

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES
HÍBRIDOS SINTETIZADOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN
DE GRUPOS ESTIRENSULFÓNICOS SOBRE SBA-15**

Autora:	Nerea González Vega
Directores:	Gabriel Morales Sánchez
	Antonio Martín Rengel

El presente trabajo de investigación titulado “**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES HÍBRIDOS SINTETIZADOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN DE GRUPOS ESTIRENSULFÓNICOS SOBRE SBA-15**” constituye la Memoria que presenta Dña. Nerea González Vega correspondiente a la asignatura TRABAJO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de D. Gabriel Morales Sánchez y D. Antonio Martín Rengel.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 29 de julio de 2009:

Fdo. Gabriel Morales Sánchez

Fdo. Antonio Martín Rengel



AGRADECIMIENTOS

*A mi familia y amigos, a todos ellos,
porque durante estos años han estado ahí
con su perseverante y constante apoyo,
porque han creído en mí en todo momento,
porque han estado en lo bueno y también en lo malo.*

A todos ellos, gracias.



ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS	3
2.1.1 Surfactantes y sistemas micelares	3
2.1.2 Mecanismos de síntesis de materiales mesoporosos	5
2.1.3 Material mesoestructurado tipo SBA-15	8
2.2 INCORPORACIÓN DE FUNCIÓN ÁCIDA EN MATERIALES MESOPOROSOS	10
2.2.1 Materiales mesoporosos funcionalizados con aluminio	11
2.2.2 Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos	12
2.3 POLIMERIZACIÓN RADICALARIA POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)	15
3. OBJETIVOS	23
4. METODOLOGÍA	24
4.1 REACTIVOS Y MATERIAL EMPLEADO	24
4.2 SÍNTESIS DE MATERIALES	24
4.2.1 Síntesis de SBA-15	24
4.2.2 Síntesis de iniciador de polimerización	25
4.2.3 Anclaje de iniciador a SBA-15 mediante grafting	26
4.2.4 Preparación de iniciador-SBA-15 mediante co-condensación	27
4.2.5 Preparación de materiales polimerizados mediante ATRP en medio acuoso	29
4.3 CARACTERIZACIÓN	30
4.3.1 Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno	30
4.3.2 Difracción de rayos X	30
4.3.3 Termogravimetría	31
4.3.4 Análisis elemental	32



4.3.5	Resonancia magnética nuclear (RMN)	33
4.3.6	Infrarrojos	33
4.3.7	Capacidad ácida	34
4.3.8	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	35
4.4	<i>ENSAYOS CATALÍTICOS</i>	36
4.4.1	Instalación experimental y procedimiento	36
4.4.2	Técnica de análisis: cromatografía de gases	38
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
5.1	<i>MATERIALES FUNCIONALIZADOS CON INICIADOR</i>	41
5.2	<i>MATERIALES POLIMERIZADOS</i>	49
5.3	<i>EVALUACIÓN CATALÍTICA</i>	58
6.	CONCLUSIONES	63
7.	BIBLIOGRAFÍA	64



1. RESUMEN

Para la síntesis de productos de química fina existen numerosos procesos industriales que emplean tecnologías basadas en procesos de catálisis ácida. Normalmente en la industria se utilizan sistemas catalíticos ácidos que se basan en ácidos minerales convencionales como AlCl_3 , HF, H_2SO_4 , etc., cuyo uso supone una serie de problemas como son la toxicidad, la corrosividad y la generación de importantes corrientes de residuos peligrosos.

Como consecuencia de unas normativas medioambientales cada vez más exigentes y los crecientes requerimientos de calidad que deben cumplir este tipo de productos, pues algunos son precursores de productos farmacéuticos, aditivos de alimentación, etc., el presente trabajo estudia la posibilidad de sustituir un catalizador ácido homogéneo por uno heterogéneo.

Por tanto, como parte de una línea de investigación del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos, en este proyecto se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de un catalizador sólido ácido cuya principal característica es la hidrofobicidad superficial que presenta, necesaria para las reacciones con moléculas apolares de gran tamaño como por ejemplo el ácido oleico.

El material preparado es un sólido híbrido orgánico/inorgánico sulfonado. Este catalizador combina las propiedades estructurales propias de la sílice y la funcionalidad química que proporciona el recubrimiento polimérico sulfonado. El método de síntesis empleado consistió en la formación de la estructura silícea mesoporosa tipo SBA-15, funcionalizada con moléculas de silano iniciador mediante diferentes vías como son el grafting y la co-condensación. Mediante el grafting se obtuvieron tres tipos de materiales mesoestructurados funcionalizados con iniciador, en función de la cantidad de silano iniciador añadida en la síntesis. En el caso de la co-condensación fueron dos los materiales mesoestructurados (funcionalizados con iniciador) obtenidos, dependiendo de las cantidades de silano iniciador y TEOS empleadas. Finalmente, se llevó a cabo la preparación de materiales polimerizados mediante ATRP (polimerización controlada) en medio acuoso. En esta última etapa se produjo la incorporación de especies sulfonadas al material con el fin de obtener centros activos ácidos.

Los materiales obtenidos han sido evaluados mediante diferentes técnicas de caracterización con el fin de determinar tanto sus propiedades texturales como el grado de



incorporación orgánica que han sufrido. Así, de entre todos los materiales polimerizados se eligió uno de ellos cuyas condiciones de síntesis dieron como resultado propiedades óptimas. El material elegido se empleó en una reacción para evaluar su actividad catalítica. Como test catalítico se seleccionó la esterificación de ácido oleico con n-butanol, ya que se trata de una reacción en la que es necesario un cierto grado de hidrofobicidad superficial.

Los resultados catalíticos obtenidos han mostrado rendimientos intermedios a los de algunos catalizadores comerciales (Amberlyst-15 y SAC-13): comparando el catalizador preparado con el catalizador comercial Amberlyst-15, los rendimientos fueron superiores durante la primera hora de reacción para luego quedar por debajo durante las horas restantes. Con respecto al catalizador SAC-13, el catalizador presentado en este proyecto dio mejores conversiones para todos los tiempos de reacción.

Finalmente, el catalizador estudiado fue sometido a un segundo ciclo de reacción para evaluar la posibilidad de ser reutilizado, dando resultados muy similares al primer uso. Por tanto, puede decirse que se trata de un tipo de catalizador reutilizable.



2. INTRODUCCIÓN

2.1 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

En los últimos años hemos sido testigos de la expansión en el campo de los materiales porosos, dedicándose importantes esfuerzos de investigación debido al interés que despiertan sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, catalizadores o soporte de fases activas. Las características principales que hacen posible su aplicación en dichos campos son la forma, la conectividad y la distribución de tamaños de poro. Precisamente esto último nos permite definir un material mesoporoso. Según la I.U.P.A.C.:

- Microporosos: diámetro de poro inferior a 20 Å.
- Mesoporosos: diámetro de poro en el intervalo 20-500 Å.
- Macroporosos: con diámetro de poro superior a 500 Å.

En la síntesis de los materiales mesoporosos, al igual que en el caso de las zeolitas (microporosos), se necesitan moléculas orgánicas que actúen como “plantillas”. Se producen por interacción en medio acuoso entre una fase micelar compuesta por un agente tensoactivo o surfactante y la fase inorgánica, constituida fundamentalmente por sílice altamente despolimerizada.

Una de las diferencias entre las zeolitas y los materiales mesoporosos radica en que las paredes de los poros de estos últimos están compuestas de sílice amorfa, es decir, se encuentran repletas de defectos estructurales debidos a la hidrólisis y posterior condensación de la fuente de sílice. Dicha condensación no es completa, lo que provoca que queden átomos de silicio unidos a grupos OH (grupos silanol) en las paredes [Melero, 2005].

2.1.1 SURFACTANTES Y SISTEMAS MICELARES

Los surfactantes o tensioactivos son una parte esencial en la síntesis de materiales mesoporosos. Se caracterizan por ser moléculas con carácter anfifílico, es decir, presentan una dualidad hidrófobo-hidrófilo debido a la presencia de al menos un grupo de cabeza polar hidrófila y de otro grupo apolar hidrófobo en la cola (normalmente una cadena hidrocarbonada).



Los tensioactivos empleados en la síntesis de materiales mesoporosos pueden ser de distintos tipo [Melero, 2005]:

- **Catiónicos:** el grupo de cabeza posee carga positiva, generalmente un grupo alquilamonio, y la zona hidrófoba de la molécula (cola) suele ser una cadena hidrocarbonada.
- **Surfactantes geminales:** familia de surfactantes sintéticos que constan de una cadena hidrófoba, un grupo catiónico, un espaciador, un segundo grupo catiónico y otra cadena hidrófoba. En realidad constituyen un subgrupo de los surfactantes catiónicos.
- **Aniónicos:** el grupo polar de cabeza posee carga negativa (sulfato, fosfato o carboxilato). La cola hidrófoba sigue siendo, de manera general, un hidrocarburo de cadena larga.
- **Zwitteriónicos:** surfactantes bipolares en los que coexisten un grupo aniónico y otro grupo catiónico. En función de las condiciones de la síntesis la carga se encontrará localizada en uno o en otro.
- **No iónicos:** familia de tensioactivos constituida por moléculas no iónicas ni ionizables en condiciones normales. La cabeza hidrófila está compuesta generalmente por una cabeza de polióxido de etileno y la cola (parte hidrófoba) puede ser una cadena alifática, alquilaromática o un polióxido de propileno.
- **Neutros:** grupo constituido principalmente por aminas de cadena larga. La parte hidrófoba es una cadena hidrocarbonada larga y la cabeza hidrofílica está constituida por un grupo amino. En función de las condiciones de la síntesis, dicho grupo puede estar protonado o no.

En la Figura 1 se representan algunos de los tipos de surfactantes mencionados.

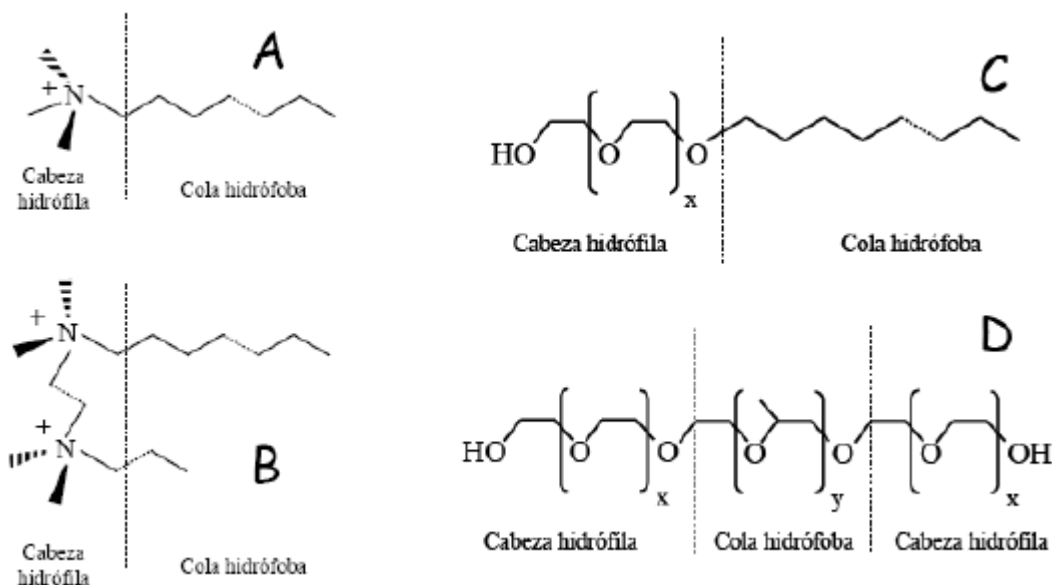


Figura 1. Representación esquemática de algunos tipos de surfactante: (A) catiónico tipo tetraalquilamonio; (B) geminal; (C) no iónico tipo poli(óxido de etileno); (D) no iónico tipo copolímero bloque de poli(óxidos de etileno y propileno).

Cuando las moléculas de surfactantes se encuentran en medio acuoso se agrupan formando agregados denominados micelas, por efecto de interacciones electrostáticas. La conformación de las micelas se produce de forma que las cabezas polares de las moléculas (parte hidrófila) se orientan hacia el medio acuoso, quedando las colas apolares (parte hidrófoba) orientadas hacia el interior de las micelas [Potter, 1994]. Los agregados micelares pueden tener diferentes geometrías en función de la concentración y la temperatura del sistema.

2.1.2 MECANISMOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS

En la síntesis de materiales mesoporosos los agentes directores de estructura no son moléculas orgánicas sencillas (como en el caso de los materiales microporosos) sino agregados de moléculas de surfactante sobre los que condensa la sílice adoptando una estructura determinada.

Inicialmente se propuso un mecanismo llamado “Cristal Líquido” (LCT) [Vartuli, A. y col, 1994] [Kresge, 1992]. Dicho mecanismo se representa en la Figura 2.

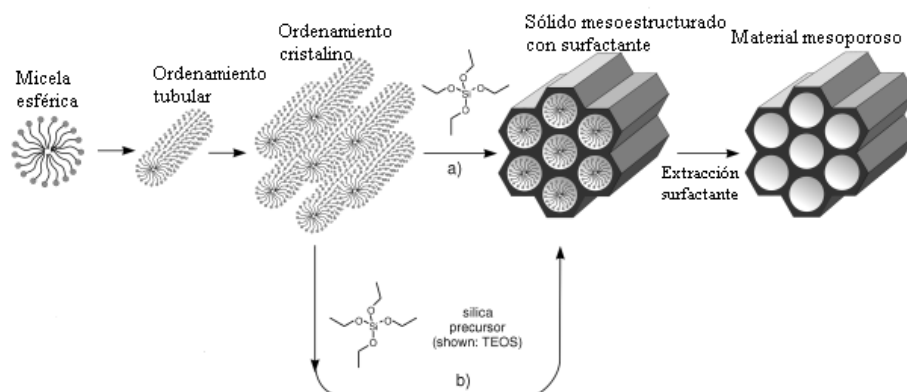


Figura 2. Mecanismo de Cristal Líquido.

El papel del director de la estructura lo desempeña de forma dominante el surfactante, aunque existe la posibilidad de la influencia de las condiciones de síntesis (temperatura, aditivos, contraiones presentes y fuerza iónica del medio).

Posteriormente, tras numerosos estudios, este mecanismo fue rebatido llegándose a la conclusión de que son las interacciones orgánico-inorgánico de tipo electrostático las determinantes en la formación de la fase mesoporosa [Huo y col., 1994]. Por tanto, la sílice tiene un papel determinante en la agregación y reordenamiento de las micelas, como se muestra en la Figura 3 [Chen y col., 1993].

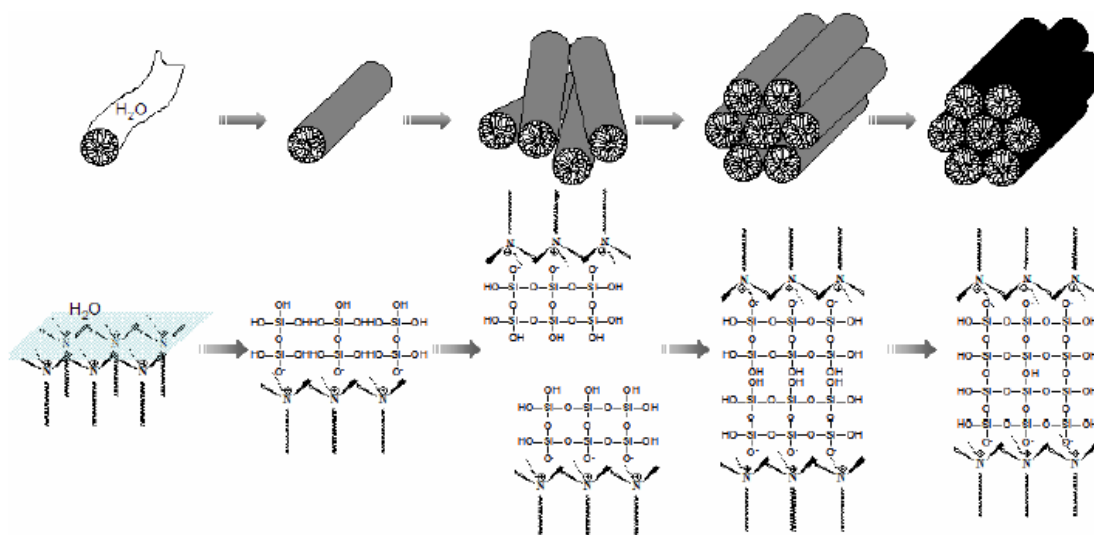


Figura 3. Mecanismo propuesto para la formación de MCM-41.



En función de la interacciones que gobiernan la formación del material se distinguen varios tipos de mecanismos de formación de estructuras mesoporosas. Algunos de ellos son:

Surfactantes iónicos

- **S⁺T⁻**: mecanismo habitual de síntesis de materiales mesoporosos en medio alcalino. Se basa en interacciones electrostáticas entre la sílice despolimerizada cargada negativamente (T⁻) y el surfactante de tipo catiónico (S⁺) [Huo y col., 1994].
- **ST⁺**: en este caso se trata de surfactantes aniónicos, mientras que la especie inorgánica suele ser plomo, aluminio o metales de transición.
- **S⁺X⁻T⁺**: en el medio existe un contraión que se sitúa en la interfase entre las especies inorgánicas y el surfactante. Este mecanismo se da en un medio fuertemente ácido (pH < 2) para que las especies de silicio estén protonadas. El surfactante puede ser catiónico, siendo su contraión X⁻ el que se encuentra envuelto en la interfase.
- **S⁺M⁺T⁻**: como en el caso anterior, existe un contraión que ahora es un catión metálico. El surfactante es aniónico. Este mecanismo es efectivo para la formación de óxidos mesoporosos no silíceos como óxidos de zinc o alúminas laminares.

Surfactantes no iónicos

- **N^oH⁺X⁻T⁺**: se pueden emplear surfactantes no iónicos tipo copolímeros de polióxidos de etileno y/o propileno que se protonan en medio ácido dando lugar a especies catiónicas [Zhao y col., 1998A]. El mecanismo es similar al que se presenta cuando se tiene un surfactante catiónico mediado por su contraión X⁻ a pH < 2 para tener las especies de sílice altamente despolimerizadas cargadas positivamente. El material SBA-15 se sintetiza por este mecanismo mediante un surfactante no iónico (Pluronic123) en medio ácido (HCl).
- **S^oT^o**: el surfactante empleado es neutro (alquilamina) y el mecanismo se rige por enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de las aminas y la sílice hidroxilada en medio neutro [Tanev y Pinnavaia, 1995]. También siguen esta vía los sistemas con surfactantes no iónicos compuestos por grupos de cabeza tipo óxidos de polietileno (N^oT^o) en medio neutro [Bagshaw y col., 1995].
- **S-I**: mecanismo de síntesis para materiales mesoporosos basados en metales de transición, empleando aminas neutras como surfactante. Existe un enlace covalente



entre el surfactante y la especie inorgánica al coordinar el nitrógeno de la amina al átomo metálico [Sayari y col., 1997].

Una vez polimerizada la sílice sobre las micelas, las estructuras que se obtienen son sólidos mesofásicos en los que el tensioactivo queda ocluido dentro de los poros. Es importante retirar el surfactante de los poros; para ello se pueden emplear diferentes métodos:

1. Tratamiento térmico o calcinación: fue el primer método desarrollado. Se trata el material a elevadas temperaturas controlándose la rampa de temperatura así como la atmósfera en la que transcurre la calcinación [Beck y col., 1992] [Kresge y col., 1992].
2. Extracción con disolventes: se produce la eliminación del tensioactivo mediante disolventes a bajas temperaturas (mezclas etanol/HCl). Evita la posible modificación estructural de la parte inorgánica del sólido debido a las elevadas temperaturas de un tratamiento térmico [Chen y col., 1993]

2.1.3. MATERIAL MESOESTRUCTURADO TIPO SBA-15

El material mesoestructurado tipo SBA-15 ha sido el empleado en el presente trabajo, por lo que se incluirá más información acerca del mismo.

El material SBA-15 está constituido por una estructura de sílice mesoporosas con un ordenamiento hexagonal definido, con tamaños de poro uniformes [Zhao y col., 1998A]. El tensioactivo empleado para dirigir la organización de las especies de silicio durante su proceso de polimerización fue el Pluronic 123 (surfactante de tipo no iónico). Es un copolímero tribloque basado en óxido de etileno y óxido de propileno cuya fórmula es $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$.

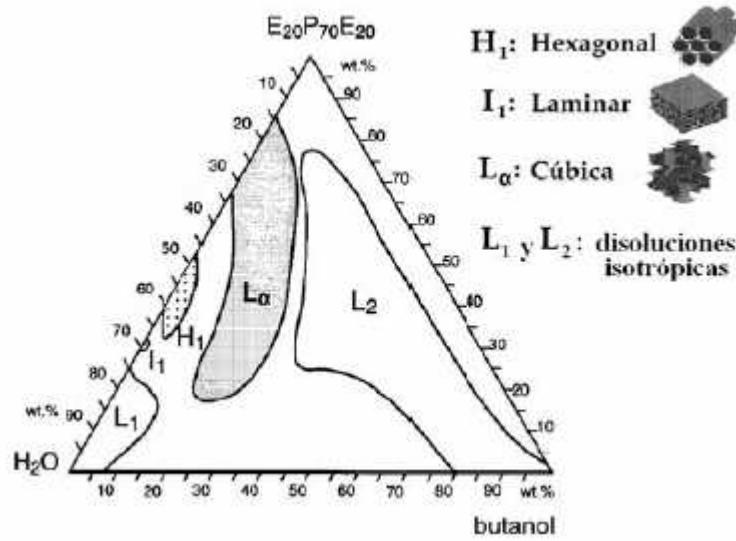


Figura 4. Diagrama ternario de fases del surfactante no iónico Pluronic123 en el sistema butanol- H_2O

En la Figura 4 está representado el diagrama ternario de fases de la mezcla butanol-agua-Pluronic123 [Holmqvist y col., 1998]. En él se observa que es posible obtener tres tipos de fases, aunque este trabajo se ha centrado en la hexagonal H_1 , responsable de la estructura SBA-15.

Los materiales SBA-15 se sintetizan en medio ácido para dar lugar a mesofases hexagonales planas (grupo espacial $p6mm$) altamente ordenadas. Pueden ser preparados sin dificultad a bajas temperaturas (35-80 °C) con un amplio intervalo de tamaños de poro y espesores de pared uniformes. Para eliminar el copolímero (Pluronic123) de la estructura se calcina el material a 500 °C.

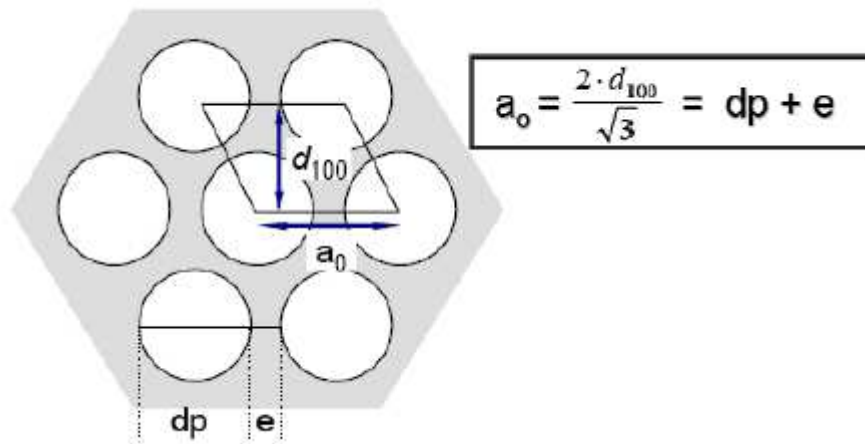


Figura 5. Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación [001]. dp : diámetro de poro, e : espesor de pared.

El material SBA-15 tiene una estructura porosa con espaciados de d_{100} inusualmente grandes (74,5 – 320 Å) entre los planos (100), tamaños de poro entre 46 y 300 Å, volúmenes de poros de hasta 2,5 cm³/g y espesores de pared de entre 31 y 64 Å. En la Figura 5 se representa esquemáticamente el significado de estas dimensiones del material.

Además, se ha demostrado la existencia de microporosidad en las paredes de sílice amorfa [Kruck y col., 2000] [Jun y col., 2000] [Van Grieken y col., 2003]. Los microporos conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria y son producidos por cadenas de óxido de etileno del surfactante que, debido a su hidrofilia, quedan atrapadas en las paredes silíceas durante el proceso de condensación y son eliminadas posteriormente en la calcinación. Como resultado, los canales presentan una porosidad interna irregular como se muestra en la Figura 6.

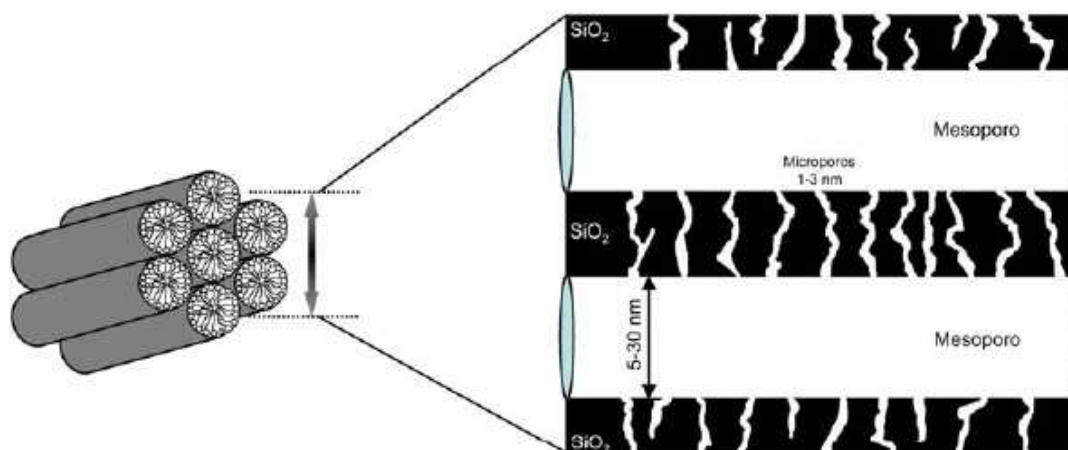


Figura 6. Esquema de canales meso y microporosos que conforman el material SBA-15.

2.2 INCORPORACIÓN DE FUNCIÓN ÁCIDA EN MATERIALES MESOPOROSOS

Debido a las ventajas de los sistemas catalíticos heterogéneos, cada vez son más los procesos industriales que utilizan sólidos ácidos en sustitución de los correspondientes ácidos convencionales de carácter homogéneo [Tanabe y col., 1999]. Se estima que en la actualidad existen más de 100 procesos industriales que se desarrollan mediante catálisis ácida heterogénea. De todos ellos, aproximadamente el 40% utilizan zeolitas como catalizadores ácidos (ZDM-5, Mordenita, Zeolita beta, Zeolita Y, Zeolita USY, etc.) [Tanabe y col., 1999], convirtiéndose así en los catalizadores más empleados en catálisis ácida heterogénea.



Las zeolitas tienen una gran desventaja debido a su reducido tamaño de poro, el cual limita su aplicación en determinadas reacciones. Por este motivo, es de gran interés la incorporación de la funcionalidad ácida a soportes de mayor tamaño de poro, destacando como alternativa los materiales silíceos con ordenamiento mesoscópico.

En los materiales mesoporosos ordenados hay que destacar la posibilidad de incorporar heteroátomos y/o funcionalidades orgánicas, bien en la superficie de los canales, bien como parte de las paredes o bien atrapados dentro de la pared sólida, tanto por síntesis directa como por intercambio iónico, impregnación o técnicas de anclaje. La matriz silícea será la que aporte estabilidad térmica, mecánica o estructural y los heteroátomos y las funciones orgánicas constituirán o serán precursores de las especies activas en la catálisis.

Los catalizadores mesoporosos funcionalizados con grupos ácidos más comunes se describen a continuación.

2.2.1 MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS CON ALUMINIO

El aluminio fue el primer heteroátomo que se incorporó en una estructura mesoporosa, en concreto en la denominada MCM-41 [Kresge y col., 1992], con el objetivo de introducir centros ácidos catalíticamente activos similares a los presentes en otros aluminosilicatos como en las zeolitas.

Hay que tener en cuenta la baja estabilidad de los centros ácidos tipo Brønsted en estos materiales, justificada por la naturaleza amorfa de las paredes [Corma y col., 1994].

Estos aluminosilicatos han sido utilizados con éxito [Corma y col., 1998] principalmente en el craqueo catalítico de fracciones del petróleo y en reacciones de isomerización y oligomerización de olefinas. Pero su aplicación en Química Fina está realmente limitada debido a la relativa debilidad de sus centros ácidos [Corma, 1997].

Diversos grupos de investigación trabajan en incorporar zeolitas en las paredes amorfas de los materiales mesoporosos con el objetivo de obtener materiales híbridos que reúnan propiedades ventajosas de ambos tipos de compuestos [Ryoo R. y col., 1997] [Bagshaw S.A. y col., 1998] [Pauly T. R. y col., 1999] [Luan Z. y col., 1999] [Yue Y. y col., 1999].

2.2.2 MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS

Los materiales mesoporos funcionalizados con grupos sulfónicos son catalizadores interesantes en procesos catalíticos ácidos por su elevada fortaleza ácida, gran superficie específica y alta accesibilidad a sus centros activos [Van Rhijn W. M. y col, 1998B] [Margolese y col., 2000] [Wilson K. y col., 2002] [Melero J. A. y col., 2002]. Se pueden incorporar grupos sulfónicos de distinta naturaleza (Figura 7), cada uno de los cuales presenta una fortaleza ácida diferente.

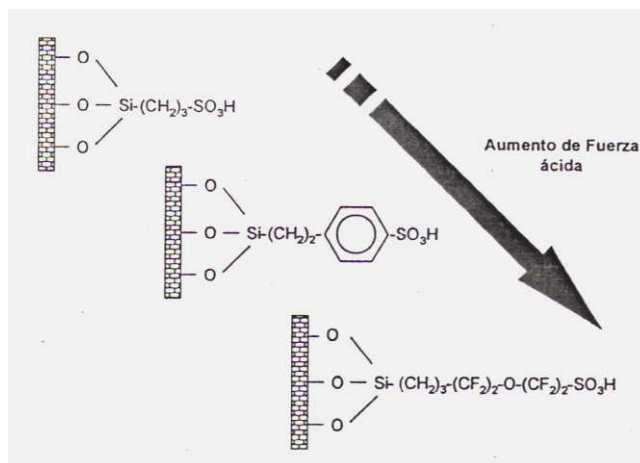


Figura 7. Materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos de distinta naturaleza.

Según la naturaleza del grupo sulfónico:

Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos propil y arilsulfónicos

Existen dos vías de síntesis para la obtención de estos materiales:

1. La vía indirecta es la más estudiada [Van Rhijn y col., 1998A] [Lim y col., 1998] [Bossart y col., 1999] [Díaz y col., 2001] [Lindlar y col., 2001] [Clark y col., 2000].

Los pasos a seguir son:

- Incorporación a la matriz silícea del precursor del grupo sulfónico (mercaptopropiltrimetilsilano) mediante técnicas de anclaje (grafting) o

recubrimiento con una monocapa de grupos mercaptopropilsilano en condiciones de humedad controlada.

- Posterior oxidación del grupo tiol a su correspondiente grupo sulfónico.
2. También se desarrolló un método alternativo de síntesis directa [Margolese y col., 2000]. La síntesis se fundamenta en la condensación conjunta de las especies de silicio y del precursor del grupo sulfónico (MPTMS) en presencia del promotor de estructura y agua oxigenada. Esta metodología permite la incorporación de grupos tioles, su oxidación in-situ a grupos sulfónicos y su intercambio ácido en una sola etapa.

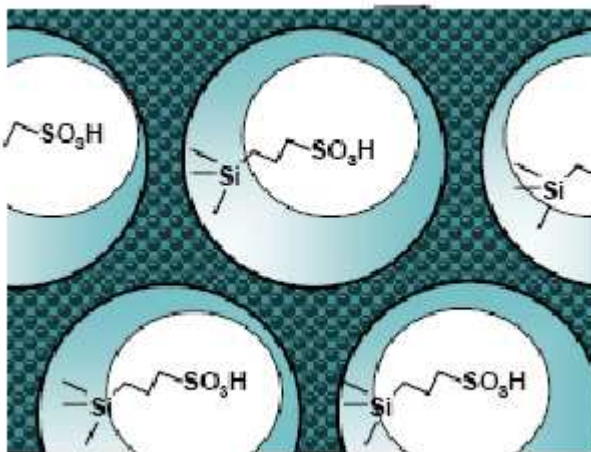


Figura 8. Esquema de grupos sulfónicos en soportes silíceos mesoestructurados.

Esta última vía ha sido empleada para la obtención de materiales mesoporosos de tipo SBA-15 funcionalizados con grupos propilsulfónicos [Margolese y col., 2000] y arilsulfónicos [Melero J. A. y col., 2002].

Los materiales SBA-15 que incorporan grupos *propilsulfónicos* se preparan a partir de Pluronic 123 en medio ácido, donde se produce la condensación conjunta de las especies de silicio (TEOS) y del precursor del grupo sulfónico, 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS).

En el caso de los materiales SBA-15 funcionalizados con grupos *arilsulfónicos*, la síntesis comprende la co-condensación de la fuente de silicio (TEOS) y del precursor del grupo sulfónico, 2-(4-clorosulfonilfenil) etiltrimetoxisilano (CSPTMS), en presencia del surfactante Pluronic 123 y en condiciones ácidas. La presencia del anillo bencénico próximo al grupo



sulfónico aumenta la acidez de éste por efecto de atracción de electrones, lo que estabiliza la forma SO_3^- .

Las aplicaciones catalíticas más relevantes de estos materiales se centran en reacciones orgánicas que no requieren elevada fortaleza ácida como esterificaciones y reacciones de adición y condensación.

Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos perfluorosulfónicos

Existen catalizadores ácidos que contienen en su esqueleto carbonado grupos perfluorosulfónicos unidos covalentemente mediante enlaces éter. La presencia de átomos de flúor adyacentes al grupo sulfónico aumenta la fortaleza del centro ácido de forma significativa, debido a la elevada electronegatividad de los mismos.

Un ejemplo de este tipo de compuestos es el polímero conocido con el nombre comercial de “Nafion®”. Su estructura se muestra en la Figura 9, donde “m” puede ser 1, 2 ó 3, “n” 6 ó 7 y “x” aproximadamente 1000 [Olah G. A. y col., 1986].

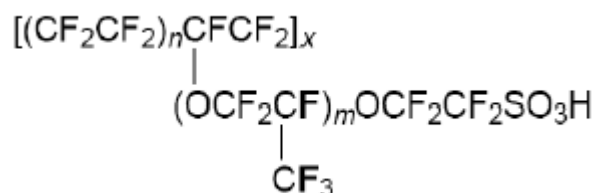


Figura 9. Estructura química del Nafion.

El grupo alquilsulfónico es una funcionalidad que presenta una acidez de Brönsted de fuerza ligeramente inferior a la del H_2SO_4 puro, y cuya acidez se puede incrementar con la presencia de grupos electronegativos. Además del aumento de la acidez, un efecto adicional asociado a la perfluoración es la notable estabilidad térmica y química del catalizador.

Las resinas de tipo Nafion se han empleado en un amplio abanico de reacciones orgánicas:

- Alquilación de compuestos aromáticos [Olah G. A. y col., 1977] [Kaspi J. y col., 1978] [Olah G. A. y col., 1979].
- Acilación de compuestos aromáticos [Olah G. A. y col., 1978].



- Isomerización de Fries de acetato de fenilo [Surya Prakash G. K. y col., 1999].
- Esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes [Olah G. A. y col., 1981].
- Oligomerización de isobuteno [Bucsi I. y col., 1992].
- Otras reacciones: hidratación, deshidratación, nitración, etc.

Sin embargo, hay una serie de problemas asociados al uso del Nafion. El más importante es la reducida área superficial ($<0,02\text{m}^2/\text{g}$), que determina en muchos casos una baja actividad del catalizador a pesar de la fuerza intrínseca de los centros sulfónicos. Con el objetivo de aumentar el área superficial se han preparado sólidos híbridos orgánicos-inorgánicos en los que el Nafion se deposita sobre soportes inorgánicos de gran área superficial [Martínez F., Van Grieken R. y col., 2008].

2.3 POLIMERIZACIÓN RADICALARIA POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)

La síntesis de polímeros con composiciones, estructuras y funcionalizaciones bien definidas tiene un gran interés en la Química de Polímeros. Típicamente, las denominadas técnicas de polimerización viva se emplean cuando las polimerizaciones ocurren en ausencia de transferencia irreversible de cadenas y cadenas de terminación [Szwarc M. y col., 1956]. El desarrollo de los métodos de polimerización radicalaria controlada (CRP) supuso un avance importante para la química debido a que son procesos más tolerantes en cuanto a grupos funcionales e impurezas se refiere, y porque es el principal método para la producción de polímeros [Matyjaszewski y col., 2001]. Pero a pesar de su gran utilidad industrial, los métodos CRP no se empezaron a usar hasta poco antes del año 2000, debido principalmente a las inevitables reacciones secundarias.

Los métodos CRP se basan en el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre el crecimiento de la población de radicales libres y una gran diversidad de especies inactivas. Las cadenas inactivas pueden ser haluros de alquilo, como en el caso de la polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP) o la transferencia degenerativa (DT); tioésteres, como en los procesos de transferencia de cadenas fragmentadas añadidas de manera reversible (RAFT); alcoxiaminas, como en la polimerización mediada por nitróxido (NMP) o en la polimerización de radicales libres estables (SFRP), e incluso especies organometálicas. Por su parte, los radicales libres pueden ser generados mediante procesos térmicos espontáneos (NMP,

SFRP), mediante reacción catalizada (ATRP) o mediante procesos de intercambio degenerativos con especies inactivas (DT, RAFT).

Todos los métodos CRP incluyen pasos de activación y desactivación (con sus respectivas constantes, K_i). En la Figura 10 se muestra de manera general el esquema de dichos métodos.

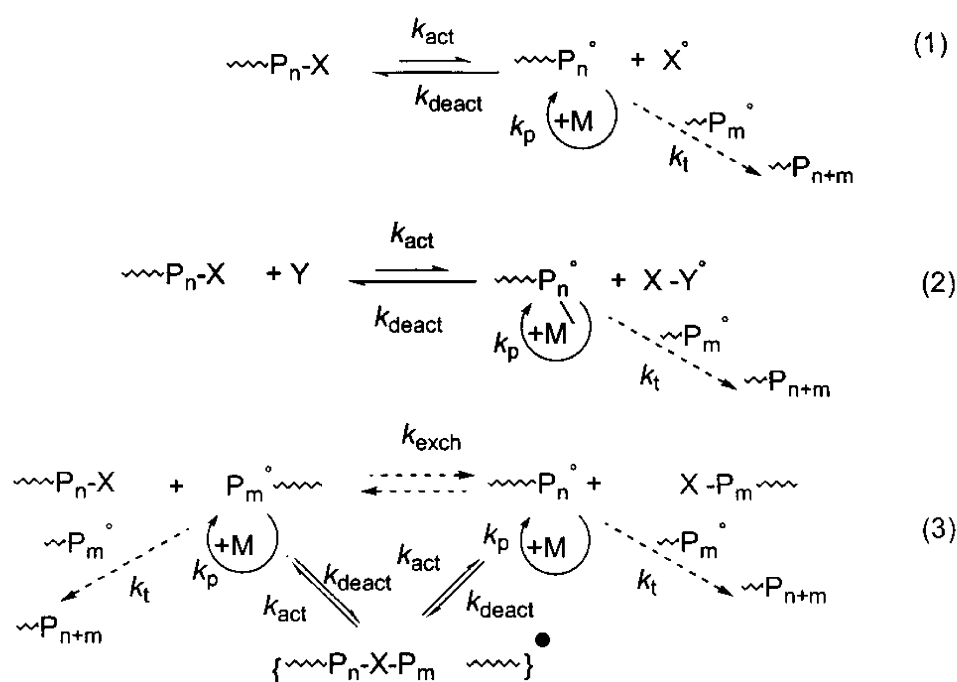


Figura 10. Esquema general de los métodos CRP [Matyjaszewski y col., 2001].

Los radicales libres producidos sufren un proceso de propagación pero también de terminación (como en una polimerización convencional). Así, aunque dicha terminación tenga lugar, bajo las condiciones adecuadas, su contribución será pequeña y las polimerizaciones de radicales se comportarán como sistemas controlados.

Reacción ATRP

En el método ATRP, los radicales (especies activas) se generan mediante procesos redox reversibles catalizados por un complejo metálico de transición ($\text{M}_i^n\text{-Y}$) que sufre la oxidación de un electrón. El esquema general de la reacción ATRP aparece en la Figura 11.

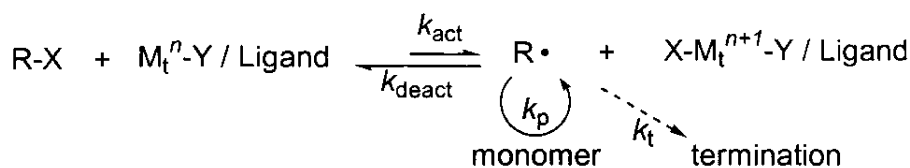


Figura 11. Esquema de la reacción ATRP [Matyjaszewski y col., 2001].

Las cadenas de polímeros crecen mediante la adición de radicales intermedios a los monómeros de manera similar a una polimerización de radicales convencional. Las reacciones de terminación también se dan en ATRP, principalmente a través del acoplamiento de un radical. Sin embargo, no más de un 5 % del total de las cadenas polimerizadas finalizan su crecimiento. Una reacción ATRP adecuada produce no sólo una pequeña contribución en la terminación de las cadenas sino que también da lugar a un crecimiento uniforme de todas las cadenas, lo que se consigue con una rápida iniciación y una rápida desactivación.

El nombre de polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP) viene marcado por el paso en el que ocurre la transferencia del átomo, que es la reacción elemental responsable del crecimiento uniforme de las cadenas de polímero. En realidad, ATRP procede de la adición radicalaria por transferencia atómica (ATRA) [Curran, 1988] y de las reacciones de telomerización catalizadas por un metal de transición [Boutevin y col., 2000].

Componentes de la reacción ATRP

La reacción ATRP es un sistema multicomponente formado por un monómero, un iniciador con un (pseudo) halógeno transferible y un catalizador (compuesto por un complejo de metal de transición y un ligando adecuado). A veces también se usa un aditivo. Para que la ATRP sea adecuada, deben tenerse en cuenta otros factores como el disolvente y la temperatura.

1. Monómeros

Una gran variedad de monómeros han sido polimerizados de manera satisfactoria empleando ATRP. Los monómeros más típicos incluyen estirenos, (meta) acrilamidas y acrilonitrilo, que contienen sustituyentes capaces de estabilizar la propagación de los radicales [Matyjaszewski, 1999].

Cada monómero tiene su propia constante de equilibrio en la transferencia atómica para sus especies activas e inactivas. Esto ocurre incluso cuando las condiciones de síntesis y el catalizador son iguales. Cuando la constante de equilibrio es demasiado pequeña, la reacción ATRP no tiene lugar o transcurre muy lentamente. Por el contrario, cuando dicha constante es muy elevada tendrá como consecuencia que la terminación tenga una gran contribución en la reacción, debido a que existirá una concentración de radicales elevada. Esto irá acompañado de la desactivación del complejo metálico; el equilibrio se desplazará hacia las especies inactivas y la polimerización será más lenta [Queffelec J. y col., 2000]. Cada monómero posee su propia relación de propagación de radicales.

Por estos motivos, para un monómero determinado, la concentración de radicales propagadores y la velocidad de desactivación deben ser ajustados a un óptimo para mantener el control de la polimerización.

2. Iniciadores

El principal papel de los iniciadores es determinar el crecimiento de las cadenas polimerizadas. Si la iniciación es rápida y la transferencia y la terminación despreciables, el número de cadenas que crecen es constante e igual a la concentración de iniciador inicial. El peso molecular teórico o el grado de polimerización (DP) crece con la concentración de iniciador inicial en una polimerización viva.

En la Figura 12 se ilustra el crecimiento lineal de los pesos moleculares con la conversión.

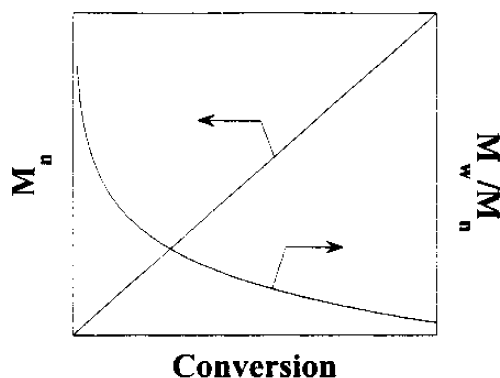


Figura 12. Representación esquemática de la evolución de los pesos moleculares y polidispersiones (M_w/M_n) con la conversión en una polimerización viva [Matyjaszewski y col., 2001].



Simultáneamente, las polidispersiones (M_w/M_n) decrecen con la conversión, dependiendo de la velocidad relativa de desactivación.

En ATRP, se emplean típicamente como iniciadores haluros de alquilo (RX). Para obtener polímeros bien definidos con una distribución de pesos moleculares estrecha, el grupo haluro (X) debe emigrar rápida y selectivamente entre la cadena en crecimiento y el complejo de metal de transición. Cuando el haluro es un bromuro o un cloruro, el control del peso molecular es mejor. El yodo funciona de manera adecuada en las polimerizaciones de acrilato mediadas con cobre [Davis K. y col., 1997]. El flúor no se usa porque el enlace C – F es demasiado fuerte. Algunos pseudo-halógenos, en concreto los tiocianatos y los tiocarbonatos, también han sido empleados de manera satisfactoria en la polimerización de acrilatos y estirenos [Nishimura M., y col., 1999].

Un buen iniciador debería proporcionar una iniciación rápida y cuantitativa. En general, los haluros de alquilo con sustituyentes activadores en el carbono α , como los grupos arilo, carbonilo o alilo, también pueden ser empleados como iniciadores. Los compuestos poli-halogenados y los compuestos con un enlace R – X débil, como N – X, S – X y O – X, también pueden usarse como iniciadores en ATRP.

3. Catalizadores

Puede que el componente más importante de la ATRP sea el catalizador, pues determina la posición del equilibrio del átomo transferido y del intercambio dinámico entre las especies activas e inactivas. Existe una serie de requisitos para que el catalizador metálico de transición resulte eficiente:

- El centro metálico debe tener al menos dos estados de oxidación accesibles separados por un electrón.
- El centro metálico debe tener una afinidad razonable hacia el halógeno.
- La esfera de coordinación alrededor del metal debe ser expandible durante la oxidación para acomodarse selectivamente al pseudo-halógeno.
- El ligando debe acomplejar el metal de manera relativamente fuerte.



4. Disolventes

La reacción ATRP puede llevarse a cabo en masa, en disolución o en un sistema heterogéneo (por ejemplo emulsiones o suspensiones). Se pueden emplear diferentes disolventes (para diferentes monómeros); algunos de ellos son benceno, tolueno, anisol, acetona, alcohol, agua, dióxido de carbono...

El disolvente es necesario, especialmente cuando el polímero obtenido es insoluble en su monómero (como el poliacrilonitrilo). Para elegir un disolvente afectan varios factores: la transferencia de cadena al disolvente debería ser mínima y han de tenerse en cuenta las interacciones entre el disolvente y el sistema catalítico. Además, el envenenamiento del catalizador con el disolvente [Matyjaszewski y col., 1997A] y la participación del disolvente en reacciones secundarias como la eliminación del HX de los haluros de poliestirilo, que es más pronunciada en disolventes polares [Matyjaszewski y col., 1997B], deben minimizarse. Asimismo, hay que tener en cuenta la posibilidad de que la estructura del catalizador pueda cambiar en determinados disolventes.

5. Temperatura

El grado de polimerización en ATRP aumenta a medida que aumenta la temperatura debido al incremento tanto de la constante de propagación radicalaria como de la constante de equilibrio de la transferencia atómica. Como consecuencia de una mayor energía de activación para la propagación radicalaria que para la terminación, se obtienen valores de K_p/K_t (propagación/terminación) más altos, observándose un mejor control en la polimerización ATRP cuando las temperaturas son más altas.

En general, la solubilidad del catalizador aumenta a mayores temperaturas, pero también hay que tener en cuenta que puede darse la descomposición del catalizador por efecto de la temperatura. La temperatura óptima depende sobretodo del monómero, del catalizador y del peso molecular que se quiera conseguir.



Reacción ATRP en medio acuoso

La reacción de polimerización ATRP puede llevarse a cabo también de manera satisfactoria en sistemas heterogéneos acuosos [Matyjaszewski y col., Green ATRP, 2006]. Obviamente, es una opción muy deseable ya que el agua es el disolvente más barato y además respetuoso con el medio ambiente.

Los materiales poliméricos con grupos hidrofílicos, que incluyen polímeros neutros, polielectrolitos [Molyneux P. y col., 1983] e ionómeros, son ampliamente utilizados en la fabricación de resinas de intercambio iónico, super-absorbentes, materiales para purificación de aguas, membranas selectivas, etc. Las propiedades físicas, particularmente el comportamiento en disolución [Oosawa F. y col., 1971] [Macknight W. y col., 1981], de algunos de estos materiales pueden alterar de manera drástica el entorno (alterar el pH, la fortaleza iónica, la temperatura, etc.). Otro ejemplo son los copolímeros con dos bloques hidrofílicos que pueden actuar como surfactantes bajo las condiciones adecuadas y que son materiales muy interesantes en la ingeniería cristalorgánica. Estos materiales también resultan muy interesantes para determinadas áreas como pueden ser la cosmética, los adhesivos, etc. El primer monómero soluble en agua para ATRP que se ha empleado es el 2-hidroxietil acrilato, catalizado por Cu^{I} -Br/bipiridina. Aunque los valores de la relación M_w/M_n de los polímeros para conversiones moderadas (30 – 40 %) eran relativamente altos, los productos finales (conversión de monómero > 80 %) tenían una distribución de peso moleculares muy estrecha. Este hecho demostró que la reacción de ATRP podría llevarse a cabo de manera satisfactoria en medio acuoso.

ATRP iniciada sobre superficie de sílice

La funcionalización de materiales silíceos mesoestructurados (como el SBA-15) ha tenido mucho interés en la investigación de los últimos años. El recubrimiento de la superficie de sílice con diferentes polímeros parece ser uno de los mejores caminos para la incorporación de grupos funcionales orgánicos, que pueden modificar las propiedades de estos materiales y abrir nuevos campos de investigación.

En los últimos años la reacción ATRP también se ha llevado a cabo con iniciadores anclados a sílice [Moreno J. y col., 2008] [Kruk M. y col., 2009].



Existen dos dificultades principales durante la funcionalización de materiales silíceos mesoporosos con recubrimiento de polímeros. La primera de ellas es conseguir una unión covalente entre los polímeros y los materiales inorgánicos. Se han probado diferentes estrategias para conseguir dicha unión, como la polimerización de monómeros en las paredes de la sílice mediante co-condensación [Moller K. y col., 1999] o grafting del iniciador de la polimerización sobre la superficie de la sílice para inducir el crecimiento del polímero únicamente en las paredes inorgánicas [von Werme T. y col., 2001] [Save M. y col., 2006]. La segunda dificultad en este tipo de polimerizaciones es evitar la pérdida de la porosidad de la sílice con un relleno excesivo de polímero. En este aspecto, la reacción ATRP basada en la terminación reversible puede ser una buena herramienta para mantener la porosidad en la sílice debido a que esta técnica permite tener un mejor control sobre el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la estructura del polímero obtenido [Kruk M. y col., 2005].



3. OBJETIVOS

El principal objetivo del presente trabajo es el estudio de la síntesis de catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos sulfonados que combinen las características estructurales de la sílice mesoporosa ordenada con las propiedades orgánicas y ácidas del poliestireno sulfonado.

Los pasos seguidos para la obtención de los materiales polimerizados objeto de estudio son:

1. Síntesis del material silíceo mesoestructurado tipo SBA-15.
2. Síntesis del iniciador de polimerización.
3. Anclaje del iniciador al material SBA-15 mediante grafting.
4. Anclaje del iniciador al material SBA-15 mediante co-condensación.
5. Preparación de materiales polimerizados mediante ATRP en medio acuoso.

Todos los materiales sintetizados serán caracterizados mediante diversas técnicas con el fin de determinar tanto sus propiedades texturales como fisicoquímicas. Tras el análisis de dichas propiedades, se elegirá uno de los materiales cuyas condiciones de síntesis den como resultado propiedades óptimas para después probarlo en la reacción de esterificación de ácido oleico con n-butanol y comprobar así su actividad catalítica mediante el análisis de las conversiones ofrecidas.



4. METODOLOGÍA

4.1 REACTIVOS Y MATERIAL EMPLEADO

Los productos químicos empleados para la elaboración del presente trabajo se indican a continuación:

- ✓ Ácido clorhídrico (HCl), 35%; SCHARLAU
- ✓ Ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂) 90%, ALDRICH
- ✓ Agua desionizada (Mili-Q)
- ✓ 2,2 Bi-piridina (C₁₀H₈N₂), ALDRICH
- ✓ Cloruro de cobre (CuCl), ALDRICH
- ✓ Cloruro de sodio (NaCl); ALDRICH
- ✓ Hidróxido sódico (NaOH); ALDRICH
- ✓ Metanol (CH₃OH), SACHARLAU
- ✓ n-butanol (C₄H₁₀O) 99,9%, ALDRICH
- ✓ Pluronic 123 (poli(etileno-glicol)block-poli(etileno-glicol)block-poli(etileno-glicol)); ALDRICH
- ✓ Sal sódica de ácido 4-estirensulfónico monohidratada (H₂C=CHC₆H₄SO₃Na·xH₂O), ALDRICH
- ✓ Sulfolano (C₄H₈SO₂), 99%; SCHARLAU
- ✓ Tetraetilortosilicato, TEOS ((CH₃CH₂O)₄Si), 98%; ALDRICH
- ✓ Tolueno (C₇H₈), SCHARLAU

4.2 SÍNTESIS DE MATERIALES

4.2.1 SÍNTESIS DE SBA-15

Para la síntesis del material mesoestructurado tipo SBA-15 se realizan los siguientes pasos [Zhao D. y col., 1998A]:

1. Se pesan 4 gramos del surfactante Pluronic 123 y se disuelven en 125 mL de una disolución de ácido clorhídrico 1,9 M a temperatura ambiente y con una agitación suave durante 2-3 horas. Durante esta etapa se produce la distribución y orientación de las moléculas del tensioactivo, formándose las micelas.

2. Tras observar que el Pluronic está completamente disuelto, la mezcla se introduce en un baño a 40 °C con agitación. Se añaden 8 gramos de TEOS (fuente de silicio) y se deja durante 20 horas para que se produzca la hidrólisis del TEOS, condensando la sílice sobre las micelas del tensioactivo.
3. Transcurrido este periodo se obtiene el material silíceo mesoestructurado con los poros ocluidos por las micelas de Pluronic, que se pasa a un frasco ISO para la etapa de envejecimiento en una estufa a 110 °C. En esta etapa se completa la estructura del silicio. Tiene una duración de 24 horas.
4. Después de ese tiempo, se filtra en un matraz Kitasatos con embudo Büchner.
5. El último paso es eliminar el tensioactivo (Pluronic) para obtener la sílice mesoporosa. Para ello se calcina en una mufla a 550 °C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 1,8 °C/min.

4.2.2 SÍNTESIS DE INICIADOR DE POLIMERIZACIÓN

Como iniciador del proceso de polimerización controlada (ATRP) se ha seleccionado un bromuro terciario, y para incorporarlo al material mesoestructurado se ha hecho reaccionar con un organosilano (propilaminotrietoxisilano). La reacción es una amidación que va a tener como producto el compuesto indicado en la Figura 13 que, una vez sintetizado, va a ser el iniciador de la reacción de polimerización [Mulvihill y col., 2005].

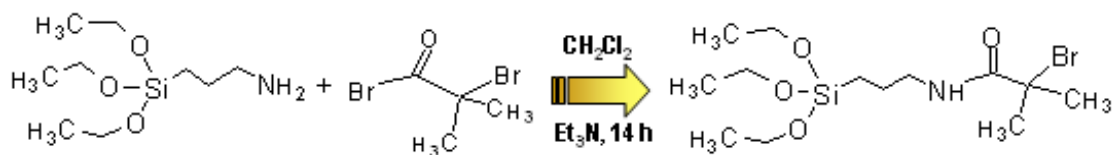


Figura 13. Síntesis de silano iniciador de la polimerización (BrSi).

La reacción se lleva a cabo en condiciones anhidras, pues si hubiese agua ésta reaccionaría con el Br y lo desactivaría. Como disolvente se emplea CH₂Cl₂ (anhidro), el catalizador es homogéneo (triethylamina) y la duración de la síntesis son 14 horas. Para confirmar que la reacción se ha producido de forma adecuada se empleó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en estado líquido de ¹H y ¹³C, obteniéndose un rendimiento de reacción cercano al 100%.

4.2.3 ANCLAJE DE INICIADOR A SBA-15 MEDIANTE GRAFTING

El anclaje superficial que tiene lugar es el mostrado en la Figura 14, donde el silano iniciador preparado en el paso anterior reacciona con los grupos hidroxilos superficiales de la sílice mesoestructurada SBA-15.

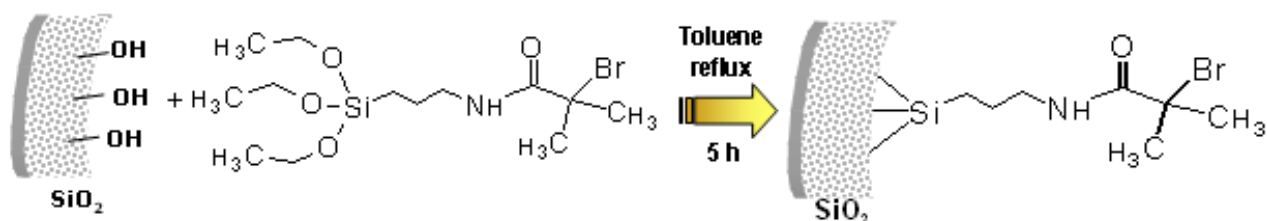


Figura 14. Anclaje de silano iniciador a SBA-15 mediante grafting.

El anclaje del iniciador a la SBA-15 mediante grafting conlleva los siguientes pasos:

1. Se introducen 150 mL de tolueno anhidro en un matraz de dos bocas.
2. Se pesa 1 gramo de material SBA-15 calcinado en un segundo matraz y se pone un imán ovalado para que la mezcla tenga agitación. El SBA-15 es pretratado porque la zona donde están los grupos OH ha de estar completamente seca para que no haya interferencia de moléculas de agua y se ancle el silano iniciador: se pone en una estufa a vacío durante toda una noche a 70°C.
3. Se traspa el tolueno seco al matraz con SBA-15 mediante una jeringa doble usando vacío.
4. El matraz con tolueno y SBA-15 se pone a reflujo a 110 °C con agitación y en atmósfera de nitrógeno.
5. Una vez alcanzada la temperatura, se añade la molécula de silano iniciador (BrSi). Se han preparado tres tipos de compuestos en función de la cantidad de BrSi añadida (los porcentajes presentados son molares):
 - ✓ BrSiSBA1: 1 g de SBA-15 (85%) + 1,09 g de BrSi (15%).
 - ✓ BrSiSBA2: 1 g de SBA-15 (90%) + 0,684 g de BrSi (10%).
 - ✓ BrSiSBA3: 1 g de SBA-15 (95%) + 0,325 g de BrSi (5%).
6. La mezcla se deja a reflujo durante 5 horas en atmósfera de nitrógeno.
7. Transcurrido ese tiempo, se filtra y se lava varias veces: primero con tolueno y después con 2-propanol.

Como resultado de esta etapa se consiguieron tres materiales mesoestructurados funcionalizados con iniciador (BrSiSBA1, BrSiSBA2, BrSiSBA3), resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Materiales mesoestructurados funcionalizados con iniciador obtenidos mediante grafting.

Materiales	Sílice [%]	BrSi [%]
BrSiSBA1	85	15
BrSiSBA2	90	10
BrSiSBA3	95	5

[%]: porcentaje molar referido a átomos de Si.

4.2.4 INCORPORACIÓN DE SILANO INICIADOR A SBA-15 MEDIANTE CO-CONDENSACIÓN

Tras esta etapa se persigue obtener el mismo material que en la anterior pero empleando el método de co-condensación (síntesis directa) en lugar del grafting. La ventaja del grafting es que se consigue una mejor estructura (de sílice) pero con la co-condensación el rendimiento de incorporación es mayor y la distribución de los compuestos es mejor.

El método consiste básicamente en la hidrólisis y condensación simultánea del precursor de sílice (TEOS) y del silano iniciador (BrSi), y se resume en la Figura 15.

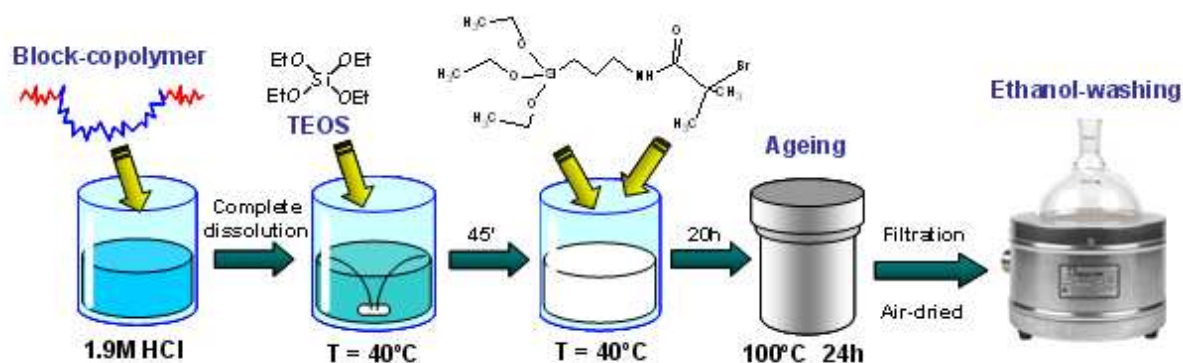


Figura 15. Síntesis de material mesoestructurado funcionalizado con iniciador mediante co-condensación

Se han obtenido dos materiales en función de las cantidades de TEOS y silano iniciador (BrSi) empleadas: SBA-Br1 (al 10%) y SBA-Br2 (al 5%). Los pasos que han de llevarse a cabo son:



SBA-Br1 (al 10%)

1. Se disuelven 4 gramos de Pluronic 123 en 125 mL de HCl 1,9 M con agitación suave.
2. La mezcla se lleva a un baño de 40 °C y se deja equilibrar la temperatura.
3. Se añaden de golpe 8 gramos de TEOS (90% mol Si) y se mantiene con agitación fuerte durante 1 hora (prehidrólisis del TEOS).
4. Transcurrido ese tiempo, se añade gota a gota el silano de bromo (BrSi): la cantidad que hay que añadir son 1,578 gramos (10% mol Si).
5. Se deja la mezcla durante 20 horas a 40 °C con agitación fuerte.
6. Después se traspasa a un bote hermético y se mete en una estufa a 110 °C durante 24 horas.
7. Tras este periodo se filtra el sólido y se deja secar al aire libre. Una vez seco, se lava con etanol a reflujo durante toda una noche para conseguir la extracción del Pluronic 123.
8. Finalmente se filtra y se deja secar.

SBA-Br2 (al 5%)

El procedimiento de síntesis es igual que en el caso anterior pero con cantidades diferentes de TEOS y BrSi:

- ✓ TEOS: 8 gramos (95% mol Si).
- ✓ BrSi: 0,75 gramos (5% mol Si).

Los materiales obtenidos aparecen resumidos en la Tabla 2.

Tabla 2. Materiales mesoestructurados funcionalizados con iniciador obtenidos mediante co-condensación.

Materiales	TEOS [%]	BrSi [%]
SBA-Br1	90	10
SBA-Br2	95	5

[%]: porcentaje molar referido a átomos de Si.



4.2.5 PREPARACIÓN DE MATERIALES POLIMERIZADOS MEDIANTE ATRP EN MEDIO ACUOSO

Para realizar la polimerización controlada (ATRP) se han realizado los siguientes pasos:

1. Se pesan las cantidades predeterminadas de los compuestos implicados:
 - ✓ Material mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con iniciador.
 - ✓ Bi-piridina (ligando).
 - ✓ Sal sódica de ácido 4-estirensulfónico monohidratada (monómero).
 - ✓ CuCl (catalizador).

Se introducen todos estos compuestos junto con 25 mL de agua Mili-Q en un matraz de fondo redondo de 100 mL a 25 °C y con agitación y se mantiene durante 2 horas. La boca del matraz debe estar unida a un borboteador de nitrógeno para que el sistema se mantenga inerte, pues el cobre se puede oxidar.

Las relaciones molares son: iniciador-catalizador-ligando-monómero → 1-1-3-5 ó 1-1-3-20. Por ejemplo, para el caso 1-1-3-5 y el material BrSiSBA1 las cantidades pesadas fueron: 0,5 g, 0,0368 g, 0,1687 g y 0,3712 g respectivamente.

2. Transcurrido el tiempo necesario, la mezcla se filtra y se lava varias veces con metanol.
3. El siguiente paso es realizar un intercambio iónico del material para obtener la forma ácida: se introduce en un matraz de fondo redondo de 250 mL junto con 100 mL de HCl 0,2 M. El tiempo de duración de este proceso son 3 horas y ha de estar con agitación y a temperatura ambiente. Finalizado este tiempo, se filtra de nuevo y se lava con agua Mili-Q hasta que el pH de la mezcla sea neutro.

En la Tabla 3 se resumen todos los materiales polimerizados.

Tabla 3. Lista de materiales polimerizados.

Reacción	Material iniciador	Ratios molares				t [h]	T [°C]	Disolvente
		Iniciador	Catalizador	Ligando	Monómero			
1	BrSiSBA1	1	1	3	5	2	25	H ₂ O
2		1	1	3	20	2	25	H ₂ O
3		1	1	3	5	0,5	25	H ₂ O
4		1	1	3	5	2	25	H ₂ O-MeOH
5	BrSiSBA2	1	1	3	5	2	25	H ₂ O
6	BrSiSBA3	1	1	3	5	2	25	H ₂ O
7	SBA-Br1	1	1	3	5	2	25	H ₂ O
8	SBA-Br2	1	1	3	5	2	25	H ₂ O



El único material sintetizado con un disolvente distinto del agua es el de la reacción 4. La presencia de alcoholes de bajo peso molecular limita la velocidad de la reacción de ATRP y, por tanto, es de esperar que permita un mejor control de la reacción. Para evaluar dicho efecto se ha incluido esta muestra en el estudio.

4.3 CARACTERIZACIÓN

Los materiales sintetizados se caracterizan mediante diferentes técnicas para poder determinar sus principales propiedades tanto estructurales como fisicoquímicas. Dichas técnicas se explican a continuación.

4.3.1 ISOTERMA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La determinación de las propiedades texturales de los materiales se realiza a partir del estudio de las isothermas de adsorción/desorción a 77 K. En este caso, se ha llevado a cabo en un equipo Micromeritics TRISTAR 3000.

El análisis conlleva una desgasificación previa con un flujo continuo de nitrógeno, calentando en dos etapas:

- Hasta 90 °C (5 °C / min), durante 30 minutos.
- De 90 °C a 120 °C (5 °C / min), durante 720 minutos.

Para obtener la isoterma, se somete el material a presiones crecientes de nitrógeno a 77 K (adsorción), anotando las cantidades adsorbidas en el equilibrio. Alcanzada la saturación, se invierte el proceso y se produce la desorción de nitrógeno.

El cálculo de la superficie específica del catalizador se realiza mediante el modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller) [Brunauer y col., 1938] y la distribución del tamaño de poro con el modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda) [Barret y col., 1951] aplicado a la isoterma de adsorción.

4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X indica la presencia o no de ordenamiento mesoscópico. Normalmente esta técnica se aplica a materiales cristalinos, pues en materiales amorfos como



los aquí estudiados no proporciona información del ordenamiento a escala atómica sino a escala macroscópica.

La disposición regular de los poros en el material produce reflexiones que se manifiestan como picos a bajos ángulos de difracción (menores a 5°).

La ley de Bragg relaciona las distancias interplanares (d_{hkl}) con la longitud de onda de la radiación incidente (λ) y el ángulo de incidencia (θ). Dichas distancias interplanares se corresponden con los principales picos de difracción.

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Los difractogramas obtenidos permiten identificar simetrías y asignar los índices de Miller correspondientes. La simetría $p6mm$ que presenta el material SBA-15 hace que sus difractogramas sean fácilmente identificables; se observan claramente tres picos a los que se atribuyen los índices (100), (110) y (200), característicos de un sistema hexagonal plano [Zhao y col., 1998B].

El equipo utilizado para este análisis fue un difractómetro de polvo Philips X-PERT PRO con ánodo de cobre, empleando radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) y un monocromador secundario de grafito.

Las condiciones del análisis son:

- Tamaño de paso: 0,01.
- Tiempo de contaje por paso: 1 s.
- Intervalo de barrido: 0,5 ° - 10 °.

4.3.3 TERMOGRAVIMETRÍA

Técnica de análisis en la que se mide la variación de la masa de la muestra conforme aumenta la temperatura.

Se somete una muestra de peso conocido a una rampa de calefacción controlada bajo atmósfera oxidante (aire en este caso) registrando la evolución de la pérdida de peso con la



temperatura. Las pérdidas de peso que experimenta un sólido con la temperatura se deben a la desorción o descomposición de los diferentes compuestos que lo forman.

Sirve para determinar, e incluso cuantificar, compuestos orgánicos o inorgánicos presentes (agua, tensioactivo,...). También da una idea de la estabilidad térmica de las diferentes especies termolábiles que conforman el sólido.

Para establecer fronteras entre la desorción de un compuesto y el siguiente, siempre que sea posible, se emplea la deriva de la curva de pérdida de peso (DTG).

El equipo utilizado para este análisis es un DSC-TGA modelo 2960-SDT de TA Instruments. Las condiciones del análisis son:

- Cantidad de muestra introducida: 20 mg, aproximadamente.
- Temperatura inicial: 50 °C.
- Temperatura final: 700 °C.
- Velocidad de calefacción: 5 °C/min.
- Caudal de aire alimentado: 100 Nml/min.

4.3.4 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre (C, H, N, O y S) presente en una muestra sólida. El empleo de esta técnica en el presente trabajo ha tenido como objetivo evaluar el porcentaje en peso del azufre contenido en los materiales.

Este método de análisis es destructivo, oxida la muestra con oxígeno a más de 1000 °C. Los gases que resultan de la combustión son transportados mediante un gas portador (Helio; $Q_{He}=250\text{mL/min}$) y separados selectivamente en columnas. Los gases (separados) pasan por un detector de conductividad térmica, que emite una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes de la muestra.

El equipo empleado ha sido un analizador elemental CHNS modelo Varial EL III de Elementar Analysensystem GMBH.



4.3.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A través de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear se obtiene información sobre la estructura molecular de los materiales. Es una técnica basada en la absorción de la energía de radiación electromagnética en la región de la radiofrecuencia (intervalo de longitud de onda 1-5 mm) por parte de una muestra situada en un campo magnético externo.

Se somete la muestra a determinados pulsos de radiofrecuencia de corta duración, lo que provoca el tránsito de los núcleos a niveles de energía superiores. La respuesta se presenta en forma de espectro de ondas sinusoidales que, mediante la transformación de Laplace, se convierte en un espectro característico de RMN.

La utilidad de esta técnica radica en que los núcleos atómicos de una determinada molécula no están aislados sino rodeados de electrones de los otros átomos que conforman la molécula. Estos electrones se mueven por efecto del campo magnético aplicado, dando lugar a un campo magnético con un momento opuesto al campo externo (apantallamiento). Como consecuencia, el campo magnético neto en el núcleo es inferior y, por tanto, su frecuencia de resonancia también será menor. Es en ese momento cuando se dice que la frecuencia de resonancia ha sufrido un desplazamiento conocido como desplazamiento químico (δ).

El método de análisis de ^{29}Si permite determinar la incorporación de especies orgánicas en el soporte silíceo. En los espectros RMN de este método aparecen dos tipos de señales Q y T, que corresponden cada una a una especie determinada y son funciones del valor del desplazamiento químico.

Las señales del espectro de ^{29}Si son cuantificables. Gracias a esto, en función de la relación de áreas de las señales se puede conocer la cantidad de átomos de silicio que hay unidos a átomos de carbono.

4.3.6. INFRARROJOS

La espectroscopía infrarroja tiene como fin la caracterización de la estructura y presencia de determinados compuestos en los materiales objeto de estudio. En el presente trabajo se llevó a cabo para determinar la existencia de grupos sulfónicos.



Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, una molécula empieza a vibrar de una determinada manera como consecuencia de la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Cada molécula presenta un espectro IR característico debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede determinar qué moléculas componen dicha sustancia.

El equipo empleado fue un espectrómetro FTIR VARIAN EXCALIBUR SERIES 3100 – UMA 600.

4.3.7. CAPACIDAD ÁCIDA

Para determinar la capacidad ácida de los materiales sintetizados se han realizado valoraciones ácido-base, que en el caso de materiales sólidos se hace a partir de la capacidad de intercambio catiónico. La capacidad ácida representa el número total de centros ácidos presentes en el material y que además son accesibles para su determinación con esta técnica.

El procedimiento consiste en introducir una pequeña cantidad de material (aproximadamente 0,05g) en unos 15g de una disolución saturada de NaCl 2 N (no se emplea agua como medio porque los materiales son hidrófobos). La disolución resultante se valora por adición de pequeñas cantidades de una disolución de NaOH 0,01 M con una micropipeta. Para medir los valores de pH se empleó un pHmetro BASIC 20 (CRISON) con un electrodo de Ag/AgCl cuya precisión es de 2 cifras.

Los iones Na^+ van a actuar como agentes de intercambio con los protones de los grupos sulfónicos. Así, una vez alcanzado el punto de equivalencia se podrá determinar la cantidad de centros ácidos del material, es decir, la capacidad ácida. Representando los valores de pH frente al volumen de disolución básica añadida se puede determinar dicho punto de equivalencia.

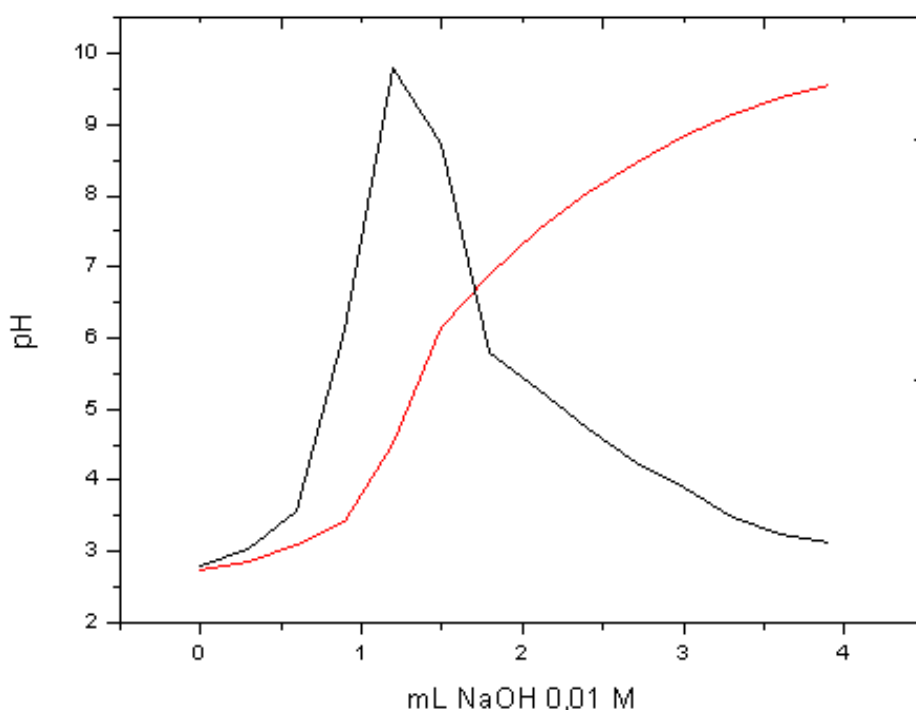


Figura 16. Curva de valoración tras intercambio iónico con NaCl 2 N.

4.3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión permite conocer la morfología y el tamaño de partícula de los materiales estudiados. Además, mediante análisis de difracción de electrones se pueden determinar las fases cristalinas del material.

La muestra se introduce en un microscopio de transmisión y es iluminada por un haz de electrones producidos en un cañón, situado en la parte superior del microscopio, mediante un filamento que funciona como cátodo. Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones es modificado por unas lentes condensadoras y la apertura de condensadores para mejorar la coherencia del haz. Cuando dicho haz interacciona con la muestra tiene lugar la dispersión de electrones que pueden ser focalizados para formar una imagen.

El equipo usado es un microscopio electrónico de 200 kV PHILIPS TECNAI 20 con un filamento de wolframio, una resolución de 0,27 nm y $\pm 70^\circ$ de inclinación de la muestra.

4.4 ENSAYOS CATALÍTICOS

4.4.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO

La reacción estudiada en este trabajo, esterificación de ácido oleico con n-butanol, se ha llevado a cabo directamente en un matraz de fondo redondo con dos bocas. Gracias a esto se han podido tomar muestras de manera más frecuente que si se hubiera realizado en un reactor autoclave, pues no es necesario purgar líneas. La esterificación del ácido oleico es la que aparece en la Figura 17.

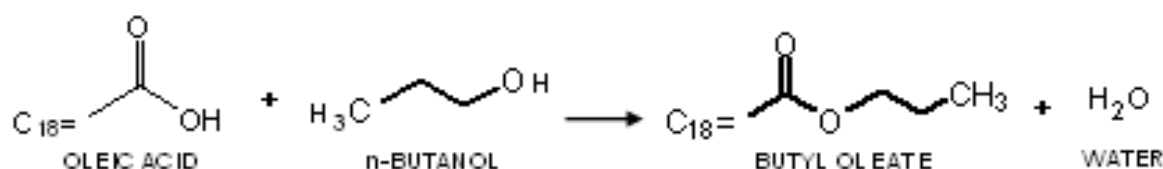


Figura 17. Esterificación de ácido oleico.

La instalación completa constaba de:

- placa calefactora con agitación
- baño de silicona
- controlador automático de temperatura EUROTHERM 2408 de acción PID
- matraz de fondo redondo con dos bocas
- tubo de refrigeración (se emplea agua como fluido refrigerante)

Las condiciones de la reacción son:

- Temperatura: 115 °C.
- Tiempo de duración: 5 horas.
- Velocidad de agitación: 500 rpm.
- Relación molar ácido oleico/n-butanol: 1,2 molar.
- Catalizador: 2% en peso respecto al ácido oleico.



Los pasos generales seguidos en los ensayos son:

1. Se enciende la placa calefactora (unida al controlador automático de temperatura), se fija la temperatura a 115 °C, se pone la agitación adecuada y se abre el agua para que actúe como refrigerante durante toda la reacción.
2. Se pesan las cantidades tanto de ácido oleico como de catalizador directamente en el matraz de fondo redondo y se introduce en el baño de silicona, cuya temperatura ya es cercana a la temperatura de operación. En el interior del matraz se introduce un imán y la segunda boca se tapa con un tapón de goma.

Las cantidades teóricas de los compuestos que intervienen en la reacción son:

- ✓ Ácido oleico: 9,4053 g.
 - ✓ n-butanol: 2,9578 g.
 - ✓ catalizador: 0,2089 g.
3. Se pesa el n-butanol en un vaso de precipitados de 100 mL, se tapa con parafilm y se calienta en una placa (sin agitación) hasta los 100 °C aproximadamente.
 4. Cuando el sistema de reacción ha alcanzado la temperatura de reacción, el n-butanol se introduce con una micropipeta (para evitar tiempos de inducción) a través de la segunda boca del matraz. En ese momento comienza la reacción: $t=0h$.
 5. Se cogen muestras de reacción en los siguientes tiempos:
 - ✓ 15 minutos
 - ✓ 30 minutos
 - ✓ 45 minutos
 - ✓ 60 minutos
 - ✓ 75 minutos
 - ✓ 90 minutos
 - ✓ 105 minutos
 - ✓ 120 minutos
 - ✓ 135 minutos
 - ✓ 300 minutos

Estas muestras se preparan para después ser analizadas por cromatografía de gases.



4.4.2 TÉCNICA DE ANÁLISIS: CROMATOGRAFÍA DE GASES

Para la identificación y cuantificación de los diferentes productos de reacción se ha empleado como técnica de análisis la cromatografía de gases. La cuantificación de los diferentes productos se lleva a cabo añadiendo a las muestras sulfolano como patrón interno en concentraciones conocidas. Se ha elegido este compuesto por resultar inerte con productos y reactivos y por tener un tiempo de retención diferente a ellos. Los calibrados aplicados han sido obtenidos con los productos y reactivos puros referidos a una concentración conocida de sulfolano.

El equipo empleado ha sido un cromatógrafo de gases modelo VARIAN 3900 con:

- Columna capilar VARIAN CP-SIL 8 CB con las siguientes características: longitud 30 m, diámetro 0,25 mm y espesor de película DF 0,25 μm .
- Detector de ionización de llama (FID).

Las condiciones óptimas obtenidas para el análisis teniendo en cuenta la resolución de los diferentes picos y el tiempo de análisis son:

- Temperatura del inyector: 250 °C
- Temperatura del detector (FID): 330 °C
- Caudal de gas por columna: 2 mL/min
- Relación de splits: 1/30 (entrada)
- Caudal de aire: 300 mL/min
- Caudal de H_2 : 30 mL/min
- Caudal de make-up (referencia para el FID): 25 mL/min
- Programa de temperatura del horno: mostrado en la Figura 18.

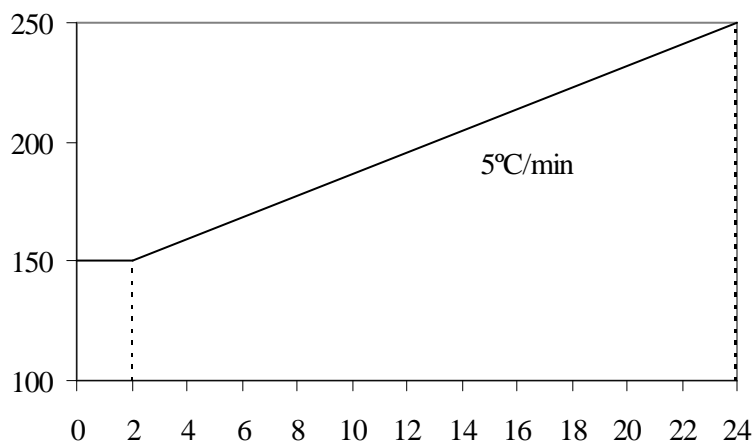


Figura 18. Programa de temperaturas del horno del cromatógrafo de gases.

Con estas condiciones, los tiempos de retención de las especies involucradas fueron los indicados en la Tabla 4. También aparece el calibrado para calcular la conversión del ácido oleico.

Tabla 4. Tiempos de retención y datos de calibrado de los compuestos que intervienen en la reacción.

compuesto	tiempo de retención (min)	rectas de calibrado	
		ecuación	regresión (r^2)
<i>n</i> -butanol	1,05	-	-
sulfolano	2,17	-	-
ácido oleico	12,11	$y=1,02 \cdot x$	0,996
butyloleate	19,12	-	-

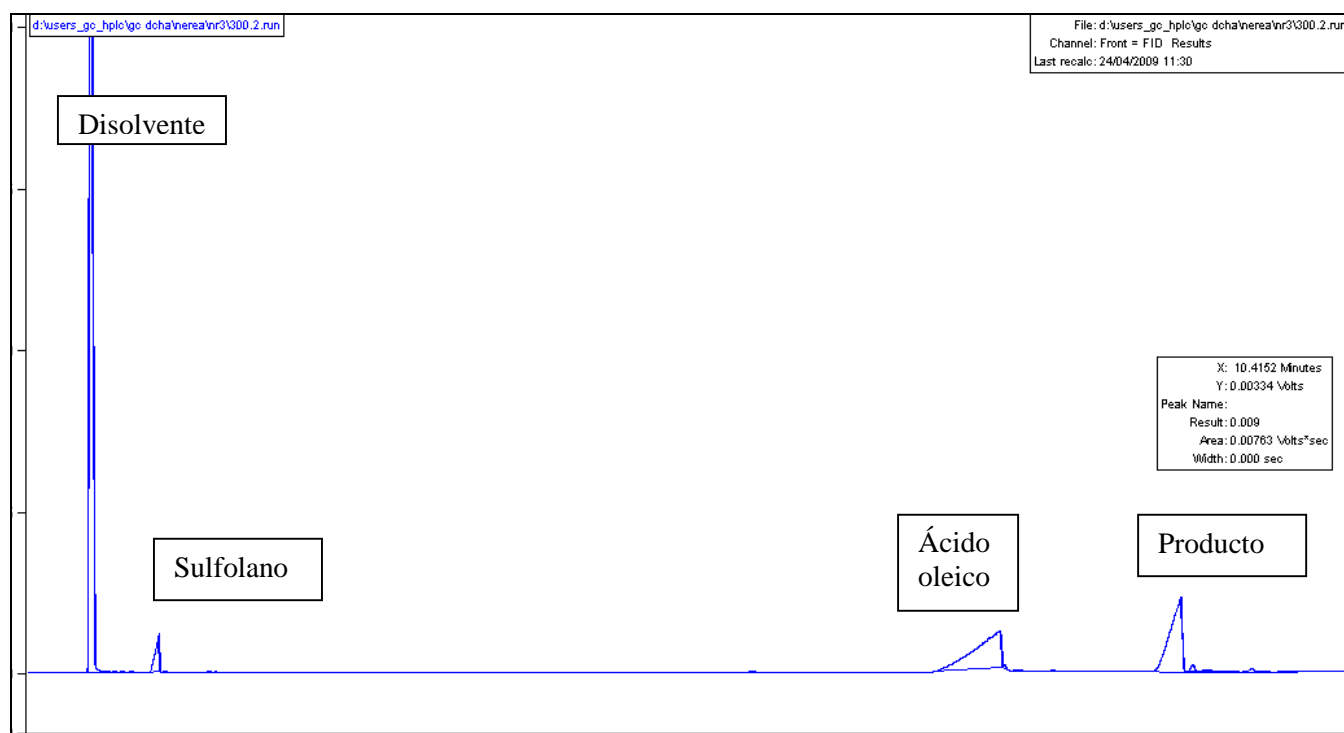


Figura 19. Cromatograma.

La preparación de las muestras se llevó a cabo de la siguiente forma: se toma una muestra directamente del reactor a un tiempo determinado (0,3-0,5g aproximadamente), se disuelve en 1 g de n-butanol (disolvente empleado para diluir las muestras y analizarlas por cromatografía) y se añade una cantidad conocida de sulfolano (0,02-0,04g).

Se mide la conversión de ácido oleico y no de producto debido a que éste último no se comercializa. Si se representan valores de (g patrón interno / g ácido oleico) frente a la relación de áreas de los mismos ($A_{\text{patrón interno}} / A_{\text{ácido oleico}}$), la única incógnita son los gramos de ácido oleico, lo que permitirá calcular su valor a cada tiempo en la reacción y posteriormente obtener su conversión.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los materiales sintetizados se analizan mediante las diferentes técnicas de caracterización descritas en el apartado de metodología con el fin de determinar las propiedades estructurales y fisicoquímicas que presentan y así comprender mejor su comportamiento catalítico

Tanto para los materiales funcionalizados con iniciador de ATRP como para los materiales polimerizados se va a hacer el estudio de las propiedades estructurales y de la incorporación orgánica siguiendo el esquema indicado a continuación:

- Propiedades estructurales:
 - Isoterma de adsorción/desorción de N₂ (BET).
 - Difracción de Rayos X.
- Incorporación orgánica:
 - Análisis elemental (HCN).
 - Termogravimetría (TG).
 - Espectroscopía infrarroja (IR).
 - Resonancia magnética nuclear (RMN); sólo para los materiales polimerizados.

5.1 MATERIALES FUNCIONALIZADOS CON INICIADOR

Como etapa previa para la obtención de los catalizadores polimerizados objeto de estudio en el presente trabajo, se sintetizó tanto el material soporte (SBA-15) como distintos materiales iniciadores obtenidos mediante grafting y mediante co-condensación.

PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Las propiedades estructurales de los materiales se determinan con los datos de las isotermas de adsorción/desorción de N₂ y con la técnica de difracción de Rayos X.



En la Tabla 5 se resumen las propiedades texturales del material SBA-15 y los distintos iniciadores.

Tabla 5. Propiedades texturales del material soporte y de los materiales funcionalizados con iniciador.

Método de funcionalización	Muestra	S_{BET}^a [m ² /g]	V_p^b [cm ³ /g]	D_p^c [nm]
	SBA-15	735	1,08	9,0
Grafting	BrSiSBA1	427	0,79	7,4
	BrSiSBA2	481	0,88	8,2
	BrSiSBA3	501	0,99	9,0
Co-condensación	SBA-Br1	516	0,85	7,8
	SBA-Br2	669	1,09	8,8

a: área específica obtenida mediante el método BET.

b: volumen de poros tomado para el punto $P/P^0=0,975$.

c: tamaño de poro medio calculado a partir de la rama de adsorción aplicando el modelo BJH.

La isoterma de adsorción/desorción de N₂ proporciona el valor del área superficial (S_{BET}), la distribución de tamaños de poro y el volumen de poro.

Todos los materiales presentan una elevada superficie específica y alta porosidad dentro del rango de los mesoporos, lo que permite identificarlos realmente como materiales con poros correspondientes a ese rango. El material puramente silíceo tiene un valor mayor de área específica que los materiales en los que se ha incorporado compuestos orgánicos, lo que hace concluir que la S_{BET} de los materiales disminuye cuando éstos tienen incorporación orgánica.

Los iniciadores obtenidos por grafting tienen valores de áreas específicas dentro del mismo orden, pero ésta va aumentando a medida que se emplea menos cantidad de silano iniciador (BrSi), lo que concuerda con la tendencia de las áreas en materiales con o sin compuestos orgánicos. Esto mismo ocurre en los iniciadores sintetizados por co-condensación: el iniciador SBA-Br1 se obtiene con un 10% de bromosilano mientras que el iniciador SBA-Br2 sólo con un 5%, lo que se traduce en una mayor área para este último material. Además, como era de esperar, la funcionalización por co-condensación da lugar a un mayor desarrollo superficial que la técnica de anclaje.

En la Figura 20 aparecen las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K correspondientes al material SBA-15 y a un representante de cada uno de los tipos de iniciadores.

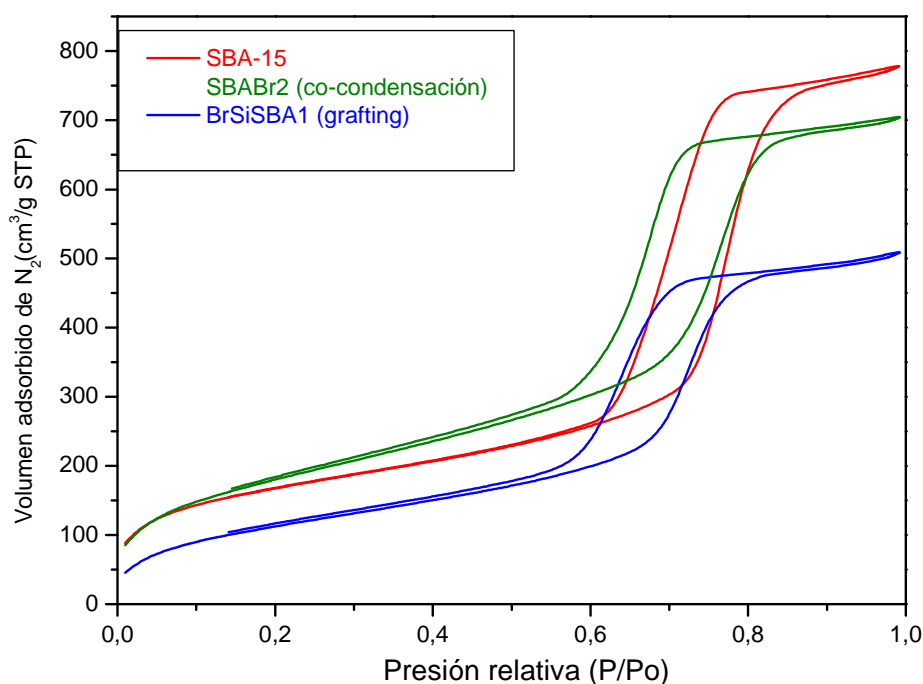


Figura 20. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 para el material SBA-15 y algunos materiales iniciadores.

Todas las isothermas representadas en la Figura 20 son de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isothermas son características de los materiales mesoporosos. [Sing y col., 1985].

La forma de la histeresis se debe a que el proceso de desorción no sigue el mismo camino que el de adsorción. Este comportamiento es típico de modelos de aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera regular.

Se observa que, a mayor cantidad de compuesto orgánico, el volumen adsorbido de N_2 es menor, y la región que comprende la condensación capilar dentro de los mesoporos es más ancha y con menor pendiente (comparada con el material puramente silíceo), lo que se traduce en una distribución de tamaño de poro mayor.

En la Figura 21 aparece la distribución BJH de tamaño de poro del material SBA-15 y del iniciador BrSiSBA1, obtenido a partir de su isoterma de adsorción/desorción de N₂.

El tamaño de poro medio (Dp) del material SBA-15 es de 9,0 nm, valor que se ve ligeramente reducido cuando se incorporan funciones orgánicas, tanto por grafting como por co-condensación. En cualquier caso, este tamaño de poro parece suficiente para alojar las especies catalíticas polimerizadas objeto de la presente investigación.

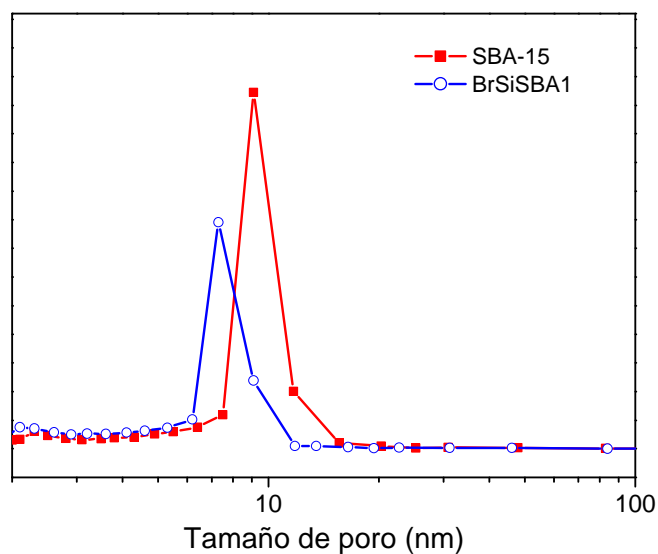


Figura 21. Distribución de tamaño de poro del material SBA-15 y del iniciador BrSiSBA1.

Para definir completamente las propiedades estructurales también se aplica a los materiales la técnica de **difracción de Rayos X**, que determina el ordenamiento mesoscópico de los mismos.

Los difractogramas de rayos X obtenidos para el SBA-15 y para un representante de los materiales iniciadores obtenidos mediante grafting se presentan en la Figura 22.

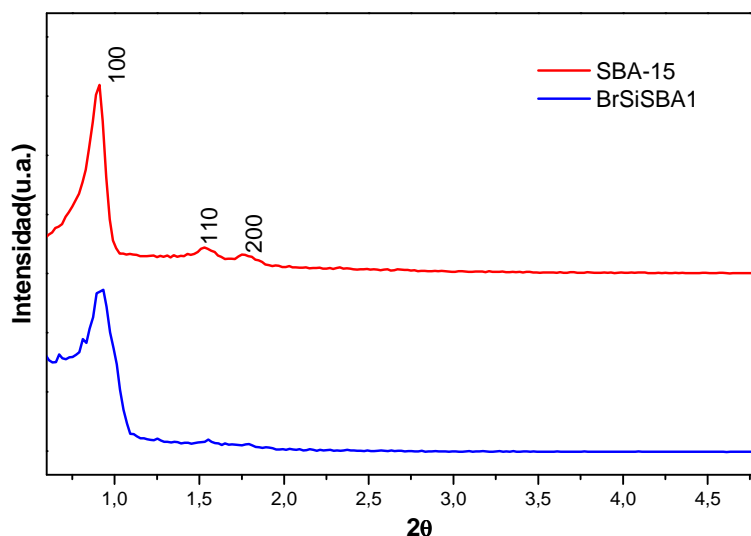


Figura 22. Difractograma de rayos X del material SBA-15 y del iniciador BrSiSBA1.

El difractograma del material SBA-15 presenta tanto el pico de elevada intensidad correspondiente a la difracción del plano (100) como los atribuidos a los índices (110) y (200), propios de sistemas hexagonales planos de elevado ordenamiento.

El difractograma correspondiente al iniciador BrSiSBA1 presenta el pico de elevada intensidad (100), lo que indica que es un material mesoporoso con ordenamiento, pero no los correspondientes a los otros dos índices. Esto implica que el ordenamiento a largo alcance se ve afectado por la presencia de moléculas orgánicas, situación típica en materiales mesoporosos funcionalizados orgánicamente.

El ordenamiento mesoscópico se confirmó finalmente mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En las imágenes de la Figura 23 se puede observar la estructura hexagonal de los canales mesoporosos que forman el material iniciador BrSiSBA1.

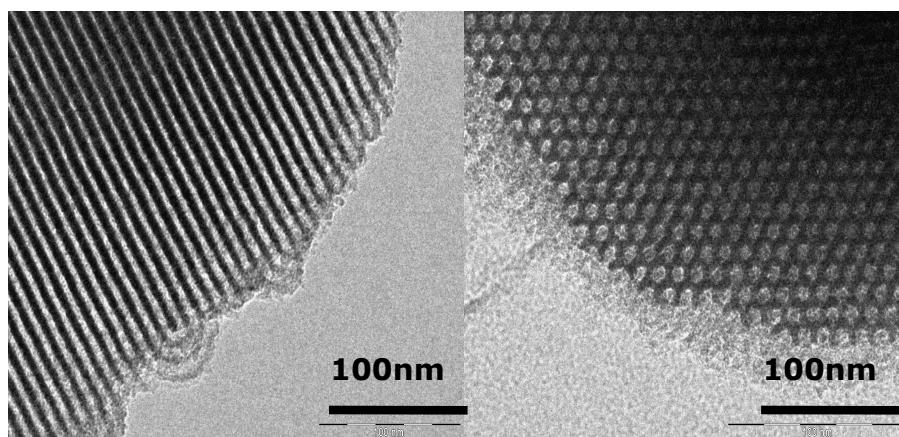


Figura 23. Imágenes TEM del material iniciador BrSiSBA1.

INCORPORACIÓN ORGÁNICA

Con la técnica de **análisis elemental** se determinan los porcentajes en peso de carbono y nitrógeno que contienen los materiales. En la Tabla 6 se muestran los resultados de este análisis para el material silíceo y para los iniciadores expresados como milimoles por gramo.

Tabla 6. Resultados del HCN del material SBA-15 y los materiales iniciadores.

Método de funcionalización	Muestra	Análisis elemental	
		mmol C/g	mmol N/g
-	SBA-15	0,25	0,03
Grafting	BrSiSBA1	7,25	0,89
	BrSiSBA2	6,45	0,81
	BrSiSBA3	2,66	0,36
Co-condensación	SBA-Br1	10,18	0,94
	SBA-Br2	8,06	0,54

Como se observa, los materiales funcionalizados con iniciador presentan una cantidad de carbono bastante superior a la que posee el material SBA-15, lo cual es totalmente lógico ya que en su síntesis se incorporan moléculas orgánicas. De hecho, los valores obtenidos para el material silíceo pueden corresponder al ruido de fondo de la técnica, ya que deberían ser nulos.

Los materiales iniciadores obtenidos mediante grafting van disminuyendo su contenido en carbono y nitrógeno en función de la proporción de silano (BrSi) incorporada en la síntesis.



Así, el iniciador BrSiSBA1 tiene los valores más altos en ambos casos ya que es el que tiene mayor porcentaje de BrSi (15% molar en síntesis). Esta misma tendencia ocurre con los iniciadores obtenidos por co-condensación: el iniciador SBA-Br1 tiene mayor porcentaje en peso de C y N, ya que ha sido sintetizado con un 10% de BrSi (mientras que el SBA-Br2 sólo con un 5%).

Si se comparan los contenidos de C de los materiales iniciadores obtenidos mediante grafting con los obtenidos por co-condensación se ve claramente que éstos últimos tienen un valor superior. Esta diferencia puede deberse a que en el método de co-condensación la extracción del Pluronic 123 no se puede llevar a cabo mediante calcinación del material (forma óptima de eliminarlo) debido a que ya tiene composición orgánica y ésta se vería alterada. El Pluronic 123 se elimina de los poros del material sintetizado por co-condensación mediante extracción con disolventes (etanol), cuyo rendimiento no es del 100% y por tanto quedará surfactante retenido en sus poros. A la vista de los resultados, este hecho se presenta como una desventaja para la co-condensación, pues sus materiales contienen impurezas (cantidad “extra” de carbono), con origen en los restos de Pluronic 123 contenido en los poros, hecho que no se produce en los materiales sintetizados por grafting. La presencia de surfactante residual puede suponer un impedimento para que se produzca de forma adecuada la polimerización ATRP.

Para evaluar la cantidad de especies orgánicas también se pueden analizar los materiales mediante **termogravimetría**. Con esta técnica se aprecian las pérdidas de peso asociadas a la descomposición térmica de las diferentes especies presentes en las muestras, en función de la temperatura aplicada en cada momento mediante una rampa de calefacción.

En la Figura 24 se muestra el termograma obtenido para uno de los iniciadores (BrSiSBA1).

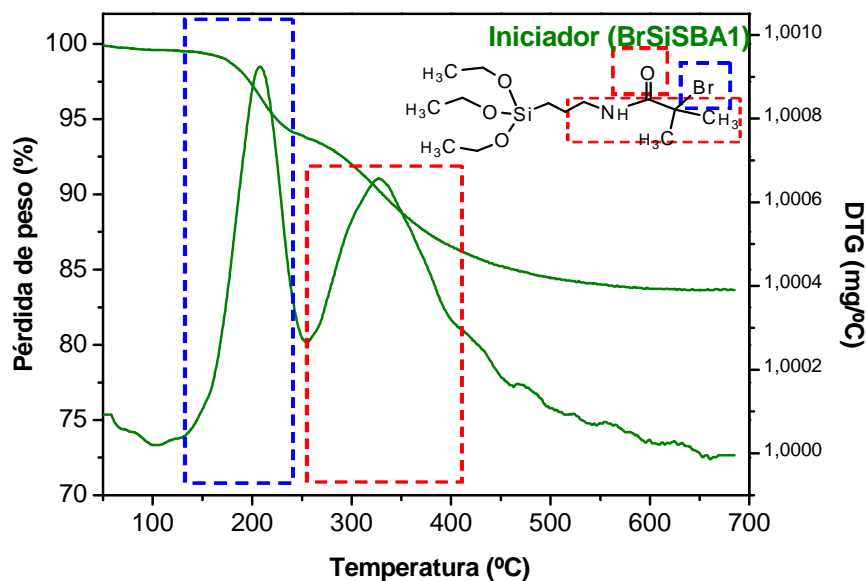


Figura 24. Análisis termogravimétrico del iniciador BrSiSBA1.

En la DTG (derivada de la curva peso/temperatura) se observa una descomposición de los grupos orgánicos en dos etapas consecutivas, una entre 150 °C y 250 °C y otra que se prolonga hasta más de 425 °C. Dadas las pérdidas asociadas a cada etapa se postula que la primera de ellas corresponde al átomo de Br, que por tanto sería la parte más lábil de la molécula, mientras que la segunda etapa correspondería al resto de la amida.

Cuando las temperaturas son inferiores a 150 °C, la pequeña pérdida de peso se debe a la desorción térmica del agua y a otras sustancias volátiles adsorbidas. En la zona final de la curva prácticamente no hay pérdida de peso en la muestra (de 640 °C en adelante), lo que indica que el residuo final está constituido sólo por la estructura mesoporosa de sílice.

En definitiva, el termograma confirma la correcta incorporación de la especie iniciadora de la ATRP al material mesoestructurado tipo SBA-15.

Finalmente, con la **espectroscopía infrarroja** se puede determinar la presencia de determinadas moléculas en el material estudiado. Se ha realizado el espectro IR para el material SBA-15 y para un representante de cada uno de los tipos de materiales iniciadores (grafting y co-condensación) con el fin de conocer si la síntesis de los mismos se ha realizado correctamente. En la Figura 25 aparecen los resultados.

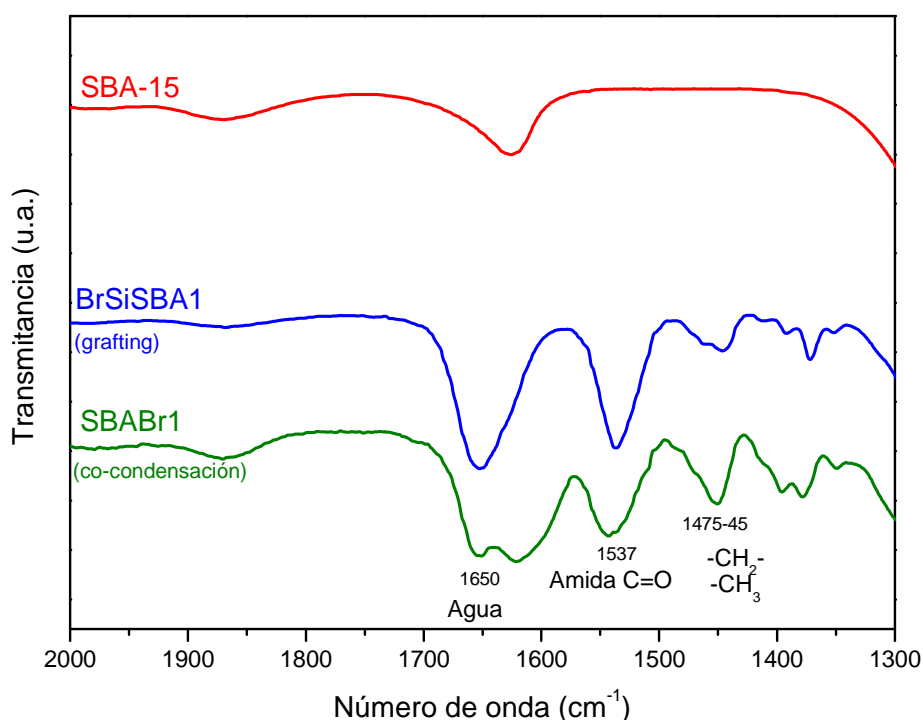


Figura 25. Espectros de IR del material SBA-15 y de los materiales iniciadores BrSiSBA1 (*grafting*) y SBABr1 (*co-condensación*).

Tomando como referencia el material puramente silíceo, SBA-15, se observa en ambos materiales iniciadores la aparición de nuevas bandas de IR. Dichas señales corresponden a las moléculas orgánicas de iniciador (amida bromada) incorporadas. Así, las bandas a $1475\text{--}45\text{ cm}^{-1}$ son atribuibles a grupos alquílicos (CH_2 y CH_3) y la banda centrada en 1537 cm^{-1} corresponde al doble enlace $\text{C}=\text{O}$ de una función amida. La presencia de estas dos señales, y su ausencia en el soporte de partida, certifica la correcta incorporación, al menos cualitativamente, del silano iniciador (BrSi).

5.2 MATERIALES POLIMERIZADOS

A partir de los materiales iniciadores se realizaron las polimerizaciones de los materiales híbridos que van a ser analizados en este apartado. Dicho análisis va a seguir la misma estructura que el correspondiente a los materiales iniciadores.



PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Los resultados obtenidos de la técnica de **adsorción/desorción de N₂** para los materiales polimerizados aparecen en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades texturales de los materiales polimerizados.

Método de funcionalización	Material iniciador	Muestra	S _{BET} ^a [m ² /g]	V _p ^b [cm ³ /g]	D _p ^c [nm]
Grafting	BrSiSBA1	C1	167	0,25	6,2
		C2	5	0,005	-
		C3	201	0,33	6,3
		C4	230	0,39	6,1
	BrSiSBA2	C5	87	0,13	6,2
	BrSiSBA3	C6	324	0,63	7,5
Co-condensación	SBA-Br1	C7	-	-	-
	SBA-Br2	C8	457	0,75	7,4

a: área específica obtenida mediante el método BET.

b: volumen de poros tomado para el punto P/P₀=0,975.

c: tamaño de poro medio calculado a partir de la rama de adsorción aplicando el modelo BJH.

La nomenclatura de las muestras se corresponde con las reacciones de polimerización realizadas (Tabla 3), siendo C1 el material resultante de la polimerización 1.

Casi todos los materiales presentan elevada superficie específica y alta porosidad dentro del rango de los mesoporos, lo que posibilita que estos materiales sean adecuados para catálisis. El único material con una S_{BET} muy baja, prácticamente nula, y que no sigue la tendencia de los demás es el que tienen una relación molar 20:1 en la polimerización (C2), lo cual puede deberse a que en la síntesis se saturan los poros con el polímero formado, situación bastante factible dada la elevada proporción de monómero utilizada en este caso.

El material C5 resulta un caso anómalo ya que tanto su área específica como el volumen de poro están muy por debajo de los valores que cabría esperar, pues las condiciones de polimerización son idénticas a las del C1 con un material iniciador con mayor superficie BET de partida. En concreto, dichos valores deberían ser intermedios entre los que tienen los materiales obtenidos a partir del iniciador BrSiSBA1 y los obtenidos a partir del iniciador BrSiSBA3 (muestra C6). La explicación a este resultado fuera de tendencia puede radicar en un

error experimental no identificado y por tanto sería interesante volver a preparar un material en las mismas condiciones.

Según los resultados, a medida que disminuye el contenido de silano iniciador (vía grafting) aumenta la superficie específica, salvo para el caso anómalo de la muestra C5. También se observa que tanto la superficie como el volumen y el tamaño de poro van aumentando su valor a medida que disminuye el contenido orgánico en el material. Estas tendencias están en concordancia con lo que ocurriría con los materiales iniciadores. Como cabría esperar, cuanto mayor es la incorporación orgánica, más se ven reducidas las propiedades texturales. Sin embargo, desde el punto de vista catalítico, interesa tener una mayor cantidad de centros activos, parámetro directamente asociado a un mayor contenido orgánico. Por tanto, se trata de un compromiso entre propiedades texturales y orgánicas, en el que el objetivo radicará en obtener un óptimo.

En la Figura 26 se representan las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K correspondientes a los materiales polimerizados a partir del iniciador BrSiSBA1.

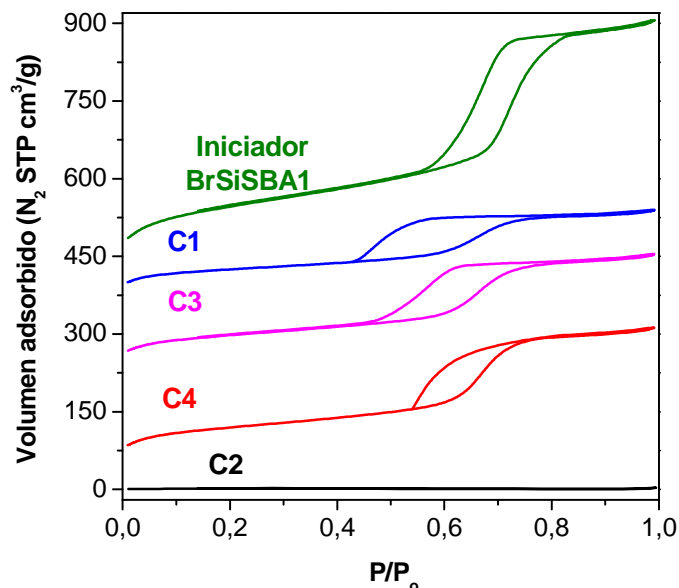


Figura 26. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 para diferentes materiales.

De nuevo, todas las isothermas representadas en la Figura 26 son de tipo IV, características de los materiales mesoporosos, a excepción de la C2, característica de un material no poroso.

Se observa que, a mayor cantidad de compuesto orgánico, el volumen adsorbido de N_2 es menor, y la región que comprende la condensación capilar dentro de los mesoporos es más ancha y con menor pendiente (comparada con el material iniciador), lo que se traduce en una distribución de tamaño de poro mayor. El resto de materiales (soporte SBA-15 + materia orgánica) mantienen esa región bastante parecida. En el caso del material C2 no se adsorbe nada de N_2 , pues este material apenas tenía superficie específica debido probablemente a la relación molar de su polimerización (20:1), como se ha comentado con anterioridad.

Asimismo, el descenso de la superficie y del volumen de poro de los materiales con incorporación orgánica se puede deber tanto a la presencia de materia orgánica en el interior de los poros como a la obtención de una mesoestructura menos definida (resultados de difracción de rayos X). En el caso del diámetro de poro se observa una reducción respecto al material puramente silíceo (SBA-15), sin que haya grandes diferencias para los distintos contenidos de grupos orgánicos, incluyendo los iniciadores.

En la Figura 27 se muestra la distribución BJH de tamaño de poro del iniciador BrSiSBA1 y el material C1, como representante de los materiales con incorporación orgánica, observándose que es más estrecha para el material iniciador.

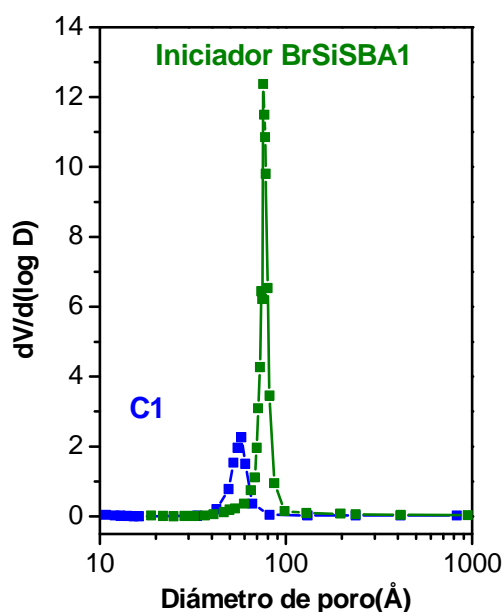


Figura 27. Distribución de tamaños de poro del material iniciador BrSiSBA1 y el material polimerizado C1.

Los difractogramas de **rayos X** obtenidos para algunos de los materiales híbridos polymerizados y para el iniciador BrSiSBA1, se representan en la Figura 28.

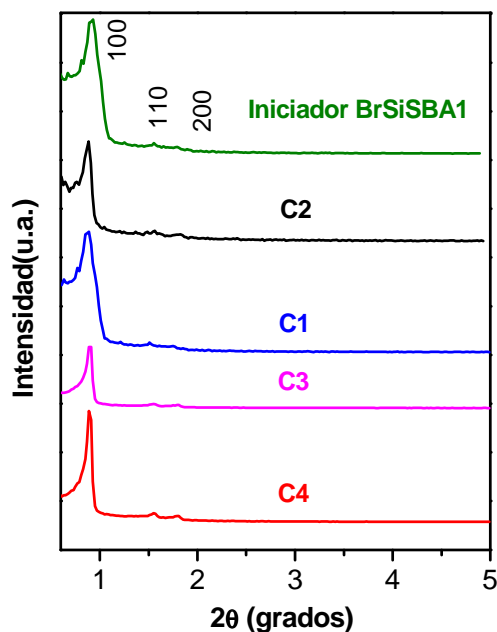


Figura 28. Difractogramas de rayos X de algunos de los materiales polymerizados y el material iniciador BrSiSBA1.

Los difractogramas obtenidos son típicos de materiales híbridos mesoporosos con ordenamiento, al igual que ocurría con los materiales iniciadores. Dicho ordenamiento mesoscópico se aprecia en el pico de elevada intensidad correspondiente a la difracción del plano (100). Sorprendentemente, los materiales polymerizados, que incluyen una mayor proporción de materia orgánica, dan lugar a una mejor resolución de las señales (110) y (200) que el material iniciador de partida.

Este hecho puede explicarse por el procedimiento de polymerización ATRP en medio acuoso, que seguramente producirá la desaparición de los átomos de Br del grupo orgánico iniciador. Dichos átomos de bromo, dadas sus propiedades y tamaño, podrían ser la causa de la falta de ordenamiento observada en los materiales iniciadores. Al fin y al cabo, salvo en el caso de los materiales co-condensados, todas las muestras están basadas en una sílice mesoestructurada tipo SBA-15 altamente ordenada y las modificaciones orgánicas realizadas (grafting primero y ATRP después) no deberían afectar a la mesoestructura sílicea de base.



Teniendo en cuenta únicamente las propiedades estructurales, debería seleccionarse la muestra C8, sintetizada a partir del material iniciador SBA-Br2, ya que presenta una superficie BET de 457 m²/g con un Vp de 0,75 cm³/g, los más altos de todos. Sin embargo, como se ha comentado antes, también deben analizarse las propiedades orgánicas antes de seleccionar un óptimo.

INCORPORACIÓN ORGÁNICA

Los valores obtenidos mediante el análisis elemental de % en peso de carbono, nitrógeno y azufre para los materiales polimerizados aparecen en la Tabla 8, de nuevo expresados como milimoles por gramo. El azufre procede del grupo sulfónico, por lo que nos va a permitir determinar en qué grado se ha producido la polimerización.

Tabla 8. Resultados del HCNS de los materiales polimerizados.

Método	Material iniciador	Muestra	Análisis elemental		
			mmol C/g	mmol N/g	mmol S/g
Grafting	BrSiSBA1	C1	19,38	1,73	1,4
		C2	21,56	1,12	1,52
		C3	16,49	1,74	0,75
		C4	15,84	1,81	0,52
	BrSiSBA2	C5	16,6	1,41	1,62
	BrSiSBA3	C6	9,89	1,01	0,73
Co-condensación	SBA-Br1	C7	16,86	2,12	0,71
	SBA-Br2	C8	12	1,51	0,26

Los materiales polimerizados a partir de iniciadores vía grafting tienen una elevada cantidad de C, la cual va disminuyendo en función de los porcentajes de BrSi con los que dichos iniciadores fueron sintetizados. Aproximadamente, la misma tendencia se da para los contenidos de N y S en los distintos materiales.

Los mmol/g de C de los materiales obtenidos a partir del iniciador BrSiSBA1 van variando en función de las condiciones de su polimerización, ya que se probaron diferentes relaciones molares, tiempos y disolventes empleados.

El material C2 tiene mayor cantidad de carbono que sus homólogos, debido a que la relación molar de su síntesis fue 20:1, y como se ha visto en el apartado anterior, dicha cantidad de orgánico produce la saturación de los poros.

Los materiales polimerizados a partir de iniciadores vía co-condensación siguen la misma tendencia que los de vía grafting, es decir, sus porcentajes en peso de C, N y S disminuyen al disminuir la cantidad de BrSi empleada en la síntesis de los iniciadores.

Los materiales que dan lugar a los mayores contenidos de azufre, que van a determinar la concentración de centros activos catalíticos, son el C1, el C2 y el C5, todos ellos por encima de 1 mmol S/g. En todos ellos, por tanto, la reacción ATRP se ha producido con una elevada eficacia. Teniendo en cuenta las propiedades texturales discutidas antes, el material C1 se presenta ahora como el catalizador óptimo, ya que se combina un desarrollo superficial de 167 m²/g con una acidez de 1,40 mmol S/g en un entorno claramente hidrofóbico en los poros del material (19 mmol C/g).

Como ya se ha comentado, mediante **termogravimetría** se evalúa la cantidad de especie orgánica de cada material. Los termogramas obtenidos para diferentes materiales y para su iniciador se presentan en la Figura 29, y servirán para ver la tendencia de todos los materiales polimerizados.

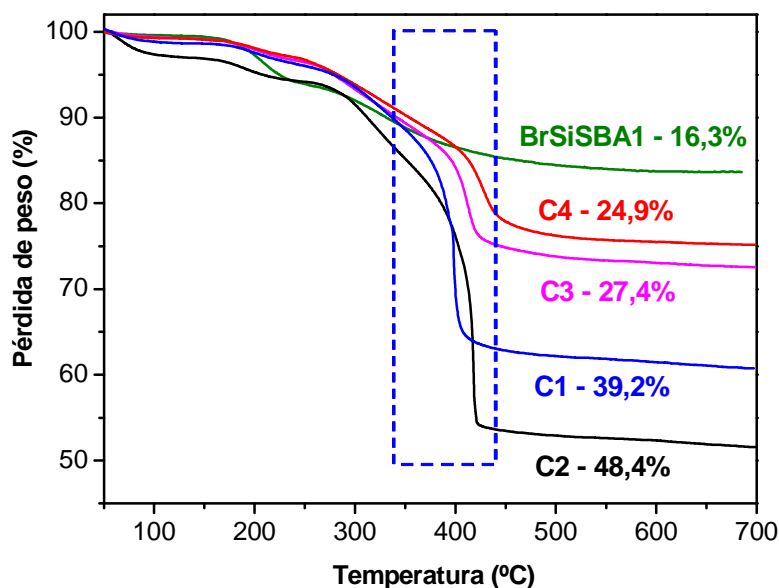


Figura 29. Análisis termogravimétrico de algunos de los materiales polimerizados y su material iniciador (BrSiSBA1).



Como ocurría con los materiales iniciadores, antes de llegar a los 150 °C se produce una pequeña descomposición, correspondiente en todos los casos a la desorción térmica del agua y a otras sustancias volátiles adsorbidas.

La zona remarcada de la gráfica hace referencia a la presencia de unidades oligoméricas de ácido estirensulfónico, que no aparecen en el caso del material iniciador. En todos los casos su descomposición se produce aproximadamente a los 350-450 °C, lo que da idea de la estabilidad térmica de este tipo de compuestos anclados.

También se ha incluido en la figura la pérdida de peso total de cada muestra en porcentaje, de tal modo que dicho valor también puede utilizarse como parámetro indicativo de la incorporación orgánica o, lo que es lo mismo, del grado de polimerización.

Así, el contenido orgánico total de cada muestra crece conforme aumenta la carga orgánica que se introduce en el material, siendo el C2 el que tiene un valor más elevado (relación molar monómero-iniciador de 20:1 en la síntesis).

A medida que aumenta el contenido orgánico de los materiales polimerizados aumenta también la pérdida de peso, es decir, se comprueba que los materiales han incorporado bien el monómero polimerizado en las condiciones de ATRP correspondientes.

De nuevo, en la última zona de la gráfica (a partir de 640 °C) la pérdida de peso es aproximadamente constante, lo que significa que el residuo final está constituido sólo por la estructura mesoporosa de sílice.

También se empleó la **espectroscopía infrarroja** para determinar la incorporación de los grupos sulfónicos a los materiales. Los resultados de esta técnica para uno de los iniciadores y para tres de los materiales polimerizados a partir de él se presentan en la Figura 30.

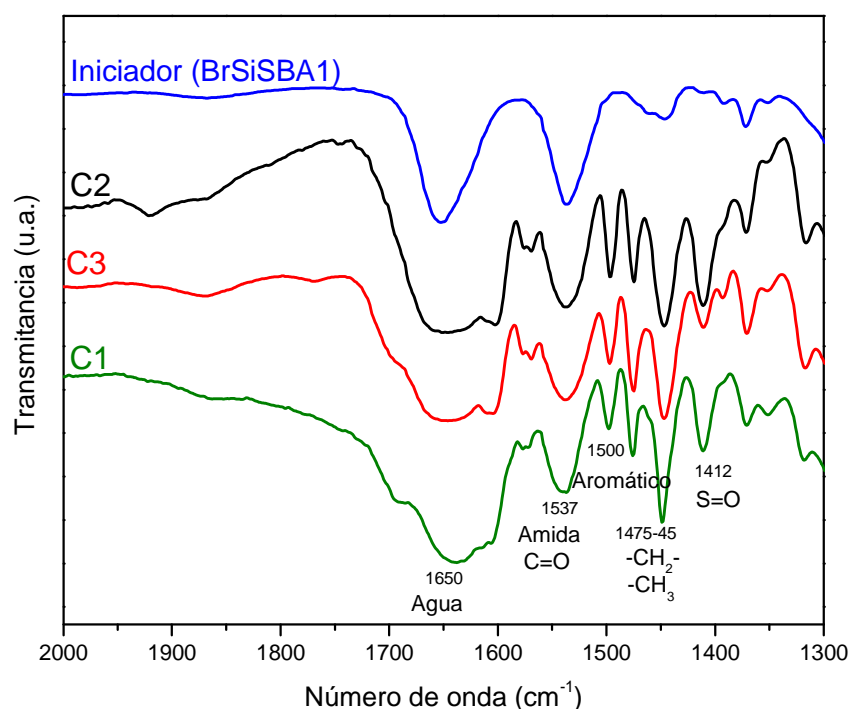


Figura 30. Espectros de IR del iniciador BrSiSBA1 y los materiales C1, C2 y C3.

Como se puede observar, el iniciador no contiene ni grupos aromáticos (1500 cm^{-1}) ni grupos sulfónicos ($\text{S} = \text{O}$, 1412 cm^{-1}). Estas señales sí que aparecen en los materiales polimerizados C1, C2 y C3, lo que evidencia nuevamente la correcta incorporación de monómeros estirensulfónicos mediante ATRP.

Asimismo, y a modo de ejemplo, se ha aplicado la técnica de **espectroscopía de RMN de silicio** (^{29}Si MAS-RMN) al material C1, en calidad de material óptimo para servir como catalizador. Esta técnica permite cuantificar la cantidad de orgánico que forma parte de la estructura de las paredes de sílice, es decir, aquella que se encuentra efectivamente anclada a la red de sílice a través de enlaces covalentes $\text{Si} - \text{C}$.

En la Figura 31 se representa el espectro de RMN de ^{29}Si correspondiente al material C1.

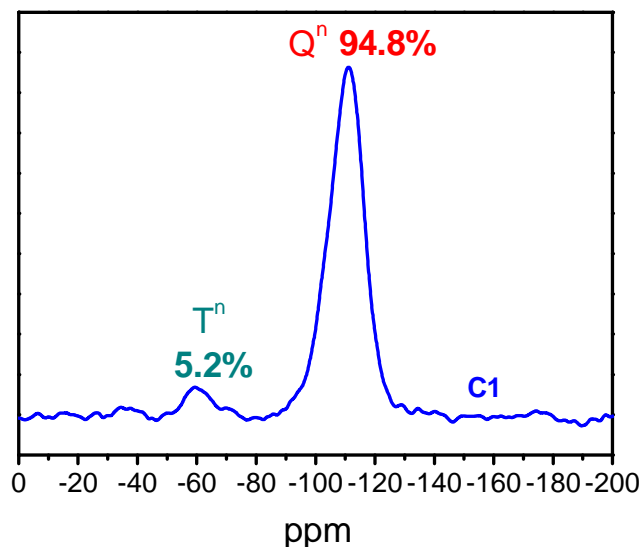


Figura 31. Espectro de RMN de ^{29}Si del material C1.

La señal correspondiente al pico T^n representa la cantidad de átomos de Si unidos directamente a átomos de carbono frente a las señales Q^n , que indican átomos de Si unidos entre sí a través de puentes de oxígeno ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$), especies predominantes en las paredes silíceas de los mesoporos. Por lo tanto, de acuerdo con el espectro de la Figura 31, queda demostrada la presencia de especie orgánica unida a la estructura silícea y se puede cuantificar en un 5,2 % de los átomos de Si del material.

5.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Para evaluar catalíticamente los materiales polimerizados se ha seleccionado el material C1, ya que a través de las diferentes técnicas se ha visto que sus condiciones de síntesis han dado como resultado propiedades óptimas. Dichas condiciones se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de síntesis del material polimerizado C1.

Reacción	Material iniciador	Ratios molares				t [h]	T [°C]	Disolvente
		Iniciador	Catalizador	Ligando	Monómero			
1	BrSiSBA1	1	1	3	5	2	25	H ₂ O
	Muestra	Análisis elemental			S_{BET} [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]	Dp [nm]	
		mmol C/g	mmol N/g	mmol S/g				
	C1	19,38	1,73	1,4	167	0,25	6,2	

La reacción seleccionada para el ensayo catalítico ha sido la esterificación de un ácido graso de cadena larga (ácido oleico) con un alcohol relativamente grande (n-butanol). Como se ha mencionado antes, la selección de este test catalítico se debe a que va a permitir evaluar no solo las propiedades ácidas del material sino también las propiedades de hidrofobicidad superficial, dada la baja polaridad de los sustratos usados.

La gráfica correspondiente a la cinética de reacción de ácido oleico con n-butanol catalizada por el material C1 se representa en la Figura 32. Como puede apreciarse, se obtiene rápidamente una conversión elevada de ácido oleico, lo que demuestra las propiedades catalíticas de estos materiales polimerizados.

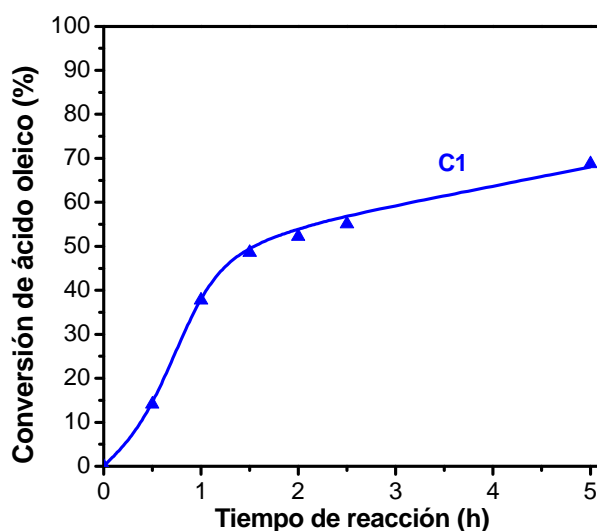


Figura 32. Conversión del ácido oleico en la reacción de esterificación catalizada por el material C1.

A modo de comparación, se han incluido dos catalizadores comerciales: SAC-13 (material compuesto de SiO₂ amorfa y resina perfluorosulfónica tipo Nafion) y Amberlyst-15 (resina de intercambio iónico basada en poliestireno sulfonado). Las propiedades de estos catalizadores aparecen en la Tabla 10 y sus estructuras en la Figura 33.

Tabla 10. Propiedades de los catalizadores comerciales y del C1.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	mmol S/g	mmol H ⁺ /g	Actividad específica ^a
C1	167	1,4	1,3	43
Amberlyst-15	45	4,8	4,72	8
SAC-13	200	0,14	0,13	26

a: valores estimados como mmol convertidos de ácido oleico por mmol H⁺ a t = 1 hora.

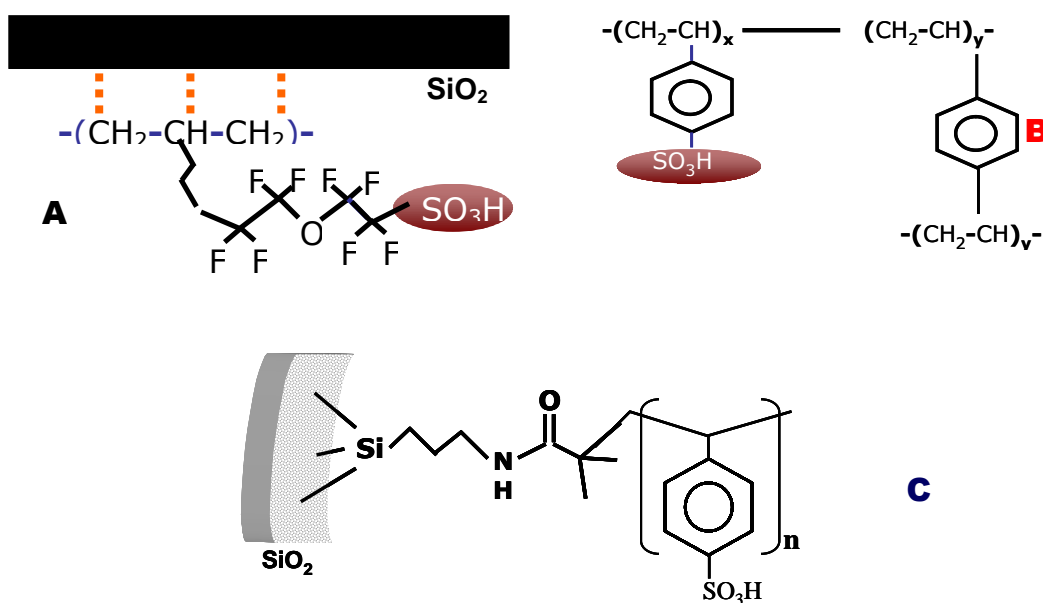


Figura 33. Estructuras de los catalizadores, A: SAC-13, B: Amberlyst-15, C: material C1.

Según las propiedades que aparecen en la Tabla 10, el catalizador sintetizado en el presente trabajo tiene propiedades intermedias entre las de los catalizadores SAC-13 y Amberlyst-15, en cuanto a superficie específica, contenido de azufre y capacidad ácida se refiere.

En la Figura 34 se muestran las conversiones de ácido oleico obtenidas con cada uno de los catalizadores, observándose claramente que durante la primera hora de reacción el material C1 es el que más conversión de reactivo da, para luego quedar por debajo del catalizador Amberlyst-15. Con respecto al catalizador SAC-13, se obtienen mejores conversiones con el material C1 para todos los tiempos de reacción. Este dato confirma la necesidad de un determinado grado de hidrofobicidad superficial cuando se manejan moléculas apolares de gran tamaño como el ácido oleico, ya que los centros fluorosulfónicos son especialmente hidrófilos dada su gran fortaleza ácida.

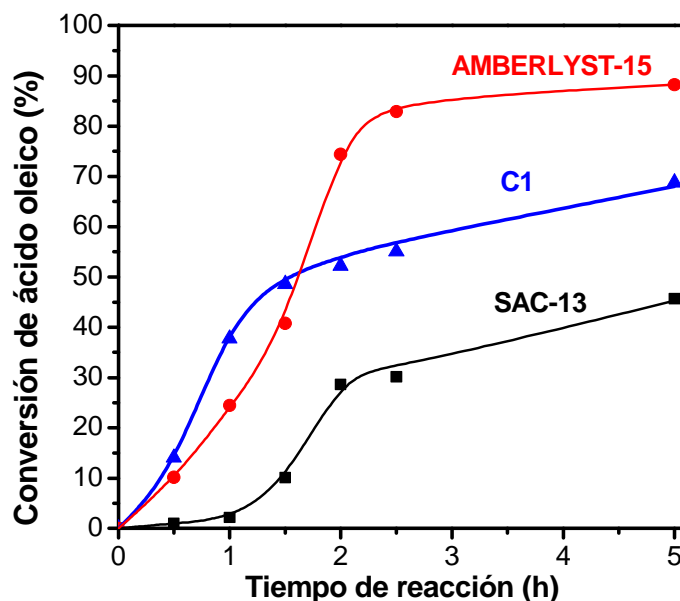


Figura 34. Conversión del ácido oleico en la reacción de esterificación empleándose como catalizadores el material C1 y los catalizadores comerciales Amberlyst-15 y SCA-13.

Sin embargo, dada la distinta naturaleza de los catalizadores, y sobre todo las distintas capacidades ácidas de los mismos (concentración de centros ácidos), se ha creído conveniente realizar la comparación en términos de actividad específica a bajos tiempos de reacción para poder establecer qué tipo de centros son realmente más activos. Así, el material C1 tiene valores mucho mejores que los otros dos catalizadores comerciales (a $t = 1$ hora): 5 veces superior al Amberlyst-15 y el doble que el del SAC-13. La resina Amberlyst, a pesar de su naturaleza orgánica y de su elevada concentración de grupos sulfónicos, no es capaz de alcanzar la velocidad de reacción del catalizador C1 a tiempos iniciales. Este dato es especialmente interesante porque demuestra las excelentes propiedades catalíticas de los catalizadores polimerizados preparados.

Otra vía importante de estudio es ver si los catalizadores empleados pueden ser **reutilizados**. Con este objetivo, el material C1 fue sometido a un segundo ciclo de reacción de esterificación de ácido oleico con n-butanol, manteniendo las condiciones de reacción. El catalizador no fue sometido a ningún proceso de lavado o regeneración, sino que se utilizó en el segundo ciclo tal cual se obtuvo del primero (separado por filtración).

Los resultados de la conversión de ácido oleico obtenida en la reutilización del material C1, junto con los valores inicialmente obtenidos, se muestran la Figura 35.

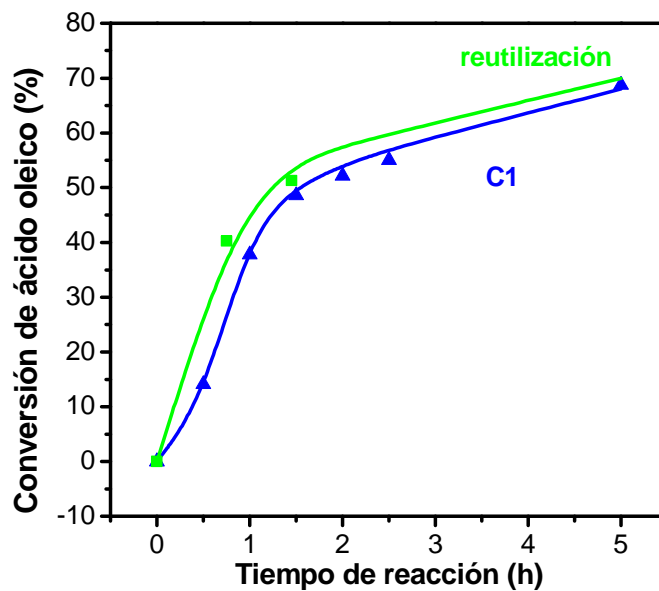


Figura 35. Conversión del ácido oleico en la reacción de esterificación catalizada por el material C1 y la reutilización de éste.

Como puede observarse, el material no pierde propiedades al reutilizarse directamente, obteniéndose una conversión de ácido oleico prácticamente igual (o incluso superior) a la del primer ciclo.



6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los materiales mesoporosos funcionalizados con grupos estirensulfónicos y de su evaluación catalítica en la reacción de esterificación de ácido oleico con n-butanol, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Síntesis y caracterización de materiales:

- ✓ Se ha demostrado la viabilidad de incorporar a una estructura silícea mesoporosa especies orgánicas sulfonadas de naturaleza oligoestirénica mediante la técnica de polimerización controlada ATRP en medio acuoso.
- ✓ De este modo, se han obtenido materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan ordenamiento mesoscópico con estructura hexagonal plana. Sus propiedades texturales quedan definidas por sus relativamente altas superficies específicas (167 – 457 m²/g) y distribuciones estrechas de diámetro de poro (6,1 – 7,5 nm).
- ✓ Por otro lado, la acidez que presenta el material seleccionado como óptimo (material C1, 1,30 mmol H⁺/g) es comparable a la acidez que presentan otros catalizadores ácidos comerciales.
- ✓ Adicionalmente, la estabilidad térmica de los materiales es elevada en atmósfera de aire ya que la descomposición de los compuestos anclados (unidades oligoméricas de ácido estirensulfónico) se produce en todos los casos a los 350 – 450 °C.

2. Aplicación catalítica en reacciones de esterificación de ácidos grasos de cadena larga:

- ✓ La actividad catalítica del material polimerizado C1 en la esterificación del ácido oleico con n-butanol es comparable o superior a la de otros catalizadores comerciales (Amberlyst-15, SAC-13). En concreto, el material C1 presenta conversiones superiores al Amberlyst-15 durante la primera hora de reacción y conversiones superiores al SAC-13 a todos los tiempos de reacción. Se confirma de este modo la necesidad de disponer de un determinado grado de hidrofobicidad superficial cuando se tratan moléculas apolares de gran tamaño como, por ejemplo, el ácido oleico.
- ✓ El material polimerizado C1 fue sometido a un ensayo de reutilización dando lugar a conversiones de ácido oleico prácticamente iguales (o incluso superiores) a las obtenidas en el primer ciclo.



7. BIBLIOGRAFÍA

1. Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J., "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants", *Science*, **1995**, 269, 1242-1244.
2. Bagshaw S. A., Kemmitt T., Milestone N. B., "Mesoporous [M]-MSU-x metallo-silicate catalysts by non-ionic polyethylene oxide surfactant templating acid $[N_0(N^+)X.I^+]$ and base $(N_0M^+I^-)$ catalysed pathways", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 22, 419-433.
3. Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373-380.
4. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
5. Bossaert W. D., De Vos D. E., Van Rhijn W. M., Bullen J., Grobet P. J., Jacobs P. A., "Mesoporous Sulfonic Acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides", *J. Catal.*, **1999**, 182, 156-164.
6. Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 3235.
7. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
8. Bucsí I, Olah G.A., "Catálisis by solid superacids. 27. Oligomerization of 2-methylpropene and transformation of 2,4,4-trimethyl-2-pentene over supported and unsupported perfluorinated resinsulfonic acid catalysis", *J. Catal.*, **1992**, 137, 12.
9. Clark J. H., Elings S., Wilson K., "Catalysis for green chemistry: ultrahigh loaded mesoporous solid acids", *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chemistry*, **2000**, 3, 399-404.



10. Corma A.; Navarro M. T.; Pérez Pariente J., "Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons", *Chem. Commun.*, **1994**, 2, 147-148.
11. Corma A., "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis", *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373-2419.
12. Corma A., Kumar D., "Possibilities of mesoporous materials in catalysis", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 201-222.
13. Chen, C.Y; Burkett, S.L; Li, H.X; Davis, M.E, "Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41", *Micropor. Mater.*, 1993, 2, 27-34.
14. Curran, D. P. *Synthesis* **1988**, 489.
15. Davis K., O'Malley J., Paik, H.-j., Matyjaszewski K., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1997**, 38 (1), 687.
16. Díaz I., Mohino F., Pérez-Pariente J., Sastre E., "Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid", *Appl. Catal.*, **2001**, 205, 19-30.
17. Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng P., Gier T. E., Slegler P., Leon R., Petroff P. M., Schüth F. and Stucky G. D., "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials", *Nature*, **1994**, 368, 317-321.
18. Jun S., Joo S. H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O., "Síntesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (7), 10712-10713.
19. Kaspi J., Montgomery D.D., Olah G. A., "Heterogeneous catálisis by solid superacids. 5. Methylation of benceno and methylbencenes whith methyl alcohol over a perfluorinated resin sulfonic acid (Nafion-H) catalyst", *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 3147.



20. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism", *Nature*, **1992**, 359, 710-712.
21. Kruk M., Dufour B., Celer E. B., Kowalewski T., Jaroniec M., Matyjaszewski K., *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 9216.
22. Kruk M., Dufour B., Celer E. B., Kowalewski T., Jaroniec M., Matyjaszewski K., "Grafting Monodisperse Polymer Chains from Concave Surfaces of Ordered Mesoporous Silicas", **2009**.
23. Kruk M., Jaroniec M., Ko C. H., Ryoo R., "Characterization of the Porous Structure of SBA-15", *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961-1968.
24. Lim M. H., Blanford C. F., Stein A., "Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur groups and their applications as solid acid catalyst", *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 467-470.
25. Lindlar B., Luchinger M., Haouas M., Kogelbauer A., Prins R., "Acidic Hybrid Catalysts Prepared by grafting Large-Pore Silica M41S Materials", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 318.
26. Luan Z., Hartmann M., Zhao D., Zhou W., Kevan L., "Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves", *Chem. Mater.*, **1999**(B), 11, 1621-1627.
27. Macknight W. J., Earnest T. R., *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.*, **1981**, 16, 41.
28. Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., Chmelka B. F., Stucky G. D., "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups", *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2448-2459.
29. Martínez F., Morales G., Martín A., Van Grieken R., "Perfluorinated Nafion-modified SBA-15 materials for catalytic acylation of anisole"., *et al, Appl. Catal. A: Gen* (**2008**).
30. Matyjaszewski K. *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3095.



31. Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997A**, 119, 674.
32. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. *Tetrahedron* **1997B**, 53, 15321.
33. Melero, J.A., "Síntesis y Caracterización de Materiales Mesoporosos", *SECAT'05*, **2005**.
34. Melero J. A., Stucky G. D., Van Grieken R. and Morales G., "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups", *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1664.
35. Moller K., Bein T., Fisher R. X., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 665.
36. Molyneux, P. *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior, Volume 2*; CRC Press: Boca Raton, **1983**.
37. Moreno J., Sherrington D. C., "Well-Defined Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials via Atom Transfer Radical Grafting of Oligomethacrylates onto SBA-15 Pore Surfaces", **2008**.
38. Muvihill J., Rupert B.L., He R., Hochbaum A., Arnold J., Yang P., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, **2005**, 16040-16041.
39. Nishimura M., Kamigaito M., Sawamoto, M. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1999**, 40 (2), 470.
40. Olah G. A., Kaspí J., Bukala J., "Heterogeneous catalysis by solid superacids Part. 3 Alkylation of benzene and transalkylation of alkylbenzenes over graphite-intercalated Lewis acid halide and perfluorinated resin sulfonic acid (Nafion-H) Catalysts", *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 4187.
41. Olah G. A., Malhotra R., Narang S.C., Olah J.A., "Heterogeneous catalysis by solid superacids; 11. Perfluorinated resin sulfonic acid (Nafion-H) catalyzed Friedel-Crafts acylation of benzene and substituted benzenes", *Synthesis*, **1978**, 672.



42. Olah G. A., Mediar D., "Heterogeneous catálisis by solid superacids. Part 12. Friedel Crafts alkylation of bencene, alkylbencenes and halobencenes whit alkyl halides over a perfluorinated resinsulfonic acid (Nafion-H) catalyst", *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, 269.
43. Olah G. A., Fung A.P., Mediar D., "Synthetic methods and reactions; 68. Nafion-H Catalyzed hidration and methanolysis of epoxides", *Synthesis*, **1981**, 280.
44. Olah G. A., Iyer P. S., Prakash G. K. S., "Perfluorinated Resinsulfonic Acid (Nafion-H®) Catalysis in Synthesis", *Synthesis*, **1986**, 7, 513-531.
45. Oosawa, F. *Polyelectrolytes*; Marcel-Dekker: New York, **1971**.
46. Pauly T. R., Liu Y., Pinnavaia T. J., Billinge S. J. L., Rieker T. P., "Textural Mesoporosity and the Catalytic Activity of Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures", *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8835-8842.
47. Porter M. R., "Handbook of Surfactants", *Blackie Academic & Professional*, UK, **1994**.
48. Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2000**, 33, 8629.
49. Ryoo R., Jun S., Kim J. M., Kim M. J., "Generalised route to the preparation of mesoporous metallosilicates *via* post-synthetic metal implantation", *Chem. Commun.*, **1997**, 22, 2225- 2226.
50. Save M., Granvorka G., Bernard J., Charleux B., Boissière C., Grosso D., Sanchez C., *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27, 393.
51. Sayari A., Liu P., *Micropor. Mater.*, **1997**, 12, 149.
52. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscow L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
53. Surya Prakash G.K., Mathi A., Olah G.A., Martínez E. R., "Nafion-H Catalyzed isomeration of epoxides to aldehydes an ketones", *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, 181,283.



54. Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2657.
55. Tanabe K., Hölderich W. F., "Industrial application of solid acid-base catalysts", *Appl. Catal.*, **1999**, 181, 399-434.
56. Tanev P. T., Pinnavaia T. J., "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves", *Science*, **1995**, 267, 865-867.
57. Van Grieken R., Calleja G., Stucky G. D., Melero J. A., García R. A., Iglesias J., "Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure", *Langmuir*, **2003**, 19 (9), 3966-3973.
58. Van Rhijn W., De Vos D., Bossaert W., Bullen J., Wouters B., Grobet P., Jacobs P., "Sulfonic acid bearing mesoporous materials as catalyst in furan and polyol derivatization", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998A**, 117, 183-190.
59. Van Rhijn W. M., de Vos D., Sels B.F., Bossaert W.D., Jacobs P. A., "Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions", *Chem. Commun.*, **1998B**, 317-318.
60. Vartuli J. C., Kresge C. T., Leonowicz M. E., Chu A. S., McCullen S. B., Johnson I. D., Sheppard E. W., "Synthesis of mesoporous materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates", *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2070-2077.
61. Von Werme T., Patten T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7497.
62. Wilson K., Lee A. F., Macquarrie D. J., Clark J. H., "Structure and reactivity of sol-gel sulphonic acid silicas", *Appl. Catal.*, **2002**, 228, 127-133.
63. Yue Y., Gédéon A., Bonardet J.-L., Melosh N., D'Espinose J.-B., Fraissard J., "Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities", *Chem. Commun.*, **1999**, 19, 1967-1968.



64. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrikson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science*, **1998(A)**, 279, 548-552.

65. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D., "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures", *J. Am. Chem. Soc.*, **1998(B)**, 120, 6024-6036.