



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**MATERIALES FUNCIONALIZADOS PARA LA ESTABILIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS CON APLICACIONES CATALÍTICAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

DRACO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ



TUTORA:

DRA. ITZEL GUERRERO RÍOS

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX,
agosto 2023**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dra. Itzel Guerrero Ríos
VOCAL: Profesor: Dr. Vicente Esquivel Peña
SECRETARIO: Profesor: Dr. Antonio Reina Tapia
1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. José Martín Carreto Cortés
2° SUPLENTE: Profesor: Dra. Sandra Lucia Ramírez Rave

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE POSGRADO, LABORATORIO 217, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DRA. ITZEL GUERRERO RÍOS

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. KARLA P. SALAS MARTIN

SUSTENTANTE:

DRACO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio 217 de la Unidad de Posgrados de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la dirección de la Dra. Itzel Guerrero Ríos, la Dra. Karla P. Salas Martin, M. en C. Israel T. Pulido Díaz y con el apoyo económico del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con la clave del proyecto IN220121, así como del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con la clave del proyecto CB-2016-283094.

ÍNDICE

Abreviaturas y acrónimos

1. Resumen
2. Antecedentes
 - 2.1. Catálisis.
 - 2.1.1. Nanopartículas metálicas con aplicaciones catalíticas.
 - 2.2. Tipos de soportes
 - 2.3. Propiedades catalíticas de compuestos de rodio y de nanopartículas de rodio (NPsRh).
3. Planteamiento del problema
4. Hipótesis
5. Objetivo general
 - 5.1. Objetivos particulares
6. Resultados y análisis
7. Conclusión
8. Sección experimental
9. Referencias
10. Anexo
 - 10.1. Métodos de caracterización de catalizadores basados en nanopartículas metálicas (NPsM).
 - 10.2. Análisis elemental (AE)
 - 10.3. Espectroscopía de Infrarrojo (IR) de los soportes funcionalizados.
 - 10.4. Termogravimetría (TGA) con derivadas de la masa respecto al tiempo.
 - 10.5. Energía dispersiva de rayos X característicos (EDX)
 - 10.6. Datos de los equipos

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AE	Análisis elemental
APTES	3-aminopropil-trietoxisilano
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CG	Cromatografía de gases
dppb	difenilfosfinabutano
EDX	Energía dispersiva de rayos X característicos
F127	Pluronic 127
IR	Espectroscopia de infrarrojo
IR lejano	Espectroscopia de infrarrojo lejano
MCM-41	Mobil Composition of Matter número 41
MP-AES-ICP	Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente
NAM	Nicotinamida
NPsM	Nanopartículas metálicas
NPsRh	Nanopartículas de Rh
P123	Pluronic 123
Rh	Rodio
SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15
SBA-16	Santa Barbara Amorphous-16
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEOS	Tetraetilortosilicato

TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Termogravimetría
TMOS	Tetrametilortosilicato
TON	Turn Over Number
TOF	Turn Over Frequency

1. RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de rodio (NPsRh) soportadas en sílice funcionalizada con grupos nitrogenados para estabilizar y modular la actividad catalítica de las NPsRh. Se emplearon diferentes soportes con estructuras definidas o amorfas de óxidos de silicio como el SBA-15, SBA-16 y gel de óxido de silicio que fueron funcionalizados con 3-aminopropil-trietoxisilano (APTES). Los materiales catalíticos se evaluaron en la reacción de hidrogenación de acetofenona (**Figura 1.1**) cuyos productos permiten evaluar la selectividad del catalizador para hidrogenar diversos grupos funcionales. La actividad y selectividad se analizó mediante el monitoreo de los productos de la reacción mediante cromatografía de gases. Los resultados de la evaluación catalítica permitieron analizar el efecto de los soportes funcionalizados para modular la selectividad de las NPsRh hacia la generación de un producto en particular, al comparar las diferentes estructuras de los soportes y la diferencia de carga de Rh que contienen los catalizadores.

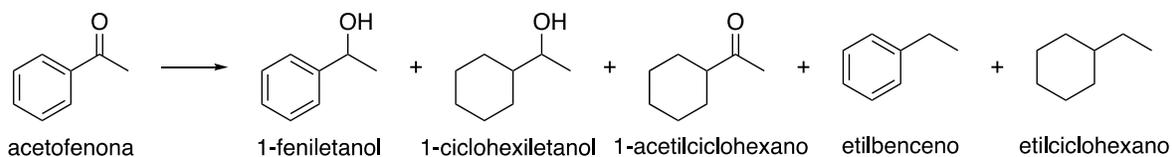


Figura 1.1 Esquema de la reacción de hidrogenación de acetofenona y de sus posibles productos.

2. ANTECEDENTES

En los últimos años el desarrollo de distintos tipos de catalizadores ha sido fundamental para las transformaciones químicas a nivel industrial.¹ Las propiedades deseables en un catalizador incluyen una alta selectividad hacia ciertos productos específicos y alta actividad catalítica, resistencia a la desactivación por corrosión u oxidación, caracterización accesible que permite identificar las especies involucradas en el proceso catalítico y posiblemente su reutilización.

El Rh es uno de los metales que se ha destacado para la síntesis de diferentes productos químicos finos por la multitud de reacciones que puede transformar como las adiciones asimétricas a olefinas, formaciones de enlaces carbono-carbono, hidrogenaciones de varios grupos funcionales, hidroformilación, y carbonilación debido a que tienen una gran versatilidad y es fácil de activar en las reacciones por el carácter π -ácido que presenta y que puede ser aplicado en la activación de H_2 . Asimismo, se informa que el uso de metales preciosos es más beneficioso si se utiliza en la forma de nanopartículas e implementando un soporte funcionalizado para evitar la aglomeración, la coalescencia y el crecimiento ilimitado para estabilizar a las NPs. Se debe considerar que los catalizadores soportados pueden recuperarse fácilmente por filtración o decantación, igualmente, se pueden reciclar varias veces sin una pérdida significativa en la actividad catalítica.¹⁻⁵

2.1. Catálisis

Debido a la alta explotación y deterioro de los recursos naturales, la ONU en 1983, propuso una iniciativa para favorecer el desarrollo de procesos sostenibles para disminuir el impacto de la industria química en la salud de los seres vivos y disminuir la contaminación ambiental con el objetivo de satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades.⁴ De esta manera se derivaron los 12 principios de la química verde para realizar un mayor desarrollo sostenible, donde se menciona a la catálisis y el cambio de metodología que emplea para reducir la entrada de energía

requerida, evitar el uso de cantidades estequiométricas de reactivos y un aumento en la selectividad, por lo tanto, los reactivos catalíticos son superiores a los reactivos estequiométricos.⁶ Actualmente la catálisis es uno de los procesos industriales más importantes debido a que más del 90 % de las reacciones químicas a nivel industrial utilizan transformaciones catalíticas, ya que representan ventajas como la disminución de energía en la reacción, menor impacto al ambiente, la disminución de pasos para la purificación de los productos (filtración, separación, etc.) la selectividad en los productos y un ahorro económico.⁴

La **catálisis** se refiere al proceso en el que la transformación de reactivos a productos se ve favorecida por la presencia de un **catalizador**, la presencia de éste modifica la velocidad y el mecanismo de reacción de una transformación directa de reactivos a producto, además, permanece químicamente inalterado al finalizar la reacción (**Figura 2.1**).⁷ Los catalizadores siguen un mecanismo alternativo que involucra intermediarios de reacción con los compuestos que requieren de una menor energía de activación, además el catalizador aumenta la selectividad en los productos y puede necesitar de condiciones más suaves de reacción.⁸ Existe una gran variedad de catalizadores que presentan diferentes propiedades y ventajas en distintas reacciones y pueden clasificarse en catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos y catalizadores con nanopartículas metálicas.

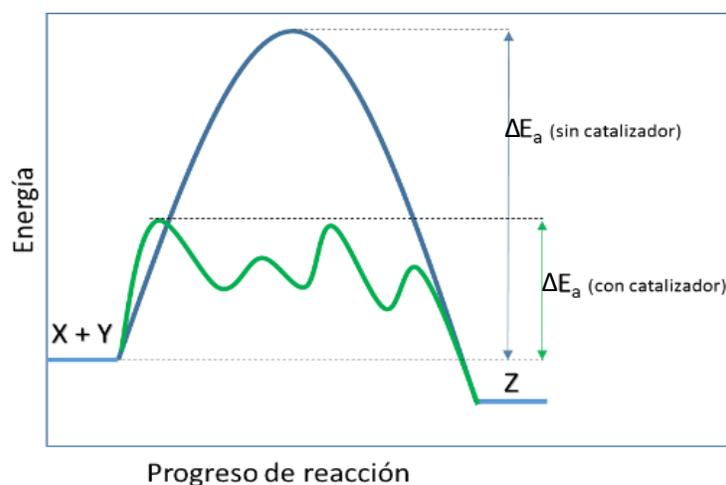


Figura 2.1 Esquema del proceso de una reacción **con** y **sin** catalizador.

El concepto de **catalizador** fue definido hace más de 180 años por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius, sin embargo, la definición de catalizador ha sido modificada por otros científicos a lo largo de los años como F. W. Ostwald con el fin de hacerla más completa, y a continuación se define: un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad en la que una reacción alcanza el equilibrio sin involucrarse permanente en el proceso. Para lograr estos resultados el catalizador al entrar en contacto con el reactivo genera mecanismos de reacción alternativos que involucran intermediarios de reacción los cuales disminuyen la energía de activación para la obtención de diferentes productos, pero en algunos casos se ven afectados en la disminución en el tiempo de vida del catalizador debido a un envenenamiento o desintegración total del catalizador.⁸⁻¹¹

Para poder conocer y comparar la actividad catalítica que presentan los catalizadores en distintas reacciones, es común reportar el número de moléculas de reactivo transformado por moléculas de catalizador, es decir el número de recambio o TON (por sus siglas en inglés *Turn Over Number*) y si esta cantidad es dividida por unidad de tiempo se puede conocer la frecuencia de recambio de un catalizador o TOF (por sus siglas en inglés *Turn Over Frequency*).

En el caso de diferentes tipos de catalizadores reportados en la literatura para una misma transformación química, la comparación de TON y TOF es compleja debido a las distintas condiciones de reacción empleadas como la temperatura, la presión, la masa de los reactivos y la naturaleza del catalizador, por lo que se recomienda realizar la comparación del TON y TOF de un solo catalizador en distintas condiciones de reacción.⁹

Los catalizadores se clasifican según la fase en la que se emplean para realizar las transformaciones químicas en catalizadores homogéneos y heterogéneos. Un **catalizador homogéneo** se encuentra en la misma fase que los productos y reactivos, significa que está presente como soluto en una mezcla de reacción en fase líquida. Generalmente son compuestos de coordinación estructurados con algún metal de transición (**Figura 2.2**). Este tipo de catalizadores presentan ventajas como la alta selectividad hacia ciertos productos, la alta actividad catalítica debido

al alto grado de dispersión en la mezcla de reacción, por lo tanto, la concentración del catalizador es pequeña y requiere de condiciones suaves de reacción. Las desventajas que muestran los catalizadores homogéneos son la lixiviación del metal en la mezcla de reacción, la difícil recuperación del catalizador en la mezcla de reacción debido a que se encuentran en una sola fase, aunque algunos de los métodos que se emplean para recuperar al catalizador y los productos son la destilación de los productos orgánicos, extracción, intercambio iónico y la precipitación del catalizador, sin embargo no se recomienda porque se tiene una disminución en su actividad catalítica, por último, los catalizadores homogéneos son muy usados en la industria pero se prefieren los catalizadores heterogéneos.^{8,11,12}

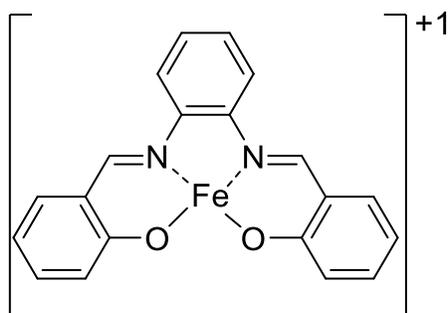


Figura 2.2. Ejemplo de un catalizador homogéneo de hierro.

Un **catalizador heterogéneo** se encuentra en una o más fases diferentes a los productos y reactivos. Generalmente el catalizador se encuentra en estado sólido, mientras que los reactivos están en fase líquida o gaseosa. La reacción de catálisis heterogénea ocurre solo en la interfase del catalizador, es decir en la superficie de éste, por lo tanto, se necesita de una mayor concentración en la mezcla de reacción. Las ventajas que presentan los catalizadores heterogéneos son la fácil recuperación del catalizador de la mezcla de reacción con una simple filtración o una centrifugación de la mezcla, la estabilidad térmica a altas temperaturas de reacción, y el tiempo de vida del catalizador heterogéneo es mayor. Las desventajas que tienen son la difícil determinación del mecanismo de reacción, el envenenamiento de éste, la baja selectividad y en la mayoría de las reacciones las condiciones de reacción son severas para llevar a cabo la transformación de reactivos a productos.

8,10,11

En la **Tabla 2.1** se pueden comparar las propiedades más importantes de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Tabla 2.1. Características de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.

10,11

	Catalizador homogéneo	Catalizador heterogéneo
Actividad	Alta	Alta
Reutilizable	Solo si esta soportado en una fase líquida o sólida	Sí
Concentración	Baja	Alta
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Recuperación	Difícil	Fácil
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Baja
Separación de productos	Difícil	Fácil
Tiempo de vida	Variable	Alta
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinación del mecanismo	Frecuente	Difícil

En las últimas décadas, se han desarrollado **catalizadores híbridos** que aprovechan las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos para obtener una sinergia en las reacciones que se ven presentes en los altos rendimientos y las selectividades hacia ciertos productos, así como la separación del catalizador de los productos generados (**Figura 2.3**). Estos catalizadores se obtienen de la unión química entre un complejo o compuesto organometálico a la superficie de un óxido metálico, generalmente se le conoce como soporte y existe una gran cantidad de métodos para la funcionalización de la superficie del soporte

y anclaje del metal. Los soportes más utilizados son: el óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, cerámicas y carbón activado.^{10,11,13}

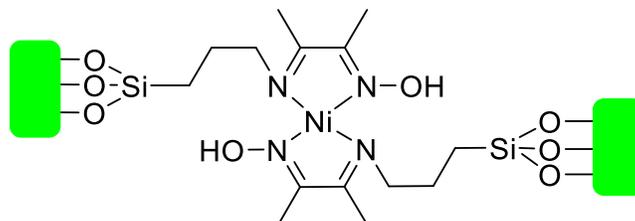


Figura 2.3. Ejemplo de un catalizador híbrido de oxima-imina de Ni (II) soportado en SBA-15.

Existen además catalizadores basados en nanopartículas metálicas (NPsM) que permiten combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos. Su empleo en reacciones catalizadas se evidenció y premió con el galardón Nobel en 1912 al francés Paul Sabatier, quien recibió el galardón por aplicar nanopartículas metálicas en reacciones de hidrogenación, específicamente “Hidrogenación de compuestos orgánicos en presencia de metales finamente divididos”.¹⁴ La aplicación de NPsM en catálisis ha alcanzado un grado de perfeccionamiento que permite generar catalizadores con selectividad y actividad comparable a los catalizadores homogéneos y su posible separación de los productos de reacción resaltan las características como catalizador heterogéneo, además de optimizar la cantidad de metal activo en la superficie del catalizador.¹⁵ Especialmente, la aplicación de NPsM en catálisis es uno de los objetivos en los que se enfoca este trabajo y en específico como influye el empleo de nanopartículas ancladas en la superficie del soporte en una reacción catalizada.

2.1.1. Nanopartículas metálicas con aplicaciones catalíticas

Las nanopartículas metálicas (NPsM) presentan tamaños aproximados de (1 a 100) *nm* y tienen propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, antibacterianas y catalíticas muy particulares, que generan un mayor interés en sus aplicaciones en

diversos sectores industriales. Dichas propiedades pueden ser moduladas al cambiar su tamaño, forma o la funcionalización de su superficie.^{8,16,17}

Los métodos para la formación de nanopartículas metálicas consisten en la degradación del bulto metálico y la generación de NPsM por agregación de átomos (**Figura 2.4**). El primer método se conoce como de arriba hacia abajo o *top-down* que consiste en generar partículas muy pequeñas a partir de bultos metálicos, este tipo de ruta sintética emplea métodos físicos para pulverizar los sólidos, algunos ejemplos son la molienda, pirólisis por pulverización, ablación láser, entre otras. La segunda metodología es de abajo hacia arriba o *bottom-up* y consiste en obtener las nanopartículas a través de la separación de átomos y la formación de clústeres metálicos. Este tipo de ruta sintética se distingue por usar métodos químicos, entre los cuales destacan la reducción de precursores organometálicos mediante un gas reductor, la co-precipitación, electrólisis, micro emulsión, pirólisis, etc.^{16,17}

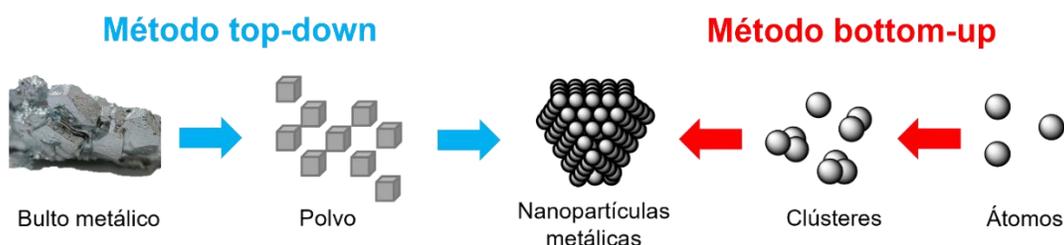


Figura 2.4. Esquema de la síntesis de NPs por *bottom-up* y *top-down*.

En la última metodología se ha implementado la obtención de NPsM de tamaños muy pequeños a través de la descomposición o reducción de precursores organometálicos por efecto de la temperatura o empleando un reductor. Cuando el reductor es hidrógeno y los ligantes que están coordinados con el metal pueden eliminarse por evaporación después de su hidrogenación, se cuenta con una metodología más limpia y reproducible.⁵ Además, se recomienda implementar la metodología *bottom-up* debido a que las nanopartículas presentan menos defectos con una composición y tamaño más homogéneo.^{16,17}

Las nanopartículas metálicas presentan una enorme tendencia a la agregación o coalescencia, lo cual repercute en la disminución en la actividad y selectividad

catalítica.^{16,18} Para evitar la aglomeración de las nanopartículas metálicas, estas se pueden estabilizar por su interacción con otras moléculas o compuestos, lo que determina el tipo de estabilización de las NPsM.¹⁹ Las diferentes formas de estabilización de NPsM comprenden el uso de sales o surfactantes que favorecen la estabilización electrostática mediante la repulsión coulombica, ya que los aniones interactúan con la superficie de las NPs, esto hace que su superficie tenga una carga parcialmente positiva,²⁰ el uso de polímeros voluminosos que favorecen una estabilización estérica debido a que se restringen los movimientos de las NPs, por lo tanto disminuye su interacción con otras,²¹ y finalmente, el empleo de moléculas con átomos coordinantes que estabilizan tamaños pequeños de NPsM por coordinación a la superficie metálica de éstas como los grupos amina, fosfina, fosfito y tioles.^{5,19,22,23} Si las moléculas que estabilizan a las NPsM se encuentran ancladas a un soporte, las NPsM forman parte de los catalizadores híbridos (**Figura 2.5**). Entre los soportes empleados para la estabilización de NPsM se encuentran los óxidos de silicio, zinc, titanio o carbón activado, entre otros, que pueden modular la reactividad de las NPsM y más aún si están funcionalizadas con ligantes coordinantes.^{8,16,18,22}

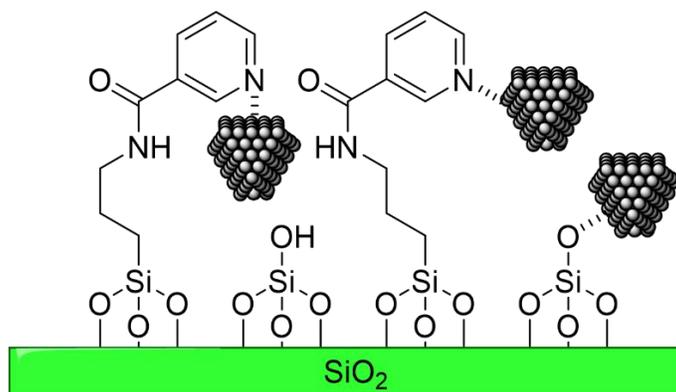


Figura 2.5. Ejemplo de la estabilización de NPsM con grupos nitrogenados.

Una ventaja de utilizar soportes funcionalizados con ligantes coordinantes que estabilizan NPsM consiste en la capacidad de los ligantes de modular la reactividad catalítica de las NPsM, mejorando la conversión y selectividad. Sin embargo, a altas relaciones de ligante coordinante y NPsM, es posible bloquear la interacción de las NPsM con los sustratos a transformar, es decir, promover el envenenamiento del

catalizador. Asimismo, el empleo de soportes funcionalizados con ligantes coordinantes para estabilizar y modular la actividad de las NPsM, restringe la temperatura a la cual se pueden realizar las transformaciones catalíticas. Es decir, a altas temperaturas los ligantes coordinantes soportados pueden descomponerse y favorecer la formación de aglomerados de NPsM, los cuales no presentan actividad catalítica o es muy baja.²⁴

2.2 Tipos de soportes

Actualmente, existe una gran variedad de soportes, pero se ha generado un mayor interés en los soportes estructurados debido a que el número de átomos que se encuentran sobre su superficie da como resultado una mayor área superficial. La mayoría de los soportes empleados son óxidos inorgánicos que presentan una porosidad, generalmente se usan óxidos de aluminio, sílice, titanio, magnesio, zirconio y una combinación entre los de los anteriormente mencionados como aluminosilicatos, zeolitas y cerámicas.¹¹ Una de las clasificaciones que se propone para estos soportes se observa en la **Tabla 2.2**, donde se clasifican según su estructura.

Tabla 2.2. Ejemplos de soportes estructurados y amorfos.

Estructurados	Amorfos
Cerámicas	Cerámicas derivadas de polímeros
Zeolitas	Carbón activado
Óxidos de Ti, Zr o Al	Gel de carbón
MCM-41, SBA-15, SBA-16	Gel de sílice

Los soportes de sílice han tenido un gran interés debido a que son químicamente inertes, térmicamente estables, su costo de síntesis es bajo y no tienen una acidez superficial como en el caso de los aluminosilicatos.¹³ Sin embargo, los soportes estructurados de sílice son los más usados contrario a los amorfos, estos soportes se pueden obtener mediante algunos cambios su método de síntesis y que permiten cambiar el tipo de estructura, área superficial, diámetro de poro, etc. Los soportes

más empleados en la investigación y que son estructurados son el MCM-41, SBA-15, SBA-16, KIT-6, entre otros.²⁵⁻²⁸ Una de las principales características que se destacan en estos soportes es su porosidad, de acuerdo con la IUPAC, se pueden clasificar los poros en tres tipos: macroporos que tienen un tamaño de poro mayor a 50 nm, mesoporos el intervalo del tamaño de los poros es de (2 a 50) nm y los microporos que tienen un tamaño menor a 2 nm (ver **Figura 2.6**).²⁹

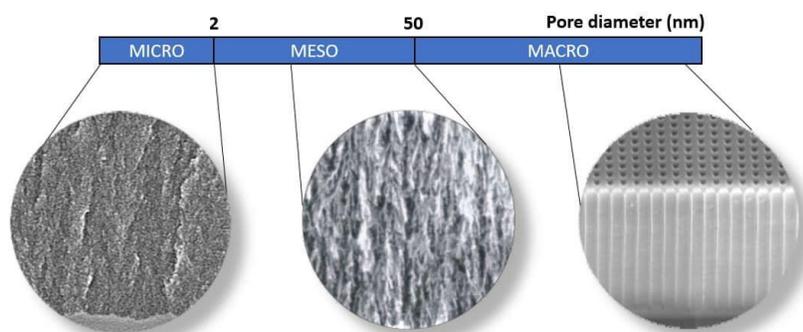


Figura 2.6. Clasificación de los materiales porosos.

2.3. Propiedades catalíticas de compuestos de rodio y de nanopartículas de rodio (NPsRh)

El rodio es considerado un noble y precioso que presenta actividades catalíticas altas en una variedad de reacciones como la hidrogenación, carbonilación, hidroformilación y oxidación.³⁰ El 80 % de la producción de rodio a nivel mundial se emplea en convertidores catalíticos para automóviles, en consecuencia, se le considera un metal raro y costoso.³¹ Su empleo como catalizador heterogéneo, homogéneo o como nanopartículas metálicas ha mostrado gran eficacia en las transformaciones catalíticas.³² Se ha reportado que las propiedades catalíticas que presenta el Rh pueden ser modificadas a partir del cambio de forma y tamaño de las NPs, el uso de ligantes estabilizadores que pueden modificar la conversión y selectividad hacia los productos, la solubilidad, la reciclabilidad, la presencia de diferentes sustituyentes en los reactivos y la forma en como interactúa el reactivo en la superficie de la nanopartícula metálica.^{30,31,33}

Una de las evidencias sobre el efecto de la interacción del reactivo en la superficie de la nanopartícula de rodio para modular la selectividad se representa en la

diferentes propiedades catalíticas, magnéticas, ópticas y electrónicas. Se han informado en varios artículos que se emplean agentes estabilizadores para evitar este tipo de variaciones en el tamaño y forma como los polímeros de poli (N-vinil-2-pyrrolidonio),³⁴ líquidos iónicos con ligantes protectores o estabilizantes³⁵ y, por último, los soportes funcionalizados.³

La capacidad catalítica del rodio ha impulsado la búsqueda de metodologías que permitan la reutilización y separación del metal precioso, por lo que se han estudiado formas de inmovilizarlo, por ejemplo, en una fase sólida y así formar un catalizador híbrido que combine las ventajas de nanopartículas metálicas y catalizadores heterogéneos.³

El grupo de trabajo de I. Guerrero, 2021, estudió catalizadores de nanopartículas de Rh que utilizan el soporte de sílica estructurada MCM-41, de los cuales dos de ellos fueron funcionalizados con APTES y nicotinamida (NAM) para emplearlos en la hidrogenación de diferentes compuestos con los grupos funcionales nitro (-NO₂), cetona (C=O), imina (C=N=C) y alqueno (C=C) en condiciones suaves (5 bar de H₂, 100 °C y 2 horas) para conocer el alcance del catalizador (ver **Figura 2.9**). En la mayoría de las reacciones en las que se usaron los catalizadores funcionalizados se observaron buenas conversiones y excelentes selectividades hacia un solo producto con actividades considerablemente altas que se reflejaron en el TOF.³

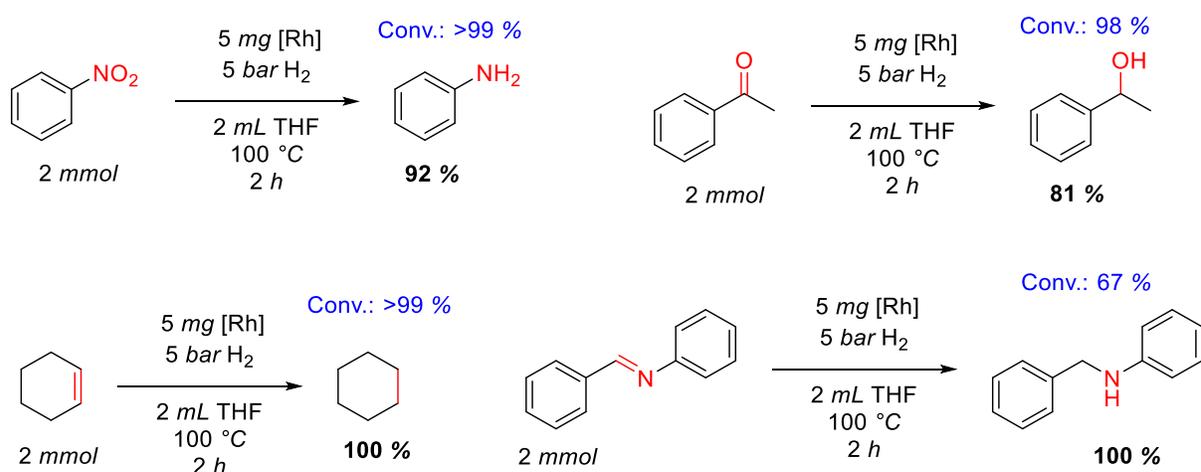


Figura 2.9. Hidrogenación de grupos nitro, cetona, imina y alqueno catalizada por MCM-41-APTES-NPsRh.³

En este trabajo destacó la importancia de contar con grupos funcionales nitrogenados que permiten la estabilización de las nanopartículas de rodio y fue evidente su necesidad para alcanzar los resultados catalíticos observados al comparar con un catalizador donde solo se impregnó de NPsRh, los cuales presentaron baja actividad y pobre selectividad. De manera interesante la funcionalización de MCM-41 con el grupo APTES en el catalizador soportado de NPsRh presentó una excelente actividad en la reacción de hidrogenación de acetofenona (ver **Tabla 2.3**).

Tabla 2.3. Conversión y selectividad de la hidrogenación de acetofenona de los catalizadores con NPsRh soportados en MCM-41 funcionalizada.

Reaction scheme: Acetophenone (1) reacts with $[Rh]$ and H_2 in a solvent at $100\text{ }^\circ\text{C}$ to produce 1-phenylethanol (1a), cyclohexylethanol (1b), and cyclohexanone (1c).

Catalizador	Conversión [%]	Selectividad [%]			TOF [h^{-1}] ^b
		1a	1b	1c	
MCM-41-NPsRh	10	80	0	20	48
MCM-41-APTES-NPsRh	98	81	8	11	560
MCM-41-NAM-NPsRh	81	93	5	2	219

Condiciones de reacción: 2 mmol de acetofenona, 5 mg de catalizador, 2 mL de tolueno, H_2 (5 bar), $100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 horas, MCM-41-NPsRh (0.10 mol%), MCM-41-APTES-NPsRh (0.07 mol%), MCM-41-NAM-NPsRh (0.18 mol%) TOF = mmol del producto principal x (mmol de Rh x h)⁻¹, Referencia^[3]

Del estudio de los catalizadores de NPsRh soportados en MCM-41-APTES se hizo evidente cuestionar cuál era el efecto de la sílice estructurada en la actividad catalítica. Por lo que este trabajo busca conocer el efecto de sílices (estructurada y amorfa) funcionalizadas con APTES como soportes de NPsRh en el comportamiento catalítico. Asimismo, la caracterización de los catalizadores por diferentes técnicas ayudará a asociar ciertas características morfológicas con su actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de acetofenona en condiciones suaves.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el presente trabajo se usa rodio (Rh) en forma de nanopartículas que se estabilizan en diferentes soportes de óxido de sílice funcionalizados con APTES para la hidrogenación de acetofenona, esto con el fin de determinar si los soportes que poseen una estructura amorfa o definida con canales y poros afectarán las propiedades catalíticas de NPsRh. Adicionalmente, los resultados obtenidos del presente trabajo se podrán comparar con los resultados ya publicados por el grupo de investigación de la Dra. Itzel Guerrero,³ y que fueron tomados como base para proponer y sintetizar estos nuevos catalizadores con tres distintos tipos de soportes de óxido de sílice.

4. HIPÓTESIS

El empleo de soportes de sílice funcionalizada con 3-aminopropiltriétoxissilano que posean una forma definida en su estructura, como el SBA-15 y SBA-16 para estabilizar NPsRh, mostrarán una mayor actividad catalítica comparado con las sílices amorfas que se usan como soporte. Al conocer la morfología de los catalizadores y obtener la actividad catalítica diferenciada en la hidrogenación de acetofenona, se obtendrá una relación de las propiedades estructurales con el desempeño catalítico de cada uno de los catalizadores.

5. OBJETIVO GENERAL

Este trabajo tiene por objetivo analizar las distintas propiedades estructurales que presentan los catalizadores de NPsRh soportados en sílice funcionalizada con 3-aminopropiltriétoxissilano, al emplear tres tipos diferentes de óxidos de silicio de los cuales dos tienen estructuras mesoporosas definidas y uno es completamente amorfo. Asimismo, se busca establecer una relación entre las propiedades estructurales y la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de acetofenona.

5.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtención de nanopartículas de rodio en los diferentes soportes de óxido de silicio en presencia de 3-aminopropiltrietoxisilano que favorecerán la estabilización de las NPsRh por coordinación.
- Caracterización de NPsRh soportadas en sílice por medio de espectroscopía infrarroja, análisis térmico, adsorción-desorción de N₂, análisis elemental, espectroscopia de absorción atómica, energía de dispersión de rayos x característicos, microscopia electrónica de barrido y de transmisión para estudiar sus propiedades físicas, químicas y catalíticas.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de acetofenona, con el fin de conocer los parámetros de actividad y selectividad catalítica para verificar el efecto que se tiene en las nanoestructuras de los diferentes soportes.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Cada una de la síntesis de los catalizadores se informa de manera más detallada en la sección experimental. Todos los reactivos empleados para la síntesis de los catalizadores fueron adquiridos con proveedores comerciales sin un tratamiento extra de purificación y se empleó una línea doble de vacío/nitrógeno. Los disolventes orgánicos fueron destilados y almacenados con el desecante apropiado bajo atmósfera de nitrógeno. El gel de óxido de sílice fue adquirido con Aldrich Chemical Company.

Síntesis de la sílice estructurada SBA-15 y SBA-16

Los soportes de SBA-15 y SBA-16 fueron sintetizados usando un surfactante diferente para cada uno de los soportes como el Pluronic (P123) y Pluronic (F127), respectivamente (ver **Figura 6.0**).³⁶⁻³⁸ El uso de surfactantes es muy importante en la síntesis de las sílices mesoporosas estructuradas, ya que éstos se encargan de formar la estructura en los soportes mediante interacciones de Coulomb, de enlaces de hidrógeno y de van der Waals que en síntesis acuosas dan un orden periódico a largo alcance.³⁷ La síntesis se desarrolló en medio ácido para favorecer la solubilidad del surfactante, se agregó tetraetilortosilicato y el sólido obtenido se calcinó para remover el surfactante remanente en los poros del soporte (ver **Figura 6.1**).³⁷

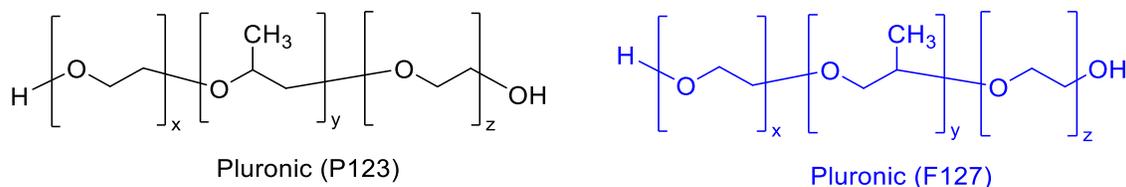


Figura 6.0. Estructuras del Pluronic (P123) y Pluronic (F127).

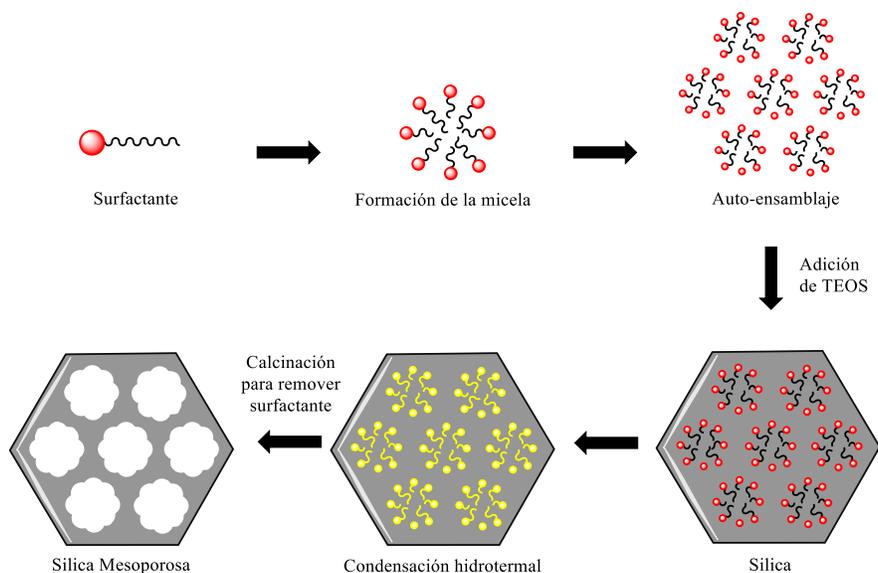


Figura 6.1. Esquema de la formación de los soportes SBA-15 y SBA-16.

Activación de los soportes de sílice

Los soportes de SiO_2 se suspendieron en una disolución de HCl y HNO_3 concentrado a reflujo para su activación, con el fin de asegurar que todos los grupos silano de la superficie reaccionen con la disolución ácida y formen grupos silanol (ver **Figura 6.2**).³⁹

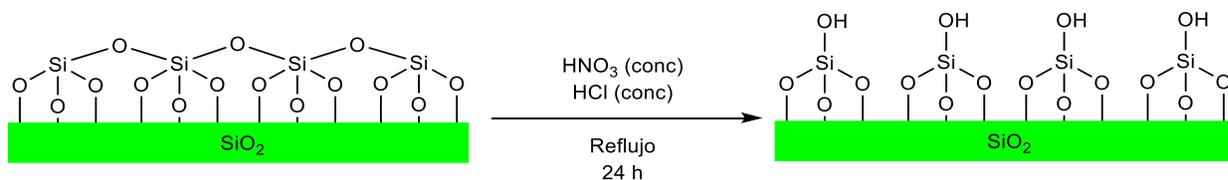


Figura 6.2. Activación de la superficie de los soportes de sílice.

Funcionalización de los soportes de sílice con APTES

Los soportes activados se calentaron en baño de aceite para deshidratar la muestra bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se suspendió en tolueno seco, se añadió el organosilano y se dejó reaccionar. Los soportes funcionalizados se filtraron, lavaron con etanol, se secaron y almacenaron bajo nitrógeno (ver **Figura 6.3**).^{3,36,39}

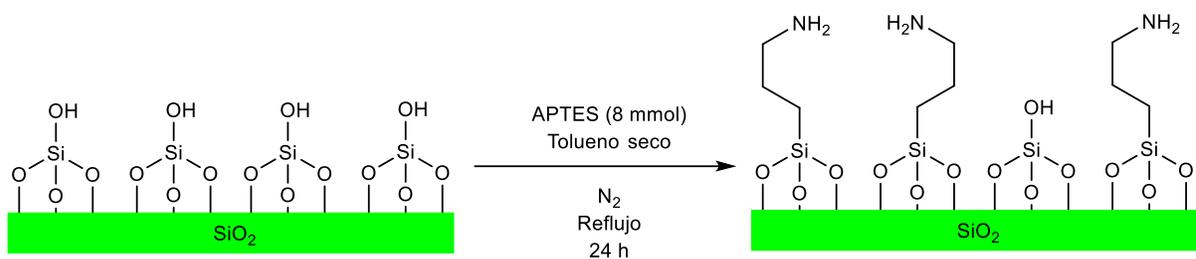


Figura 6.3. Esquema de la funcionalización de la superficie de los soportes de sílice.

Síntesis de los catalizadores de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, SBA-15-APTES-NPsRh, Al-SBA-15-NAM-NPsRh y SBA-16-APTES-NPsRh

Para la formación de las NPsRh, se les adicionó a los soportes funcionalizados un compuesto organometálico de [Rh (OMe)COD]₂ en THF seco bajo atmósfera de nitrógeno, se presurizó a 3 bar de hidrógeno y se dejó reaccionar. Al terminar la reacción se obtuvo un sólido de color negro, el disolvente fue evaporado y se dejó secar el catalizador bajo vacío.³

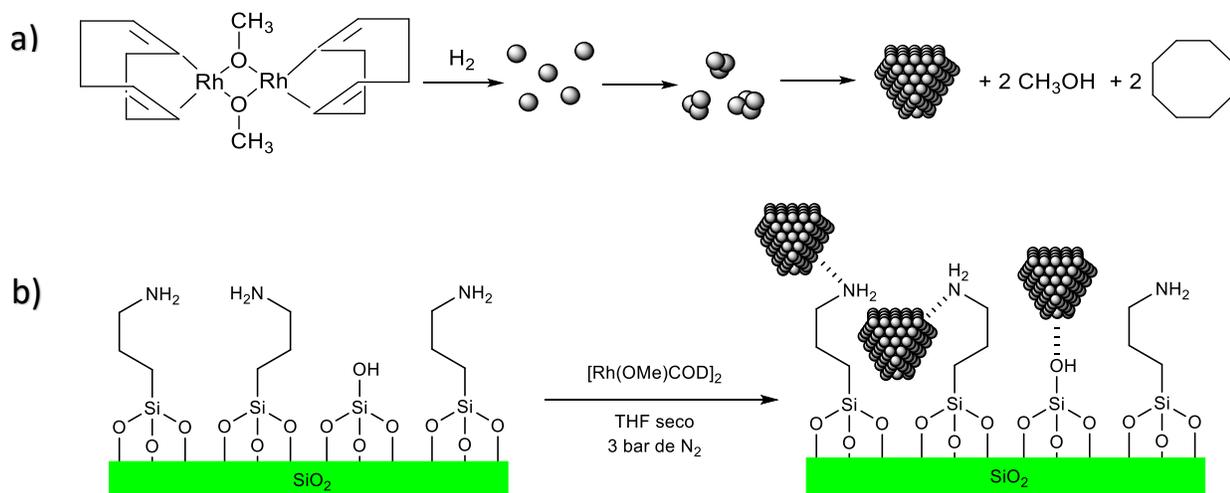


Figura 6.4. a) Formación de las NPsRh y b) Estabilización de las NPsRh con APTES.

La formación de las NPsRh (**Figura 6.4 a**) se lleva a cabo mediante la reducción del precursor metálico de Rh. En este tipo de preparaciones es necesaria la intervención de un agente reductor como el gas de hidrógeno, un estabilizante con

átomos coordinantes como el APTES en un disolvente orgánico como el THF, todos estos factores pueden intervenir de manera directa en la forma y tamaño de las NPsRh.⁵

Para obtener la carga de Rh en cada uno de los catalizadores se empleó la técnica de espectroscopia de emisión atómica donde la muestra se somete a un tratamiento ácido para disolver todos sus componentes y así poder obtener la cantidad de microgramos de Rh en un gramo de catalizador. Una de las principales características que tienen los tres catalizadores que se sintetizaron con el soporte amorfo y los soportes estructurados es la diferencia en la carga de Rh que se muestra en la **Tabla 6.1**. El catalizador con el soporte del gel de óxido de sílice funcionalizado con 3-aminopropiltriétoxosilano (APTES) presentó una carga de Rh de 0.4 *mmol Rh %*, el catalizador con el soporte de SBA-15-APTES presentó una carga aproximada de 0.6 *mmol Rh %* y, por último, el catalizador con el soporte de SBA-16 que tiene la menor carga de Rh, aproximadamente 0.2 *mmol Rh %*.

Tabla 6.1. Carga de rodio en los diferentes soportes de sílice funcionalizados.

Catalizador	Carga de Rodio [% m/m]	<i>mmol Rh %</i>
Gel-SiO ₂ -APTES- NPsRh	7.5	0.4
SBA-15-APTES-NPsRh	10.9	0.9
SBA-16-APTES-NPsRh	4.0	0.2

La diferencia en la carga de Rh en los catalizadores con soportes estructurados como el SBA-15 y SBA-16 se asocia a las distintas estructuras que presentan, por ejemplo, el SBA-15 tiene una estructura *p6mm*, mientras que el SBA-16 tiene una estructura *Im3m*, que son un arreglo diferente en los poros (ver **Figura 6.5**). En el SBA-16 existe una interconexión entre varios canales y en SBA-15 los canales son uniformes y no se conectan. Sin embargo, se presenta una excepción en el catalizador con el soporte amorfo debido a que tiene una mayor carga que el catalizador con el soporte de SBA-16, al carecer de canales y tener poros muy pequeños se esperaba que el gel óxido de sílice tuviera una carga pequeña de Rh.

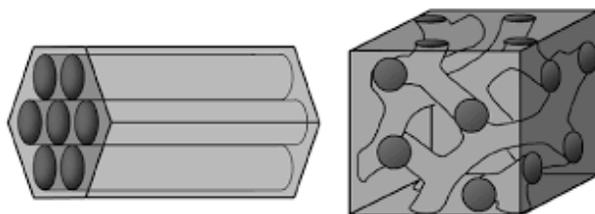


Figura 6.5. Estructura del SBA-15 y SBA-16.

Una de las principales hipótesis que se tienen para explicar la gran variación de la carga de Rh en los tres catalizadores es por la formación de aglomerados de Rh, la obstrucción de los canales y poros por las nanopartículas de rodio, la no homogenización de las NPsRh en la superficie del soporte debido a las diferentes relaciones entre el metal:ligante de los catalizadores, y que puede tener como consecuencia el aumento o la disminución de los sitios de coordinación entre los organosilanos y las NPsRh ya sea por el impedimento estérico que exista entre las mismas nanopartículas de Rh o moléculas de organosilanos. Asimismo, las diferencia entre las cargas de rodio en los catalizadores puede dar lugar a conversiones y selectividades completamente diferentes en la hidrogenación de acetofenona.

La presencia de grupos funcionales en los catalizadores sintetizados se evidenció por espectroscopia de infrarrojo. Las bandas de absorción que se presentan en los espectros infrarrojo de los grupos silanos (O-H, SiO-H, Si-O-Si, Si-O) se identificaron mediante la comparación de las señales de absorción de las muestras de tetraetilortosilicato (TEOS) y tetrametilortosilicato (TMOS) previamente reportadas en la literatura.⁴⁰ Por último, las señales de los demás grupos funcionales como amino, alcohol, metilo fueron comparadas con compuestos reportados.⁴¹ El análisis de espectroscopia de infrarrojo para cada uno de los soportes funcionalizados con APTES se encuentra en la parte de anexo.

En la **Figura 6.6** y en la **Tabla 6.2** se muestran los resultados del análisis de infrarrojo de los catalizadores de (a) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, (b) SBA-15-APTES-NPsRh y (c) SBA-16-APTES-NPsRh. En dos de los espectros de los catalizadores de SBA-15-APTES-NPsRh y SBA-16-APTES-NPsRh se observan señales muy

anchas que abarca un intervalo de (4000 a 2400) cm^{-1} que se deben a las múltiples señales que se superponen de los diferentes compuestos en los catalizadores, una de las señales que se encuentra en aproximadamente 3000 cm^{-1} es atribuida a la vibración del grupo amino (-NH₂), la segunda señal cercana a 2900 cm^{-1} es del grupo metileno (-CH₂-) y las señales cercanas a 1600 y 1200 cm^{-1} se les atribuye al estiramiento del grupo (C-N), estas señales provienen del 3-aminopropiltrióxido de silano con el que se funcionalizó la superficie de los soportes, aunque la señal de 1200 cm^{-1} se superpone con una señal del silano. Se aprecia otra señal arriba de 3000 cm^{-1} que corresponde al modo vibracional del grupo silanol (Si-OH) y dos señales cercanas a 1100 cm^{-1} y 800 cm^{-1} que son debido a los grupos silano (Si-O-Si y Si-O) provenientes de los soportes de óxido de sílice, por último, se observa una señal muy cercana a 1600 cm^{-1} por el estiramiento H-O-H del agua fisisorbida en la muestra. Aunque no se pueden observar señales de rodio con esta técnica de caracterización, se puede confirmar que en solo dos soportes existe la presencia de moléculas de APTES en la superficie de los catalizadores debido a las señales de sus grupos funcionales, solo en el espectro del Gel-SiO₂-APTES-NPsRh no se observan señales del APTES (ver **Figura 6.6 a**).

En general, al comparar los espectros de infrarrojo de los tres catalizadores con NPsRh con sus respectivos soportes funcionalizados se observan señales muy similares con la diferencia en la intensidad y ancho de banda. Sin embargo, los espectros del Gel-SiO₂-APTES-NPsRh y Gel-SiO₂-APTES no muestran señales de que han sido funcionalizados. El grupo de trabajo de I. Crucho, 2017 menciona la dificultad que se presenta en la caracterización de muestras pequeñas y la técnica de IR no es tan sensible a la superficie, por lo tanto, algunas señales no pueden presentarse en los espectros.⁴²

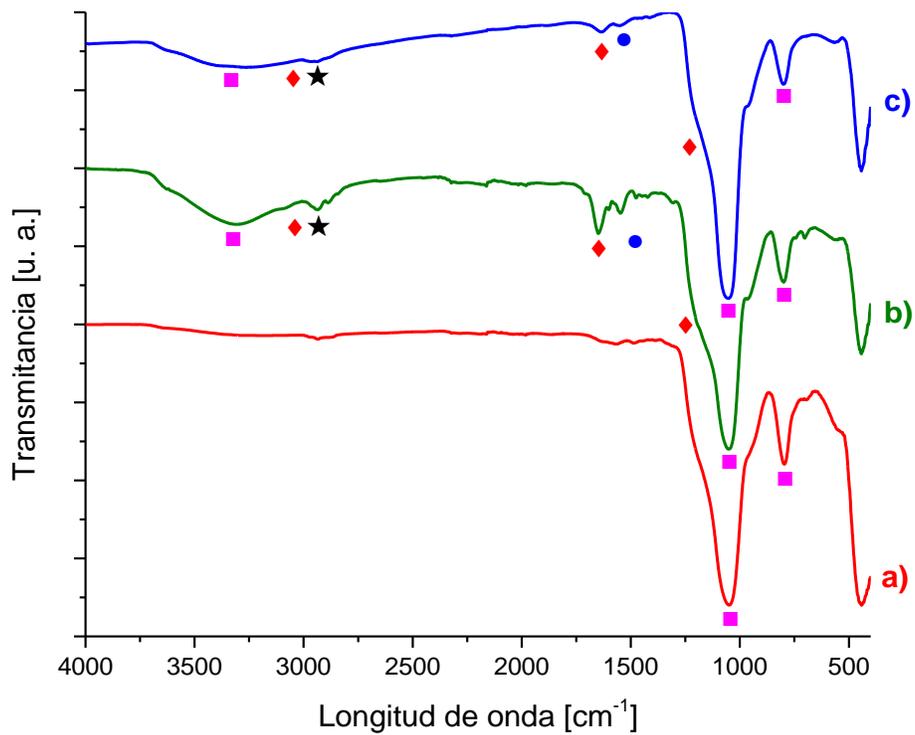


Figura 6.6. Espectros de infrarrojo del (a) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, (b) SBA-15-APTES-NPsRh y (c) SBA-16-APTES-NPsRh. [Leyendas: ■ soporte de SiO₂, ◆ v (N-H o C-N), ★ v (C-H), ● agua fisisorbida]

Tabla 6.2. Bandas de absorción características (cm^{-1}) en los espectros de infrarrojo de las NPsRh sobre sílices funcionalizadas.

Asignación	Gel-SiO₂- APTES	Gel-SiO₂-APTES- NPsRh*	SBA-15- APTES	SBA-15- APTES-NPsRh	SBA-16	SBA-16- APTES-NPsRh
ν (O-H) alcohol	3371 md, an	3248 md, an	3374 d, an	3266 d, an	3406 d, an	3239 d, an
ν (SiO-H) alcohol	3384 md, an	3266 md, an	3370 d, an	3307 d, an	3366 d, an	3381 d, an
δ (H-O-H) agua fisisorbida	1622 md	1631 md	1640 d	1644 d	1629 d	1636 d, an
ν_{as} (Si-O-Si) silano	1049 f	1053 f	1057 f	1051 f	1047 f	1052 f
ν_s (Si-O) silano	794 m	793 d	790 f, an	799 m	808 m	800 d
δ (O-Si-O) silano	443 f	443 m	442 f	443 m	442 m	443 m
ν (C-H) metilo	2935 md, an	2934 md, hm	2927 d, an	2931 md, an	No aplica	2937 d, an
ν (C-N) amino	1180 m, hm	1201 d, hm	1194 m, hm	1169 f, hm	No aplica	1181 m, hm
ν (N-H) amino	3473 md, an	3430 md, an	3500 d, an	3319 d, an	No aplica	3439 d, an

f (fuerte), an (ancha), m (medio), d (débil), md (muy débil), hm (hombro)

* Se realizó por duplicado la síntesis del catalizador de Gel -SiO₂-APTES-NPsRh y presentan señales muy similares en el espectro IR.

Para identificar las señales de interacción que ocurren con los compuestos orgánicos nitrogenados de la superficie del soporte y las nanopartículas de rodio, se realizó el análisis de los catalizadores por medio del infrarrojo lejano. Para la interpretación de las señales en el IR lejano de los catalizadores se compararon con la señal reportada del complejo de amoníaco con rodio $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ⁴³ que se presenta en aproximadamente 472 cm^{-1} y servirá como referencia para comparar las señales que presentan los espectros de los catalizadores. En la **Tabla 6.3** se muestran las bandas de absorción de infrarrojo lejano que se tienen en los espectros de los catalizadores con nanopartículas de rodio y son muy similares, lo que indica la interacción del grupo amina ($-\text{NH}_2$) con la nanopartícula de Rh.

Tabla 6.3. Bandas de absorción características (cm^{-1}) en los espectros de infrarrojo lejano de Rodio con APTES.

Asignación	Gel-SiO ₂ - APTES-NPsRh	SBA-15-APTES- NPsRh	SBA-16- APTES-NPsRh
Rh-N	468 f, an f (fuerte), an (ancha)	462 f	460 f

En la **Figura 6.7** se muestran los espectros de infrarrojo lejano de los catalizadores, donde se observa una señal muy ancha e intensa en aproximadamente 460 cm^{-1} que puede ser por la interacción entre el Rh y el nitrógeno del grupo amina. Lo que confirma que las nanopartículas de Rh con el grupo amina ($-\text{NH}_2$) se coordinan cuando el soporte está funcionalizado con APTES.

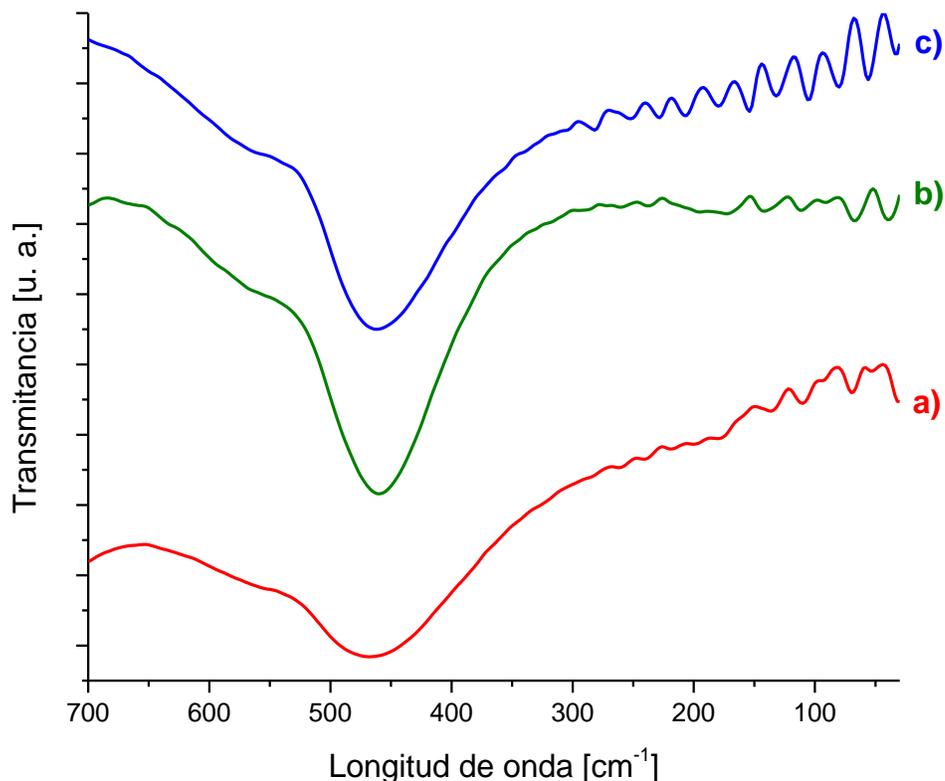


Figura 6.7. Espectros de infrarrojo lejano del (a) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, (b) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh y (c) SBA-16-APTES-NPsRh.

Los tres catalizadores que se sintetizaron fueron caracterizados además por microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología, tamaño de partícula y composición elemental por medio de la técnica de análisis EDX.

Catalizador Gel-SiO₂-APTES-NPsRh

En la **Figura 6.8** se presentan las micrográficas SEM de los dos catalizadores de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh que se sintetizaron en distintas fechas para estudiar su reproducibilidad manteniendo las mismas condiciones. Éstas, muestran una gran cantidad de partículas que son amorfas y con diferentes tamaños que rondan entre los 20 a 80 μm , por lo tanto, no se puede dar un promedio en el tamaño de partícula. Sin embargo, también se observan pequeños puntos blancos sobre las superficies

de los soportes que se atribuyen a las nanopartículas de Rh, debido a que en los análisis SEM los elementos que se consideran pesados desvían a los electrones secundarios haciendo que esas áreas en la micrografía sean más brillosas.

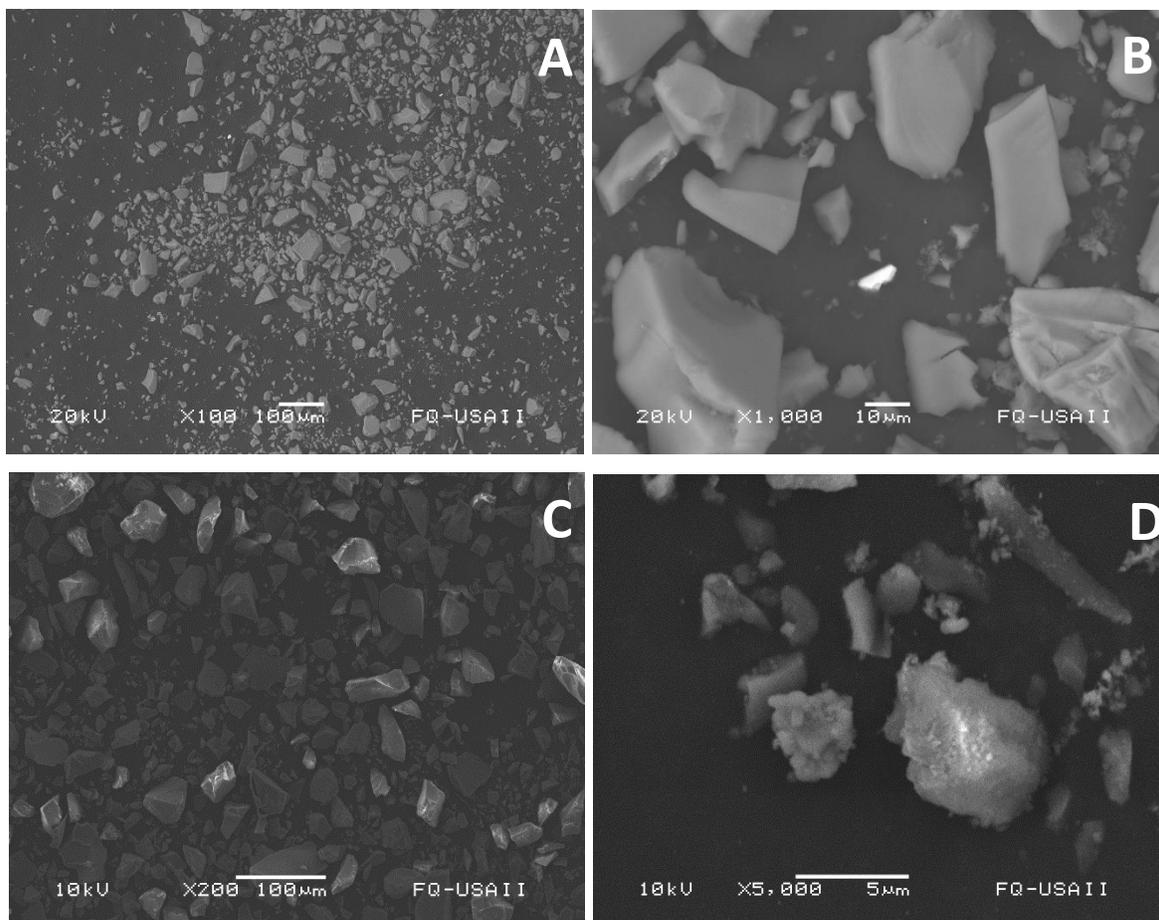


Figura 6.8. Micrografías de electrones secundarios SEM del catalizador de (A, B) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh y (C, D) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh (repetición).

Si siguiendo con el análisis, en las **Figuras 6.9 y 6.10** se muestran los EDX de los dos catalizadores de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh que se sintetizaron en diferentes fechas. En cada uno se muestran los porcentajes y elementos que contienen, asimismo, se identificaron los elementos que tienen una mayor proporción que son el silicio, carbono y oxígeno. En los análisis SEM-EDX (ver Anexo **Figuras 10.11 y 10.12**) se observa que para cada uno de los catalizadores existen diferencias en la cantidad de Rh debido a que en los mapeos se toman diferentes zonas de los catalizadores, sin embargo, los análisis SEM-EDX se consideran cuantitativos debido a que solo

se observa la superficie del catalizador. Se propone que las NPsRh se encuentran dispersas homogéneamente en la superficie del soporte, si sobreponemos las imágenes de la **Figura 6.9–6.10 A y C** que son del Si y Rh, respectivamente, se demuestra que la mayoría de rodio se localiza en el silicio, además, se observa el mismo comportamiento en la repetición del catalizador. La variación que hay en las cargas de carbono, silicio y rodio puede dar indicios de que la síntesis del catalizador no es del todo reproducible, pero, se siguen tomando en cuenta que el SEM-EDX no es cuantitativo.



Fig. 6.9. Mapeo de catalizador de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, **A)** Si-EDX, **B)** O-EDX y **C)** Rh-EDX.

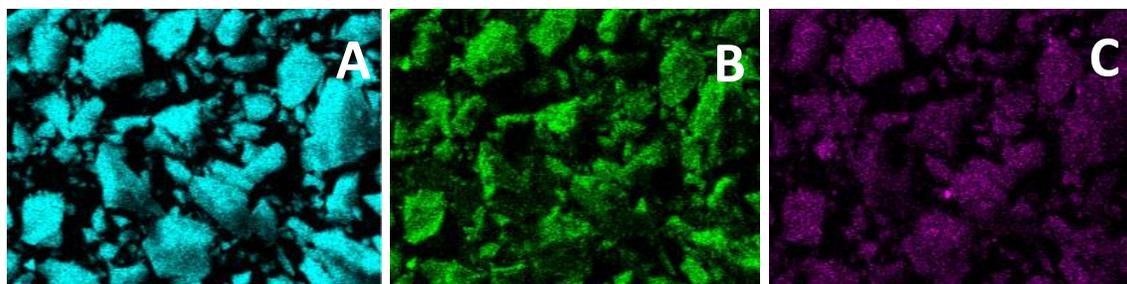


Fig. 6.10. Mapeo de catalizador de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh (repetición), **A)** Si-EDX, **B)** O-EDX y **C)** Rh-EDX.

Catalizador SBA-15-APTES-NPsRh

Las micrografías de la **Figura. 6.11** del catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh presenta aglomeraciones de partículas muy pequeñas. Las aglomeraciones de rodio tienen tamaños que oscilan entre 15 y 20 μm y las partículas no tienen una forma definida. De igual manera, al hacer un acercamiento en las micrografías se

aprecian una serie de puntos blancos sobre la superficie de los soportes que se asocian a las nanopartículas de rodio.

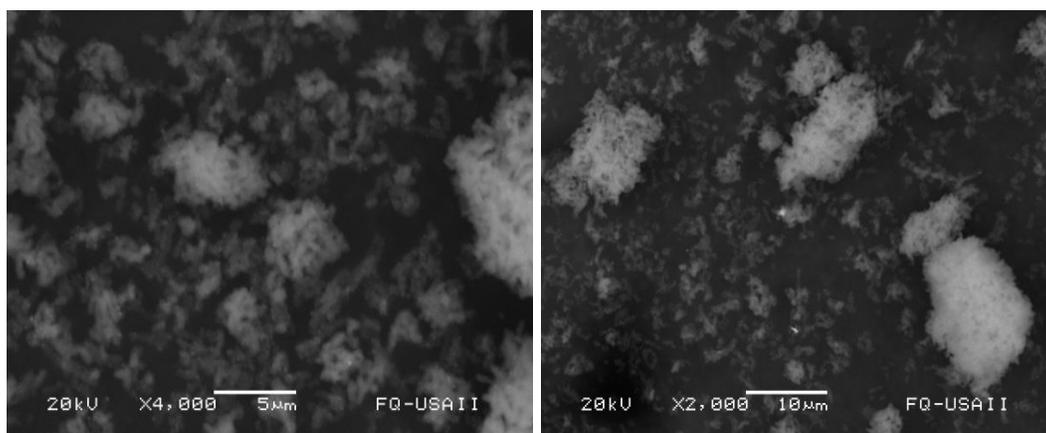


Figura. 6.11. Micrografías de electrones secundarios SEM del catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh.

También, se toman en cuenta las imágenes del mapeo mediante EDX del SBA-15-APTES-NPsRh que se muestran en la **Figura 6.12** y en donde se aprecian los elementos que contiene el catalizador que son silicio, oxígeno y rodio. La cantidad de rodio que es detectada por el análisis SEM-EDX (ver Anexo **Figura 10.13**) no se puede comparar con el análisis MP-AES, pero sigue siendo diferente. Al sobreponer el mapeo de rodio (**Figura 6.12 C**) y el silicio (**Figura 6.12 A**) se observa que las NPsRh se encuentran localizadas sobre la superficie del soporte de sílice.

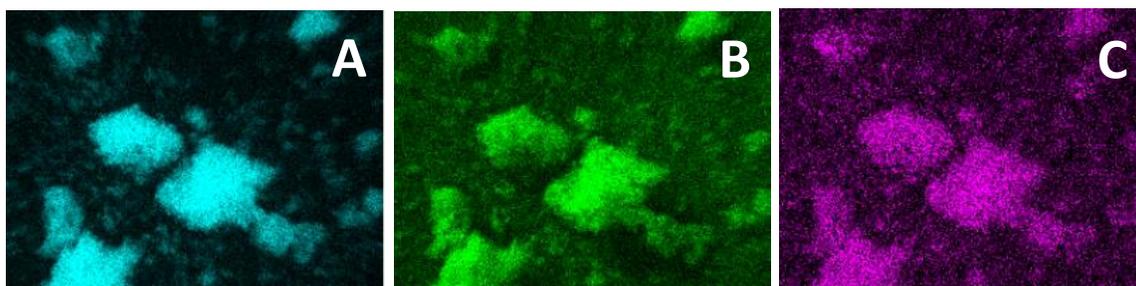


Figura 6.12. Mapeo de catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh, **A)** Si-EDX, **B)** O-EDX y **C)** Rh-EDX.

Catalizador SBA-16-APTES-NPsRh

Las micrografías del catalizador SBA-16-APTES-NPsRh se presentan en la **Figura 6.13**. En éstas se observan partículas con forma esférica y con un tamaño aproximado de $0.5 \mu\text{m}$. La diferencia de potencial aplicada al catalizador por el SEM permite percibir a las partículas transparentes, facilitando la identificación de los puntos blancos, los cuales son asociados a las nanopartículas de rodio. Es importante destacar que las partículas del catalizador forman aglomerados entre sí.

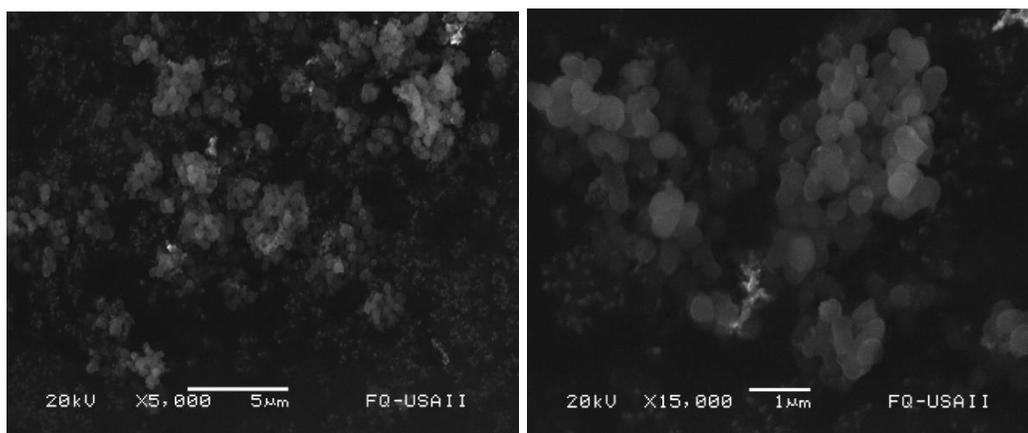


Figura 6.13. Micrografías de electrones secundarios SEM del catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh.

El mapeo de EDX del catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh en la **Figura 6.14** se observan los elementos que contiene el catalizador. Por medio del SEM-EDX (ver Anexo **Figura 10.14**) se verifica la presencia de silicio, oxígeno y rodio, aunque este último presenta la segunda mayor carga de Rh del 8.7 % comparada con los otros catalizadores y solo por detrás del Gel-SiO₂-APTES-NPsRh que es del 9 % en su repetición.

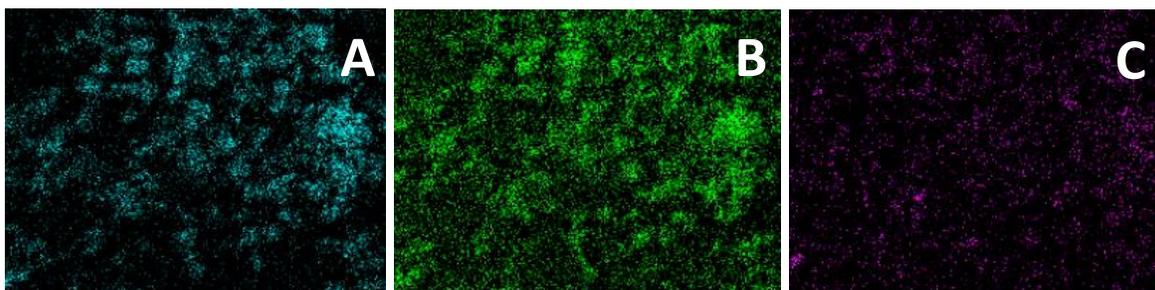


Figura 6.14. Micrografías EDX de catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh, **A)** Si-EDX, **B)** O-EDX y **C)** Rh-EDX.

Las cargas de Rh de los catalizadores que se obtuvieron mediante el análisis EDX-SEM tienen una gran variación en cada una de las imágenes de las cuales se realizó EDX por lo que es necesario aclarar que la técnica EDX es más bien cualitativa y en todas se encuentra un exceso de carbono que se debe a la rejilla empleada para analizar la muestra. Una técnica cuantitativa sería el análisis MP-AES. Así encontramos que en EDX-SEM las cargas son de 4.2 % para Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, 1.3 % para SBA-15-APTES-NPsRh y 8.7 % para SBA-16-APTES-NPsRh y en MP-AES-ICP son de 7.5 %, 10.9 % y 4.0 %, respectivamente. La variación de la carga de Rh depende de las zonas donde se hicieron los EDX, mientras que en los análisis MP-AES se toma una masa de la muestra y se le somete a un tratamiento ácido para posteriormente analizarla. Los resultados de los mapeos EDX de las muestras sugieren que el Rh se encuentra de manera homogénea en los catalizadores.

Tabla 6.4. Tamaño de las partículas del soporte de sílice.

Muestra	Tamaño de partículas [μm]
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	Amorfa de 20-80
SBA-15-APTES-NPsRh	Amorfa de 15-20
SBA-16-APTES-NPsRh	Partículas esféricas de 0.5

La termogravimetría permite analizar las diferentes pérdidas o ganancias de masa que pueden tener los soportes funcionalizados con APTES y los catalizadores con nanopartículas de Rh. En la **Figura 6.15** se muestran los termogramas de los tres catalizadores de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, SBA-15-APTES-NPsRh y SBA-16-APTES-NPsRh. En cada uno de los catalizadores se observa la pérdida de masa en el intervalo de (25-120) °C que es atribuido a la pérdida de agua fisisorbida en las muestras. También, se observa otra pérdida importante en el intervalo de (200-550) °C que es debido a la descomposición del organosilano (APTES) que se ubica sobre la superficie de los soportes (gel de óxido de sílice, SBA-15 y SBA-16). Una de las principales características que se observa en los termogramas de los catalizadores con su respectiva derivada (**ver Anexo Figura 10.4 - 10.6**) es el

aumento de la masa en un intervalo de temperatura de (390 a 550) °C que se debe a la formación de óxido de Rh, ya que este tipo de análisis no se realiza en atmósfera inerte y el oxígeno reacciona con el Rh.

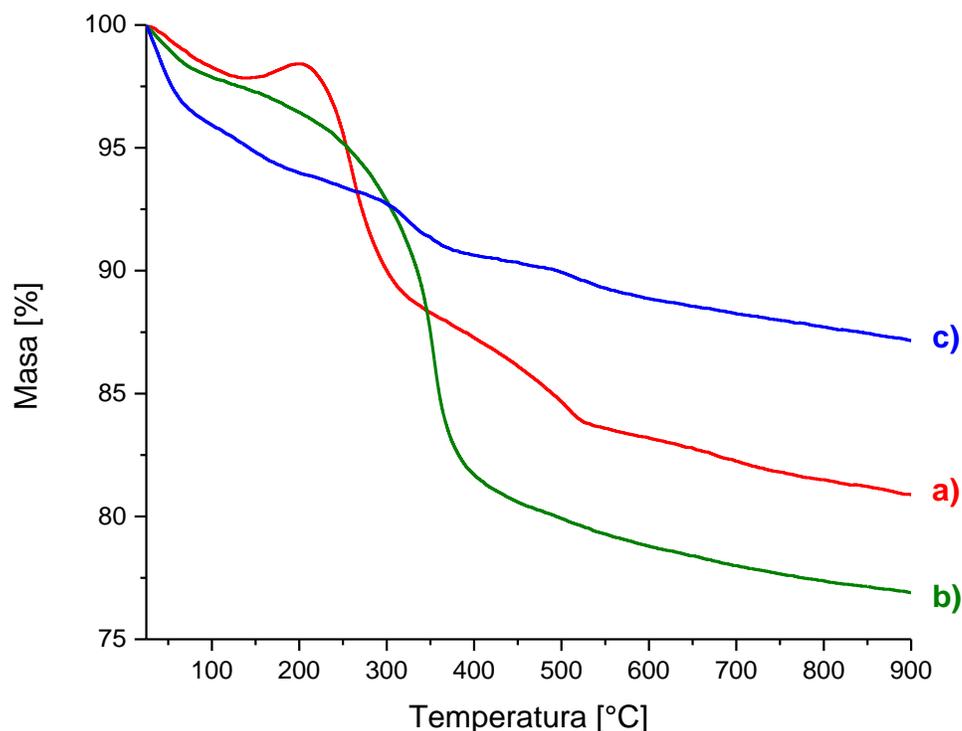


Figura 6.15. Termogramas de la descomposición térmica del (a) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, (b) SBA-15-APTES-NPsRh y (c) SBA-16-APTES-NPsRh.

A continuación, en la **Tabla 6.5** se presenta un resumen de las diferentes pérdidas de masa de cada uno de los soportes funcionalizados y catalizadores con NPsRh, junto con la pérdida de masa total, asimismo, se muestran las temperaturas donde hay una ganancia de masa por la formación del óxido de Rh.

Tabla 6.5. Pérdidas de masa de los soportes y catalizadores en el análisis termogravimétrico.

Muestra	Pérdida de agua [%]	Pérdida de compuesto orgánico [%]	Temperatura de ganancia en la masa [°C]	Pérdida de masa total [%]
Gel-SiO ₂ -APTES	3.9	3.8	N/D	7.7
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	1.8	10.7	500 °C	12.5
SBA-15-APTES	1.8	6.2	N/D	8.0
SBA-15-APTES-NPsRh	2.2	17.2	413 °C	19.4
SBA-16	N/D	N/D	N/D	3.9
SBA-16-APTES-NPsRh	4.7	5	398 °C	9.7

En la sección de Anexo se encuentran los demás termogramas de cada uno de los catalizadores con sus respectivas derivadas.

Otra de las técnicas empleadas que confirmó la presencia de organosilano en la superficie del catalizador es el análisis elemental. En la **Tabla 6.6** se muestran los resultados del análisis elemental del soporte de Gel-SiO₂-APTES, donde se confirma la funcionalización de la superficie del soporte con 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) con base al porcentaje que se obtuvo de cada uno de los elementos como carbón, hidrógeno y nitrógeno. Sin embargo, al comparar los resultados del espectro infrarrojo del soporte funcionalizado (**Ver anexo Figura 10.1**) con los del análisis elemental se presenta la diferencia de la ausencia en la señal del grupo amino, mientras que en el análisis elemental hay un porcentaje de nitrógeno que confirma que la presencia del APTES en la superficie de la muestra.

Tabla 6.6. Análisis elemental del Gel-SiO₂-APTES.

Masa [mg]	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno
2.10	6.3 %	1.6 %	2.6 %

Al soportar las nanopartículas de Rh en la superficie del catalizador se mantienen las moléculas de organosilano que se verifican mediante los porcentajes de carbón, nitrógeno e hidrógeno que se obtienen del análisis elemental y que se muestran en la **Tabla 6.7**, sin embargo, se nota que el porcentaje de carbono es casi del doble si se compara solo con el soporte funcionalizado (ver **Tabla 6.6**). Además, al comparar el análisis elemental con el espectro de infrarrojo del catalizador con gel de óxido de sílice (ver Anexo **Figura 6.2**) se confirma la presencia de moléculas de organosilano por las vibraciones de los diferentes grupos como el amino (-NH₂) y metilo (-CH₂-).

Tabla 6.7. Análisis elemental del Gel-SiO₂-APTES-NPsRh.

Masa [mg]	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno
1.55	11.4 %	2.1 %	1.9 %

En resumen, los resultados de los análisis elementales de los catalizadores (ver **Anexo**) confirman la presencia de organosilano (APTES) antes y después de anclar las NPsRh sobre los soportes funcionalizados, ya que existe un porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno en todas las muestras (ver **Tabla 10.3 A 10.5**). Con las técnicas de análisis de infrarrojo, termogravimetría y el análisis elemental se confirma la funcionalización de la superficie de los catalizadores.

El análisis de los catalizadores por microscopía de transmisión es una herramienta para conocer el tamaño y localización de las NPsRh en el soporte funcionalizado y los resultados se describen a continuación.

Catalizador Gel-SiO₂-APTES-NPsRh

En la **Figura 6.16** se muestran diferentes escalas de las micrografías donde se pueden apreciar con mayor detalle las NPsRh con un tono más oscuro, un tanto diferente si lo comparamos con las micrografías del SEM que eran blancas y no se podían apreciar con tanto detalle. Las micrografías TEM del catalizador de gel de SiO₂ muestran que el soporte es amorfo y no presenta canales, también, se

muestran aglomerados de las nanopartículas de rodio ancladas sobre la superficie del soporte.

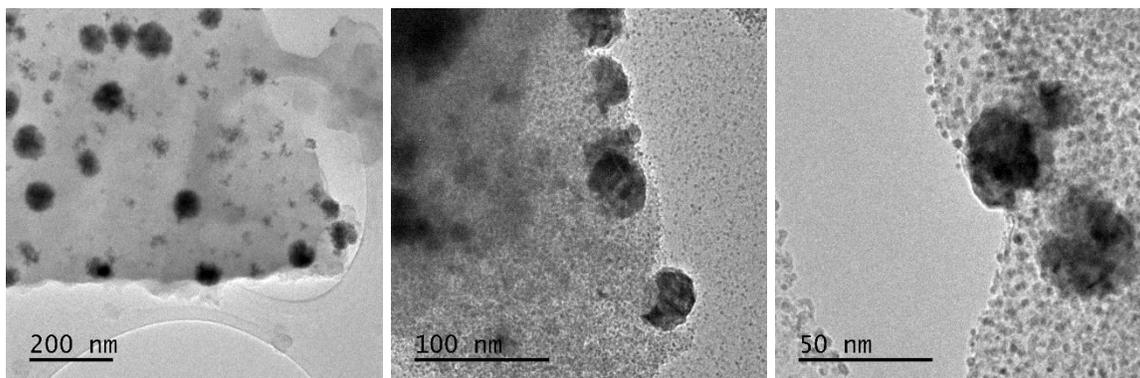


Figura 6.16. Micrografías TEM del catalizador Gel-SiO₂- APTES-NPsRh.

Los aglomerados de las nanopartículas de Rh presentan una forma irregular parecida a una esfera. Para obtener el diámetro de las NPsRh y su respectiva distribución de tamaño (**Figura 6.17**) se usó el programa Digimizer. Los 74 datos empleados en la distribución dan como resultado un diámetro promedio de NP aproximado de $[55.9 \pm 18.1] \text{ nm}$, con una mayor cantidad de NPs que rondan entre los $[62 - 72] \text{ nm}$ y una variedad de diferentes tamaños

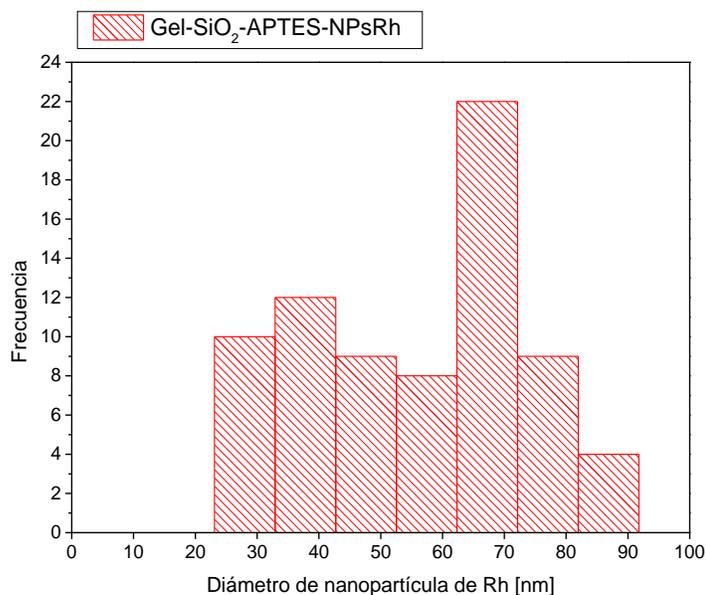


Figura 6.17. Distribución del diámetro de las NPsRh en el Gel-SiO₂- APTES-NPsRh.

Catalizador SBA-15-APTES-NPsRh

En la **Figura 6.18** se muestran las micrografías TEM del catalizador SBA-15-APTES-NPsRh. Las micrografías muestran que el soporte de SBA-15 tiene una estructura definida con canales (**Figura 6.18 A**), la mayoría de las nanopartículas se encuentran en la superficie y posiblemente dentro de los canales del soporte (**Figura 6.18 B**), además, se notan algunos aglomerados de nanopartículas sobre la superficie del soporte (**Figura 6.18 C**). Las micrografías TEM nos aportan una información muy valiosa de las NPsRh, ya que al tenerlas aglomeradas podría causar un incremento en la carga de Rh en el catalizador y en consecuencia una disminución o aumento en la actividad catalítica, otra consecuencia sería que al tener NPsRh tapando los canales del soporte sean poco accesibles en la reacción y afecte su actividad catalítica disminuyéndola.

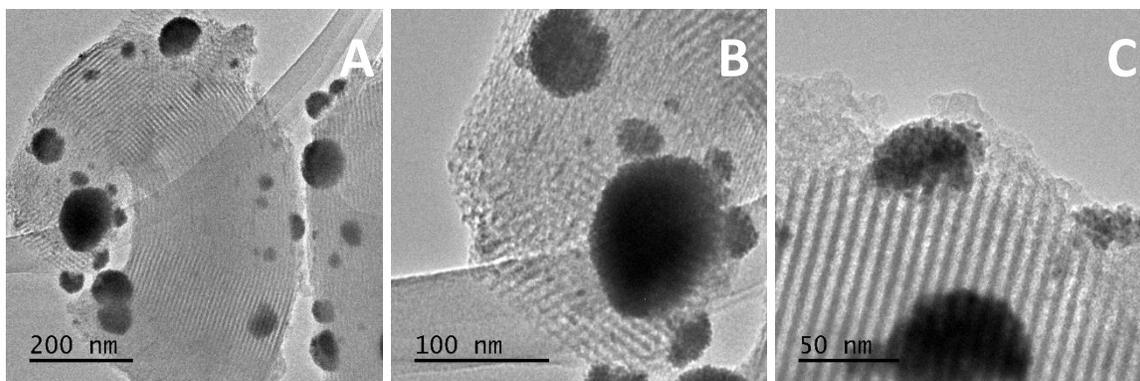


Figura 6.18. Micrografías TEM del catalizador SBA-15-APTES-NPsRh a diferentes escalas.

Las nanopartículas de Rh del catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh son similares a las del soporte de gel de óxido de sílice, tienen una forma irregular parecida a una esfera y los tamaños de las NPsRh son variados. En la **Figura 6.19** se muestra la distribución con 111 datos del diámetro de las NPs. El diámetro promedio de las NPs es de aproximadamente $[47.5 \pm 21.6]$ nm, existe una mayor cantidad de NPsRh de un tamaño que ronda entre los $[16 - 47]$ nm y una variación de diferentes tamaños entre 16 nm a 124 nm.

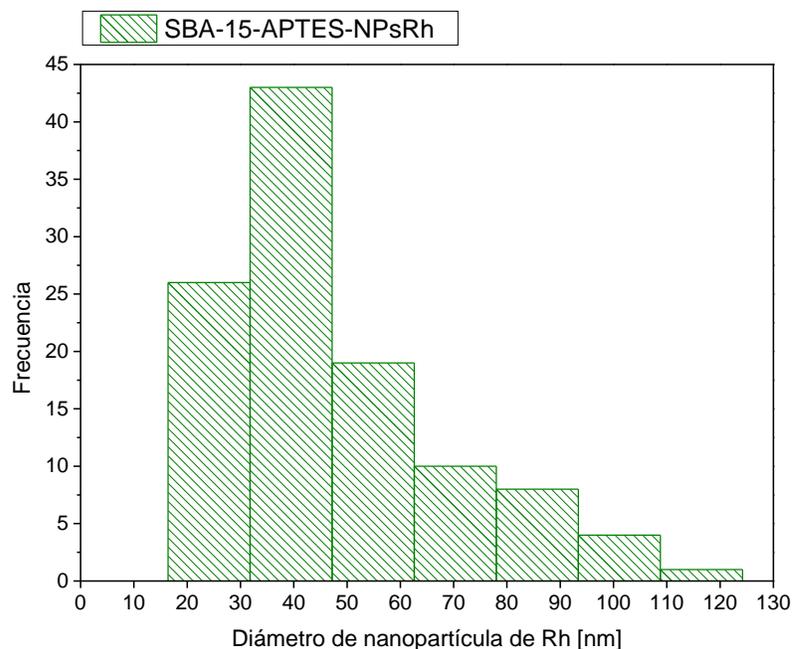


Figura 6.19. Distribución del diámetro de NPsRh en el SBA-15-APTES-NPsRh.

Catalizador SBA-16-APTES-NPsRh

El catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh se muestra en la **Figura 6.20** con diferentes acercamientos, donde se destaca la presencia de canales en el soporte funcionalizado del SBA-16 y que son muy parecidos a los que se observan en el SBA-15, asimismo, se observan NPsRh sobre la superficie y en algunos canales, que se encuentran obstruidos por las mismas (**Figura 6.20 A y B**). En comparación con los catalizadores de gel de óxido de sílice y SBA-15, en los que muestran aglomerados de nanopartículas, en el catalizador de SBA-16 es distinto, ya que las NPsRh se encuentran más dispersas, sin aglomeraciones y, por lo tanto, con un menor tamaño (**Figura 6.20 C**).

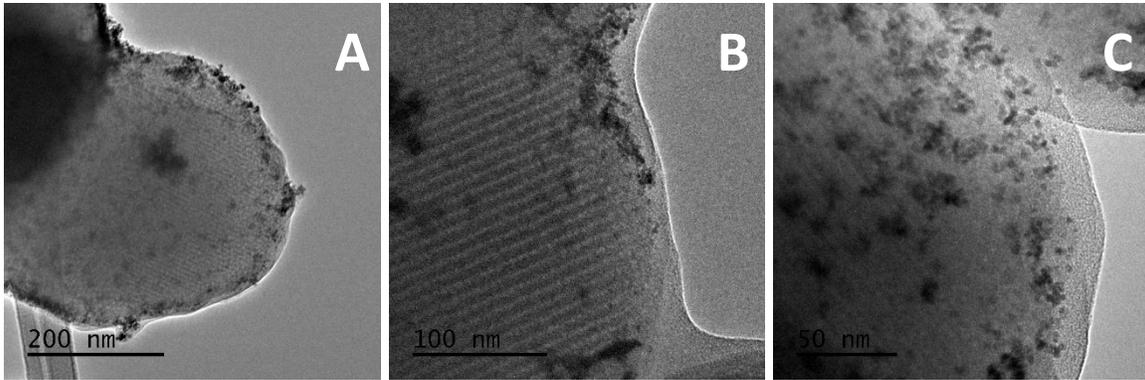


Fig. 6.20. Micrografías TEM del catalizador SBA-16-APTES-NPsRh.

Una de las principales diferencias que presenta este catalizador es la ausencia de aglomeraciones de NPs y son de un tamaño menor comparado con los otros catalizadores. Los datos que se emplearon fueron 82, con los que se obtuvieron el histograma (**Figura 6.21**) y un tamaño promedio de aproximadamente (4.2 ± 1.0) nm, la mayoría de NPsRh tienen un tamaño entre $(3.4 - 4.1)$ nm con poca variación en los tamaños.

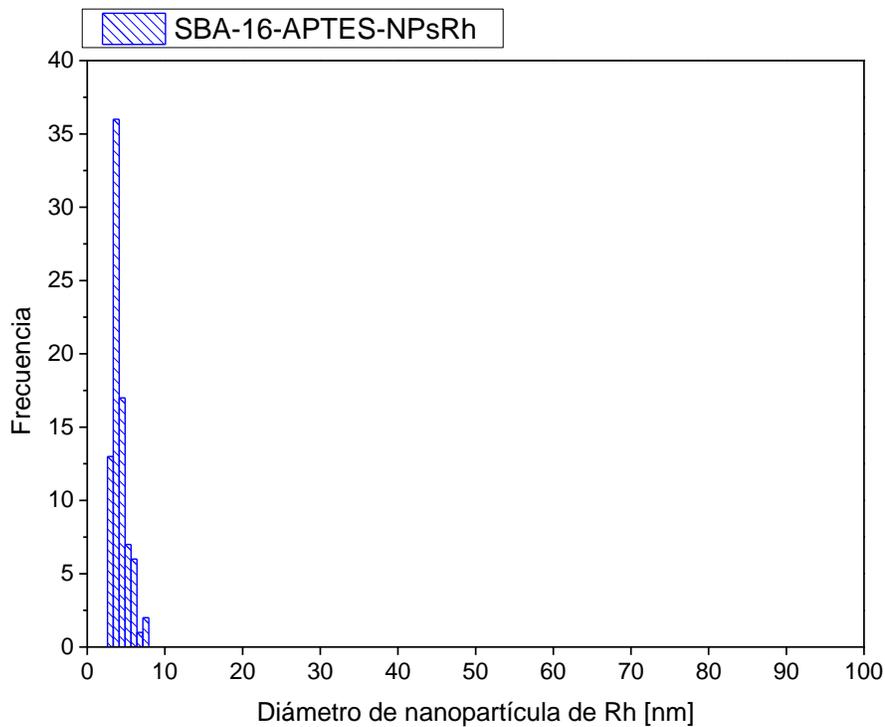


Figura 6.21. Distribución del diámetro de las NPsRh en el SBA-16-APTES-NPsRh.

Los catalizadores con soportes estructurados como el SBA-15 y SBA-16 presentaron poros llenos y canales obstruidos con algunas nanopartículas de rodio, esto podría verse reflejado en la actividad catalítica y en la carga de Rh que se detecta en los análisis MP-AES y EDX-SEM. Se observa que hay diferencia en los tamaños promedio de las NPsRh que van desde los (4 a 56) *nm*, esto es debido a que los soportes de gel de óxido de sílice y SBA-15 presentan aglomerados de NPsRh. En la **Tabla 6.8** se muestran los tamaños promedios de las nanopartículas de rodio con sus respectivos catalizadores.

Tabla 6.8. Tamaño de las nanopartículas de Rh en los catalizadores.

Muestra	Tamaño de NPsRh [<i>nm</i>]
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	Aglomerados de 55.9 ± 18.1
SBA-15-APTES-NPsRh	Aglomerados de 47.5 ± 21.6
SBA-16-APTES-NPsRh	Partículas dispersas de 4.2 ± 1.0

La técnica de adsorción y desorción de nitrógeno permitió obtener el área superficial y el diámetro de poro de los soportes empleados en los catalizadores. En la **Tabla 6.9** se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica. Al comparar los catalizadores con sus respectivos soportes, ya sea funcionalizado o no, se nota una disminución en el área superficial debido a que las NPsRh se posan en la superficie e incluso bloquean los poros del soporte.³ Una de las evidencias que respalda lo anteriormente mencionado es la comparación entre el SBA-15 que tiene un área superficial de 948 *m*²/*g* en ausencia de organosilano y NPsRh, mientras que en el catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh el área superficial es de 322 *m*²/*g*. El área superficial disminuye drásticamente al funcionalizarlo con APTES y soportar las NPsRh. Respecto al diámetro de poro de los soportes y catalizadores también se esperó un comportamiento similar en la disminución de su diámetro, pero sin que fuera muy notorio. Solo uno de los tres catalizadores y soportes sigue el comportamiento esperado que es el óxido de sílice. El soporte de gel de óxido de sílice es el único en presentar dos diámetros dominantes de poro que son 31 Å y 52 Å donde solo cambia el del diámetro más grande, esto podría deberse a que hay

una obstrucción en los poros del soporte. Sin embargo, existen dos excepciones que son los catalizadores y soportes con SBA-15 y SBA-16 donde se observa un aumento en el diámetro de poro de 6 Å a 44 Å y de 15 Å a 71 Å, respectivamente.

Tabla 6.9. Área superficial y diámetro de poro por el método BJH de la desorción.

Muestra	Área superficial desorción [m^2/g]	Diámetro de poro [Å]
Gel-SiO ₂ -APTES	396	31 y 52
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	355	31 y 45
SBA-15	948	6
SBA-15-APTES-NPsRh	322	44
SBA-16	638	15
SBA-16-APTES-NPsRh	24	71

En las **Figura 6.22 a 6.24** se muestran las representaciones gráficas de las isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores con nanopartículas de Rh y sus soportes funcionalizados que siguen un comportamiento de isotermas tipo IV. Debido a que en cada una de las isotermas a presiones relativas bajas hay un aumento en el volumen que adsorbe la muestra que se puede identificar como una pequeña curva que se presenta por la formación de la monocapa de moléculas del gas adsorbido (**punto A, Figura 6.25**), además, se nota un crecimiento exponencial de volumen de gas adsorbido al aumentar la presión relativa (**punto B**), esto indica la formación de multicapas. También a presiones relativas altas ocurre la condensación capilar (**punto C**), esto confirma que los soportes son materiales mesoporosos con una estructura regular con excepción del gel de SiO₂ que es amorfo. Asimismo, las isotermas de adsorción y desorción de los soportes de SBA-15 y SBA-16 presentan un ciclo de histéresis de tipo H₁ que obedece a las estructuras porosas con poros angostos característicos de materiales como el MCM-41 con poros cilíndricos abiertos y cerrados. Además, las isotermas del gel de SiO₂ tienen un ciclo de histéresis de tipo H₂ que generalmente se observa en los

geles de óxido de sílice.⁴⁴ Sin embargo, existe una excepción con el catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh que presenta una isoterma tipo III, esto indica que las interacciones entre el gas y el catalizador fueron débiles, por lo tanto, se tiene un recubrimiento a medias de la superficie de la muestra, es decir que hay partes sin gas, otras con la formación de la monocapa y la formación de multicapas.⁴⁴ Este comportamiento que difiere de las demás isotermas se le puede atribuir a que la mayoría de los poros del soporte están obstruidos por NPsRh que impiden una buena obtención en los datos de la isoterma y hacen que cambien de tipo IV a tipo III.

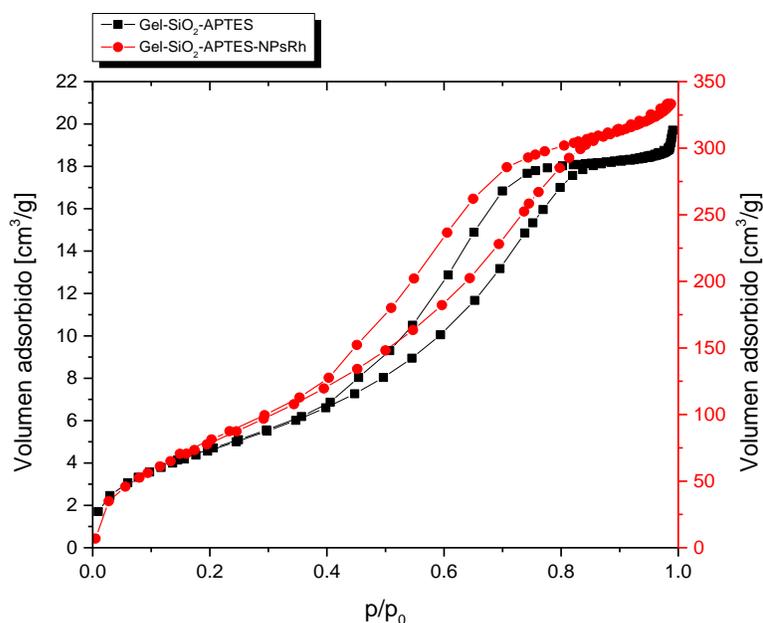


Fig. 6.22. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno de (-■-) Gel-SiO₂-APTES y (-●-) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh.

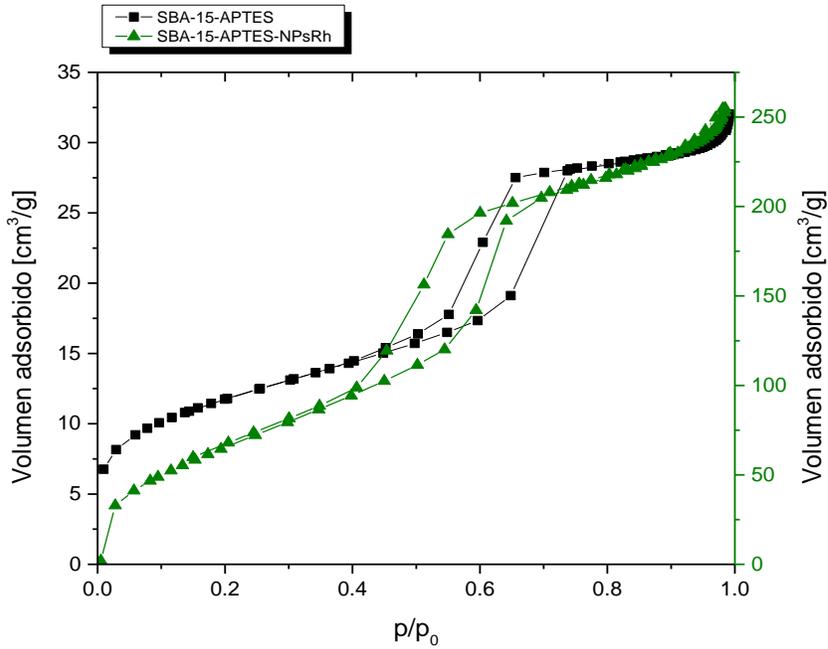


Fig. 6.23. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno de (-■-) SBA-15 y (-▲-) SBA-15-APTES-NPsRh.

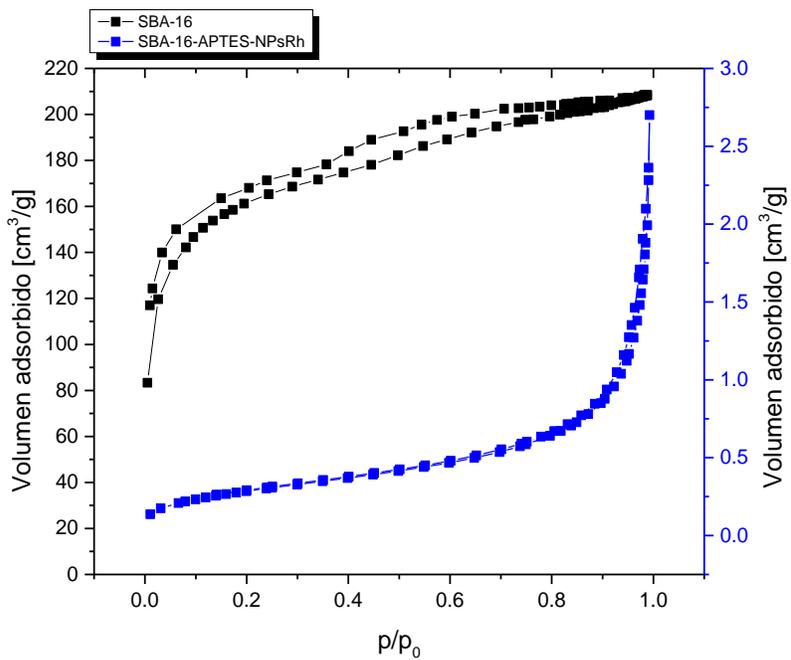


Fig. 6.24. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno de (-■-) SBA-16 y (-■-) SBA-16-APTES-NPsRh.

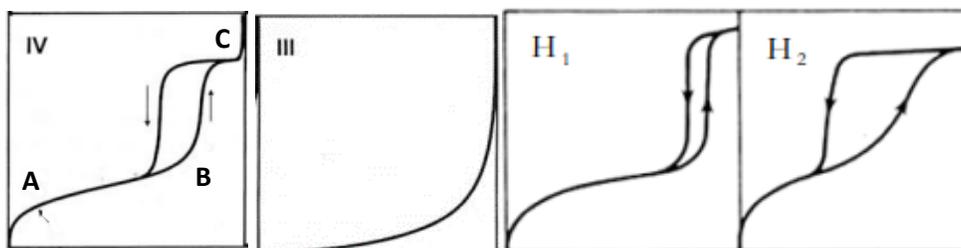
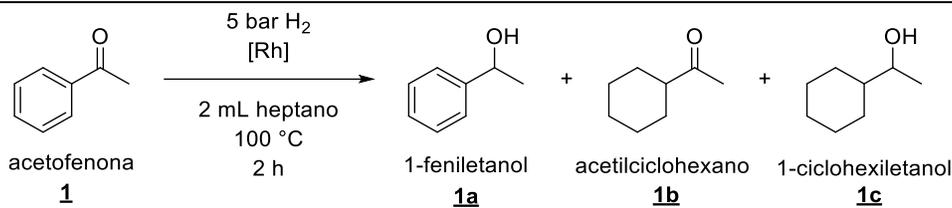


Fig. 6.25. Isothermas de adsorción y desorción tipo IV y III, y clasificación de histéresis H_1 y H_2 .⁴⁴

Reacción de hidrogenación de acetofenona seguida por cromatografía de gases (CG)

Para la reacción de hidrogenación de acetofenona se realizó el seguimiento por cromatografía de gases, los datos se muestran en la **Tabla 6.10**. Se observa que los tres catalizadores consumen acetofenona y el más eficaz es el catalizador de NPsRh soportadas en gel de sílice amorfo con APTES, seguido de SBA-16 y finalmente SBA-15. En cuanto a la selectividad de productos presentan una preferencia en la generación de 1-feniletanol, sin embargo, se obtienen en menor proporción otros productos derivados de la hidrogenación de acetofenona como el acetilciclohexano, 1-ciclohexiletanol y solo en el catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh se detectaron trazas de etilbenceno (2.4 %). La mayor selectividad a 1-feniletanol se obtuvo con SBA-16-APTES-NPsRh, seguida de SBA-15 y finalmente la sílice amorfa presenta un mayor porcentaje de acetilciclohexano comparado con los catalizadores con sílice estructurada.

Tabla 6.10. Conversión y selectividad de la reacción de hidrogenación de acetofenona para cada catalizador.



Catalizador	Conversión [%]	Selectividad			TOF [<i>h</i> ⁻¹]
		1a [%]	1b [%]	1c [%]	
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	98	56	25	19	140
SBA-15-APTES-NPsRh	20	78	13	9	27
SBA-16-APTES-NPsRh ^a	42	93	4	0.5	197
MCM-41-APTES-NPsRh ^b	98	81	11	8	560
MCM-41-NPsRh ^b	10	80	20	0	48

Condiciones de reacción: 5 mg de catalizador, 2 mmol de acetofenona, 1 mmol de decano, 2 mL de n-heptano, 5 bar de H₂ durante 2 horas a 100 °C. TOF = mmol del producto principal x (mmol de Rh x h)⁻¹ ^a Evidencia de etilbenceno (2.4 %) ^b Referencia ^[3]

Cabe resaltar que los tres catalizadores tienen diferentes cargas de Rh en su sistema (ver **Tabla 6.1**), por lo tanto, es importante comparar la actividad catalítica en términos de TOF respecto al producto mayoritario en la reacción que fue el 1-feniletanol en todos los casos, aunque éste también dependerá directamente de la cantidad de Rh de cada uno de los catalizadores. Las principales características que se buscan en los catalizadores son la alta conversión, una alta selectividad y un alto TOF, aunque ninguno de los tres catalizadores las cumple. Al quitar una de las características principales dos catalizadores presentan buenos resultados, el catalizador de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh cumple con una alta conversión (98 %) y el segundo TOF más alto (140 *h*⁻¹) pero con una selectividad pobre a 1-feniletanol (56 %). El otro catalizador que cumple con dos características es SBA-16-APTES-NPsRh que presenta una alta selectividad (93 %), el TOF más alto de los tres catalizadores (197 *h*⁻¹) y una pobre conversión que es la peor de los tres (42 %). Los resultados que se obtuvieron de los catalizadores en la conversión, la selectividad y el TOF no muestran un candidato claro ya que no cumplen con las

tres características antes mencionadas (ver **Figura 6.26**). Sin embargo, se analiza la posibilidad de cambiar las condiciones de reacción para analizar su efecto y así optimizar las condiciones.

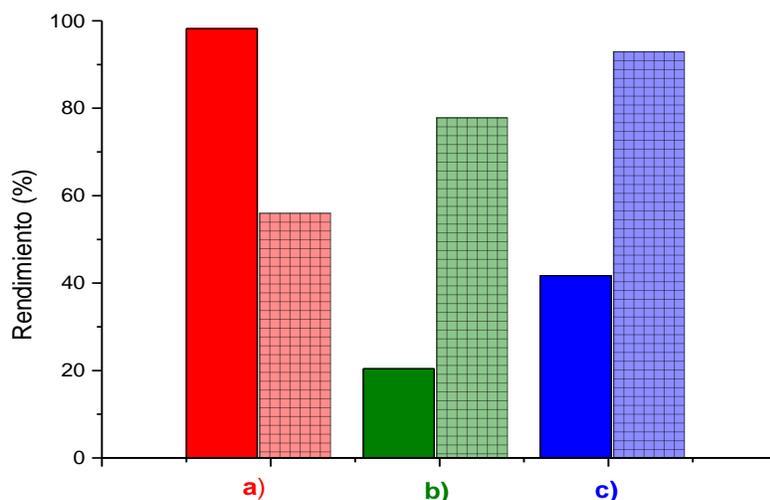


Figura 6.26. Conversión y selectividad hacia 1-feniletanol **a)** Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, **b)** SBA-15-APTES-NPsRh y **c)** SBA-16-APTES-NPsRh.

Al comparar los catalizadores de este trabajo con los reportados de MCM-41³ (ver **Tabla 6.8**), las conversiones son similares entre los catalizadores de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh y MCM-41-APTES-NPsRh, pero contrastan con la selectividad hacia 1-feniletanol, la cual es mayor para el catalizador con el soporte de MCM-41. Lo anterior puede deberse a la estructura porosa definida que presenta MCM-41, que al ser más ordenado pueda tener una preferencia a la hidrogenación selectiva del grupo cetona como se observa en el catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh y en SBA16-APTES-NPsRh.

Para la hidrogenación de acetofenona empleando el catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh se hizo el análisis TEM antes y después de la reacción donde se siguen observando los canales del soporte (**Figura 6.27 A y D**), además, no se mostró un cambio significativo de los aglomerados en las NPsRh (**Figura 6.23 B y E**) y se siguen observando NPsRh que podrían estar en los poros del soporte después de la reacción (**Figura 6.27 C y F**).

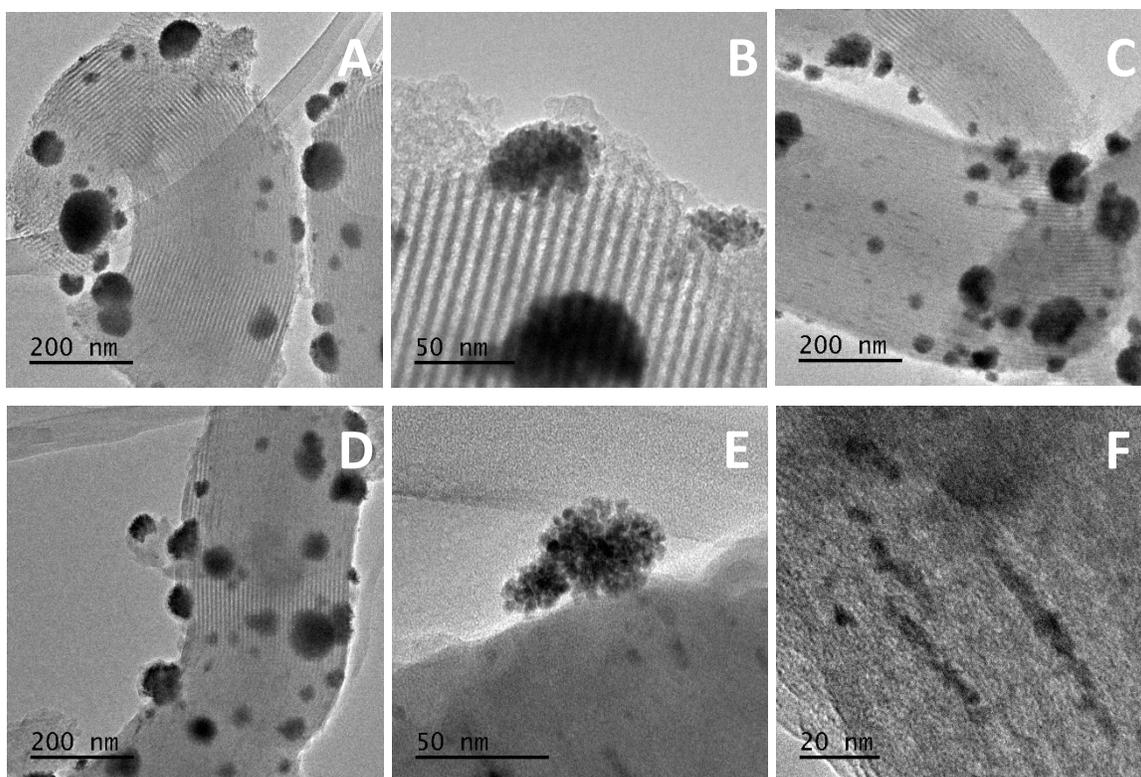


Figura 6.27. Micrografías TEM del catalizador SBA-15-APTES-NPsRh (**A, B, C**) antes y (**D, E, F**) después de la reacción.

Comparando los catalizadores con los soportes de SBA-15, SBA-16 y MCM-41 reportados³ y funcionalizados con APTES, éstos presentan diferentes conversiones que pueden deberse a la diferencia en la cantidad de Rh 10.9 %, 4.0 % y 2.9 %, respectivamente. Se esperaría que la actividad catalítica sea directamente proporcional a la cantidad de Rh que contiene el catalizador, entre mayor contenido de Rh, mayor es la actividad catalítica, pero en los resultados se observa lo contrario, una menor carga de Rh tiene una mayor actividad y conversión. Al tener evidencia mediante TEM de que las NPsRh se pueden aglomerar y pueden obstruir los canales, se propone que la diferencia que muestran los tres catalizadores en la conversión es porque las NPsRh en los canales no tienen un contacto directo con la acetofenona y en los aglomerados baja el área superficial de las NPsRh. Los datos reportados del MCM-41 comparados con los del SBA-15 y SBA-16, permiten establecer un patrón en el que los catalizadores con soportes que cuenten con una

estructura definida porosa y una carga de Rh no tan alta mostrarán una alta conversión, actividad catalítica y una selectividad a un solo producto.

A continuación, en la **Tabla 6.9** se muestran los datos del seguimiento de la hidrogenación de la acetofenona donde se conservaron las mismas condiciones de reacción que los experimentos anteriores con las excepciones del cambio en la masa del catalizador que pasó de 5 mg a 40 mg de SBA-15-APTES-NPsRh y la variación del tiempo de reacción de 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Los resultados muestran una disminución en la concentración de acetofenona y un aumento de los productos, tal como se esperaba al avanzar el tiempo de reacción. La conversión que se obtiene a los 60 minutos es casi del 91 % con una selectividad a 1-feniletanol cercana a 86 %, si se compara con la reacción de 120 minutos la conversión es muy cercana al 100 % con la misma selectividad (86 %), por lo tanto, no valdría la pena dejarla durante una hora más.

Tabla 6.11. Conversión y selectividad de la reacción de hidrogenación de acetofenona para el seguimiento de la reacción.

Sustancia	Reacción 0	Reacción 30	Reacción 60	Reacción 120
	min [mmol]	min [mmol]	min [mmol]	min [mmol]
Etilbenceno	0	0	0.005	0.02
Acetilciclohexano	0	0	0.10	0.24
1-ciclohexiletanol	0	0	0	0.002
Acetofenona	2.0	1.88	0.18	0.02
1-feniletanol	0	0.12	1.71	1.72
Conversión [%]	0	6.03	90.91	98.85

El gráfico de la **Figura 6.28** muestra el seguimiento de la hidrogenación donde se observa que disminuye la concentración de acetofenona debido a que se está hidrogenando, al mismo tiempo, se nota el aumento de todos los productos al avanzar el tiempo de reacción. En los datos de la **Tabla 6.11** se observa una

selectividad mayor al 1-feniletanol, los subproductos de la reacción que se siguen obteniendo son el acetilciclohexano y el 1-ciclohexiletanol, asimismo, la primera diferencia al usar una mayor cantidad de catalizador es la producción de etilbenceno que no se obtiene cuando hay 5 mg de catalizador. El 1-feniletanol llega a su máximo de conversión al pasar 60 minutos debido al aumento de la masa del catalizador, al seguir con una hora más de reacción dicho producto se mantiene constante, el acetilciclohexano es el segundo producto que se obtiene y solo se observa un aumento en su concentración al paso del tiempo. Uno de los últimos productos en obtenerse es el etilbenceno, aunque su concentración es baja, además, solo en la hidrogenación donde se usó el catalizador SBA-16-APTES-NPsRh se obtuvo el etilbenceno. El segundo producto con muy baja concentración es el 1-ciclohexiletanol donde solo son trazas y solo se obtiene después de las dos horas de reacción, por lo que la reacción no es selectiva esos dos productos.

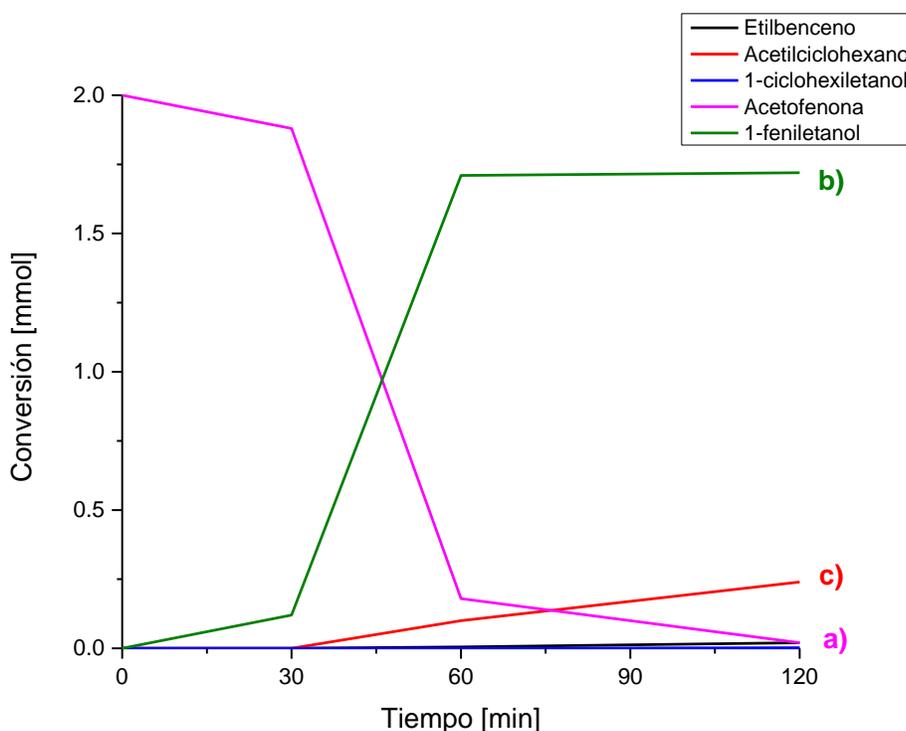


Figura 6.28. Seguimiento de la reacción de hidrogenación de acetofenona con el catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh **a)** acetofenona, **b)** 1-feniletanol y **c)** acetilciclohexano (1-ciclohexiletanol y etilbenceno es baja su concentración).

De acuerdo con los datos presentados en la **Tabla 6.9** se propone la siguiente ruta de síntesis obtención para dar lugar a los diferentes productos de la hidrogenación de acetofenona (**Figura 6.29**). Los productos como el 1-feniletanol y el acetilciclohexano se obtiene de la hidrogenación directa de acetofenona, esto se debe a que el acetilciclohexano solo aumenta su concentración con el paso del tiempo. Se descartó la posibilidad de obtener más productos derivados de la hidrogenación del acetilciclohexano porque solo aumenta su concentración con el paso del tiempo. Se observó que el 1-feniletanol llega a su máxima concentración en 60 minutos y que posteriormente, se sigue hidrogenando para dar lugar al 1-ciclohexiletanol y por medio de una hidrogenólisis la obtención del etilbenceno, pero en cantidades muy pequeñas que parecen imperceptibles y no afectan su concentración después de dos horas.

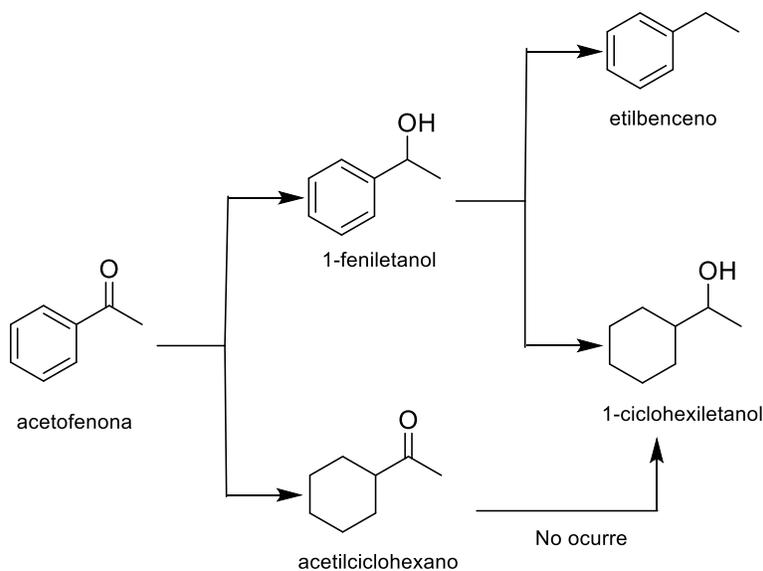


Figura 6.29. Ruta de síntesis para la obtención de los derivados de acetofenona.

7. CONCLUSIÓN

Se realizó la síntesis de tres catalizadores con nanopartículas de Rh soportadas en tres distintos tipos de soportes como el gel de SiO₂, SBA-15 y SBA-16, los cuales fueron previamente funcionalizados con un organosilano 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES). Los catalizadores fueron caracterizados por (MP-AES, IR, TGA, SEM, TEM y adsorción-desorción de N₂) para confirmar la carga, tamaño y forma de las NPsRh, la cantidad de organosilano sobre la superficie del soporte y si el soporte era mesoporoso con canales en su estructura. Es importante destacar que el soporte donde se observa la mejor dispersión de NPsRh es SBA-16-APTES y que no obstante la estructura similar del SBA-15-APTES presentó aglomerados de NPsRh de gran tamaño.

Los catalizadores con estructura definida muestran una buena selectividad hacia 1-feniletanol, contrario al soporte amorfo de gel de SiO₂ que cuenta con la menor selectividad, pero la mejor conversión. Las principales diferencias en la conversión y selectividad entre los catalizadores se explican con el TOF que es directamente proporcional a la carga de Rh y la cantidad de 1-feniletanol obtenido en la reacción, además, la distribución de las NPsRh en los catalizadores que fueron observados en las micrografías TEM, presentan obstrucción por el llenado de los canales lo que provoca una disminución en la actividad catalítica debido a que no se tiene contacto directo las NPsRh con la acetofenona por lo tanto, no ocurre la reacción, asimismo, el exceso de Rh que se presenta en forma de aglomerado en los catalizadores afecta directamente a la actividad catalítica, ya que disminuye el área superficial donde se lleva a cabo la hidrogenación.

De acuerdo, con la selectividad hacia 1-feniletanol de los tres catalizadores podría indicar que la superficie de las NPsRh se coordinó con el grupo areno de la acetofenona dejando al grupo cetona en un sitio favorable para su hidrogenación. El seguimiento de la reacción con el SBA-15-APTES-NPsRh no permite concluir con precisión cómo se obtienen los demás productos, pero no provienen del acetilciclohexano debido a que solo aumenta su concentración al avanzar la

reacción, además, se observa que al aumentar la masa del catalizador se puede obtener etilbenceno mediante la hidrogenólisis del 1-feniletanol.

En conclusión, la estructura de los soportes de los catalizadores interviene en la selectividad de los productos de la hidrogenación, como en el caso de los catalizadores con MCM-41 con son selectivos a un solo producto. Se propone cambiar las condiciones de reacción para optimizar y estudiar la conversión y selectividad de esta reacción.

8. SECCIÓN EXPERIMENTAL

La síntesis de los soportes, su funcionalización y la obtención de los catalizadores se realizaron en una línea doble de vacío/nitrógeno libre de oxígeno empleando técnicas Schlenk. Los reactivos fueron adquiridos con proveedores comerciales y se usaron sin ningún tratamiento extra. Los disolventes orgánicos se destilaron y se almacenaron con el desecante apropiado bajo atmósfera de nitrógeno. El gel de óxido de sílice fue adquirido con Aldrich Chemical Company, los datos que se informan sobre su área superficial BET son de aproximadamente 500 m²/g y un volumen de poro de 0.75 cm³/g.

PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Activación de los soportes SiO₂

Se siguió el procedimiento del grupo de trabajo de Li et al.³⁹ para la activación del gel de SiO₂ con algunas modificaciones. El soporte de gel de SiO₂, se suspendió en una disolución de HCl y HNO₃ concentrado a reflujo a 140 °C durante 24 horas, al finalizar la reacción se enfrió a temperatura ambiente. El sólido obtenido se separó por medio de una filtración y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro, posteriormente, se lavó de nuevo con 50 mL de metanol y se secó durante una noche a vacío y a 150 °C.³⁹

Síntesis del SBA-15 y SBA-16

El soporte de SBA-15 fue proporcionado por el grupo de trabajo de *M. Fajardo*³⁶ y se basó en el procedimiento descrito por Zhao.³⁷ Se disolvieron 4 g de Pluronic (P123) en 30 mL de agua y 120 mL de HCl 2 mol·L⁻¹ con agitación a 35 °C. Posteriormente, se añadió 8.5 g de TEOS a la solución y se dejó en agitación durante 20 horas a 35 °C. La mezcla se dejó envejecer durante una noche sin agitación a 80 °C. El producto sólido se filtró, se lavó y se secó a temperatura ambiente. El SBA-15 se calcinó aumentando gradualmente la temperatura hasta 500 °C en 8 horas y manteniendo estable a la temperatura de 500 °C durante 6

horas.^{36,37} Para la síntesis del soporte de SBA-16 se siguió el mismo procedimiento descrito por Zhao,³⁷ sin algún cambio en las condiciones de reacción, pero sustituyendo el Pluronic (P123) por el Pluronic (F127).³⁸

Funcionalización del gel de SiO₂ y SBA-16 con APTES

Se siguió el procedimiento descrito por el grupo de trabajo de I. Guerrero³ con algunas modificaciones que se mencionan en el procedimiento del grupo de trabajo de Li³⁹. En un matraz Schlenk, se suspendieron 2 g de gel de óxido de sílice activado en 150 mL de tolueno seco y degasado, bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 2 g del organosilano APTES. La mezcla se calentó a la temperatura de reflujo y se agitó a 500 rpm durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, la sílica con tolueno se centrifugó y, posteriormente se evaporó el tolueno, se adicionó etanol y se sonicó la mezcla para dispersar el sólido, se siguió con la separación por centrifugación a 8,000 rpm durante 10 minutos. El sólido blanco se lavó cinco veces con EtOH y se secó bajo presión reducida durante una noche a 60 °C.^{3,39} Se realizó el mismo procedimiento para la funcionalización de SBA-16 con la modificación de las cantidades en los reactivos. Se utilizó 0.5 g de SBA-16 activado en 40 mL de tolueno seco y degasado bajo atmósfera de nitrógeno y se le adicionó 0.5 g de APTES.³

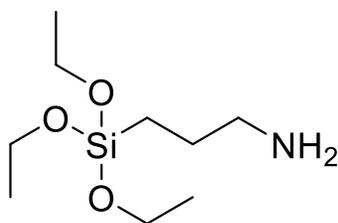


Figura 8.1. Estructura de 3-aminopropiltriétoxissilano.

Funcionalización del SBA-15 con APTES

Se siguió el procedimiento reportado por el grupo de trabajo de M. Fajardo.³⁶ El soporte de SBA-15 se dejó a vacío durante una noche. Posteriormente, el soporte se deshidrató a 175 °C bajo atmósfera de nitrógeno. El SBA-15 se suspendió en 30

mL de tolueno seco, se añadieron 1.9 mL (8.12 mmol) de APTES y se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. El soporte de sílice se recuperó por filtración, se lavó con tolueno y se secó bajo vacío antes de ser almacenado bajo nitrógeno.³⁶

Síntesis de los catalizadores de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, SBA-15-APTES-NPsRh y SBA-16-APTES-NPsRh

Se siguió el procedimiento descrito por el grupo de trabajo de I. Guerrero.³ En un matraz Fisher-Porter con agitador magnético se adicionaron 450 mg del soporte de sílice funcionalizada (Gel-SiO₂-APTES, SBA-15-APTES o SBA-16-APTES) y 117.5 mg de [Rh (OMe)COD]₂ y 50 mL de THF seco bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla del soporte con la sal de Rh se sonicó durante 1 minuto para la obtención de una suspensión homogénea de color amarillo. Posteriormente, se presurizó el reactor con 3 bar de hidrógeno y se agitó durante un día. Al terminar el tiempo de reacción se obtuvo una suspensión homogénea de color negro. Todos los disolventes orgánicos se evaporaron bajo presión reducida con una trampa de nitrógeno para obtener el catalizador que se secó bajo vacío durante 48 horas.³

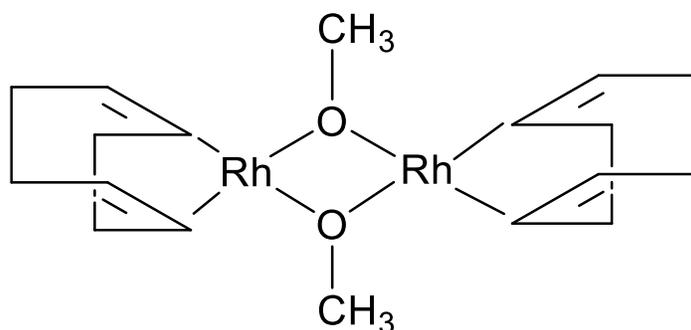


Figura 8.2. Estructura de dímero de metoxi(ciclooctadieno) rodio (I) [Rh (OMe)COD]₂.

Procedimiento general para la hidrogenación de acetofenona

En un reactor de acero inoxidable con un agitador magnético se adicionaron 5 mg del catalizador con NPsRh, 2 mL de heptano seco, 2 mmol de decano y 2 mmol de acetofenona. Posteriormente, el reactor se presurizó con 5 bar de H₂, se agitó a 300 rpm a una temperatura de 100 °C durante 2 horas. Al finalizar la reacción, el reactor se enfrió con un baño de hielo y se despresurizó. La mezcla de reacción con el catalizador se centrifugó, se decantó la mezcla de reacción y se filtró con celita para analizarla mediante cromatografía de gases.³

PROCEDIMIENTOS DE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS EN LOS SOPORTES DE SÍLICE

Los soportes de óxido de silicio funcionalizados se conectaron a la línea doble de vacío/nitrógeno y se dejaron bajo vacío durante una noche. Antes de usar los soportes, se calentaron en aceite durante una hora a 80 °C para eliminar el exceso de agua y disolvente en el soporte, esto con el fin de no producir óxidos de rodio durante la síntesis del catalizador.

En un matraz Fisher-Porter de 100 mL con un agitador magnético se adicionaron 450 mg del soporte funcionalizado* y 117.5 mg de [Rh(OMe)COD]₂ (ver **Tabla 8.1.**). Los dos sólidos en el matraz se mezclaron hasta que se observó un sólido de color amarillo. El reactor se cerró, se conectó a la línea doble de vacío/nitrógeno, se purgó y se dejó en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 50 mL de THF seco con una cánula, asegurando que el sistema mantuviera la atmósfera de nitrógeno en todo momento, la suspensión se sonicó por un minuto. Al matraz Fisher-Porter se le cambió el septum por la tapa del reactor y se dejó nuevamente en atmósfera de nitrógeno.

**Se observó un cambio de masa en los catalizadores debido a la absorción de agua del ambiente.*

El matraz Fisher-Porter se conectó por medio de los swagelok al reactor de acero inoxidable. Se realizó una purga al sistema, se presurizó el matraz a una presión de

3 bar y se dejó reaccionar durante un día. Al inicio de la síntesis del catalizador la mezcla de reacción tenía un color amarillo y después de 15 minutos se observó un cambio de color a negro indicando que el rodio se estaba reduciendo.

Tabla 8.1. Masa de los soportes de óxido de silicio y rodio.

Soporte	Masa del soporte [mg]	Masa de [Rh (OMe) COD] ₂ [mg]
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	451.32	119.04
SBA-15-APTES-NPsRh	342.00	89.69
SBA-16-APTES-NPsRh	516.75	134.84

El matraz Fisher-Porter se conectó a la línea doble de vacío/nitrógeno para despresurizarlo, se cambió la tapa del reactor por un septum y se trasvasó la mezcla de reacción con una cánula a un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. El tubo Schlenk con la mezcla de reacción se conectó a una trampa de nitrógeno en la línea doble de vacío/nitrógeno para evaporar el disolvente, al final todo el catalizador se quedó en las paredes y se dejó bajo vacío durante un día. El catalizador Gel-SiO₂-APTES-NPsRh tiene una coloración negra, el catalizador SBA-15-APTES-NPsRh y SBA-16-APTES-NPsRh presentan una coloración negra-gris. En la **Tabla 8.2.**, se muestran las masas de los tres catalizadores.

Tabla 8.2. Masa de los catalizadores de nanopartículas de rodio

Soporte	Masa [mg]
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	402.00
SBA-15-APTES-NPsRh	365.00
SBA-16-APTES-NPsRh	549.49

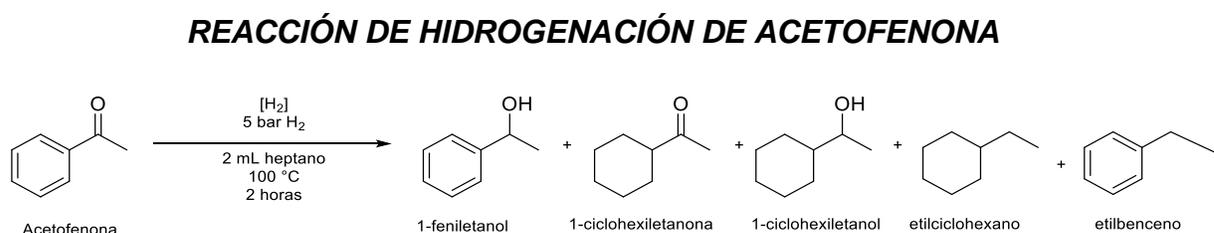


Figura 8.3. Esquema de reacción de la hidrogenación de acetofenona.

En un reactor de acero inoxidable se agregaron aproximadamente 5 mg de catalizador, 2 mL de heptano, 195 μ L de decano (1 mmol) y 236 μ L de acetofenona (2 mmol) y se presurizó con 5 bar de hidrógeno a una temperatura de 100 °C durante 2 horas a 300 rpm. Se mantuvo constante la presión de 5 bar en el sistema. Al finalizar el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor en un baño de hielo y al llegar a una temperatura de 20 °C se despresurizó y se extrajo la mezcla de reacción con el catalizador y se lavó con 2 mL de heptano. La mezcla de reacción se centrifugó durante 10 minutos a 1200 rpm donde el catalizador quedó al fondo del tubo, la mezcla de reacción se filtró en una pipeta Pasteur que contenía en su interior algodón y celita para eliminar todo rastro de las NPsRh. La mezcla de la hidrogenación de acetofenona se colocó en un vial con MgSO₄ para eliminar la humedad en la disolución y se filtró nuevamente para inyectarla en el CG. La reacción de hidrogenación se repitió varias para estudiar la conversión, selectividad y actividad catalítica variando la masa de los catalizadores (ver **Tabla 8.3**).

Tabla 8.3. Masa de los catalizadores con nanopartículas de rodio en reacción de hidrogenación de acetofenona

Clave de reacción	Catalizador	Catalizador [mg]
RHA-001	Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	5.4
RHA-003	SBA-15-APTES-NPsRh	5.6
RHA-004	SBA-16-APTES-NPsRh	5.3
RHA-005	SBA-16-APTES-NPsRh	5.8
RHA-006	SBA-15-APTES-NPsRh	43.2
RHA-007	SBA-15-APTES-NPsRh	44.2
RHA-008	SBA-15-APTES-NPsRh	43.4
RHA-009	SBA-15-APTES-NPsRh	43.8
RHA-011	Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	7.6
RHA-012	Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	7.4
RHA-015	SBA-16-APTES-NPsRh	5.2
RHA-016	SBA-16-APTES-NPsRh	5.1

ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

Se prepararon cuatro viales con diferentes concentraciones de acetofenona, 1-feniletanol, 1-ciclohexiletanol y decano en 2 mL de heptano para obtener sus tiempos de retención y su área bajo la curva en distintos métodos de inyección. Asimismo, se preparó un vial con todos los compuestos para verificar si existe algún cambio en los tiempos de retención o área bajo la curva. Se probaron tres métodos distintos de inyección, dos de ellos mostraban señales sobrepuestas de los compuestos o eran muy anchas, el único método que mostró una buena resolución en los picos de las señales y tiempos de retención es la rampa de temperatura, en la **Tabla 8.4** se muestran dichas condiciones.

Tabla 8.4. Contenido de viales para la inyección en CG

Componente del CG	Temperatura [°C]
Inyector	220
Horno	40 - 180
Detector	220

*Rampa de temperatura

A continuación, se muestran en la **Tabla 8.5** los tiempos de retención de los compuestos que se formaron en la reacción de hidrogenación de acetofenona.

Tabla 8.5. Tiempos de retención para los diferentes productos y reactivos

Sustancia	Tiempo de retención*
Heptano	3.07
Decano	3.29
Etilbenceno	3.69
1-ciclohexiletanona	5.62
1-ciclohexiletanol	8.71
Acetofenona	11.35
1-feniletanol	19.64

*Se emplean los tiempos de retención de la rampa de temperatura.

9. REFERENCIAS

- [1] Serrano-Maldonado, A.; Rozenel, S. S.; Jiménez-Santiago, J. L.; Guerrero-Ríos, I.; Martín, E. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 4373-4382.
- [2] Evans, P. A. (2005). *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [3] Pulido-Díaz, I. T.; Serrano-Maldonado, A.; López-Suárez, C. C.; Méndez-Ocampo, P. A.; Portales-Martínez, B.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Salas-Martín, K. P.; Guerrero-Ríos, I. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 3289-3298.
- [4] Ludwig, J. R.; Schindler, C. S. *Chem. 2*, **2017**, 313-316.
- [5] Rossi, L. M.; Fiorio, J. L.; García, M. A. S.; Ferraz, C. P. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 5889-5915.
- [6] Anastas, P.; Wghbali, N. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 301-312.
- [7] Castro, A.; Sad, M. (2014). Cap. 1 Catálisis heterogénea. *Fundamentos de catálisis heterogénea* (pp. 11-13). Santa Fe: Ediciones UNL.
- [8] Zanella, R. *Mundo Nano*, **2014**, *7*, 6-82.
- [9] Kozuch, S.; Martin, J. M. *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 2787-2794.
- [10] Oro, L. A.; Sola, E. (2000) Cap. 1 Conceptos básicos y reacciones fundamentales en catálisis homogénea. *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea* (pp. 1-4). Zaragoza: CYTED.
- [11] Huidobro-Pahissa, A. (2003) *Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt- Sn. Efecto promotor de TiO₂*. Tesis de doctorado. Universidad de Alicante.
- [12] Leyrit, P.; McGill, C.; Quignard, F.; Choplin, A. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **1996**, *112*, 395-400.
- [13] Choplin, A.; Quignard, F. *Coordin. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 1679-1702.
- [14] Kagan, H. B. *Angew. Che. Int. Edit.*, **2012**, *51*, 7376-7382.
- [15] Stark, W. J.; Stoessel, P. R.; Wohlleben, W.; Hafner, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 5793-5805.
- [16] Marouzi, S.; Sabouri, Z.; Darroudi, M. *Ceram. Int.*, **2021**, *47*, 19632-19650.
- [17] Isa, E. D. M.; Shameli, K.; Jusoh, N. W. C.; Sukri, N. A. M.; Ismail, N. A. *Mater. Sci. Eng.*, **2021**, 1051.

- [18] Marquez-Medina, M. D.; Prinsen, P.; Li, H.; Shih, K.; Romero, A. A.; Luque, R. *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 389-396.
- [19] Serrano, A. (2020). *Efecto del estabilizante en nanopartículas de Rh: Modulación de selectividad en procesos catalíticos multietapa*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [20] Astruc, D. (2008). *Transitions-metal nanoparticles in catalysis: From historical background to the state-of-the-art*. *Nanoparticles and Catalysis*, Alemania: Wiley-VCH.
- [21] Saldías, C.; Bonardd, S.; Quezada, C.; Radic, D.; Leiva, Á. *J. Nanosci. Nanotechno.*, **2017**, *17*, 87-114.
- [22] Costa, N. J. S.; Rossi, L. M. *Nanoscale*, **2012**, *4*, 5826-5834.
- [23] Amiens, C.; Ciuculescu-Pradines, D.; Philippot, K. *Coordin. Chem. Rev.*, **2016**, *308*, 409-432.
- [24] Campisi, S.; Schiavoni, M.; Chan-Thaw, C. E.; Villa, A. *Catalysts* **2016**, *6*, 185.
- [25] Jaramillo, L. Y.; Henao, W.; Romero-Sáez, M. *J. Porous Mat.*, **2020**, *27*, 1669-1676.
- [26] Akashi, T.; Nakazawa, J.; Hikichi, S. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2013**, *371*, 42-47.
- [27] Amirnejat, S.; Movahedi, F.; Masrouri, H.; Mohadesi, M.; Kassae, M. Z. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2013**, *378*, 135-141.
- [28] Tsoncheva, T.; Dal Santo, V.; Gallo, A.; Scotti, N.; Dimitrov, M.; Kovacheva, D. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2011**, *406*, 13-21.
- [29] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicore, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1739-1758.
- [30] Krajczewski, J.; Ambroziak, R.; Kudelski, A. *RSC Adv.*, **2022**, *12*, 2123-2144.
- [31] Yuan, Y.; Yan, N.; Dyson, P. J. *ACS Catal.*, **2021**, 1057-1069.
- [32] Claver, C. (2018). *Rhodium Catalysis*. Springer Cham.
- [33] Castelbou, J. L.; Bresó-Femenia, E.; Blondeau, P.; Chaudret, B.; Castellón, S.; Claver, C.; Godard, C. *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 3160-3168.

- [34] Harada, M.; Abe, D.; Kimura, Y. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2005**, 292, 113-121.
- [35] Serrano-Maldonado, A.; Reina, A.; Portales-Martínez, B.; Guerrero-Ríos, I. *Eur. J. Inor. Chem.*, **2020**, 2020, 2506-2511.
- [36] Del Hierro, I.; Pérez, Y.; Fajardo, M. *Appl. Organomet. Chem.*, **2016**, 30, 208-214.
- [37] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024-6036.
- [38] Wróblewska, A.; Makuch, E.; Retajczyk, M.; Srenscek-Nazzal, J.; Koren, Z. C.; Michalkiewicz, B. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2021**, 311, 110685.
- [39] Li, H.; Wang, L.; Li, P. *Synthesis*, **2007**, 11, 1635-1642.
- [40] Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, 257, 276-281.
- [41] Rubinson, K. A.; Rubinson, J. F. (2001). Cap. 10 Espectroscopias infrarroja y Raman: espectroscopias vibracionales. *Análisis Instrumental* (474-478). Madrid: Pearson Education.
- [42] Cruncho, C. I. C.; Baleizao, C.; Farinha, J. P. S. *Anal. Chem.*, **2017**, 89, 681-687.
- [43] Nakamoto, K. (2008). Cap. 1 Applications in Coordination Chemistry. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination, Compounds, part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* (pp. 23-25). Wiley-VHC.
- [44] Sin autor. Cap. 3 Adsorción de sólidos mesoporosos (pp. 19-37).
- [45] Malainey, M. E. (2011). Cap. 38 Elemental Analysis. *A Consumer's Guide to Archaeological Science* (pp. 493-494). NY: Springer New York.
- [46] Ebnesajjad, S. (2011). Cap. 4 Surface and Material Characterization Techniques. *Handbook of Adhesives and Surface Preparations Technology, Applications and Manufacturing* (pp. 44-47). William Andrew.
- [47] Zhang, S.; Li, L.; Kumar, A. (2008). Cap. 10 Macro and Micro Thermal Analyses. *Materials Characterization Techniques* (pp. 286-287). NW: CRC Press.

- [48] Malainey, M. E. (2011). Cap. 34 Atomic and Emission Spectroscopy. *A Consumer's Guide to Archaeological Science* (pp. 446-448). NY: Springer New York.
- [49] Thompson, J. M. (2018). *Infrared Spectroscopy*. NY: Pan Stanford.
- [50] Reimer, L. (1998). *Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*. Heidelberg: Springer Berlin.
- [51] Boehlke, P. R. (2022). Scanning Electron Microscopy. *Salem Press Encyclopedia of Science*.
- [52] Reimer, L.; Kohl, H. (2008). *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science & Business Media.
- [53] Wolfe, S. L. (2022). Transmission Electron Microscopy. *Salem Press Encyclopedia of Science*.
- [54] Sing, K. *Colloid Surface*, **2001**, 187-188, 3-9.
- [55] Smith, R. W. (2022). Gas Chromatography (GC). *Salem Press Encyclopedia of Science*.
- [56] Dettmer-Wilde, K.; Engewald, W. (2014) *Practical Gas Chromatography a Comprehensive Reference*. Heidelberg: Springer Berlin.

10. ANEXO

10.1 Métodos de caracterización de catalizadores basados en NPsM

Una parte fundamental para el análisis de los soportes funcionalizados y los catalizadores híbridos son las técnicas de caracterización que proporcionan información sobre las propiedades físicas y químicas de las muestras para poder correlacionar sus efectos con la reactividad.

El **análisis elemental** (AE) permite la medición en porcentaje de ciertos elementos como el carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre en muestras orgánicas o algunas inorgánicas. En el proceso general de la muestra se involucra la combustión de esta, la reducción a gases simples, la separación de gases de combustión y por último su detección. Los gases de combustión generalmente se hacen reaccionar con otros reactivos para obtener el dióxido de carbono, el nitrógeno, el azufre se mide como dióxido de azufre y el hidrógeno se mide en vapor de agua. Además, con la información que aporta esta técnica se puede identificar si una sustancia es orgánica, y si es el caso se puede calcular la fórmula empírica de ésta.⁴⁵

El **análisis termogravimétrico** (TGA) es una técnica para medir la cantidad y la tasa de cambio en la masa de una muestra al aumentar la temperatura bajo una atmósfera controlada. Las mediciones resultantes se usan para determinar la composición de la muestra y obtener el intervalo en el cual la muestra es estable térmicamente hasta una temperatura máxima de 1000 °C. Además, la información que proporciona el TGA son las pérdidas o ganancias de masa por la descomposición de materiales orgánicos, deshidratación, evaporación de los disolventes volátiles, la estabilidad térmica, la cinética de descomposición, la estabilidad oxidativa, la composición de los sistemas multicomponente y el efecto de las atmósferas reactivas o corrosivas en los materiales.^{46,47}

En la **espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente** (MP-AES) es necesario que la muestra sea líquida o se encuentre en disolución, si la muestra es sólida se hace un tratamiento con ácido fuerte. En esta técnica de análisis los átomos de la muestra se atomizan, ionizan y se excitan mediante una

fuerza de energía térmica, en tanto que los iones que se encuentran excitados regresan a su estado fundamental, éstos emiten una luz característica del elemento que posteriormente se detecta mediante un analizador multicanal que puede captar varias luces o frecuencias de diferentes elementos al mismo tiempo y que pueden ser analizadas cuantitativamente, lo que ayuda al análisis de muestras con varios componentes. La fuente de energía térmica es una antorcha de plasma que puede producir temperaturas mayores a las de una llama, en este tipo de temperaturas se alcanza a atomizar gran parte de la muestra.⁴⁸

En la **espectroscopía infrarroja** (IR) se usa una parte del espectro de radiación electromagnética que se localiza entre la región del ultravioleta y la región de baja energía de la radiofrecuencia. La región de infrarrojo con mayor interés en la química orgánica es la del infrarrojo medio que abarca desde los 4000 cm^{-1} hasta los 625 cm^{-1} , sin embargo, la región del infrarrojo lejano es de interés aportando información de los enlaces entre metales y moléculas orgánicas, esta región abarca de los 625 cm^{-1} hasta los 50 cm^{-1} y en estos intervalos de la región del infrarrojo es posible identificar la frecuencia de vibración de los enlaces de las moléculas. Es común reportar en los espectros de infrarrojo las bandas de absorción que están asociadas a grupos funcionales en unidades de frecuencia (cm^{-1}), además, nos permiten identificar si el compuesto es aromático o alifático, el patrón de sustitución o el tipo de enlace.⁴⁹

La **microscopía electrónica de barrido** (SEM) es una potente técnica de análisis que genera imágenes de la superficie de las muestras a granel por medio de un haz de electrones y se requiere que se encuentre bajo vacío para evitar interferencias por moléculas de gas. El SEM emplea cañones de electrones y sistemas de lentes condensadores que por medio de campos electromagnéticos enfocan y dirigen los electrones a la muestra y que son detectados por detectores de electrones secundarios y retrodispersados, además se emplean diferencias de potencial menores y haces más delgados que en los análisis de TEM. Las emisiones que generan el haz de electrones en la superficie de la muestra producen electrones retrodispersados y secundarios que se detectan como una señal para generar una

imagen de la superficie. Las micrografías obtenidas por SEM tienen una gran profundidad de campo y sombreado, lo que permite una clara perspectiva de la superficie, sin embargo, éstas solo se disponen en blanco y negro.^{50,51}

La **microscopía electrónica de transmisión** (TEM) es una técnica similar al SEM, ya que se pueden obtener imágenes de la muestra con un haz de electrones que funciona como una fuente de iluminación en condiciones de vacío para evitar colisiones entre los electrones y moléculas de gas. Los haces de electrones que se emplean para la iluminación tienen longitudes de onda cortas, lo que hace posible la visualización de objetos tan pequeños como átomos individuales, además son enfocados mediante lentes magnéticas que emiten campos electromagnéticos para dirigir el haz. Los materiales con un número atómico alto, como plomo, oro o uranio dispersan más a los electrones. Para generar la imagen de la muestra, ésta debe ser una capa delgada con un espesor entre (5 a 100) *nm* debido a que los electrones pasan a través de la muestra y no se reflejan sobre la superficie como sucede en la técnica de SEM.^{52,53}

Y, por último, las **isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno** son de gran importancia debido a que se pueden caracterizar una gran cantidad de materiales porosos mediante el gas de nitrógeno a 77 K. En esta técnica se implementa el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para determinar el área superficial de la muestra basándose en un modelo simplificado de fisisorción donde las moléculas de la primera capa actúan como sitios para las siguientes moléculas y que no se permiten las interacciones laterales, ya que se supone que todas las capas por encima de la primera tienen propiedades líquidas, otro de los métodos empleados es el de BJH (Barret-Joyner-Halenda) para obtener la distribución de tamaño de los poros a partir de las isotermas de nitrógeno. Además, con las isotermas que se obtienen se puede identificar a qué tipo de material pertenece, ya sean materiales microporosos, mesoporosos, sólidos no porosos, aunque solo es una simplificación de lo que ocurre realmente, ya que en algunas ocasiones llega a ser muy difícil clasificar los materiales.^{44,54}

En la **Tabla 10.1.** se muestran un resumen de la información que aportan las técnicas de caracterización más usadas en el área de la catálisis.

Tabla 10.1. Información que aportan las técnicas de caracterización.

Técnica de caracterización	Información que aporta sobre las NP _{SM} soportadas
Análisis elemental	Porcentaje de C, N, H y S.
Análisis termogravimétrico	Estabilidad térmica, porcentaje de humedad y temperatura de descomposición.
Difracción de Rayos X de polvo	Arreglo estructural de los soportes.
Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente	Cantidad de metal en catalizador
Espectroscopia de Infrarrojo	Grupos funcionales y propuestas de enlaces de coordinación mediante las señales.
Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión	Tamaño de partícula y estructura superficial.
Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	Área superficial, diámetro y volumen de poro.

Una de las técnicas usadas para la obtención de la conversión y selectividad de la hidrogenación de acetofenona es la **cromatografía de gases** (CG) que es una técnica analítica considerada un método físico para la separación de componentes en muestras complejas mediante su distribución en dos fases en función de la atracción que presenten en las mismas, la primera fase es estacionaria y puede ser un sólido poroso o no poroso o un líquido inmovilizado que se encuentra dentro de la columna, la segunda fase es móvil y puede ser un gas, líquido o flujo supercrítico y tiene una dirección definida por la fuerza de gravedad, fuerzas capilares o presión. Los analitos que presenten una mayor atracción con la fase estacionaria tendrán un mayor tiempo de retención, contrario a los componentes que tengan una interacción fuerte con la fase móvil, éstos saldrán con mayor rapidez hacia el detector. Por lo tanto, los componentes de la mezcla llegan al detector en orden creciente de atracción por la fase estacionaria. Asimismo, se pueden acoplar distintos tipos de

detectores, aunque el más común es el detector de ionización de llama (FID) que al ionizar los componentes de la muestra presenta una variación en la corriente eléctrica, además, la respuesta es proporcional a la concentración del analito.^{55,56}

10.2 Análisis elemental (AE):

En la **Tabla 10.2** se muestran los porcentajes de los elementos de carbono, hidrógeno y nitrógeno después de la funcionalización del soporte de SBA-15, lo que confirma que el APTES se encuentran sobre la superficie y canales del soporte. Además, se muestran porcentajes similares con los del soporte de gel de óxido de sílice, otro criterio para la confirmación del APTES en el soporte son las señales que se presentan en el espectro infrarrojo del soporte de SBA-15-APTES (**Figura 10.2**) como el grupo amino (-NH₂) y metilo (-CH₂-).

Tabla 10.2. Análisis elemental del SBA-15-APTES.

Masa [mg]	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno
2.22	5.18 %	1.49 %	1.68 %

Los porcentajes que se muestran en la **Tabla 10.3** del catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh confirman que aún después de la carga de NPsRh siguen presentes moléculas de organosilano sobre la superficie y canales del soporte de SBA-15-APTES. Asimismo, se observa una similitud en los porcentajes de hidrógeno y nitrógeno si lo comparamos con el soporte funcionalizado (ver **Tabla 10.2**) pero, el porcentaje de carbono se multiplica, es muy parecido al comportamiento del catalizador con el soporte de gel de óxido de sílice. Además, se vuelve a confirmar la presencia del APTES con las señales del grupo amino (-NH₂) y metilo (-CH₂-) en el espectro de infrarrojo (**Figura 6.6**).

Tabla 10.3. Análisis elemental del SBA-15-APTES-NPsRh.

Masa [mg]	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno
2.0	12.2 %	1.9 %	2.7 %

El análisis elemental del soporte de SBA-16-APTES no se realizó debido a que no se contaba con más muestra sin NPsRh. En la **Tabla 10.4** se observa que hay porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno en el soporte de SBA-16-APTES-NPsRh por lo que se sigue manteniendo funcionalizado la superficie y canales del soporte con moléculas de organosilano. Esto se vuelve a confirmar con las señales del grupo amino (-NH₂) y metilo (-CH₂-) en el espectro de infrarrojo (**Figura 6.6**).

Tabla 10.4. Análisis elemental SBA-16-APTES-NPsRh.

Masa [mg]	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno
1.9	5.6 %	2.2 %	2.1 %

En la **Tabla 10.5** se muestra las fórmulas empíricas de los organosilanos que se encuentran en la superficie de cada uno de los soportes y catalizadores. Además, se observa la ecuación empleada para obtener la fórmula empírica y un ejemplo para calcularla.

Tabla 10.5. Fórmula empírica calculada con el análisis elemental.

Muestra	Fórmula empírica
Gel-SiO ₂ -APTES	C ₃ H ₉ N ₁
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	C ₇ H ₁₅ N ₁
SBA-15-APTES	C ₄ H ₁₂ N ₁
SBA-15-APTES-NPsRh	C ₅ H ₁₀ N ₁
SBA-16-APTES-NPsRh	C ₃ H ₁₅ N ₁

Ejemplo para el cálculo de la fórmula empírica del organosilano presente en el catalizador Gel-SiO₂-APTES

Datos experimentales del análisis elemental para el Gel-SiO₂-APTES que sustituyen en X

Masa [mg]	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno
2.10	6.3 %	1.6 %	2.6 %

$$\frac{X \%}{100 \% \cdot \text{Masa}_{\text{total}} [\text{g}] \cdot \text{Mm}_x \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = \text{mol}_x$$

$$\text{mol}_C = 2.51 \quad \text{mol}_H = 8.79 \quad \text{mol}_N = 0.87$$

Se dividirá las cantidades de sustancia de los elementos entre el que tenga una menor cantidad de sustancia:

$$\frac{2.51 \text{ mol}_C}{0.87 \text{ mol}_N} \approx 3 \quad C_3$$

$$\frac{8.79 \text{ mol}_H}{0.87 \text{ mol}_N} \approx 9 \quad H_9$$

$$\frac{0.87 \text{ mol}_N}{0.87 \text{ mol}_N} \approx 1 \quad N_1$$

De acuerdo con los datos obtenidos para la fórmula empírica de los soportes funcionalizados y catalizadores, se aprecia una variación en todas las fórmulas calculadas y que no son cercanas a la ideal que es $C_3H_8N_1$ debido a que en este cálculo no se toma en cuenta el grupo trietoxisilano del APTES, ya que no se obtuvo su porcentaje de silicio y oxígeno. Los datos que presentan una mayor variación son los del catalizador de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh con cuatro carbonos y siete hidrógenos extra comparados con la fórmula general del APTES.

10.3. Espectroscopia de Infrarrojo (IR):

En la **Figura 10.1** se muestra el espectro IR del soporte de Gel-SiO₂-APTES donde se observan señales en 2900 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones del grupo metileno (-CH₂-), una señal en 1176 cm⁻¹ que se le atribuye al estiramiento del (C-N), que pertenece al grupo propilamina, sin embargo, no se observó una señal en aproximadamente 3500 cm⁻¹ que correspondería al grupo amino (-NH₂). El espectro presenta señales cercanas en 1100 cm⁻¹ y 800 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de los grupos silano (Si-O-Si y Si-O) del soporte de óxido de sílice que coinciden con los reportados en la literatura, sin embargo, no se observaron señales

del grupo silanol (Si-OH) que proceden de la superficie del soporte.⁴⁰ Para finalizar, se observa una señal cercana a los 1600 cm^{-1} que se les atribuye a las vibraciones del grupo H-O-H del agua fisisorbida en el soporte.⁴⁰

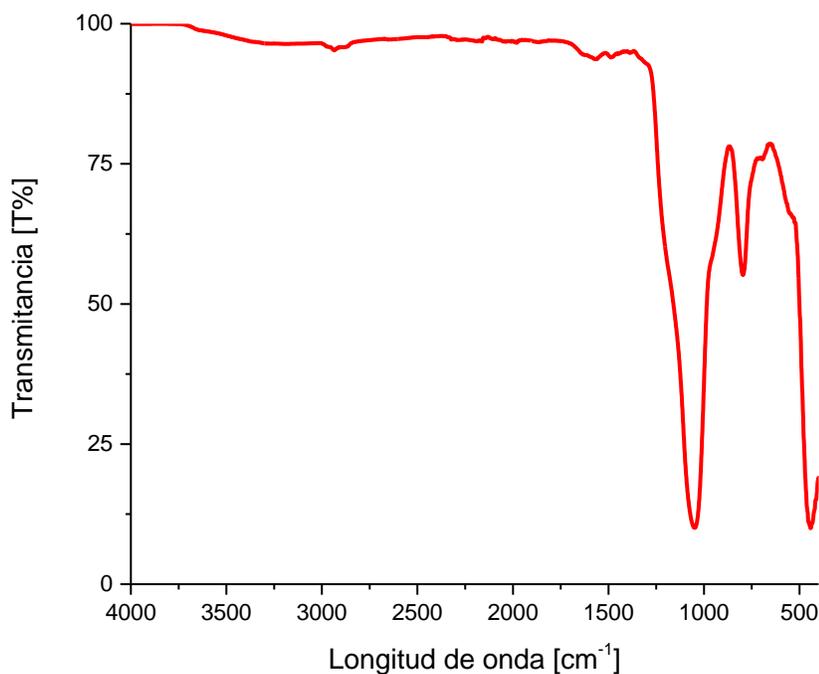


Figura 10.1. Espectro infrarrojo del Gel-SiO₂-APTES.

En la **Figura 10.2** se muestra el espectro infrarrojo del soporte de SBA-15-APTES, donde se puede observar múltiples señales en el intervalo de $(3750\text{ a }2750)\text{ cm}^{-1}$, la señal más cercana a 3500 cm^{-1} se le atribuye al estiramiento del grupo amino (-NH₂), la señal cercana a 2900 cm^{-1} es debido al estiramiento del grupo metileno (-CH₂), aunque, estas dos señales provienen del grupo propilamina. Además, alguna de las señales que se encuentra en el intervalo $(3650\text{ a }3200)\text{ cm}^{-1}$ puede corresponder al estiramiento del grupo silanol (Si-OH) que surge de la superficie del soporte, otras dos señales que se presentan están en aproximadamente 1050 cm^{-1} y 850 cm^{-1} y que son atribuidas a los estiramientos de los grupos silano (Si-O-Si y Si-O) respectivamente.

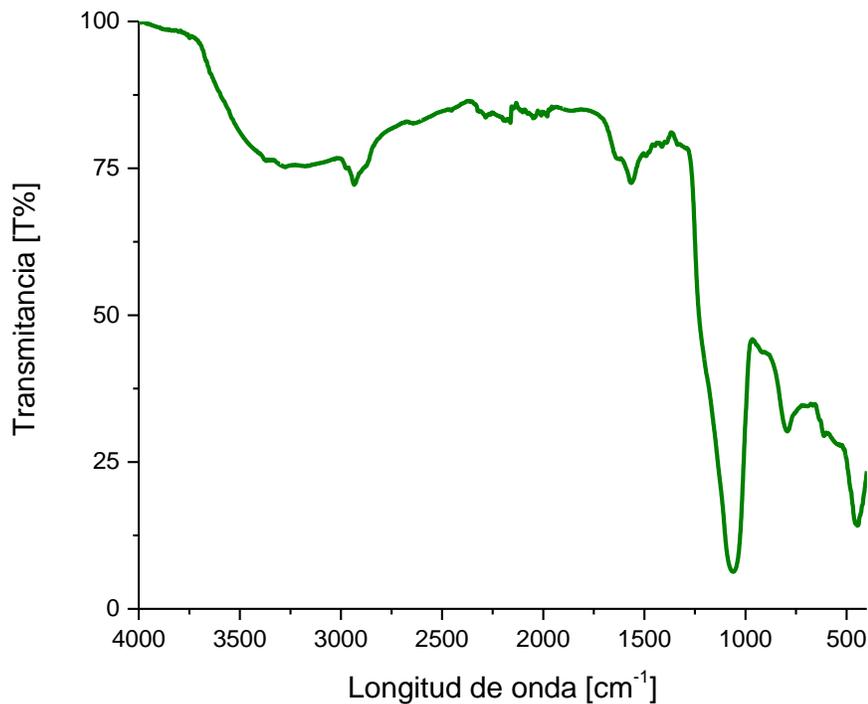


Figura 10.2. Espectro infrarrojo del SBA-15-APTES.

A continuación, se muestra la **Figura 10.3** con el espectro infrarrojo del soporte de SBA-16, donde se observan dos señales muy anchas en el intervalo de (3500 a 3300) cm⁻¹ debido al estiramiento del grupo silanol (Si-OH), además, existen otras dos señales en aproximadamente 1050 cm⁻¹ y 800 cm⁻¹ que son atribuidas a los estiramientos del grupo silano (Si-O-Si y Si-O) respectivamente, todas estas señales provienen del soporte del óxido de sílice.

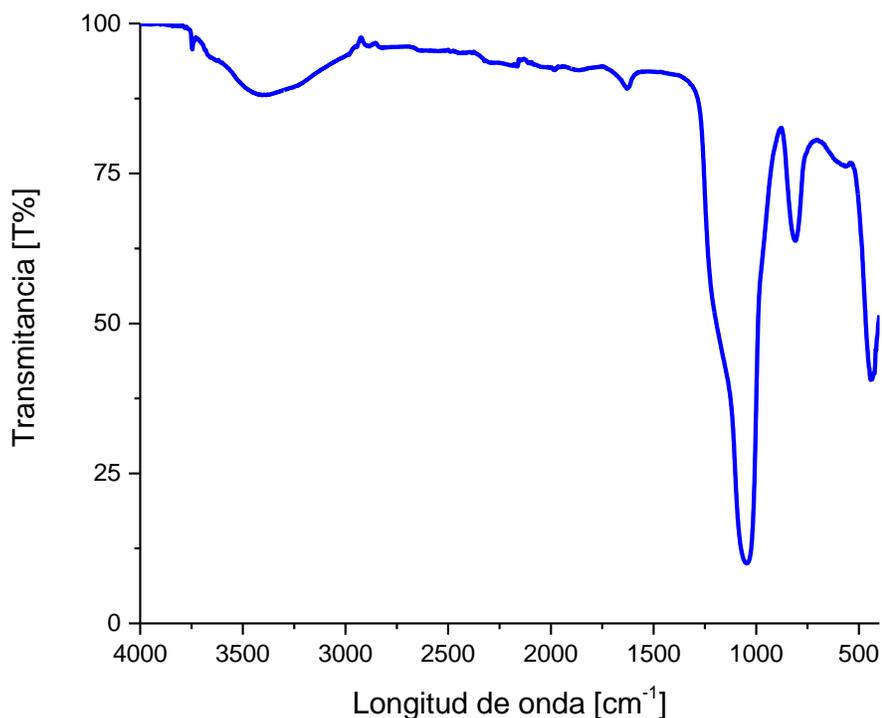


Figura 10.3. Espectro infrarrojo del SBA-16.

10.4. Termogravimetría (TGA):

A continuación, en las **Figuras 10.4-10.6** se muestran los termogramas de los catalizadores funcionalizados con nanopartículas de Rh con sus respectivas derivadas de masa donde se observan los intervalos de temperatura donde existe una disminución de la masa debido a la evaporación del agua y disolvente remante y descomposición del compuesto orgánico como el 3-aminopropiltriétoxilano (APTES), además de la ganancia de masa debido a la formación del óxido de Rh por la interacción con el oxígeno del ambiente (ver **Tabla 10.6**).

Tabla 10.6. Intervalo de ganancia de masa en los catalizadores.

Catalizador	Intervalo de ganancia de masa [°C]
Gel-SiO ₂ -APTES-NPsRh	255 – 550
SBA-15-APTES-NPsRh	355 – 500
SBA-16-APTES-NPsRh	320 - 500

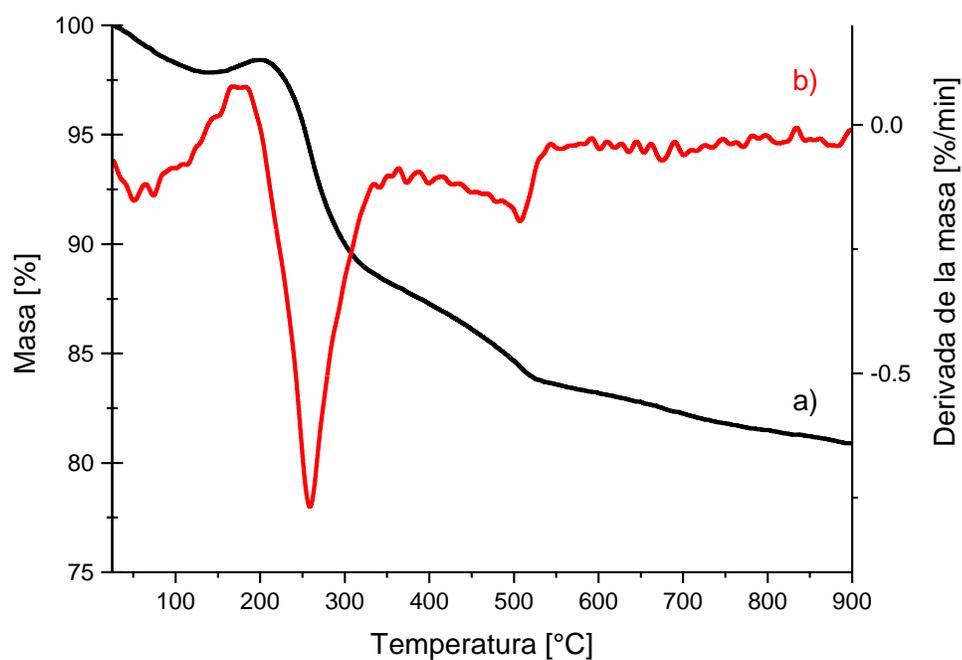


Figura 10.4. Termogramas de la descomposición térmica del (a) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh con la (b) derivada de masa.

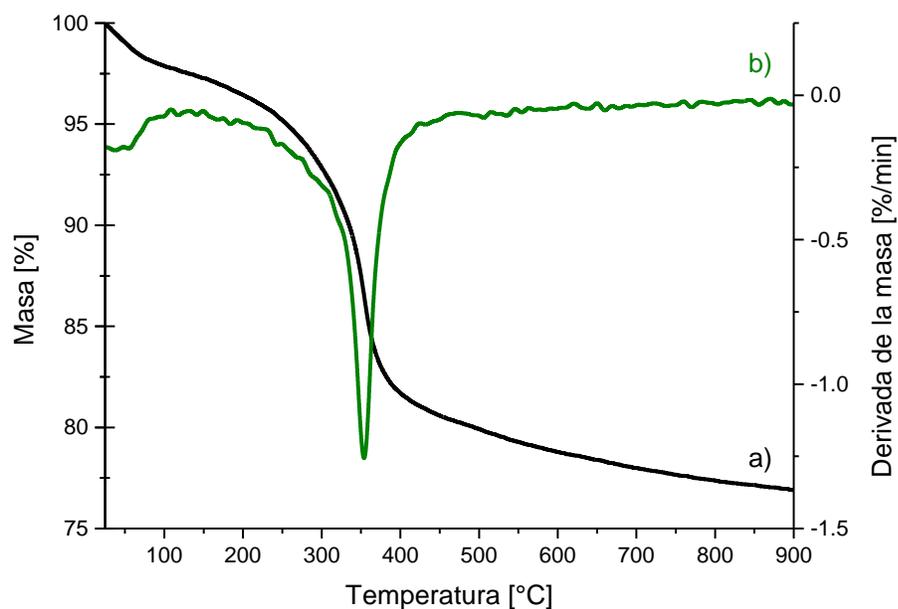


Figura 10.5. Termogramas de la descomposición térmica del (a) SBA-15-APTES-NPsRh con la (b) derivada de masa.

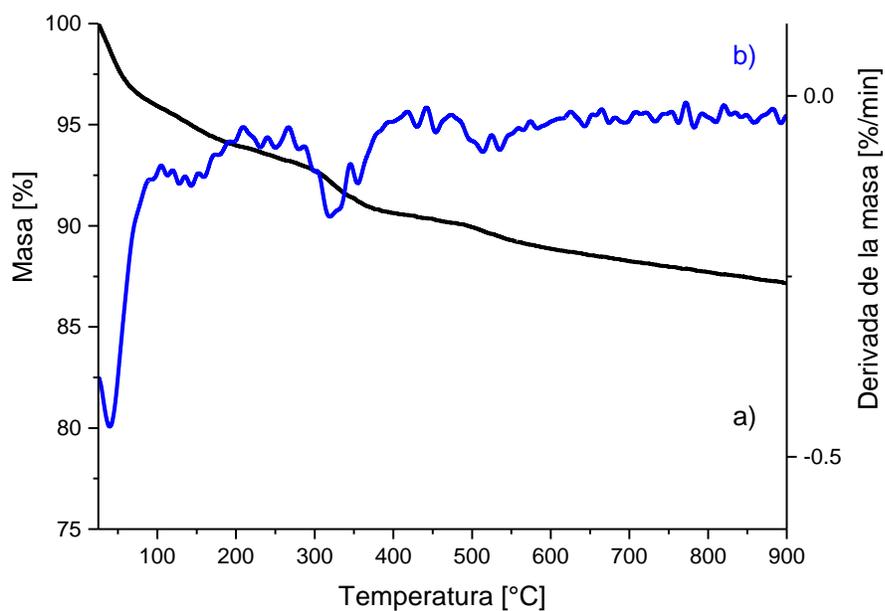


Figura 10.6. Termogramas de la descomposición térmica del (a) SBA-16-APTES-NPsRh con la (b) derivada de masa.

En la **Figura 10.7** se muestran los termogramas del soporte del Gel-SiO₂-APTES y del catalizador Gel-SiO₂-APTES-NPsRh, donde se muestra la pérdida de masa en las dos muestras en el intervalo de (25-120) °C y que se le atribuye a la evaporación del agua y disolvente orgánico que puede adsorber. Se observa otra pérdida importante en el intervalo de (200-550) °C que se debe a la descomposición del compuesto orgánico APTES que se encuentra en la superficie del gel de óxido de sílice. Uno de los puntos más importantes a destacar en el catalizador con nanopartículas de Rh es el aumento de masa en la muestra a una temperatura superior a 500 °C y se debe a la formación de óxido de Rh.

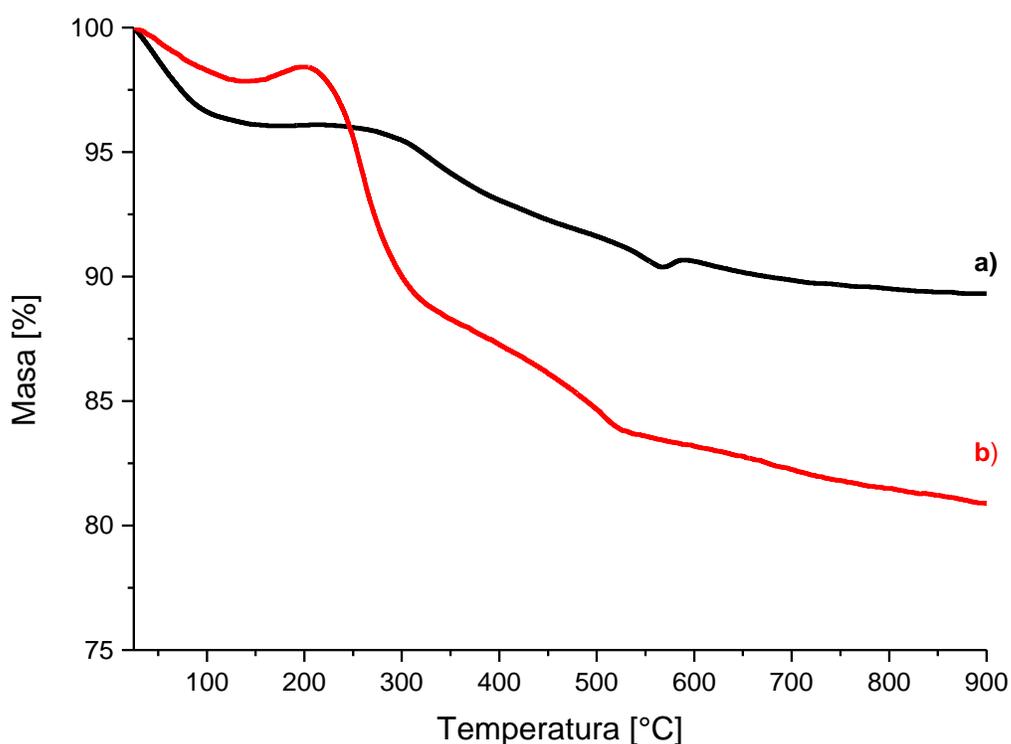


Figura 10.7. Termogramas de la descomposición térmica del (a) Gel-SiO₂-APTES y (b) Gel-SiO₂-APTES-NPsRh.

El soporte de SBA-15-APTES y el catalizador SBA-15-APTES-NPsRh se presentan en la **Figura 10.8** en la que se observa un comportamiento similar en los termogramas del soporte funcionalizado y el catalizador con NPsRh. La primera pérdida de masa se localiza en el intervalo de (25-130) °C y se le atribuye a la evaporación del agua y disolvente orgánico que puede estar presente en el soporte. La segunda pérdida de masa es en el intervalo de 175 °C a 550 °C que se debe a la descomposición del compuesto orgánico APTES que se encuentra en la superficie del soporte. Por último, existe solo en el termograma del catalizador un aumento en su masa a una temperatura mayor de 400 °C debido a la formación de óxido de rodio en la muestra.

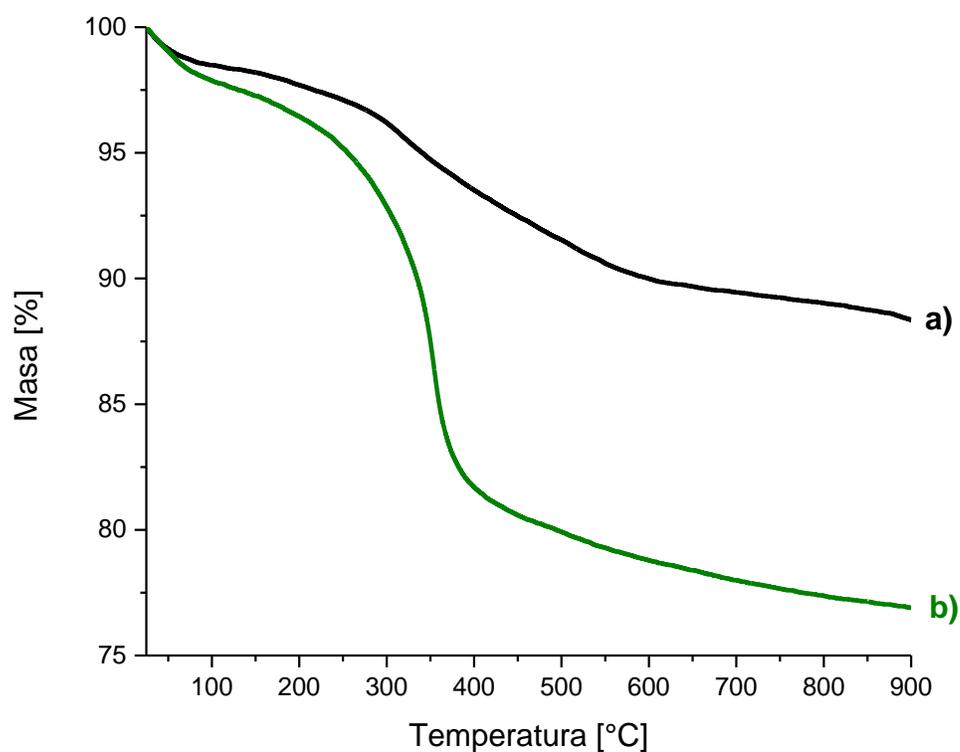


Figura 10.8. Termogramas de la descomposición térmica del (a) SBA-15-APTES y (b) SBA-15-APTES-NPsRh.

El soporte de SBA-16 y el catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh se presenta en la **Figura 10.9** donde se observan similitudes en la primera pérdida de masa que ocurre en un intervalo de (10-130) °C y que es asociada a la evaporación del agua y disolvente remanente en el soporte y catalizador. Debido a que solo se cuenta con muestra del soporte sin funcionalizar no se puede comparar con otro intervalo de pérdida de masa. Sin embargo, el termograma del catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh si se logra observa una disminución en el intervalo de (150-700) °C que se debe a la descomposición de los materiales orgánicos del APTES que se encuentran anclados en la superficie del SBA-16. Asimismo, se muestra un aumento en la masa del catalizador en alrededor de 398 °C confirmando la formación de óxido de Rh.

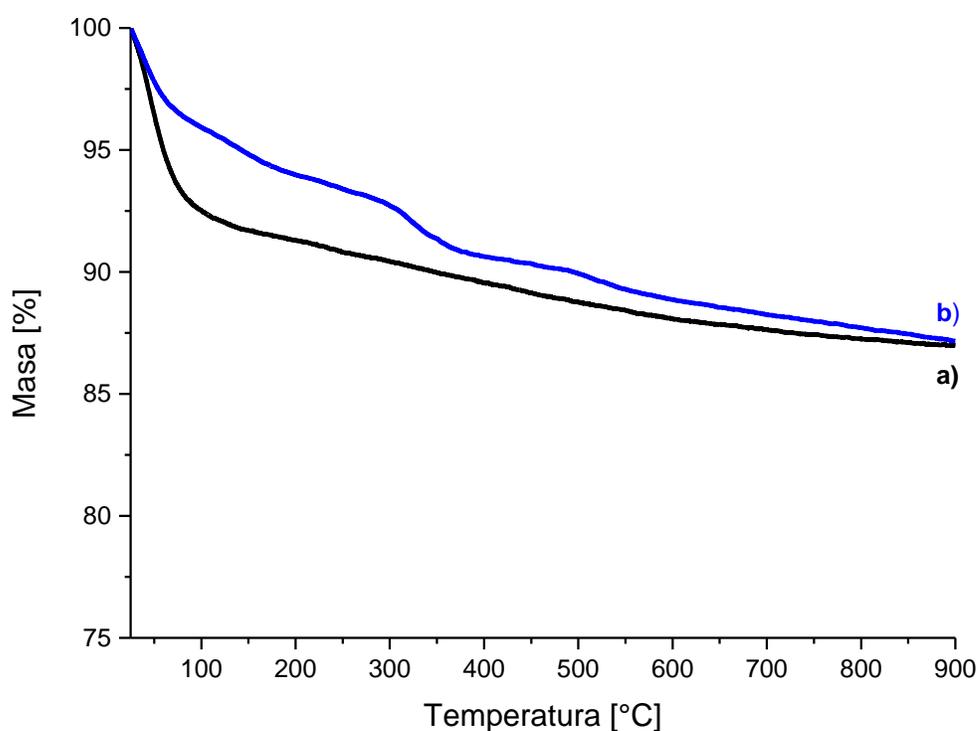


Figura 10.9. Termogramas de la descomposición térmica del (a) SBA-16 y (b) SBA-16-APTES-NPsRh.

10.5. Energía dispersiva de rayos X característicos (EDX):

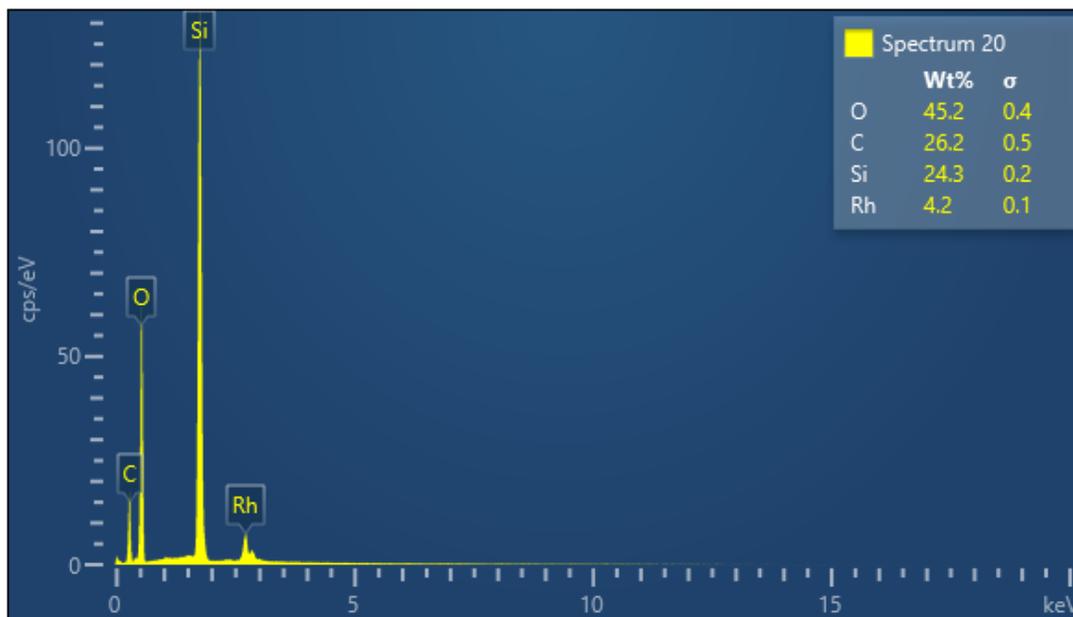


Figura 10.10. Gráfico EDX de la superficie del catalizador de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh.

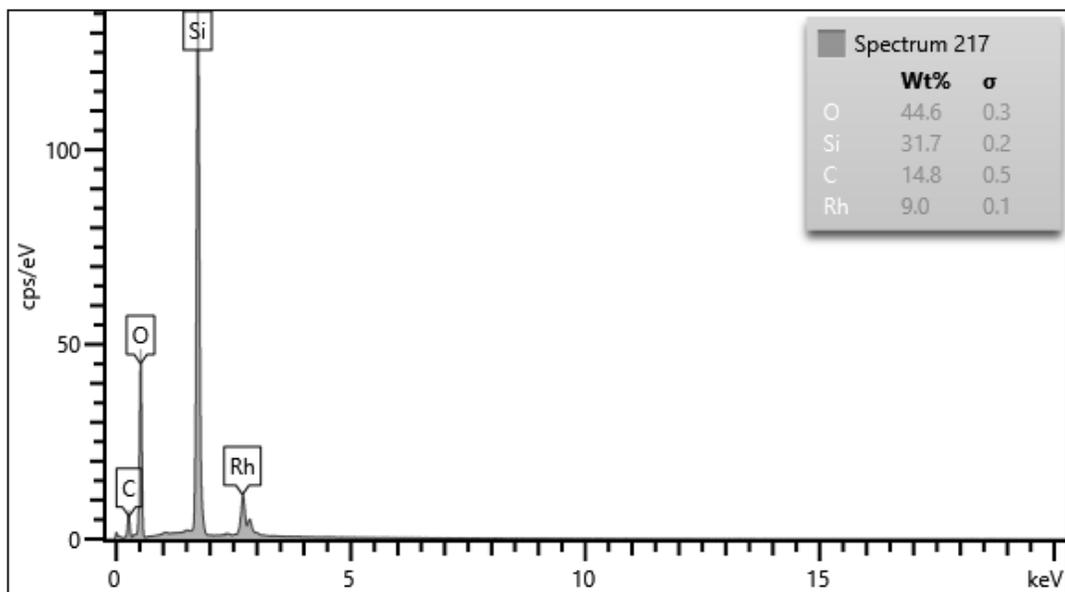


Figura 10.11. Gráfico EDX de la superficie del catalizador de Gel-SiO₂-APTES-NPsRh (repetición).

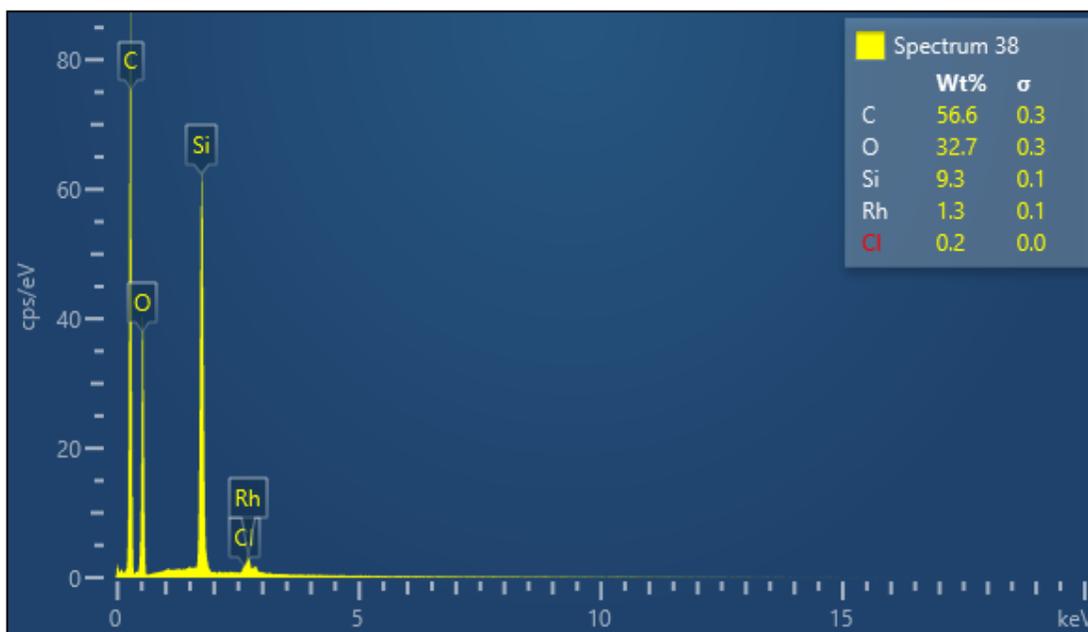


Figura 10.12. Gráfico EDX de la superficie del catalizador de SBA-15-APTES-NPsRh.

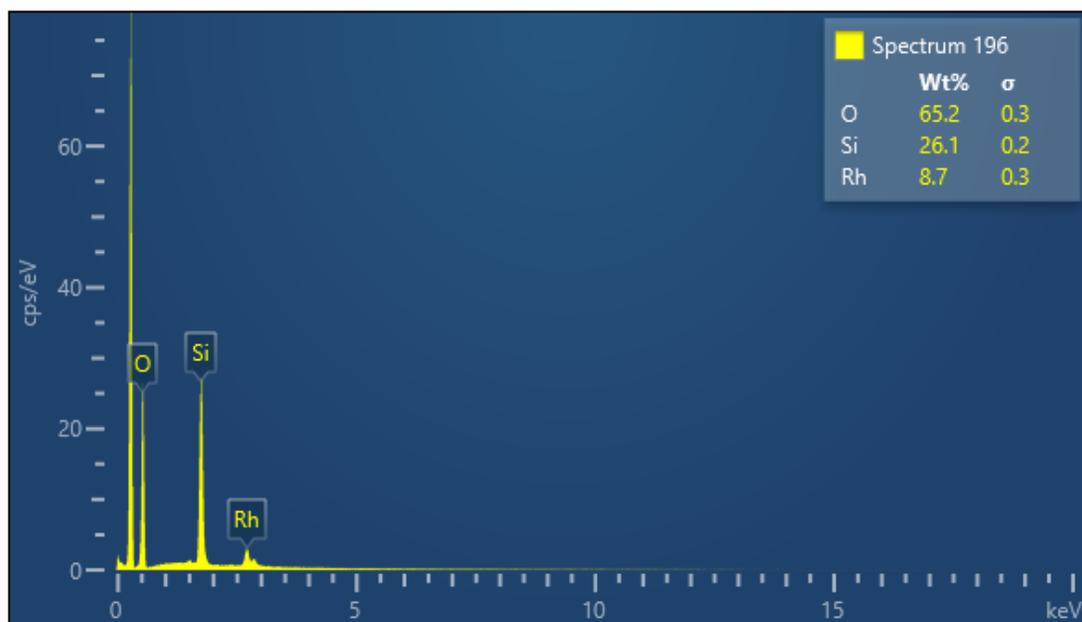


Figura 10.13. Gráfico EDX de la superficie del catalizador de SBA-16-APTES-NPsRh.

10.6. Datos de los equipos:

Análisis elemental: analizador elemental, Marca “Perkin Elmer”, Modelo 24000 Serie II CHNS/O, microbalanza analítica Marca “Sartorius” Modelo M2P, compuestos de calibración: cistina, acetanilida, y ácido sulfámico.

Análisis termogravimétrico: TGA 4000 Marca “Perkin Elmer”, con una precisión de ± 0.8 °C, exactitud ± 1 °C, intervalo de calentamiento de temperatura ambiente a 1000 °C.

Difracción de Rayos X de Polvo: difractómetro de rayos X, Modelo D8 Advance Davinvi, configuración Theta-Theta Marca Bruker AXS, tubos de rayos X cerámicos de Cu y Mo, detector Lyneye, 2 torres para 15 portamuestras cada una con autocambiador, goniómetro vertical theta/theta, máximo intervalo angular de medición utilizable en 2 θ : (1-168) °, tamaño mínimo de paso y avance mínimo de paso es de 0.0001°, velocidad de barrido en modo continuo es de 0.001°/min o menor, software de control del difractómetro D8 Advance Diffrac. Measurement Center paquete de evaluación Diffrac. Eva, base de datos: ICDD-PDF4: ICDD-PDF2, PDF4+, PDF4/Organics, PDF4/Minerals.

Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente con detector de masas: espectrofotómetro de absorción atómica SpectraAA 220 Marca “Varian”, espectrómetro de emisión atómica MP-AES 420, Marca “Agilent”, ICP-MS NexION 350, Marca “Perkin Elmer”, horno de microondas MDS 2000, Marca “CEM” y horno de microondas Multi Wave PRO, Marca “Anton Para”.

Espectroscopía de Infrarrojo: espectrofotómetro de FTIR/FIR Spectrum 400, Marca “Perkin Elmer”, rango: (4000-400) cm^{-1} y de (600 – 50) cm^{-1} , resolución espectral: (0.1 – 6.4) nm a 1000nm o (0.4 – 6.4) cm^{-1} para la banda a 3028 cm^{-1} en celda metano, reproducibilidad de longitud de onda ± 0.02 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , ± 0.008 cm^{-1} realizable, exactitud de longitud de onda: ± 0.1 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , señal/ruido: mayor que 50000:1 ms para 5 segundos de medición 174800:1 rms (rms es la raíz media de la señal) para 60 segundos de medición a 4 cm^{-1} .

Microscopía Electrónica de Barrido: barrido: JEOL JSM-5900-LV, resolución 3 nm HV y 5 nm LV, voltaje de aceleración: (0.3 a 3) kV (pasos de 100 V) y (3 a 30) kV (pasos de 1 kV), amplificación: 18X-300000X, cañón; termoiónico W, microanálisis (EDS): Oxford Aztec 100, Bajo vacío 10 a 270 Pa.

Microscopía Electrónica de Transmisión: JEOL JEM-2010, resolución: 0.19 nm, voltaje de aceleración: (80 a 200) kV, amplificación: X1000-X1500k, cañón: termoiónico LaB₆, microanálisis (EDS): Oxford ISIS, accesorios: Criotransfer Gatan CT3500, portamuestras analítico de Be de doble inclinación y portamuestras de doble inclinación.

Cromatógrafo de gases: Varian CP-3800 Gas Chromatograph acoplado a un detector FID, con una columna capilar DB-Wax (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm).

Adsorción y desorción de nitrógeno: analizador de área superficial y tamaño de poro Marca "Quantachrome Instruments", Modelo NOVA 2200e, empleando la ecuación de BET a partir de la adsorción de nitrógeno líquido a 77 K.