

FUNCIONALIZACIÓN DE CARBÓN TIPO MESOPOROSO *STARBONS-300*  
CON GRUPOS SULFÓNICOS Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA  
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO  
OLEICO

ALEJANDRO ALDANA PÉREZ  
QUÍMICO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT  
Bucaramanga  
2011

FUNCIONALIZACIÓN DE CARBÓN TIPO MESOPOROSO STARBONS-300  
CON GRUPOS SULFÓNICOS Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA  
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO  
OLEICO

ALEJANDRO ALDANA PÉREZ  
QUÍMICO

Trabajo para optar por el título de  
Magister en Química

Directora :  
Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT  
Bucaramanga  
2011

DEDICADO A:

Sara Urina, mi abuela, quien vio el  
principio pero no alcanzo a ver el  
final.

Silvia Estefania, Alejandro y Aidee.  
Mi familia quienes me brindaron su  
apoyo y su confianza cuando mas lo  
necesitaba

Laura Marcela por ser el oasis en  
medio del desierto, la brisa  
refrescante sobre mi cara.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	14
<b>1. MARCO TEÓRICO</b>	17
1.1 CARBÓN MESOPOROSO <i>STARBONS-300®</i>	17
1.2 CARBÓN MESOPOROSO OBTENIDO POR EL MÉTODO DE LA PLANTILLA	19
1.3 SULFONACIÓN VÍA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA	19
1.4 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	20
1.5 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	21
1.6 POTENCIAL Z	23
1.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	25
1.8 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE INFRARROJO	28
1.8.1 EFECTO FOTOACÚSTICO	28
1.8.2 ESPECTROS FOTOACÚSTICOS EN EL INFRARROJO	28
1.9 FORMACIÓN DE UNA SAL PARA PROMOVER LA SOLUBILIDAD EN CLOROFORMO	30
1.10 MEDIDAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{31}\text{P}$	31
<b>2 OBJETIVOS</b>	34
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b>	34
3.1 REACTIVOS EMPLEADOS	34
3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	36
3.2.1 <i>STARBONS-300</i> - $\text{H}_2\text{SO}_4$	36
3.2.2 <i>STARBONS-300</i> - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{ClSO}_3\text{H}$	36
3.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE REFERENCIA	36
3.3.1 CELULOSA ÁCIDO SULFÚRICO	36
3.3.2 TITANIA SULFATADA "IN SITU" CON SULFATO DE AMONIO $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}$	37
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	37
3.4.1 EQUIPOS EMPLEADOS	38

3.4.2 MÉTODO BET (ÁREA ESPECÍFICA, DIÁMETRO DE PORO Y VOLUMEN DE PORO)	38
3.4.3 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE INFRARROJO	39
3.4.4 MEDIDAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>31</sup> P	40
3.4.5 MEDIDAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C Y HSQC EN FASE LÍQUIDA.	41
3.4.6 MEDIDAS DE POTENCIAL Z	41
3.4.7 MEDIDA DE LA CAPACIDAD ÁCIDA MEDIANTE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE	42
3.4.8 ANÁLISIS MEDIANTE XPS	43
3.4.9 EVALUACIÓN CATALÍTICA	44
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	45
4.1 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE INFRARROJO	45
4.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	46
4.3 ADQUISICIÓN DEL ESPECTRO 2D DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR HSQC EN FASE LÍQUIDA	49
4.4 COMPARACIÓN DE LA FORTALEZA ÁCIDA MEDIANTE RMN <sup>31</sup> P EN ESTADO SÓLIDO EMPLEANDO ÓXIDO DE TRIETILFOSFINA.	53
4.5 MEDIDAS DE POTENCIAL Z	57
4.6 MEDIDA DE LA CAPACIDAD ÁCIDA MEDIANTE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE	61
4.7 PROPIEDADES TEXTURALES	63
4.8 ACTIVIDAD CATALÍTICA	67
4.9 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	69
<b>CONCLUSIONES</b>	73
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	75
<b>ANEXOS</b>	80

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Principales reactivos empleados	35
Tabla 2. Principales equipos empleados para llevar a cabo la caracterización	38
Tabla 3. Composición elemental de <i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	47
Tabla 4. Comparación de resultados obtenidos mediante RMN <sup>31</sup> P empleando óxido de trietilfosfina	57
Tabla 5. Comparación de resultados obtenidos en medidas de potencial Z	59
Tabla 6. Relación C/O para <i>Starbons-300</i> y <i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	63
Tabla 7. Propiedades texturales de <i>Starbons-300</i> , <i>Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CISO<sub>3</sub>H</i> , <i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> , <i>Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CISO<sub>3</sub>H</i>	65
Tabla 8. Propiedades texturales y ácidas de carbones sulfonados	68

## LISTA DE FIGURAS

		Pág
Figura 1.	Método de preparación de <i>Starbons</i> .	18
Figura 2.	Esquema para obtener un carbón mesoporoso por el método de la plantilla.	19
Figura 3.	Sulfonación de anillos aromáticos policíclicos mediante sustitución electrofílica aromática.	20
Figura 4.	Mecanismo general para la producción de ésteres utilizando catalizadores sólidos ácidos.	21
Figura 5.	Modelo de la doble capa.	24
Figura 6.	Potencial Zeta contra Potencial Superficial.	25
Figura 7.	Espectro clásico de XPS.	27
Figura 8.	Diagrama de un aparato fotoacústico para un espectrómetro de transformada de Fourier.	29
Figura 9.	Formación de una sal entre el <i>Starbons</i> -300 sulfonado y el óxido de trietilfosfina.	31
Figura 10	Medidas de la fortaleza ácida mediante resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}$ .	33
Figura 11.	Esquema de la preparación de celulosa-ácido sulfúrico.	37
Figura 12	Degasificador.	39
Figura 13	Equipo de FT-IR <i>Tensor 27</i> marca <i>Bruker</i> .	39
Figura 14	Celda fotoacústica.	40
Figura 15.	Instrumento Zeta Meter 3.0.	42
Figura 16.	Espectros de infrarrojo fotoacústicos de <i>Starbons</i> -300 sulfonado y <i>Starbons</i> -300.	45
Figura 17	Espectro general de espectroscopia foto electrónica de rayos X del catalizador <i>Starbons</i> -300- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	47
Figura 18	S2p Espectro XPS de <i>Starbons</i> -300- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	48
Figura 19	C1s Espectro XPS de <i>Starbons</i> -300- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	48
Figura 20.	Solubilización de <i>Starbons</i> -300-2- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{ClSO}_3\text{H}$ -óxido de trietilfosfina en cloroformo deuterado.	50
Figura 21.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ en fase líquida del sistema <i>Starbons</i> -300-2- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{ClSO}_3\text{H}$ -óxido de trietilfosfina. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ en fase sólida del sistema <i>Starbons</i> -300-2- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{ClSO}_3\text{H}$ -óxido de trietilfosfina.	50
Figura 22.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ en fase líquida de <i>Starbons</i> -300-2- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{ClSO}_3\text{H}$ -	52

	óxido de trietilfosfina en la región de 125-170 ppm.	
Figura 23.	Espectro HSQC en fase líquida del sistema <i>Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub></i> .	52
Figura 24.	<sup>31</sup> P RMN de TEPO adsorbido sobre Titania sulfatada, celulosa- ácido sulfúrico y celulosa.	54
Figura 25.	<sup>31</sup> P RMN óxido de trietilfosfina de adsorbido sobre <i>Starbons-300</i> y <i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .	55
Figura 26.	Potencial Z de <i>Starbons-300</i> , <i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> , <i>Starbons-300-2- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i> -y <i>Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i> .	58
Figura 27	Medidas de potencial Z a pH=3.	60
Figura 28.	Cuantificación de sitios ácidos.	61
Figura 29.	Isotermas de adsorción de <i>Starbons-300</i> , <i>Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.ClSO<sub>3</sub>H</i> , <i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> , <i>Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i> .	64
Figura 30	Dimensión fractal vs mmoles SO <sub>3</sub> H/g.	66
Figura 31	Evaluación catalítica de <i>Starbons-300</i> , <i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> , <i>Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i> , <i>Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i> .	67
Figura 32.	Perfil cromatográfico de etil ésteres de ácidos grasos.	69
Figura 33	Actividad catalítica del catalizador <i>Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i> fresco y recuperado.	70
Figura 34	Experimento de pérdida de sitios activos.	71

## ANEXOS

	Pág
ANEXO 1 MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO	76
ANEXO 2 ESPECTRO COMPLETO RMN 2D HSQC STARBON-300-2-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . CISO <sub>3</sub> H-OXIDO DE TRIETILFOSFINA	77
ANEXO 3 ESPECTRO DE MASAS DEL ETIL OLEATO	78

## RESUMEN

**Título:** Funcionalización de carbón tipo mesoporoso *Starbons-300* con grupos sulfónicos y su evaluación catalítica en la esterificación del ácido oleico<sup>1</sup>.

**Autor:** Alejandro Aldana Pérez\*\*

**Palabras claves:** *Starbons-300*, esterificación, ácido oleico, carbón mesoporoso, sólido ácido.

**Resumen:** En el presente trabajo de investigación se empleó el *Starbons-300* como soporte catalítico y como método de funcionalización se utilizó la sulfonación, aplicando agentes sulfonantes como el ácido sulfúrico concentrado y mezclas  $H_2SO_4$ - $ClSO_3H$ . Se estudió el efecto de estos dos sistemas sulfonantes sobre el grado de funcionalización y las propiedades texturales tales como área superficial, diámetro de poro y dimensión fractal. Además mediante espectroscopia de infrarrojo fotoacústica y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) fue posible identificar la presencia de grupos sulfónicos.

Por otra parte, las propiedades ácidas fueron evaluadas mediante ensayos de potencial Z y aplicando experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{31}P$  en estado sólido usando óxido de trietilfosfina como molécula sonda. En los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{31}P$  se emplearon la titania sulfatada y la celulosa-ácido sulfúrico como sólidos ácidos de referencia para comparar la fortaleza ácida de los *Starbons-300* sulfonados. También fue posible solubilizar el *Starbons-300* sulfonado en cloroformo mediante la formación de una sal. Este proceso favoreció la obtención de un espectro 2D de RMN HSQC de alta calidad en fase líquida, el cual permitió discernir acerca de la composición química de estos carbones mesoporosos. Los *Starbons-300* sulfonados obtenidos en este trabajo de investigación fueron evaluados en la reacción de esterificación del ácido oleico. Finalmente, la estabilidad del *Starbons-300* sulfonado fue estudiada mediante ciclos de reuso.

<sup>1</sup> Trabajo de Maestría

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Dra. Martha Eugenia Niño Gómez.

## ABSTRACT

**Titulo:** Functionalization of mesoporous carbon *Starbons-300* with sulfonic groups and its catalytic evaluation in the esterification of acid oleic.

**Autor:** Alejandro Aldana Pérez\*\*

**Keywords:** Superacid solids; Starbons-300; sulfonated Starbons-300 acidity; esterification of free fatty acids; esterification of oleic acid

**Abstract:** sulfonated carbons are composed of sulfonated small polycyclic aromatic carbon and it is expected that it becomes a highly stable solid with a high density of active sites capable to carry out esterification reactions. In this way mesoporous carbon preparation by using the templating method has been reported by Peng et al. The typical procedure involves filling mesoporous silica with a carbon precursor (e.g. sucrose), which is subsequently carbonized through a series of high temperature processes. The template is removed with hydrofluoric acid or caustic soda. These mesoporous carbon are functionalized with sulfonic groups and then evaluated in the esterification of oleic acid. However, there is a new family of mesoporous carbonaceous material which is prepared by using mesoporous starch as the precursor without the need for a templating agent. The method utilizes the natural ability of the amylose and amylopectin polymer chains within the starch granules to assemble into an organized nanoscale lamellar structure, which consists of crystalline an amorphous region. The mesoporous starch is heated at different temperature from 150-700 °C under vacuum. This way produces a variety of mesoporous materials from amorphous carbon to graphite like activated carbons. The carbonaceous material prepared using mesoporous starch is called Starbons.

With this in mind, in the present study, the synthesis of sulfonated Starbons-300 using a mixture of  $\text{ClSO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) as sulfonating agents is reported. The characterization of sulfonated Starbons-300 was performed by infrared photoacoustic spectroscopy, nitrogen adsorption, zeta potential measurements. The acidic properties of the sulfonated Starbons were evaluated by acid back titration and the content of  $\text{SO}_3\text{H}$  groups was evaluated by experiments of cationic exchange capacity. The assessment of the catalysts was carried out in the esterification of a mixture of free fatty acids with ethanol.

\*\* Faculty of Science. School of Chemistry. Dra. Martha Eugenia Niño Gómez.

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación de maestría, hace parte de un proyecto financiado por COLCIENCIAS titulado: **PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA LA OBTENCIÓN DE ALQUILÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS**. La propuesta hace referencia a la necesidad de emplear procesos catalíticos en fase heterogénea, como alternativa a los tradicionales procesos homogéneos, donde se involucra el empleo de catalizadores como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido p-toluensulfónico.<sup>1,2</sup>

Este trabajo de investigación plantea la opción de usar un carbón mesoporoso conocido comercialmente como *Starbons* y funcionalizarlo con grupos sulfónicos como reemplazo a los catalizadores nombrados anteriormente, con el fin de llevar a cabo procesos químicos más seguros y amigables con el medio ambiente.

*Starbons* es una familia de carbones mesoporosos obtenidos de la pirólisis del almidón expandido.<sup>3</sup> El método de obtención de estos materiales fue desarrollado por el Centro de Investigación en Química Verde de la Universidad de York, Inglaterra. En el centro conformado principalmente por Vitaly Budarin, James H. Clark, Rafael Luque, y Robin White descubrieron una vía de obtención de carbones mesoporosos como una alternativa al método tradicional para la obtención de carbones mesoporosos conocido como *templating method*.<sup>4</sup> El *templating method* involucra un molde de sílica mesoporosa el cual es llenado con un precursor de carbón, usualmente sacarosa. Posteriormente el sistema sílica mesoporosa-sacarosa es carbonizado a altas temperaturas con el objeto de obtener un material carbonoso. Finalmente, el molde de sílica es removido

---

<sup>1</sup> Clark, J.H. (2002). *Solid Acid for Chemistry*. Acc. Chem. Res, 35, 791-797.

<sup>2</sup> Centi, G.; Perathoner, S. (2003). *Catalysis and sustainable (green) chemistry*. Catalysis Today, 77, 287-297.

<sup>3</sup> Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Luque, R. Macquarrie, J. (2006). *Starbons®: New starch-derived mesoporous carbonaceous material with tunable properties*. Angewandte der Chemie International Edition, 45, 3782-3786.

<sup>4</sup> Ryoo, R.; Hoo, S.; Jun, S. (1999). *Synthesis of highly ordered carbon via template-mediated structural transformation*. Journal of Physical Chemical B, 103 (37), 7743-7746.

empleando ácido fluorhídrico o soda cáustica, obteniéndose un carbón mesoporoso. Por otro lado, el método desarrollado por el Centro de Investigación en Química Verde, de la Universidad de York en Inglaterra, aprovecha la habilidad natural de la amilosa y la amilopectina dentro de los gránulos de almidón para generar un sistema nanométrico laminar. En otras palabras, los investigadores lograron obtener un almidón con propiedades mesoporosas. Este almidón mesoporoso es pirolizado en un rango de temperatura entre 150-700 °C al vacío, produciéndose una variedad de carbones mesoporosos de características que oscilan entre amorfas y cristalinas.

En el presente trabajo de investigación se empleó el *Starbons-300* como soporte catalítico y como método de funcionalización se utilizó la sulfonación, aplicando agentes sulfonantes como el ácido sulfúrico concentrado y mezclas  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ClSO}_3\text{H}$ . Se estudió el efecto de estos dos sistemas sulfonantes sobre el grado de funcionalización y las propiedades texturales tales como área superficial, diámetro de poro y dimensión fractal. Además mediante espectroscopia de infrarrojo fotoacústica y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) fue posible identificar la presencia de grupos sulfónicos.

Por otra parte, las propiedades ácidas fueron evaluadas mediante ensayos de potencial Z y aplicando experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  en estado sólido usando óxido de trietilfosfina como molécula sonda. En los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  se emplearon la titania sulfatada y la celulosa-ácido sulfúrico como sólidos ácidos de referencia para comparar la fortaleza ácida de los *Starbons-300* sulfonados. También fue posible solubilizar el *Starbons-300* sulfonado en cloroformo mediante la formación de una sal. Este proceso favoreció la obtención de un espectro 2D de RMN HSQC de alta calidad en fase líquida, el cual permitió discernir acerca de la composición química de estos carbones mesoporosos. Los *Starbons-300* sulfonados obtenidos en este

trabajo de investigación fueron evaluados en la reacción de esterificación del ácido oleico. Finalmente, la estabilidad del *Starbons-300* sulfonado fue estudiada mediante ciclos de reuso.

## CAPÍTULO I

### MARCO TEÓRICO

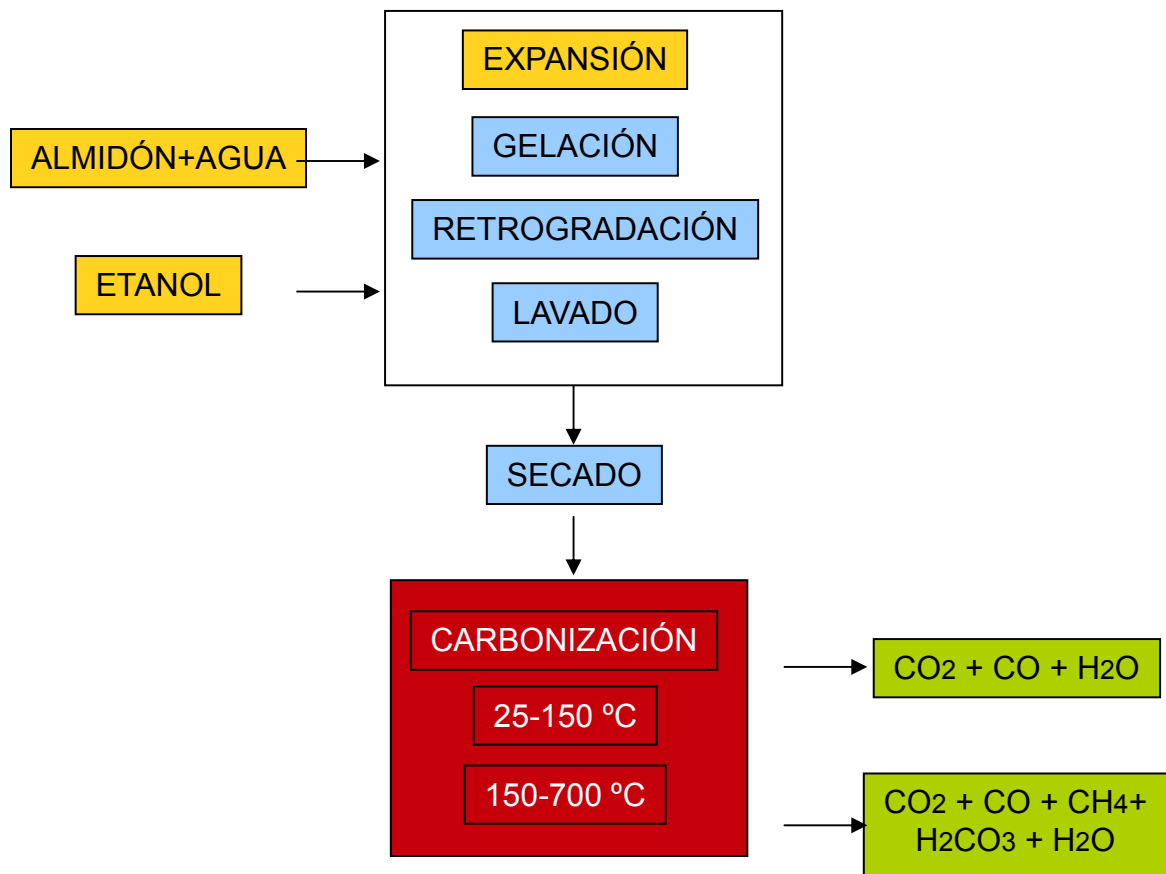
#### 1.1 CARBÓN MESOPOROSO *STARBONS-300*<sup>®</sup>

El carbón *Starbons* es obtenido mediante la habilidad natural de la amilosa y amilopectina dentro de los gránulos de almidón para generar un sistema nanométrico laminar. Esta estrategia de preparación consiste en la generación de un gel de almidón mediante calentamiento con agua. Durante el proceso de gelación la estructura del almidón es expandida y los grupos hidroxilos son expuestos para que formen puentes de hidrógeno con el agua. Este proceso por sí solo no incrementa el área superficial del almidón, pero si el gel es expuesto a bajas temperaturas, cercanas a 5 °C por varios días, ocurre un fenómeno de retrogradación que genera una red porosa. Sin embargo es necesario remover el agua del gel poroso sin provocar la destrucción de la estructura. Para llevar a cabo esta etapa es necesario lavar el gel con un solvente miscible con el agua, pero que tenga una menor tensión superficial para evitar el colapso de la estructura porosa. El etanol es la mejor opción, ya que al lavar el gel con este alcohol se remueve el agua y permanece intacta la estructura porosa. De esta forma se obtiene un almidón expandido con un área superficial aproximada a 100 m<sup>2</sup>/g.<sup>3</sup>

Al pirolizar en atmósfera de nitrógeno el almidón expandido, en un rango de temperatura entre 150-700 °C es posible producir desde carbón amorfo hasta carbón tipo grafito con características de materiales tipo mesoporosos. Este procedimiento elimina la vía en la cual se emplea a la sílica como plantilla para la obtención de carbones con estructuras mesoporosas. La etapa que determina la obtención de un carbón mesoporoso es la preparación del almidón expandido. En otras palabras, *Starbons* es el nombre comercial con el cual se conoce al carbón proveniente de la pirólisis del almidón expandido. En la Figura 1 se ilustra el

proceso de obtención del carbón *Starbons*.

FIGURA 1. Método de preparación de *Starbons*



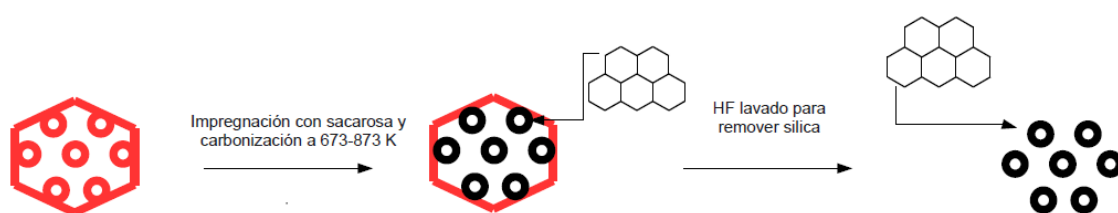
El cambio en las funciones químicas orgánicas resultantes durante la preparación de *Starbons*, ha sido investigada mediante RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de estado sólido. En la transición de almidón a *Starbons* se ha determinado que existen tres cambios químicos principales. En la primera etapa (150-200 °C) una fracción de los grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  son transformados a grupos éter. En la segunda etapa (200-300 °C) los restantes grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  en el almidón son transformados a grupos carbonilos conjugados con grupos olefinas para formar alquenos y funciones aromáticas. En la tercera etapa (>300 °C), los grupos alifáticos son completamente transformados a sistemas aromáticos. Mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de

Fourier (FT-IR) se ha confirmado el decrecimiento progresivo en la concentración de grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , y un incremento en grupos alifáticos y finalmente la presencia de sistemas aromáticos. La presencia de las bandas vibracionales en  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1587\text{ cm}^{-1}$  y  $3025\text{ cm}^{-1}$  al emplear un rango de temperatura entre  $200\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  indican el desarrollo progresivo de la aromatización que experimenta el almidón expandido cuando es sometido a procesos de pirólisis.<sup>5</sup>

## 1.2 CARBÓN MESOPOROSO OBTENIDO POR EL MÉTODO DE LA PLANTILLA

El procedimiento de preparación consiste en el empleo de la sílice SBA-15 como plantilla. En ella se impregna una cantidad de una solución acuosa de sacarosa, seguido de un proceso de pirólisis en un rango de temperatura de  $673\text{ K--}873\text{ K}$  para de esta manera generar anillos aromáticos policíclicos. El empleo de la sílice SBA-15 como plantilla garantiza la formación de una estructura de carbón mesoporosa (ver figura 2). Finalmente, la sílice SBA-15 (plantilla) es removida mediante lavados con ácido fluorhídrico.

Figura 2. Esquema para obtener un carbón mesoporoso por el método de la plantilla



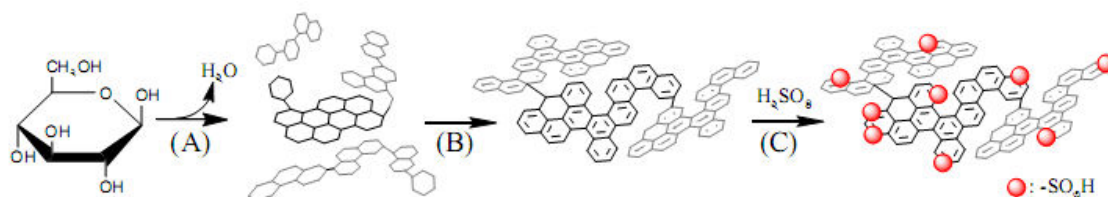
## 1.3 SULFONACIÓN VÍA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

En la Figura 3 se ilustra el proceso de funcionalización de carbones mediante sustitución electrofílica aromática. El carbón es preparado inicialmente por un

<sup>5</sup> Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Luque, R.; Macquarrie, J.; Koutinas, A.; Webb, C. (2007). *Tunable mesoporous material optimised for aqueous phase esterifications*. Green Chem, 9, 992-995.

proceso de pirólisis de productos naturales como glucosa, almidón o celulosa bajo atmósfera inerte de  $N_2$ . En las etapas A, B y C el material natural, en este caso la D-glucosa es pirolizado y se presenta un fenómeno de deshidratación y disociación de enlaces  $-C-O-C-$ , que conduce a la formación de anillos aromáticos policíclicos.

FIGURA 3. Sulfonación de anillos aromáticos policíclicos mediante sustitución electrofílica aromática



Finalmente los grupos  $SO_3H$  son introducidos en la estructura aromática mediante la sulfonación directa con ácido sulfúrico concentrado o fumante.<sup>6</sup>

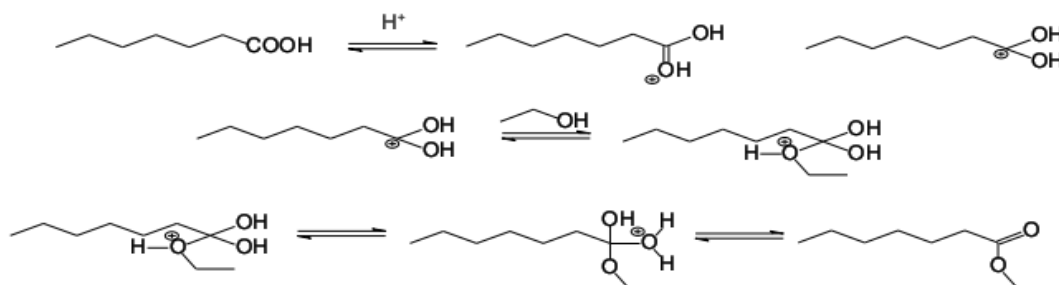
#### 1.4 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos son producidos generalmente por esterificación de ácidos grasos con alcohol o mediante la reacción directa con aceite vegetal, conocida como la reacción de transesterificación, que parte de un triglicérido y un alcohol para producir monoglicéridos, diglicéridos y finalmente, un éster diferente. Mediante estas reacciones se puede modificar químicamente aceites vegetales y ácidos grasos libres a productos de mayor valor agregado, lo cual significa la obtención de productos oleoquímicos básicos, entre estos, el técnicamente conocido como biodiesel, que es una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos. La reacción de esterificación consiste en una serie de reacciones

<sup>6</sup> Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J.; Hayashi, S.; Domen.; Hara, M. ( 2005). *Biodiesel made with sugar catalyst*. Nature, 438, 178.

donde, generalmente, se utiliza el alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos. En principio, el sitio ácido del catalizador se une al oxígeno del grupo carbonilo, produciendo un carbocatión que posteriormente es atacado nucleofílicamente por el alcohol, liberando agua y produciendo un alquil éster.

Figura 4. Mecanismo general para la producción de ésteres utilizando catalizadores sólidos ácidos.



## 1.5 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

La adsorción de gases es la técnica más ampliamente empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su textura porosa.<sup>7</sup> El procedimiento más utilizado se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196°C). Este Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del  $N_2$  a -196°C. El análisis de la forma de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller).<sup>8</sup> Este método consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato. A partir de este valor, la superficie

<sup>7</sup> Leonfanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. (1998). *Surface area and texture of catalysts*. Catalysis Today, 41, 207-219.

<sup>8</sup> Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. (1938). *Adsorption of gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc, 60, 309-319.

específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma$$

donde:

$V_m$ : volumen de monocapa

$N$  : número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol)

$\sigma$ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa

Para el caso del nitrógeno líquido, el valor de  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$ . El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

donde:

$P$ : presión de equilibrio

$P_0$ : presión de saturación del  $\text{N}_2$  líquido a  $-196^\circ\text{C}$

$V$ : volumen adsorbido

$V_m$ : volumen de la monocapa

$C$ : constante relacionada con el adsorbente-adsorbato. Cuanto más elevado es el valor de  $C$ , tanto más fuerte es la interacción adsorbente-adsorbato.

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, suministra información útil. En la práctica la linealidad se mantiene entre  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  aproximadamente, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se

favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambas regiones de presiones relativas, el modelo deja de ser válido.<sup>9</sup>

## 1.6 POTENCIAL Z

Para entender la información suministrada por las medidas de potencial Z, acerca de la naturaleza química en la superficie de un carbón, es necesario conocer los conceptos de capa de *Stern*, capa difusa y modelo de la doble capa. A continuación se dará una breve revisión de los conceptos anteriormente nombrados.

### MODELO DE LA DOBLE CAPA

El modelo de la doble capa se usa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo (Figura 5).

La atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra iones es conocida como la **capa de Stern**.

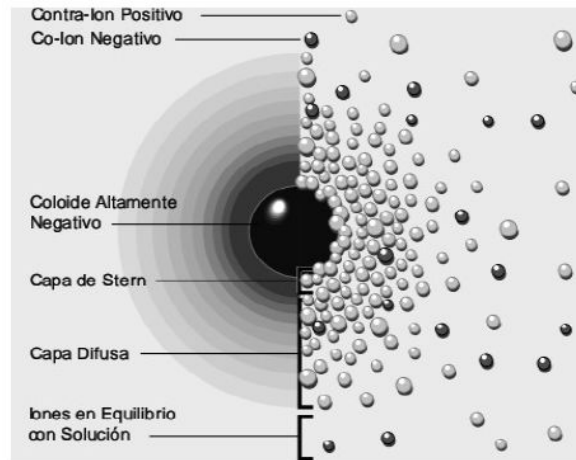
Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de *Stern*, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una **capa difusa** de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta

---

<sup>9</sup> Brunauer, S. The Adsorption of Gases and Vapor. University Press, Oxford, 1945. Pag. 152-160

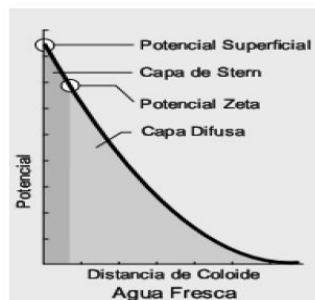
concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio en la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

Figura 5. Modelo de la doble capa



Por otra parte, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones, pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contra-iones de la capa de *Stern* y de la capa difusa son los que juntos se denominan la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

Figura 6. Potencial Zeta contra Potencial Superficial



La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende del nivel de iones en la solución. En agua fresca, la gran doble capa hace que el potencial zeta sea una buena aproximación del potencial superficial.

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de *Stern*. Este potencial es conocido como el **potencial zeta**, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloides puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.<sup>10</sup>

## 1.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

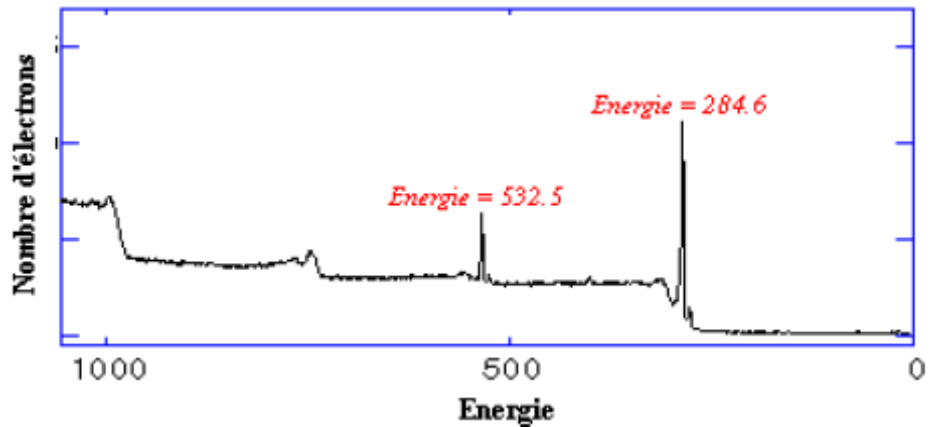
La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA) fue desarrollada en la década de los 50 en el siglo pasado por el profesor K. Sieghahn. El desarrollo de esta técnica por parte del profesor K. Sieghahn le permitió obtener el Premio Nobel de física en 1981. Por más de 30 años este tipo de espectroscopia ha sido

<sup>10</sup> Adamson, A.W. (1979). Química física. Reverté, Barcelona, España.

una herramienta útil en la caracterización de superficies de materiales. La técnica permite llevar a cabo análisis químico elemental de superficies y además suministra información acerca de la composición elemental y los tipos de enlaces químicos presentes en un material. Todos los elementos químicos de la tabla periódica, a excepción del hidrógeno, pueden ser detectados por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. La detección de los elementos químicos mediante esta técnica permite determinar el porcentaje atómico de cada componente en un material. En otras palabras, mediante la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es posible determinar además de los átomos que constituyen un material, la proporción de cada uno de ellos.

Para entender un poco el principio básico de la técnica instrumental es necesario recordar que la materia está constituida por átomos, estos a su vez están constituidos por núcleos en los cuales los electrones orbitan a sus alrededores formando distintos tipos de orbitales. Cada uno de los electrones tiene una energía dependiendo del orbital en donde se encuentre. La energía necesaria para arrancar los electrones depende de la fuerza con que el núcleo atrae los electrones, es por ello que se pueden diferenciar los elementos. El objetivo entonces de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es identificar de qué tipo de elemento químico son procedentes los electrones cuando estos son liberados del átomo por un bombardeo de fotones de rayos X. Una vez liberados los electrones, estos son identificados por un detector el cual los clasifica según su procedencia. En la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, la identificación de los electrones se da según la energía que poseían estos antes de ser liberados del átomo de procedencia. Lo interesante de la técnica es que cada uno de los electrones procedentes de cualquier elemento posee una energía característica, es decir, los electrones provenientes de átomos de oxígeno poseen una energía diferente a aquellos que son derivados de átomos de carbono. En la figura 7 es posible observar un espectro de XPS.

FIGURA 7. Espectro de XPS de carbón activado.



Un espectro de XPS muestra picos los cuales corresponden a señales que están asociadas a medidas de energía y estas a su vez a electrones procedentes de átomos ionizados por fotones de rayos X.<sup>11</sup> Si observamos el espectro de la figura 8 podemos identificar dos tipos de picos, uno en 284,6 eV y otro en 532,5 eV. Cada pico asociado a una medida de energía en un espectro de XPS, está relacionado a un tipo específico de átomo. En el espectro mostrado en la figura 8 la señal ubicada en 284,6 eV corresponde al átomo de carbono. La señal alrededor de 532,5 eV corresponde al átomo de oxígeno. Por otra parte, el área bajo la curva en las dos señales es proporcional al número de electrones provenientes de cada elemento químico en estudio. Del mismo modo, por el cálculo respectivo de cada área es posible determinar la proporción de cada elemento presente en el material. Para el espectro ilustrado en la figura 7 existe un 25% de oxígeno y un 75% de carbono. En otros términos, de cada 100 átomos presentes en la superficie del material, 75 son átomos de carbono. También es

<sup>11</sup> Watts, J.F.; Wolstenholme, J. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley and Sons, Chichester, UK.

posible mediante software especializado identificar en la señal correspondiente al carbono la presencia de enlaces químicos como C-O, C-SO<sub>3</sub>H, C-OH etc.

## **1.8 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE INFRARROJO**

### **1.8.1 EFECTO FOTOACÚSTICO**

La espectroscopia fotoacústica infrarrojo se basa en un efecto de absorción de la luz que investigaron por primera vez Alexander Graham Bell y otros alrededor de 1880. El efecto fotoacústico se observa cuando se irradia un gas que está dentro de una celda con un haz que ha pasado a través de un troceador. La longitud de onda de la radiación de este haz es tal que la absorbe el gas. La radiación absorbida ocasiona calentamiento periódico del gas, lo cual da como resultado fluctuaciones de presión dentro de la cámara. Si la tasa de modulación o corte queda dentro del intervalo de la frecuencia acústica, estos impulsos de presión se pueden detectar mediante un micrófono sensible. El efecto fotoacústico se utiliza desde principios del siglo XX para analizar los gases absorbentes, pero adquirió nueva importancia a última fecha con el surgimiento de los rayos láser sintonizables para el infrarrojo como fuentes. Sin embargo, tiene mayor importancia el uso actual del efecto fotoacústico para obtener espectros de absorción de sólidos y líquidos turbios.<sup>12</sup>

### **1.8.2 ESPECTROS FOTOACÚSTICOS EN EL INFRARROJO**

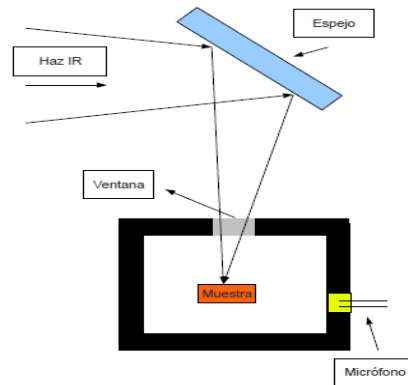
La espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo tenía aplicaciones limitadas antes de que surgieran los instrumentos de transformada de Fourier en el infrarrojo. En la actualidad, varios fabricantes producen accesorios fotoacústicos para

---

<sup>12</sup> Skoog, D.A.; James-Holler, F.; Crouch, S.R. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Sexta Edición, Cengage Learning, Mexico D.F, cap 17, pp. 472-473.

instrumentos IR de transformada de Fourier. En las mediciones fotoacústicas, la muestra se coloca en un recipiente pequeño dentro del accesorio fotoacústico que se ilustra en la figura 8.

Figura 8. Diagrama de un aparato fotoacústico para un espectrómetro de transformada de Fourier



La cámara del espectrofotómetro fotoacústico se llena con un gas de alta conductividad térmica, como el helio o nitrógeno, y se coloca en el compartimiento de la muestra. El espejo mostrado desvía el haz modulado sobre la muestra. Cuando la muestra absorbe el haz infrarrojo el resultado es el posterior decaimiento no radiactivo de los estado vibracionales excitados de las moléculas de la muestra. Esto puede transferir calor a la superficie de la muestra y ocasionar la generación de una onda acústica modulada en el gas que está dentro de la cámara. Un micrófono muy sensible detecta la onda acústica. Por lo general, los espectros foto acústicos se grafican en un formato similar al de los espectros de absorción. Los espectros se grafican como una razón respecto a un barrido de fondo de un material totalmente absorbente como el negro carbón. Aunque las frecuencias de las transiciones son las mismas que en los espectros de absorción, las intensidades relativas dependen de la longitud de onda y de la frecuencia de modulación.

Los espectros fotoacústicos se obtienen con casi ninguna preparación. El único requisito es que la muestra se ajuste al portamuestras.

## 1.9 FORMACIÓN DE UNA SAL PARA PROMOVER LA SOLUBILIDAD EN CLOROFORMO

La química de los nanotubos de carbono ha enfocado sus investigaciones hacia la obtención de nanotubos solubles en solventes orgánicos comunes.<sup>13</sup> En estas investigaciones se ha establecido dos rutas principales para promover la solubilidad de los nanotubos de carbono.<sup>14</sup> La primera estrategia de solubilización es la funcionalización mediante reacciones de amidación.<sup>15</sup> Esta ruta consiste en una oxidación previa de los nanotubos de carbono para generar funciones orgánicas oxigenadas, específicamente grupos carboxilos.<sup>16</sup> Los grupos carboxilos son activados químicamente mediante el uso de cloruro de tionilo y posterior formación de un enlace amida empleando aminas. Del mismo modo es posible llevar a cabo la funcionalización empleando alcoholes y de esta manera formar un enlace éster entre el alcohol precursor y los grupos carboxilos formados por los procesos de oxidación. Estas rutas de funcionalización son conocidas en la literatura como vías de solubilización covalentes.<sup>17</sup>

Por otra parte, los nanotubos de carbono oxidados también pueden ser solubilizados gracias a la formación de una sal. La sal es generada mediante una reacción ácido-base entre los protones ácidos del nanotubo de carbono y una amina alifática. Esta posibilidad de funcionalización es conocida en la literatura como ruta de solubilización no covalente.<sup>18</sup>

---

<sup>13</sup> Niyogi, S.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, E.; Haddon, R.C. (2002). *Chemistry of single-walled carbon nanotubes*. Acc. Chem. Res. 35, 1105-1113.

<sup>14</sup> Ping Y, Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W. (2002). *Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications*. Acc. Chem. Res. 35, 1096-1104.

<sup>15</sup> Chen, J.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Haddon, R.C. (1998). *Solution properties of single-walled carbon nanotubes*. Science. 282, 95-98.

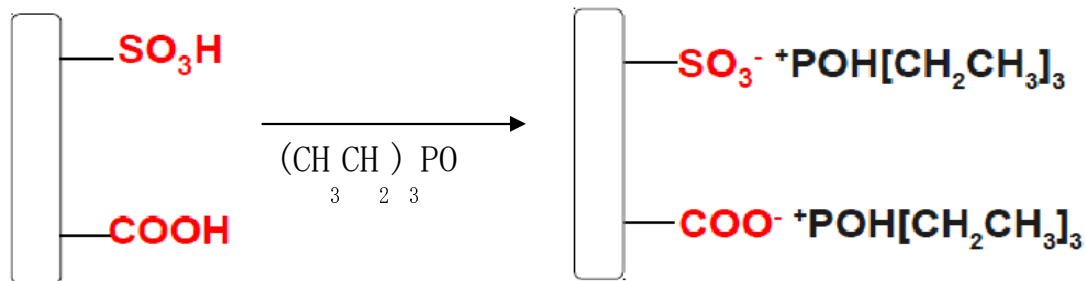
<sup>16</sup> Marshall, M.W.; Nita, S.P.; Shapter, J.G. (2006). *Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid group using a simple chemical process*. Carbon 44, 1137-1141.

<sup>17</sup> Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. (2006). *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chem. Rev, 106 (3), 1105-1136.

<sup>18</sup> Hamon, M.A.; Chen, J.; Hu, H.; Chen, Y.; Itkis, M.E.; Rao, A.P.; Eklund, P.C.; Haddon, R.C. (1999). *Dissolution of*

Con base a la anterior información, la ruta escogida para promover la solubilidad del *Starbons-300* sulfonado en cloroformo fue la solubilización basada en la generación de una sal. Esta ruta de solubilización fue escogida por ser la vía más rápida y sencilla en comparación con la funcionalización covalente. Sin embargo para promover la solubilidad fue empleado el óxido de trietilfosfina en lugar de la butilamina como base para interactuar con los sitios ácidos generados después del proceso de sulfonación del *Starbons-300*. La razón que condujo a reemplazar la butilamina por el óxido de trietilfosfina es la posibilidad que brinda el núcleo de fósforo de ser analizado mediante resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  con una mejor resolución en comparación con el núcleo de  $^{15}\text{N}$ . En la figura 9 se representa un diagrama del tipo de funcionalización llevada a cabo mediante la formación de una sal.

Figura 9. Formación de una sal entre el *Starbons-300* sulfonado y el óxido de trietilfosfina



### 1.10 MEDIDAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{31}\text{P}$

La fortaleza ácida del *Starbons-300* sulfonado fue comparada frente a dos tipos de catalizadores sólidos ácidos. Estos catalizadores son la celulosa-ácido sulfúrico y la titania sulfatada ( $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ ). El test escogido para caracterizar la fortaleza ácida

fue la resonancia magnética nuclear en estado sólido del fósforo 31. Esta técnica emplea moléculas básicas como la trimetilfosfina, el óxido de trimetilfosfina y el óxido de trietilfosfina como moléculas sondas. Es importante resaltar la versatilidad del test de  $^{31}\text{P}$  RMN en estado sólido frente a otros test de resonancia magnética nuclear donde se emplean otras clases de moléculas sondas. En la literatura se destacan las moléculas sondas como: 2- $^{13}\text{C}$  acetona, 4- $^{13}\text{C}$  óxido de mesitilo y  $^{15}\text{N}$  piridina. En estas moléculas, mediante resonancia magnética nuclear, se caracterizan los núcleos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ .<sup>19,20,21</sup> Sin embargo, estos núcleos debido a su baja abundancia relativa requieren tiempos de medición extensos, o el uso de núcleos enriquecidos isotópicamente. El núcleo de fósforo 31 posee una abundancia relativa de 100%, mucho mayor que para los núcleos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ , el empleo de moléculas sondas constituidas con fósforo, como el óxido de trietilfosfina y trimetilfosfina permiten caracterizar la fortaleza ácida, incluso en materiales que posean una concentración baja de sitios ácidos.<sup>22</sup> Dicha caracterización es llevada a cabo sin la necesidad de emplear enriquecimiento isotópico.

La fuerza ácida de los catalizadores sólidos ácidos puede ser evaluada empleando MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  de óxido de trietilfosfina (TEPO) quimisorbido sobre los centros ácidos de los materiales. En este estudio se analiza el núcleo de fósforo de la molécula de TEPO quimisorbida, cuyo desplazamiento químico va a depender de la fortaleza ácida del centro sobre el que se haya producido dicha quimisorción. Así a mayores valores de desplazamiento químico en el espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  de óxido de trietilfosfina mayor fortaleza ácida del generada por el sólido estudiado

---

<sup>19</sup> Biaglow, A. I.; Gorte, R.J.; Kokotailo, G.T.; White, D. (1994). *A Probe of Brønsted Site Acidity in Zeolites:  $^{13}\text{C}$  Chemical Shift of Acetone*. Journal of Catalysis, 148, 779-786.

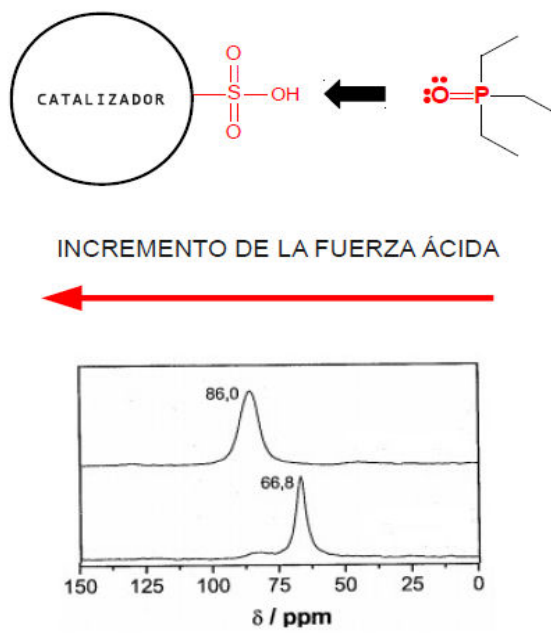
<sup>20</sup> Farcasiu, D.; Ghenciu, A. (1992). *Evaluation of acidity of strong acid catalysts I. Derivation of an acidity function from carbon-13 NMR measurements*. Journal of Catalysis, 134, 118-125.

<sup>21</sup> Ripmeester, J.A. (1983). *Surface acid site characterization by means of CP/MAS nitrogen-15 NMR*. Journal of The America Chemical Society, 105, 2925-2927.

<sup>22</sup> Deleplanque, J.; Hubaut, R.; Bodart, P.; Fournier, M.; Rives, A. (2009)  *$^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  Solid State NMR of trimethylphosphine adsorbed on heteropolytungstate supported on silica*. Applied surface, 255, 4897-4901.

(ver figura 10).

Figura 10. Medidas de la fortaleza ácida mediante resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la funcionalización con grupos sulfónicos del *carbón mesoporoso Starbons-300* sobre la actividad catalítica en la esterificación de una mezcla de ácidos grasos con un contenido del 79% en peso de ácido oleico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Solubilizar en cloroformo deuterado, mediante la obtención de una sal del carbón mesoporoso Starbons-300 sulfonado y de esta manera caracterizar mediante RMN  $^{13}\text{C}$  en fase líquida y RMN 2D HSQC, la presencia de señales aromáticas.

Caracterizar la fuerza ácida del Starbons-300 sulfonado mediante  $^{31}\text{P}$  RMN-MAS empleando el óxido de trietilfosfina como molécula sonda.

Correlacionar las medidas del potencial Z, con la acidez del carbón mesoporoso Starbons-300 sulfonado.

Identificar mediante XPS la composición elemental de la superficie en el Starbons-300 sulfonado. Del mismo modo determinar la presencia de funciones orgánicas, mediante la deconvolución de las señales suministradas por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 REACTIVOS EMPLEADOS

En la tabla 1 se muestran los principales reactivos empleados para la ejecución de la parte experimental.

Tabla 1. Principales reactivos empleados

<b>NOMBRE</b>	<b>PUREZA</b>	<b>MARCA</b>
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	J.T BAKER
Amoniaco en solución	NH <sub>4</sub> OH 25%	MERCK
Ácido oleico	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> 65-88%	MERCK
Ácido clorhídrico fumante	HCl 37%	MERCK
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O >99,8%	MERCK
Carbón Mesoporoso Starbons-300		SIGMA-ALDRICH
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> >98,5%	MERCK
Oxido de trietilfosfina	>99%	SIGMA-ALDRICH
Hidróxido de sodio	>99%	SIGMA-ALDRICH
Cloroformo deuterado	>99%	SIGMA-ALDRICH
Ácido clorosulfónico	>99%	MERCK
Celulosa	>99%	SIGMA-ALDRICH
Etanol	>99%	MERCK

## **3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

### **3.2.1 STARBONS-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

0,2 g de *Starbons*-300 se sulfonaron empleando 10 ml ácido sulfúrico concentrado durante 15 horas a una temperatura de reacción de 120 °C. El carbón sulfonado obtenido fue lavado con agua destilada hasta la no detección de sulfatos en los residuos de lavado. Posteriormente fue secado a 100 °C y desgasificado durante 24 horas.

### **3.2.2 STARBONS-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H**

A 0,2 g de *Starbons*-300 se le adicionaron 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y volúmenes de 2, 3, 4 y 5 ml de ácido clorosulfónico a una temperatura de reacción de 120 °C durante un tiempo de 15 horas. De acuerdo al método de preparación se estableció la siguiente nomenclatura: *Starbons*-300-V-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H, donde V representa el volumen de ClSO<sub>3</sub>H agregado a los 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Entonces, los cuatro catalizadores obtenidos se denominaron: *Starbons*-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H, *Starbons*-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H, *Starbons*-300-4-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H y *Starbons*-300-5-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H. Los diferentes *Starbons*-300 sulfonados obtenidos fueron lavados hasta la no detección de sulfatos en los residuos. Posteriormente fueron secados a 100°C y desgasificados durante 24 horas.

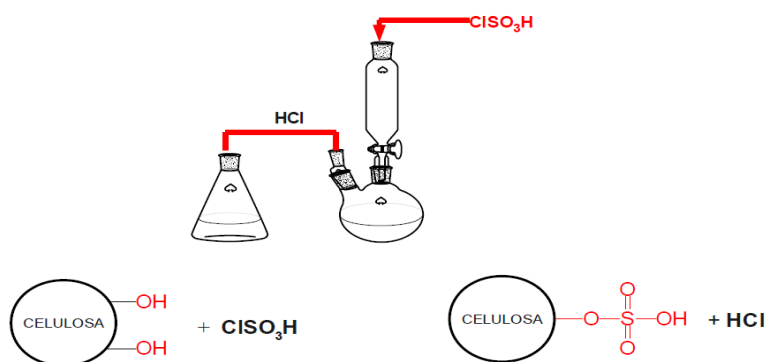
## **3.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE REFERENCIA**

### **3.3.1 CELULOSA-ÁCIDO SULFÚRICO**

En esta etapa se mezclaron con agitación 5 g de celulosa con 20 mL de diclorometano a 0 °C. Posteriormente se adicionó, gota a gota 1 g de ácido clorosulfónico durante 2 horas. Finalizada esta adición, la nueva mezcla se agitó

durante 2 horas más para remover el ácido clorhídrico (HCl) formado en el transcurso de la reacción (ver figura 11). Posteriormente, la mezcla fue filtrada y lavada con 30 mL de etanol y secada a temperatura ambiente.<sup>23</sup>

Figura 11. Esquema de la preparación de celulosa-ácido sulfúrico



### 3.3.2 TITANIA SULFATADA “*IN SITU*” CON SULFATO DE AMONIO TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-IS

En un balón de fondo redondo se adicionó una mezcla de agua destilada y tert-butanol, se ajustó el pH de la solución a 3 con 0,1mL de ácido nítrico concentrado. Para introducir los iones sulfato al sistema, se adicionaron al balón 5 mL de solución acuosa de sulfato de amonio 1 N. El sistema se agitó vigorosamente durante 60 minutos a 25 °C. Transcurrido el tiempo de homogeneización, se adicionó gota a gota y con agitación constante una solución de tetra butóxido de titanio en tert-butanol. Finalizada la adición, el sistema se llevó a reflujo con agitación constante y se dejó en reposo por un tiempo de 48 horas. Formado el gel, se eliminaron los solventes en un rotaevaporador al vacío y posteriormente el sólido se secó durante 24 horas. El sólido obtenido fue calcinado a 400 °C en flujo de aire durante 4 horas.<sup>24</sup>

<sup>23</sup> Shaabani, A.; Maleki, A. (2007). *Cellulose sulfuric acid as a bio-supported and recyclable solid acid catalyst for the one-pot three-component synthesis of amino nitriles*. Applied Catalysis, 331, 149-151.

<sup>24</sup> Roper, J.L.; Aldana, A.; Gómez, R.; Niño, M.E. (2010). Sulfated titania [TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]: A very solid acid catalyst for

### 3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.4.1 EQUIPOS EMPLEADOS

En la tabla 2 se muestran los principales equipos empleados para la ejecución de la parte experimental.

Tabla 2. Principales equipos empleados para llevar a cabo la caracterización

TÉCNICA	EQUIPO	UBICACIÓN
Espectroscopia fotoacústica de infrarrojo	Tensor 27 Marca Bruker	Laboratorio de espectroscopia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química
Espectroscopia foto electrónica de rayos x	SSI-X-probe (SSX-100/206)	Universidad Católica de Lovaina. Instituto de Materia condensada y nanociencias (IMCN). Bélgica
BET	Autosorb-3B Quanta Chrome NOVA 1200	Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Sede UIS Guatiguará
Resonancia magnética Nuclear	Bruker Advance III 400	Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. Sede UIS Guatiguará.
Potencial z	Zeta Meter 3.0	Grupo de investigación en minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. Escuela de Metalúrgica. Sede UIS Guatiguará.
Cromatografía de gases	Agilent 6890	Centro de Investigaciones en catálisis (CICAT). Sede UIS Guatiguará.

#### 3.4.2 MÉTODO BET (ÁREA ESPECÍFICA, DIÁMETRO DE PORO Y VOLUMEN DE PORO)

El área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro se calculó por el método BET, usando un equipo *Autosorb-3B Quanta Chrome NOVA 1200* con adsorción de nitrógeno. Previamente los catalizadores fueron desgasificados empleando un equipo de desgasificación *Quanta Chrome NOVA 1000* (ver figura 12)

---

*the esterification of free fatty acids with ethanol*. Applied Catalysis, 379, 24-29.

Figura 12<sup>a</sup> Desgasificador



Figura 12<sup>b</sup> Equipo de adsorción-desorción



### 3.4.3 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE INFRARROJO

El espectro de fotoacústica de IR fue tomado utilizando una celda fotoacústica. El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la UIS cuenta con una celda fotoacústica MTEC 200 que se adaptó a un equipo FT-IR *Tensor 27* marca *Bruker*, como primer paso para la adquisición de los espectros PAS-FTIR. El sistema PAS-FTIR que fue acoplado consta de las siguientes partes (ver figura 13):

Figura 13. Equipo de FT-IR *Tensor 27* marca *Bruker*



La Celda PAS (figura 13a) está constituida principalmente por un compartimiento para la muestra, el cual mantiene confinado el gas inerte y garantiza que el gas

este en contacto con la muestra mientras se adquiere cada espectro. También esta presente un micrófono que detecta las variaciones de presión. La figura 14, muestra el exterior de la celda PAS.

Figura 14. Celda fotoacústica



**Amplificador** (figura 13b) Usado para amplificar la señal y controlar remotamente la ganancia del pre-amplificador localizado dentro del micrófono. La ganancia puede modificarse desde 1 hasta 128. La magnitud de la ganancia se determina de acuerdo a la velocidad del espejo del interferómetro.

**Interfaz** (figura 13c) Usada para llevar la señal fotoacústica hasta el procesador de la señal del equipo FT-IR.

**Flujómetro** (Figura 13d) Se encarga de controlar el flujo de gas He que es introducido a la celda. El gas He además de servir como el portador de la señal, se usa para purgar la celda de los gases atmosféricos (vapor de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>). El flujo de gas debe ser controlado para minimizar el riesgo de daño del micrófono.

#### 3.4.4 MEDIDAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>31</sup>P

Los análisis se realizaron a 15000 Hz en un espectrómetro Bruker Advance III 400 a un ángulo mágico de giro de 5 KHz; pulso  $\pi/2$ , 5  $\mu$ s; 32 *scans* . Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, empleando ácido fosfórico como estándar de

referencia externo. En esta técnica es necesario un pretratamiento de las muestras con el óxido de trietilfosfina como molécula sonda.<sup>25</sup> Para ello, 0,02 g de catalizador se pone en contacto con una disolución 1 M de óxido de trietilfosfina en hexano anhidro.<sup>26</sup> La mezcla se mantiene en agitación durante 1 h después de la cual se somete a un tratamiento de secado a vacío a 40 °C.<sup>27</sup>

### 3.4.5 MEDIDAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C Y HSQC EN FASE LÍQUIDA.

Para llevar a cabo medidas de resonancia magnética nuclear en fase líquida fue necesario poner en contacto el *Starbons*-300 sulfonado con una disolución 1M de TEPO en hexano. Esta mezcla se mantuvo en agitación durante 1h y posteriormente se secó al vacío a 40 °C. Este procedimiento es el mismo empleado para las medidas de RMN <sup>31</sup>P. La diferencia radica en que la muestra luego de ser puesta en contacto con el óxido de trietilfosfina (TEPO) fue disuelta en cloroformo deuterado para posteriormente ser analizada mediante experimentos de resonancia magnética nuclear en fase líquida de los núcleos <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. Los espectros RMN se adquirieron en un espectrómetro Bruker Advance III 400 provisto de sonda directa (5 mm BBO BB-1H/2H) que opera a 400,13 MHz en RMN <sup>1</sup>H y a 100,6 MHz en RMN <sup>13</sup>C. Las FID fueron procesadas con el software Mestrec 4.9.8.0.

### 3.4.6 MEDIDAS DE POTENCIAL Z

El sistema *Zeta-meter 3.0* fue el equipo empleado para las mediciones del

---

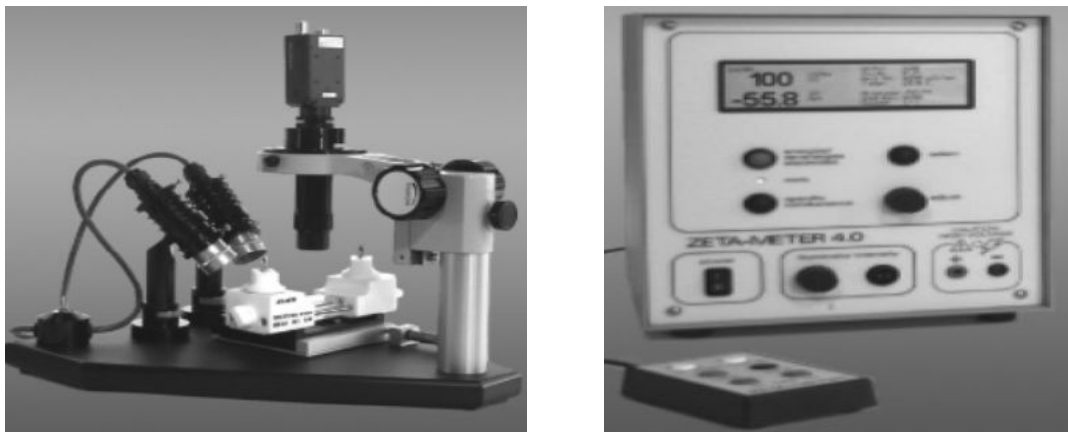
<sup>25</sup> Osegovic, J.P.; Drago, R.S. (1998). *A Solid Acidity Scale Based on the <sup>31</sup>P MAS-NMR shift of Chemisorbed triethylphosphine Oxide*. Journal of Catalysis, 182, 1-4.

<sup>26</sup> Riddle, F.L.; Fowkes, F.M. (1990). *Spectral Shifts in Acid-Based Chemistry. 1. Van der Waals Contributions to Acceptor Number*. J. Am. Chem. Soc, 112, 9, 3259-3264.

<sup>27</sup> Zheng, A.; Huang, S.J.; Chen, W.H.; Wu, P.H.; Zhan, H.; Lee, H.K.; Ménorval, L.C.; Deng, F.; Liu, S.B. (2008). *<sup>31</sup>P Chemical Shift of Adsorbed Trialkylphosphine Oxides for Acidity Characterization of Solid Acid Catalysts*. J. Phys. Chem. A, 112, 7349-7356.

potencial z. Este equipo mide la movilidad electroforética, calcula el potencial Z y puede ser usado en suspensiones acuosas. Para llevar a cabo la medida de potencial Z primero es necesario llenar la celda con una suspensión diluida del catalizador a un pH ajustado con soluciones acuosas de HCl o NaOH, luego se insertan los electrodos y se conectan al instrumento *Zeta Meter 3.0*. En la figura 15 se muestra una fotografía del equipo. El equipo determina la conductividad específica de la muestra y ayuda así a seleccionar el voltaje apropiado. Luego, se aplica energía a los electrodos y se observa cómo se mueven los coloides de un lado al otro del cuadrante, sobre las líneas verticales del lente del microscopio. Se rastrea uno de los coloides y cuando este haya alcanzado una de las líneas verticales del cuadrante se aprieta el botón “*track*” y se mantiene así hasta que el coloide atraviese otra línea vertical del cuadrante. Al soltar el botón “*track*” del *Zeta-meter 3.0* este calcula y muestra el potencial zeta de ese coloide. Cada medida tarda aproximadamente de 3 a 15 segundos, siendo necesario considerar un valor promedio de un número no inferior a ocho medidas.

Figura 15. Instrumento zeta Meter 3.0



### **3.4.7 MEDIDA DE LA CAPACIDAD ÁCIDA MEDIANTE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE**

La capacidad ácida de los grupos sulfónicos en los *Starbons-300* sulfonados fue determinada por titulación potenciométrica con NaOH. Una solución acuosa de cloruro de sodio (0,01M, 20 mL) fue agregada a los diferentes *Starbons-300* sulfonado (0,02g ). La mezcla fue agitada por 60 min a temperatura ambiente. La solución resultante fue filtrada para separar el catalizador y posteriormente titulada con una solución acuosa de NaOH 0,01M. Las titulaciones fueron seguidas empleando un pH marca Handyland pH 22/ Electrodo 24 SCHOTT.

Por otro lado, la acidez total fue medida de la siguiente manera: Una solución acuosa de NaOH (0,01 M 20 ml) fue agregada a 0,02 g de material. La mezcla fue agitada por 60 minutos a temperatura ambiente. La solución resultante fue filtrada para separar el catalizador y posteriormente titulada con una solución acuosa de HCl 0,01 M. Las titulaciones fueron seguidas empleando un pH marca Handyland pH 22/ Electrodo 24 SCHOTT.

### **3.4.8 ANÁLISIS MEDIANTE XPS**

El equipo utilizado fue un espectrómetro *SSI-X-probe (SSX-100/206)* fabricado por *Surface Science Instrument*, provisto de un analizador de electrones semiesférico y una fuente de emisión de rayos X de Al  $K\alpha = 1486,6$  eV. El material, en forma de polvo, se coloca en un portamuestras de acero inoxidable. En el paso siguiente, el porta muestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde la muestra se desgasifica hasta alcanzar un vacío cercano a  $1 \times 10^{-6}$  Pa. Por último el portamuestras se transfiere a la cámara de análisis.

El registro del espectro se realizó durante 70 min con un paso de energía de 20 eV, condiciones típicas de alta resolución. Se acumulan espectros hasta conseguir

una buena señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos.

### **3.4.9 EVALUACIÓN CATALÍTICA**

La reacción de esterificación fue llevada a cabo en un micro reactor *Parr* a 80 °C a un a agitación constante de 800 rpm. Se emplearon 2 g de una mezcla de ácidos grasos con un porcentaje de 79 % de ácido oleico. Una relación molar ácido oleico:etanol de 1:10 fue empleada junto con una cantidad de catalizador de 2% con respecto al peso inicial de la mezcla de ácidos grasos.

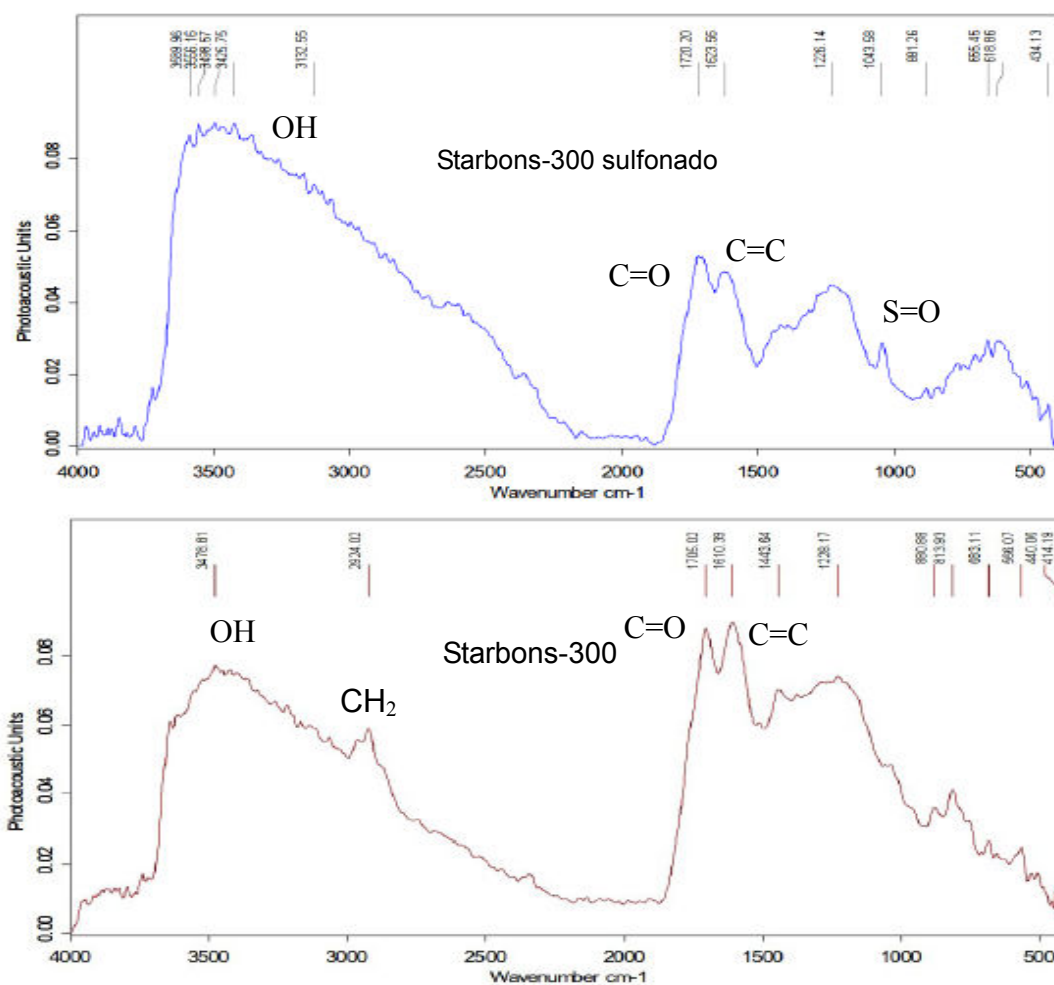
Los productos de la reacción fueron monitoreados mediante un cromatógrafo de gases marca Agilent 6890, equipado con una columna capilar HP-InnoWax compuesta principalmente de polietilenglicol. (En los anexos se detallan las condiciones del método cromatográfico).

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo fotoacústica para *Starbons-300* y *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3-CISO<sub>3</sub>H* se muestran en la figura 16.

Figura 16. Espectros de infrarrojo fotoacústicos de *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3-CISO<sub>3</sub>H* sulfonado y *Starbons-300*



La banda alrededor de 1040 cm<sup>-1</sup> en *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CISO<sub>3</sub>H* es atribuida a la vibración simétrica del enlace S=O. Esta vibración fue observada por Mo. y

colaboradores en carbones sulfonados para la síntesis de biodiesel.<sup>28</sup> Por otra parte, la sulfonación causa oxidación de los grupos alifáticos  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  a grupos ácidos carboxílicos. Esto puede ser observado en la desaparición de las bandas alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  en el *Starbons-300* sulfonado. Este hecho experimental, también fue encontrado por Takagaki, A. y col.<sup>29</sup> También fue identificada la señal alrededor de  $1719\text{ cm}^{-1}$  la cual fue asignada al estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$ . Además, la banda centrada en  $3440\text{ cm}^{-1}$  fue asociada al estiramiento del enlace  $-\text{OH}$  de los grupos carboxílico y fenólicos. De igual modo, la señal en  $1624\text{ cm}^{-1}$  fue designada al modo vibracional del enlace  $\text{C}=\text{C}$ , característico de los anillos aromáticos policíclicos presentes en estos tipos de carbones.<sup>29</sup>

## 4.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

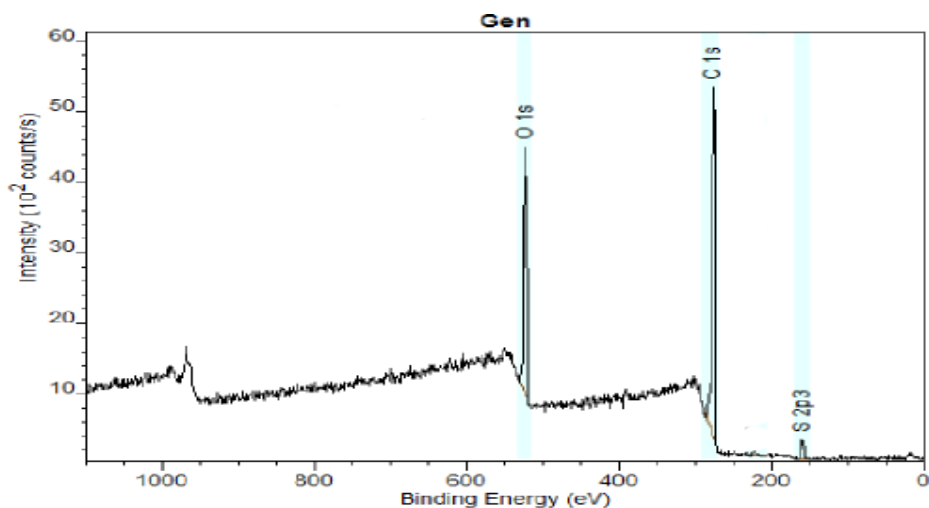
En la figura 17 se ilustra el espectro obtenido mediante espectroscopia foto electrónica de rayos X del catalizador *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. En el espectro es posible observar tres señales ubicadas en 168 eV, 284 eV y 523 eV, correspondientes a los elementos químicos azufre (S), carbono (C) y oxígeno (O), respectivamente. Con base a esta evidencia experimental se concluye que el catalizador identificado como *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* está constituido por los elementos químicos nombrados anteriormente.

Figura 17. Espectro general de espectroscopia foto electrónica de rayos X general del catalizador *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

---

<sup>28</sup> Mo, X.; Lotero, E.; Liu, Y.; Goodwin, J.G. (2008). *A Novel Sulfated Carbon Composite Solid Acid Catalysts for Biodiesel Synthesis*. Catal Lett, 123, 1-6.

<sup>29</sup> Takagaki, A.; Toda, M.; Okamura, M.; Kondo, J.N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. (2006) *Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid*. Catalysis Today 116, 157-161.



Además, mediante la relación de áreas fue posible determinar la proporción de cada uno de estos elementos químicos. En la tabla 3 se muestra la relación atómica existen entre ellos.

Tabla 3. Composición elemental de *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

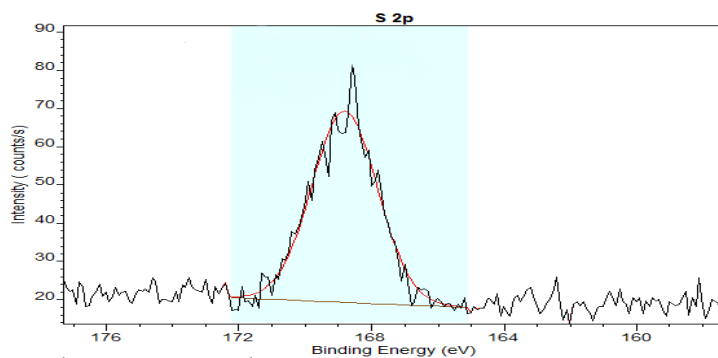
ELEMENTO QUÍMICO	POSICIÓN (eV)	ÁREA (%)	% ATÓMICO (RELATIVO AL XPS)
O	523	5515,9	22,5
C1S	284,6	18188,6	74,2
S2P <sup>3</sup>	168	809,9	3,3

En la tabla 3 se observa que el catalizador está constituido mayoritariamente por carbono con un porcentaje del 74.2 %. Además, aparece azufre en una proporción del 3.3%. La señal del azufre ubicada alrededor de 168 eV fue identificada por Lou, W.Y. y col.<sup>30</sup>; Suganuma, S. y col.<sup>31</sup>, como evidencia experimental de la presencia de grupos sulfónicos. En la figura 18 se puede observar una ampliación del espectro en la zona correspondiente a 168 eV.

<sup>30</sup> Lou, W.Y.; Zong, M.H.; Duan, Z.Q. (2008). *Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts*. *Bioresource Technology*, 99, 8752-8758.

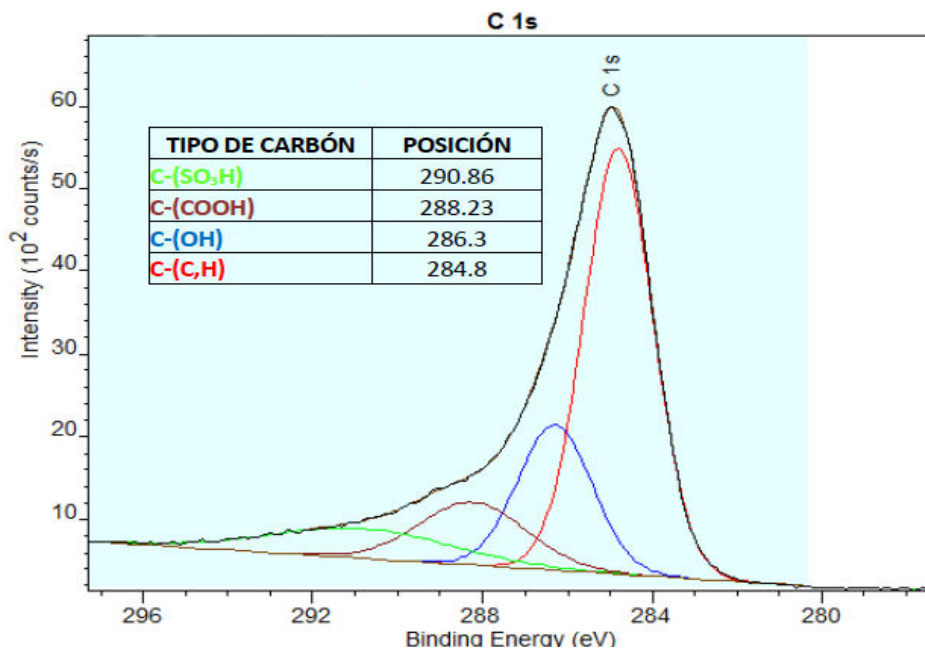
<sup>31</sup> Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Kato, H.; Tamura, A.; Kondo, H.; Yanagawa, S.; Hayashi, S.; Hara, M. (2011). *SO<sub>3</sub>H-bearing mesoporous carbon with highly selective catalysis*. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 143, 2-3, 443-450.

Figura 18. S2p<sup>3</sup> Espectro XPS de *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



En la figura 19 se muestra la deconvolución del pico ubicado alrededor de 284 eV correspondiente al átomo de carbono (C 1s).

Figura 19. C 1s Espectro XPS de *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



El pico fue descompuesto mediante el software CasaXPS y fue posible identificar 4 señales. Una de estas señales, la ubicada en 290.86 eV, se asignó a carbonos

enlazados a grupos sulfónicos, de la misma manera que Suganuma y colaboradores<sup>32</sup> observaron esta señal en carbones sulfonados. Del mismo modo se identificaron señales en 288.23 eV, 286.3 eV y 284.8 eV, las cuales corresponden a grupos carboxilo, hidroxilo y aromáticos, respectivamente. Estas señales también fueron identificadas por Janaun y col.<sup>33</sup> en carbones sulfonados. En relación con lo observado a través de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se demuestra que el material en estudio está constituido por anillos aromáticos policíclicos, además de la presencia de grupos sulfónicos, carboxílicos y fenólicos. Investigadores como Takagaki y col.<sup>29</sup>, Lou, y col.<sup>34</sup>, Suganuma y col.<sup>32</sup> mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia de infrarrojo fotoacústica, reportaron a las mismas conclusiones observadas en el presente estudio.

### 4.3 ADQUISICIÓN DEL ESPECTRO 2D DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR HSQC EN FASE LÍQUIDA

En base a la información suministrada en el marco teórico, la ruta escogida para promover la solubilidad del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* en cloroformo fue la solubilización mediante la generación de una sal. En la figura 20, en el vial ubicado al lado izquierdo, se muestra el aspecto que tiene una solución del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* luego de ser puesto en contacto con el óxido de trietilfosfina y su posterior solubilización en cloroformo deuterado.

La solubilización del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*, mediante el empleo del óxido de trietilfosfina, permitió la obtención de un espectro de resonancia magnética

---

<sup>32</sup> Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. (2010). *Synthesis and acid catalysis of cellulose derived carbon-based solid acid*. Solid State Science, 12, 1029-1034.

<sup>33</sup> Janaun, J.; Ellis, N. (2011). *Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts*. Applied Catalysis, 394, 25-31.

<sup>34</sup> Lou, W.; Zong, M.; Duan, Z. (2008). *Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts*. Bioresource Technology, 99, 8752-8758.

nuclear de  $^{13}\text{C}$ . Es importante resaltar que el proceso de solubilización permite obtener un espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en fase líquida de muy buena resolución en comparación con el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en fase sólida. En la figura 21 se ilustran estos dos espectros.

Figura 20. Solubilización de *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* -óxido de trietilfosfina en cloroforno deuterado.



Figura 21 a. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en fase líquida del sistema *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* -óxido de trietilfosfina.

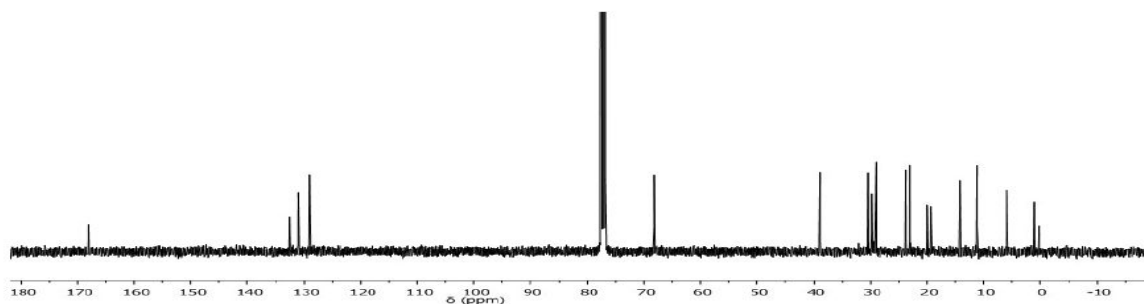
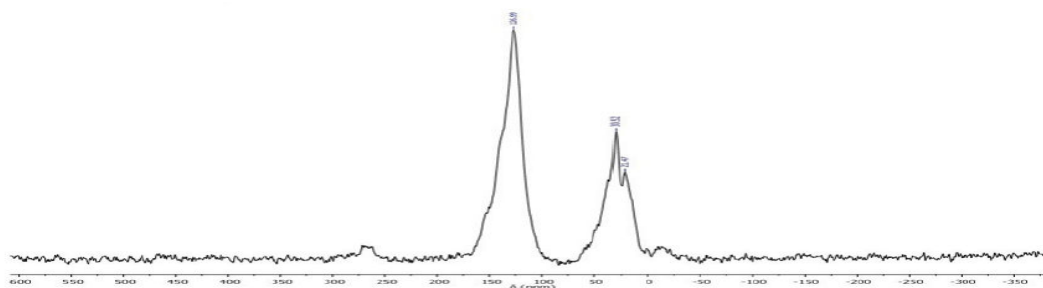


Figura 21 b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en fase sólida del sistema *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*-óxido de trietilfosfina.



El espectro en fase sólida requirió un tiempo de adquisición de alrededor 24 horas, mientras que el espectro en fase líquida necesitó un tiempo de operación del

equipo de RMN de 12 horas. Esto evidencia que el proceso de solubilización, empleando la ruta de generación de una sal, puede ser usada para adquirir espectros de mejor resolución manejando tiempos más cortos de operación del equipo.

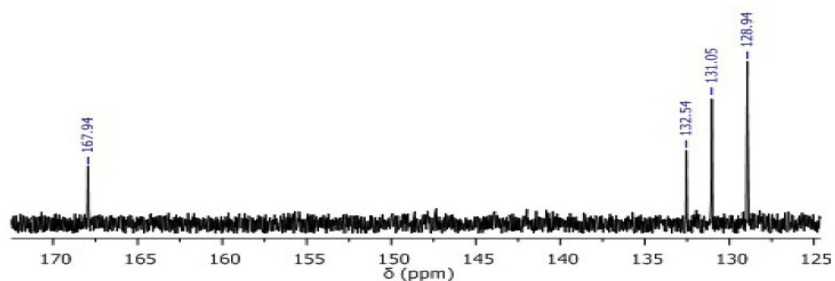
Investigadores como Takagaki y col.<sup>29</sup>, Suganuma y col.<sup>32</sup>, Xing y col.<sup>35</sup> han adquirido espectros de RMN en fase sólidas de carbones sulfonados similares al obtenido en este trabajo. Estos estudios han proporcionado información acerca de la presencia de señales en 130 ppm y 155 ppm, atribuidas a carbones aromáticos y fenólicos, respectivamente. Sin embargo no es posible determinar con claridad estas señales, debido al solapamiento producido por la banda intensa alrededor de 130 ppm. En ese orden de ideas, en el presente estudio fue posible adquirir un espectro de RMN del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* mediante la solubilización en cloroformo deuterado. Gracias a este pretratamiento del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* fue posible conocer más acerca de la región comprendida entre 125-170 ppm lo que no es posible observar en el espectro de RMN <sup>13</sup>C en fase sólida. En la figura 22, la cual corresponde a la región comprendida entre 125-170 ppm del espectro de RMN <sup>13</sup>C en fase líquida de *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*, fue posible observar 3 señales aromáticas que corresponden a los picos 128.94 ppm, 131.05 ppm, 132.54 ppm. También fue identificada una señal alrededor de 167.94 ppm asignada a carbones tipo carboxílicos.

Por otra parte, gracias a la solubilización llevada a cabo mediante la generación de una sal, fue posible adquirir el espectro 2D de HSQC mostrado en la figura 23. Mediante el análisis de este espectro, se pudo determinar que las señales ubicadas en 128.94 ppm y 131.05 ppm, correspondientes a <sup>13</sup>C, están correlacionadas con las señales 7.70 ppm y 7.50 ppm, asignadas a <sup>1</sup>H aromáticos.

---

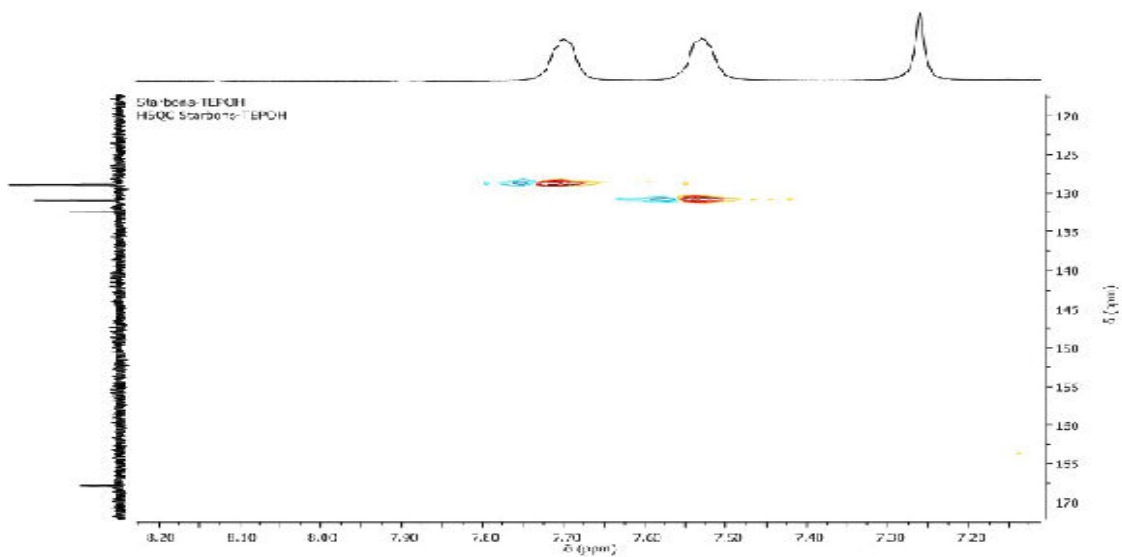
<sup>35</sup> Xing, R.; Liu, Y.; Chen, Li.; Wu, H.; Jiang, Y.; He, M.; Wu, P. (2007). *Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon material*. *Microporous and Mesoporous. Materials*, 105, 41-48.

Figura 22. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en fase líquida de *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* -óxido de trietilfosfina en la región de 125-170 ppm



Además, fue posible observar que la señal ubicada en 132.54 ppm no está correlacionada con ningún protón aromático, por lo tanto esta señal debe ser asociada con la presencia de anillos aromáticos policíclicos.

Figura 23. Espectro HSQC en fase líquida del sistema *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>* (Región aromática).



Basándose en lo anterior, el pretratamiento del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* con

el óxido de trietilfosfina ha permitido conocer más acerca de la presencia de anillos aromáticos policíclicos presentes en carbones, en comparación con los estudios realizados en fase sólida por los investigadores nombrados anteriormente. Cabe la pena resaltar que este tipo de experimentos no han sido reportados aun en la literatura.

#### 4.4 COMPARACIÓN DE LA FORTALEZA ÁCIDA MEDIANTE RMN $^{31}\text{P}$ EN ESTADO SÓLIDO EMPLEANDO ÓXIDO DE TRIETILFOSFINA.

En el presente estudio se empleó el óxido de trietilfosfina como moléculas sonda para caracterizar la fuerza ácida de los catalizadores *Starbons-300*- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , celulosa-ácido sulfúrico y  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{-SO}_4\text{-IS}$ . En la figura 24 se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear del óxido de trietilfosfina adsorbido sobre celulosa, celulosa ácido sulfúrico y  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{-SO}_4\text{-IS}$ . En la figura 24 es posible observar un desplazamiento hacia campo bajo alrededor de 85 ppm para los materiales identificados como  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{-SO}_4\text{-IS}$  y celulosa-ácido sulfúrico. Yu y col.<sup>36</sup>, Osegovic y col.<sup>37</sup> han asignado la señal a 85 ppm al ion [óxido de trietilfosfina-H] $^+$  y han asociado la formación del ión con la presencia de sitios ácidos de naturaleza fuerte. Por otro lado, en la celulosa fue posible identificar dos señales a 50.41 ppm y 59.01 ppm. La primera señal se asignó al óxido de trietilfosfina fisiadsorbido sobre la celulosa y la segunda a la interacción de los grupos hidroxilos presentes en la celulosa con las moléculas de óxido de trietilfosfina.

Para el caso particular del *Starbons-300* se observa una señal alrededor de 53.89 ppm asignada a la interacción de grupos hidroxilos presentes en el carbón mesoporoso con las moléculas de óxido de trietilfosfina (ver figura 25). Por otro

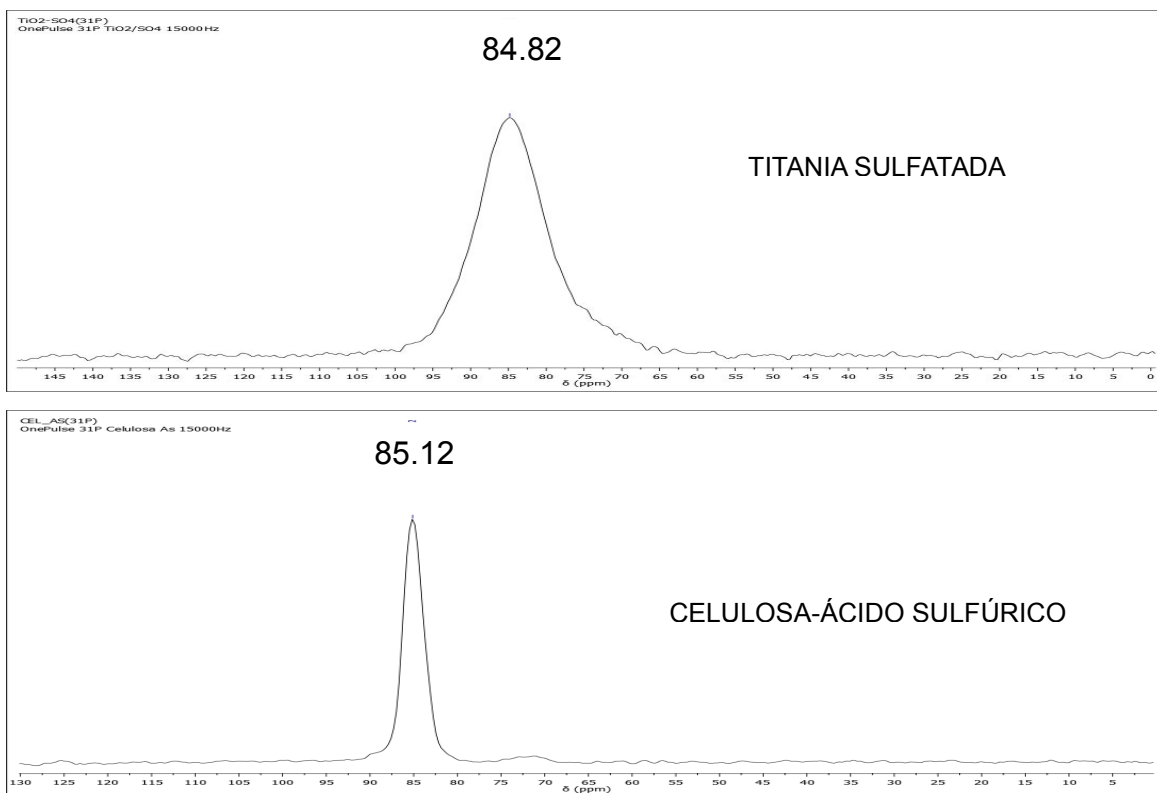
---

<sup>36</sup> Yu, H.; Fang, H.; Zhang, H.; Li, B.; Deng, F. (2009). *Acidity of sulfated tin oxide and sulfated zirconia: A view from solid-state NMR spectroscopy*. Catalysis Communications, 10, 920-924.

<sup>37</sup> Osegovic, J.P.; Drago, R.S. (2000). *Measurement of the Global Acidity of Solid Acids by  $^{31}\text{P}$  NMR of Chemisorbed Triethylphosphine Oxide*. Journal Physical.Chemistry. B, 104, 147-154.

lado, cuando el *Starbons-300* es sometido a procesos de sulfonación, como es caso del catalizador denominado *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, se evidencia un corrimiento poco intenso hacia campo bajo alrededor de 85.30 ppm (ver figura 25). Este corrimiento en la señal es atribuido a la interacción de las funciones ácidas generadas en el proceso de sulfonación con las moléculas de óxido de trietilfosfina. Como se hizo referencia anteriormente, la señal alrededor de 85 ppm corresponde a los grupos ácidos fuertes, capaces de producir el ión [óxido de trietilfosfina-H]<sup>+</sup>. Además, se observa una banda intensa alrededor de 63.3 ppm. Esta es asociada a la presencia de especies ácidas de menor fortaleza, que interactúan con la molécula sonda de óxido de trietilfosfina generando una señal a un corrimiento menor con respecto a la banda mostrada alrededor de 85 ppm.

Figura 24. <sup>31</sup>P RMN MAS de TEPO adsorbido sobre Titania sulfatada, celulosa- ácido sulfúrico y celulosa



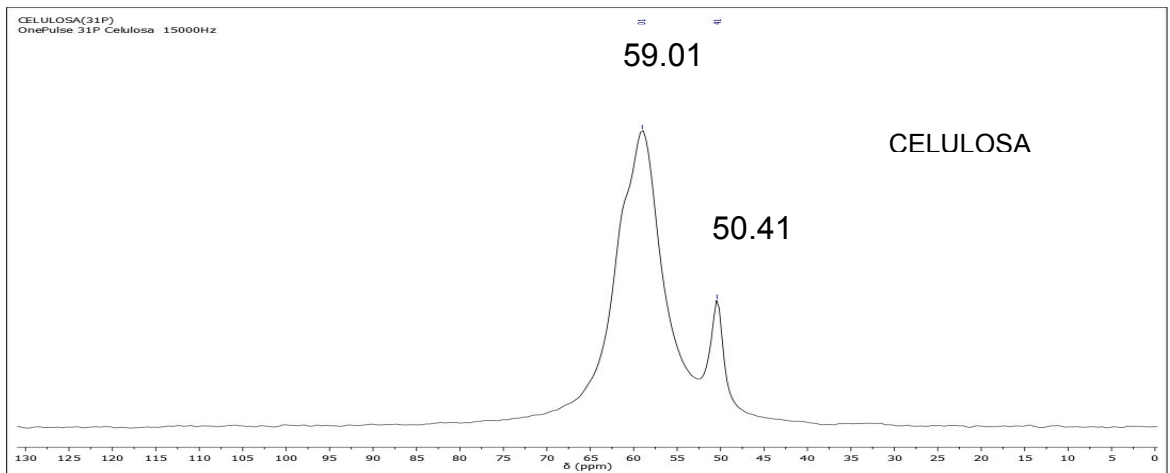
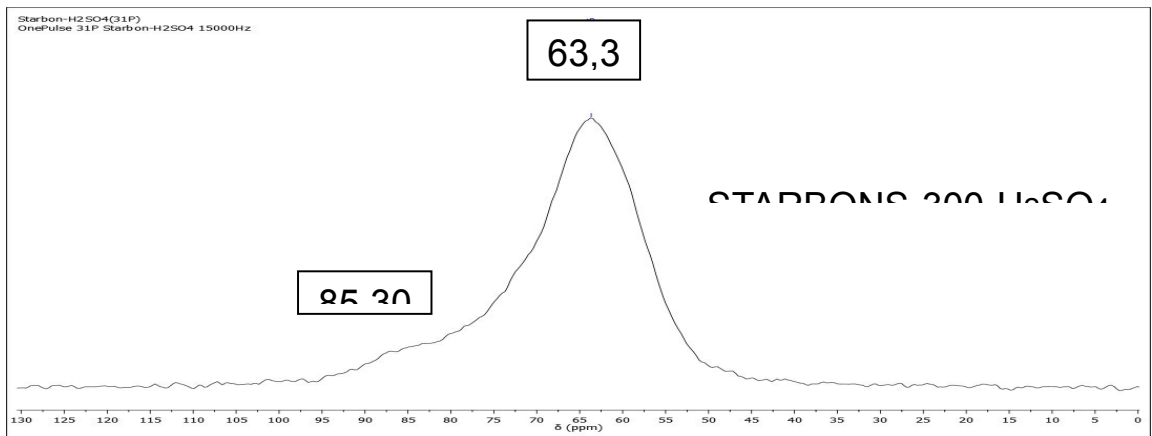
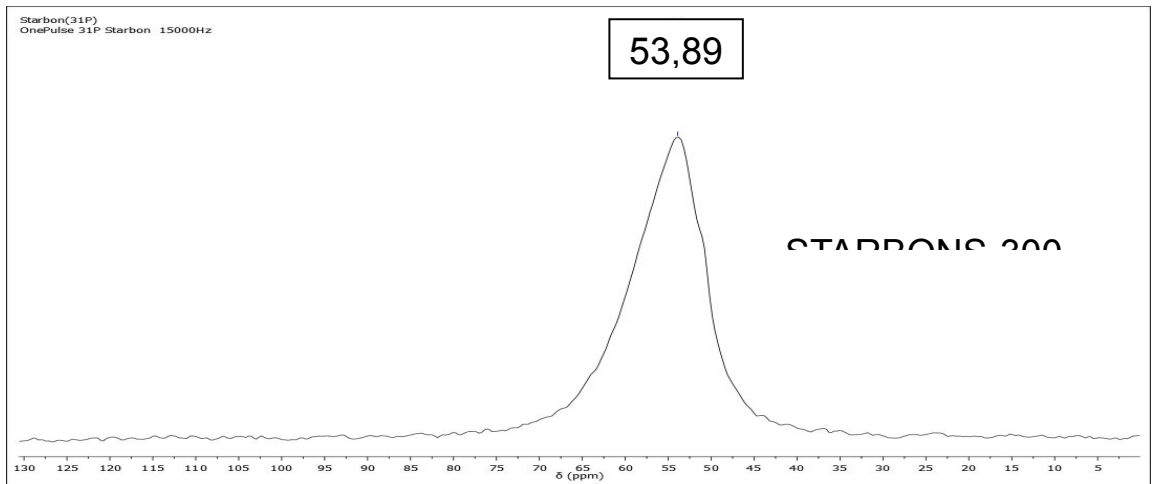


Figura 25.  $^{31}\text{P}$  RMN MAS de óxido de trietilfosfina de adsorbido sobre *Starbons-300* y *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*



Kanthisamy y col.<sup>38</sup>, Zhao y col.<sup>39</sup> han observado corrimientos hacia campo bajo cuando se emplea el óxido de trietilfosfina como molécula sonda, siendo este corrimiento evidencia experimental de la presencia de sitios ácidos. Osegovic y col.<sup>25</sup> observaron que entre mayor sea el corrimiento hacia campo bajo del núcleo de fósforo 31 en la molécula sonda, mayor es la fuerza ácida asociada al sólido en estudio. Además, establecieron una escala de acidez tomando como referencia la señal correspondiente al óxido de trietilfosfina fisisorbido. La señal característica del óxido de trietilfosfina fisisorbido es tomada como 50 ppm, usando como referencia una solución de ácido fosfórico del 85%. De este modo, Osegovic y col.<sup>25,37</sup> establecieron la siguiente ecuación:

$$\Delta(\text{ppm}) = {}^{31}\text{P} (\text{ppm}) - 50 \text{ ppm}$$

De esta forma, se estableció para este trabajo una escala de acidez para los materiales  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}$ , celulosa- ácido sulfúrico, celulosa, *Starbons-300* y *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. En la tabla 4 se comparan estos materiales frente a otro tipo de sólidos reportados en la literatura, los cuales también fueron estudiados mediante esta técnica de caracterización de acidez.

En la tabla 4 es evidente observar la superioridad ácida mostrada por parte de los materiales celulosa-ácido sulfúrico,  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}$  y el *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. En el *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* se evidencian dos tipos de sitios ácidos, los cuales fueron relacionados a dos valores de  $\Delta\text{ppm}$  13 y 35. La acidez de estos materiales es similar a la mostrada por la resina comercial Amberlyst-15<sup>40</sup>, la cual es considerada una resina altamente ácida, muy utilizada como catalizador en reacciones ácido-base.<sup>40,41</sup> Por otro lado, la sílica SBA-15<sup>40</sup> arilsulfónica, la cual

<sup>38</sup> Kanthisamy, R.; Mbaraka, I.K.; Shanks, B.H.; Larsen, S.C. (2007). *Solid-State MAS NMR Studies of Sulfonic Acid-Functionalized SBA-15*. Applied Magnetic Resonance, 32, 513-526.

<sup>39</sup> Zhao, Q.; Chen, W.H.; Huang, S.J.; Wu, Y.C.; Lee, H. K.; Liu, S.B. (2002). *Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites*. J. Physical Chemistry. B, 106, 4462-4469.

<sup>40</sup> Wilson, K.; Clark, J.H. (2000). *Solid acids and their uses as environmentally friendly catalysts in organic synthesis*. Pure

corresponde a una sílica mesoporosa funcionalizada con grupos arilsulfónicos, también evidencia un valor de  $\Delta$ ppm característico de materiales fuertemente ácidos. Como se ha referenciado anteriormente a través de este estudio, el corrimiento hacia campo bajo, asociado a mayores valores de  $\Delta$ ppm en experimentos de RMN  $^{31}\text{P}$  empleando óxido de trietilfosfina como molécula sonda, es considerado evidencia experimental del incremento en la fuerza ácida en materiales.

Tabla 4. Comparación de resultados obtenidos mediante RMN  $^{31}\text{P}$  empleando óxido de trietilfosfina

Autor	Material	$\Delta$ ppm
Este trabajo	Celulosa	0,41
Este trabajo	<i>Starbons-300</i>	3.89
Este trabajo	<i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	A: 13.3 B: 35
Este trabajo	Celulosa Ácido Sulfúrico	34.7
Este trabajo	TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -IS	34.4
Osegovi et al. <sup>25, 37</sup>	Sol-gel (Sílica)	4.5
Osegovi et al. <sup>25, 37</sup>	Sílica gel (comercial)	6
Osegovi et al. <sup>25, 37</sup>	Sílica gel sulfatada	31.5
Melero et al. <sup>42</sup>	sílica SBA-15 (comercial)	7.9
Melero et al. <sup>42</sup>	SBA-15 arilsulfónica	25
Melero et al. <sup>42</sup>	Amberlyst-15	36

Con base a lo anterior se observa que el *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* evidencia propiedades ácidas considerables que lo hacen un material atractivo para ser empleado como catalizador en reacciones ácido-base.

#### 4.5 MEDIDAS DE POTENCIAL Z

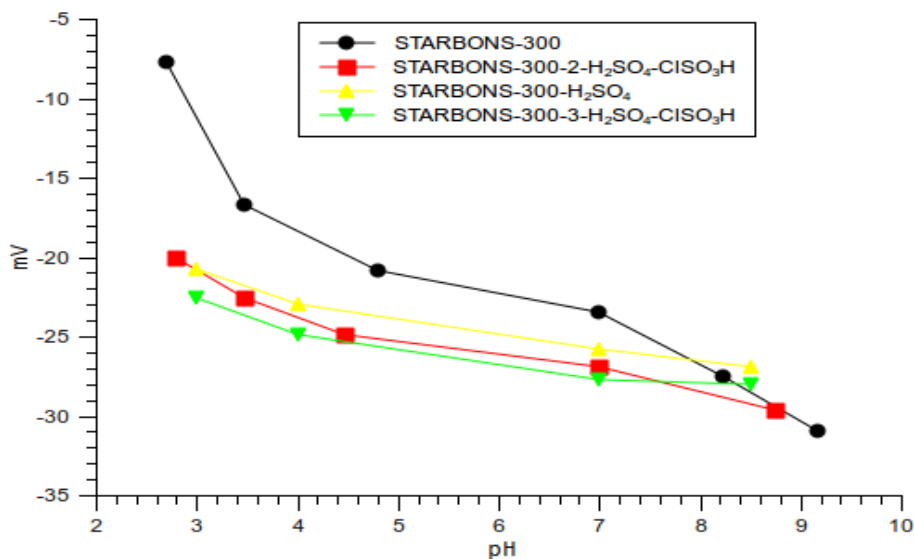
Applied. Chemistry. 72, (7) 1313-1319.

<sup>41</sup> Wu, L.; Yang, C.; Zhang, C.; Yang, L. (2009). *H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-SiO<sub>2</sub> and Amberlyst 15: Two Efficient Heterogeneous catalysts for Synthesis of N-Acylsulfonamides under Solvent-free Conditions*. Bull. Korean Chem. Soc. 30, (7), 1665-1666.

<sup>42</sup> Melero, J.A.; Stucky, G.D.; Van Grieken, R.; Morales, G. (2002). *Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups*. Journal. Material. Chemistry, 12, 1664-1670.

En el presente trabajo se han usado las medidas de potencial Z para la identificación de funciones orgánicas ácidas. Esta técnica de caracterización ha sido empleada por Zhao L. y col.<sup>43</sup> para la identificación de funciones orgánicas, particularmente especies piridínicas. Basándose en lo anterior, se escogió esta técnica para estudiar el efecto de la funcionalización con grupos sulfónicos sobre el potencial Z del *Starbons-300*. En la figura 26 se ilustran las medidas de potencial Z de los carbonos *Starbons-300*, *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* y *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*.

Figura 26. Potencial Z de *Starbons-300*, *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* y *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*



En esta gráfica de pH vs potencial Z es claramente observada una tendencia diferente para las muestras tratadas con agentes sulfonantes. Mientras estas presentan un potencial Z alrededor de -20 mV a pH=3, la muestra de *Starbons-300* presenta un potencial Z a pH= 3 cercano a 7 mV. El potencial Z de -20 mv para las

<sup>43</sup> Zhao, L.; Baccile, N.; Gross, S.; Zhang, Y.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici. (2010). *Sustainable nitrogen-doped carbonaceous material from biomass derivatives*. Carbon, 48, 3778-3787.

muestras tratadas con agentes sulfonantes incluso a un valor de pH muy ácido (pH=3) indica la presencia de especies con alta fortaleza ácida como los grupos sulfónicos.

Con el objeto de analizar la información suministrada por las medidas de potencial Z acerca de la presencia de funciones orgánicas en carbones, se ha tomado como referencia el estudio realizado por Zhao y col.<sup>43</sup> enfocado hacia la identificación de especies nitrogenadas en carbones provenientes de la carbonización hidrotérmica. Al final de la tabla 5 se ilustran las medidas de potencial Z de 2 diferentes carbones originarios de dos fuentes orgánica nitrogenadas.

Tabla 5. Comparación de resultados obtenidos en medidas de potencial Z

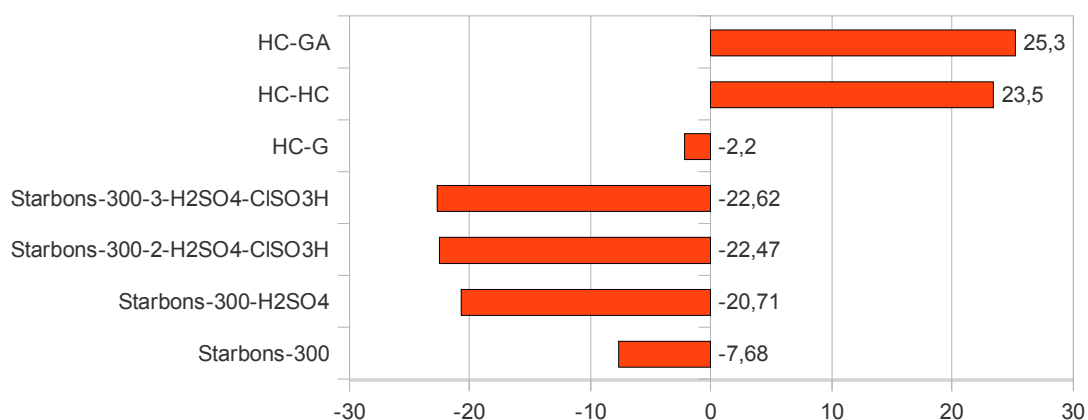
Autor	Carbón	Potencial z (pH=3)
Este trabajo	<i>Starbons-300</i>	-7.68
Este trabajo	<i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	-20.71
Este trabajo	<i>Starbons-300-2- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i>	-22.47
Este trabajo	<i>Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i>	-22.62
Zhao et al. <sup>43</sup>	HC-G	-2.20
Zhao et al. <sup>43</sup>	HC-CH	+23.50
Zhao et al. <sup>43</sup>	HC-GA	+25.30

El carbón identificado en la tabla 5 como HC-G hace referencia al carbón proveniente de la D(+) glucosa después de haber sido sometida a un proceso de carbonización hidrotérmica. Los carbones identificados como HC-CH y HC-GA hacen alusión a los carbones provenientes de la carbonización hidrotérmica de quitosán y glucosamina. Las medidas de potencial Z de estos 3 diferentes carbones ilustradas en la figura 27, ayudan a identificar la presencia de funciones orgánicas nitrogenadas en los 2 carbones provenientes de la carbonización hidrotérmica de los compuestos quitosán y glucosamina. Estos carbones muestras claramente un potencial Z positivo alrededor de un pH=3, indicando la existencia

de carga positiva, la cual es atribuida a la presencia de nitrógeno piridínico en su forma protonada.<sup>44</sup> El nitrógeno piridínico ha sido anteriormente identificado en carbones dopados con nitrógeno mediante técnicas espectroscópicas como XPS<sup>45</sup> y <sup>15</sup>N RMN.<sup>46</sup>

Por otro lado, el carbón proveniente de la carbonización hidrotérmica de la D(+) glucosa no presenta valores positivos de potencial Z entre el rango de pH 2-5, lo cual indica un carácter más ácido con respecto a los carbones provenientes de la carbonización hidrotérmica de quitosán y glucosamina.

Figura 27. Medidas de potencial Z a pH=3



Con relación a la anterior comparación, se concluye que los carbones provenientes de fuentes nitrogenadas presentan una naturaleza básica, que está asociada a medidas de potencial Z positivos. Además, se observa que los *Starbons-300*, *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-2- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CISO<sub>3</sub>H-* y *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CISO<sub>3</sub>H* objeto de este estudio, presentan una tendencia contraria a

<sup>44</sup> Montes, M.A.; Suárez, D.; Menéndez, J.A.; Fuente, E. (2004). *On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview*. Carbon, 42, 1219-1225.

<sup>45</sup> Pietrzak, R.; Wachowska, H.; Nowicki, P. (2006). *Preparation of nitrogen enriched activated carbons from brown coal*. Energy Fuels, 20(3), 1275-80.

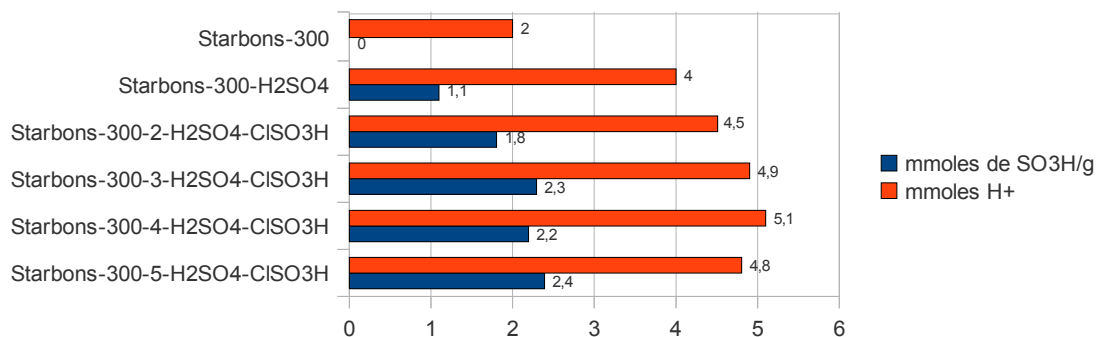
<sup>46</sup> Gammon, W.J.; Hoatson, G.L.; Holloway, B.C.; Vold, R.L.; Reilly, A.C. (2003). *Bonding in hard and elastic amorphous carbon nitride films investigated using N-15, C-13, and H-1 NMR spectroscopy*. Phys Rev, 68(19), 195401, 1-8.

la experimentada por las muestras de carbones provenientes de fuentes nitrogenadas. Esta tendencia hacia potenciales Z negativos, incluso a valores de pH ácido, confirman la naturaleza ácida de estos materiales.

#### 4.6 MEDIDA DE LA CAPACIDAD ÁCIDA MEDIANTE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

En esta sección se cuantificaron los mmoles de  $\text{SO}_3\text{H/g}$  y los mmoles de  $\text{H}^+$  totales/g presentes en los *Starbons-300* sulfonados. Además, se estudió el efecto del volumen agregado de  $\text{ClSO}_3\text{H}$  en la etapa de sulfonación sobre la capacidad acida de los catalizadores *Starbons-300* sulfonados. Los catalizadores mostrados en la figura 28 se prepararon empleando dos tipos de agentes sulfonantes el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 mL) y una mezcla sulfonante  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ClSO}_3\text{H}$ , en la cual se varió el volumen de  $\text{ClSO}_3\text{H}$  (2, 3, 4 y 5 mL) manteniendo constante el volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 mL). En la figura 28 se comparan los mmoles de  $\text{SO}_3\text{H/g}$  y los mmoles de  $\text{H}^+$  totales/g de los *Starbons-300* sulfonados con el *Starbons-300*.

Figura 28. Cuantificación de sitios ácidos



En la figura 28 se observa que cuando la funcionalización con grupos sulfónicos es llevada a cabo empleando la mezcla sulfonante  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ClSO}_3\text{H}$  se origina una mayor cantidad de grupos sulfónicos en comparación con la implementación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado como único agente sulfonante.

Nasef y col.<sup>47</sup>, Lu y col.<sup>48</sup> han demostrado que la mezcla  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ClSO}_3\text{H}$  favorece el equilibrio de la reacción de sulfonación hacia la formación de grupos sulfónicos por dos motivos: el primero, debido a que el ácido clorosulfónico es considerado un potente agente sulfonante. El segundo, asociado a la capacidad que posee el ácido sulfúrico, en la mezcla  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ClSO}_3\text{H}$ , como solvente a 80 °C para favorecer la solubilización del *Starbons-300*. Sin embargo, se observa que el aumento en el volumen de  $\text{ClSO}_3\text{H}$  de 3 mL a 5 mL, en la mezcla sulfonante  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ClSO}_3\text{H}$ , no genera un incremento significativo en la cantidad de grupos sulfónicos, lo que significa, que existe un límite de funcionalización asociado a la naturaleza química del *Starbons-300*. Este fenómeno fue observado por Xing y colaboradores<sup>49</sup> en carbonos mesoporosos funcionalizados con ácido sulfúrico fumante.

Por otro lado, en la figura 28 es posible observar que existe una diferencia significativa entre los mmoles de  $\text{SO}_3\text{H}/\text{g}$  contra los mmoles de  $\text{H}^+/\text{g}$ . En el caso de la acidez total se observaron en el *Starbons-300* 2 mmoles de  $\text{H}^+$  mientras que para el *Starbons-300-3-H}\_2\text{SO}\_4\text{-ClSO}\_3\text{H} se obtuvieron 5,1 mmoles de  $\text{H}^+/\text{g}$ . El empleo de agentes sulfonantes además de generar especies sulfónicas, también dan origen a otras funciones orgánicas oxigenadas. Estas especies orgánicas afectan la acidez total de los *Starbons-300* sulfonados.<sup>50</sup> Mo y col.<sup>51</sup>; Takagaki, y col.<sup>29</sup>, Okamura y col.<sup>52</sup> han concluido que estas diferencias son atribuidas a la formación de especies carboxílicas y fenólicas luego de los procesos de pirólisis y*

---

<sup>47</sup> Nasef, M.M.; Saidi, H. (2006). *Surface studies of radiation grafted sulfonic acid membranes: XPS and SEM analysis*. Applied. Surface. Science. 252, 3073-3084.

<sup>48</sup> Lu, D.; Zou, H.; Guan, R.; Dai, H.; Lu, L. (2005). *Sulfonation of Polyethersulfone by Chlorosulfonic Acid*. Polymer Bulletin. 54, 21-28.

<sup>49</sup> Xin, R.; Liu, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; Wu, H.; Jiang, Y.; He, M.; Wu, P.(2007). Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials. *Microporous. Mesoporous. Material.*, 105, 41-48

<sup>50</sup> Ania, C.O.; Parra, J.B.; Pis, J.J. (2002). *Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds*. Fuel Processing Technology, 79,265-271.

<sup>51</sup> Mo, X.; López, D.E.; Suwannakarn, K.; Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J.G.; Lu, C. (2008). *Activation and deactivation characteristic of sulfonated carbon catalysts*. Journal of Catalysis. 254, 332-338.

<sup>52</sup> Okamura, M.; Takagaki, A.; Toda, M.; Kondo, J.N.; Domen, K.; Tatsumi, T.; Hara, M.; Hayashi, S. (2006). *Acid-Catalyzed Reactions on Flexible polycyclic Aromatic carbon in Amorphous Carbon*. Chemistry. Material. 18, 3039-3045.

sulfonación.

Por otra parte, mediante los datos suministrados por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X fue posible confirmar la generación de especies oxigenadas, observando la relación C/O del *Starbons-300* y el *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. En la tabla 6 se muestra la relación C/O calculada para el *Starbons-300* mediante XPS por Budarin y col.<sup>53</sup> y el valor de la relación C/O del *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* calculada en este trabajo.

Tabla 6. Relación C/O para *Starbons-300* y *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

Autor	Carbón	Relación C/O
Budarin, V. y col. <sup>50</sup>	<i>Starbons-300</i>	3,79
Este trabajo	<i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	3,29

En la tabla 6 se puede observar que el empleo del ácido sulfúrico causa una disminución en la relación C/O. Esta disminución confirma la generación de especies carboxílicas y fenólicas responsables del incremento de la acidez total del *Starbons-300-sulfonado*.<sup>54</sup>

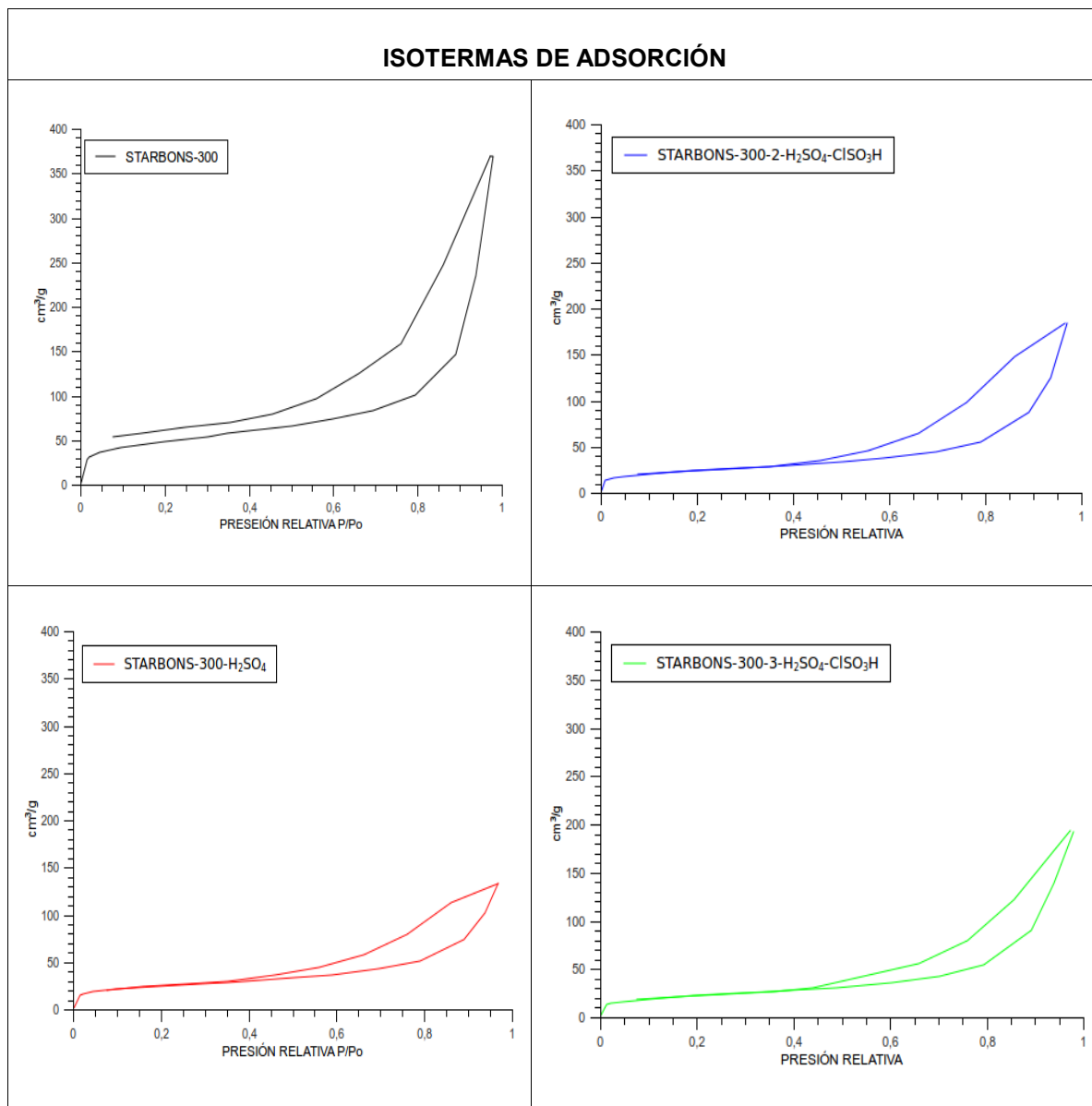
#### 4.7 PROPIEDADES TEXTURALES

En la figura 29 se muestra comparativamente las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K del *Starbons-300* y los diferentes *Starbons-300* sulfonados.

<sup>53</sup> Budarin, V.; Clark, J.H.; Luque, R.; White, R. (2009). *Starbons: Cooking up Nanostructured Mesoporous Materials*. *Material Matter*.<sup>TM</sup> (Aldrich Chemistry). 4 (1), 19-22.

<sup>54</sup> Boehm, H.P. (2002). *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. *Carbon*, 40, 145-149.

Figura 29. Isotermas de adsorción de *Starbons-300*, *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ClSO<sub>3</sub>H*, *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*



La figura 29 muestra que las isotermas de nitrógeno son de tipo IV, con un claro ciclo de histéresis. El fenómeno de la histéresis es característico en materiales

mesoporosos con presencia de poros tipo cuello de botella.<sup>55</sup>

En la tabla 7 se observa que el área superficial específica del *Starbons-300* es mayor en comparación con los catalizadores *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* y *Starbons-300-3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*.

Tabla 7. Propiedades texturales de *Starbons-300*, *Starbons-300-2-ClSO<sub>3</sub>H-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-3-ClSO<sub>3</sub>H-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

CATALIZADORES	DIÁMETRO DE PORO (Å)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA (m <sup>2</sup> /g)
<i>Starbons-300</i>	133.9	163
<i>Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	110.9	66
<i>Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i>	147.9	75
<i>Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H</i>	150.1	77

La disminución en el área superficial por parte de los *Starbons-300* sulfonados puede ser atribuida a la presencia de nuevos grupos orgánicos ácidos como grupos sulfónicos y carboxílicos, generados después de los diferentes procesos de sulfonación. Liu y col.<sup>56</sup> han encontrado resultados similares a los obtenidos en este trabajo, con referencia a la disminución del área superficial, después de someter carbones mesoporosos a procesos de sulfonación.

Las propiedades texturales también fueron evaluadas mediante el cálculo de la dimensión fractal. La dimensión fractal es considerada una medida de la heterogeneidad de la superficie en materiales mesoporosos. En la figura 30 se muestra la relación entre el grado de funcionalización, representado por los mmoles de SO<sub>3</sub>H/g presentes en los catalizadores, y la dimensión fractal.

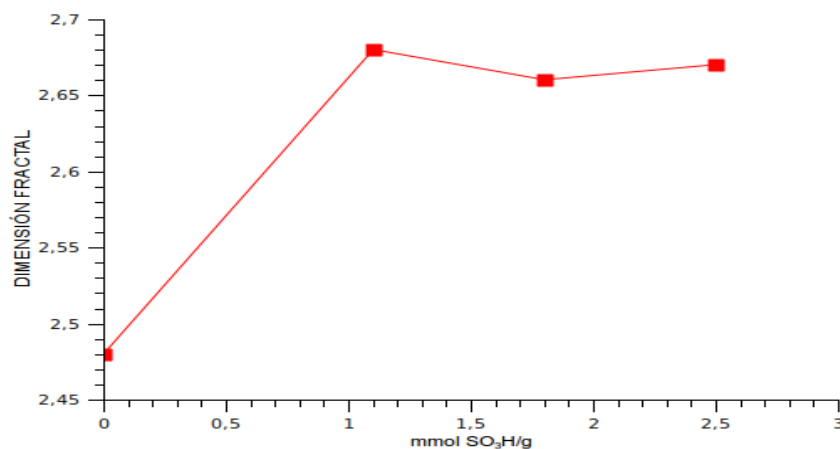
En la figura 30 se observa que el *Starbons-300* tiene una dimensión fractal de

<sup>55</sup> Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982. Pág 167-169

<sup>56</sup> Liu, R.; Wang, X.; Zhao, X.; Feng, P. (2008). *Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel*. Carbon. 46, 1664-1669.

2.48, mientras los *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* y *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*, presentaron valores de 2.68, 2.66 y 2.67, respectivamente.

Figura 30. Dimensión fractal vs mmoles SO<sub>3</sub>H/g



Esto indica que la presencia de los grupos sulfónicos en la superficie del *Starbons-300*, genera cierto grado de desorden que es evidenciado en un claro aumento en la dimensión fractal. Estos resultados concuerdan con estudios realizados por Díaz y colaboradores<sup>57</sup> en el cual demuestran que el tratamiento ácido de materiales carbonosos genera cierto grado de desorden debido a la formación de nuevas especies orgánicas.

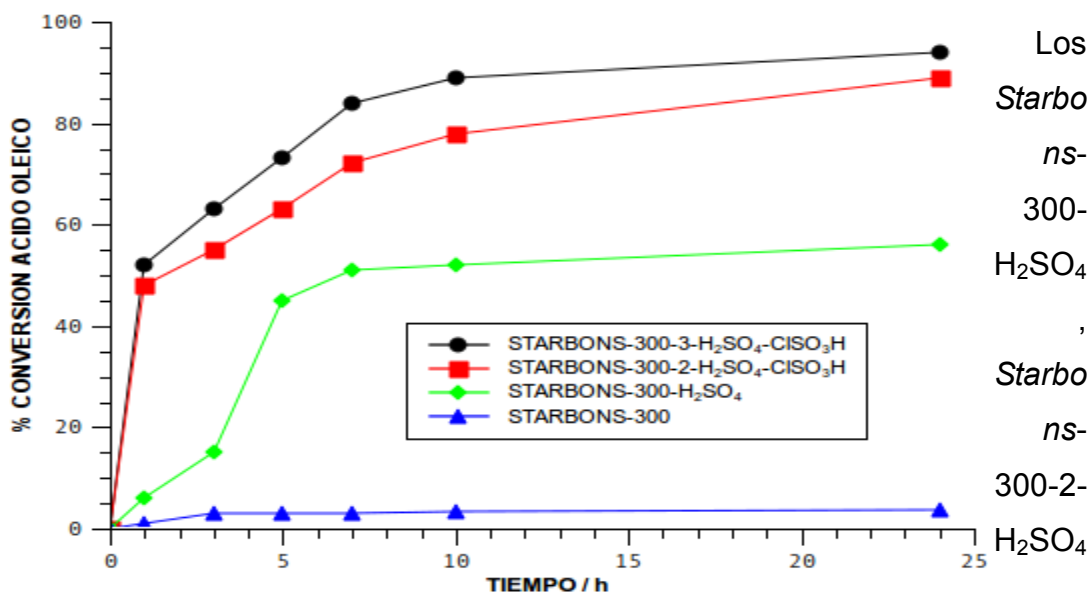
#### 4.8 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de los *Starbons-300* sulfonados fue evaluada en la esterificación del ácido oleico con etanol a 80 °C. La conversión del ácido oleico en ausencia de catalizador fue del 3%. Este experimento fue tomado como referencia para comparar la actividad catalítica de los *Starbons-300* sulfonados. El *Starbons-300* mostró también una conversión cercana al 3%, mostrando una baja

<sup>57</sup> Díaz, M.A.; Gómez, V.; Fernández, G.; Cuerda, E.M.; Macías, A. (2004). *Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods*. Applied surface science, 138, 309-313.

actividad en la reacción de esterificación. En la figura 31 es posible observar la actividad catalítica de los *Starbons-300* sulfonados.

Figura 31. Evaluación catalítica de *Starbons-300*, *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*, *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*



*Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* y *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* mostraron después de 3 horas de reacción conversiones de 15%, 55% y 65%, respectivamente. El *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* presentó la mayor actividad catalítica en comparación con el *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* y *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*. La mayor actividad catalítica observada, corresponde al catalizador con la mayor cantidad de grupos sulfónicos (ver figura 28). Este test catalítico indica que en la reacción de esterificación, empleando carbones sulfonados como catalizadores, es muy importante el contenido de grupos sulfónicos.

En la tabla 8 se comparan las propiedades texturales, propiedades ácidas de los carbones sulfonados y la actividad catalítica después de 5 horas de reacción de los carbones sulfonados preparados por Janaun y col.<sup>33</sup> con los obtenidos en este trabajo. El carbón MCK-w hace referencia al carbón preparado a partir de la

pirólisis de glucosa a 400 °C, empleando como molde una sílica mesoporosa. Este carbón obtenido fue empleado para preparar dos sólidos ácidos. El primero, es el CMK-w-SO<sub>3</sub>H, el cual mediante el uso de HF y agua es removido el molde de sílica. Posteriormente, este material es sulfonado con ácido sulfúrico. El segundo sólido ácido, el CMK-SO<sub>3</sub>H-w, es obtenido de manera similar al anterior, pero la etapa de sulfonación es llevada a cabo previamente al proceso de remoción del molde de sílica.

En la tabla 8 se observa que el catalizador CMK-SO<sub>3</sub>H-w posee el menor diámetro de poro y la mayor área superficial. Sin embargo, también posee la menor concentración de grupos sulfónicos. Esta baja concentración de grupos sulfónicos, es claramente reflejada en un bajo desempeño catalítico. Estos resultados sugieren que la actividad catalítica depende de la concentración de grupos sulfónicos. Este mismo comportamiento fue observado por Kitano y col.<sup>58</sup> en la esterificación del ácido acético empleando carbones sulfonados como catalizadores.

Tabla 8. Propiedades texturales y ácidas de carbones sulfonados

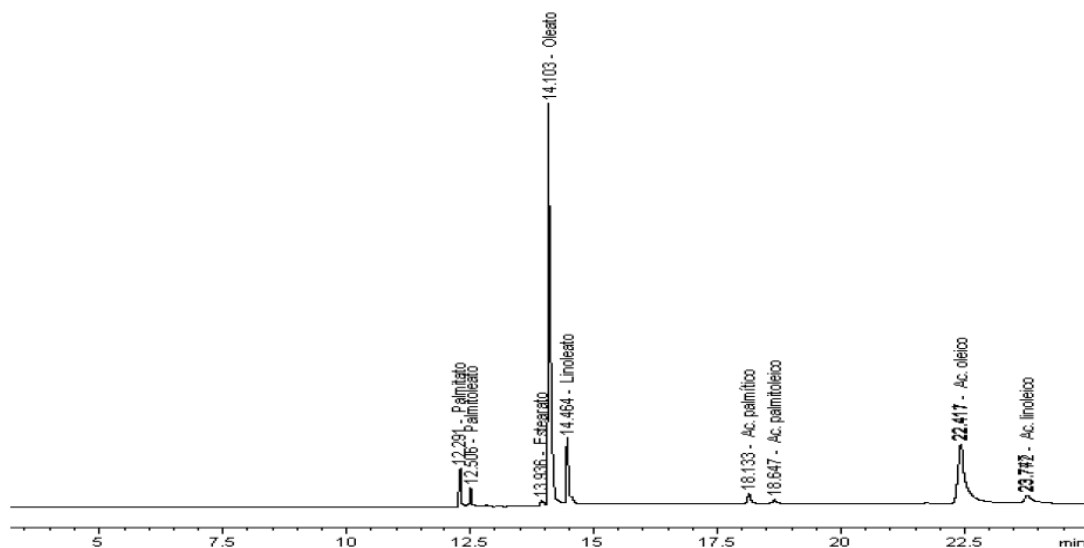
Autor	Catalizador	mmoles SO <sub>3</sub> H/g	mmoles H <sup>+</sup> /g	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)	Actividad catalítica % conv ácido oleico
Este trabajo	<i>Starbons</i> -300-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,1	4	66	11,1	45
Este trabajo	<i>Starbons</i> -300-2-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ClSO <sub>3</sub> H	1,8	4,5	75	14,7	62
Este trabajo	<i>Starbons</i> -300-3-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ClSO <sub>3</sub> H	2,3	4,9	77	15,0	70
Janaun, j. Y col.	CMK-w-SO <sub>3</sub> H	1,29	4,04	<1	--	40
Janaun, j. Y col.	CMK-SO <sub>3</sub> H-w	0,36	2,52	588	5,3	12

Los *Starbons*-300 sulfonados mostraron el 100% de selectividad a los etil ésteres

<sup>58</sup> Kitano, M.; Arai, K.; Kodoma, A.; Kousada, T.; Nakajima, K.; Hayashi, S.; Hara, M. (2009). *Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area*. *Catalysis. Letter*, 131, 242-249.

de ácidos grasos durante la reacción de esterificación de la mezcla de ácidos grasos libres. El perfil cromatográfico mostrado en la figura 32 evidencia la presencia de los etil ésteres en la mezcla de reacción.

Figura 32. Perfil cromatográfico de etil ésteres de ácidos grasos

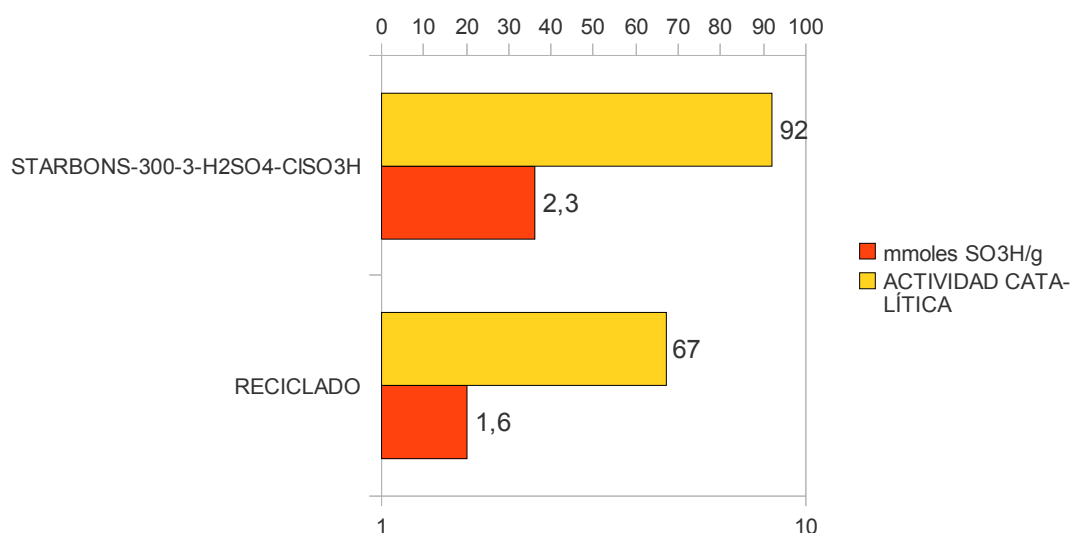


#### 4.9 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

Las pruebas de reuso y estabilidad del catalizador *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* fueron realizadas según Mo y col.<sup>51</sup> La prueba de reuso consiste en recuperar el catalizador después de haber sido empleado en la reacción de esterificación de una mezcla de ácidos grasos con un contenido del 79% en peso de ácido oleico con etanol. En este experimento, el catalizador es separado de la mezcla de reacción mediante decantación y posterior filtración por gravedad. Posteriormente, el catalizador recuperado es lavado exhaustivamente con etanol para eliminar especies orgánicas fisisorbidas durante el proceso de reacción. Luego el catalizador es secado por 12 horas a 100 °C.

La figura 33 ilustra la actividad catalítica del catalizador, *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*, fresco y luego de haber sido recuperado y empleado nuevamente en la reacción de esterificación de una mezcla de ácidos grasos con un contenido del 79% en peso de ácido oleico.

Figura 33. Actividad catalítica del catalizador *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* fresco y recuperado.

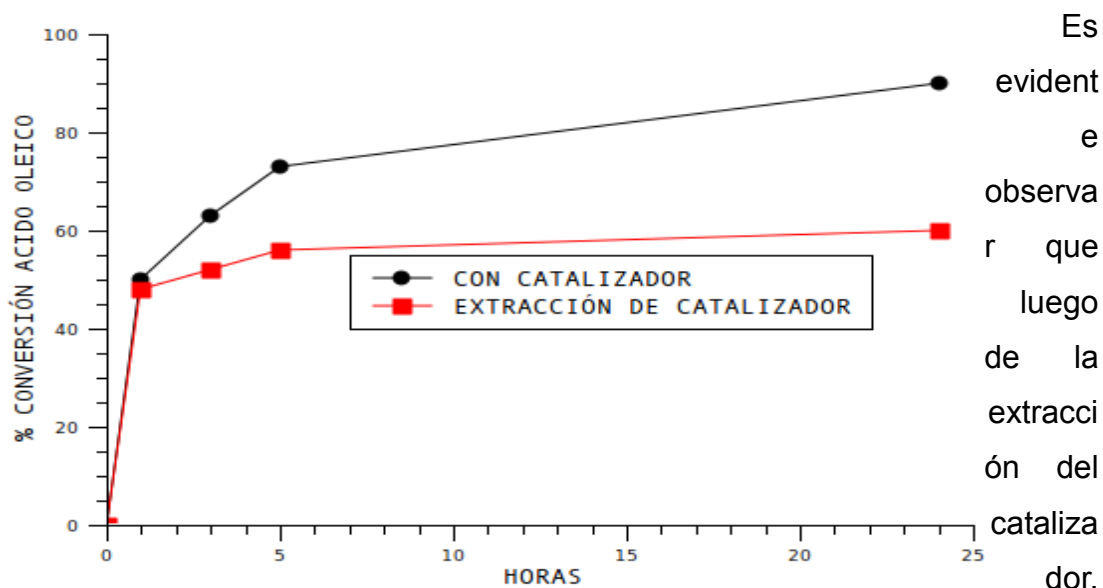


En la figura se observa una disminución del 28% en la actividad catalítica en el catalizador *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* recuperado con respecto al catalizador fresco. Igualmente la cantidad de mmoles de SO<sub>3</sub>H/g se disminuyen en un 30% con respecto al catalizador fresco.

Debido al evidente fenómeno de pérdida de actividad observado en la figura 33, al llevar a cabo la reacción de esterificación, se ha considerado interesante profundizar en el estudio de dicha desactivación. Para esto se ha propuesto la hipótesis de que la desactivación es debido a la posible pérdida de centros ácidos por desorción de estos al medio de reacción. Para comprobar dicha hipótesis se

llevó a cabo un experimento en el cual en la reacción de esterificación se retira el catalizador *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* después de una hora de reacción. Luego la reacción es monitoreada por 25 horas, para cuantificar el % de conversión del ácido oleico. En la figura 34 es posible observar los resultados de este experimento.

Figura 34. Experimento de pérdida de sitios activos



Es evidente e observable que luego de la extracción del catalizador, aun se presenta actividad catalítica. Este hecho experimental comprueba la hipótesis de que la desactivación es debido a la posible pérdida de centros activos por pérdida de estos al medio de reacción. Sin embargo en ausencia del catalizador *Starbons-300-3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* la actividad, después de 25 horas de reacción, es inferior comparada cuando el catalizador está presente en el medio de reacción. Este fenómeno hace pensar que la pérdida de los sitios activos es parcial. Por otro lado, la prueba del cloruro de bario, la cual se emplea para la identificación de iones sulfatos en solución dio negativa. Esto indica posiblemente que los sitios activos se pierden como grupos sulfónicos enlazados covalentemente a anillos aromáticos policíclicos. En la figura 33 se muestra que el catalizador recuperado presenta una concentración de mmoles de SO<sub>3</sub>H/g de 1.6,

la cual es inferior al catalizador fresco con 2.3 mmoles de  $\text{SO}_3\text{H/g}$ . Esto demuestra que el catalizador recuperado mantiene una gran proporción de sitios activos que le permite llevar a cabo nuevamente el proceso catalítico pero con una menor eficiencia. Mo y col han comprobado, para los carbones sulfonados, que la desactivación es debido a la pérdida de anillo aromáticos policíclicos que contienen grupos sulfónicos. Estos investigadores mediante RMN  $^1\text{H}$  han demostrado que en la mezcla de reacción existe presencia de anillos aromáticos policíclicos. Además, mediante análisis elemental, han comprobado la presencia de azufre en la mezcla de reacción en la esterificación del ácido oleico con etanol. Estos investigadores concluyen que los carbones sulfonados son parcialmente solubles en el medio de reacción, lo cual dificulta la recuperación total del catalizador. Sin embargo, los investigadores afirman que la pérdida de los grupos sulfónicos es parcial y que el catalizador recuperado mantiene un 75% de los sitios activos.

## CONCLUSIONES

1. El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en fase sólida del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* requirió un tiempo de adquisición de alrededor 24 horas, mientras que el espectro en fase líquida necesitó un tiempo de operación del equipo de 12 horas. El proceso de solubilización, empleando la ruta de generación de una sal de  $\text{Et}_3\text{PO}$ , puede ser usada para adquirir espectros de mejor resolución manejando tiempos más cortos de operación.
2. En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en fase líquida del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H*, fue posible observar tres señales de carbonos aromático en 128.94 ppm, 131.05 ppm, 132.54 ppm. Además, fue identificada una señal alrededor de 167.94 ppm asignada a carbonos tipo carboxílicos. Por primera vez fue posible resolver la región comprendida entre 125-170 ppm del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de carbonos sulfonados en fase líquida.
3. El espectro HSQC en fase líquida del *Starbons-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H* permitió correlacionar las señales ubicadas en 128.94 ppm y 131.05 ppm asignadas a  $^{13}\text{C}$  con las señales 7.70 ppm y 7.50 ppm, correspondientes a  $^1\text{H}$ . La señal ubicada en 132.54 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$ , que no está correlacionada con ningún protón aromático confirma la presencia de anillos aromáticos policíclicos.
4. La fuerza ácida evaluada por RMN  $^{31}\text{P}$ , empleando óxido de trietilfosfina como molécula sonda, mostró que la celulosa-ácido sulfúrico y  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-IS}$  y el *Starbons-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* tienen una fuerza ácida similar al Amberlyst-15.
5. El potencial Z de los carbonos *Starbons-300-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Starbons-300-2-*

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H- y *Starbons-300-3*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H mostraron una tendencia contraria a la experimentada por carbones de naturaleza básica.

6. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y la RMN 2D HSQC mostraron que el *Starbons-300*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> está constituido por anillos aromáticos policíclicos, además de la presencia de grupos sulfónicos, carboxílicos y fenólicos.
7. La evaluación catalítica mostró que en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres se requiere de la presencia de sitios ácidos fuertes. Se concluye que existe una correlación entre la actividad catalítica y la concentración de grupos sulfónicos. De acuerdo con lo anterior, el *Starbons-300-3*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H tiene sitios ácidos fuertes que lo hacen un material atractivo para ser empleado como catalizador en reacciones ácido-base.
8. Los carbones sulfonados son parcialmente solubles en el medio de reacción, lo cual dificulta la recuperación total del catalizador. Sin embargo, la pérdida de los anillos aromáticos policíclicos con grupos sulfónicos es parcial manteniendo un 75% de los sitio activos.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Clark, J.H. (2002). *Solid Acid for Chemistry*. Acc. Chem. Res. 35, 791-797.
- 2 Centi, G.; Perathoner, S. (2003). *Catalysis and sustainable (green) chemistry*. Catalysis Today, 77, 287-297.
- 3 Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Luque, R. Macquarrie, J. (2006). *Starbons®: New starch-derived mesoporous carbonaceous material with tunable properties*. Angewandte der Chemie International Edition, 45, 3782-3786.
- 4 Ryoo, R.; Hoo, S.; Jun, S. (1999). *Synthesis of highly ordered carbon via template-mediated structural transformation*. Journal of Physical Chemical B, 103(37), 7743-7746.
- 5 Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Luque, R.; Macquarrie, J.; Koutinas, A.; Webb, C. (2007). *Tunable mesoporous material optimised for aqueous phase esterifications*. Green Chemistry, 9, 992-995.
- 6 Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J.; Hayashi, S.; Domen.; Hara, M. (2005). *Biodiesel made with sugar catalyst*. Nature, 438, 178.
- 7 Leonfanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. (1998). *Surface area and texture of catalysts*. Catalysis Today, 41, 207-219.
- 8 Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. (1938). *Adsorption of gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319.
- 9 Brunauer, S. *The Adsorption of Gases and Vapor*, University Press, oxford, 1945.
- 10 Adamson, A.W. (1979). *Química física*. Reverte, Barcelona, España
- 11 Watts, J.F.; Wolstenholme, J. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley and Sons, Chichester, UK.
- 12 Skoog, D.A.; James-Holler, F.; Crouch, S.R. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Sexta Edición, Cengage Learning, Mexico D.F, cap 17, pp. 472-473.
- 13 Niyogi, S.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, E.; Haddon, R.C. (2002). *Chemistry of single-walled carbon nanotubes*. Acc. Chem. Res. 35, 1105-1113.

- 14 Ping Y, Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W. (2002). *Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications*. Acc. Chem. Res. 35, 1096-1104.
- 15 Chen, J.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Haddon, R.C. (1998). *Solution properties of single-walled carbon nanotubes*. Science. 282, 95-98.
- 16 Marshall, M.W.; Nita, S.P.; Shapter, J.G.(2006). *Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid group using a simple chemical process*. Carbon 44, 1137-1141.
- 17 Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. (2006). *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chem. Rev, 106 (3), 1105-1136.
- 18 Hamon, M.A.; Chen, J.; Hu, H.; Chen, Y.; Itkis, M.E.; Rao, A.P.; Eklund, P.C.; Haddon, R.C. (1999). *Dissolution of single-walled carbon nanotubes*. Adv Mater. 11 (10), 834-840.
- 19 Biaglow, A. I.; Gorte, R.J.; Kokotailo, G.T.; White, D. (1994). *A Probe of Brønsted Site Acidity in Zeolites:  $^{13}\text{C}$  Chemical Shift of Acetone*. Journal of Catalysis, 148, 779-786.
- 20 Farcasiu, D.; Ghenciu, A. (1992). *Evaluation of acidity of strong acid catalysts I. Derivation of an acidity function from carbon-13 NMR measurements*. Journal of Catalysis, 134, 118-125.
- 21 Ripmeester, J.A. (1983). *Surface acid site characterization by means of CP/MAS nitrogen-15 NMR*. Journal of The America Chemical Society, 105, 2925-2927.
- 22 Deleplanque, J.; Hubaut, R.; Bodart, P.; Fournier, M.; Rives, A. (2009)  *$^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  Solid.State NMR of trimethylphosphine adsorbed on heteropolytungstate supported on silica*. Applied surface, 255, 4897-4901.
- 23 Shaabani, A.; Maleki, A. (2007). *Cellulose sulfuric acid as a bio-supported and recyclable solid acid catalyst for the one-pot three-component synthesis of amino nitriles*. Applied Catalysis, 331, 149-151.
- 24 Roperro, J.L.; Aldana, A.; Gómez, R.; Niño, M.E. (2010). *Sulfated titania [ $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ ]: A very solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol*. Applied Catalysis, 379, 24-29.

- 25 Osegovic, J.P.; Drago, R.S. (1998). *A Solid Acidity Scale Based on the  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR shift of Chemosorbed triethylphosphine Oxide*. Journal of Catalysis, 182, 1-4.
- 26 Riddle, F.L.; Fowkes, F.M. (1990). *Spectral Shifts in Acid-Based Chemistry. 1. Van der Waals Contributions to Acceptor Number*. J. Am. Chem. Soc, 112, 9, 3259-3264.
- 27 Zheng, A.; Huang, S.J.; Chen, W.H.; Wu, P.H.; Zhan, H.; Lee, H.K.; Ménorval, L.C.; Deng, F.; Liu, S.B. (2008).  *$^{31}\text{P}$  Chemical Shift of Adsorbed Trialkylphosphine Oxides for Acidity Characterization of solid Acid Catalysts*. Journal of Physical Chemistry. A, 112, 7349-7356.
- 28 Mo, X.; Lotero, E.; Liu, Y.; Goodwin, J.G. (2008). *A Novel Sulfated Carbon Composite Solid Acid Catalysts for Biodiesel Synthesis*. Catal Let, 123, 1-6.
- 29 Takagaki, A.; Toda, M.; Okamura, M.; Kondo, J.N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. (2006) *Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid*. Catalysis Today, 116, 157-161.
- 30 Lou, W.Y.; Zong, M.H.; Duan, Z.Q. (2008). *Efficiente production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste olis using various carbohydrate-derived solid acid catalysts*. Bioresource Technology, 99, 8752-8758.
- 31 Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Kato, H.; Tamura, A.; Kondo, H.; Yanagawa, S.; Hayashi, S.; Hara, M. (2011). *SO<sub>3</sub>H-bearing mesoporous carbon with highly selective catalysis*. Microporous and mesoporous Material, 143, 2-3, 443-450.
- 32 Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. (2010). *Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid*. Solid State Science, 12, 1029-1034.
- 33 Janaun, J.; Ellis, N. (2011). *Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts*. Applied Catalysis, 394, 25-31.
- 34 Lou, W.; Zong, M.; Duan, Z. (2008). *Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-cotaining waste oils using various carbohydrate-derived solid acod catalysts*. Bior. Tech, 99, 8752-8758.
- 35 Xing, R.; Liu, Y.; Chen, Li.; Wu, H.; Jiang, Y.; He, M.; Wu. P. (2007). *Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon material*. Micropor. Mesopor. Mater, 105, 41-48.

- 36 Yu, H.; Fang, H.; Zhang, H.; Li, B.; Deng, F. (2009). *Acidity of sulfated tin oxide and sulfated zirconia: A view from solid-state NMR spectroscopy*. Catal. Commun, 10, 920-924.
- 37 Osegovic, J.P.; Drago, R.S. (2000). *Measurement of the Global Acidity of Solid Acids by  $^{31}\text{P}$  NMR of Chemisorbed Triethylphosphine Oxide*. J.Phys.Chem. B, 104, 147-154.
- 38 Kanthasamy, R.; Mbaraka, I.K.; Shanks, B.H.; Larsen, S.C. (2007). *Solid-State MAS NMR Studies of Sulfonic Acid-Functionalized SBA-15*. Appl. Magn. Reson, 32, 513-526.
- 39 Zhao, Q.; Chen, W.H.; Huang, S.J.; Wu, Y.C.; Lee, H. K.; Liu, S.B. (2002). *Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites*. J. Phys. Chem. B, 106, 4462-4469.
- 40 Melero, J.A.; Stucky, G.D.; Van Grieken, R.; Morales, G. (2002). *Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups*. Journal of Material. Chemistry, 12, 1664-1670.
- 41 Wilson, K.; Clark, J.H. (2000). *Solid acids and their uses as environmentally friendly catalysts in organic synthesis*. Pure Appl. Chem. 72, (7) 1313-1319.
- 42 Wu, L.; Yang, C.; Zhang, C.; Yang, L. (2009).  *$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SiO}_2$  and Amberlyst 15: Two Efficient Heterogeneous catalysts for Synthesis of N-Acylsulfonamides under Solvent-free Conditions*. Bull. Korean Chem. Soc. 30, (7), 1665-1666.
- 43 Zhao, L.; Baccile, N.; Gross, S.; Zhang, Y.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici. (2010). *Sustainable nitrogen-doped carbonaceous material from biomass derivatives*. Carbon, 3778-3787.
- 44 Montes, M.A.; Suárez, D.; Menéndez, J.A.; Fuente, E. (2004). *On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview*. Carbon, 42, 1219-1225.
- 45 Pietrzak, R.; Wachowska, H.; Nowicki, P. (2006). *Preparation of nitrogen enriched activated carbons from brown coal*. Energy Fuels, 20(3), 1275-80.
- 46 Gammon, W.J.; Hoatson, G.L.; Holloway, B.C.; Vold, R.L.; Reilly, A.C. (2003). *Bonding in hard and elastic amorphous carbon nitride films investigated using N-15, C-13, and H-1 NMR spectroscopy*. Phys. Rev., 68(19), 195401, 1-8.
- 47 Nasef, M.M.; Saidi, H. (2006). *Surface studies of radiation grafted sulfonic acid*

*membranes: XPS and SEM analysis. Appl. Surf. Sci.* 252, 3073-3084.

48 Lu, D.; Zou, H.; Guan, R.; Dai, H.; Lu, L. (2005). Sulfonation of Polyethersulfone by Chlorosulfonic Acid. *Polymer Bulletin.* 54, 21-28.

49 Xin, R.; Liu, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; Wu, H.; Jiang, Y.; He, M.; Wu, P.(2007). Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 105, 41-48

50 Ania, C.O.; Parra, J.B.; Pis, J.J. (2002). *Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds.* *Fuel Processing Technology*, 79,265-271.

51 Mo, X.; López, D.E.; Suwannakarn, K.; Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J.G.; Lu, C. (2008). Activation and deactivation characteristic of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis.* 254, 332-338.

52 Okamura, M.; Takagaki, A.; Toda, M.; Kondo, J.N.; Domen, K.; Tatsumi, T.; Hara, M.; Hayashi, S. (2006). *Acid-Catalyzed Reactions on Flexible polycyclic Aromatic carbon in Amorphous Carbon.* *Chem. Mater.* 18, 3039-3045.

53 Budarin, V.; Clark, J.H.; Luque, R.; White, R. (2009). *Starbons: Cooking up Nanostructured Mesoporous Materials.* *Material Matter.*<sup>TM</sup> (Aldrich Chemistry). 4 (1), 19-22.

54 Boehm, H.P. (2002). *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment.* *Carbon*, 40, 145-149.

55 Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.

56 Liu, R.; Wang, X.; Zhao, X.; Feng, P. (2008). *Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel.* *Carbon.* 46, 1664-1669.

57 Díaz, M.A.; Gómez,V.; Fernández, G.; Cuerda, E.M.; Macías, A. (2004). *Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods.* *Applied surface science*, 138, 309-313.

58 Kitano. M.; Arai, K.; Kodoma, A.; Kousada, T.; Nakajima, K.; Hayashi, S.; Hara, M. (2009). *Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area.* *Catal. Lett.*, 131, 242-249.

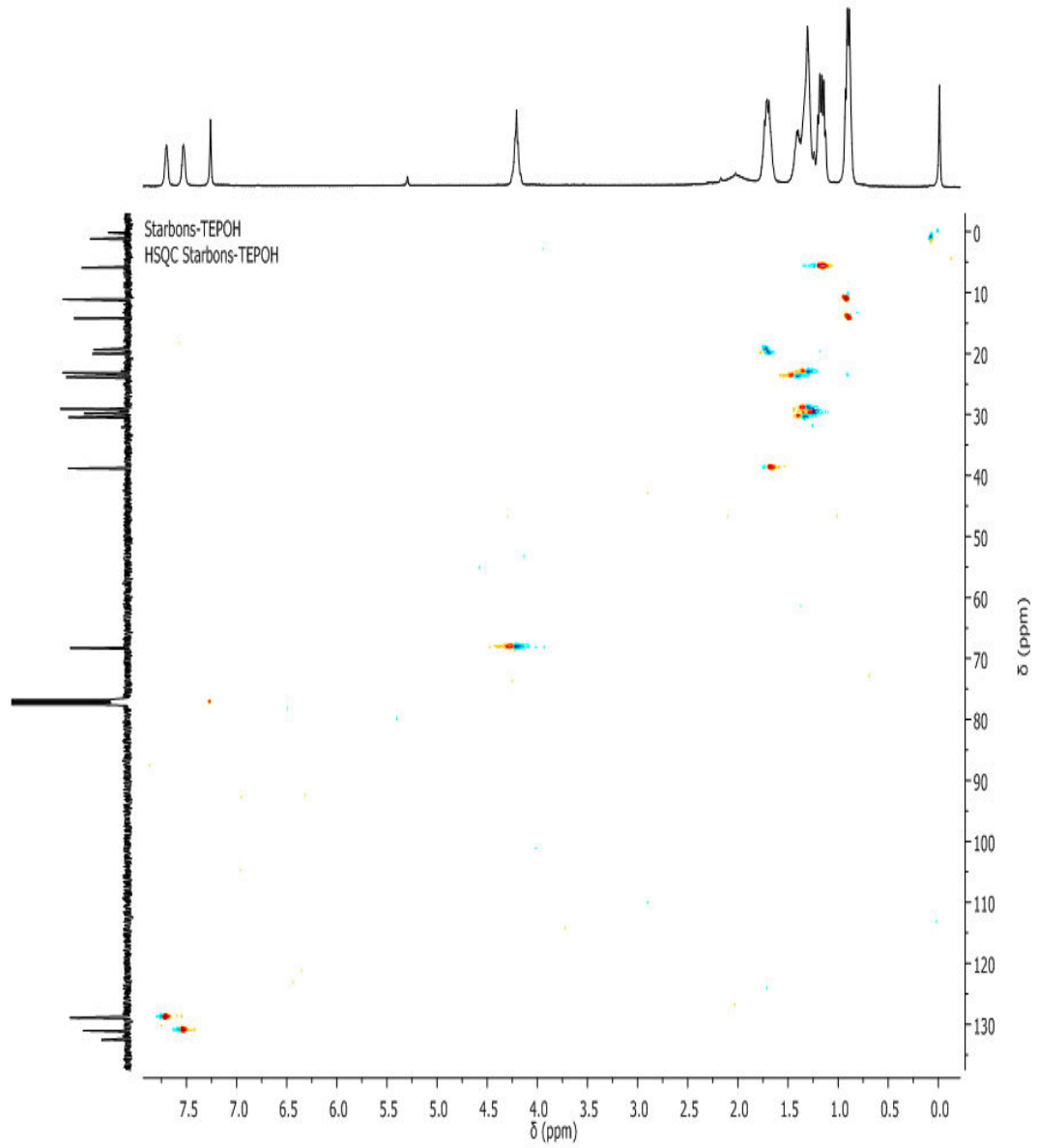
## ANEXOS 1

### MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO

Inyector	Temperatura: 240 °C Gas de arrastre: He Presión: 9,92 psi Flujo: 84,1 mL/min
Columna	HP-InnoWax Polietilenglicol 30 m x 0,320 mm x 0,25 µm
	Flujo constante de 2 mL/min Presión 9,92 psi Velocity average: 34 cm/seg
Horno	Temperatura inicial: 60 °C por 1 min
	Rampa 1: 15 °C/min hasta 150 °C por 0 min
	Rampa 2: 10 °C/min hasta 230 °C por 15 min
Detector	FID Temperatura: 240 °C H <sub>2</sub> : 45 mL/min Aire: 400 mL/min

## ANEXO 2

### ESPECTRO COMPLETO RMN 2D HSQC STARBON-300-2-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ClSO<sub>3</sub>H- OXIDO DE TRIETILFOSFINA



**ANEXO 3**  
**ESPECTRO DE MASAS DEL ETIL OLEATO**

