



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN

**“Estudio de la oxidación de alcoholes
bencílicos mediante reacciones tipo
Fenton heterogéneas utilizando un
nanocomposito de magnetita/haloisita
como catalizador”**

TESIS

Que para obtener el título de:

QUÍMICO

Presenta:

Jesús Israel Palacios Ramírez

Asesor: Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

Asesor: Dr. Julio César Morales Mejía

Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: Tesis y Examen profesional

Estudio de la oxidación de alcoholes bencílicos mediante reacciones tipo Fenton heterogéneas utilizando un nanocomposito de magnetita/haloisita como catalizador.

Que presenta el pasante: Jesús Israel Palacios Ramírez

Con número de cuenta: 308245262 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de Marzo de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Q. Juan José Mendoza Flores	
SECRETARIO	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
1er. SUPLENTE	M. en C. Pablo Hernández Matamoros	
2do. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó con el financiamiento de la UNAM-DGAPA por medio del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT RT101815 y de la Red de Nanociencias y Nanotecnología, Red Temática Científica del CONACyT.

Se agradece el apoyo técnico recibido por parte de la M. en C. Sofía Gonzáles Gallardo (FES Cuauhtlán-UNAM), al M. en F. Luis Barbo Hernández Portilla (FES Iztacala-UNAM) y al Dr. Antonio Gómez Cortés (Instituto de Física-UNAM).

Agradecimientos personales

En primer lugar agradezco a mis padres Maura Ramírez Rivera y a Justino Palacios Joaquín. Ustedes han sabido acompañarme y orientarme en la vida para poder llegar hasta estas instancias, por todo y mucho más los amo.

A mi hermano Edgar. Yo, como hermano mayor, espero ser un buen ejemplo y te agradezco todo lo que has hecho por mí dedicándote este trabajo.

Gracias a mi madrina, Adriana, por la inmensa ayuda que me dio durante toda la carrera, espero poder algún día recompensarle toda la confianza y apoyo que me brindó.

A ti Andrea, has sido mi compañera en muchos aspectos. Tus ánimos se ven reflejados en estas 92 páginas. Te amo.

Le doy las gracias a la Dra. Marina por todo ese apoyo moral y académico que brinda con tanta facilidad. Usted es una gran maestra y con toda seguridad le puedo decir que su trabajo logra formar a científicos de alto rendimiento. Además hago una mención importante a mi coasesor, el Dr. Julio César Morales Mejía por su interés en este tema y su paciencia.

También, agradezco a mis amigos y colegas Gaby Tapia, Elena, Eduardo, Rafael, Oscar Cedillo, Oscar Gonzáles, Ángel, Alberto, Iván, Noemí, Diana, Pedro, Raúl Aguilar y Raúl Montoya. Cada discusión y ayuda logró impulsarme a estar en el lugar en el que estoy. Conformamos un grupo de químicos del que en verdad espero cosas grandes.

Y por último, a mis muy grandes amistades: Paulina, Karen, Susana, Mónica, Gaby Banda y Edith. Ustedes conforman una parte muy importante de mi vida y no puedo dejar de agradecerles por tantas cosas que hicieron por mí.

Los avances de este trabajo presentados en los foros nacionales e internacionales se enlistan a continuación:

1. Oxidaciones Fenton heterogéneas de alcoholes bencílicos promovidas por nanocompositos de óxidos de hierro-nanotubos de haloisita activados. Jesús Israel Palacios-Ramírez, J.L. Arias, G.I. Vargas-Rodríguez, J.Á. Chávez-Carvayar, A. Gómez-Cortés, L. B. Hernández Portilla, Y. M. Vargas-Rodríguez, *3er Congreso de Ciencia, Educación y Tecnología*. Cuautitlán, Estado de México, México. 19-22 de Junio de 2017.
2. Heterogeneous fenton oxidation of benzylic alcohols promoted by iron oxides - halloysite nanotubes nanocomposite. Jesús Israel Palacios-Ramírez, José Luis Arias Téllez, Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, José Álvaro Chávez-Carvayar, Antonio Gómez-Cortés, Luis Barbo Hernández-Portilla, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez. *XXVI International Materials Research Congress*. Cancún, México, August 20-25, 2017

Prólogo

El siguiente trabajo va dirigido a la comunidad de Químicos, Químicos Industriales, Ingenieros Químicos, Químicos Ambientales y a todo estudiado en las áreas de Materiales, Ciencia y Tecnología. En el mismo, se presentará al lector la aplicación de un nuevo material magnético empleado en los Procesos Fenton Heterogéneos. Además, se brindará información acerca del estudio de la oxidación de alcoholes bencílicos: 4-metoxibencílico, 3,4-dimetoxibencílico, 2-metilbencílico, 3-metilbencílico y el alcohol bencílico en un medio acuoso.

Las reacciones Fenton (como se especificará más adelante), son una gama de reacciones que han sido muy utilizadas para la degradación u oxidación de materia orgánica utilizando reactivos muy fáciles de conseguir; como lo es la fuente de hierro (sales, óxidos, etc.), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y un medio acuoso a pH ácido. La ventaja de este estudio radica en encontrar un material que sea una fuente de hierro sólido, capaz de regenerarse, fácil de recuperar y activar, además de ser eficaz al poner a prueba su naturaleza como catalizador. Todo esto se pudo observar con el catalizador sintetizado en el Laboratorio 11 de Nanomateriales y Catálisis de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1. El material sintetizado está compuesto de magnetita y haloisita modificada. La magnetita es un mineral y su nombre es derivado de un lugar llamado Magnesia en Asia Menor, en donde fueron descubiertos grandes depósitos de magnetita (Bellis, 2006). Es fácil de obtener en el laboratorio por medio de reacciones de óxido-reducción de sales de hierro con valencia II y III. La haloisita es un material arcilloso encontrado en zonas subtropicales como la parte sureste de Norteamérica, Centroamérica y Sudamérica, fue analizada por primera vez en 1826 por el geólogo y mineralista Pierre Berthiere y el nombre del mineral se deriva de Jean Baptiste Julien d’Omalius d’Halloy, quien encontró el mineral en Angleur, Liège, Bélgica. A la haloisita se le modificó el área superficial específica para aumentar su área superficial activa con un ácido mineral (HCl, 0.1M). Así, se lograron oxidar diferentes alcoholes bencílicos y su recuperación fue muy sencilla, ya que este catalizador presenta propiedades magnéticas muy propias de un material *superparamagnético*, es decir, los dominios magnéticos del sólido pueden ser fácilmente alineados cuando un campo magnético externo es aplicado.

Glosario

ΔG°_f	Energía de Gibbs estándar de formación
ΔH°_f	Entalpía estándar de formación
ΔS°_f	Entropía estándar de formación
Å	Angstrom
A_{pi}	Área del pico del patrón interno
A_s	Área superficial específica
ATG	Análisis Termogravimétrico
A_x	Área del pico del analito
CDB (DSC)	Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry)
CG-EM (GC-MS)	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (Gas chromatography coupled with mass spectrometry)
C_p	Calor específico a presión constante
C_{pi}	Concentración del patrón interno
C_x	Concentración del analito
E°	Potencial de reducción estándar
EDX (XEDS)	Espectroscopia de Dispersion de Energia de rayos X (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry)
EMIE (EIMS)	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico (Electron Impact Mass Spectrometry)
EOR	Especies de Oxígeno Reactivas
eV	Electronvoltios
F	Factor de proporcionalidad. Relación k_x/k_{pi}
H ₂ O ₂ :	Peróxido de hidrógeno
HO•	Radical hidroxilo
HOO•	Radical peroxihidrilo
k	Factor de forma de Scherrer
K_s	Constante de equilibrio de solubilidad
MEB (SEM)	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
mg	Miligramo
nm	Nanómetro
NTH	Nanotubos de Haloisita

NTH-M	Nanotubos de Haloisita-Magnetita
P/P_0	Presión relativa
p_{eb}	Punto de ebullición
p_f	Punto de fusión
P_0	Presión de vapor
r	Radio de partícula
X_i	Fracción molar
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita, óxido de hierro (III)
γ	Tensión superficial
λ	Longitud de onda en nanómetros

Índice

Agradecimientos.....	III
Prólogo	V
Glosario.....	VI
ÍNDICE.....	VIII
Índice de tablas.....	X
Índice de figuras	XI
Objetivos.....	XIV
Capítulo I. Marco teórico	- 1 -
I.I. Catálisis.	- 1 -
i) <i>Mecanismo general de la catálisis</i>	- 3 -
I.I.I. Tipos de catálisis.	- 4 -
i) <i>Catálisis homogénea</i>	- 4 -
ii) <i>Catálisis enzimática</i>	- 6 -
iii) <i>Catálisis heterogénea</i>	- 7 -
iv) <i>Fotocatálisis</i>	- 9 -
I.II. Reacciones Fenton.	- 11 -
I.II.I. <i>Reacciones tipo Fenton Heterogéneas</i>	- 12 -
I.III. Óxidos de hierro.....	- 13 -
I.III. I. <i>Magnetita (Fe₃O₄)</i>	- 15 -
i) <i>Propiedades Generales de la Magnetita y Magnetita Nano estructurada</i>	- 15 -
ii) <i>Síntesis de Nanopartículas de Magnetita</i>	- 18 -
I.IV. Arcillas Minerales. Halosita.....	- 21 -
I.IV.I. <i>Halosita activada</i>	- 23 -
I.V. Caracterización de nanomateriales y catalizadores.	- 25 -
I.V.I. <i>Adsorción-desorción de N₂</i>	- 25 -
I.V. II. <i>Difracción de rayos X</i>	- 31 -
I.V.III. <i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDX)</i>	- 33 -
I.V. IV. <i>Termogravimetría (ATG)</i>	- 34 -
I.V.V. <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)</i>	- 35 -
I.VI. Alcoholes bencílicos.....	- 36 -

I.VI.I. <i>Oxidación de alcoholes bencílicos</i>	- 37 -
Capítulo 2. Métodos y materiales.	- 39 -
II.I. Materiales.....	- 39 -
II.II. Síntesis del catalizador.	- 40 -
II.III. Reacciones Fenton heterogéneas.	- 40 -
Capítulo 3. Resultados y análisis.	- 43 -
III.I. Síntesis del catalizador.....	- 43 -
III. II. Caracterización del catalizador.....	- 44 -
III.I.I. <i>Adsorción-desorción de N₂</i>	- 44 -
III.I. II. <i>Difracción de Rayos X</i>	- 46 -
III.I.III. <i>Microscopía Electrónica de Barrido Acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (MEB-EDX)</i>	- 48 -
III.I. IV. <i>Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)</i>	- 51 -
III.III. Reacciones tipo Fenton heterogéneas.....	- 52 -
Capítulo 4. Conclusiones.	- 62 -
Prospectivas	- 64 -
Referencias.	- 65 -
Anexos.	- 69 -
I. <i>Cálculos químicos de las soluciones stock y patrón internos.</i>	- 69 -
II. <i>Curvas de Calibración</i>	- 71 -
III. <i>CDB y TGA de la haloisita natural y haloisita modificada 0.1M</i>	- 75 -
IV. <i>Espectros de fragmentación</i>	- 77 -
V. <i>Cálculo del diámetro de partícula por la ecuación de Scherrer</i>	78

Índice de tablas

<i>Tabla 1. 1. Características de las que dependen las diferentes etapas en catálisis heterogénea.</i>	<i>- 9 -</i>
<i>Tabla 1. 2. Clasificación de los óxidos de hierro terrestres o naturales.</i>	<i>- 14 -</i>
<i>Tabla 1. 3. Comparación de las propiedades entre la magnetita natural y la magnetita nano estructurada.</i>	<i>- 16 -</i>
<i>Tabla 3. 1. Comparación del área específica BET, diámetro, volúmen y distribución de tamaño de poro de NTH y NTH-M.</i>	<i>- 46 -</i>
<i>Tabla 3. 2. Análisis del nanocompuesto NTH-M por EDX.</i>	<i>- 50 -50</i>
<i>Tabla 3. 3. Tiempo de retención observado y patrón interno utilizado para la cuantificación de cada alcohol bencílico estudiado.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 3. 4 a y b. Construcción de la curva de calibración para el alcohol 4-Metoxibencílico con el alcohol 3, 4-Dimetoxibencílico como patrón interno.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 3. 5. Procesos Fenton Heterogéneos, dependencia del pH en el grado de desaparición del alcohol estudiado.</i>	<i>- 55 -</i>
<i>Tabla 3. 6. Estructuras, tR y fracción mol de las especies encontradas en la CG-MS de la reacción del alcohol 4-metoxibencílico a pH=7, T=60°C y t=180 min.</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 3. 7. Ecuaciones redox teóricas para la formación de Fe²⁺ a partir de magnetita a pH ácido.</i>	<i>- 58 -58</i>
<i>Tabla 3. 8. Mecanismo de reacción del proceso Fenton Homogéneo y las constantes de rapidez reportadas.</i>	<i>59</i>

Índice de figuras

Figura 1. 1. Avance de una reacción Catalizada comparada con la de una NO catalizada.....	- 1 -
Figura 1.2. Diagramas de energía para una reacción, donde participa un catalizador (C), el sustrato (S) y la formación del complejo activado (X)	- 3 -
Figura 1. 3. Reacción de polimerización del propileno con el catalizador de primera generación de Ziegler-Natta.....	- 5 -
Figura 1. 4. Imagen tridimensional de la enzima ureasa.....	- 6 -
Figura 1. 5. Diagrama de rapidez de reacción de una reacción catalizada por un enzima, las constantes que se pueden calcular y el mecanismo de Michaelis-Menten.	- 7 -
Figura 1. 6. Esquema del mecanismo de la catálisis heterogénea.	- 7 -
Figura 1. 7. Mecanismo de la fotocatalisis del óxido de titanio.	- 10 -
Figura 1. 8. Clasificación de los procesos Fenton.	- 12 -
Figura 1. 9. Celda unitaria de la magnetita natural. En ella se puede observar la simetría entre los átomos presentes en la espinela inversa. De color naranja se observan a los iones Fe (II) y (III) y de color rojo a los iones O^{2-} . Imagen tomada de (Fleet, 1986).....	- 15 -
Figura 1. 10. Representación de una solución micelar y una solución de micela inversa.....	- 19 -
Figura 1. 11. Láminas de alúmina y sílice presentes en las arcillas minerales.....	- 22 -
Figura 1. 12. Representación en 3D de la haloisita natural 10^{a} , en gris se observan a los cationes de Al^{3+} , en beige a los cationes de Si^{4+} y en rojo a los aniones de O^{2-}	- 23 -
Figura 1. 13. Morfología de la superficie en los materiales porosos y tipos de poros.	- 26 -
Figura 1.14. Diferentes tipos de isotermas de Adsorción formados durante la interacción adsorbente-adsorbato.....	- 27 -
Figura 1. 15. Tipos de ciclos de histéresis que caracterizan a los materiales porosos.	- 27 -
Figura 1. 16. Método de la curva-t para la determinación de propiedades texturales de la superficie de un catalizador mesoporoso.....	- 29 -
Figura 1. 17. Difracción de un haz de luz que sigue la Ley de Bragg.....	- 32 -
Figura 1. 18. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido y señales producidas por la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra.....	- 33 -
Figura 1. 19. Gráfico de una curva térmica (TG) con su derivada termogravimétrica (DTG).....	- 35 -
Figura 1. 20. Representación de una curva térmica de CDB, $f=Q(T)$, con transiciones de primer y segundo orden.....	- 36 -
Figura 1. 21. Estructuras resonantes del alcohol bencílico.	- 37 -
Figura 1. 22. Oxidación del 3, 4, 5, 6-tetrametoxi-o- α , α' -diol con dióxido de manganeso (Fatiadi, 1976).	- 37 -
Figura 2.1. Cromatógrafo de gases Altech SRI8610C.....	- 41 -

<i>Figura 3. 1. Síntesis del catalizador</i>	- 44 -
<i>Figura 3. 2. Isotermas de adsorción de N₂ para el nanocompósito NTH-M.</i>	- 45 -
<i>Figura 3. 3. Comparación de las distribuciones del tamaño de poro de la haloisita natural (NTH) y del catalizador (NTH-M)</i>	- 46 -
<i>Figura 3. 4. Patrón de difracción de rayos X del nanocompósito</i>	- 47 -
<i>Figura 3. 5. NTH activados y Nano compositos de NTH -M.</i>	- 49 -
<i>Figura 3. 6. Espectro de dispersión de energía de rayos X del nanocompósito NTH-M.</i>	- 49 -
<i>Figura 4. 7. TGA de los NTH-M.</i>	- 51 -
<i>Figura 4. 8. Curva de CDB del nanocompósito NTH-M.</i>	- 52 -
<i>Figura 3.10. Estructuras químicas de los alcoholes bencílicos analizados.</i>	- 53 -
<i>Figura 3.11. Construcción de la curva de calibración para el alcohol 4-Metoxibencílico con el alcohol 3, 4-Dimetoxibencílico como patrón interno.</i>	- 54 -
<i>Figura 3. 12. Cromatograma de la reacción de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico con 2 mmol de H₂O₂, 20mg de catalizador y pH neutro a 60°C por un tiempo de 180 minutos</i>	- 55 -
<i>Figura 3. 13. Cromatograma de Gases-Masas para la reacción del alcohol 4-Metoxibencílico a pH neutro, 60°C por 180 minutos.</i>	- 57 -

Introducción

El proyecto se centra en la síntesis de un catalizador conformado por composites (o composites) de magnetita y haloisita modificada junto a su aplicación en reacciones de oxidación o degradación de alcoholes bencílicos a partir de la generación de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) por medio de la reacción tipo Fenton Heterogénea. La síntesis de este material fue realizada por un método *in situ* denominado de “*co-precipitación*”, el cual consiste en la formación de un precipitado (magnetita) a partir de un sistema homogéneo (sales de hierro II y III) pero con la presencia de haloisita previamente activada con ácido clorhídrico 0.1M, el cual forma nano composites a ciertas condiciones favorables para el estudio. Posteriormente, el nanocompósito de nanotubos de haloisita-magnetita (NTH-M) fue caracterizado por Adsorción-Desorción de N_2 , Difracción de Rayos X, Espectroscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectroscopía de Energía Dispersiva, Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido. La actividad catalítica del material fue evaluada por medio de las reacciones tipo Fenton Heterogéneas utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante, en un sistema cerrado a una presión de 585mmHg y una temperatura de 30°C. Las cuantificaciones se realizaron por medio de la construcción de cinco distintas curvas por patrón interno para cada alcohol (alcohol 4-metoxibencílico, alcohol 3,4-dimetoxibencílico, alcohol 2-metilbencílico, alcohol 3-metilbencílico y el alcohol bencílico). Los resultados indican que el catalizador es un nanocompósito de magnetita y nanotubos de haloisita, cuya morfología nos indica que el proceso de maduración de Ostwald juega un papel muy importante (fenómeno que se presenta en emulsiones, líquidos y cristales al conglomerarse partículas más pequeñas y menos estables con partículas más grandes de mayor estabilidad). Se trata de un material mesoporoso, con un área superficial específica de $63.76 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un tamaño de partícula promedio de $11.35 \pm 6.23 \text{ nm}$ obtenido por la ecuación de Scherrer y se encontraron grados de conversión distintos para diferentes valores de pH por encima del 60%; 3 (92.9%), 5 (89.36%) y 7 (9.77%) para el caso del alcohol 4-metoxibencílico.

Además, se analizó por cromatografía de Gases acoplado a Espectroscopía de Masas la extracción líquido-líquido de la fase acuosa de una reacción a pH neutro y 60°C encontrándose una desaparición del alcohol del 12.74% y diversas especies debido a la reacción vía radicales libres.

Objetivos

General:

- Sintetizar un compuesto magnético de nanotubos de halosita activados (NTH) y magnetita por el método de co-precipitación, para su uso como catalizador en la oxidación de alcoholes bencílicos por medio de una reacción tipo Fenton heterogénea en medio acuoso.

Particulares:

- Caracterizar el nanocompósito magnético sintetizado por Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido, Adsorción-Desorción de N₂, Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido.
- Evaluar la actividad catalítica de nanocompósito en reacciones de oxidación tipo Fenton heterogénea de diferentes alcoholes bencílicos.
- Identificar los productos obtenidos durante una reacción del alcohol 4-metoxibencílico por medio de Cromatografía de Gases/Masas

Capítulo I. Marco teórico

I.I. Catálisis.

La palabra catálisis proviene del griego "*καταλυσις*" (*katalysis*), que significa disolución o acabamiento. En química, catálisis significa un cambio motivado por la presencia de un agente externo a una reacción química denominado *catalizador*, ya sea que se encuentre en una fase homogénea o heterogénea con respecto al seno de la reacción. También se entiende que *catálisis* es el conjunto de procesos que permiten un cambio en la rapidez de una reacción *in-situ*. El catalizador tiene la propiedad de estar presente en muy pequeñas cantidades y no sufrir algún cambio en su estructura química a lo largo de la reacción, al menos teóricamente hablando.

En 1981 finalmente fue publicada la definición de catalizador por la IUPAC,

“Un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada”

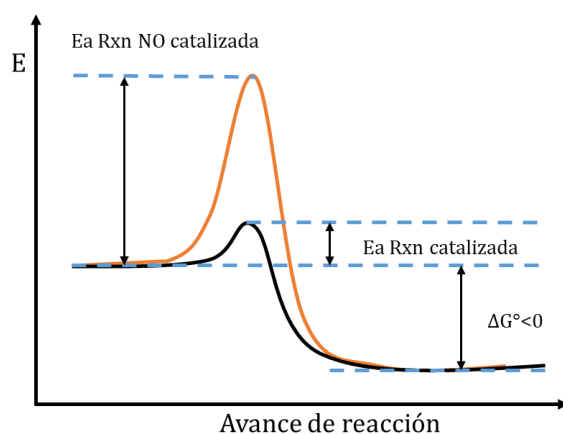


Figura 1. 1. Avance de una reacción Catalizada comparada con la de una NO catalizada.

El objetivo principal de un catalizador es el de disminuir la energía de activación de un complejo activado, que pueda traspasar la barrera energética con la menor energía posible (Energía de activación, E_a) y así llegar a un estado basal en el que la diferencia de energías entre los productos y los reactivos dé como resultado un valor negativo de ΔG° , indicando que la reacción es exotérmica.

La rapidez de desaparición o aparición de cada una de las especies en la reacción catalizada son exactamente iguales en cuanto a la formación de productos y reactantes, por lo que no influye en nada a la constante de equilibrio termodinámica. Si se considera la siguiente reacción química catalizada al equilibrio:



La ecuación de rapidez de izquierda a derecha es

$$r_1 = k_1[A][B] \quad (2)$$

Y la ecuación de rapidez de derecha a izquierda sería,

$$r_{-1} = k_{-1}[C][D] \quad (3)$$

En condiciones de equilibrio

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D] \quad (4)$$

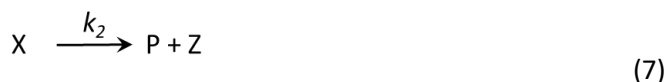
Por lo tanto

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_{eq} \quad (5)$$

Esto es debido a que el catalizador, en primera instancia, no interviene en el proceso global de la reacción, por tanto, no puede influir sobre la K_{eq} . En el momento en el que se agrega el catalizador, k_1 aumentará, y de la misma manera k_{-1} lo hará de manera proporcional, igualándose en el equilibrio (Laidler, 1972).

i) *Mecanismo general de la catálisis*

Existen una gran variedad de mecanismos de reacciones catalizadas, en donde el complejo de activación es un simple complejo de adición (X) junto con otro(s) producto(s) formado(s) (Y) y las reacciones globales se pueden presentar como sigue:



La dependencia de la formación de los productos (P y Z) radica en la estabilidad del complejo activado formado en la etapa 1. Si $k_1[X][Y] \gg k_2[X]$, entonces la rapidez de reacción global puede calcularse obteniendo la concentración de [X] en el equilibrio y multiplicar por la constante de rapidez de la reacción. Debido a que el sistema se encuentra en equilibrio químico, al complejo se le denomina **Complejo de Arrhenius**. (Laidler, 1972)

Por otro lado, si el complejo intermediario reacciona para dar a los productos finales, esto es que $k_2[X] \gg k_1[X][Y]$, entonces no se puede calcular la concentración de X considerando sólo al equilibrio 1. Como la concentración de X es prácticamente constante durante la reacción, se puede aplicar el tratamiento del estado estacionario y al complejo X se le denomina como **Complejo de Van't Hoff**, (Laidler, 1972).

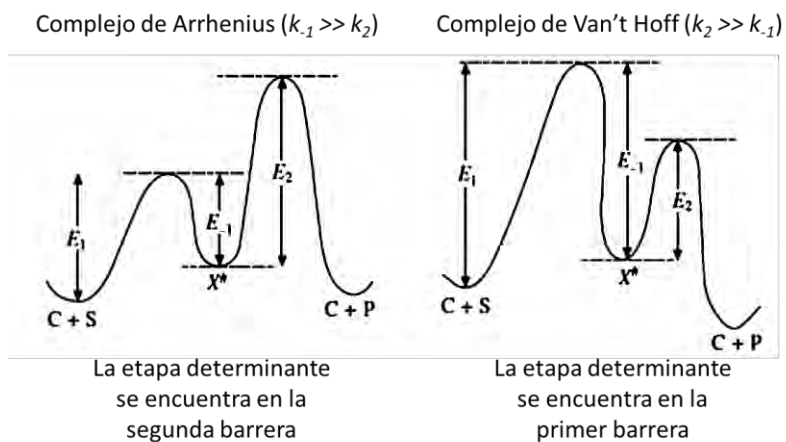


Figura 1.2. Diagramas de energía para una reacción, donde participa un catalizador (C), el sustrato (S) y la formación del complejo activado (X)

I.I.I. *Tipos de catálisis.*

La rapidez de las reacciones se ven influenciadas por la presión, la temperatura, la concentración de las especies reactantes, incluso por el pH y la fuerza iónica, pero la presencia de un catalizador es uno de los métodos más efectivos para poder aumentar la rapidez de una reacción. Los diferentes tipos de catálisis que existen son:

i) Catálisis homogénea

La catálisis homogénea es aquella en donde el catalizador está en una misma fase, es una sustancia que puede ser al mismo tiempo reactivo y producto de una reacción, además de ser positivo o negativo; positivo cuando aumenta la rapidez de reacción y negativo cuando se considera inhibidor de la reacción o disminuye la rapidez de ésta. Éstos últimos, por lo general, eliminan un catalizador positivo o destruyen a los intermediarios a lo largo de la reacción, (Laidler, 1972).

Entre ejemplos de catálisis homogénea se puede encontrar la hidrólisis de ésteres por medio de la catálisis ácido-base. En esta reacción, si es catalizada en medio ácido, se puede observar una cinética de primer orden con respecto al ácido y al éster; mientras que es de segundo orden con respecto al alcohol (Maynor Arias-Carrillo, 2006). Para la hidrólisis básica se observa una cinética de segundo orden con respecto a la aparición del alcohol. Las constantes de rapidez se calculan con respecto a la especie ácido-base presente en la catálisis, ya que los efectos más importantes son por lo general producidos por el ion hidronio (H_3O^+), o por lo iones hidroxilo (OH^-). A estos procesos se le denominan catálisis ácido-base general. Así, para las reacciones catalizadas por ácidos fuertes, se tiene la ecuación de rapidez:

$$r = k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}] \quad (8)$$

Y para condiciones similares, la ecuación de rapidez para reacciones catalizadas por bases:

$$r = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-][\text{S}] \quad (9)$$

Las constantes de rapidez se pueden determinar por la variación sistemática de concentraciones de los iones H_3O^+ , OH^- y del sustrato.

A veces hay catálisis por medio de especies ácidas (HA) y básicas (A^-), en estos casos, los iones H_3O^+ y OH^- también están presentes debido al equilibrio químico ácido-base en el sistema. A estos casos se les denomina catálisis ácido-base específica. Así la constante de rapidez tendrá la forma general:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-] \quad (10)$$

Un ejemplo clásico de catálisis ácida se observa en la hidrólisis de ésteres en solución acuosa, en donde prevalece la transferencia de protones H^+ entre el solvente y el soluto (agua y el éster). En este proceso existen dos etapas; la primera constituye a la transferencia de un protón al sustrato (etapa cinéticamente poco importante), y una segunda en donde el sustrato “devuelve” ese protón (etapa muy importante). En la segunda etapa, si la transferencia del protón es hacia una molécula de disolvente, se dice que el mecanismo es *protolítico*, mientras que, si la transferencia es del sustrato al soluto o a una base conjugada presente, el mecanismo se llama *prototrópico*. En el caso del mecanismo prototrópico hay catálisis *general*, mientras que en uno protolítico la catálisis puede ser *general* o *específica* según las circunstancias (específica si se forma un complejo de Arrhenius y general si se forma un complejo de van't Hoff) (Laidler, 1972).

Entre la catálisis homogénea se encuentra también la **Catálisis Organometálica o de los metales de transición**. Esta sub rama ha sido estudiada en las últimas décadas y ha dejado amplias atribuciones en la industria farmacéutica y de polímeros. Un ejemplo muy bien conocido, son los catalizadores del tipo Ziegler- Natta, los cuales se dividen en primera y segunda generación. Estos compuestos catalizan el proceso de polimerización utilizando halogenuros de metales de transición con un ácido de Lewis, (Figura 1. 3).

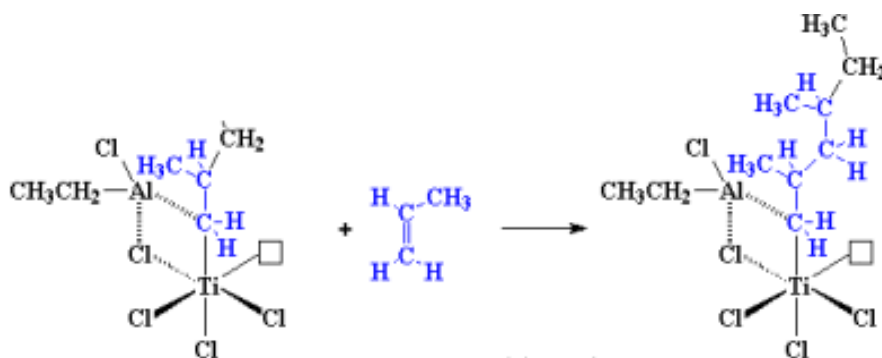


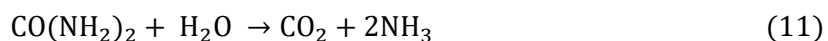
Figura 1. 3. Reacción de polimerización del propileno con el catalizador de primera generación de Ziegler-Natta.

Otros ejemplos de catálisis organometálica son la hidrogenación de alquenos con el clorotris (trifenilfosfin) rodio (I) (reactivo de Wilkinson); la hidrocianación de alquenos o mejor conocida como el proceso DUPONT con *tetrakis* (tri-*o*-toliloxifosfin) níquel (0); y la hidroformilación de alquenos (proceso EXONN) con el organometálico tricarbonilhidrocobalto (I) (Powell, 1988).

ii) *Catálisis enzimática*

Otro tipo de catálisis muy utilizada es aquella en la que se disminuye la energía de activación por medio de enzimas. Las enzimas son proteínas muy complejas de una conformación cuaternaria y que constan de un sitio activo que es un sitio de unión de aminoácidos con el sustrato y el sitio catalítico que es donde los aminoácidos presentes son capaces de llevar a cabo el mecanismo de reacción.

Es considerada un tipo de catálisis muy específica y un ejemplo clásico de catálisis enzimática es la de la ruptura de urea por medio de la ureasa.



El trabajo para poder explicar los mecanismos de reacción de la catálisis enzimática ha sido muy complejo, implicando un gran número de etapas elementales. A pesar de ello, se sabe que la eficacia de las enzimas depende principalmente del pH, la temperatura y las concentraciones.



Figura 1. 4. Imagen tridimensional de la enzima ureasa.

La rapidez de reacción varía de manera lineal con respecto a la concentración del sustrato a concentraciones bajas, siendo una cinética de primer orden respecto al sustrato, y se hace independiente de la concentración de sustrato (cinética de orden cero) a

concentraciones elevadas. Michaelis y Menten fueron los primeros en proponer el mecanismo por medio de un tratamiento del estado estacionario, calcular la rapidez máxima de reacción y la constante de Michaelis que dicta el comportamiento y afinidad de la enzima con el sustrato.

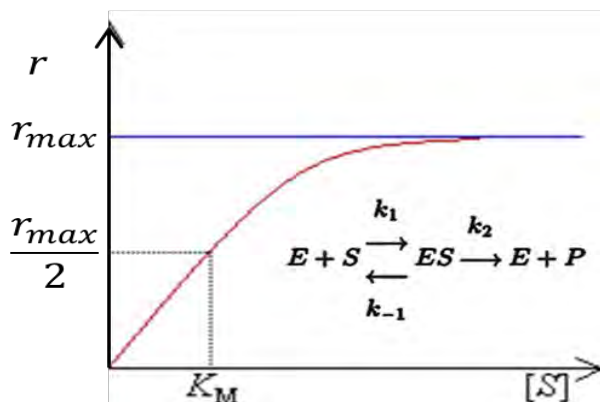


Figura 1. 5. Diagrama de rapidez de reacción de una reacción catalizada por un enzima, las constantes que se pueden calcular y el mecanismo de Michaelis-Menten.

iii) Catálisis heterogénea.

Industrialmente es la más utilizada debido a la facilidad relativa en la separación del catalizador de los productos de reacción. Por lo general, los catalizadores heterogéneos presentan tres componentes elementales: la *fase activa*, el *soporte* y el *promotor*.

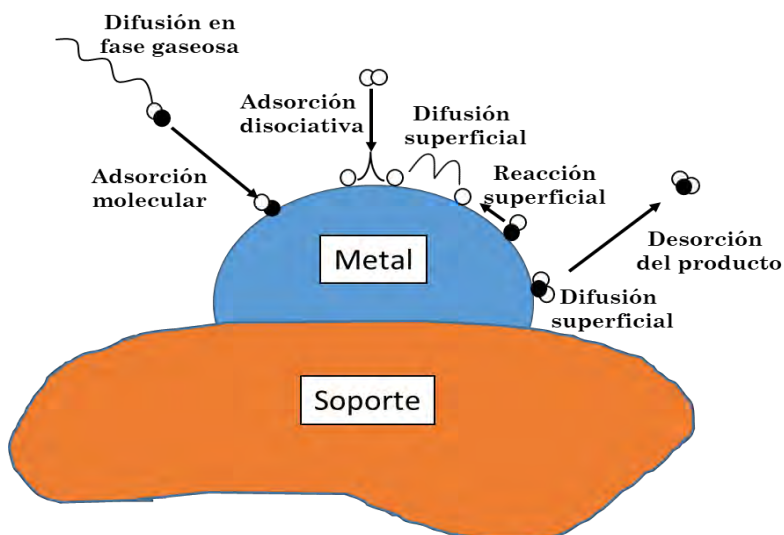


Figura 1. 6. Esquema del mecanismo de la catálisis heterogénea.

La **fase activa** es aquella en donde se lleva a cabo la reacción química y puede estar compuesta por una sola fase o por varias especies químicas. El inconveniente radica en que son inestables a la temperatura la mayoría de ellas (para el caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto) y son de costo muy elevado para el caso de los metales nobles (platino, rodio, molibdeno, etc.). Debido a esto, la fase activa debe de estar dispersa en un **soporte** para estabilizarla y conferirle propiedades mecánicas favorables.

El **soporte** es la matriz en donde se deposita la fase activa y optimiza sus propiedades catalíticas. Se trata de una superficie que puede ser porosa o no y tiene gran resistencia mecánica y térmica para poder soportar las condiciones de reacción, además de ser amorfa, preferentemente.

El **promotor** es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

En este tipo de catálisis, la rapidez de la reacción también se encontrará influenciada por diferentes etapas que ocurren en la superficie del material utilizado:

- 1) Difusión de los reactivos desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
- 2) Difusión de reactivos a través de los poros del catalizador.
- 3) Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
- 4) Transformación química de las especies adsorbidas.
- 5) Desorción de los productos.
- 6) Difusión de los productos a través de los poros.
- 7) Difusión de los productos desde la superficie del catalizador.

Por lo general los pasos 1,2 y 6,7 son procesos muy rápidos y no juegan un papel importante en la rapidez de reacción (Santosh, 2006). En la tabla 1. 1, se enlistan las características de cada etapa en el mecanismo de la catálisis heterogénea.

Tabla 1. 1. Características de las que dependen las diferentes etapas en catálisis heterogénea.

<i>Etapas</i>	<i>Dependencia</i>
1,7	Dinámica molecular, características difusionales del reactivo y producto. A presión de vacío el adsorbato se desorbe.
2,6	Estructura porosa del catalizador. Rapidez de transformación química.
3,5	Energía de activación del reactivo y producto.
4	Características de la transformación química.

La concentración de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador a cualquier tiempo es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta θ .

$$r \propto \theta = \beta\theta \quad (12)$$

Donde β es una constante de proporcionalidad y r la rapidez de reacción.

Esta última expresión relacionando a θ , se expresa mejor al desarrollarla en la isoterma de Langmuir, en donde la fracción de superficie cubierta por adsorción se relaciona con la presión del gas según la expresión

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (13)$$

iv) Fotocatálisis

En general, la fotocatálisis es toda aquella reacción que usa radiación en forma de luz para activar una sustancia (fotocatalizador), capaz de modificar la rapidez de una reacción química sin intervenir en la misma. Numerosos estudios han aparecido desde 1980 (Wong, 2017) y la primera aplicación fue en la generación de energía. La foto generación de electrones (e^-) y huecos (h^+), las especies de oxígeno reactivas (EOR) derivadas de estas especies cargadas pueden transformar contaminantes, como compuestos que contienen metales y otros compuestos orgánicos e inorgánicos, ya sea por reducción (foto generación de e^-) u oxidación por la foto generación de h^+ y EOR (Ciara, Gokulakrishnan, & Suresh, 2017).

La gran mayoría de las investigaciones realizadas se han centrado específicamente en los óxidos metálicos de transición, dándole una mayor importancia al dióxido de titanio (TiO_2), varias modificaciones se le han hecho a este material cambiando sus propiedades fisicoquímicas en la

estructura de las nanopartículas, dopando con nitrógeno y carbón, revistiéndolo sobre diferentes arcillas, minerales o incluso polímeros semiconductores (Wong, 2017). Estas modificaciones a los fotocatalizadores basados en TiO_2 resultan en la ampliación de la absorción de luz visible del espectro en el fotocatalizador, incrementando su área superficial para una mejor absorción de compuestos objetivo, o reduciendo la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados para mejorar la actividad catalítica del TiO_2 modificado (Wong, 2017).

La fotocatalisis inicia por el bombardeo de fotones al catalizador semiconductor (TiO_2) con luz UV, estos fotones provocan que los electrones superficiales del material se “exciten” y pasen de la banda de valencia hacia la banda de conducción a través de la brecha energética (Figura I.VII). Una vez ocurrido esto, el electrón (e_{BC}) deja a su paso un hueco con carga positiva (h_{BV}^+) en la banda de valencia



Los electrones excitados que están ahora en la banda de conducción reaccionarán con el oxígeno produciéndose el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), radicales hidropéroxidos ($\cdot OOH$) y radicales hidroxilos ($\cdot OH$). Estas especies de oxígeno reactivas son las que se utilizan para la degradación de contaminantes hasta llegar a agua y dióxido de carbono.

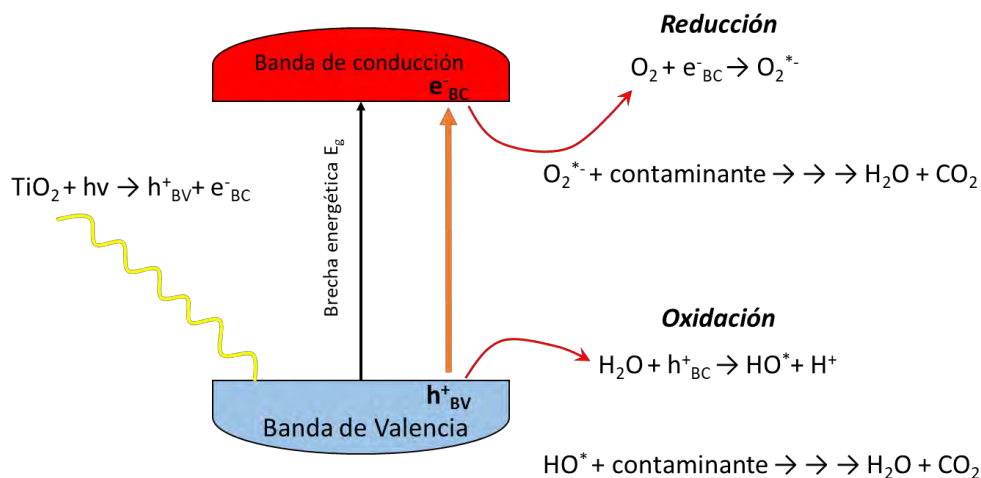
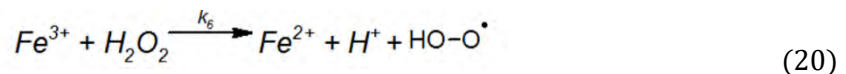
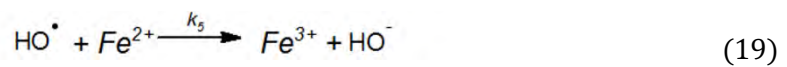
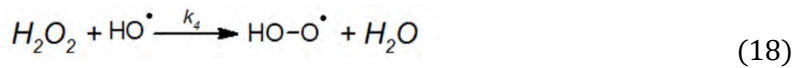
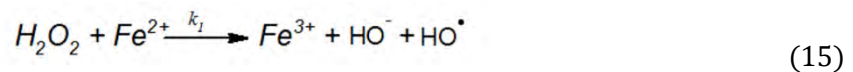


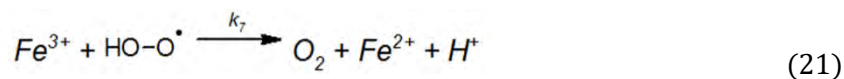
Figura 1. 7. Mecanismo de la fotocatalisis del óxido de titanio.

I.II. Reacciones Fenton.

Una posible solución al tratamiento de mantos acuíferos contaminados por materia orgánica ha sido encontrada en las reacciones Fenton, que se han utilizado para el tratamiento de aguas residuales producidas por la industria alimenticia, farmacéutica (Bautista, Mohedano, Casas, & Zaso, 2008), además en el tratamiento de suelos y lodos con una reducción en la toxicidad del proceso (Pera-Titus, García-Molina, Baños, Giménez, & Esplugas, 2004); (Munoz, de Pedro, Casas, & Rodriguez, 2015). Su descubrimiento se remonta en el siglo XIX en donde el químico británico Henry J. Fenton reportó que el H_2O_2 puede ser activado por sales de Fe (II) para oxidar al ácido tartárico (Fenton, 1894). El proceso consta de la generación de radicales hidroxilos ($HO\bullet$), a partir de procesos de óxido reducción entre iones Fe^{2+} y H_2O_2 en un medio acuoso, actuando como un catalizador homogéneo. El par conjugado $HO\bullet/H_2O$ presenta un potencial de reducción estándar muy positivo de 2.5V, por lo que, en contacto con un compuesto orgánico, promueven su oxidación a valores de pH ácidos ($pH \leq 3$).

Las reacciones Fenton se pueden considerar homogéneas o heterogéneas, según el estado en el que se encuentra la fuente de hierro, el mecanismo de la oxidación de un compuesto orgánico por medio de esta reacción en fase homogénea ha sido muy estudiado. El trabajo hecho por Haber F. y Weiss J. en 1932, al proponer el ciclo catalítico de la generación de radicales hidroxilos en mitocondrias, fue fundamental para poder dilucidar el mecanismo en las reacciones tipo Fenton (Jesús Beltrán de Heredia, 2001; Haber & Weiss, 1932).





Proceso que termina en la oxidación total de la materia orgánica hasta la formación de CO₂ y H₂O. Las reacciones Fenton también se clasifican según la forma en que se aplique energía al sistema, se utiliza luz UV, sonicación y electrólisis de H₂O₂ para la formación de los iones Fe²⁺ y la combinación de éstos, denominados Procesos Fenton Extendidos (Electro-Fenton, Sono-Fenton y Foto-Fenton) además de los Procesos Fenton Híbridos como Sono-Electro-Fenton, Foto-Electro-Fenton y Sono-Foto-Fenton (Nidheesh, 2015).

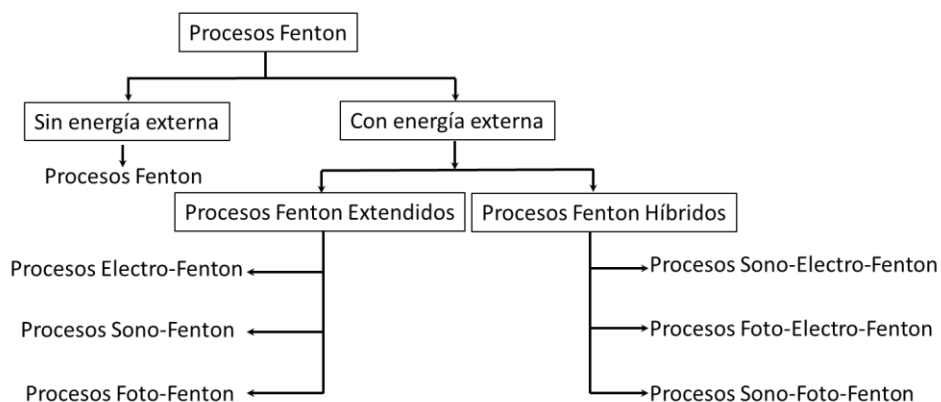


Figura 1. 8. Clasificación de los procesos Fenton.

I.II.I. Reacciones tipo Fenton Heterogéneas.

En los Procesos Fenton homogéneos se han encontrado algunas desventajas, tales como la disminución de la reactividad debido al consumo del catalizador y la necesidad del tratamiento de los residuos debido al ajuste del pH (Jie He, 2015), además de la formación de “lodos” en el fondo de los reactores, disminuyendo la reactividad del sistema. A pesar de que las reacciones Fenton heterogéneas se descubrieron alrededor de 100 años después de las Fenton homogéneas, se han descubierto diversas ventajas en estos catalizadores, tales como la regulación en la producción de estos lodos.

A diferencia del conocido mecanismo Fenton homogéneo, el mecanismo detrás de las reacciones de Fenton heterogéneas sigue sin resolverse, debido a las complejas interacciones entre catalizadores sólidos, H₂O₂, compuestos orgánicos originarios, especies reactivas de oxígeno, subproductos de oxidación y otros co-sustratos existentes. Pese a esto, existe un mecanismo propuesto por Lin y Gurol que implica a la descomposición catalítica del peróxido

de hidrógeno sobre la superficie activada de goethita por medio de un proceso de complejación entre el hierro (III) superficial ($\equiv \text{Fe}^{\text{III}} - \text{OH}$), seguido de una transferencia de electrones en el estado de transición para poder formar al complejo activado ($\equiv \text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{O}_2\text{H}$) y desactivarse para producir el radical peroxihidrilo ($\text{HOO}\cdot$) y Fe (II) superficial activo; especies que ya son capaces de formar radicales oxihidrilo ($\text{HO}\cdot$).

La ecuación de rapidez se escribe con respecto a la descomposición del peróxido de hidrógeno (Jie He, 2015) y es de la forma:

$$-r = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k[\text{FeOOH}][\text{H}_2\text{O}_2]}{1+K_{\text{H}}[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (22)$$

I.III. Óxidos de hierro.

El hierro, perteneciente a la primera serie de los elementos de transición, es el metal más abundante encontrado en la corteza terrestre y la manera más común de encontrarlo es a través de sus óxidos. Estos pueden ser encontrados en la atmósfera, hidrósfera y litósfera (Cornell & Shertmann, 2003). Los óxidos de hierro son minerales de neoformación provenientes de la alteración de rocas y suelos. Debido a que no se encuentran unidos química o estructuralmente a los silicatos, ocurren como óxidos libres (Acevedo-Sandoval, Ortiz-Hernández, Cruz-Sánchez, & Enrique, 2004). En la Tabla 1. 2 se puede observar los tipos de óxidos de hierro presentes en suelos. En ella se aprecia que, en la mayoría prevalece el hierro de valencia III y sólo tres compuestos contienen en su estructura Fe (II).

Los óxidos de hierro se componen de conjuntos de paquetes compactos de aniones (generalmente de un empaquetamiento compacto hexagonal o cúbico), cuyos espacios intersticiales están parcialmente ocupados por hierro divalente o trivalente, predominantemente presenta una coordinación octaédrica ($\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$), sin embargo, también puede presentar una coordinación tetraédrica (cómo en el FeO_4) (Samsonov, 1973; Cornel & Schwertmann, 1996).

Tabla 1. 2. Clasificación de los óxidos de hierro terrestres o naturales.

<i>Oxido-hidróxidos e Hidróxidos</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Óxidos</i>	<i>Fórmula química</i>
<i>Goethita</i>	$\alpha\text{-FeOOH}$	<i>Hematita</i>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<i>Lepidocrocita</i>	$\gamma\text{-FeOOH}$	<i>Magnetita</i>	Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{O}_4$)
<i>Akaganeita</i>	$\beta\text{-FeOOH}$	<i>Maghemita</i>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<i>Schwertmannita</i>	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	<i>$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$</i>	
<i>$\delta\text{-FeOOH}$</i>		<i>$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$</i>	
<i>Feroxihita</i>	$\delta'\text{-FeOOH}$	<i>Wüstita</i>	FeO
<i>FeOOH de alta presión</i>			
<i>Ferrihidrita</i>	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
<i>Bernalita</i>	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		
<i>Hidróxido de hierro II</i>	$\text{Fe}(\text{OH})_2$		
<i>Green rusts</i>	$\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$ $\text{A}^- = \text{Cl}^-; \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$		

En las estructuras cristalinas, los espacios intersticiales pueden ser sustituidos por diferentes iones, tales como Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , cambiando sus propiedades ópticas, magnéticas, físicas y químicas.

Los óxido-hidróxidos e hidróxidos de hierro se caracterizan por ser poco solubles en agua a un pH alcalino, en estas condiciones son muy estables; sin embargo, pueden sufrir cambios en su estructura al des hidroxilarse y formar un óxido de hierro.

El uso de los óxidos de hierro abarca un amplio panorama en el sector industrial y de investigación. Se utilizan en disciplinas como medicina (medicamentos, agentes contrastantes en imágenes de resonancia magnética), biología, mineralogía, geología, ciencia de los suelos, geoquímica, química ambiental (sorbentes, agentes secuestrantes de contaminantes y oxidantes), en la industria química (pigmentos, catalizadores) y tecnología (electrónica). (Cornel & Schwertmann, 1996; Acevedo-Sandoval, Ortiz-Hernández, Cruz-Sánchez, & Enrique, 2004; Castaño & Arroyave, 1998).

I.III. I. *Magnetita* (Fe_3O_4).

La Magnetita es un mineral formado por óxidos de hierro II y III con una fórmula química $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$ y su celda unitaria es una espinela inversa en el sentido que la mitad de los cationes de Fe^{+3} ocupan sitios tetraédricos y la otra mitad sitios octaédricos.

En su forma a granel, se encuentra como un mineral negro, ferrimagnético que, junto con la titanomagnetita, son las responsables de las propiedades magnéticas de las rocas; siendo objeto de estudios paleo magnéticos. Se forma en varios organismos en los que sirve como una ayuda de orientación y posee de distintos nombres, tales como óxido de hierro negro, mineral de hierro magnético, óxido de hierro^{II,III}, piedra imán (cuando se presenta una natural polaridad), tetróxido de trihierro, ferrita ferrosa, piedra de Hércules y Magneteisenerz (Cornel & Schwertmann, 1996).

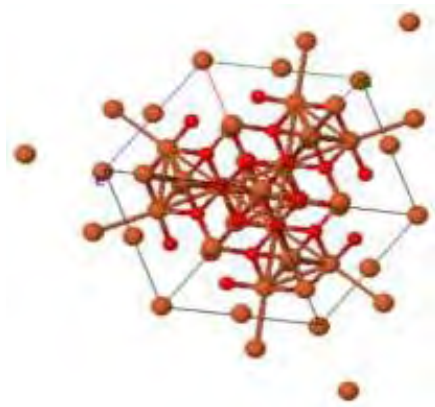


Figura 1. 9. Celda unitaria de la magnetita natural. En ella se puede observar la simetría entre los átomos presentes en la espinela inversa. De color naranja se observan a los iones Fe (II) y (III) y de color rojo a los iones O^{2-} . Imagen tomada de (Fleet, 1986).

i) Propiedades Generales de la Magnetita y Magnetita Nano estructurada.

La estructura cristalina de la magnetita sigue la forma de una espinela inversa, donde su celda unitaria es cúbica centrada en las caras con un parámetro de red de $a=0.8396\text{nm}$, por cada celda unitaria se ocupan ocho unidades fórmula de magnetita (parámetro Z), el grupo espacial es $Fd3m$ (Cornel & Schwertmann, 1996) y sus coordenadas atómicas son: Fe_1 ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$); Fe_2 ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$); O (0.254468, 0.254468, 0.254468) (Blake, Hessevicck, Zoltai, & Finger, 1966).

Su área superficial efectiva varía dependiendo del método de síntesis utilizado, sin embargo, para la magnetita con tamaño de partícula aproximado de 2µm este valor es de alrededor de 6m²g⁻¹ (Mannweiler, 1966).

En la siguiente tabla se resumen las propiedades de la magnetita macro y nano estructurada:

Tabla 1. 3. Comparación de las propiedades entre la magnetita natural y la magnetita nano estructurada.

<i>Propiedad</i>	<i>Magnetita</i>	<i>Magnetita Nano estructurada</i>
<i>Color</i>	Negro	Negro
<i>Estructura cristalina</i>	Espinela inversa	Espinela inversa
<i>Tipo de celda</i>	Cubica centrada en las caras	Cubica centrada en las caras
<i>Parámetro de red a (nm)</i>	0.8396	0.8400 ^a
<i>Volumen de celda (Å³)</i>	590.6	592.7
<i>Densidad (gcm⁻³)</i>	5.18	5.18
<i>Dureza</i>	5.5	5.5
<i>As (m²g⁻¹)</i>	~6 ^b	100 ^c
<i>pf. (°C)</i>	1590	1590
<i>peb. (°C)</i>	2623	2623
<i>ΔG^o_{f, 25°C} (kJmol⁻¹)</i>	-1012.6	-1012.6
<i>ΔH^o_{f, 25°C} (kJmol⁻¹)</i>	-1115.7	-1115.7
<i>ΔS^o_{f, 25°C} (Jmol⁻¹K⁻¹)</i>	146.1	146.1
<i>ΔH^o_{fusión} (kJmol⁻¹)</i>	138.16	138.16
<i>ΔH^o_{descomposición} (kJmol⁻¹)</i>	605	605
<i>ΔH^o_{vap, 2623°C} (kJmol⁻¹)</i>	298	298
<i>Solubilidad</i>	logK _s =12.02, para la reacción $\frac{1}{3}Fe_3O_4 + 2H^+ + \frac{1}{3}H_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + \frac{4}{3}H_2O$	
<i>Producto de solubilidad</i>	logK _{ps} =35.7	
<i>Propiedades magnéticas</i>	Ferrimagnética	Superparamagnética
<i>Coercitividad (kAm⁻¹)</i>	2.4-20.0	0
<i>T_{Curie} (K)</i>	850	738
<i>Conductividad (Scm⁻¹)</i>	10 ² -10 ³	---

^a Para un diámetro de partícula de 6.4nm.

^b Para un diámetro de partícula de 200nm.

^c Para un tamaño de partícula de 50nm.

La energía libre de Gibbs estándar de formación de la magnetita es de -1012.6 kJ/mol; por lo tanto, la formación de la magnetita es termodinámicamente favorable. La entalpía y entropía estándar de formación son -1115.7 kJ/mol y 146.1 kJ/molK, respectivamente (Blaney, 2007).

Tiene puntos de fusión y ebullición de 1590 y 2623°C, respectivamente. Calores de fusión, descomposición y vaporización de 138.16, 605.0 y 298.0 kJ/mol (a 2623°C), respectivamente (Samsonov, 1973).

Con respecto a sus propiedades magnéticas, el mineral de magnetita presenta una temperatura de Curie de 850K y por debajo de este valor, los momentos magnéticos en los sitios tetraédricos ocupados por Fe (III), están *ferromagnéticamente* alineados, mientras que los momentos magnéticos de los sitios octaédricos ocupados por especies de Fe(II), son *anti ferromagnéticos*. Al conjunto de alineaciones entonces, se le dice *ferrimagnéticas* (Blaney, 2007; Cornell & Shertmann, 2003). Cuando la temperatura es mayor a la de Curie, entonces el mineral presenta un comportamiento *superparamagnético* debido a que la alineación de los momentos magnéticos de los sitios tetraédricos se ven destruidos por fluctuaciones térmicas.

Las propiedades de este óxido de hierro cambian drásticamente al disminuir el tamaño de partícula; por ejemplo, el área superficial específica aumenta de 6 m²g⁻¹ (para el mineral a un tamaño de al menos 2µm), a unos 100 m²g⁻¹ para magnetita de 5-10nm de diámetro (Cornell & Shertmann, 2003; Mannweiler, 1966). Estudios con Microscopía Electrónica de Barrido indican que mientras el radio de la partícula disminuye, el parámetro de red incrementa (Thapa, Palkar, Kurup, & Malik, 2004). La explicación a esto se encuentra en que la diferencia entre las presiones interna (P₁) y externa (P₂) de la partícula es inversamente proporcional al radio (r) de la misma y directamente relacionada a la tensión superficial (γ), expresada en la ecuación de Laplace

$$P_{Laplace} = P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{r} \quad (23)$$

Conforme el radio de la partícula disminuye, la presión de Laplace aumenta y a bajas presiones externas, existe una expansión en la celda unitaria de la magnetita nano estructurada, sin embargo, su estructura cúbica centrada en las caras se mantiene. En la tabla 3 se muestran datos de parámetros de red y volumen de celda unitaria para ejemplificar la expansión entre el mineral magnetita y partículas de magnetita de 6.4nm (Cornell &

Shertmann, 2003). Su carácter magnético es debido principalmente a los iones de oxígeno; ya que su concentración disminuye en la red cristalina, lo que provoca que los estados de valencia en los cationes de hierro se reduzcan ligeramente, generando una mayor cantidad de iones ferroso; por lo que el momento magnético dependerá de las especies de Fe^{2+} , aumentando su magnetización y para tamaños de partícula por debajo de los 10nm, los fenómenos de superficie provocan que la saturación magnética (que los dominios se alineen por completo ante un campo magnético externo) disminuya (Cornel & Schwertmann, 1996; Thapa, Palkar, Kurup, & Malik, 2004).

ii) *Síntesis de Nanopartículas de Magnetita.*

La síntesis de nanopartículas de Magnetita es muy sencilla y existen diversos métodos de manera artificial. En la agricultura, por ejemplo, este mineral se forma en los campos de cultivo al quemar las parcelas de manera controlada, pues el mineral se puede formar al oxidarse la Goethita presente en los suelos en grandes cantidades. En el laboratorio, la magnetita nano estructurada puede sintetizarse de diferentes maneras. Tales diferencias radican en las condiciones y reactivos utilizados como fuentes de hierro, el agente oxidante de la fuente de hierro y el medio en el que se realizará la síntesis

En la literatura es posible encontrar dos grandes grupos de métodos: los métodos que utilizan reacciones de precipitación asistidas con polímeros o surfactantes y los métodos que utilizan las ***reacciones de co-precipitación***.

- Método de micela inversa.

En este método se utilizan emulsiones de agua en aceite que generan micelas inversas, las cuales actúan como nano reactores para varios procesos fisicoquímicos. En este caso en particular, una solución de tensoactivos se crea en un medio apolar o hidrofóbico lo que provoca que la micela se invierta, logrando así una solución micelar inversa.

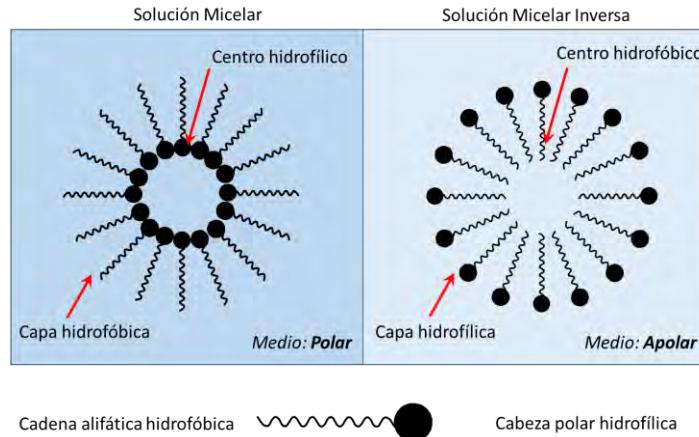


Figura 1. 10. Representación de una solución micelar y una solución de micela inversa.

En la literatura se puede encontrar que la síntesis de nanopartículas de magnetita puede dar lugar con el uso del surfactante dodecilmecenosulfonato en un medio poco polar de xileno, creando una solución opaca. Mezclada por sonicación, la solución se torna homogénea y una solución 2:1 de cloruro ferroso y nitrato férrico en etanol es agregada a la solución homogeneizada agitando vigorosamente. Después de unos pocos segundos, la solución opaca se vuelve transparente y después de doce horas, la emulsión se estabiliza. Una vez hecho esto, la solución se calienta gradualmente a 90°C bajo condiciones anhidras con una atmósfera de Argón para evitar la oxidación de hierro. Posteriormente se agrega un agente reductor (Hidrazina), con lo que cambiará el color transparente de la solución a un color negro. Se pondrá a reflujo y se recuperará a la magnetita en un medio etanólico (Lee, et al., 2005). Con este método Lee, et. al., reportó tamaños de partícula de 2-10nm.

- Plantillas de copolímero.

Primero, entiéndase por “plantillas de copolímero” a las resinas de intercambio iónico, un ejemplo común son las micro esferas de estireno con reticulación (crosslinking) de divinilbenceno. Estas resinas presentan un diámetro de poro de entre 2 y 50 nm, por lo que lo hacen un material mesoporoso, además de una capacidad de sorción / desorción catiónica de grupos funcionales cargados negativamente, tales como grupos sulfónicos. La carga de las resinas, y al mismo tiempo los poros de resina, con especies de hierro ferroso produce nano reactores capaces de síntesis de magnetita (Blaney, 2007).

El tamaño de las nanopartículas está controlado por la concentración de iones Fe^{2+} presentes en la solución con la plantilla polimérica, debido a los efectos masa-carga sobre los grupos sulfónico (Rabelo, et al., 2000).

Rabelo, et al., indica que las resinas poliméricas de intercambio catiónico que contienen grupos funcionales sulfónicos se sumerjan en la solución ferrosa (FeSO_4). La solución ferrosa, que contiene perlas poliméricas, se agita durante una hora a temperatura ambiente, promoviendo la difusión ferrosa en poros de resina. Las resinas que contienen fermentos se agitan luego en una solución de oxidación (hidróxido de potasio, nitrato de sodio) mantenida en condiciones anóxicas (bajo atmósfera de nitrógeno) y a una temperatura de 60 °C. Las nanopartículas de magnetita soportadas por polímero resultantes se filtran, se lavan y se secan.

- Reducción solvotérmica.

Incluye la reducción de especies férricas (acetilacetato férrico), en presencia de un tensioactivo que funciona como estabilizador estérico en etilenglicol mediante un fuerte agente reductor (hidrazina). El control del tamaño de partícula fue logrado por medio de la molécula tensioactiva utilizada (Cornel & Schwertmann, 1996; Blaney, 2007).

- Descomposición térmica.

Aquí se hace uso de especies ferrato (Fe^{5+}) por medio de la reducción de penta carbonil hierro en presencia de moléculas tensioactivas en una solución de octil éter a una temperatura de 100°C. La mezcla se calienta a reflujo hasta observarse una transición de una solución transparente a una con un color negro. Esta solución se enfría y las nanopartículas de magnetita se recuperan por centrifugación con etanol. El tamaño de la partícula se controla variando las concentraciones del ferrato y el surfactante en proporciones molares.

- Reacciones de co-precipitación.

Estos métodos son los más fáciles de encontrar en la literatura, por lo que son los más utilizados. La reacción utilizada en este caso incluye la alcalinización de especies ferrosas y férricas. El mayor obstáculo para la síntesis de nanopartículas es el fenómeno llamado

“maduración de Ostwald” que es el proceso en el que partículas de mayor tamaño favorecidas energéticamente, provocan que aquellas partículas con menor tamaño condensen sobre la superficie de la primera. La estabilización estérica de nanopartículas suspendidas proporciona la resolución de este problema (Blaney, 2007).

El método dice que una solución madre que contenga 1: 2 (relación molar) de cloruro ferroso y cloruro férrico se vierte lentamente (gota a gota) en una fuente de álcali, compuesta de hidróxido de sodio, bajo fuerte agitación y burbujeo de nitrógeno (Kim, Zhang, Voit, Rao, & Muhammed, 2001). Los cristales de magnetita se forman y precipitan; este polvo se elimina posteriormente de la solución mediante el empleo de un campo magnético externo. El polvo se enjuaga posteriormente con agua desionizada y se separó por centrifugación; después, el polvo se somete a enjuague con ácido débil para neutralizar las cargas superficiales aniónicas, de nuevo se separan los polvos mediante centrifugación. El análisis de la difracción de rayos X (XRD) demuestra diámetros de partículas promedio de 6 nm.

Las nanopartículas de magnetita se estabilizan estéricamente usando solución de oleato de sodio agitada mecánicamente (pH alcalino) a una temperatura de 90 ° C. (Kim et al., 2001)

El control de diámetro de partículas de magnetita se proporciona alterando la concentración de hidróxido de sodio y el pH. A pH constante, el tamaño de es directamente proporcional a la concentración de hidróxido de sodio; alternativamente, cuando la concentración de hidróxido de sodio se mantiene constante, los diámetros de las nanopartículas son inversamente proporcionales al pH. Por lo tanto, las nano partículas más pequeñas (con un diámetro <3 nm) se forman a mayor pH (Kim, Zhang, Voit, Rao, & Muhammed, 2001).

I.IV. Arcillas Minerales. Haloisita.

Las arcillas minerales son filosilicatos de aluminio hidratados, a veces con cantidades variables de hierro, magnesio, metales alcalinos, metales alcalinotérreos entre otros cationes encontrados en su estructura.

Se caracterizan por tener láminas bidimensionales que comparten tetraedros de SiO_4 y octaedros de AlO_3 .

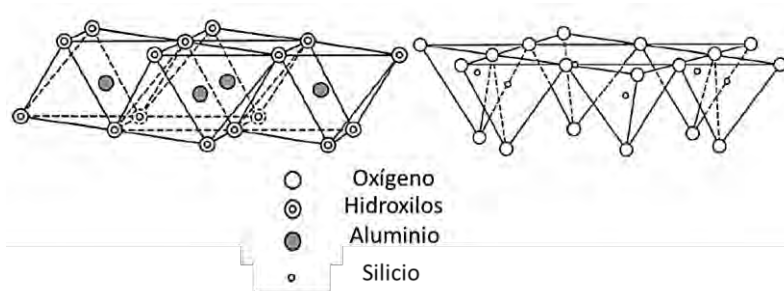


Figura 1. 11. Láminas de alúmina y sílice presentes en las arcillas minerales.

Las arcillas minerales se pueden clasificar según su estequiometría 1:1 o 2:1. Una arcilla 1:1 consiste en una capa tetraédrica y una octaédrica (por ejemplo, la caolinita y serpentina). Una arcilla mineral 2:1 consiste en una capa octaédrica compactada entre dos láminas tetraédricas en forma de sándwich (como el talco, vermiculita y montmorillonita). Las arcillas minerales incluyen a los siguientes grupos:

- *Caolín*. En este grupo se encuentran los minerales *caolinita*, *dickita*, *haloisita* y *nacrita* (polimorfos de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).
- *Esmectita*. Grupo que incluye las esmectitas di octaédricas tales como la montmorillonita, nontronita y beidelita. También se encuentran las esmectitas tri octaédricas como la saponita.
- *Grupo de las cloritas*. Es un amplio grupo de minerales muy similares a las arcillas minerales, pero con considerables variaciones químicas. Sus característicos colores variados (verdes, amarillos, rosados, blancos e incluso transparentes), son debido a los cationes que contienen.
- Otras arcillas del tipo 2:1, tales como la sepiolita o atapulguita. Arcillas con largos canales internos de agua en su estructura utilizados ampliamente como adsorbentes.

En este trabajo nos centraremos en la arcilla perteneciente al grupo de los Caolín; la haloisita. Esta arcilla es un material encontrado en zonas subtropicales como la parte sureste de Norteamérica, Centroamérica y Sudamérica. Naturalmente se encuentra en forma de nanotubos con diámetros típicamente menores a los 100 nanómetros y longitudes alrededor

de los 500 hasta los 1200 nanómetros (Ravindra, Manisa, Gaikawaad, & Bijoy, 2012), fue analizada por primera vez en 1826 por el geólogo y mineralista Pierre Berthiere y el nombre del mineral se deriva de Jean Baptiste Julien d'Omalius d'Halloy, quien encontró el mineral en Angleur, Liége, Bélgica.

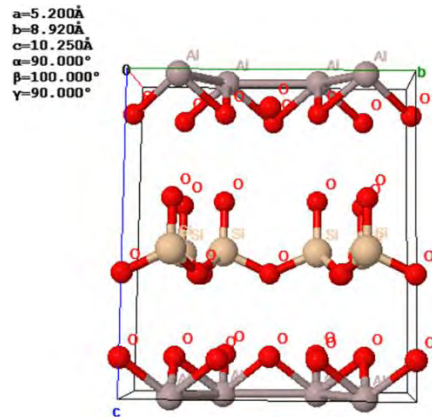


Figura 1. 12. Representación en 3D de la haloisita natural 10^Å, en gris se observan a los cationes de Al³⁺, en beige a los cationes de Si⁴⁺ y en rojo a los aniones de O²⁻.

La estructura tubular de múltiples capas resulta del desajuste de las láminas tetraédricas y octaédricas de intercambio de oxígeno en la capa 1:1. La haloisita contiene dos tipos de grupos hidroxilo, los cuales están situados entre las capas y la superficie de los nanotubos, respectivamente. La superficie está compuesta en su mayoría por grupos O-Si-O y siloxano superficial (Ravindra, Manisa, Gaikawaad, & Bijoy, 2012). Como se sabe, es muy similar a la caolinita, pero en el espacio interlaminar se encuentra una monocapa de moléculas de agua; en consecuencia, la haloisita tiene una fórmula estructural de Al₂(OH)₄Si₂O₅·nH₂O. A la haloisita hidratada (cuando n=2) es llamada “haloisita-10Å”, a la cual su designación de “10 Å” indica el valor de la distancia interlaminar en el plano 001 (d_{001}). La estructura de la haloisita deshidratada (cuando n=0), se nombra “haloisita-7Å”, y esto es debido a la pérdida de la pérdida de la monocapa de moléculas de agua ya sea por calentamiento o un ambiente de vacío (Peng Yuan, 2015).

I.IV.I. *Haloisita activada.*

“Haloisita activada”, es un término utilizado que se refiere al aumento del área superficial, propiedades texturales y al cambio de las propiedades fisicoquímicas para favorecer la actividad catalítica que ya presenta la haloisita natural. El tratamiento llevado a cabo para lograr esto es a través de dos vías: un tratamiento térmico y un tratamiento ácido o alcalino.

Lo que ocurre con el primero es una deshidratación y por lo general conlleva a una disminución en el espacio interlaminar entre la capa de sílice y alúmina, e incluso, a una parcial fragmentación de la estructura cristalina. La haloisita contiene sitios ácidos de Brønsted (asociados principalmente con la región interlaminar) y de Lewis (asociados principalmente con los sitios de superficie). Sin embargo, la acidez de Brønsted se debe principalmente a la disociación del agua adsorbida entre las láminas. Esta disociación es inducida por el poder de polarización del catión, el cual depende del tamaño y la carga del ion (e.g., Al^{3+} y Fe^{3+}), así, la acidez de la arcilla está muy influenciada por la cantidad de agua encontrada entre las cavidades intralaminares (Eman, 2013; Peng Yuan, 2015; Komadel & Madejová, 2006). La temperatura del tratamiento térmico de la arcilla determina el tipo y concentración de grupos hidroxilos y, por ende, su acidez. Si la arcilla es calentada (alrededor de los 100°C), se remueve gran parte del agua interlaminar hasta que sólo queda una capa de agua (casi el 5% de agua) y entonces la acidez de Brønsted aumenta notoriamente a la de un ácido muy fuerte debido al aumento en la concentración de ácidos y bases conjugadas (Eman, 2013). El calentar a la haloisita por encima de los 300°C , resulta en el colapso de la estructura interlaminar, lo que provoca que el agua sea expulsada y entonces la acidez de Brønsted disminuye.

Por otro lado, en el tratamiento ácido o alcalino, la haloisita sufre también un rompimiento en las capas más internas que forman los nanotubos, se disgregan debido a la disolución de las mismas. Por lo general se utilizan ácidos muy fuertes como el ácido sulfúrico (Wang, Zhang, & Zheng, 2014), fosfórico y clorhídrico, sin embargo también se han empleado superácidos para la observación de los cambios ocurridos en su estructura (Yolanda-Marina, et al., 2014).

El aumento del área superficial, porosidad y acidez superficial son los objetivos principales de este método. Para el tratamiento ácido, lo que ocurre por lo general es el intercambio de cationes (Al^{3+}) entre las capas octaédricas de alúmina y la solución ácida, dejando un sitio ácido de Lewis en el interior de la haloisita. En el caso de un tratamiento alcalino, el catión intercambiado será el Si^{4+} , y que posteriormente precipita en forma de SiO_2 amorfo dentro de los nanotubos de haloisita (Peng Yuan, 2015).

I.V. Caracterización de nanomateriales y catalizadores.

I.V.I. Adsorción-desorción de N_2 .

La adsorción-desorción de nitrógeno es una técnica de caracterización de materiales y catalizadores ampliamente utilizada para obtener información de superficie y morfología de sólidos. La técnica se fundamenta en la formación de monocapa de un adsorbato afín a una superficie de un adsorbente a diferentes presiones relativas a una temperatura fija. La cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido está en función de la *presión del gas en equilibrio, la temperatura, la naturaleza del gas y del sólido*. Debido a esto, por medio de esta técnica se puede obtener información como el área superficial, el tamaño de poro y volumen de poro (Leofantia, Padovanb, Tozzolac, & Venturelli, 1998).

Los materiales presentan en su estructura interna y superficial túneles que tienen el nombre de “poros”. Estos son los que le dan la capacidad al sólido de adsorber y difundir materia a través de su superficie. Cada poro en la superficie de cualquier sólido representa un sitio activo con un valor de $\Delta G < 0$, por lo que la presencia de éstos en el material indica que es muy propenso a ser utilizado como un catalizador, puesto que cada poro podría tener la capacidad de disminuir la energía de activación en una reacción, y así ser considerado como un nano reactor.

Los poros pueden presentar distintas formas y se clasifican de acuerdo a su disponibilidad a un fluido externo:

- *Poros cerrados*: Se encuentran totalmente aislados de los demás. Se les atribuye propiedades macroscópicas como la densidad, fortaleza mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos como flujo de fluidos y adsorción de gases.
- *Poros abiertos*: Poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material.

En los poros se pueden encontrar diferentes geometrías (Figura I. XIII)

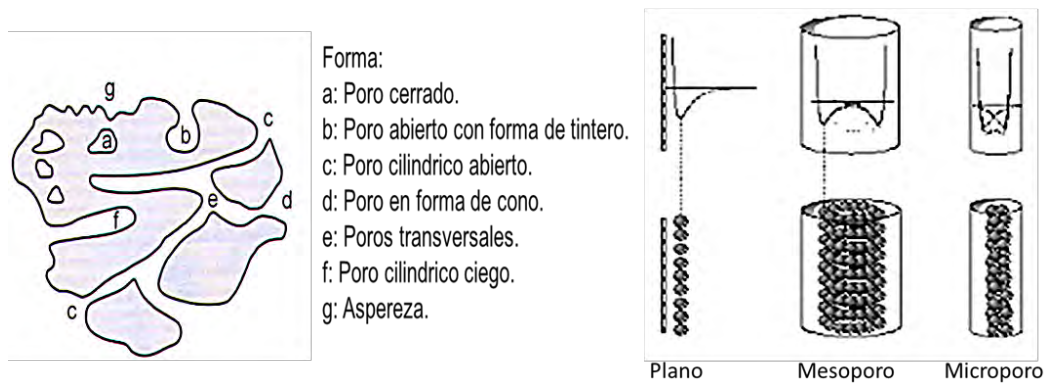


Figura 1. 13. Morfología de la superficie en los materiales porosos y tipos de poros.

Según la IUPAC, existen tres tamaños de poro y se clasifican por:

- *Macroporos*: Mayor a los 50nm de diámetro. Presentan una longitud mayor en la que un fluido puede difundirse en el poro, por lo que presentan un comportamiento de flujo viscoso.
- *Mesoporos*: De entre los 2 y 50nm. Tienen una longitud de un orden menor o igual que el de la media en cuanto a la trayectoria libre de difusión, por lo que presentan difusión de Knudsen y difusión superficial. La adsorción multicapa y los fenómenos de condensación contribuyen.
- *Microporos*: Tamaño de poro comparable al de las moléculas. El transporte activado predomina.

En una estructura porosa, se puede estudiar el comportamiento de un gas sobre una superficie, de manera tal que se puede graficar el volumen de gas adsorbido a en función de la presión relativa P/P_0 , obteniéndose distintos tipos de isothermas de Adsorción de acuerdo a la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) (Figura 1. 14).

La isoterma tipo I se caracteriza debido a la adsorción producida a presiones relativas menores a 0.3. Característica de los sólidos microporosos que cuando ocurre el llenado de estos, la adsorción continúa en la superficie externa. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de sólidos *mesoporosos*. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Por último,

la isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

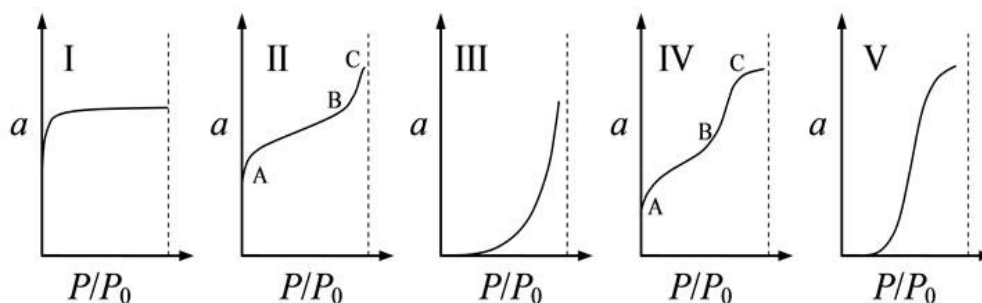


Figura 1.14. Diferentes tipos de isothermas de Adsorción formados durante la interacción adsorbente-adsorbato.

Durante la adsorción de nitrógeno, se obtiene una isoterma de tipo I al formarse la monocapa de moléculas de gas, cuando se realiza el proceso inverso obtenemos una **curva de histéresis**. Esto es debido a los distintos fenómenos que ocurren en los poros (condensación y evaporación capilar), que provocan un comportamiento distinto entre la adsorción y desorción del nitrógeno sobre la superficie. Por lo que los ciclos de histéresis brindan información acerca de la forma y estructura de los poros. Así, la IUPAC clasifica cuatro categorías de histéresis. (Figura 1. 15).

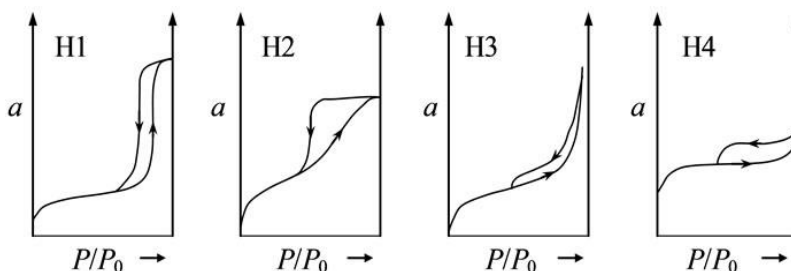


Figura 1. 15. Tipos de ciclos de histéresis que caracterizan a los materiales porosos.

Los materiales porosos que consisten en esferas y briquetas bien alineadas pueden producir una curva de histéresis del tipo H1, y los materiales de este tipo tienden a tener distribuciones relativamente estrechas de tamaño de poro. Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares con forma de tintero.

Para los bucles de tipo H2, el ciclo de histéresis es ancho, y la curva de desorción es más precipitada que la curva de adsorción. Esta situación suele ocurrir cuando las distribuciones de

los diámetros de los poros son amplias. Característica de materiales con poros esféricos todos con un radio de la cavidad circular, pero con entradas de varios tamaños.

Las curvas H3, contienen una pendiente asociada con una fuerza sobre el ciclo de histéresis, debido al llamado efecto de resistencia a la tracción (este fenómeno ocurre quizás para el nitrógeno a 77 K en el rango de presión relativa de 0,4 a 0,45). Ocurre para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables, cuellos pequeños y estrechos.

La aparición de ciclos de histéresis del tipo H4 indica la existencia de poros formados por dos láminas paralelas. Este tipo de histéresis ocurre en el grafito, montmorillonitas e hidróxidos de aluminio.

Existen diversos métodos de cálculo para el estudio de las superficies en sólidos (Leofantia, Padovanb, Tozzolac, & Venturelli, 1998), tales como:

- *Método BET.*

Para calcular el volumen máximo que considera un análisis de multicapas, se utiliza el isoterma BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938):

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (24)$$

Y su forma linealizada

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (25)$$

En la que, además de la presión (P), la presión de saturación del adsorbato (P_0 ; **Error! Marcador no definido.**) y el volumen de gas (V) adsorbido a la presión P, existen dos constantes: V_m , que es el volumen correspondiente a la monocapa, y C, que viene dado por la ecuación:

$$C = A e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (26)$$

Siendo A una constante, E_1 el calor medio de adsorción en la primera capa, E_L el calor de licuefacción del adsorbato, y R y T tienen sus significados habituales (Martín M., 1990). A

grandes valores de C , denota una gran interacción entre el adsorbato y el adsorbente (Leofantia, Padovanb, Tozzolac, & Venturelli, 1998).

El cálculo del área superficial (A_s) viene dado por la ecuación:

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (27)$$

Donde N_a es el número de Avogadro y σ es el área cubierta por una molécula de N_2 .

- *Método de la curva-t*

Es un método con el que se puede obtener el área superficial, el volumen de microporo y mesoporo y en principio, el también obtener el tamaño promedio de poro. Fue desarrollado por DeBoer y colaboradores en 1965. Ellos observaron que el volumen adsorbido por unidad de superficie (es decir, el espesor estadístico t de la capa adsorbida) en función de la presión, sigue una única curva independiente del sólido.

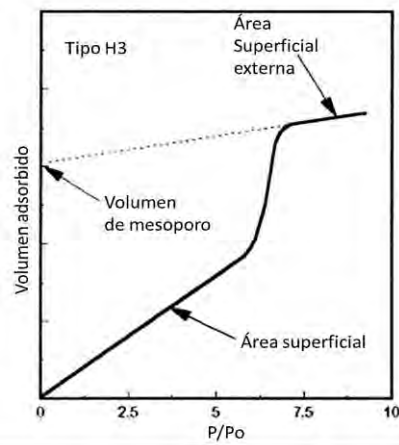


Figura 1. 16. Método de la curva-t para la determinación de propiedades texturales de la superficie de un catalizador mesoporoso.

Luego, al graficar el volumen de gas adsorbido V_{ads} en función de t , se obtiene una recta intersectada en el origen, cuya pendiente es directamente proporcional al área superficial del sólido (Leofantia, Padovanb, Tozzolac, & Venturelli, 1998). El éxito del método de la curva- t es debido al uso de curvas de referencia, obtenidas a partir de datos sobre una serie de adsorbentes no porosos con constantes C , del método BET similares a la de la muestra estudiada. En la Figura 1. 16, se representa una curva- t para materiales mesoporosos; en

ella se debe de observar una desviación por arriba de la linealidad debida a fenómenos de condensación capilar y finalmente se forma una nueva pendiente correspondiente al área superficial externa inferior. Al intersectar ésta reta, cuando es posible, se puede obtener el volumen de meso y microporos (Leofantia, Padovanb, Tozzolac, & Venturelli, 1998)

- *Método BJH*

Método propuesto por Barrer, Joiyner y Halenda, el cual es el más utilizado para la descripción de los mesoporos de un material. En la región de la condensación capilar ($P/P_0 > 0.4$), a cada incremento de presión causa un aumento del espesor de la monocapa adsorbida sobre las paredes porosas (según previsto en el modelo de la curva-t), y la condensación capilar en núcleos de poros definidos como r_c en la ecuación de Kelvin:

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma w_m \cos\theta)/(RTr_c) \quad (30)$$

Donde r_c representa el radio de los poros cilíndricos, la distancia entre las paredes por poros con forma de ranuras, la tensión superficial, w_m el volumen molar y θ el ángulo de contacto.

Las ecuaciones más utilizadas para la obtención de la función t son las siguientes:

$$t = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/3} \quad (\text{Halsey}) \quad (28)$$

$$t = \left[\frac{13.99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (\text{Harkins-Jura}) \quad (29)$$

$$t = 3.7 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/3} + \frac{P}{P_0^2} - 0.8 \quad (\text{Cranston-Inkley}) \quad (30)$$

El asumir un modelo geométrico cilíndrico o en forma de ranura permite calcular el volumen máximo de gas adsorbido entre las paredes de los poros, a lo que se traduce como el volumen total de poro. Así, al examinar paso a paso la isoterma en el rango de $0,42 < P/P_0 < 0,98$, se puede obtener el volumen del mesoporo y la distribución del tamaño del mesoporo (Leofantia, Padovanb, Tozzolac, & Venturelli, 1998).

Desafortunadamente, la necesidad de asumir un modelo geométrico afecta los datos de la superficie obtenidos con mayor fuerza que en el caso del volumen de poros y los resultados requieren el consentimiento independiente.

I.V. II. *Difracción de rayos X.*

Las técnicas espectroscópicas se utilizan principalmente como un análisis no destructivo de la muestra y en las que se puede obtener una gran cantidad de información cualitativa y cuantitativa. La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, similar al de la distancia interplanar de los átomos (de entre 0.1-100Å), con una sustancia cristalina. Ésta técnica se basa en la dispersión coherente del haz por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Los rayos X pueden ser producidos por distintos procesos que permiten la obtención de rayos X monocromáticos; aquí, los electrones se producen térmicamente (por lo general a través de un filamento de tungsteno) y se desaceleran tras la colisión con un metal referencia, generalmente cobre (Cu^0). Si un electrón de los rayos X generados contienen suficiente energía, se podrá lograr una transición en la zona de los electrones internos de los átomos; como consecuencia, electrones de niveles de energía más alta rellenan la vacancia emitiendo rayos X al bajar de nivel.

Ya que las transiciones de energía tienen valores fijos, la longitud de onda de los rayos X generados es característica del elemento que conforma el blanco metálico utilizado (Yolanda-Marina, et al., 2014). A los rayos X que se producen por las transiciones $2p \rightarrow 1s$ y $3p \rightarrow 1s$ se les llama radiación K_α y K_β .

$L \rightarrow K: K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$

$M \rightarrow K: K_{\beta 1}, K_{\beta}$

Las transiciones K_α es un doblete debido a la pequeña diferencia de energía para los dos posibles estados de espín del electrón $2p$ más intensas que las transiciones K_β (debido a

esto son las que se usan en los experimentos de DRX), además, la transición tiene dos valores $K_{\alpha 1}=1.54051\text{\AA}$ y $K_{\alpha 2}=1.544433\text{\AA}$ para el cobre (Yolanda-Marina, et al., 2014).

Al hacer incidir un haz de luz sobre la muestra, las diferentes interacciones de los fotones con los átomos del sólido pueden ser atenuados, absorbidos, dispersados incoherentemente, dispersados coherentemente, refractados, reflejados, y difractados y el cálculo de las estructuras o de la red cristalina se rige por la capacidad de difractar la radiación cuya longitud de onda sea del orden de su distancia interatómica. (Yolanda-Marina, et al., 2014).

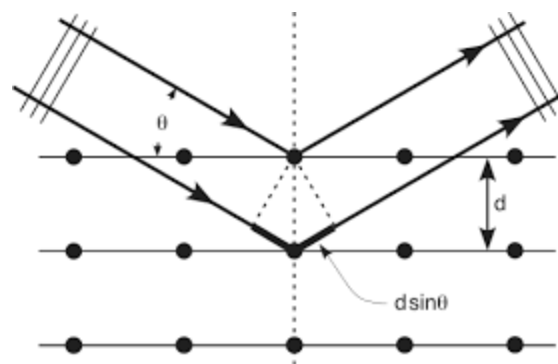


Figura 1. 17. Difracción de un haz de luz que sigue la Ley de Bragg.

La difracción de los rayos X incididos en un arreglo atómico estructural bien definido sólo puede llegarse a dar siempre y cuando exista una disposición ordenada de átomos, por lo tanto, la determinación de su estructura depende de su periodicidad atómica. Entonces, cada que el fenómeno de difracción ocurre, la Ley de Bragg siempre debe cumplirse:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (31)$$

Donde:

d = Distancia entre pares de planos hkl adyacentes de la red.

θ = Ángulo del haz difractado

n = Un número entero

λ = Longitud de onda monocromática de los rayos X incidentes

Debido a los diferentes planos cristalinos que existen en un sólido, se generará un patrón de difracción característico de cada muestra y constará de una serie de picos con posiciones (2θ) e intensidades propias.

I.V.III. *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDX).*

Es una técnica utilizada para poder obtener información de la morfología de la superficie y que utiliza una simulación en 3D al emplear una escala de grises en las micrografías. La técnica se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra en estudio y las señales son captadas por detectores especializados para después proyectarse sobre una pantalla digital o sobre un negativo.

Las señales en MEB se obtienen de una zona específica de la muestra en la que se hace incidir el haz de electrones y se llama *zona de interacción primaria*. En esta zona los electrones, por comportarse como partículas, pueden tomar distintas direcciones debidas a los choques elásticos, inelásticos y dispersión que suelen sufrir. De aquí surgen esas señales y se ilustran en la figura 1. 18.

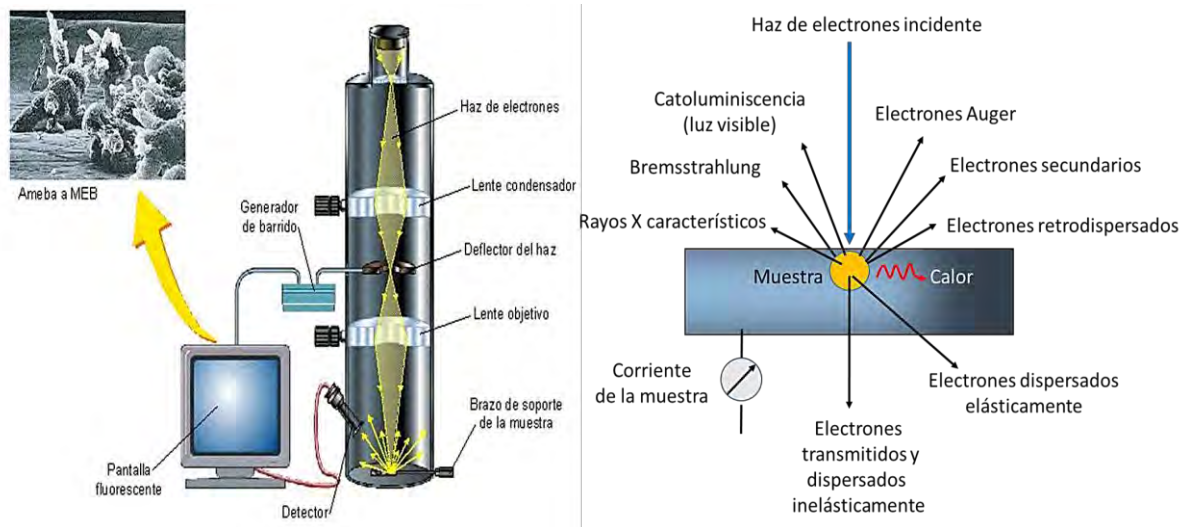


Figura 1. 18. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido y señales producidas por la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra.

Los electrones que en MEB participan son los *electrones secundarios*, *electrones retro dispersados*, *electrones Auger* y *rayos X* (Vargas-Rodríguez, Obaya, G., G., & Rodríguez, 2014).

En MEB, se forman rayos X que son rayos ionizantes y la Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX) es útil al relacionar esta energía con el peso atómico; ya que la cantidad de fotones provenientes de la excitación de los electrones en las capas de energía más baja depende también de la cantidad de protones presentes en el núcleo atómico. La función del espectrómetro de energía dispersiva es colectar la señal de rayos X característicos que se generan cuando un haz de electrones impacta en la superficie de la muestra que es analizada. De esta manera, es posible identificar cada uno de los elementos presentes en la muestra siempre y cuando se encuentren en una concentración igual o superior a la del límite de detección, que se encuentra entre 0.2 y 1%, y que tengan un peso superior a 11.

En el microscopio electrónico de barrido (MEB) se utilizan muestras relativamente gruesas, por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, como vimos, va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra. Existen programas comerciales como Electron Flight Simulator que permiten obtener una estimación bastante aproximada de éste y otros datos de interés para el investigador, aunque si está corto de presupuesto tiene como alternativa el programa Casino (monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids) que es gratuito (Orellana, 2010).

I.V. IV. Termogravimetría (ATG).

Es una parte importante del análisis térmico en la caracterización de materiales. Aquí, el equipo mide la variación porcentual de peso perdido o ganado debido a procesos físicos y/o químicos que ocurren durante el análisis, al ser sometido a un programa de calentamiento. En la caracterización por medio de esta técnica se puede obtener la temperatura de fusión, sublimación, reducción, oxidación, temperatura de desorción de especies o intermediarios adsorbidos, temperatura de transición vítrea y el contenido de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo (Yolanda-Marina, et al., 2014).

Un equipo convencional consta de:

- Termobalanza analítica: Mide simultáneamente el peso de una muestra y la temperatura a la que se somete. Utiliza temperaturas que van de 1-200°C /min con un control de atmósfera inerte o reactiva y se le programa con datos de temperatura, tiempo y peso o fracción (w).

- Horno: Existen hornos de diferentes materiales, tales como los fabricados en platino (alcanzan 1400°C), los de rodio (1800°C), y para explosivos se utilizan los hornos de wolframio (2800°C).
- Sistema de gas de purga (inerte o reactivo).
- Recolector y procesador de datos.

La curva térmica está definida por el peso (g, mg, %) en función de la temperatura. En ésta se observan cambios en la pendiente cuando ocurren los procesos ya tratados con anterioridad.

La determinación de la temperatura en la que ocurre un proceso dado se calcula obteniendo la primera derivada de la curva TGA experimental, se le llama Termogravimetría derivada (TGD) y esta se expresa como el cambio del peso con respecto a la temperatura (dm/dT), como se observa en la figura 1. 19.

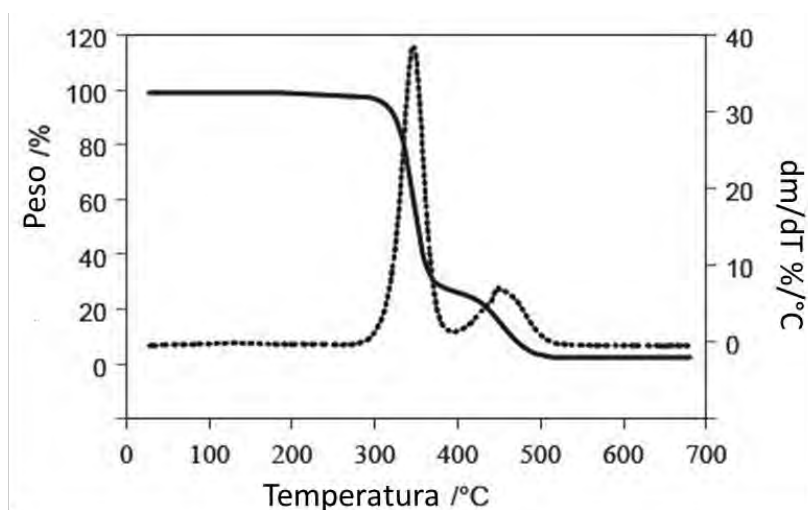


Figura 1. 19. Gráfico de una curva térmica (TG) con su derivada termogravimétrica (DTG).

I.V.V. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

La Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica analítica que mide la cantidad de energía absorbida o eliminada entre la muestra y la referencia cuando la muestra es sometida a un programa de temperatura en una atmosfera controlada (Yolanda-Marina, et al., 2014).

En esta técnica se pueden determinar temperaturas de transición vítrea (T_g) también llamada transición de Curie, transiciones de fase, flujos de calor, capacidad calorífica (C_p), entalpía, entropía y energía de Gibbs de transición, además de energías de activación.

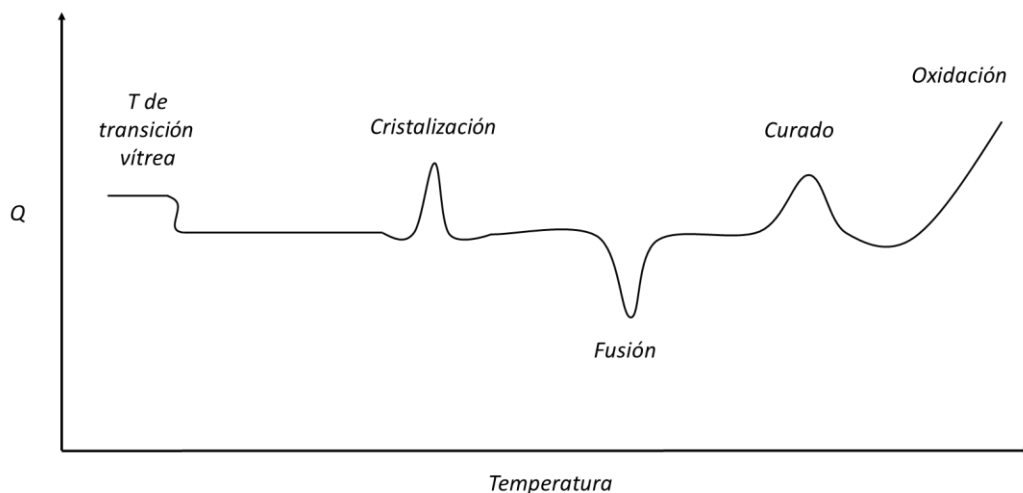


Figura 1. 20. Representación de una curva térmica de CDB, $f=Q(T)$, con transiciones de primer y segundo orden.

Las curvas térmicas están en función de la temperatura y el flujo de calor que pasa por la muestra; los datos resultan en una serie de picos que, al integrarse, se puede sacar información acerca de dos tipos de transiciones denominadas de primer y segundo orden. Las transiciones de primer orden, mostradas en forma de picos, representan los valores de entalpía al ser integrados con un valor de C_p constante. Por otro lado, las transiciones de segundo orden son por lo regular aquellas que muestran información para determinar la transición vítrea, ya que la capacidad calorífica es variable, no se presenta algún pico y se debe determinar la función de la C_p en función de la temperatura e integrar (Yolanda-Marina, et al., 2014).

I.VI. Alcoholes bencílicos.

Los alcoholes bencílicos son alcoholes primarios, utilizados como sustratos electrofílicos principalmente en síntesis orgánica. Esto es porque el carbocatión bencilo formado es muy inestable, y es parte del grupo de alcoholes π -activados, que son compuestos orgánicos que contienen sistemas π , tales como aquellos con enlaces carbono-carbono dobles o triples que se encuentran adyacentes al grupo $-OH$. La estructura de los alcoholes bencílicos favorece la disposición de activar el enlace C-OH a través de la formación de intermediarios estabilizados por una carga positiva en toda la molécula (Figura 1. 21).

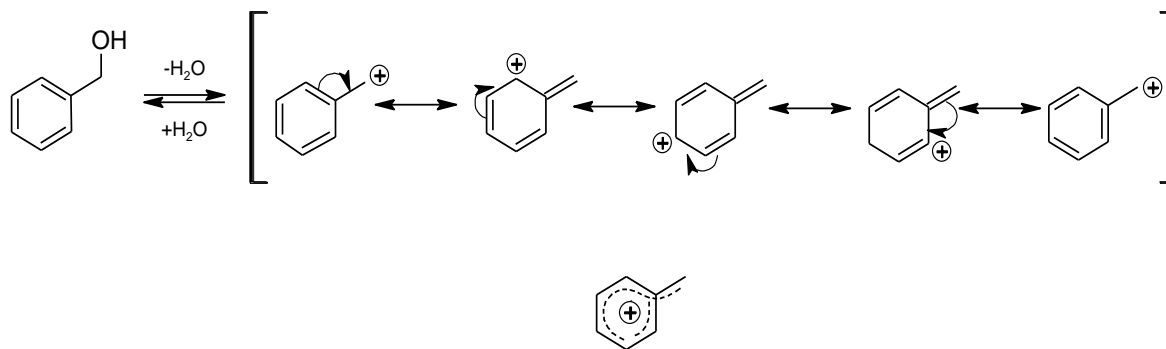


Figura 1. 21. Estructuras resonantes del carbocatión bencilo a partir de una deshidratación del alcohol bencílico y su híbrido de resonancia.

La disposición electrónica en el carbocatión bencilo provoca que la molécula sufra ataques nucleofílicos en las posiciones *orto* y *para* principalmente y su química dependerá de los diferentes grupos funcionales presentes a lo largo de la molécula, una vez activada.

I.VI.I. Oxidación de alcoholes bencílicos.

Por lo general, para la oxidación de alcoholes bencílicos (y también alílicos), se utilizan partículas de MnO_2 activadas. Este óxido presenta una mayor eficiencia de costos energéticos, además de una alta selectividad en comparación a las oxidaciones de alcoholes alifáticos. Esta selectividad es debida a la formación de un complejo tipo π entre el anillo aromático (o la olefina), y algún sitio ácido de Lewis presente en la superficie del MnO_2 , o también por la favorable termodinámica que involucra a la formación de un carbonilo conjugado con un sistema insaturado (Tojo & Fernandez, 2006).

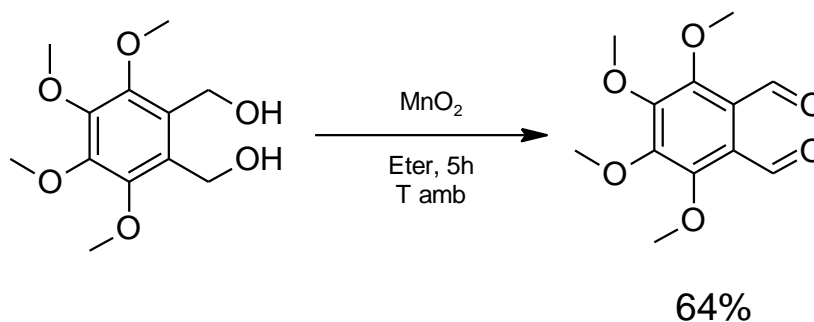


Figura 1. 22. Oxidación del 3, 4, 5, 6-tetrametoxi-*o*- α, α' -diol con dióxido de manganeso (Fatiadi, 1976).

La oxidación de alcoholes primarios como lo son los alcoholes bencílicos, también se llevan a cabo con cromo hexavalente, la generación del ión dimetilclorosulfonio a partir de DMSO

y cloruro de oxalilo (reactivo de Swern), o con compuestos con Yodo hipervalente (reactivo de Dess-Martin) (Sheldon, 2014).

La baja economía atómica, la gran formación de subproductos y residuos altamente tóxicos durante la oxidación de alcoholes, ha obligado a buscar alternativas menos contaminantes.

Las oxidaciones selectivas de alcoholes con peróxido de hidrógeno, por ejemplo, generalmente involucran elementos de transición, por lo general tungsteno, molibdeno y vanadio, en altos estados de oxidación y los complejos peroxometal como los oxidantes activos. Las oxidaciones aeróbicas, en contraste, involucra la deshidrogenación oxidativa, usualmente catalizada por elementos de transición como complejos de diaminpaladio (II) o nanopartículas soportadas de Pd o Au como especies híbridas en la interface de la catálisis homogénea y heterogénea (Sheldon, 2014).

Capítulo 2. Métodos y materiales.

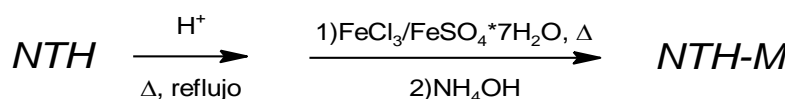
II.I. Materiales.

Tabla 2.1. Materiales y reactivos necesarios para el estudio de la síntesis del nanocomposito NTH-M y la oxidación de alcoholes bencílicos vía Fenton Heterogenea.

<i>Cantidad</i>	<i>Material</i>	<i>Reactivos</i>
1	Vaso de pp de 500mL	Acetato de Etilo R.A. de Fermont
1	Vaso de pp. de 1L	Haloisita Nano arcilla Sigma-Aldrich
1	Matraz volumétrico de 250 mL	Ácido clorhídrico al 36% de Meyer
1	Embudo de vidrio	Cloruro de hierro (III) anhidro
1	Papel Filtro poro medio	Sulfato ferroso heptahidratado
1	Micro pipeta 100-1000 μ L	Hidróxido de amonio
1	Propipeta de tres vías	Alcohol 4-metoxibencílico (98%) Sigma-Aldrich
1	Vidrio de reloj	Alcohol 3,4-dimetoxibencílico (96%) Sigma-Aldrich
1	Probeta de vidrio de 100mL	Alcohol 2-metilbencílico (98%) Sigma-Aldrich
1	Espátula	Alcohol 3-metilbencílico (98%) Sigma-Aldrich
1	Matraz de bola de 500mL	Alcohol bencílico Baker
1	Refrigerante de 24/40	Peróxido de hidrógeno al 30%
1	Tapón de vidrio 24/40	
1	Termómetro de alcohol	
1	Mortero con pistilo	
1	Tubo de ensaye con taparrosca	
1	Gradilla de plástico	
1	Agitador magnético	
5	Pipeta Pasteur	
1	Imán	
5	Matraz volumétrico de 10 mL	
5	Matraz volumétrico de 25 mL	
1	Matraz volumétrico de 5 mL	
10	Viales con tapa rosca de 20 mL	
10	Tubos de ensaye con tapa rosca	

II.II. Síntesis del catalizador.

El catalizador se sintetizó por el método de co-precipitación, en el cual se agregó sulfato de hierro (II) heptahidratado y cloruro de hierro (III) anhidro con una relación molar 2:1, en un medio acuoso en presencia de los nanotubos de haloisita previamente activados (con un tratamiento de ácido clorhídrico 0.1M), se calentó bajo agitación constante y se adicionó una solución alcalina de NH₄OH hasta llegar a un pH muy básico. El precipitado se filtró, secó y pulverizó para su posterior uso como catalizador.



II.III. Reacciones Fenton heterogéneas.

- Reacciones a 30°C, pH=3 y 20mg de los NTH-M

En un tubo con tapón de rosca se pesaron 20mg de catalizador y se agregó como oxidante, 2 mmol de peróxido de hidrógeno (0.205 mL) con una micro pipeta de 100-1000µL, 100µL de HCl 0.1N, se adicionó agua des-ionizada bajo agitación magnética y se dejó que el sistema llegara al equilibrio térmico en un baño de temperatura constante. Posteriormente se agregó 1 mmol del alcohol bencílico a estudiar y se cerró el sistema por un tiempo de reacción de una hora.

En la siguiente tabla se muestran las cantidades de reactivos utilizados para las reacciones tipo Fenton Heterogéneas:

Tabla 2. 3. Cantidades de reactivos para las Reacciones Fenton Heterogéneas.

<i>Alcohol</i>	<i>Catalizador (mg)</i>	<i>V_{alcohol} (mL)</i>	<i>V_{oxidante} (mL)</i>	<i>V_{HCl 0.1N} (mL)</i>	<i>V_{agua} (mL)</i>	<i>V_{total} (mL)</i>
<i>4-Metoxibencílico</i>	20.0	0.130	0.205	0.1	9.565	10
<i>4-Metoxibencílico</i>	---	0.130	0.205	0.1	9.565	10
<i>4-Metoxibencílico (60°C)</i>	20.0	0.130	0.205	0.1	9.565	10
<i>4-Metoxibencílico (sonicación)</i>	20.0	0.130	0.205	0.0	9.665	10
<i>3,4-Dimetoxibencílico</i>	20.0	0.150	0.205	0.1	9.545	10

<i>Alcohol</i>	<i>Catalizador</i> (mg)	<i>V_{alcohol}</i> (mL)	<i>V_{oxidante}</i> (mL)	<i>V_{HCl, 0.1N}</i> (mL)	<i>V_{agua}</i> (mL)	<i>V_{total}</i> (mL)
<i>2-Metilbencílico</i>	20.0	0.1247g ^a	0.205	0.1	9.695	10
<i>3-Metilbencílico</i>	20.0	0.125	0.205	0.1	9.570	10
<i>Bencílico</i>	20.2	0.105	0.205	0.1	9.590	10

^a El Alcohol 2-Metilbencílico es un sólido a temperatura ambiente, por lo que 1mmol del alcohol se expresa en gramos (g)

Todas las cuantificaciones se realizaron por Cromatografía de Gases utilizando curvas de calibración por patrón interno con un Cromatógrafo de Gases Altech SRI8610C, empleando un software PeakSimple 3.56. SRI Inc., con una columna capilar Altech Heliflex ® AT-WAX de polietilenglicol de 30m de largo, a las siguientes condiciones:

Gas acarreador: N₂, 35psi, 39cm/s

Inyector: Splitter, T_{inyector}=200°C

Detector: FID, T_{detector}=275°C

Columna:

T:50°C - 100°C, (30 °C/min); 100°C-240°C, (20°C/min); 240-243°C, (1°C/min). Columna capilar AT-WAX, polietilenglicol al 100% 30m x 0.32mm ID x 1µm. T_{max}=270°C



Figura 2.1. Cromatógrafo de gases Altech SRI8610C. Tanques de N₂, H₂ y Aire a la izquierda; en el centro se encuentra el equipo y a la derecha el software.

- Cromatografía de Gases acoplado a espectrometría de Masas.

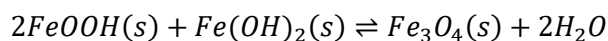
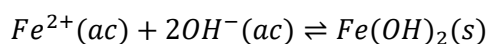
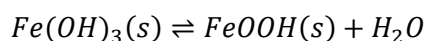
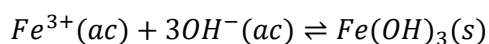
Por medio de un equipo de Cromatografía de Gases acoplado a Espectroscopía de Masas Agilent 6890N, con inyector Split/splitless y columna capilar HP-5MS fenilmetilxiloxano de 30m de largo acoplado a espectrómetro de masas Agilen 5973 con ionización por impacto electrónico

(70eV) y analizador de Cuadripolo, se determinaron las especies formadas en una reacción del alcohol anísico (4-metoxibencílico) a pH neutro, 20mg de catalizador, 0.205 mL de H₂O₂, a una temperatura de 60° con un tiempo de reacción de 180 minutos.

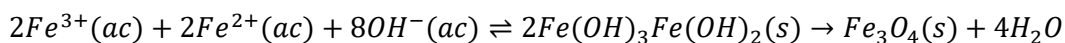
Capítulo 3. Resultados y análisis.

III.I. Síntesis del catalizador.

El catalizador sintetizado presentó un color café oscuro y al someterlo a un campo magnético, muestra una muy visible magnetización (Figura 3. 1, inciso c). El cambio de color de la solución de amarillo (por las sales de hierro) a uno totalmente oscuro indica que la reacción está favoreciendo la formación de magnetita. En la literatura se ha encontrado que la rapidez en la que se forman completamente los cristales de magnetita por el método de co precipitación es de aproximadamente 300 s (Gnanaprakash, Philip, Jayakumar, & Raj, 2007). La reacción en este caso incluye la alcalinización de especies ferrosas y férricas. El mayor obstáculo para la síntesis de nanopartículas es el fenómeno llamado “maduración de Ostwald”, que es el proceso en el que partículas de mayor tamaño favorecidas energéticamente, provocan que aquellas partículas con menor tamaño condensen sobre la superficie de la primera. La estabilización estérica de nanopartículas suspendidas proporciona la resolución de este problema (Blaney, 2007), sin embargo, en nuestro caso no se utilizó ningún estabilizador. El método de co precipitación para la síntesis de magnetita (Bandhu, et al., 2009; Valenzuela R. , et al., 2009) tiene el siguiente mecanismo de reacción propuesto:



Así, de las ecuaciones anteriores, la ecuación global es:



Lo que ocurre durante la síntesis es la formación de precipitados de hidróxido de hierro (II) y (III) a un pH alcalino; posteriormente ocurren dos procesos: 1) el $Fe(OH)_3$ se descompone en $FeOOH(s)$ y 2) existe una reacción en estado sólido entre el $FeOOH(s)$ formado y el $Fe(OH)_2$

que forma a la magnetita a pH alcalinos. Estos dos procesos son lentos debido a la baja actividad del agua provocada por la presencia de NaCl en la mezcla de reacción (Mascolo, Yongbing, & Ring, 2013).

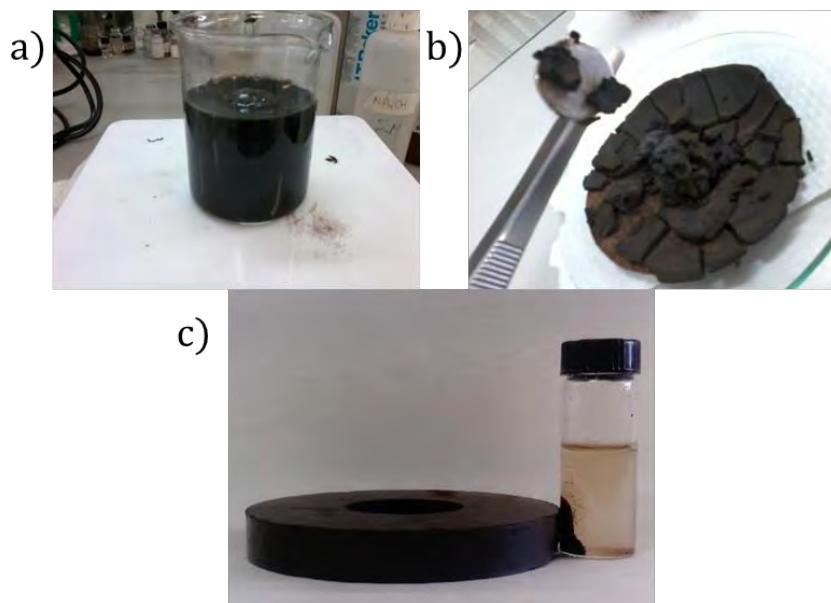


Figura 3. 1. a) mezcla de reacción de la síntesis del catalizador; b) catalizador filtrado antes de ser pulverizado; c) nanocompósito de NTH activada-magnetita en suspensión y siendo atraído por un campo magnético externo.

III. II. Caracterización del catalizador.

III.I.I. Adsorción-desorción de N_2 .

La caracterización de las propiedades texturales tales como el área BET, volumen total de poro y tamaño medio de poro se determinaron mediante adsorción de nitrógeno gas (adsorbato) a 77 Kelvin obteniendo la isoterma de adsorción y la de desorción de cada muestra. Esta determinación se realizó en un equipo automatizado Quantachrome modelo Autosorb 1. Para calcular el área, se utilizan los datos de la isoterma de adsorción a presiones menores a 0.3 de P/P_0 y se aplica el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen total de poro y tamaño medio de poro se determina utilizando el último punto de adsorción. Previo a la medición, la muestra se sometió a un tratamiento de desgasificación al vacío a 200 °C durante 24 horas.

El método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) es posiblemente el método más empleado para

el cálculo de distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm) con geometría cilíndrica y para evitar la subestimación de tamaños, suele acompañarse de la corrección desarrollada por Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS).

La isoterma de adsorción y la curva de histéresis representadas en la Figura 3. 2, muestra una isoterma de tipo IV, característica de los materiales mesoporosos en donde presenta un incremento de la cantidad de gas adsorbido importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. El ciclo de histéresis que presenta es del tipo H3, y que se asocia a aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija.

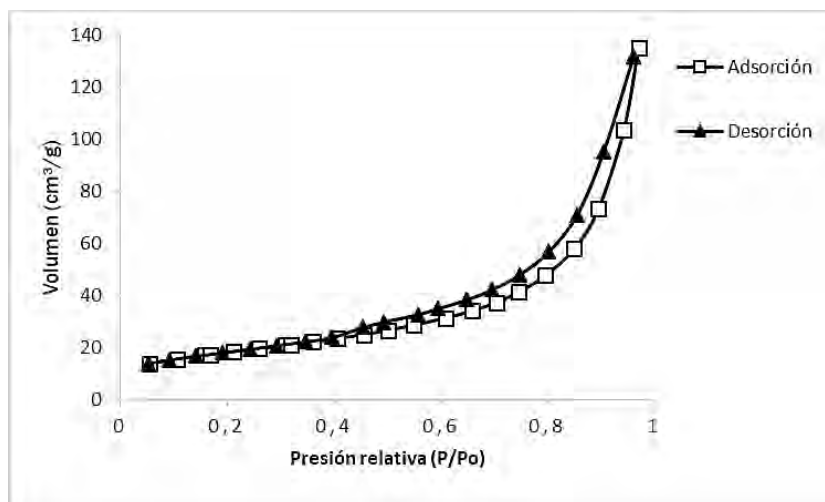


Figura 3. 2. Isotermas de adsorción de N_2 para el nanocompuesto NTH-M.

Los resultados de las pruebas texturales de la haloisita natural como del catalizador se pueden observar en la tabla 3. 1. Empleando el método de BET, se ha establecido que el catalizador presenta un aumento en el área específica de 54.42 a 63.76 m^2g^{-1} , la distribución de poro del material es de tipo multimodal, con la presencia de mesoporos (figura 3. 2), encontrándose cuatro máximos en 24.03, 34.03, 48.77 y 95.39 Å, y por medio del método BJH se determinó la distribución porosa de los NTH-M de 20-400 Å.

Tabla 3. 1. Comparación del área específica BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de poro de NTH y NTH-M.

Material	Área BET (m^2g^{-1})	Volumen de poro (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro (Å)	Distribución de tamaño de poro (Å)
NTH	54.42	0.1931	141	15-95
NTH-M	63.76	0.2078	130	20-400

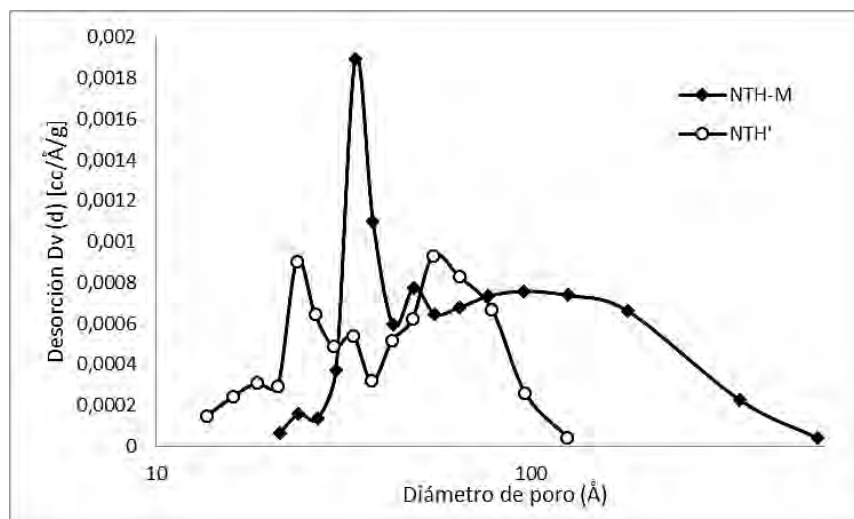


Figura 3. 3. Comparación de las distribuciones del tamaño de poro de la haloisita natural (NTH) y del catalizador (NTH-M).

Como se muestra en la Figura 3. 3, la haloisita natural presenta una distribución con dos máximos (23.76 y 54.87 Å), lo que indica que la arcilla tiene incluso macro poros (poros con diámetros $>50\text{nm}$) y al tratarse con un ácido, la superficie se activa al dar lugar a un intercambio de cationes (Al^{3+}) entre las capas octaédricas de alúmina y la solución ácida, dejando un sitio ácido de Lewis en el interior de la haloisita. Se menciona esto ya que la magnetita es un material no poroso (Cornel & Schwertmann, 1996), y se podría decir que el cambio entre las distribuciones del tamaño de poro se centra específicamente en el actuar del ácido sobre la haloisita y la conglomeración de ésta junto a la magnetita formada en la reacción descrita anteriormente.

III.I. II. Difracción de Rayos X.

La caracterización por difracción de Rayos X se realizó por medio de la técnica de polvos en un equipo D500 SIEMENS, con una longitud de onda de 0.15406 nm de un haz de luz proveniente

de un tubo de rayos X de Cobre. En el porta muestras del equipo se colocó el material y después fue compactado para homogeneizar la superficie y posteriormente se colocó en el difractómetro con la finalidad de obtener el patrón de difracción de rayos X.

En el patrón de difracción (Figura 3. 4), se observaron las reflexiones $d_{001}(7.4319\text{Å})$ y $d_{020}(4.4500\text{Å})$, correspondientes a la tarjeta estándar JCPDS No. 29-1487 de la haloisita-7Å. Forma esperada debido al tratamiento ácido de la arcilla. Las reflexiones $d_{111}(4.8316\text{Å})$, $d_{220}(2.9587\text{Å})$, $d_{311}(2.5232\text{Å})$, $d_{400}(2.0921\text{Å})$, $d_{511}(1.6105\text{Å})$ y $d_{440}(1.4793\text{Å})$ son características de la magnetita de espinela inversa, con una fórmula $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, encontrada en la tarjeta JCPDS No.19-0629.

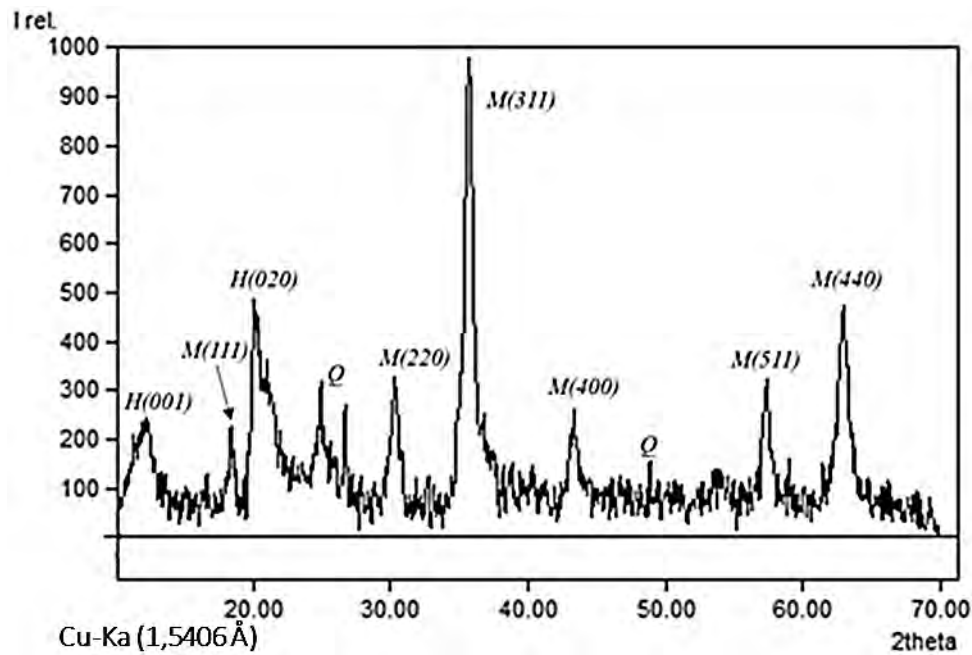


Figura 3. 4. Patrón de difracción de rayos X del nanocompuesto. Se pueden observar las fases de Haloisita (H), Magnetita (M) y Cuarzo (Q).

En el patrón de difracción también se pueden observar picos en $2\theta = 25.64^\circ$, 26.68° y 48.89° , observados en la haloisita, su aparición es debido a la fragmentación que presenta la arcilla en su red cristalina después del tratamiento ácido formando trazas de cuarzo (SiO_2).

El diámetro de partícula fue determinado por la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (32)$$

Considerando un factor de forma k de 0.9, una longitud de onda (λ) de 0.15406 nm, se calcula el diámetro de la partícula para diferentes ángulos de Bragg en el patrón de difracción del nanocompósito, por ejemplo para un ángulo $2\theta=35.76^\circ$ se obtiene:

$$k = 0.9$$

$$\lambda = 0.15406 \text{ nm}$$

$$2\theta_1 = 35.40 \text{ y } 2\theta_2 = 36.14$$

$$\theta = \frac{35.76^\circ}{2} = 17.88^\circ$$

$$\beta = \frac{2\theta_2 - 2\theta_1}{2(57.166\text{rad})} = \frac{36.14 - 35.40}{2(57.166\text{rad})} = 6.47 \times 10^{-3}$$

$$D = \frac{0.9(0.15406\text{nm})}{6.47 \times 10^{-3} \cos(17.88^\circ)} = \mathbf{22.51 \text{ nm}}$$

Así, el diámetro de partícula promedio calculado a distintos valores de 2θ es de **$11.35 \pm 6.23 \text{ nm}$** .

La difracción de rayos X también revela que las fases compuestas del material son magnetita (56.3%) y Meta haloisita (43.7%), por lo que se deduce que el catalizador en realidad no se trata de un compuesto, sino que en realidad es una mezcla de fases.

III.I.III. *Microscopía Electrónica de Barrido Acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (MEB-EDX).*

Las fotomicroscopías electrónicas de barrido (Figura 3. 5), muestran que el catalizador es en realidad una mezcla de fases entre nanotubos de haloisita y magnetita con un tamaño de partícula promedio de $31.78 \pm 11.81 \text{ nm}$. Cabe señalar que las mediciones se tomaron de manera directa a la imagen. Este valor nos dice que el método de co-precipitación empleado a las condiciones establecidas, dio un buen resultado en cuanto a la morfología del material a pesar de no haberse llevado a cabo la síntesis en una atmósfera inerte. En la figura antes mencionada, no se puede determinar si la magnetita (formas semiesféricas), está soportada o no a la matriz arcillosa debido a las concentraciones utilizadas en el experimento.

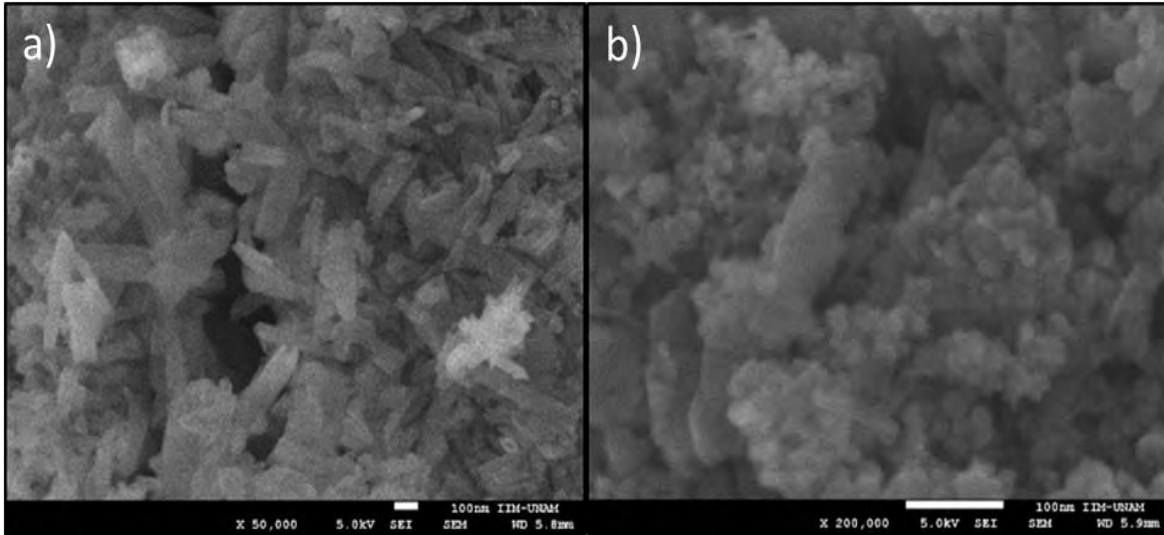


Figura 3. 5. a) NTH activados y b) Nano compósitos de NTH -M.

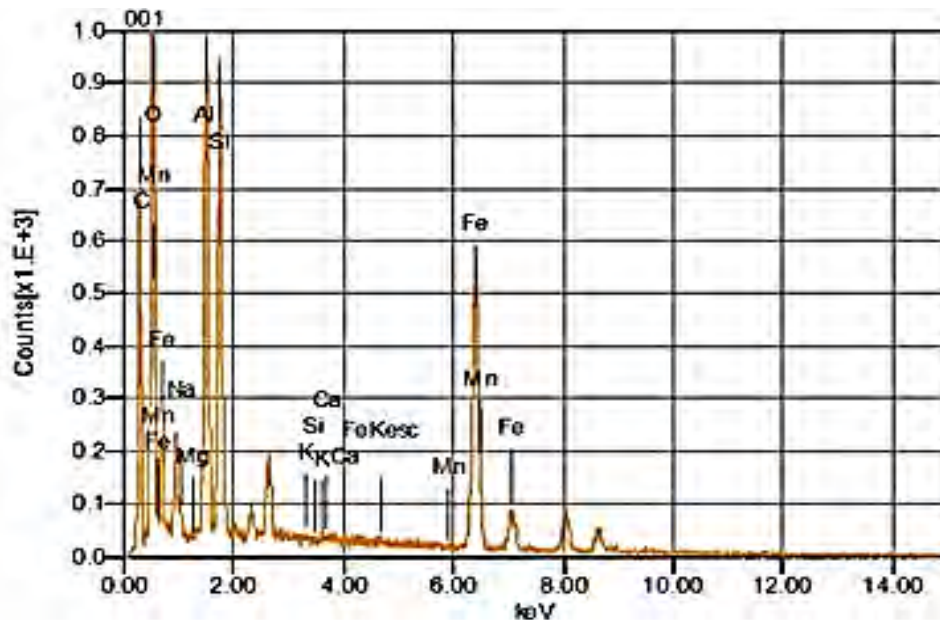


Figura 3. 6. Espectro de dispersión de energía de rayos X del nanocompósito NTH-M.

El comportamiento que presenta la haloisita al ser sometida a un tratamiento ácido, resulta ser inestable en la dispersión (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015), ya que se puede observar un puñado de estructuras amorfas antes de su uso en el proceso de co-precipitación. Se ha encontrado que ésta se puede estabilizar mediante fuerzas de Van der Waals a pH alcalino (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015); sin embargo, en la figura 3.5, inciso b, se observa que la haloisita no precipita de manera cristalina, esto probablemente debido a las fuertes interacciones con respecto a los óxidos de hierro.

Las micrografías de la Figura 3. 5, inciso b, indican que la magnetita se encuentra en forma de pequeñas esferas y la haloisita activada se observa que está dispersa entre el material magnético. En conjunto, se obtuvo una mezcla de fases con tamaños de partícula menor a los 50 nanómetros.

La composición elemental del catalizador obtenido por EDXS fue 47.86% mol de óxidos de hierro, 33.47% mol de SiO₂ y 17.63% mol de Al₂O₃ en los NTH, como se detalla en la tabla 3. 2.

Tabla 3. 2. Análisis del nanocompósito NTH-M por Espectrometría de Energía Dispersiva.

<i>Fórmula química</i>	<i>masa (%)</i>	<i>mol (%)</i>	<i>Cación</i>	σ	<i>Radio K</i>	<i>Línea</i>
<i>Na₂O</i>	0.53	0.62	0.18	0.06	0.0005746	K
<i>Al₂O₃</i>	24.59	17.63	5.02	0.11	0.0233865	K
<i>SiO₂</i>	27.46	33.47	4.76	0.14	0.0260031	K
<i>K₂O</i>	0.20	0.14	0.04	0.03	0.0004759	K
<i>CaO</i>	0.12	0.14	0.02	0.03	0.0002487	K
<i>MnO</i>	0.16	0.14	0.02	0.05	0.0003239	K
<i>FeO</i>	46.95	47.86	6.80	0.14	0.0969064	K
<i>Total</i>	100	100	16.85			

El rápido crecimiento de nanopartículas de magnetita sugiere que la maduración de Ostwald es insignificante durante la etapa de precipitación, debido a la baja solubilidad de los óxidos y la dominación de una reacción de estado sólido (Gnanaprakash, Philip, Jayakumar, & Raj, 2007). Sin embargo, el proceso de maduración de Ostwald se ve en gran medida afectado al introducir un material poroso en el medio (en este caso Haloisita), como se ve en las micrografías de la figura 3. 5, pues la reacción se llevó a cabo con un exceso de sales de hierro con respecto a la haloisita (relación sales de hierro/haloisita, 2:1) saturándola hasta formar conglomerados de más de 500 micras.

El tamaño de partícula se ve muy afectada por distintas variables: concentración de la fuente de iones Fe (II) y (III), pH de la solución (Gnanaprakash, Philip, Jayakumar, & Raj, 2007), temperatura, tiempo de maduración, la rapidez de agitación (Valenzuela R. , et al., 2009), e incluso si se somete un campo magnético al proceso (Vereda, de Vicente, & Hidalgo-Álvarez, 2007); y las condiciones en las que se llevó a cabo la síntesis fueron favorables para obtener

partículas de no más de 50 nm. El hecho de obtener nanopartículas de este tamaño facilita la capacidad del catalizador de ser manejable al aplicarle un campo magnético externo, pues se tiene registros de que la magnetita nano estructurada presenta un carácter superparamagnético. Además, al aumentar la porosidad con la haloisita activada, el catalizador puede actuar de manera favorable como adsorbente y sus sitios activos como nano reactores.

III.I. IV. Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

En la curva de TGA (Figura 3. 7) para el nanocomposito, en un rango de temperatura de 20 a 900°C, con una velocidad de flujo de 10°C/min. Se puede observar que los procesos llevados a cabo durante el estudio térmico son de una descomposición multi etapa, no presentan una estequiometría bien definida debido a la complejidad del material y la poca estabilidad de los productos intermedios. Sin embargo se puede deducir que el primer proceso antes de los 20°C es la desorción de agua encontrada en la superficie, esto se observa en el cambio tenue en la pendiente de la curva hasta casi los 100°C, característico de los materiales mesoporosos; posteriormente a una temperatura de aproximadamente 242.86 °C la pérdida de masa de un 4.834% se debe a una combinación de los procesos de la oxidación superficial de la magnetita presente en el nanocompósito (Földvári, 2011) y la deshidratación de haloisita (Ao-Bo, et al., 2012; Földvári, 2011).

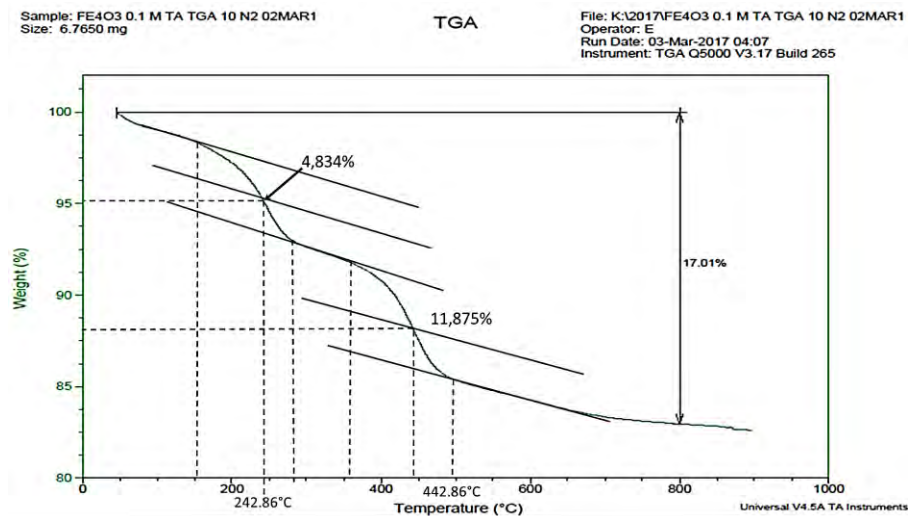
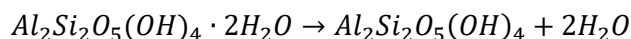


Figura 3. 7. TGA de los NTH-M, con un tamaño de la muestra de 6. 765 mg, una atmósfera de N₂ y a una rapidez de 10°Cmin⁻¹.

Por último, un proceso que ocurre desde aproximadamente los 356°C y termina a los 490°C se le atribuye a la des hidroxilación de la arcilla y se ha observado que a mayor tiempo que ocurre el tratamiento ácido de la arcilla, la pérdida de masa es menor en comparación a la haloisita natural (Ao-Bo, et al., 2012).

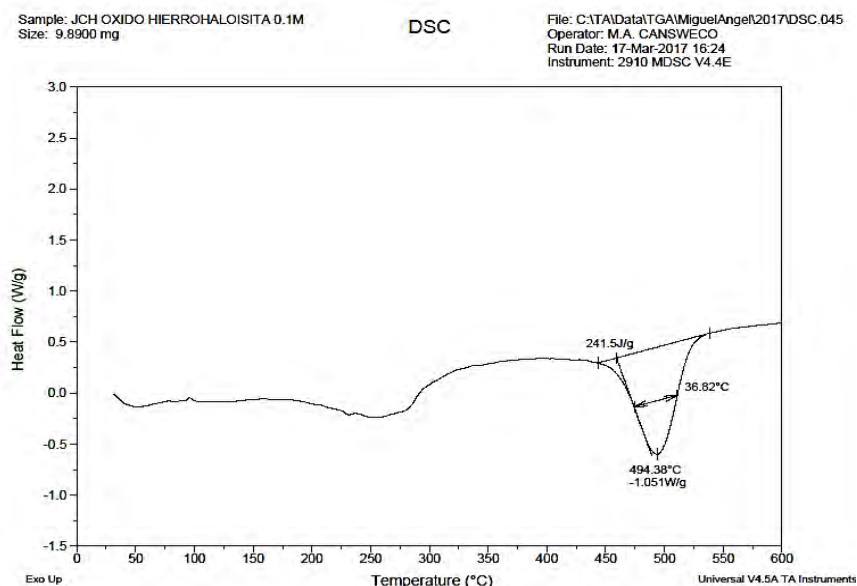
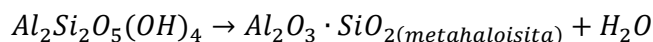


Figura 3. 8. Curva de CDB del nanocompósito NTH-M.

La curva de CDB del catalizador presenta sólo un proceso endotérmico durante toda la rampa de temperatura a los 494.38 °C el cual es debido a la des hidroxilación de la haloisita.



Con un factor estequiométrico de reacción de 8.2 (Földvári, 2011).

III.III. Reacciones tipo Fenton heterogéneas.

En las reacciones Fenton realizadas en este trabajo, se cuantificó la desaparición del alcohol en la mezcla de reacción al extraer con acetato de etilo la parte orgánica de la oxidación. Todas las cuantificaciones se realizaron por medio de curvas de calibración por patrón interno en un Cromatógrafo de Gases.

La selección del patrón interno dependió de las propiedades fisicoquímicas de cada alcohol, la afinidad de cada uno con la columna de polietilenglicol utilizada y el tiempo de retención que presentaba en la rampa de temperatura, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3. 3. Tiempo de retención observado y patrón interno utilizado para la cuantificación de cada alcohol bencílico estudiado.

<i>Alcohol</i>	<i>t_R</i>	<i>Patrón Interno</i>
<i>4-Metoxibencílico</i>	7.40	3,4- Dimetoxibencílico
<i>3,4-Dimetoxibencílico</i>	8.86	2-Metilbencílico
<i>2-Metilbencílico</i>	6.48	4-Metoxibencílico
<i>3-Metilbencílico</i>	6.37	4-Metoxibencílico
<i>Bencílico</i>	5.85	2-Metilbencílico

Para el alcohol 4-metoxibencílico, la curva de calibración se realizó utilizando a un alcohol de naturaleza química muy similar; el alcohol 3, 4-dimetoxibencílico.

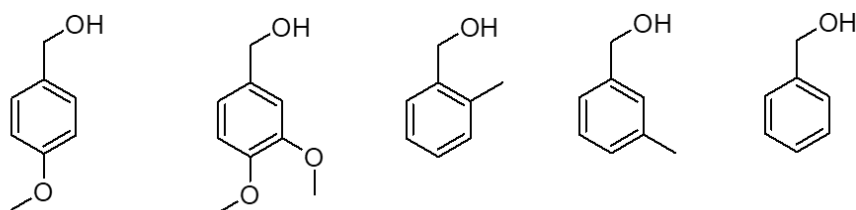


Figura 3.9. Estructuras químicas de los alcoholes bencílicos analizados.

La construcción de la curva de calibración se resume en la tabla 3. 4b, en donde C_x se refiere a la concentración real del analito; la concentración del patrón interno fue de 999.648 ppm y la propiedad que se siguió fue la relación entre las áreas bajo la curva de los picos del Alcohol anísico y el pico del patrón interno (A_x y A_{pi}).

Tabla 3. 4 a y b. Construcción de la curva de calibración para el Alcohol 4-Metoxibencílico con el alcohol 3, 4-Dimetoxibencílico como patrón interno.

a)

<i>Sistema</i>	<i>P.I. (mL)</i>	<i>Stock (mL)</i>	<i>Aforo (mL)</i>
1	2,5	0,1	10
2	2,5	0,5	10
3	2,5	1	10
4	2,5	3	10
5	2,5	5	10

b)

C_x (ppm)	C_{pi} (ppm)	A_x	A_{pi}	A_x/A_{pi}	C_x/C_{pi}
20,1508	999.648	155,7880	5848,1993	0,0268	0,0202
100,0754	999.648	918,9987	6503,4160	0,1413	0,1001
200,1508	999.648	1726,4078	5905,5110	0,2928	0,2002
600,4524	999.648	4523,6858	5504,8453	0,8312	0,6007
1000,7540	999.648	9022,8640	6585,5393	1,3734	1,0011

De la función $f(C_x/C_{pi}) = A_x/A_{pi}$, se obtiene la ecuación de la recta

$$A_x/A_{pi} = \frac{k_x C_x}{k_{pi} C_{pi}}$$

Donde el factor de proporcionalidad (o factor respuesta) en la ecuación es $F_R = k_x/k_{pi}$. Aplicando el método de mínimos cuadrados a los datos obtenidos se consigue la ecuación:

$$A_x/A_{pi} = 1.3680 C_x/C_{pi} + 0.0072$$

Con un coeficiente de determinación de 0.9998 mostrado en el gráfico de la figura 3. 11.

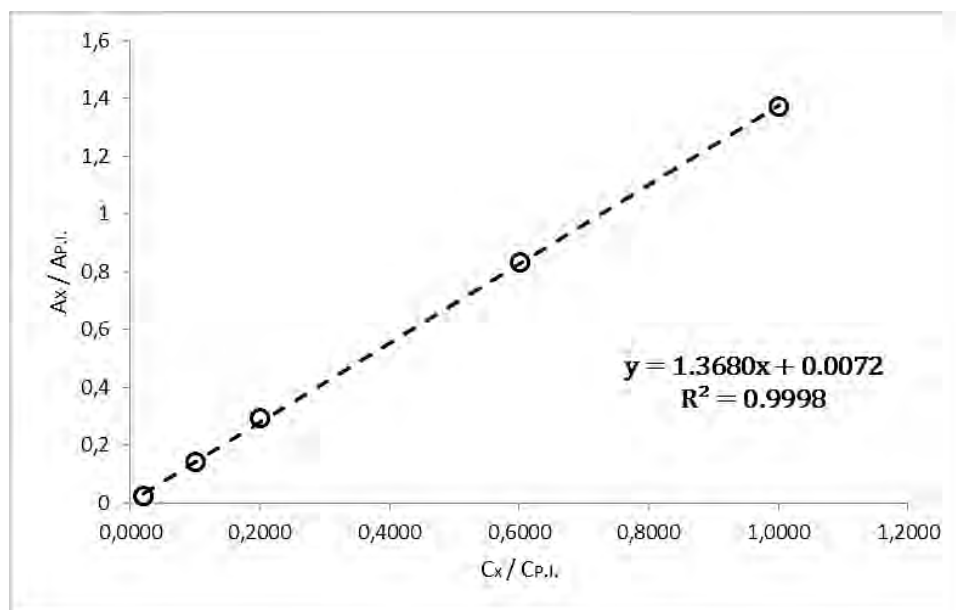


Figura 3.11. Construcción de la curva de calibración para el alcohol 4-Metoxibencílico con el alcohol 3, 4-Dimetoxibencílico como patrón interno.

De este modo se pudo cuantificar la cantidad de alcohol, ya sea adsorbido en la superficie del catalizador, además del que haya reaccionado por medio de la reacción Fenton.

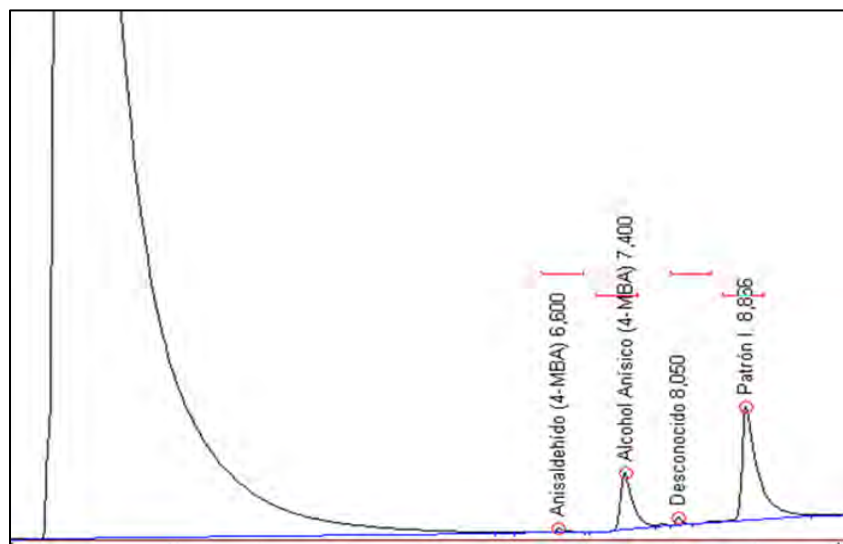
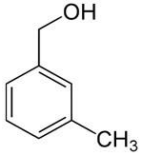
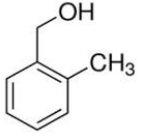


Figura 3. 12. Ejemplo. Cromatograma de la reacción de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico con 2 mmol de H_2O_2 , 20mg de catalizador y pH neutro a $60^\circ C$ por un tiempo de 180 minutos obtenido del Cromatógrafo de Gases modelo Altech SRI.

Cabe resaltar que todas las reacciones presentadas en la tabla 3. 5, se llevaron a cabo con una relación estequiométrica 2:1 de $[H_2O_2]/[Alcohol]$, a una temperatura de $30^\circ C$, un pH ácido variable en el Alcohol 4-metoxibencílico y 20mg de catalizador.

Tabla 3. 5. Procesos Fenton Heterogéneos, dependencia del pH en el grado de desaparición del alcohol estudiado.

<i>Alcohol</i>	<i>Estructura</i>	<i>Proceso</i>	<i>pH</i>	<i>Desaparición (%)</i>
<i>4-Metoxibencílico</i>		Sono-Fenton	6,90	50,86
		Fenton	7,00	9,77
		Fenton	5,00	89,36
		Fenton	3,00	92,29
<i>3,4-Dimetoxibencílico</i>		Fenton	3,00	47,79
<i>Alcohol Bencílico</i>		Fenton	3,19	10,77

<i>3-Metilbencílico</i>		Fenton	3,34	81,96
<i>2-Metilbencílico</i>		Fenton	3,10	13,19

Para el caso de la reacción llevada a cabo por sonicación, la vibración aumentó la temperatura en el sistema de 22 a 30°C.

Con el objetivo de encontrar condiciones más suaves de reacción se llevó a cabo una oxidación del alcohol 4-metoxibencílico a 60°C, pH neutro y una relación $[H_2O_2]/[Alcohol]=2$ durante 180 minutos. La extracción con acetato de etilo se analizó tanto por Cromatografía de Gases, como por Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (CG-MS). El grado de conversión fue de sólo el 12.74%, sin embargo, se encontraron productos y subproductos en la oxidación del Alcohol 4-metoxibencílico. La nomenclatura de cada uno de los patrones de fragmentación se describe a continuación:

4-metoxibenzaldehído. - EMIE (70eV) m/z (%ar) [Asig.]: 136 (70) M⁺; 135 (100) [M-1]⁺; 107 (20) [M-CHO]⁺; 92 (21) [MCHO, CH₃-]⁺; 77 (37) [C₆H₅]⁺; 50 (10) [C₄H₂]⁺; 39 (18) [C₃H₃]⁺.

Alcohol 4-metoxibencílico. - EMIE (70eV) m/z (%ar) [Asig.]: 138 (pb) M⁺; 137 (69) [M-1]⁺; 121 (53) [M-OH]⁺; 109 (82) [M-CH₂OH]⁺; 94 (40) [C₆H₅OH]⁺; 77 (25) [C₆H₅]⁺; 65 (9) [C₅H₃]⁺; 51 (10) [C₄H₂]⁺; 39 (14) [C₃H₃]⁺.

2-fenoxi, 4-metoxibenzaldehído. - EMIE (70eV) m/z (%ar) [Asig.]: 228 (87) M⁺; 197 (pb) [M-CH₃O]⁺; 168 (11) [M-COOCH₃]⁺; 77 (25) [C₆H₅]⁺; 65 (13) [C₅H₃]⁺; 51 (10) [C₄H₄]⁺; 39 (7) [C₃H₃]⁺.

1,1'-[Oxobis(metilen)]bis(4-metoxibenceno). - EMIE (70eV) m/z (%ar) [Asig.]: 258 (5) M⁺; 152 (8) [M-ArMeO]⁺; 135 (10) [M-MeOArCH₂O]⁺; 121 (pb) [M-135]⁺; 107 (7) [Ar-MeO]⁺; 92 (11) [ArO]⁺; 65 (5) [C₅H₅]⁺; 51(3)[C₄H₂]⁺; 39(4)[C₃H₃]⁺.

Los Espectros de masas se encuentran en el Anexo IV.

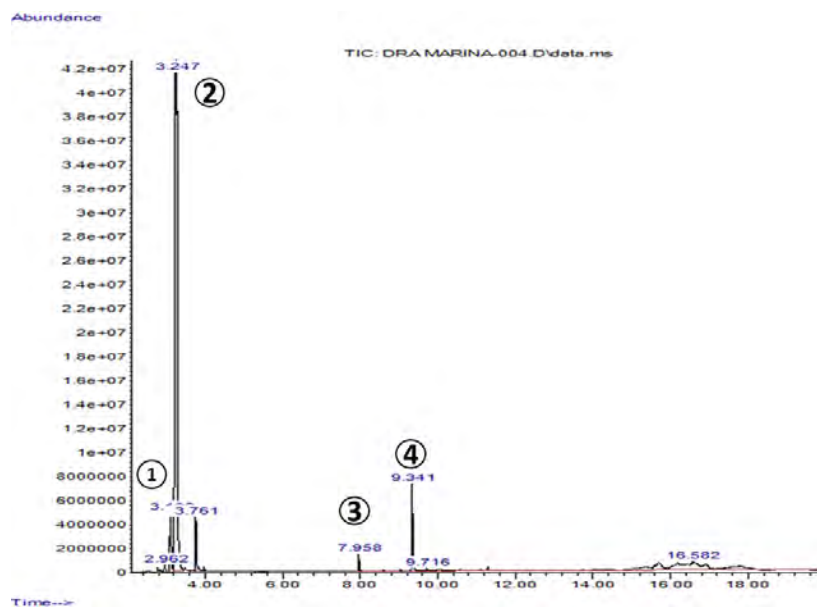


Figura 3. 13. Cromatograma de Gases-Masas para la reacción del alcohol 4-Metoxibencílico a pH neutro, 60°C por 180 minutos.

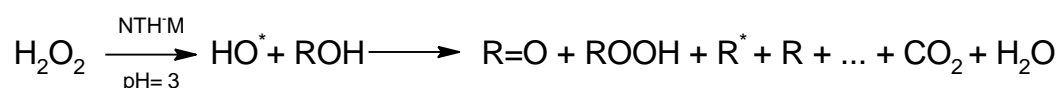
Tabla 3. 6. Estructuras, t_R y fracción mol de las especies encontradas en la CG-MS de la reacción del alcohol 4-metoxibencílico a pH=7, T=60°C y t=180 min.

<i>Especie</i>	<i>Componente</i>	<i>Estructura</i>	t_R (min)	x_i
1	4-metoxibenzaldehído	<chem>COc1ccc(C=O)cc1</chem>	3.108	0.06
2	Alcohol 4-metoxibencílico	<chem>COc1ccc(CO)cc1</chem>	3.247	0.87
3	2-fenoxi-4-metoxibenzaldehído	<chem>COc1ccc(C=O)cc1Oc2ccccc2</chem>	7.958	0.01
4	1,1'-[Oxobis(metilen)]bis(4-metoxibenceno)	<chem>COc1ccc(COCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>	9.341	0.06

La fracción mol se calculó con la ecuación $x_i = \frac{\sum A_i}{A_x}$, donde $\sum A_i$ es la sumatoria de todas las áreas de los picos cromatográficos considerados y A_x el área bajo la curva del pico cromatográfico x . Con estos resultados uno puede darse cuenta de la gran reactividad del sistema en la oxidación

del alcohol 4-metoxibencílico. A 60°C y pH neutro analizada por CG-MS indicó que existe la formación del dímero (1,1'-[Oxobis(metilen)]bis(4-metoxibenceno), en una relación proporcional a la formación del aldehído además de la aparición de una especie proveniente de una sustitución nucleofílica aromática en la posición orto con respecto al grupo funcional aldehído. Los resultados revelaron que inclusive a condiciones muy suaves, la reacción se lleva a cabo.

La reacción general de una oxidación de estos alcoholes por medio de la reacción Fenton Heterogénea empleada es la siguiente:



La dependencia de la capacidad oxidante de la reacción Fenton heterogénea se puede observar claramente en la tabla 3. 5. El pH juega un papel importante en el proceso, siendo las reacciones llevadas a cabo en presencia de ácido las más cuantitativas. La relación entre el pH y las reacciones Fenton puede ser explicada mediante ecuaciones redox y valores de E° encontrados en la literatura para la formación del agente reductor Fe^{2+} a partir de magnetita (Pang, Chin, & Anderson, 2007) como se muestra a continuación:

Tabla 3. 7. Ecuaciones redox teóricas para la formación de Fe^{2+} a partir de magnetita a pH ácido.

<i>Ecuación redox</i>	<i>Rango de pH</i>	<i>E° (V)</i>	<i>logK</i>
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{H}_2\text{O}$	1.70-11.75	0.22	7.46
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}(ac) + 3\text{H}_2\text{O}$	1.70-3.00	0.73	24.75
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow 3\text{Fe}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.7-3.00	0.98	33.22

La aparición del catión demuestra que la reacción tipo Fenton Heterogénea podría estar relacionada con la combinación entre los dos tipos de catálisis (homogénea y heterogénea). Se podría decir que durante la preparación del experimento (justo antes de la adición del alcohol bencílico estudiado), se está llevando a cabo un proceso redox entre la magnetita presente en el catalizador a $\text{pH} \leq 3$ para formar Fe^{2+} ; especie indispensable para que dé lugar a la etapa de iniciación en el mecanismo Fenton Homogéneo en la formación del radical HO^\bullet (tabla 3. 7).

Una vez que se haya formado el radical HO^\bullet , entonces tomaría lugar el mecanismo homogéneo.

En la literatura, se puede encontrar que la condición que más influye en las reacciones Fenton, es el pH (Zhong, et al., 2011), específicamente a valores cercanos a 3.

A pesar de su gran cuantitatividad y sus procesos espontáneos debido al oxidante utilizado (el peróxido de hidrógeno), y al pH ácido del medio; la selectividad de estas reacciones es nula ocasionada por el tipo de mecanismo radicalario que sigue. Además, para el uso en tratamientos de mantos acuíferos y de suelos ante contaminación de compuestos orgánicos es necesario una gran concentración de peróxido de hidrógeno o contar con tiempos de reacción muy largos para lograr la total “mineralización” de la materia orgánica y formar CO₂.

Tabla 3. 8. Mecanismo de reacción del proceso Fenton Homogéneo y las constantes de rapidez reportadas (Munoz, de Pedro, Casas, & Rodriguez, 2015).

<i>Etapa</i>	<i>Reacción</i>	<i>k(M⁻¹s⁻¹)</i>
<i>Iniciación</i>	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	55
	$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HOO^\bullet$	2.00×10^{-3}
<i>Propagación</i>	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HOO^\bullet + H_2O$	3.30×10^7
	$RH + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$	
	$R^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow RH + Fe^{3+}$	
	$R^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$	
<i>Terminación</i>	$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R - R$	
	$Fe^{3+} + HOO^\bullet \rightarrow O_2 + Fe^{2+} + H^+$	7.82×10^5
	$HO^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	3.20×10^8
	$Fe^{2+} + HOO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	1.34×10^6
	$HOO^\bullet + HOO^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2.33×10^6
	$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	7.15×10^9
	$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	5.20×10^9

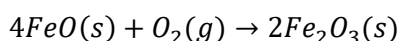
El mecanismo de las reacciones o procesos tipo Fenton Heterogéneos, como se ha dicho, aún no está muy bien definido. Sin embargo, Lin y Gurol propusieron uno basado en la complejación química entre el H₂O₂ y una superficie de goethita, debido a que encontraron que la rapidez de la descomposición catalítica del oxidante sobre la superficie del mineral es proporcional al área superficial del catalizador. La goethita ($\equiv Fe^{III}-OH$), al entrar en contacto con el H₂O₂, da el producto (H₂O₂)_s y una transferencia electrónica forma un estado de transición que, al desactivarse el complejo, provoca la disociación de un radical HOO•, por último, el sitio $\equiv Fe^{II}$

formado es propicio para catalizar la generación de HO• y poder oxidar a la materia orgánica. A pesar de ser complicado, es la propuesta con mayor aceptación en el rubro.

En todas las oxidaciones de alcoholes bencílicos con la metodología empleada en este trabajo, se supone una regeneración rápida del catalizador, ya que teóricamente los óxidos de hierro presentes en los NTH-M sintetizados reaccionan con el oxígeno formado por la descomposición del peróxido de hidrógeno (en el sistema se comprueba esto al observarse durante la reacción el burbujeo del gas). Si calculamos las propiedades termodinámicas de la formación de Fe₂O₃ a partir de óxido de hierro (II) en presencia de oxígeno, entonces tenemos un proceso exotérmico y espontáneo como podemos observar a continuación:

NOTA: los datos termodinámicos de formación de Hematita (Fe₂O₃) se obtuvieron de la base de datos Chemistry Webbook del National Institute of Standards and Technology (NIST).

De la reacción química:



Se puede obtener el $\Delta\bar{H}^\circ_r$ para la reacción suponiendo un valor de 298.15K y 1bar con la siguiente sumatoria:

$$\Delta\bar{H}^\circ_r = \sum v_i \Delta\bar{H}^\circ_{f,i}$$

Donde v_i es el coeficiente estequiométrico, entonces reescribiendo la ecuación anterior se obtiene:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{H}^\circ_r &= 2\Delta\bar{H}^\circ_{f,Fe_2O_3} - [4\Delta\bar{H}^\circ_{f,FeO} + \Delta\bar{H}^\circ_{f,O_2}] \\ &= 2(-824.25kJ/molK) - [4(-271.96kJ/molK) + 1(0)] \\ &= \mathbf{-560.66kJ/molK}\end{aligned}$$

El valor de $\Delta\bar{H}^\circ_{f,O_2} = 0$ es debido a que, por convención, todo reactante que se encuentre en su forma estándar y más pura, tiene un valor de entalpía de formación de cero. El valor negativo indica un proceso exotérmico, por lo que se afirma que es espontáneo ($\Delta\bar{G}^\circ \leq 0$).

El valor de $\Delta\bar{G}^\circ_r$ se calcula de manera análoga al $\Delta\bar{H}^\circ_r$:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G}^\circ_r &= 2\Delta\bar{H}^\circ_{f,Fe_2O_3} - [4\Delta\bar{G}^\circ_{f,FeO} + \Delta\bar{G}^\circ_{f,O_2}] \\ &= 2(-742.24\text{kJ/molK}) - [4(-251.46\text{kJ/molK}) + 1(0)] \\ &= \mathbf{-478.64\text{kJ/molK}}\end{aligned}$$

La constante de equilibrio por tanto tendría que ser mayor a la unidad para considerarse como un proceso espontáneo:

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta\bar{G}^\circ_r}{RT}} = e^{-\frac{-478640\text{J/molK}}{(8.314\text{J/molK}) 298.15\text{K}}} = \mathbf{7.22 \times 10^{83}}$$

Todo este cálculo se hace para demostrar que el Fe_2O_3 puede resultar de la reacción previa del FeO en presencia de oxígeno. Así, una vez formada la Hematita, puede entrar en un equilibrio regenerándose el mineral magnetita (proceso favorecido en presencia de un medio ácido y a presión constante), lo que resulta en la regeneración del compuesto magnético, como se observa en la tabla 3. 6.

Capítulo 4. Conclusiones.

Con el objetivo de realizar la oxidación de alcoholes bencílicos utilizando una mezcla de fases de magnetita-haloisita como catalizador por medio de una reacción tipo Fenton heterogénea en medio acuoso, en este trabajo se sintetizó el catalizador, se caracterizó por diversas técnicas analíticas y se evaluó su actividad catalítica, concluyéndose lo siguiente:

- Se logró sintetizar una mezcla de fases con propiedades magnéticas de Haloisita activada y magnetita por el método de co precipitación en un medio alcalino.
- Por medio de Adsorción-Desorción de N₂ y los métodos BJH y BET se concluye que el catalizador presentó un aumento en el área específica de 54.42 a 63.76 m²g⁻¹ con respecto a la haloisita natural, la distribución de poro del nanocompuesto es de tipo multimodal, con la presencia de mesoporos encontrándose cuatro máximos en 24.03, 34.03, 48.77 y 95.39 Å, y por medio del método BJH se determinó la distribución porosa de los NTH-M de 20-400 Å.
- La caracterización por difracción de Rayos X indicó que el material presentaba dos fases compuestas de la arcilla modificada y magnetita, con una composición de 43.7% y 56.3% respectivamente. Con un diámetro de partícula obtenida por la ecuación de Scherrer igual a 11.35±6.23 nm.
- Mediante la técnica de MEB se ratificó la obtención de una mezcla de fases con propiedades magnéticas con un diámetro de partícula alrededor de 31.78±11.81nm, presentando una morfología esférica para la magnetita y una forma de agujas fragmentadas para la meta haloisita.
- La composición elemental fue determinada por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X y se observó que el 47.86% del catalizador le corresponde a la magnetita y el 51.10% a los nanotubos de haloisita, con un 1.04% de impurezas.
- El análisis térmico indicó que los procesos que el material magnético presentó fueron la desorción de agua (endotérmico) de los 20-150°C, la deshidratación de la haloisita (endotérmico) entre los 150 y 290°C y por último la des hidroxilación de la arcilla (endotérmico) a una temperatura de 494°C.
- Se evaluó la actividad catalítica del material al emplearlo en las reacciones tipo Fenton Heterogéneas, principalmente en la oxidación o degradación de diferentes alcoholes bencílicos obteniendo grados de desaparición del alcohol de hasta el 92.29% para el

alcohol 4-metoxibencílico a un pH de 3.

- El pH influye de gran manera en el grado de desaparición del alcohol 4-metoxibencílico, obteniendo valores del 9.77% (pH=5), 89.36% (pH=7) y 92.29% (pH=3).
- Se lograron identificar tres especies químicas resultado de la reacción del alcohol 4-metoxibencílico a 60°C, 20mg de catalizador, 2mmol de H₂O₂ y pH neutro por medio de Cromatografía de Gases/Masas, las cuales fueron el anisaldehído (4-metoxibenzaldehído), el 2-fenoxi-4-metoxibenzaldehído y el 1,1'-[Oxobis(metilen)]bis(4-metoxibenceno).

Prospectivas

El presente trabajo de tesis se realizó con base en diferentes temas de catálisis heterogénea, química orgánica, química analítica y termodinámica, con ellos, se logró obtener nueva información con respecto a la oxidación de alcoholes bencílicos por medio de las reacciones tipo Fenton heterogéneas. Por lo tanto, con los resultados obtenidos se tienen las siguientes prospectivas:

- Garantizar la reproducibilidad de la síntesis del material magnético y buscar maneras de hacer más eficiente su capacidad catalítica en la oxidación de alcoholes bencílicos y otros compuestos orgánicos.
- Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones tipo Fenton Heterogéneas de diferentes alcoholes bencílicos.
- Aumentar la concentración de oxidante para lograr la completa degradación de materia orgánica y poder extrapolar los resultados en el tratamiento de aguas residuales y suelos.

Referencias.

- Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., & Enrique, C.-C. (2004). El papel de los Óxidos de Hierro en Suelos. *Terra Latinoamericana*, 22, 485-497.
- Ao-Bo, Z., Li, P., Hai-Yan, Z., Shu-Ting, L., Ying, Y., Mei-Sheng, X., & Xue-Gang, C. (2012). Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 396, 182-188.
- Bandhu, A., Mukherjee, S., Acharya, S., Modak, S., Brahma, S. K., Das, D., & Chakrabarti, P. K. (2009). Dynamic magnetic behaviour and Mössbauer effect measurements of magnetite nanoparticles prepared by a new technique in the co-precipitation method. *Solid State Communications*, 149(41-42), 1790-1794.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, A. J., & Zaso, J. A. (2008). Review: An Overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 38, 1323-1338.
- Bellis, W. (2006). *Inventors.com*. Obtenido de Magnetic compass: <<http://inventors.about.com/library/inventors/blcompass.htm>>
- Blake, R. L., Hessevicck, R. E., Zoltai, T., & Finger, L. W. (1966). Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist*, 51, 123-129.
- Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications. *The Lehigh Review*, 15(5), 33-81.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funionalidad de los óxidos de hierro. *Rev. Metal. Madrid*, 34(3), 274-280.
- Ciara, B., Gokulakrishnan, S., & Suresh, C. P. (2017). Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1-60. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
- Cornel, R., & Schwertmann. (1996). *The Iron Oxides*. Weinheim, Germany: VCH Press.
- Cornell, M. R., & Shertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*. Weinheim: Wyley-VCH.
- Díaz, O. M. (2013). *Estudio de la adsorción del Azul de Metileno sobre nanotubos de Haloisita modificados ccon ácido clorhídrico*. Cautitlán Izcalli, México.: FES-C Campo 1. UNAM.
- Eman, A. E. (2013). Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry. *ARPN Journal of Science and Technology*, 3(4).
- Engel, T., & Reid, P. (2007). *Introduccción a la Fisicoquímica: Termodinámica*. Washington: Pearson Education.

- Fatiadi, J. A. (1976). Active Manganese Dioxide Oxidation in Organic Chemistry-Part 1. *Synthesis*, 65-104.
- Fenton, H. J. (1894). Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron. *J. Chem. Soc. Trans.*, 65, 899-910.
- Fleet, M. E. (1986). The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. *Journal of Solid State Chemistry*, 62(1), 75-82.
- Földvári, M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapest: Geological Institute of Hungary.
- Gnanaprakash, G., Philip, J., Jayakumar, T., & Raj, B. (2007). Effect of Digestion Time and Alkali Addition Rate on Physical Properties of Magnetite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 111 (28), 7978-7986.
- Haber, V. F., & Weiss, J. (1932). Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Die Naturwissenschaften*, 20(51), 948-950.
- Hongping HE, Y. Z. (2015). Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Scientific Reports*, 5.
- Jesús Beltrán de Heredia, J. T. (2001). Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's Reagent. *Chemosphere*, 45, 85-90.
- Jie He, X. Y. (2015). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*.
- Juan C. Moreno, V. M. (2007). Evaluación del Peróxido de Hidrógeno en la Oxidación de Fenol con Hierro Soportado Sobre Tela de Carbón Activado. *Información Tecnológica*, 18(2), 67-72.
- Kim, D., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K. V., & Muhammed, M. (2001). Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225, 30-36.
- Komadel, P., & Madejová, J. (2006). Acid Activation of Clay Minerals. En F. Bergaya, B. K. Theng, & G. Lagaly, *Handbook of Clay Science* (págs. 263-287). Elsevier.
- Laidler, K. J. (1972). *Cinética de Reacciones. II. Reacciones en solución*. (2a ed.). Madrid.: Alhambra.
- Lee, Y., Lee, J., Bae, C. J., Park, J. G., Noh, H. J., Park, J. H., & Hyeon, T. (2005). Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Adv. Funct. Mater.*, 15, 503-509.
- Leofantia, G., Padovanb, M., Tozzolac, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219.
- Lin, S. G. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1417-1423.

- Lucking F., K. H. (1998). Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxydation of 4-clorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Waters Research*, 32(9), 2607-2614.
- Mannweiler, U. (1966). Comparison of three methods for the determination of specific surfaces of powders. *Chimia*, 20, 363-364.
- Mannweiler, U. (1966). Vergleich dreier methoden zur bestimmung spezifischer oberflächen von pulvern. *Chimia*, 20, 363-364.
- Martín M., J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante: Espagrafic.
- Mascolo, M. C., Yongbing, P., & Ring, T. A. (2013). Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials*, 6, 5549-5567.
- Maynor Arias-Carrillo, I. C.-C.-R. (2006). La cinética de la esterificación de ácidos carboxílicos es de segundo orden con respecto al alcohol. *Ciencia y Tecnología*, 24(2), 169-174.
- Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 249–265.
- Nidheesh, P. V. (2015). Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Advances*, 40552-40577.
- Ning Chen, G. F. (2016). Effects of clay minerals on diethyl phthalate degradation in Fenton. *Chemosphere*, 165, 52-58.
- Orellana, A. M. (2010). *Sitio del Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga*. Obtenido de <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>
- Pang, S. C., Chin, S. F., & Anderson, M. A. (2007). Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 94–101.
- Peng Yuan, D. T.-B. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 72-93.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219-256.
- Picasso, G., Vega, J., Uzuriaga, R., & Ruiza, G. P. (2012). Preparación de nanopartículas de magnetita por los métodos sol-gel y precipitación: estudio de la composición química y estructura. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 78(3), 170-182.
- Powell, P. (1988). *Principles of Organometallic Chemistry* (2nd ed.). Springer.
- Rabelo, D., Lima, E. C., Reis, A. C., Nunes, W. C., Novak, M. A., & Morais, P. C. (2000). Preparation of magnetite nanoparticles in mesoporous polymeric template. *Nano Letters*, 1, 105-108.

- Ravindra, K., Manisa, C., Gaikawaad, S., & Bijoy, K. P. (2012). Halloysite Nanotubes an Applications: A Review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(2), 25-29.
- Remucal, C. S. (2011). The role of iron coordination in the production of reactive oxidants from ferrous iron oxidation by oxygen and hydrogen peroxide. En G. T. Paul, *Aquatic Redox Chemistry* (págs. 177-197). Washington, D.C.: American Chemical Society.
- Samsonov, C. V. (1973). *The Oxide Handbook*. New York: IFI-Plenum.
- Santosh, K. U. (2006). *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Nueva Delhi: Springer & Anamaya.
- Sheldon, R. A. (2014). Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. *Catalysis Today*. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.024
- Thapa, D., Palkar, V. R., Kurup, M. B., & Malik, S. K. (2004). Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, 58, 2692-2702.
- Tojo, G., & Fernandez, M. (2006). *Oxydation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: A Guide to Current Common Practice*. New York, USA: Springer.
- Valenzuela, R., Fuentes, M. C., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S. K., . . . Freer, J. (2009). Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by the co-precipitation method. *J. Alloys Compd.*, 488(1), 227-231.
- Valenzuela, R., Fuentes, M. C., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S. K., . . . Juanita, F. (2009). Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by the co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 227-231.
- Vanýsek, P. (2011). *Electrochemical Series, CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92 nd ed.). Boca Raton, USA.: CRC Press.
- Vargas-Rodriguez, Y. M., Obaya, V.-R. G., G., V. V., G., V. J.-Á., & Rodríguez, R. S. (2014). *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*. México: Comité Editorial UNAM.
- Vereda, F., de Vicente, J., & Hidalgo-Álvarez, R. (2007). Influence of a Magnetic Field on the Formation of Magnetite Particles via Two Precipitation Methods. *Langmuir*, 23(7), 3581-3589.
- Wang, Q., Zhang, J., & Zheng, Y. W. (2014). Adsorption and release of ofloxacin from acid-and heat-treated halloysite. *Colloids Surf. B Biointerfaces.*, 51-58.
- Weilun, W., Liu, P., Ming, Z., Jiashan, H., & Feng, X. (2012). The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement. *Open Journal of Composite Materials*, 2(3), 104-112.
- Wong, P. K. (2017). Photocatalysis: Preface. *Journal of Enviromental Sciences*, 60, 1-2.
- Yuan, P., Tan, D., & Annabi-Bergaya, F. (2015). Properties and aplicaciones of halloysite nanotubes: recen research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 75-93.

Zhong, X., Xiang, L., Royer, S., Valange, S., Barrault, J., & Zhang, H. (2011). Degradation of C.I. Acid Orange 7 by heterogeneous Fenton oxidation in combination with ultrasonic irradiation. *J Chem. Technol. Biotechnol.*, 86, 970–977.

Anexos.

I. Cálculos químicos de las soluciones stock y patrón internos.

a) Alcohol 4-Metoxibencílico como solución Stock.

Se prepararon 5 mL de solución stock de alcohol 4-Metoxibencílico a 10, 000ppm:

$$10000 \frac{\text{mg}_{\text{RP}}}{\text{L}} (0.005\text{L}) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) \left(\frac{100\text{g}_{\text{RA}}}{98\text{g}_{\text{RP}}} \right) \left(\frac{1\text{mL}_{\text{RA}}}{1.113\text{g}_{\text{RA}}} \right) = 0.045\text{mL}_{\text{RA}}$$

A partir de una dilución 2:10, se preparó la solución stock de 2000 ppm para construir la tabla 3. 3 a.

$$10000 \text{ ppm} \left(\frac{2\text{mL}}{10\text{mL}} \right) = 2000 \text{ ppm}$$

b) Alcohol 4-Metoxibencílico como solución Patrón Interno de concentración 1001.3089 ppm.

Se adicionaron 0.09mL de Alcohol 4-Metoxibencílico R.A. con una micropipeta 100-1000µL en un matraz de 10mL para obtener una concentración de 9816.75393 ppm.

$$0.09\text{mL}_{\text{RA}} \left(\frac{1.113\text{g}_{\text{RA}}}{1\text{mL}_{4-\text{MBA,RA}}} \right) \left(\frac{98\text{g}_{\text{RP}}}{100\text{g}_{\text{RA}}} \right) \left(\frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} \right) \left(\frac{\text{---}}{0.01\text{L}} \right) = 9816.7539 \text{ ppm}$$

A cada sistema se le adicionará el siguiente volumen de patrón interno para la construcción de la curva de calibración:

$$9816.7539 \text{ ppm} \left(\frac{1.02\text{mL}}{10\text{mL}} \right) = 1001.3089 \text{ ppm}$$

c) Alcohol 3, 4-Dimetoxibencílico como solución Stock de concentración 1001.3089 ppm.

Se prepararon 50 mL de solución stock de alcohol 3, 4-Dimetoxibencílico a 3998.592 ppm:

$$3998.592 \frac{\text{mg}_{\text{RP}}}{\text{L}} (0.05\text{L}) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) \left(\frac{100\text{g}_{\text{RA}}}{96\text{g}_{\text{RP}}} \right) \left(\frac{1\text{mL}_{\text{RA}}}{1.157\text{g}_{\text{RA}}} \right) = 0.180\text{mL}_{3,4-\text{DMBA,RA}}$$

d) Alcohol 3, 4-Dimetoxibencílico como solución Patrón Interno.

Se agregó a cada sistema 2.5 mL de la solución del inciso *c* para la construcción de la curva

de calibración, y obtener una concentración de 999.648 ppm:

$$3998.592 \text{ ppm} \left(\frac{2.5\text{mL}}{10\text{mL}} \right) = 999.648 \text{ ppm}$$

e) Alcohol 3-Metilbencílico como solución Stock de concentración 10, 000 ppm.

Se prepararon 25mL de solución stock:

$$10,000 \frac{\text{mg}_{\text{RP}}}{\text{L}} (0.025\text{L}) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) \left(\frac{100\text{g}_{\text{RA}}}{98\text{g}_{\text{RP}}} \right) \left(\frac{1\text{mL}_{\text{RA}}}{1.015\text{g}_{\text{RA}}} \right) = 0.2513\text{mL}_{3-\text{MeBA,RA}}$$

Se tomaron 0.25mL y la nueva concentración es:

$$0.25\text{mL}_{3,4-\text{DMBA,RA}} \left(\frac{1.113\text{g}_{\text{RA}}}{1\text{mL}_{3,4-\text{MBA,RA}}} \right) \left(\frac{98\text{g}_{\text{RP}}}{100\text{g}_{\text{RA}}} \right) \left(\frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} \right) \left(\frac{1}{0.025\text{L}} \right) = 9947\text{ppm}$$

Diluir 2mL en 10mL para hacer la solución stock de 2000 ppm para la construcción de la curva de calibración.

f) Alcohol 3-Metilbencílico como Patrón Interno.

De los 25 mL de solución stock 10,000 ppm preparada, adicionar 1 mL a cada sistema para la construcción de la curva de calibración.

g) Alcohol 2-Metilbencílico como solución Stock (2000 ppm):

$$10,000 \frac{\text{mg}_{\text{RP}}}{\text{L}} (0.005\text{L}) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) \left(\frac{100\text{g}_{\text{RA}}}{98\text{g}_{\text{RP}}} \right) = 0.0510\text{g}_{2-\text{MeBA,RA}}$$

$$10,000\text{ppm} \left(\frac{1\text{mL}}{10\text{mL}} \right) = 2000\text{ppm}_{2-\text{MeBA,RA}}$$

h) Alcohol 2-Metilbencílico como patrón interno.

$$4000 \frac{\text{mg}_{\text{RP}}}{\text{L}} (0.005\text{L}) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) \left(\frac{100\text{g}_{\text{RA}}}{98\text{g}_{\text{RP}}} \right) = 0.02041\text{g}_{2-\text{MeBA,RA}}$$

Se hace una dilución 2.5:10 para obtener una solución de concentración 1000 ppm en la construcción de la curva de calibración.

i) Alcohol bencílico como solución stock de 8008 ppm:

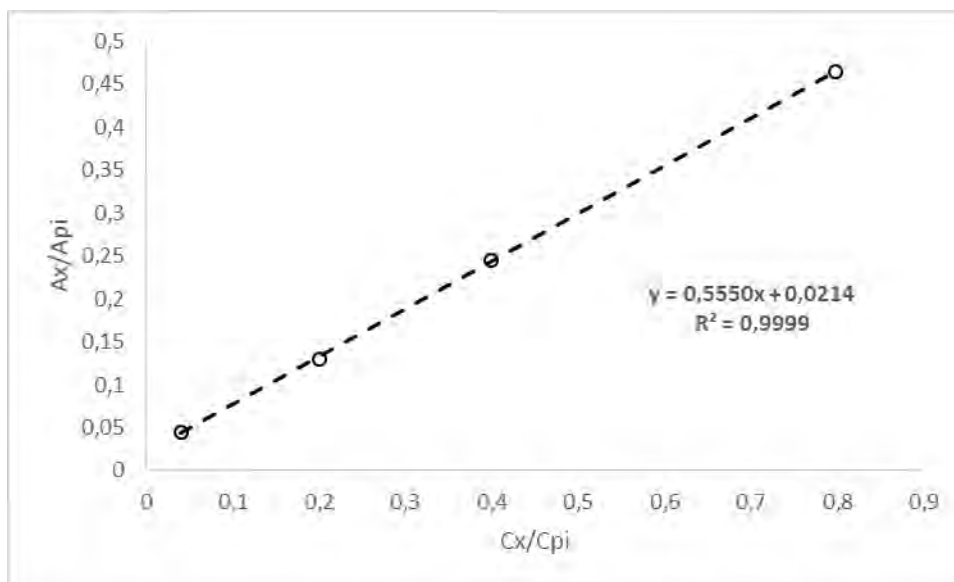
$$8008 \frac{\text{mg}_{\text{RP}}}{\text{L}} (0.05\text{L}) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) \left(\frac{1\text{mL}_{\text{RA}}}{1.04\text{g}_{\text{RA}}} \right) = 0.385\text{mL}_{\text{RA}}$$

II. Curvas de Calibración

a) Alcohol 3,4-dimetoxibencílico; patrón interno: Alcohol 2-Metilbencílico

Sistema	P.I. (mL)	Stock (mL)	Aforo (mL)
1	2.5	0.1	10
2	2.5	0.5	10
3	2.5	1.0	10
4	2.5	2.0	10

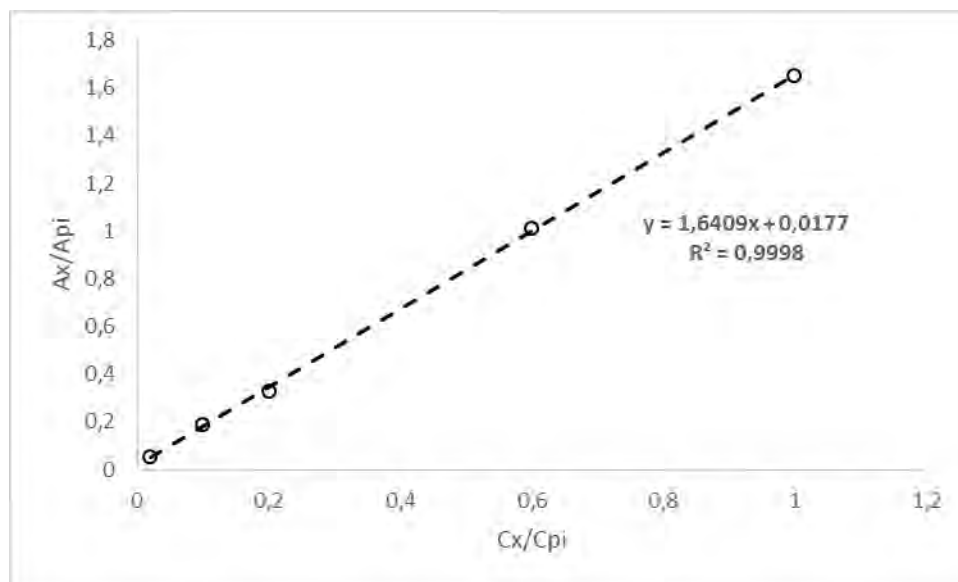
C_x (ppm)	C_{pi} (ppm)	A_x	A_{pi}	A_x/A_{pi}	C_x/C_{pi}
39,98592	1001.56	541.951	12215.108	0.0444	0.0399
199,9296	1001.56	1037.726	7966.8607	0.1303	0.1996
399,8592	1001.56	2362.9463	9481.2700	0.2446	0.3992
799.7184	1001.56	3690.4377	8506.2800	0.4643	0.7985



b) Alcohol 2-metilbencílico; patrón interno: Alcohol 4-Metoxibencílico.

<i>Sistema</i>	<i>P.I. (mL)</i>	<i>Stock (mL)</i>	<i>Aforo (mL)</i>
1	1.02	0.1	10
2	1.02	0.5	10
3	1.02	1.0	10
4	1.02	3.0	10
5	1.02	5.0	10

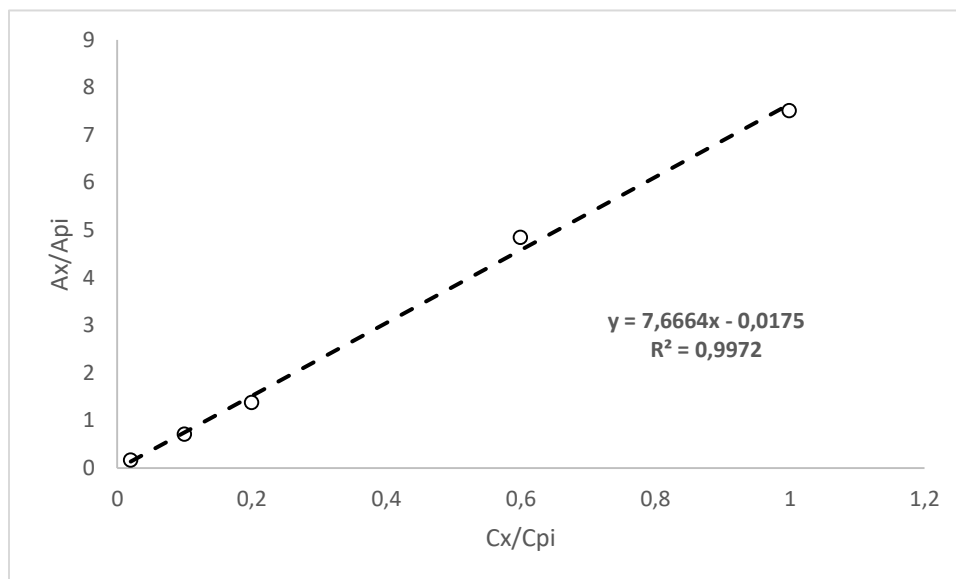
C_x (ppm)	C_{pi} (ppm)	A_x	A_{pi}	A_x/A_{pi}	C_x/C_{pi}
20	1001.3089	312.3885	5969.9580	0.0523	0.0199
100	1001.3089	1183.0225	6249.2460	0.1893	0.0999
200	1001.3089	2523.189	7654.5430	0.3296	0.1997
600	1001.3089	7835.608	7750.0525	1.0110	0.5992
1000	1001.3089	9054.3675	5477.8600	1.6529	0.9987



c) *Alcohol 3-metilbencílico; Patrón interno: Alcohol 4-Metoxibencílico.*

<i>Sistema</i>	<i>P.I. (mL)</i>	<i>Stock (mL)</i>	<i>Aforo (mL)</i>
1	1.02	0,1	10
2	1.02	0,5	10
3	1.02	1	10
4	1.02	3	10
5	1.02	5	10

<i>C_x (ppm)</i>	<i>C_{pi} (ppm)</i>	<i>A_x</i>	<i>A_{pi}</i>	<i>A_x/A_{pi}</i>	<i>C_x/C_{pi}</i>
20	1001.3089	0.1684	8865.5380	0.0523	0.0199
100	1001.3089	0.7142	6449.5560	0.1893	0.0998
200	1001.3089	1.3774	7440.6440	0.3296	0.1997
600	1001.3089	4.8448	3936.4020	1.0110	0.5992
1000	1001.3089	7.5078	5122.4020	1.6529	0.9987

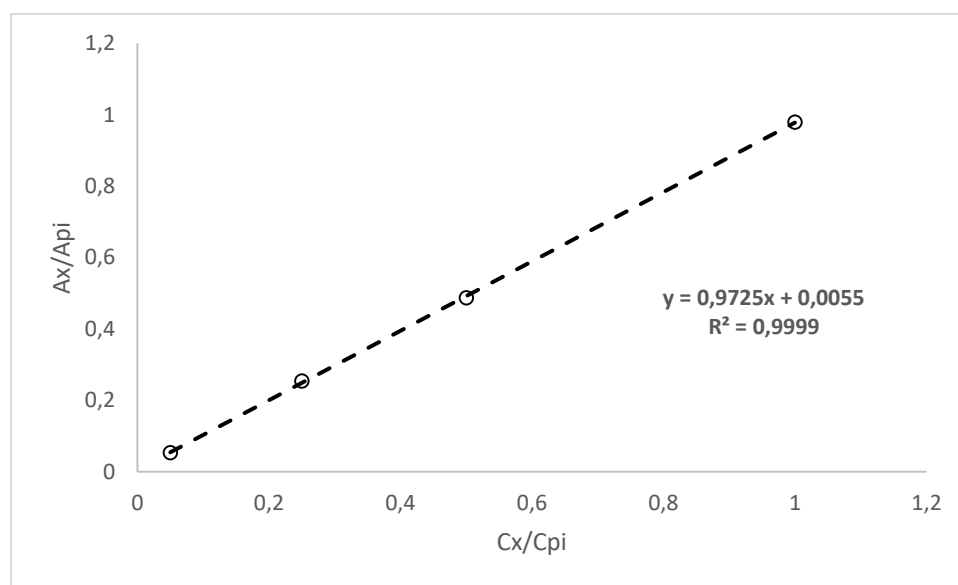


d) *Alcohol bencílico; Patrón interno: Alcohol 2-Metilbencílico.*

En esta curva de calibración, se prepararon 25 mL de patrón interno con una concentración de 8008.56 ppm.

<i>Sistema</i>	<i>P.I. (mL)</i>	<i>Stock (mL)</i>	<i>Aforo (mL)</i>
1	2	0.1	10
2	2	0.5	10
3	2	1.0	10
4	2	2.0	10

<i>C_x (ppm)</i>	<i>C_{pi} (ppm)</i>	<i>A_x</i>	<i>A_{pi}</i>	<i>A_x/A_{pi}</i>	<i>C_x/C_{pi}</i>
80.08	1601.712	637.6885	12085.8758	0.0528	0.0499
400.4	1601.712	3066.1652	12089.6962	0.2536	0.2499
800.8	1601.712	6514.7902	13387.1505	0.4866	0.4999
1601.6	1601.712	16271.2642	16616.5322	0.9792	0.9999

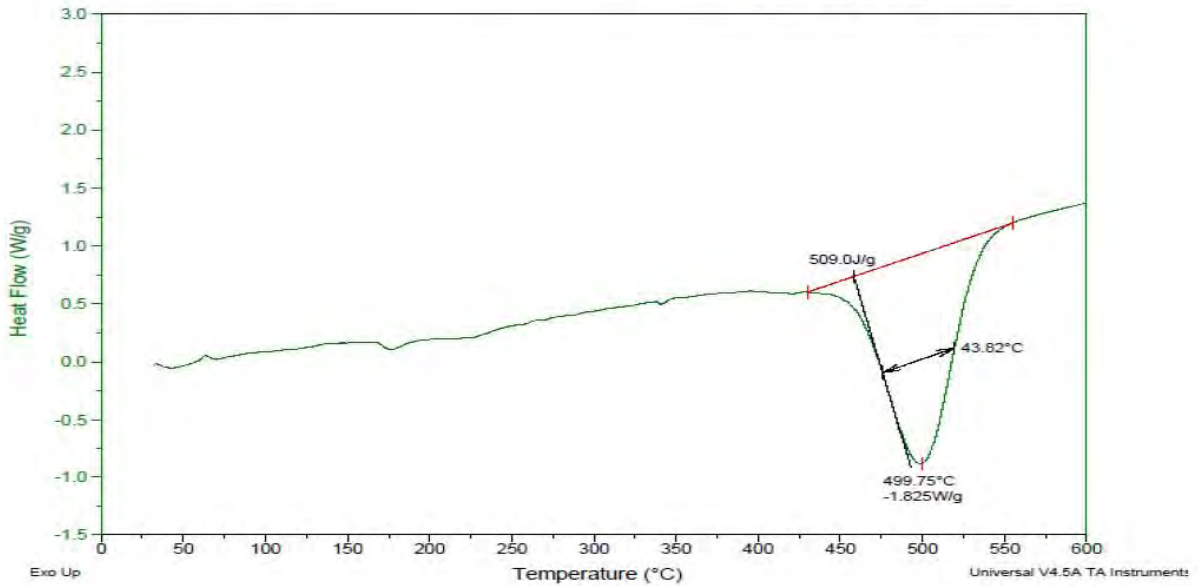


III. CDB y TGA de la haloisita natural y haloisita modificada 0.1M

Sample: JCHC HALOISITA NANOARCILLA
Size: 5.1700 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

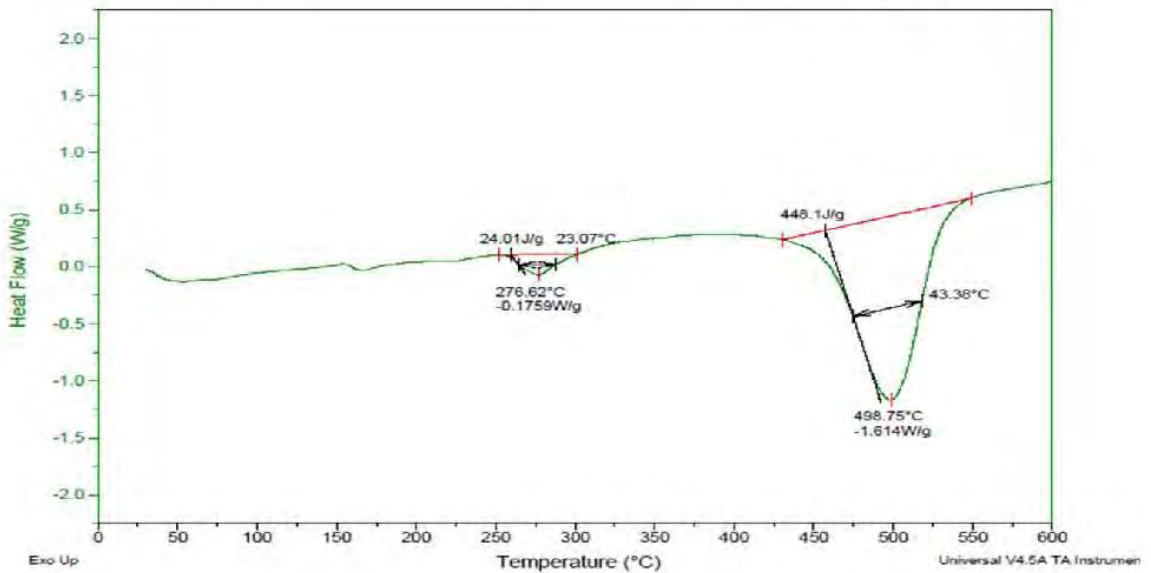
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\2017\DSC.039
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 15-Mar-2017 19:10
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: JCHC HALOISITA 0.1 M
Size: 9.0500 mg
Method: Oxygen Induction Time

DSC

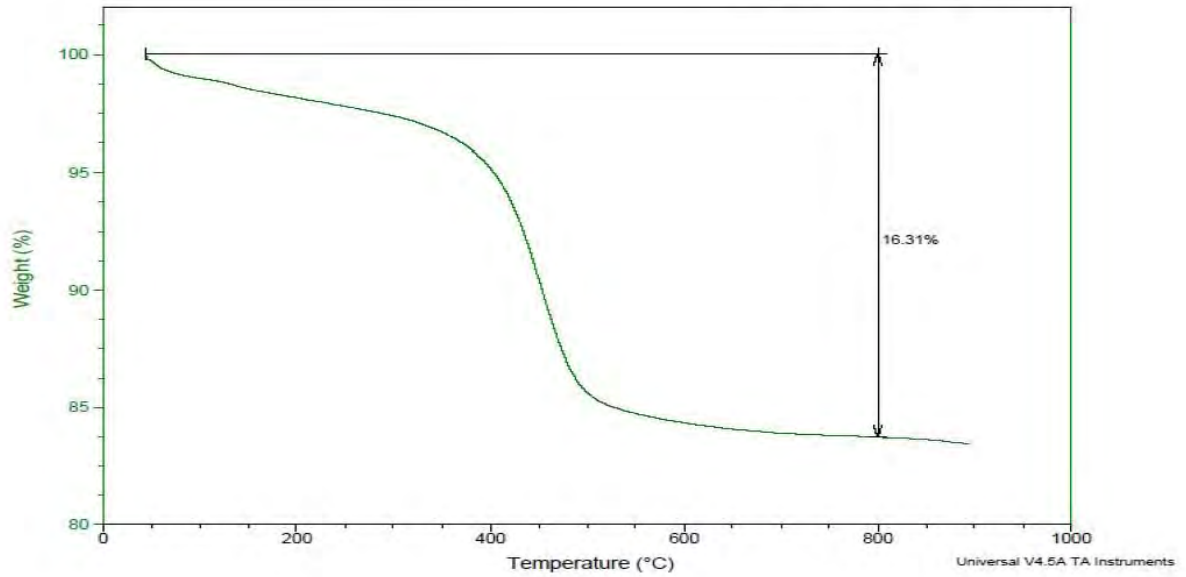
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\2017\DSC.041
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Mar-2017 12:25
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: NANOARCILLA TGA 10 N2 02MAR17
Size: 3.6860 mg

TGA

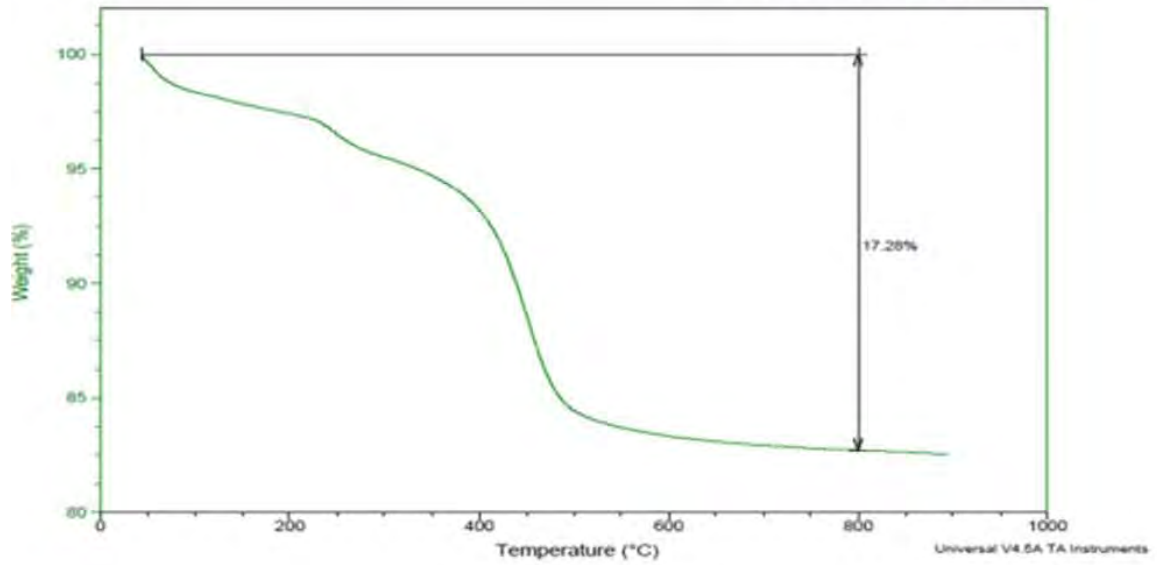
File: K:\2017\NANOARCILLA TGA 10 N2 02MAR17.001
Operator: E
Run Date: 02-Mar-2017 21:22
Instrument: TGA Q5000 V3.17 Build 265



Sample: HALOSITA 0.1M TGA 10 N2 02MAR17
Size: 5.7360 mg

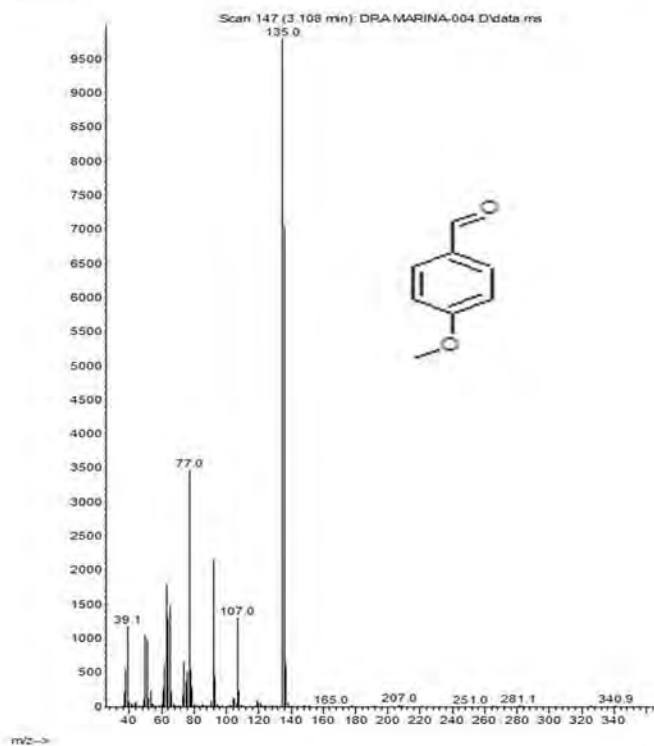
TGA

File: K:\2017\HALOSITA 0.1M TGA 10 N2 02MAR17
Operator: E
Run Date: 03-Mar-2017 00:43
Instrument: TGA Q5000 V3.17 Build 265

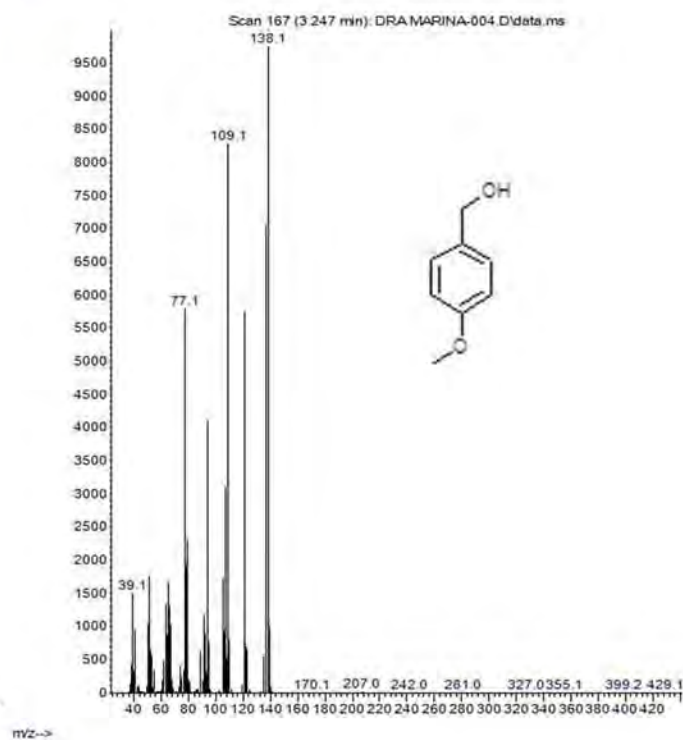


IV. Espectros de fragmentación

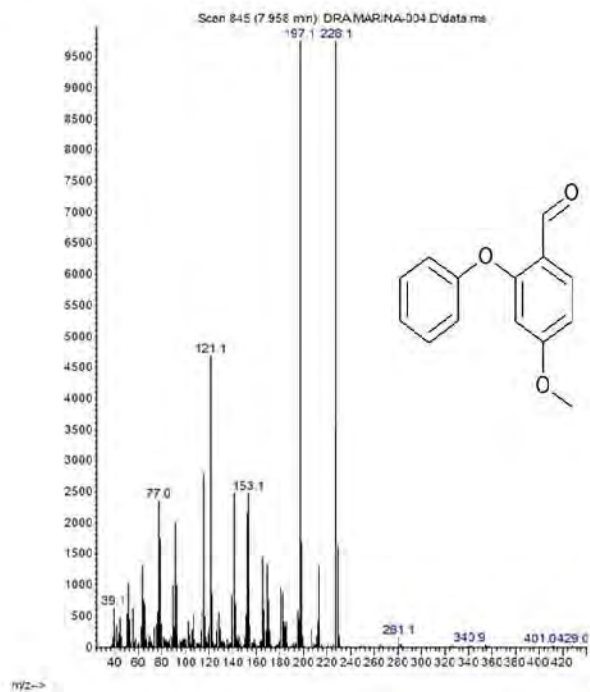
Abundance



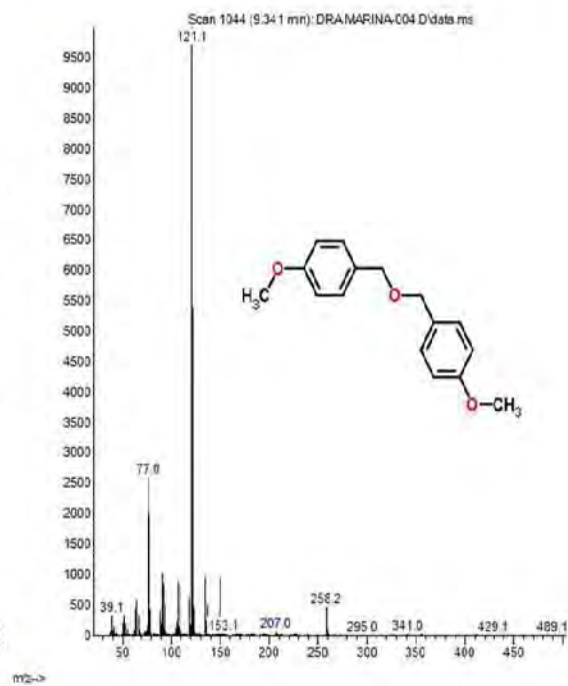
Abundance



Abundance



Abundance



V. *Cálculo del diámetro de partícula por la ecuación de Scherrer*

2θ	θ	$\cos\theta$	$2\theta_1$	$2\theta_2$	β	D	$(x-x^-)^2$	s^2	s
12,28	6,14	0,99426352	10,2	13,1	0,02536473	5,49794894	34,2820986		
20,28	10,14	0,98438051	19,48	21,84	0,02064164	6,82378278	20,5141766		
30,32	15,16	0,9651993	29,6	31,22	0,01416926	10,1383712	1,47542171		
35,76	17,88	0,95170163	35,4	36,14	0,00647238	22,5095944	124,468692	38,7643574	6,2261029
57,44	28,72	0,87697848	56,9	58,18	0,01119547	14,1221655	7,66805267		
63,02	31,51	0,85254896	62,02	64,08	0,0180177	9,02638088	5,41334556		
					Σ	68,1182437	193,821787		
					x^-	11,3530406			

$$D=11.3530406\pm 6.2261029 \text{ nm}$$