexagonal, rhombohedral, and tetragonal crystals from X-ray powder diffractometric data». En: *Physica Status Solidi (a)* 90.2 (1985), K125-K128. ISSN: 1521396X. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210900247>.
- [110] Stephen Brunauer, P.H Emmett y Edward Teller. «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers». En: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), págs. 309-319. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [111] E. Córdova. *Proceso adsorción*. URL: <http://adsorcion111.blogspot.com.co/2015/05/blog-post.html> (visitado 16-04-2018).
- [112] J.M Thomas y W.J Thomas. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 98. 1. 1996, pág. 688. ISBN: 978-3-527-29239-4. URL: <https://www.wiley.com/enus/Principles+and+Practice+of+Heterogeneous+Catalysis+9783527292394>.
- [113] K.S.W Sing y col. «Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity». En: *Pure and Applied Chemistry* 57.4 (1985), págs. 603-619. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [114] Norman Colthup. «Infrared Spectroscopy». En: *Encyclopedia of Physical Science and Technology: Analytical Chemistry*. Ed. por Robert A. Meyers. 3rd. Elsevier, 2001, págs. 793-816. ISBN: 978-0-12-227410-7.
- [115] Nathalie Schildknecht Zanier. «Infrared Absorption Spectrometry». En: *Physico-Chemical Analysis of Industrial Catalysts: A Practical Guide to Characterisation*. Ed. por John Lynch. 2003, págs. 237-271.
- [116] Helmut Knözinger. «Infrared Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity». En: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Ed. por G. Ertl y

- col. 2nd. John Wiley & Sons, 2008, págs. 1135-1163. ISBN: 9783527610044. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527610044>.
- [117] G. Busca. «The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.5 (1999), págs. 723-736. ISSN: 14639076. DOI: <https://doi.org/10.1039/a808366e>.
- [118] Takafumi Ishii y Takashi Kyotani. «Temperature Programmed Desorption». En: *Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, 2016, págs. 287-305. ISBN: 9780128052563. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-805256-3.00014-3>.
- [119] R.J Cvetanovic' e Y. Amenomiya. «A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts». En: *Catalysis Reviews Science and Engineering* (2012), págs. 37-41. DOI: <https://doi.org/10.1080/01614947208078690>.
- [120] John L Falconer y James A Schwarz. «Temperature Programmed Desorption and Reaction : Applications to Supported Catalysts». En: *Catalysis Reviews Science and Engineering* 25.2 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1080/01614948308079666>.
- [121] Francesco Arena, Roberto Dario y Adolfo Parmaliana. «A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods». En: *Applied Catalysis A: General* 170.1 (1998), págs. 127-137. ISSN: 0926860X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00041-6).
- [122] Teruoki Tago y col. «Simultaneous characterization of acidic and basic properties of solid catalysts by a new TPD method and their correlation to reaction rates». En: *Applied Catalysis A: General* 290.1-2 (2005), págs. 54-64. ISSN: 0926860X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.010>.
- [123] Miki Niwa y col. «Temperature-Programmed Desorption of Ammonia with Readsorption Based on the Derived Theoretical Equation». En: *J. Phys. Chem* 99 (1995), págs. 8812-8816. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100021a056>.
- [124] Christoph Hann. «Kinetische Modellierung der NH<sub>3</sub> Oxidation an einem nanoskaligen Fe-BEA-Zeolith». Tesis doctoral. TU Bergakademie Freiberg, 2013, págs. 1-143.
- [125] Zbigniew Sojka, Francois Bozon-Verduraz y Michel Che. «UV-Vis-NIR and EPR spectroscopies». En: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Ed. por G. Ertl y col. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetc0053>.
- [126] Charles C. Chusuei y D. Wayne Goodman. «X-Ray Photoelectronic Spectroscopy». En: *Encyclopedia of Physical Science and Technology: Analytical Chemistry*. Ed. por Robert A. Meyers. 3rd. Elsevier, 2002, págs. 921-938. ISBN: 978-0-12227410-7.
- [127] John Lynch. «X-Ray Photoelectron Spectroscopy». En: *Physico-chemical Analysis of Industrial Catalysts: A Practical Guide to Characterisation*. Ed. por John Lynch. 2003, págs. 87-106.
- [128] K. Chaudhari y col. «Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mesoporous Tin-Containing Analogs of MCM-41». En: *Journal of Catalysis* 183.2 (1999), págs. 281-291. ISSN: 00219517. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2394>.
- [129] Tatsuhiko Miyata y col. «Evaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 262.1 (2003), págs. 116-125. ISSN: 00219797. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00254-0).

- [130] Martijn F. De Lange y col. «Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 200 (2014), págs. 199-215. ISSN: 13871811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.048>.
- [131] Lucija Boskovic e Igor E. Agranovski. «Removal of Fine Particles on Fibrous Filters: A Review». En: *Environanotechnology*. 1st. Elsevier, 2010, págs. 245-257. ISBN: 978-0-08-054820-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B9780080548203.00013-7>.
- [132] Basab Chakraborty y B. Viswanathan. «Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption». En: *Catalysis Today* 49.1-3 (1999), págs. 253-260. ISSN: 09205861. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00431-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00431-3).
- [133] A. Ramírez, B. L. Lopez y L. Sierra. «Study of the Acidic Sites and Their Modifications in Mesoporous Silica Synthesized in Acidic Medium under Quiescent Conditions». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.35 (2003), págs. 9275-9280. ISSN: 1520-6106. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0351472>.
- [134] Manuela Casagrande y col. «Synthesis and structural characterization of ordered supermicroporous MSU type silica-tin molecular sieves». En: *Journal of Materials Chemistry* (2004), págs. 1010-1016. ISSN: 13645501. DOI: <https://doi.org/10.1039/b314259k>.
- [135] X. S. Zhao y col. «Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA». En: *Journal of Physical Chemistry B* 101.33 (1997), págs. 6525-6531. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp971366+>.
- [136] Patrick Wolf y col. «Post-synthetic preparation of Sn-, Ti and Zr-beta: a facile route to water tolerant, highly active Lewis acidic zeolites». En: *Dalton Transactions* 43.11 (2014), págs. 4514-4519. ISSN: 14779226. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3dt52972j>.
- [137] Xuxu Wang y col. «Characterization and catalytic properties of tin-containing mesoporous silicas prepared by different methods». En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 238.1-2 (2005), págs. 185-191. ISSN: 13811169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.021>.
- [138] Manuel Sánchez-Sánchez y col. «On the Sn(II) and Sn(IV) incorporation into the AFI-structured  $\text{AlPO}_4$ -based framework: the first significantly acidic SnAPO-5». En: *Journal of Materials Chemistry* 19.37 (2009), págs. 6833-6841. ISSN: 09599428. DOI: <https://doi.org/10.1039/b905057d>.
- [139] Pallavi Shah y col. «Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular sieves and catalytic activity in trans-esterification reaction». En: *Applied Catalysis A: General* 273.1-2 (2004), págs. 239-248. ISSN: 0926860X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.039>.
- [140] Jonas Baltrusaitis, Courtney R. Usher y Vicki H. Grassian. «Reactions of sulfur dioxide on calcium carbonate single crystal and particle surfaces at the adsorbed water carbonate interface». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 9.23 (2007), págs. 3011-3024. ISSN: 14639076. DOI: <https://doi.org/10.1039/b617697f>.
- [141] *Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS*. URL: <https://xpssimplified.com> (visitado 24-10-2019).
- [142] Dieter Pleul y col. «X-ray photoelectron spectroscopy for detection of the different Si-O bonding states of silicon». En: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375.8 (2003), págs. 1276-1281. ISSN: 16182642. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216003-1811-7>.
- [143] R. S. Araújo y col. «Al and Ti-containing mesoporous molecular sieves: Synthesis, characterization and redox activity in the anthracene oxidation». En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281.1-2 (2008), págs. 154-163. ISSN: 13811169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.09.001>.

- [144] M. Kwoka y col. «XPS depth profiling studies of L-CVD SnO<sub>2</sub> thin films». En: *Applied Surface Science* 252.21 (2006), págs. 7730-7733. ISSN: 01694332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.065>.
- [145] P. Stefanov y col. «Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> films for sensing applications». En: *Journal of Physics: Conference Series* 100.8 (2008), págs. 8-12. ISSN: 17426596. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/8/082046>.
- [146] C. D. Wagner y col. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed. por G. E. Muilenberg. Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [147] V. M. Jiménez y col. «Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide II. SnO<sub>2</sub> deposited on SiO<sub>2</sub>». En: *Surface Science* 366.3 (1996), págs. 545-555. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00831-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00831-X).
- [148] Tongjun Liu y col. «Preparation and Process Chemistry of SnO<sub>2</sub> Films Derived from SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the Aqueous Sol-Gel Method». En: *Journal of the American Ceramic Society* 91.6 (2008), págs. 1939-1944. ISSN: 00027820. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02399.x>.
- [149] N. Khakpash, A. Simchi y P. Kohi. «Gas phase synthesis of SnO<sub>x</sub> nanoparticles and characterization». En: *Journal of Alloys and Compounds* 470.1-2 (2009), págs. 289-293. ISSN: 09258388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.033>.
- [150] V. M. Jiménez, J. P. Espinós y A. R. González-Elipe. «Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide III. SnO and SnO<sub>2</sub> deposited on MgO (100) and the use of chemical state plots». En: *Surface Science* 366.3 (1996), págs. 556-563. ISSN: 00396028. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00832-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00832-1).
- [151] CasaXPS. *Casa XPS Software Ltd*. URL: <http://www.casaxps.com/> (visitado 24-10-2019).
- [152] James H. Scofield. *Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV*. 2002. California: Universidad de California, 1973.
- [153] Sergei A. Alekseev y col. «Effect of Silanol Groups on the Acidic and Catalytic Properties of Alkylsulphoacidic Silicas and SiO<sub>2</sub>/Nafion Nanocomposites». En: *Adsorption Science and Technology* 22.8 (2004), págs. 615-625. ISSN: 02636174. DOI: <https://doi.org/10.1260/0263617042844175>.
- [154] Alfred A. Christy. «The Nature of Silanol Groups on the Surfaces of Silica, Modified Silica and Some Silica Based Materials». En: *Advanced Materials Research* 998-999 (2014), págs. 3-10. ISSN: 16628985. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.998-999.3>.
- [155] Universidad de Alicante. *Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X*. URL: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacioncientifica/unidadderayosx/espectroscopiadefluorescenciaderayosx.html> (visitado 03-10-2019).
- [156] Leidy Marcela Martínez Tejada. «Oxidación Catalítica de Diclorometano y Clorobenceno con Pd o Ni Soportados en Óxidos Sol Gel e Hidrotalcitas Ni/Mg/Al y Pd/Mg/Al». Tesis doctoral. Universidad de Antioquia, 2004, págs. 1-173.
- [157] Westmoreland: Mechanical Testing & Research. *Thermogravimetric Thermal Analysis (TGA)*. URL: <https://www.wmtr.com/en.ThermogravimetricAnalysis.html> (visitado 07-10-2019).
- [158] W. M. Groenewoud. «Thermogravimetry». En: *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*. Elsevier B.V., 2001, págs. 61-76. ISBN: 978-0-444-50604-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50604-7.X5000-6>.

- [159] W. M. Groenewoud. «Differential Scanning Calorimetry». En: *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*. Elsevier B.V., 2001, págs. 10-60. ISBN: 978-0444-50604-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50604-7.X5000-6>.
- [160] G. Reuss y col. «Formaldehído». En: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 15. 2000, págs. 735-768.
- [161] Maria Raimo. «Structure and Morphology of Polyoxymethylene». En: *Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and Their Nanocomposites*. Vol. 20. 1. 2014, págs. 163-192. ISBN: 9781118914458. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118914458.ch6>.
- [162] Hongjun Luo, Yong Huang y Dongshan Wang. «Confined crystallization of POM in the CA-nanotubes fabricated by coaxial electrospinning». En: *European Polymer Journal* 49.6 (2013), págs. 1424-1436. ISSN: 00143057. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.037>.
- [163] Cédric Lorthioir y col. «Solid-State Organization and Morphological Partitioning in Polyoxymethylene-Based Copolymers: A Solid-State NMR and WAXS Study». En: *Macromolecules* 40.14 (2007), págs. 5001-5013. ISSN: 00249297. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma062507l>.
- [164] Gianalvise Carazzolo, Mario Mammi y Soc Montecatini. «Crystal Structure of a New Form of Polyoxymethylene». En: *Journal of Polymer Science* 1.3 (1963), págs. 965-983. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1963.100010311>.
- [165] Hiroyuki Tadokoro y col. «Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Configuration. III. Polyoxymethylene and Polyoxymethylene-d<sub>2</sub>». En: *The Journal of Chemical Physics* 38.3 (1963), págs. 703-721. ISSN: 00219606. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1733727>.
- [166] Masatoshi Iguchi. «Generation of orthorhombic polyoxymethylene in a cationic polymerization system of trioxane». En: *Polymer* 24.7 (1983), págs. 915-920. ISSN: 00323861. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90214-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90214-8).
- [167] T. Kitagawa y T. Miyazawa. «Neutron Scattering and Normal Vibrations of Polymers». En: *Springer* 9 (1971), págs. 335-414. DOI: [https://doi.org/10.1007/3-540-054847\\_20](https://doi.org/10.1007/3-540-054847_20).
- [168] Masamichi Kobayashi y col. «Vibrational Spectroscopic Study on the SolidState Phase Transition of Poly(oxymethylene) Single Crystals from the Orthorhombic to the Trigonal Phase». En: *Macromolecules* 20.10 (1987), págs. 2453-2456. ISSN: 15205835. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00176a021>.
- [169] E.F Oleinik y N.S Yenikolopyan. «IR Spectra and Chain Conformation of Polyoxymethylene». En: *Polymer Science U.S.S.R.* 8.4 (1966), págs. 638-647. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(66\)90041-4](https://doi.org/10.1016/0032-3950(66)90041-4).
- [170] Hisakatsu Hama y Kohji Tashiro. «Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene. [I] Detection of infrared bands characteristic of folded and extended chain crystal morphologies and extraction of a lamellar stacking model». En: *Polymer* 44.10 (2003), págs. 3107-3116. ISSN: 00323861. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00207-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00207-6).
- [171] N/N. *Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups*. URL: <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html> (visitado 19-08-2019).
- [172] Paul Gabbott. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 2008, págs. 1-388. ISBN: 9780470697702.

- [173] Chang'an Wang y col. «Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion». En: *Applied Energy* 97 (2012), págs. 264-273. ISSN: 03062619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.011>.
- [174] M. E. Brown, D. Dollimore y A. K. Galwey. «Reactions in the Solid State». En: *Comprehensive Chemical Kinetics*. Ed. por C.H Bamford y C.F.H Tipper. Vol. 22. Amsterdam: Elsevier, 1980. ISBN: 9780080868165.
- [175] Ammar Khawam y Douglas R. Flanagan. «Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals». En: *Journal of Physical Chemistry B* 110.35 (2006), págs. 17315-17328. ISSN: 15206106. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp062746a>.
- [176] Sergey Vyazovkin y Charles A Wight. «Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data». En: *Thermochimica Acta* 340-341 (1999), págs. 53-68. ISSN: 00406031. DOI: [https://doi.org/10.1016/s00406031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s00406031(99)00253-1).
- [177] Bojan Jankovic' y col. «The comparative kinetic analysis of non-isothermal degradation process of acrylonitrile-butadiene and ethylene-propylene-diene rubber compounds. Part I». En: *Thermochimica Acta* 543 (2012), págs. 295-303. ISSN: 00406031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.034>.
- [178] Sergey Vyazovkin y Charles A Wight. «Isothermal and nonisothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids». En: *International Reviews in Physical Chemistry* 17.3 (1998), págs. 407-433. DOI: <https://doi.org/10.1080/014423598230108>.
- [179] Sergey Vyazovkin y col. «ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data». En: *Thermochimica Acta* 520.1-2 (2011), págs. 1-19. ISSN: 00406031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [180] Iliana Halikia y Antonia Economacou. «Application of Various Methods of Nonisothermal Kinetic Analysis to Magnesium Hydroxide Decomposition». En: *International Journal of Chemical Kinetics* 25.8 (1993), págs. 609-631. DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.550250803>.
- [181] Henry L. Friedman. «Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic». En: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 6.1 (1964), págs. 183-195. DOI: <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>.
- [182] Steven C. Chapra y Raymond P. Canale. *Métodos numéricos para ingenieros*. 5th. Mexico: Mc Graw Hill, 2007. ISBN: 9789701061145.
- [183] T Akahira y T Sunose. «Joint Convention of Four Electrical Institutes». En: *Res. Rep. Chiba Inst. Technol.* 16 (1971), págs. 22-31.
- [184] Homer E. Kissinger. «Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis». En: *Analytical Chemistry* 29.11 (1957), págs. 1702-1706. ISSN: 15206882. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.
- [185] Jordi Farjas, Núria Butchosa y Pere Roura. «A simple kinetic method for the determination of the reaction model from non-isothermal experiments». En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 102.2 (2010), págs. 615-625. ISSN: 13886150. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0737-5>.
- [186] Luis Pérez-Maqueda y col. «Kinetic studies in solid state reactions by smart temperature methods and advance analysis procedures». En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2013). URL: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/97275/1/2013%20JTAC%20Kinetic%20studies%20in%20solid%20state%20reactions%20by%20samplecontrolled%20methods%20and.pdf>.

- [187] P Budrugaec. «Differential Non-Linear Isoconversional Procedure for Evaluating the Activation Energy of Non-Isothermal Reactions». En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 68.1 (2002), págs. 131-139. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1014932903582>.
- [188] Nicolas Sbirrazzuoli. «Is the Friedman Method Applicable to Transformations with Temperature Dependent Reaction Heat?». En: *Macromolecular Chemistry and Physics* 208.14 (2007), págs. 1592-1597. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.200700100>.
- [189] Sergey Vyazovkin. «A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data». En: *International Journal of chemical kinetics* 28.2 (1996), págs. 95-101. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1996\)28:2%3C95::AID-KIN4%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:2%3C95::AID-KIN4%3E3.0.CO;2-G).
- [190] Sergey Vyazovkin. «Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature». En: *Journal of Computational Chemistry* 18.3 (1997), págs. 393-402. ISSN: 01928651. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199702\)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P).
- [191] Edouard Bonnet y Robert L White. «Species-specific isoconversion effective activation energies derived by thermogravimetry–mass spectrometry». En: *Thermochimica Acta* 311.1-2 (1998), págs. 81-86. ISSN: 00406031. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00411-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00411-5).
- [192] Francisco J. Gotor y col. «Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments». En: *Journal of Physical Chemistry A* 104.46 (2000), págs. 10777-10782. ISSN: 10895639. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0022205>.
- [193] Jirí Málek. «The kinetic analysis of non-isothermal data». En: *Thermochimica Acta* 200 (1992), págs. 257-269. ISSN: 00406031. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)85118-F](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)85118-F).
- [194] Joseph H. Flynn. «The 'Temperature Integral' Its use and abuse». En: *Thermochimica Acta* 300.1-2 (1997), págs. 83-92. ISSN: 00406031. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00046-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00046-4).
- [195] David R. Adams y Surendra P. Bhatnagar. «The Prins Reaction». En: *Synthesis* 10 (1977), págs. 661-672. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-1977-24523>.
- [196] E. Arundale y L. A. Mikeska. «The Olefin-Aldehyde Condensation: The Prins Reaction». En: *Chemical Reviews* 51.3 (1952), págs. 505-555. ISSN: 15206890. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60160a004>.
- [197] Barry B. Snider. «The Prins and Carbonyl Ene Reactions». En: *Comprehensive Organic Synthesis*. Ed. por Barry M. Trost. Vol. 2. University of California, Berkeley, CA, USA, 1991, págs. 527-706. ISBN: 9780080405933.
- [198] Zerong Wang. «Prins Reaction (Prins Cyclization)». En: *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. Ed. por Barry Trost. John Wiley. 2010, págs. 2275-2279. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470638859.conrr514>.
- [199] O. Kriewitz. «Ueber Addition von Formaldehyd an einige Terpene». En: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 32.1 (1899), págs. 57-60. DOI: <https://doi.org/10.1002/cber.18990320111>.
- [200] H.J Prins. «Prins Reaction». En: *Chem. Weekblad* 14 (1917), pág. 627.
- [201] Edward E. Smisman, Richard A. Schnettler y Philip S. Portuguese. «Mechanism of the Prins Reaction. Stereoaspects of the Formation of 1,3-Dioxanes». En: *The Journal of Organic Chemistry* 30.3 (1965), págs. 797-801. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01014a034>.

- [202] N. C. Yang, Ding Djung H. Yang y Camilla B. Ross. «The Mechanism of the Prins Reaction». En: *Journal of the American Chemical Society* 81.1 (1959), págs. 133-136. ISSN: 15205126. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01510a030>.
- [203] Edward E. Smissman y Donald T. Witiak. «Notes Conformational Analysis of the Prins Reaction». En: *The Journal of Organic Chemistry* 25.3 (1960), págs. 471-472. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01073a617>.
- [204] Marek Majewski y Gary W. Bantle. «Reactions of  $\beta$ -pinene with aromatic aldehydes». En: *Synthetic Communications* 20.16 (1990), págs. 2549-2558. ISSN: 15322432. DOI: <https://doi.org/10.1080/00397919008053204>.
- [205] Organic Chemistry Portal. *Prins Reaction*. URL: <https://www.organicchemistry.org/namedreactions/prinsreaction.shtm> (visitado 01-10-2019).
- [206] J. A. Gallo Corredor y R. A. Sarria Villa. «Obtención de Colofonia y Trementina a Partir de Resina de Pino de la Especie patula y Posterior Evaluación de los Parámetros de Calidad». En: *Journal de Ciencia e Ingeniería* 5.1 (2013), págs. 88-91. URL: <http://jci.uniautonoma.edu.co/2013/2013-13.pdf>.
- [207] Jennifer L G Wong, Kirsti Thornber y Nell Baker. *Evaluación de los recursos de productos forestales no madereros*. 2001, págs. 1-143. ISBN: 9253046147.
- [208] Aida Rodríguez-García y col. «Influence of climate variables on resin yield and secretory structures in tapped *Pinus pinaster* Ait. in central Spain». En: *Agricultural and Forest Meteorology* 202.15 (2015), págs. 83-93. ISSN: 01681923. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.11.023>.
- [209] R. Vallinayagam y col. «Feasibility of using less viscous and lower cetane (LVLC) fuels in a diesel engine: A review». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015), págs. 1166-1190. ISSN: 18790690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.042>.
- [210] Abel Díaz. *Diseño estadístico de experimentos*. 2nd. Medellín: Universidad de Antioquia, 2009, págs. 1-276. ISBN: 9789587142648.
- [211] Humberto Gutiérrez y Román Salazar. *Análisis y diseño de experimentos*. 2nd. México, D.F: Mc Graw Hill, 2008, pág. 564. ISBN: 9789701065266.
- [212] Douglas C. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. 2nd. México, D.F: Limusa S.A, 2004.
- [213] M. Ahmadi y col. «Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation». En: *Journal of Hazardous Materials* 123.1-3 (2005), págs. 187-195. ISSN: 03043894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.042>.
- [214] Oscar Arbeláez y col. «Diseño experimental para determinar el efecto del tamaño del pellet de catalizadores bimetálicos Cu-Ni en la reacción de desplazamiento de agua». En: *Rev. Colomb. Quim* 47.1 (2018), págs. 50-56. ISSN: 2357-3791. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v47n1.64699>.
- [215] A. Blomquist y col. «Thermal Condensation of Cyclic Olefins with Formaldehyde». En: *J. Am. Chem. Soc* 79.18 (1957), págs. 4976-4980. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01575a040>.
- [216] V I Isagulyants y col. «Condensation of Unsaturated Compounds with Formaldehyde (the Prins Reaction)». En: *Russian Chemical Reviews* 37.1 (1968), págs. 17-25. ISSN: 0036-021X. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc1968v037n01abeh001604>.

- [217] A.T Blomquist, Richard J. Himics y Jim D. Meador. «Terpene-Formaldehyde Reactions. III. Camphene». En: *The Journal of Organic Chemistry* 33.6 (1968), págs. 2462-2465. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01270a063>.
- [218] A.T Blomquist y Richard J. Himics. «Terpene-Formaldehyde Reactions. II dLimonene». En: *The Journal of Organic Chemistry* 33.3 (1968), págs. 1156-1159. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01267a050>.
- [219] Andrés Vioria y col. «Síntesis de homolimonenol mediante la reacción de Prins usando Sn-MCM-41 como catalizador». En: *XXVI Congreso Iberoamericano de Catálise* (2018), págs. 2434-2438.
- [220] Elena Martínez. «Errores frecuentes en la interpretación del coeficiente de determinación lineal». En: *Anuario Jurídico y Económico Escorialense* 38 (2005), págs. 315-331. ISSN: 1133-3677. URL: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1143023>.





Esta obra muestra el gran potencial que tienen las materias primas colombianas para la síntesis de productos de la química fina tal como el nopol, utilizando catalizadores heterogéneos. El nopol tiene aplicaciones relevantes en la industria de aromas y fragancias, pero también puede ser utilizado como intermediario en la síntesis de productos empleados en la producción de pesticidas y productos del hogar. Por otra parte, se muestra una caracterización detallada del material Sn/MCM-41, a partir de la estructura cristalina, la morfología, las propiedades texturales, la fuerza y tipo de sitios ácidos, y el tipo de especies activas. Este catalizador se sintetiza utilizando silicato de sodio producido en Colombia, como fuente de silicio, lo cual es significativamente más económico que la fuente de silicio tradicional, tetraetil ortosilicato. Finalmente, se realizó un estudio detallado con aceite de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído comercializado localmente, mediante un Diseño Central Compuerto, determinando condiciones óptimas para la producción de nopol.