



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Acercamiento verde para la oxidación de alcoholes bencílicos, mediante magnetita/nanotubos de haloisita”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Jorge Eduardo García Petronilo

ASESORA: DRA. YOLANDA MARINA VARGAS RODRÍGUEZ

COASESORA: Q.F.B GUADALUPE IVETTH VARGAS RODRÍGUEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

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

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuauttlán.

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

Acercamiento verde para la oxidación de alcoholes bencílicos, mediante magnetita/nanotubos de haloisita.

Que presenta el pasante: Jorge Eduardo García Petronillo

Con número de cuenta: 309090601 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuauttlán Izcalli, Méx. a 31 de Mayo de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José Franco Pérez Arévalo	
VOCAL	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
SECRETARIO	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
1er. SUPLENTE	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	
2do. SUPLENTE	Dra. Sandy María Pacheco Ortín	

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

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Nanomateriales y Catálisis (L-11) de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria (UIM) de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La investigación se realizó con fondos de la UNAM-DGAPA del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT RT101815 y de la Red Nanociencias y Nanotecnología, Red Temática Científica del CONACyT.

Se agradece el apoyo técnico de la M. En C. Sofía González Gallardo (FES Cuautitlán-UNAM), del Dr. Antonio Gómez Cortés (Instituto de Física-UNAM) y M. en F. Luis Barbo Hernández Portilla (FES Iztacala-UNAM).

Los avances de este trabajo se presentaron en los foros nacionales e internacionales siguientes:

1. Oxidación verde de alcoholes bencílicos catalizada por óxidos de hierro/nanotubos de haloisita. Jorge Eduardo García-Petronilo, José Luis Arias, Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, José Álvaro Chávez-Carvayar, Antonio Gómez-Cortés, Luis Barbo Hernández-Portilla, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez. *3er Congreso de Ciencia, Educación y Tecnología*. Cuautitlán, Estado de México, México. 19-22 de junio 2017.
2. Green oxidation of benzylic alcohols catalyzed by iron oxides/halloysite nanotubes. Jorge Eduardo García-Petronilo, José Luis Arias, Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, José Álvaro Chávez-Carvayar, Antonio Gómez-Cortés, Luis Barbo Hernández-Portilla, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez. *XXVI International Materials Research Congress*. Cancún, México, August 20-25, 2017. Aceptado.

## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES**

A mi padre y a mi madre por apoyarme en todo lo que necesité (económica y moralmente hablando), por su paciencia y por nunca dejar de creer en mí y en las cosas que hacía.

Al la Dra. Marina por su apoyo, paciencia, y orientación en el tiempo que estuve trabajando en el laboratorio.

A todos aquellos compañeros y amigos del laboratorio que influyeron en este trabajo de tesis de manera directa o indirecta: Gaby, Elena, Jesús, Miguel, la profesora Iveth, Juan, Marco y Carlos.

A todos esos compañeros y amigos de la carrera con los que conviví y trabajé: Oscar González, Ángel Flores, Rosalba, Oscar Cedillo, Raúl, Andrea, Elena y Gaby, pues sin ellos no creo haber llegado hasta este punto.

También agradezco a los sinodales por sus muy atinados comentarios para enriquecer este trabajo de tesis.

Por último, quisiera agradecer a todos los profesores que me enseñaron y apoyaron durante toda mi vida, pues sin ellos jamás hubiera sido lo que soy.

## Índice

<i>Índice de gráficos</i> .....	X
<i>Índice de Ilustraciones</i> .....	XII
<i>Introducción</i> .....	XVI
<i>Objetivo general</i> .....	XVII
<b>Objetivos particulares</b> .....	<b>XVII</b>
<i>Capítulo 1. Marco teórico</i> .....	<i>1</i>
<b>1.1 Química Verde</b> .....	<b>1</b>
1.1.1. Principios de la Química Verde .....	1
<b>1.2. Cinética química y catálisis</b> .....	<b>3</b>
1.2.1. Cinética química.....	3
1.2.2. Catálisis .....	6
1.2.3. Catálisis heterogénea.....	7
<b>1.3. Alcoholes</b> .....	<b>12</b>
1.3.1. Propiedades generales de los alcoholes.....	12
1.3.2. Reactividad de los alcoholes .....	14
<b>1.4. Óxidos de hierro</b> .....	<b>20</b>
1.4.1. Magnetita.....	21
<b>1.5. Arcillas</b> .....	<b>25</b>
1.5.1. Clasificación de los minerales de arcilla .....	26
1.5.2. Caolines.....	26
1.5.3. Haloisita .....	28
<i>Capítulo 2. Materiales y métodos</i> .....	<i>31</i>
<b>2.1. Preparación del catalizador</b> .....	<b>31</b>

2.1.1. Materiales, equipos y reactivos .....	31
2.1.2. Procedimiento experimental.....	32
<b>2.2. Caracterización del catalizador .....</b>	<b>33</b>
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	33
2.2.2. Difracción de rayos X .....	33
2.2.3. Adsorción-desorción de nitrógeno (N <sub>2</sub> ) .....	34
<b>2.3. Reacción de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico .....</b>	<b>36</b>
2.3.1. Materiales, equipos y reactivos .....	36
2.3.2. Procedimiento experimental.....	37
<b>2.4. Evaluación del acercamiento verde del método de oxidación.....</b>	<b>40</b>
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión.....</b>	<b>41</b>
<b>3.1. Catalizador obtenido .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2. Caracterización del catalizador .....</b>	<b>42</b>
3.2.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDXS).....	42
3.2.2 Difracción de rayos X .....	45
3.2.3. Adsorción-desorción de nitrógeno .....	46
<b>3.3. Curva de calibración patrón interno (PI).....</b>	<b>49</b>
<b>3.4. Oxidación del alcohol 4-metoxibencílico.....</b>	<b>50</b>
3.4.1. Estudio cinético de la oxidación del alcohol 4-metoxibencilico, influencia del tiempo de reacción y cantidad de oxidante .....	52
3.4.2. Efecto de la cantidad de catalizador.....	61
<b>3.5. Evaluación del acercamiento verde del método de oxidación.....</b>	<b>63</b>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>65</b>
<b>Prospectivas .....</b>	<b>67</b>

<i>Referencias</i> .....	68
<i>Anexos</i> .....	72

## Glosario

$\Delta G^0$	Energía libre de Gibbs estándar
$\Delta H^0$	Entalpía estándar
$\Delta S^0$	Entropía estándar
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de hierro (III)- $\alpha$ , hematita
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de hierro (III)- $\gamma$ , maghemita
3,4DMBA	Alcohol 3,4-dimetoxibencílico, por sus siglas en inglés, <b>3,4-dimethoxybenzyl alcohol</b>
4MBA	Alcohol 4-metoxibencílico, por sus siglas en inglés, <b>4-methoxybenzyl alcohol</b>
Å	Angstrom
ACS	Sociedad química americana, por sus siglas en inglés, <b>American Chemical Society</b>
ADDP	1,1'-(azodicarbonil) dipiperidina, por sus siglas en inglés, 1,1'-( <b>azodicarbonyl</b> ) <b>dipiperidine</b>
AIPEA	Asociación internacional para el estudio de las arcillas, por sus siglas en francés, <b>Association Internationale Pour l'Etude des Argiles</b>
ASE	Área superficial específica
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Tolueno
$\text{C}_6\text{H}_6$	Benceno
$\text{CCl}_4$	Tetracloruro de carbono
CG	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, por sus siglas en inglés, <b>Gas chromatography–mass spectrometry</b> ,

CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cloruro de metileno o diclorometano
CHCl <sub>3</sub>	Triclorometano, tricloruro de metilo o cloroformo
CrO <sub>3</sub>	Óxido de cromo (VI)
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
DMF	<i>N, N</i> -Dimetilformamida, por sus siglas en inglés, <b>N, N-dimethylformamide</b>
DMSO	Sulfóxido de dimetilo, por sus siglas en inglés, <b>dimethyl sulfoxide</b>
DRX	<b>Difracción de rayos X</b>
E <sub>a</sub>	<b>Energía de activación</b>
EDXS	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, por sus siglas en inglés, <b>energy dispersion X-ray spectroscopy</b>
EPA	<b>Environmental Protection Agency</b> (siglas en inglés para agencia de protección ambiental)
EtOAc	Acetato de etilo, por su abreviación en inglés, <b>ethyl acetate</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de hierro (II, III), magnetita
g	<b>Gramo</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés, <b>International Union of Pure and Applied Chemistry</b> )
l	Litros
MEB	<b>Microscopia electrónica de barrido</b>
m	<b>Metro</b>
mg	<b>Miligramo</b>
NTHs	Nanotubos de <b>haloisita</b>

nm	Nanómetro
NMO	<i>N</i> -Óxido de la <i>N</i> -metilmorfolina, por sus siglas en inglés, <b>N-methylmorpholine N-oxide</b>
Py	Piridina, por su abreviación en inglés, <b>pyridine</b>
ppm	<b>Partes por millón</b>
PQVCE	<b>Principio de la química verde que cumple el experimento</b>
R-OH	Representación general de los alcoholes, donde R es una cadena alquílica
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxilo, por sus siglas en inglés, 2,2,6,6- <b>tetrametilpiperidin-1-oxilo</b>
THF	Tetrahidrofurano, por sus siglas en inglés, <b>tetrahydrofuran</b>
TPAP	Perrutenato de tetrapropilamonio, por sus siglas en inglés, <b>tetrapropylammonium perruthenate</b>
VTP	<b>Volumen total de poro</b>

## Índice de gráficos

Gráfico 1. Distribución de tamaño de poro para el catalizador magnético y NTHs. utilizando el método BJH, mostrándose la primera derivada del volumen de poro contra el diámetro de poro.....	46
Gráfico 2. Ciclo de histéresis de adsorción-desorción de nitrógeno de los NTHs .....	47
Gráfico 3. Ciclo de histéresis de adsorción -desorción de nitrógeno del catalizador magnético .....	48
Gráfico 4. Curva de calibración PI del alcohol 4-metoxibencílico con alcohol 3,4-dimetoxibencílico .....	49
Gráfico 5. Cinética de la oxidación de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico con diferentes cantidades de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 20 mg de catalizador magnético a 80 °C .....	53
Gráfico 6. Rapidez inicial en función de la cantidad de oxidante. Procesos generados con 1 mmol de alcohol, 20 mg de catalizador magnético y a 80°C. ....	54
Gráfico 7. Determinación del orden parcial de reacción para el peróxido de hidrógeno .....	55
Gráfico 8. Método integral gráfico para orden cero de reacción de sistemas con diferente cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 mg de catalizador y 80 °C.....	57
Gráfico 9. Método integral gráfico para orden uno de reacción de sistemas con diferente cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 mg de catalizador y 80 °C.....	57
Gráfico 10. Método integral gráfico para orden dos de reacción de sistemas con diferente cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 mg de catalizador y 80 °C.....	57
Gráfico 11. Porcentaje de áreas para los compuestos obtenidos con 2 mmol de peróxido de hidrógeno, 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico, 20 mg de catalizador y 80 °C. ....	59
Gráfico 12. Porcentaje de áreas para los compuestos obtenidos con 20 mmol de peróxido de hidrógeno, 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico, 20 mg de catalizador y 80 °C. ....	60
Gráfico 13. Porcentaje de áreas para los compuestos obtenidos con 50 mmol de peróxido de hidrógeno, 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico, 20 mg de catalizador y 80 °C. ....	60

Gráfico 14. Cinética de oxidación de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico con 20 mmol de $H_2O_2$ , diferentes cantidades de catalizador y 80 °C. ....	61
Gráfico 15. Porcentaje de conversión de alcohol 4-metoxibencílico con respecto al tiempo con diferentes cantidades de catalizador en procesos con 1 mmol de alcohol, 20 mmol de oxidante y a 80 °C. ....	62
Gráfico 16. Cantidad convertida de 4AMB en función de la cantidad de catalizador a los 120 min después de iniciada la reacción con 20 mmol de $H_2O_2$ y temperatura de 80 °C....	62

## Índice de Ilustraciones

Ilustración 1. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica (Fuentes & Díaz, 1998) .....	5
Ilustración 2. Tipos de isoterma de adsorción (Cornell & Schwermann, 2003). .....	8
Ilustración 3. Etapas involucradas en el mecanismo de adsorción química unimolecular Langmuir-Hinshelwood.....	10
Ilustración 4. Molécula del alcohol bencílico.....	12
Ilustración 5. Reacciones que sufren los alcoholes dependiendo de la ruptura de enlace generado (Streitwieser & Heathcock, 1981).....	14
Ilustración 6. Estructura cristalina de a) el cloruro de sodio, b) el corindón.....	20
Ilustración 7. Estructura cristalina de magnetita: a) modelo de poliedros con capas octaédricas y tetraédricas alternadas; b) modelo de esferas y barras con celda unitaria delineada y c) modelo de barras y esferas de las estructuras tetraédrica y octaédrica (Cornell & Schwermann, 2003).....	22
Ilustración 8. Dominios de estabilidad de óxidos de hierro como función de la temperatura y contenido de oxígeno. (Cornell & Schwermann, 2003). .....	24
Ilustración 9. Estructuras básicas de los filosilicatos: a) tetraedro de silicio, b) octaedro de aluminio, c) hoja tetraédrica, d) hoja dioctaédrica (dos terceras partes de los sitios octaédricos ocupados por iones trivalentes) y e) hoja trioctaédrica (Estructura de los minerales de arcilla., 2010).....	25
Ilustración 10. Esquema en poliedros de la capa unitaria de haloisita (Jousein, Petit, Theng, Righi, & Delvaux, 2005). .....	27
Ilustración 11. Estructura de los nanotubos de haloisita (NTHs) (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015) .....	29
Ilustración 12. Montaje para la obtención del catalizador magnético .....	32
Ilustración 13. Equipo Quantachome Autosorb Automated Gas Sorption.....	35
Ilustración 14. Cromatógrafo de gases Alltech SRI modelo 8610C .....	38

Ilustración 15. Montaje del sistema de reacción utilizado.....	38
Ilustración 16. a) Catalizador de óxidos de hierro/nanotubos de haloisita sintetizado, b) catalizador en agua destilada, c) catalizador en agua destilada al acercarle in imán. ....	41
Ilustración 17. Espectro de dispersión de energía de rayos X del catalizador magnético....	43
Ilustración 18. Micrografías MEB del catalizador magnético: a) con aumento de x200,000, b) aumento de x100,000 y c) con aumento de x100,00.....	44
Ilustración 19. Patrón de difracción de rayos X del catalizador magnético .....	45
Ilustración 20. Cromatograma obtenido al usar el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent 6850N), para la oxidación de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico promovida por 20 mg de catalizador magnético, 20 mmol de peróxido de hidrógeno y a 80 °C.....	50
Ilustración 21. Cromatograma de gases de la reacción de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico promovida por 20 mg de catalizador magnético, 20 mmol de peróxido de hidrógeno a 80 °C, utilizando el cromatógrafo Alltech SRI. ....	51
Ilustración 22. Modelo de Langmuir-Hinshelwood. ....	56
Ilustración 23. Diagrama de flujo de seguridad ecológica del proceso de oxidación generado.....	64

## Índice de tablas

Tabla 1. Ecuaciones matemáticas que representan a la rapidez de reacción para diferentes modelos de reacción (Vargas-Rodríguez & Obaya , 2017 en prensa).....	4
Tabla 2. Criterios de diferenciación entre fisorción y quimisorción (Fuentes & Díaz, 1998).....	7
Tabla 3. Comparación de los puntos de ebullición para sustancias con pesos moleculares semejantes.....	13
Tabla 4. Constantes de acidez para algunos alcoholes .....	13
Tabla 5. Hidrógenos alfa de los tres tipos de alcoholes.....	15
Tabla 6. Oxidantes y condiciones generales empleadas para la oxidación de alcoholes (Tojo & Fernández, 2006) y (Sheldon, 2015) .....	16
Tabla 7. Los óxidos de hierro (Cornell & Schwermann, 2003) .....	21
Tabla 8. Datos de la estructura cristalina de la magnetita .....	22
Tabla 9. Propiedades físicas, magnéticas y eléctricas de la magnetita.....	23
Tabla 10. Clasificación de los filosilicatos propuesto por la AIPEA (Besoain, 1985).....	27
Tabla 11. Propiedades morfológicas y texturales de nanotubos de haloisita. (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015) .....	29
Tabla 12. Materiales, equipos y reactivos usados en la preparación del catalizador .....	31
Tabla 13. Ecuaciones utilizadas en el método BJH.....	36
Tabla 14. Materiales, equipos y reactivos usados en la cinética de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico .....	37
Tabla 15. Variables tomadas en cuenta para la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico con temperatura de 80 °C .....	39
Tabla 16. Cantidades de analito (alcohol 4-entoxibencílico) y patrón interno (alcohol 3,4-dimetoxibencílico) para construir la curva de calibración PI. Las disoluciones se llevaron al aforo de 10 ml con acetato de etilo.....	39

Tabla 17. Óxidos metálicos analizados por espectrometría de dispersión de energía de rayos X .....	43
Tabla 18. Propiedades texturales obtenidos del nanocomposito de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NTHs y de los nanotubos de haloisita .....	47
Tabla 19. Productos obtenidos de la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico e identificados por espectrometría de masas.....	51
Tabla 20. Concentración de alcohol 4-metoxibencílico presente en el sistema de reacción con respecto al tiempo variando la cantidad de oxidante (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) con 1 mmol de alcohol, 20 mg de catalizador magnético y 80 °C.....	52
Tabla 21. Regresión polinómica para representar la rapidez de reacción de los sistemas con diferente cantidad de oxidante.....	54
Tabla 22. Ecuación de la recta y coeficiente de correlación para la evaluación de los datos experimentales de los sistemas con diferente cantidad de oxidante en los modelos de orden de reacción.....	58
Tabla 23. Análisis de los 12 principios de la química verde para el proceso de oxidación generado.....	63

## Introducción

En los métodos generales de oxidación de alcoholes, se suelen emplear reactivos tóxicos basados en cromo(VI) o manganeso(VII) que, por lo general, involucran procesos y sustancias peligrosas, así como disolventes orgánicos contaminantes del ambiente (Sheldon, 2015). Por lo anterior, recientemente, se han estado estudiando procedimientos de oxidación alternativos en fase acuosa con catálisis homogénea y heterogénea. Dentro de estos últimos, se puede hacer mención a aquellos que utilizan óxidos de hierro (maghemita y/o magnetita) junto con peróxido de hidrógeno (oxidante) (Shi, *et al*, 2008), (Paul, Bhuyan, Purkayastha, & Dhar, 2015).

En este trabajo de tesis se presenta un proceso de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico con un acercamiento verde, utilizando un catalizador magnético a base de óxidos de hierro (magnetita) y nanotubos de haloisita (NTHs), obtenido por el método de coprecipitación el cual, además, fue caracterizado por técnicas tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La caracterización mostró que las nanopartículas obtenidas son un nanocomposito de magnetita-NTHs con área superficial específica de 72.04 m<sup>2</sup>/g y con tamaño medio de partícula de 37 nm. La oxidación del alcohol 4-metoxibencílico, inicialmente produce el aldehído correspondiente junto con otros subproductos tales como el bis(4-metoxifenil)metano y el éter bis(4-metoxibencílico). Posteriormente, éstos se degradan hasta la mineralización total. Asimismo, el orden y la rapidez de reacción demostraron ser parcialmente dependientes de la cantidad de oxidante y la cantidad de catalizador.

## **Objetivo general**

- Generar un proceso de oxidación de alcoholes, económico y ecoamigable, en medio acuoso utilizando catalizadores de óxidos de hierro/nanotubos de haloisita naturales, como una alternativa a los procedimientos tradicionales que emplean sustancias tóxicas a la salud y al ambiente.

## **Objetivos particulares**

- Sintetizar un catalizador de óxidos de hierro por el método de coprecipitación, soportado en nanotubos de haloisita.
- Caracterizar el nanocatalizador sintetizado con las técnicas analíticas: difracción de rayos X, adsorción-desorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido acoplado a EDXS.
- Realizar la evaluación catalítica del catalizador obtenido en la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico y estimar tanto el efecto del tiempo como la cantidad de catalizador y concentración de  $H_2O_2$  (oxidante) en la rapidez de la reacción.

## Capítulo 1. Marco teórico

### 1.1 Química Verde

A mediados del siglo XX, se hizo notorio que sustancias tóxicas utilizadas en la industria química, agricultura, en artículos electrónicos y de uso personal, provocaban contaminación y deterioro de la capa de ozono, ocasionando efectos dañinos a la salud humana (American Chemical Society, 2017). Debido a lo anterior, algunos gobiernos empezaron a regular la generación y disposición de desechos y emisiones industriales (American Chemical Society, 2017). Por ejemplo, en 1970 se creó la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency, EPA, por sus siglas en inglés) en Estados Unidos.

Sin embargo, no es hasta que, a principios de 1990, Anastas y colaboradores de la EPA acuñan el concepto de Química Verde, con el fin de diseñar productos químicos que reduzcan o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas.

Además, en 1995, la EPA y la American Chemical Society (ACS, por sus siglas en inglés) formaron un acuerdo de colaboración con el fin de desarrollar y difundir material relacionado a la química verde (Vargas-Rodríguez, Obaya, Vargas-Rodríguez, & Rodríguez, 2012).

Por todo lo anterior, la Química Verde es una forma diferente de pensar acerca de cómo puede hacerse la química (American Chemical Society, 2017).

#### 1.1.1. Principios de la Química Verde

Anastas y Warner, en su libro “Green Chemistry: Theory and Practice”, desarrollaron doce principios que hicieron fácil identificar lo que es y lo que no es química verde, reconociendo a la catálisis como una de las más importantes herramientas para implementarla, pues ofrece menor gasto de energía, no usa materiales en cantidades estequiométricas, incrementa la selectividad, disminuye el uso de agentes de procesamiento y separación, y permite el uso de sustancias menos tóxicas (Anastas, Kirchoff, & Williamson, 2001).

A continuación, se enlistan los doce principios de la Química Verde.

1. Prevenir y/o minimizar residuos. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos tras su formación
2. Economía atómica. Los métodos de síntesis deben ser diseñados para maximizar la incorporación, en el producto final, de todos los materiales usados en el proceso.
3. Diseñar experimentos que utilicen y generen sustancias con el mínimo de toxicidad. Consiste en hacer que las metodologías sintéticas sean diseñadas para usar y generar sustancias que posean poca o nula toxicidad a la salud humana y al ambiente.
4. Generar productos eficaces, pero no tóxicos. Los productos químicos deben ser diseñados para preservar la eficacia de su función mientras se reduce su toxicidad.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares. Las sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) deben ser, inocuas y usadas en la mínima cantidad posible.
6. Disminuir el consumo energético. Los requerimientos energéticos deben ser acreditados por su impacto ambiental y económico en los procesos químicos, y reducirlos al máximo, intentando llevar a cabo los procesos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
7. Utilizar materias primas renovables. Una materia prima puede ser renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Evitar derivados innecesarios. La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de derivados (grupos protectores, protección/desprotección, modificación temporal, de procesos físicos/químicos), para evitar pasos extras y reducir los desechos.
9. Preferir la catálisis. Se deben usar catalizadores lo más selectivos y reutilizables como sea posible.
10. Generar productos químicos biodegradables. Los productos químicos deben ser diseñados para que al final de su función no persistan en el ambiente y se descompongan en sustancias inocuas.
11. Analizar los procesos en tiempo real, para evitar la formación de sustancias peligrosas. Se deben desarrollar metodologías analíticas que permitan el monitoreo y control en tiempo real de los procesos para prevenir la generación de sustancias peligrosas.

12. Minimizar el riesgo de accidentes químicos. Se deben diseñar procesos químicos, métodos y sustancias que reduzcan el potencial de accidentes químicos (emanaciones, explosiones e incendios).

## 1.2. Cinética química y catálisis

### 1.2.1. Cinética química

La cinética química es una rama de la fisicoquímica que se encarga del estudio dinámico de las reacciones químicas. Sin embargo, también estudia los factores que influyen en la rapidez de un proceso químico, tales como la temperatura, cambios de concentración en reactantes, adición de catalizadores, modificación de pH, etc.

Una transformación química global puede llevarse a cabo a través de etapas elementales que, en su conjunto, constituyen a un mecanismo de reacción. De entre todas esas etapas, una es más lenta a todas las demás, la cual es la que determina la rapidez de reacción. Además, en cada etapa elemental participa cierto número de moléculas como reactivos, a lo cual se le llama *molecularidad*.

Para la reacción  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , la rapidez de reacción se representará como:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde las letras mayúsculas entre corchetes indican la concentración de reactivos (A, B) y productos (C, D), y las letras minúsculas representan a los coeficientes estequiométricos.

Si se conoce la composición química de la reacción a cada instante, las características de la misma se pueden conocer mediante la Ley de rapidez:

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad \text{Ecuación 2}$$

en donde  $k$  es la constante de rapidez y  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes parciales de reacción, que pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos o cero.

En general, el orden global de reacción,  $n$ , es la suma de los órdenes parciales ( $n = \alpha + \beta$ ) y no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino con la etapa elemental más lenta y se obtiene de manera experimental.

Para obtener el orden de reacción, primeramente, se debe determinar la concentración de algún reactivo o producto a cada cierto tiempo después de iniciada la reacción, obteniendo así el perfil cinético del proceso (gráfico de la concentración de reactivo con respecto al tiempo).

Si en la reacción toman parte varios reactivos, se recomienda generar pseudo órdenes para cada sustrato (es decir, colocar a todos menos un reactivo en exceso, de tal forma que su concentración se piense invariable). Los pseudo órdenes generados para cada sustrato, serán los órdenes parciales.

Utilizando las ecuaciones cinéticas de reacción en su forma integrada y/o diferencial, es posible determinar el orden de reacción para modelos reactivos ya establecidos (ver tabla 1).

Tabla 1. Ecuaciones matemáticas que representan a la rapidez de reacción para diferentes modelos de reacción (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2017 en prensa)

Modelo de reacción	Orden	Ecuación de rapidez de reacción		Unidades de la constante de rapidez (k)
		Forma diferencial	Forma integrada	
$A \rightarrow P$	0	$-r = k$	$[A] = [A_0] - kt$	$\frac{mol}{L s}$
$A \rightarrow P$	1	$-r = k[A]$	$\ln[A] = \ln[A_0] - kt$	$\frac{1}{s}$
$2A \rightarrow P$	2	$-r = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$	$\frac{L}{mol s}$
$nA \rightarrow P$	n	$-r = k[A]^n$	$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}} \right] = kt$	

De entre los métodos integrales, se encuentra el método integral gráfico, el cual es el más utilizado de entre los de este tipo (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2017 en prensa). Se basa en la obtención de líneas rectas a partir de las ecuaciones integradas de procesos que siguen modelos semejantes a los propuestos en la tabla 1. Para ello, se determina a la variable dependiente (por ejemplo, para el modelo de orden uno, la variable dependiente es  $\ln[A]$ ). El gráfico que contenga el mejor coeficiente de correlación indicará cuál es el modelo de reacción que sigue el proceso estudiado.

Por otra parte, el modelo diferencial de las pendientes iniciales emplea la ecuación de rapidez de reacción en su forma diferencial, además, es recomendable para procesos con ecuación cinética del tipo:  $r = k[A]^n$ . Aplicando el logaritmo natural a la ecuación anterior, se obtiene:  $\ln r = \ln k + n \ln[A]$ .

Aunado a lo anterior, se realizan experimentos con diferentes cantidades de reactivo A, se obtienen sus perfiles cinéticos y los datos se ajustan a una regresión polinómica, se determina la primera derivada a la misma y se obtiene la rapidez inicial (a tiempo igual a cero). Por último, se traza un gráfico de  $\ln r$  vs  $\ln[A]$  y se obtiene la ecuación de la línea recta por el método de mínimos cuadrados. La ordenada al origen representa a  $\ln k$ , mientras que la pendiente el orden de reacción.

Para que una reacción química se pueda llevar a cabo, es necesario superar una barrera de energía (*energía de activación*,  $E_a$ ) para que los sustratos reaccionen y den como resultado a los productos (ilustración 1).

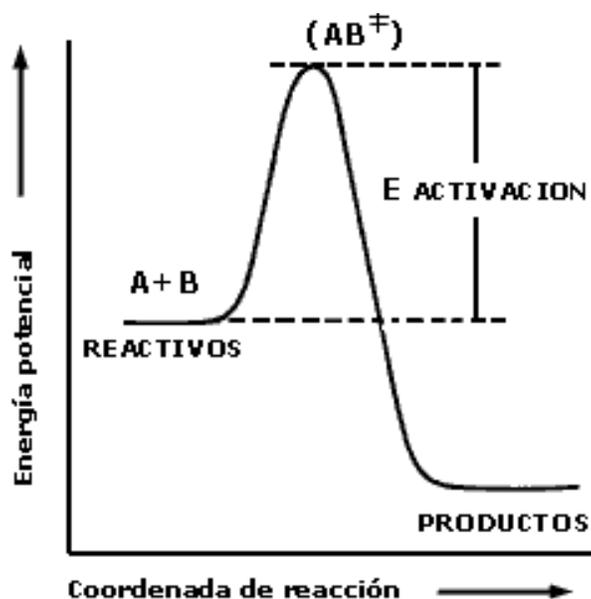


Ilustración 1. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica (Fuentes & Díaz, 1998)

La rapidez de reacción depende de  $E_a$  y la temperatura. La ecuación que las relaciona es la Ley de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y A es el factor preexponencial, el cual está relacionado con el número de choques efectivos probabilísticos entre las moléculas de reactivos y tiene su origen en la teoría cinética de los gases.

### 1.2.2. Catálisis

La *Catálisis* es una rama de la Cinética Química que estudia los fenómenos que ocurren cuando un catalizador actúa en una reacción química.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la rapidez de una reacción química, modificando el mecanismo de reacción, reemplazando la etapa lenta por una o más etapas que involucren una disminución de  $E_a$  y que no se llevarían a cabo sin la especie catalítica.

A continuación, se enumeran algunas características que deben cumplir los catalizadores:

1. Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicas imposibles ( $\Delta G^0 > 0$ ).
2. El catalizador no incrementa el rendimiento de una reacción, pero sí disminuye el tiempo en que ésta se lleva a cabo. Esto es, no modifica las condiciones de equilibrio.
3. En una reacción, los catalizadores pueden ser selectivos, es decir, pueden dirigir la conversión de reactante hacia cierto producto deseado.
4. Un catalizador que participa químicamente en el mecanismo de reacción genera un ciclo catalítico consistente, principalmente, en tres etapas: (a) interacción catalizador-sustrato para formar producto, (b) separación del sistema catalizador-producto y (c) obtención de catalizador libre para continuar con la reacción.
5. Los catalizadores tienen vida útil limitada, aunque, en tiempos cortos, se pueden considerar inalterados.
6. Aunado a ello, hay catalizadores que generen catálisis negativa. Esto es, que existen numerosas sustancias que inhiben una reacción, éstas son sustancias catalíticas, pues ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos.

### 1.2.3. Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en el medio de reacción, y forma una fase distinta que, a menudo, es sólida. Entonces, la catálisis se lleva a cabo en la superficie (frontera, o límite correspondiente entre dos cuerpos o fases) del catalizador (superficie de contacto), donde al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente.

#### 1.2.3.1. Adsorción

La adsorción es un proceso en que los átomos o moléculas de un material se unen o adjuntan a la superficie de otro, concentrándose en una interface (área continua entre dos fases) que, para la catálisis heterogénea con un catalizador sólido, serían del tipo gas-sólido, líquido-sólido y/o sólido-sólido.

Para esto, todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie a las moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor (adsorbatos), actuando como adsorbentes.

Además, existen dos tipos de adsorción: la adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. En la tabla 1 se pueden observar los criterios que diferencian a la quimisorción de la fisisorción.

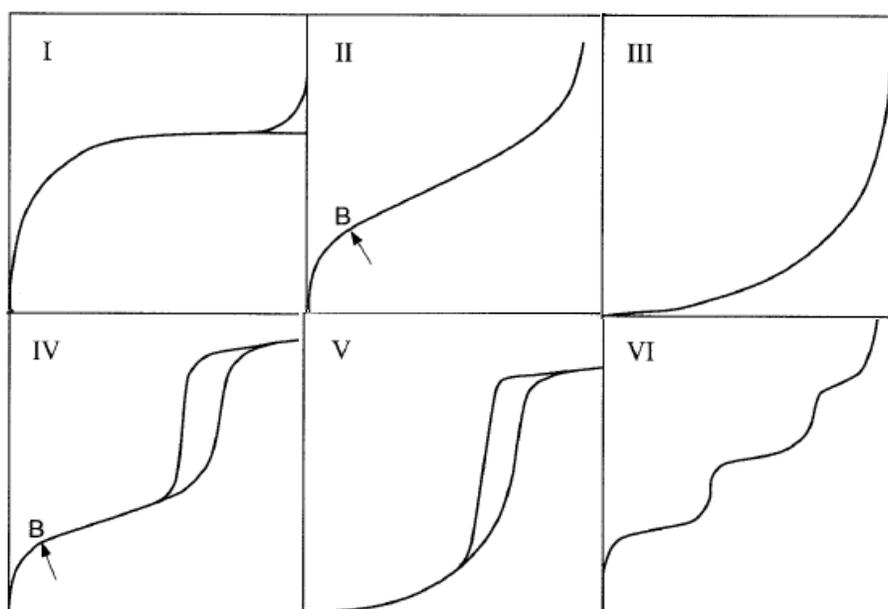
Tabla 2. Criterios de diferenciación entre fisisorción y quimisorción (Fuentes & Díaz, 1998)

Criterio	Quimisorción	Fisisorción
Interacción adsorbato-adsorbente	Formación de enlaces químicos	Fuerzas de van der Waals
Calor de adsorción ( $-\Delta H_{ads}$ )	40-800 kJ/mol	8-20 kJ/mol
Energía de activación	Sí hay	No hay
Temperatura	Depende de la $E_a$	Se da a bajas temperaturas
Número de capas formadas	Una	Más de una

La quimisorción es el proceso que presenta mayor interés en la catálisis de una reacción química. Para relacionar la cantidad de sustancia adsorbida sobre la superficie del sólido y la concentración de dicha sustancia en la fase fluida de procedencia, existen algunas representaciones gráficas llamadas isotermas de adsorción.

Éstas isoterma de adsorción, como su nombre lo indica, se llevan a cabo bajo una misma temperatura y en el equilibrio químico, es decir, cuando ya no cambia la concentración de adsorbato sobre el adsorbente o la fase fluida. Según la IUPAC, existen seis tipos de isoterma de adsorción, que se pueden ver en la ilustración 2.

La isoterma tipo I es frecuentemente relacionado al modelo de Langmuir porque se aproxima a la adsorción monomolecular. Este tipo de curvas son características del fenómeno de quimisorción, en el que la interacción adsorbente-adsorbato es significativamente de una monocapa completa.



*Ilustración 2. Tipos de isoterma de adsorción (Cornell & Schwermann, 2003).*

El tipo II es la isoterma sigmoidea o de forma “S” con límite asintótico en la línea de presión crítica (en el caso de interacciones gas-sólido). Este tipo de curvas es atribuido a la adsorción en multicapas en sólidos no porosos o con microporos (poros de tamaño menor a 5 nm).

Las isoterma del tipo III y V son relativamente raros. Las fuerzas de adsorción en monocapa aquí son muy pequeñas. La isoterma tipo V tiene un límite superior para volumen de poro. Por otro lado, la isoterma tipo VI también es muy rara y se relaciona a procesos de adsorción por pasos.

La isoterma tipo IV es similar al tipo II, excepto que un límite en el volumen de poro es indicado por una aproximación aguda a la línea de presión crítica (en el caso de interacciones

gas-sólido). Esta isoterma es característica de materiales mesoporosos (sustancias con cavidades huecas y diámetros de poro en el rango de 2 a 50 nm), es de mucha importancia debido a que presenta el fenómeno de histéresis (procesos en donde la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción), debido a que la evaporación de gas condensado en poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de condensar que una molécula que se evapora de una superficie plana (Fuentes & Díaz, 1998).

Como ya se mencionó anteriormente, la isoterma de adsorción tipo I es la que mayor importancia tiene en catálisis heterogénea y, además, el modelo de Langmuir describe muy bien este proceso:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde  $\theta$  es la fracción de la superficie cubierta por un gas adsorbato ( $V/V_m$ , donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido y  $V_m$  es el volumen adsorbido cuando la superficie se encuentra cubierta por una monocapa),  $K$  es la relación de constantes de adsorción/desorción ( $k_1/k_2$ ) y  $P$  es la presión del gas adsorbato.

Para la mezcla binaria de dos sustancias adsorbidas, A y B, las ecuaciones que representan a las fracciones de superficie cubiertas por ambos adsorbatos, quedarían como:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \text{Ecuación 5}$$

y

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad \text{Ecuación 6}$$

### 1.2.3.2. Modelo matemático de catálisis heterogénea

Las reacciones unimoleculares que se llevan a cabo sobre la superficie de catalizadores sólidos siguen procesos físicos y químicos descritos en el modelo de Langmuir-Hinshelwood, esquematizado en la ilustración 3.

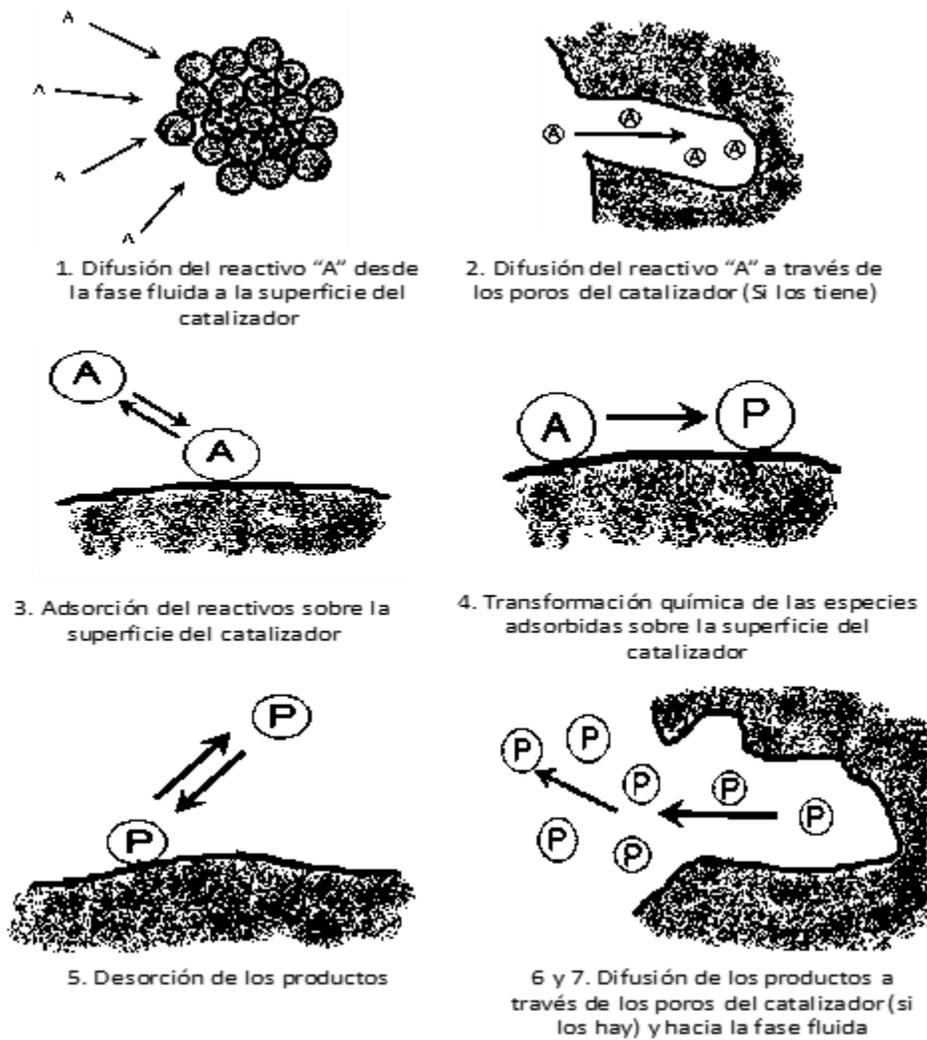
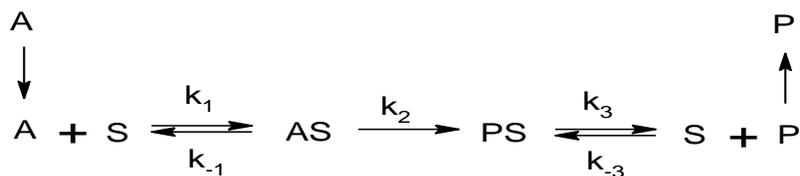


Ilustración 3. Etapas involucradas en el mecanismo de adsorción química unimolecular Langmuir-Hinshelwood.

Tomando en cuenta el mecanismo anterior, una reacción unimolecular sobre una superficie sólida se puede llevar a cabo como sigue (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2017 en prensa):



Donde, de la reacción anterior, A representa a la especie reaccionante, S los sitios activos del catalizador, AS un complejo reactivo-superficie, P el producto de la reacción, PS al complejo producto-superficie y las k con subíndice positivo representan a las constantes de rapidez

para sus respectivos procesos y las  $k$  con subíndice negativo a las constantes de rapidez de los procesos inversos.

Suponiendo que la etapa lenta del proceso es aquella en la que el sustrato adsorbido se transforma en productos, la ecuación de rapidez queda como:

$$r = k_2[AS] \quad \text{Ecuación 7}$$

donde  $[AS]$  es la concentración del reactivo A sobre los sitios activos del catalizador.

Aplicando el principio de estado estacionario (en donde la cantidad de una sustancia no cambia con respecto al tiempo) para el complejo reactivo-superficie A-S, se obtiene la siguiente ecuación de rapidez para una reacción unimolecular sobre una superficie:

$$r = \frac{k_1 k_2 S[A]}{k_1[A] + k_{-1} + k_2} \quad \text{Ecuación 8}$$

De la ecuación anterior,  $[A]$  es la concentración del reactivo A en la fase fluida,  $S$  la cantidad de sitios activos de la superficie por metro cuadrado y  $r$  es la rapidez de reacción.

Con lo anterior, se observa que existe una dependencia directa entre la cantidad de sitios activos con la rapidez de reacción (es decir, el proceso es de orden uno con respecto a los sitios activos); sin embargo, no existe una relación directa entre el reactivo A y la rapidez de reacción (es decir, el orden con respecto al reactivo A es complejo), por lo que es necesario aplicar condiciones límite (Vargas-Rodríguez & Obaya, 2017 en prensa):

- a. Si la rapidez de reacción es mucho mayor que la rapidez de adsorción,  $k_2 \gg k_1[A] + k_{-1}$ , la ecuación de rapidez se transforma en  $r = k_2 S[A]$ . Con esto, el orden con respecto a los sitios activos y al reactivo A, es uno. Además, esto indica que la etapa lenta la representa el proceso de adsorción y que la descomposición del complejo reactivo-superficie es muy rápida.
- b. Si la rapidez de reacción es menor a la rapidez de adsorción y desorción,  $k_2 \ll k_1[A] + k_{-1}$ , la ecuación de rapidez toma la forma  $r = \frac{k_2 k_1 S[A]}{k_1[A] + k_{-1}}$ , y haciendo transformaciones

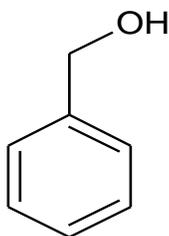
matemáticas obtenemos  $r = \frac{k_2 K_{ads} S[A]}{K_{ads}[A] + 1}$ , donde  $K_{ads}$  representa a la constante de adsorción para el reactivo A.

### 1.3. Alcoholes

Los alcoholes son sustancias que se encuentran muy diversificadas en la naturaleza y tienen uno o más grupos  $-OH$  unidos a un átomo de carbono con hibridación  $sp^3$ .

A los alcoholes se les considera estructuralmente parecidos al agua, debido a que un átomo de hidrógeno de ella se sustituye por uno de carbono. Asimismo, poseen casi la misma geometría del agua alrededor del átomo de oxígeno (McMurry, 2008).

Los alcoholes pueden ser primarios, secundarios y terciarios cuando un carbono base del grupo  $-OH$  se encuentra enlazado a uno, dos y tres átomos de carbono, respectivamente. De entre los alcoholes primarios encontramos a los bencílicos, llamados así porque poseen la estructura básica del alcohol bencílico (ilustración 4), incluyéndose a todos los derivados con cualquier sustituyente en el anillo de benceno.



*Ilustración 4. Molécula del alcohol bencílico.*

No obstante, los compuestos que contienen un grupo hidroxilo enlazado directamente a un anillo aromático (con o sin sustituyentes) se les conoce como fenoles. Estas sustancias comparten muchas propiedades similares a los alcoholes alifáticos, mientras que otras se derivan de su aromaticidad

#### 1.3.1. Propiedades generales de los alcoholes

El ángulo de enlace C-O-H en los alcoholes es mayor que en el agua ( $104^\circ$ ) debido a que los sustituyentes alquilo son más voluminosos que el átomo de hidrógeno. Por ejemplo, el ángulo de enlace C-O-H en el metanol es de  $108.9^\circ$  (GSO, 2011). Las longitudes de enlace O-H son

aproximadamente las mismas en el agua que en los alcoholes, pero la distancia de enlace C-O es más grande debido a que el carbono posee mayor radio covalente que el hidrógeno. Por la existencia de puentes de hidrógeno (como en el agua), los alcoholes tienen altos puntos de ebullición en comparación con otros compuestos de masa molecular parecida, como se puede ver en la ver tabla 3.

Tabla 3. Comparación de los puntos de ebullición para sustancias con pesos moleculares semejantes.

Sustancia	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
1-propanol	60	97
Butano	58	-0.5
Cloroetano	65	12

Por otra parte, los alcoholes suelen actuar como anfóteros al disociarse débilmente en soluciones acuosas diluidas. Como bases débiles, se protonan y producen iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y oxonio ( $\text{ROH}_2^+$ ); mientras que, como ácidos débiles se disocian levemente generando iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) y alcóxido ( $\text{RO}^-$ ).

Tabla 4. Constantes de acidez para algunos alcoholes

Sustancia	Estructura	PKa
<i>ter</i> -butanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	19.2
Isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	17.1
<i>n</i> -butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16.1
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9
Agua	$\text{H}_2\text{O}$	15.7
Alcohol bencílico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	15.4
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	15.3
2-cloroetanol	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14.31
2,2,2-trifluoroetanol	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12.4
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.99

Como se muestra en la tabla 4, los alcoholes más sencillos son tan ácidos como el agua; sin embargo, los grupos sustituyentes pueden tener un poder significativo en el valor del  $\text{pK}_a$  (logaritmo negativo de la constante de acidez,  $K_a$ ) de cada alcohol, debido a la solvatación proveniente de su efecto estérico al ion alcóxido resultante de la disociación en agua, por lo que, mientras más fácilmente sea solvatado el ion alcóxido por el agua, es más estable, se

requiere menor energía para su formación y es mayor la acidez del alcohol principal (McMurry, 2008).

Asimismo, el efecto inductivo también determina la acidez de los alcoholes, por ejemplo, los halógeno-sustituyentes estabilizan el alcóxido al separar la carga sobre un mayor volumen, haciendo más ácido al alcohol principal (McMurry, Química Orgánica, 2008).

Además, la acidez de los alcoholes disminuye desde los alcoholes primarios, secundarios y terciarios, como se indica en la tabla 3 con el *ter*-butanol, *iso*-propanol y *n*-butanol.

De entre todos los alcoholes, los fenoles son los más ácidos debido a que el ion fenóxido generado por disociación es muy estable ya que la carga negativa obtenida se encuentra deslocalizada sobre el oxígeno y el anillo de benceno.

### 1.3.2. Reactividad de los alcoholes

Las reacciones que sufren los alcoholes, de forma general, se muestran en la ilustración 5, en donde se ve que se puede realizar la ruptura del enlace R-OH, RO-H y R-COH, como se ilustra en la ilustración 5, involucrando procesos de sustitución (reemplazo de un grupo -OH o -H), eliminación (eliminación del grupo -OH para formar un doble enlace) y oxidación (rompiendo un enlace C-H y/o C-C).

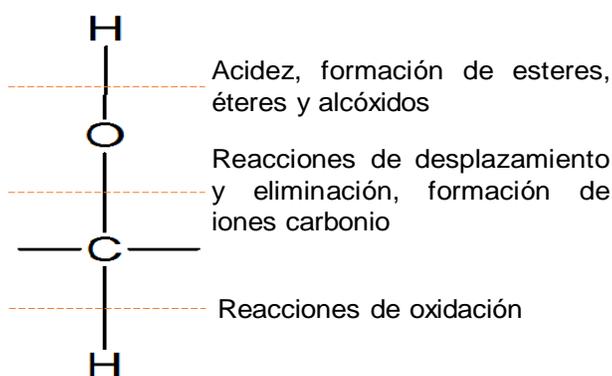


Ilustración 5. Reacciones que sufren los alcoholes dependiendo de la ruptura de enlace generado (Streitwieser & Heathcock, 1981).

En las reacciones en que se ve involucrado el rompimiento del enlace RO-H, encontramos a aquellas en las que los alcoholes reaccionan como ácidos débiles con metales alcalinos,

hidruro de sodio, amido de sodio, alcóxidos (para formar éteres por síntesis de Williamson) y, aunque de manera limitada, con algunos hidróxidos metálicos como el hidróxido de sodio. Asimismo, reaccionan con ácidos carboxílicos en presencia de un ácido fuerte para obtener ésteres.

Con las reacciones de oxidación se pueden romper un enlace C-H o C-C para producir cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos dependiendo si son alcoholes terciarios, secundarios o primarios, e inclusive se puede llegar a la mineralización total para generar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

### 1.3.3. Oxidación de alcoholes

Una de las reacciones de los alcoholes es su oxidación para obtener compuestos carbonílicos. Para lograrlo, los alcoholes primarios y secundarios pierden sus hidrógenos alfa ( $\alpha$ ) (ver tabla 5) para formar un doble enlace C=O; sin embargo, al no tener ningún hidrógeno  $\alpha$ , los alcoholes terciarios no sufren oxidación, a menos que se logre la rotura de un enlace C-C.

Tabla 5. Hidrógenos alfa de los tres tipos de alcoholes

Tipo de alcohol	Fórmula desarrollada	Número de hidrógenos $\alpha$
Primario	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{a}_1 \text{H} - \text{C} - \text{H} \text{a}_2 \\    \\  \text{R}  \end{array}  $	2
Secundario	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{a}_1 \text{H} - \text{C} - \text{R} \\    \\  \text{R}  \end{array}  $	1
Terciario	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{R} - \text{C} - \text{R} \\    \\  \text{R}  \end{array}  $	0

Los reactivos que se deben usar en una oxidación dependen del costo, conveniencia, rendimiento de la reacción y sensibilidad del alcohol. Por oxidación controlada, los alcoholes primarios producen aldehídos, pero en presencia de oxidantes fuertes y/o bajo ciertas condiciones de reacción, suelen llegar hasta los ácidos carboxílicos. Los alcoholes

secundarios producen cetonas o también llegan a producir ácidos carboxílicos mediante la ruptura de enlaces C-C. Asimismo, los ácidos carboxílicos que se lleguen a generar pueden oxidarse y mineralizar a CO<sub>2</sub> y agua mediante reacciones Fenton y sus derivados (Rubio-Clemente, Chica, & Pañuela, 2014).

Los agentes oxidantes más comunes suelen ser compuestos de cromo(VI) y manganeso(VII), los cuales son muy tóxicos para el ambiente. Además, existen otros agentes oxidantes (tabla 6) que, aunque son más selectivos, siguen siendo contaminantes.

Tabla 6. Oxidantes y condiciones generales empleadas para la oxidación de alcoholes (Tojo & Fernández, 2006) y (Sheldon, 2015)

Reactivo	Disolvente	Característica
Trióxido de cromo en ácido sulfúrico diluido. Reactivo de Jones.	Acetona	Conllevan a procesos relacionados con mecanismos E2, en donde el alcohol reacciona con un compuesto de Cr(IV) para formar un <i>cromato</i> intermediario, seguido de la expulsión del cromo como grupo saliente. Principalmente usados para alcoholes secundarios y son procesos muy baratos (McMurry, 2008). La preparación de los reactivos de Sarett y Collins son peligrosos por posible explosión. Una variante más segura de la reacción de Collins es la reacción de Ratcliffe, en donde el complejo CrO <sub>3</sub> ·2Py es generado <i>in situ</i> en cloruro de metileno.
Dicromato de sodio y/o de potasio en ácido sulfúrico. Ácido crómico.	Agua	
Reactivo de Sarett (CrO <sub>3</sub> ·2Py).	Piridina	
Reactivo de Collins (CrO <sub>3</sub> ·2Py)	Cloruro de metileno	
Dicromato de piridinio	Diclorometano	Los dicromatos de piridinio y clorocromato de piridinio son muy usados en síntesis orgánica en laboratorio para la oxidación de alcoholes primarios, mas no a gran escala por ser muy caros.
Clorocromato de piridinio		
Dicromatos de sodio, potasio, zinc y/o hierro	DMF o DMSO	
Sulfóxido de dimetilo (DMSO) con un activador en medio ácido	Sulfóxido de dimetilo seco	Pueden referirse como “oxidaciones Moffatt” (en honor a quien fue el primero en desarrollar el mecanismo de reacción). Sin embargo, dependiendo del activador utilizado, se llaman reacciones “Moffatt-Pfitzner” (activadores de carbodiimidaz), “oxidación de Swern” (cloruro de oxalilo), “oxidación Omura-Sharma-Swern” (anhídrido trifluoroacético), “oxidación Parikh-Doering” (complejo SO <sub>3</sub> ·Py); “oxidación Albright-Goldman” (anhídrido acético) y “oxidaciones Onodera-Albright” (pentóxido de fósforo, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).

Tabla 6, continuación

Reactivo	Disolvente	Característica
Sulfuro de dimetilo con <i>N</i> -clorosuccinimida como activador	Sulfuro de dimetilo	La reacción es llamada “oxidación de Corey-Kim” y es parecida a la “oxidación de Moffatt”, aunque el DMSO activado se origina con sulfuro de dimetilo formado, a su vez, con cloro y <i>N</i> -clorosuccinimida.
Ácido <i>o</i> -yodoxibenzoico (IBX)	DMSO	El ácido <i>o</i> -yodoxibenzoico tiene un comportamiento explosivo parecido al del nitrotolueno. Por lo anterior, la oxidación de alcoholes se lleva a cabo a temperatura ambiente. Necesita condiciones anhidras.
Peryodinato de Des-Martin (ácido <i>o</i> -yodoxibenzoico tratado con anhídrido acético y ácido acético)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> , DMSO, DMF, THF, EtOAc y/o acetonitrilo	Es referida como oxidación Des-Martin. El peryodinato de Des-Martin necesita permanecer en atmósfera inerte y temperatura ambiente para prevenir descomposición. Además, para prevenir reacciones secundarias causadas por el ácido acético, se añade piridina o bicarbonato de sodio. El reactivo depende de la pureza del ácido <i>o</i> -yodoxibenzoico, así como de su forma cristalina.
Tetróxido de rutenio	Disolventes halogenados (CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , o CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Es un oxidante muy fuerte, recomendado para oxidar rápidamente alcoholes secundarios a temperatura ambiente, utilizando cantidades estequiométricas debido a su elevado precio. Modificaciones al método de reacción emplean sistemas bifásicos con la utilización de oxidantes secundarios, tales como NaIO <sub>4</sub> y KIO <sub>4</sub>
Perrutenato de tetra- <i>n</i> -propilamonio (TPAP)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Suele agregarse al sistema NMO ( <i>N</i> -óxido de <i>N</i> -metilmorfolina) (como oxidante del rutenio) y acetonitrilo (para complejar con el rutenio y evitar su inactivación por otros ligandos).
TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) y <i>N</i> -oxi radicales estables	Agua/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>2</sup> Agua	Es recomendado para la oxidación de alcoholes primarios en un sistema bifásico diclorometano/agua en presencia de un exceso de NaOCl, KBr y NaHCO <sub>3</sub> a 0 °C. Además, TEMPO y derivados, junto con catalizadores de cobre, nitrito o ácido nítrico, son catalizadores eficientes para la oxidación aeróbica de alcoholes en medio acuoso.

Tabla 6, continuación

Reactivo	Disolvente	Característica
Isopropóxido de aluminio o <i>ter</i> -butóxido de aluminio y ciclohexanona o <i>N</i> -metil-4-piperidona	Tolueno o benceno	Este tipo de reacciones se denominan oxidaciones de Oppenauer. Raramente se utilizan para obtener aldehídos.
Bromuro de <i>ter</i> -butoximagnesio o bromuro de <i>n</i> -propilmagnesio y ADDP (1,1'-(azodicarbonil)dipiperidina)	THF seco	Esta reacción se conoce como oxidación de Mukaiyama. Es parecida a la oxidación de Openauer, pero con condiciones de reacción más suaves.
Carbonato de plata en celita	Benceno	El carbonato de plata sobre celita es también conocido como reactivo de Fétizon. Comúnmente la oxidación se lleva en benceno a ebullición, además, el reactivo es muy caro.
Dióxido de manganeso (MnO <sub>2</sub> )	Éter de petróleo, pentano, hexano o ciclohexano	Es muy selectivo para oxidar alcoholes alílicos y bencílicos; sin embargo, la facultad oxidativa del MnO <sub>2</sub> dependen de cómo es preparado, ya que no todos los polimorfos del mismo pueden llevar a cabo la oxidación.
Manganato de bario (BaMnO <sub>4</sub> )	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , benceno, CHCl <sub>3</sub> y dioxano	Es una alternativa al dióxido de manganeso, ya que no requiere una forma específica como si lo hace el MnO <sub>2</sub> . Es selectivo para alcoholes bencílicos, alílicos y propargílicos.
2,3-Dicloro-5,6-diciano- <i>p</i> -quinona (DDQ)	Dioxano o benceno	La reacción se lleva a cabo en condiciones suaves (temperatura ambiente o ligero calentamiento) y es específico para alcoholes insaturados y algunos alcoholes bencílicos.
Catalizadores de tungsteno y vanadio	Agua, 1,2-dicloroetano	Se han usado en sistemas bifásicos en presencia de agentes de transferencia, en medio acuoso o libre de disolventes, con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.
Catalizadores de paladio(II)	Agua o libre de disolvente	Complejos diaminaados de paladio(II) han mostrado una actividad catalítica estable para la oxidación aeróbica de alcoholes primarios y secundarios. Cuando lo alcoholes no son solubles en agua, no ha habido necesidad de usar disolventes orgánicos.

Tabla 6, continuación

Reactivo	Disolvente	Característica
Nanopartículas de metales nobles como catalizadores <i>cuasi</i> homogéneos	Agua o sin disolventes	Clusters de paladio, una nanopaladio-proteína híbrida y nanopartículas soportadas como Au en CeO <sub>2</sub> , Au en Mg <sub>2</sub> AO <sub>4</sub> , Au en hidrotalcita, Pd en hidroxiapatita y Pd-Au en TiO <sub>2</sub> mostraron ser buenos catalizadores para oxidaciones alcohólicas
Enzimas	Agua	Alcohol deshidrogenasas se han estudiado como posibles catalizadores para la oxidación de alcoholes con la regeneración de su cofactor nicotidamida con dióxígeno y una segunda enzima. Además, las lacasas (oxidadas cobre-dependientes) se han estudiado en conjunción con TEMPO para el mismo cometido.

En la literatura también se han reportado métodos de oxidación de alcoholes con catalizadores heterogéneos en los que se utiliza minerales de arcilla ácidas y metales de transición tales como el hierro y titanio en presencia de agua (como medio de reacción).

Se ha conseguido la oxidación de alcohol bencílico utilizando bentonita y ácido nítrico diluido, alcanzando altos rendimientos (Bahulayan, Narayan, Skreekumar, & Lalithambika, 2002).

Por otra parte, otros métodos consisten en sistemas con óxido de hierro(III)- $\alpha$  (hematita) como catalizador y, como oxidante, aire, oxígeno o peróxido de hidrógeno al 30% (Paul, Bhuyan, Purkayastha, & Dhar, 2015) (Shi, *et al.*, 2008) y (Shi, Tse, Pohl, Brükner, & Zhang, 2007). Aunado a ello, también se ha utilizado óxido de hierro(II, III) (magnetita) como catalizador (Shaikh, Satanami, & Ranganath, 2014)

Otros sistemas consisten en catalizadores de rutenio soportados en nanotubos de carbono con oxígeno o aire como oxidante para transformar alcoholes primarios en aldehídos (Yang, Wang, & Qiu, 2010); así como catálisis en emulsiones de fase reversa con nanotubos de carbono-óxido de titanio(IV) (Yu, Fan, Yang, Shan, & Qiu, 2013).

Cabe destacar que los ejemplos anteriores empatan con los principios de la química verde debido a que utilizan sustancias poco tóxicas y prefieren la catálisis.

#### 1.4. Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro son compuestos químicos formados, principalmente, por átomos de hierro (Fe), oxígeno (O) e hidrógeno (H). Se encuentran ampliamente distribuidos en la atmósfera, biósfera, litósfera e hidrósfera y, además, pueden ser fácilmente sintetizados en el laboratorio (Cornell & Schwermann, 2003).

El hierro, en la gran mayoría de los casos, tiene estados de oxidación de +2 y +3, dando como resultado a los iones ferroso y férrico, respectivamente. Además, básicamente los óxidos de hierro poseen arreglo aniónico hexagonal compacto y/o cúbico compacto, con espacios intersticiales llenados por átomos de hierro divalente ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y trivalente ( $\text{Fe}^{+3}$ ) en coordinación tetraédrica y octaédrica.

Por lo anterior, los óxidos más simples son el óxido de hierro(II) ( $\text{FeO}$ ) y óxido de hierro(III)- $\alpha$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ), de estructura cristalina similar al del cloruro de sodio (cúbica centrada en las caras) y del corindón<sup>1</sup> (hexagonal compacta), respectivamente (Cornell & Schwermann, 2003).

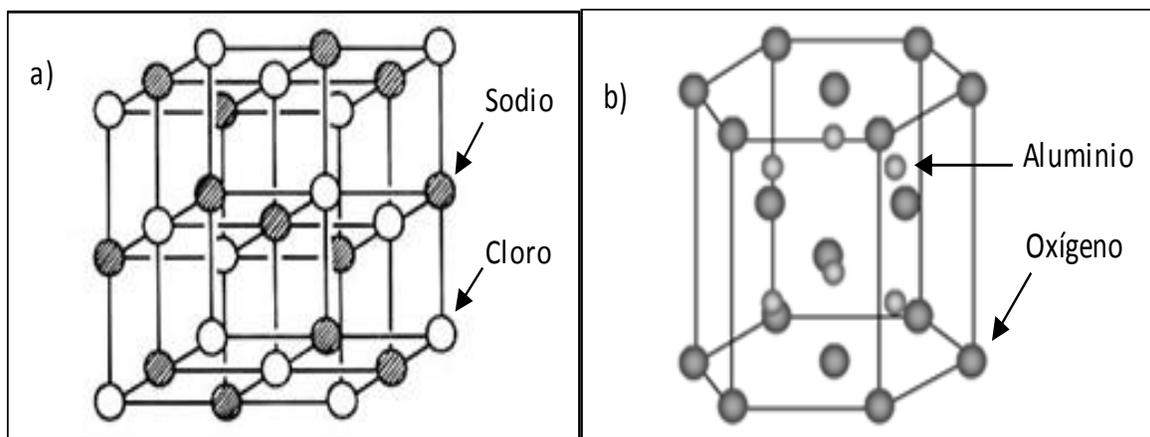


Ilustración 6. Estructura cristalina de a) el cloruro de sodio, b) el corindón

Los diferentes óxidos de hierro que se encuentran en la naturaleza se presentan en la tabla 7, en donde se destaca que de entre estas sustancias se consideran a los óxidos, hidróxidos y

<sup>1</sup> El corindón (del sánscrito *korivinda*) es un mineral compuesto por óxido de aluminio, de color variable y extraordinaria dureza, se usa para tallar diamantes.

oxihidróxidos (Cornell & Schwermann, 2003). También se incluye al  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , aunque no existe en la naturaleza.

A grandes rasgos, los óxidos de hierro(III) poseen nula solubilidad en agua, colores brillantes, reemplazamientos catiónicos de Fe (especialmente por Al) y actividad catalítica. Por tener alta energía de cristalización, se presentan en forma de cristales diminutos y tienen una alta área superficial específica (Cornell & Schwermann, 2003).

Tabla 7. Los óxidos de hierro (Cornell & Schwermann, 2003)

	Óxido de hierro	Fórmula química
	Wüstita (óxido ferroso)	$\text{FeO}$
	Hematita (óxido férrico- $\alpha$ )	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$
	Óxido férrico- $\beta$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$
Óxidos	Maghemita (óxido férrico- $\gamma$ )	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$
	Óxido férrico- $\epsilon$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\epsilon$
	Magnetita (óxido férrico ferroso)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ )
	Goethita	$\text{FeOOH-}\alpha$
	Akaganeita	$\text{FeOOH-}\beta$
	Lepidocrocita	$\text{FeOOH-}\gamma$
		$\text{FeOOH-}\delta$
Oxihidróxidos e hidróxidos	Feroxihita	$\text{FeOOH-}\delta'$
	FeOOH a alta presión	$\text{FeOOH}$
	Bernalita (hidróxido férrico)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	Hidróxido ferroso	$\text{FeOH}$
	Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$

#### 1.4.1. Magnetita

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es un óxido de hierro que a temperatura ambiente es sólido y se encuentra de manera abundante o como mineral accesorio en rocas ígneas, sedimentarias, magmáticas, metamórficas o en depósitos minerales.

Su nombre muy probablemente se debe a la región de Magnesia de Tesalia, Grecia. Sin embargo, igualmente se conoce como óxido de hierro negro, mineral de hierro magnético,

óxido de hierro<sup>II, III</sup>, piedra de carga, tetróxido de trihierro, óxido ferroso-diférrico, ferrita ferrosa, piedra de Hércules y Magneteisernes (alemán) (Cornell & Schwermann, 2003).

#### 1.4.1.1. Propiedades y aplicaciones

Los datos de la estructura cristalina de magnetita se presentan en la tabla 8. Esta sustancia es un óxido doble de hierro(II, III), con arreglo cristalino de espinela<sup>2</sup> inversa, es decir, los iones trivalentes de hierro ocupan sitios tanto octaédricos como tetraédricos, mientras que los iones divalentes solamente sitios tetraédricos. Asimismo, la representación de la estructura cristalina de la magnetita se muestra en la ilustración 7.

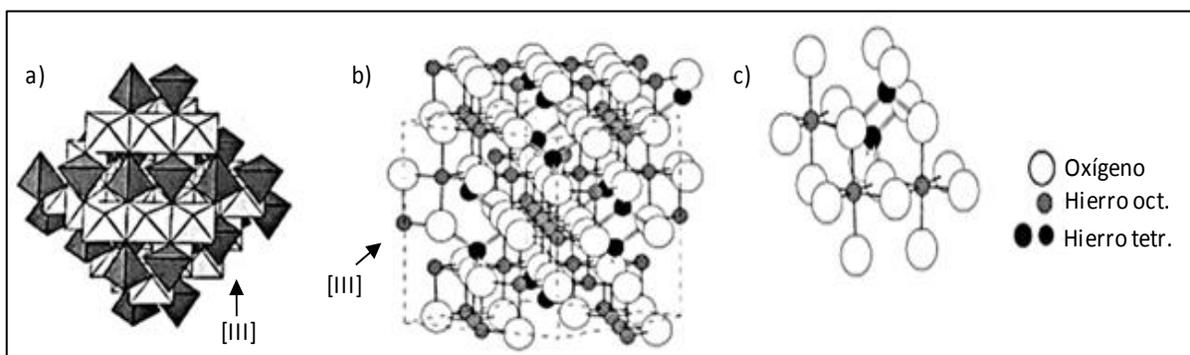


Ilustración 7. Estructura cristalina de magnetita: a) modelo de poliedros con capas octaédricas y tetraédricas alternadas; b) modelo de esferas y barras con celda unitaria delineada y c) modelo de barras y esferas de las estructuras tetraédrica y octaédrica (Cornell & Schwermann, 2003).

Tabla 8. Datos de la estructura cristalina de la magnetita

Propiedad	Característica
Estructura cristalina	Espinela inversa, arreglo cúbico compacto de oxígenos con iones férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ )
Coordinación del catión $\text{Fe}^{2+}$	Octaédrica (o)
Coordinación del catión $\text{Fe}^{3+}$	Octaédrica (o), tetraédrica (t)
Fórmula general	$[\text{Fe}^{\text{III}}]_1[\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}]_6\text{O}_4$
Longitud del eje $a$	0.839 nm
Grupo espacial	Fd3m

<sup>2</sup> La espinela (del latín *spina*, por la forma puntiaguda de sus cristales) es un mineral de fórmula química  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , y estructura cristalina cúbica. A todas las sustancias con estructura cristalina similar al de la espinela, se les conoce como espinelas, con fórmula general  $[\text{A}]_{\text{T}}[\text{B}_2]_{\text{O}}\text{O}_4$ , en donde B representa a cationes trivalentes en coordinación octaédrica (tipo O) y A cationes divalentes en coordinación tetraédrica (tipo T).

En la magnetita el hierro(II) puede ser parcial o completamente reemplazado por otro ion divalente (Mg, Ni, Mg, Co y Zn). El ajuste de los iones invitados en la estructura es asistido por la flexibilidad de la estructura de oxígeno que puede expandirse o contraerse para acomodar cationes con diferente tamaño que del hierro(III) (Cornell & Schwermann, 2003). Aunado a ello, puede haber deficiencias de metal con vacancias en los sitios octaédricos.

Mediante los átomos de oxígeno y hierro, la magnetita puede comportarse como una base de Brönsted y como un ácido débil de Lewis, respectivamente. Lo anterior se ha comprobado debido a que, utilizando difracción de electrones de baja energía (low energy electron diffraction, LEED, por sus siglas en inglés) y microscopia de efecto túnel (scanning tunnel microscopy, STM, por sus siglas en inglés), contiene en su superficie  $\frac{1}{4}$  de monocapa de átomos de hierro tetraédricos formando una estructura 2 x 2 con celdilla unidad de 5.94 Å, así como átomos de oxígeno que no están totalmente coordinados (Cano, 2013).

Las principales propiedades físicas de magnetita se muestran en la tabla 9, de entre las que se destaca el color, densidad, morfología, área superficial específica, conductividad, magnetismo y propiedades termodinámicas de formación.

*Tabla 9. Propiedades físicas, magnéticas y eléctricas de la magnetita*

Propiedad	Característica
Color	Negro opaco con lustre metálico
Densidad	5.18 g/cm <sup>3</sup>
Morfología	Granos finos o masivos octaédricos, rombododecaedros, cubos, esferas o con forma de huso
Dureza	5.5 (en escala Mohs)
Área superficial específica	4 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> - 100 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porosidad	No porosa
$\Delta G^0$ , $\Delta H^0$ y $\Delta S^0$	-1012.6 kJ mol <sup>-1</sup> , -1115.7 kJ mol <sup>-1</sup> y 146.1 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> , respectivamente
Conductividad eléctrica	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> , semiconductor tipo n y p
Magnetismo	Ferrimagnetismo y superparamagnetismo (partículas menores a 100 nm)
Susceptibilidad magnética	4 - 20*10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>

Las propiedades termodinámicas (energía libre de Gibbs, entalpía y entropía de formación) indican que es una sustancia termodinámicamente estable (tabla 8). Sin embargo, en un gran intervalo de pH (no alcalino) y en condiciones fuertemente oxidantes, puede oxidar a hematita o maghemita (ilustración 8).

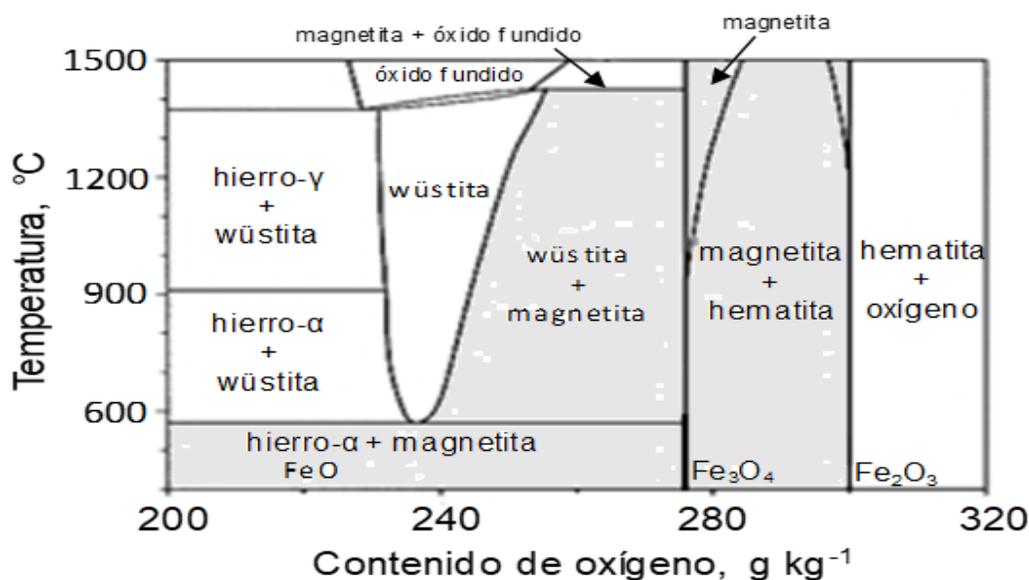


Ilustración 8. Dominios de estabilidad de óxidos de hierro como función de la temperatura y contenido de oxígeno. (Cornell & Schwermann, 2003).

Asimismo, se considera que la magnetita es no porosa y su área superficial depende del método con el cual se obtiene (precipitación, descomposición térmica, etc.).

Además, la magnetita puede estar presente en algunos organismos vivos, sirviéndoles de ayuda para orientarlos (abejas melíferas, palomas mensajeras algas y bacterias magnetotácticas) y como recubrimientos dentales (chitones) (Cornell & Schwermann, 2003).

La magnetita es considerada como una fuente muy importante de hierro para la producción de acero, pues es el mineral que contiene la mayor cantidad de este metal en su estructura (72.4 %). También, es muy usada como pigmento (en pinturas, linóleo e industria textil), y se ha utilizado en biotecnología y biomedicina (Castaño & Arroyave, 1998).

Igualmente, la magnetita junto con hematita son los óxidos de hierro más utilizados como catalizadores en la descomposición de peróxido de hidrógeno, así como para adsorber agua con la posible aplicación en sensores de gases (Castaño & Arroyave, 1998).

Aunado a ello, la magnetita se ha utilizado en la eliminación de contaminantes acuosos (metales pesados, desechos radioactivos y contaminantes orgánicos) y en reacciones orgánicas (epoxidación de alquenos, alquilación de aminas, reducción de nitroarenos y síntesis de quinoxalinas, derivados de xanteno, etc.) (Cano, 2013).

### 1.5. Arcillas

Las arcillas son minerales primarios (sustancias que químicamente no se alteraron después de su génesis) y/o secundarios (sustancias resultantes de la descomposición de un mineral primario), constituidos principalmente por aluminosilicatos (sustancias compuestas por silicio, aluminio y oxígeno) y componentes accesorios (Besoain, 1985); sus partículas son de tamaño menor a 2  $\mu\text{m}$  y presentan propiedades plásticas cuando humedecen, pero endurecen cuando secan.

Se entiende por mineral de arcilla a todo aluminosilicato hidratado de composición definida y que forman parte de los filosilicatos (sustancias que presentan estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidróxido en coordinación tetraédrica y octaédrica a átomos de silicio y aluminio, respectivamente). Las estructuras básicas que conforman a los filosilicatos se muestran en la ilustración 9.

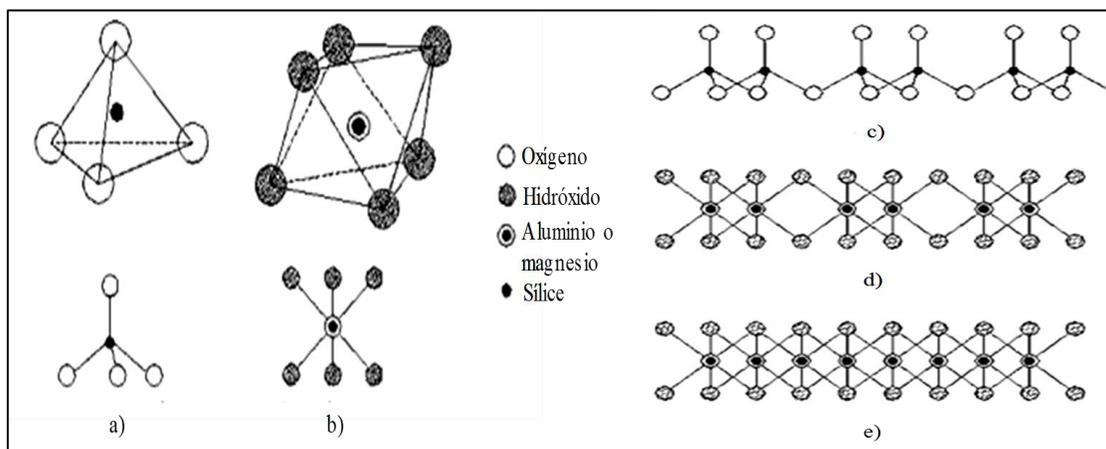


Ilustración 9. Estructuras básicas de los filosilicatos: a) tetraedro de silicio, b) octaedro de aluminio, c) hoja tetraédrica, d) hoja dioctaédrica (dos terceras partes de los sitios octaédricos ocupados por iones trivalentes) y e) hoja trioctaédrica (Estructura de los minerales de arcilla., 2010).

Tetraedros de silicio se unen entre sí en arreglos de hexágonos para conformar *hojas tetraédricas* (tipo T). Además, el silicio tetraédrico puede estar sustituido por  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ .

Por otra parte, se pueden formar *hojas octaédricas* (tipo O) de aluminio o magnesio, en donde un átomo de oxígeno puede ser reemplazado por un hidróxido (OH).

Por otra parte, la unión de una hoja tipo T con otra tipo O genera una *capa 1:1* (tipo T-O), en donde la cifra de la izquierda indica el número de hojas tetraédricas y el de la derecha, el número de hojas octaédricas. Además, es posible añadir una tercera hoja T a la lámina T-O, resultando en una capa T-O-T (2:1).

La mayoría de los minerales de arcilla consisten en el apilamiento paralelo de *capas unitarias* unas sobre otras, mientras que la celda unitaria de los minerales se extiende desde un plano, en la capa unitaria, al plano correspondiente en otra capa unitaria paralela en el cristal (Besoain, 1985).

Asimismo, la distancia de *intercapa o interlaminar*, para una capa unitaria, es característica, específica en cada especie y dependiente del número de planos de oxígeno o hidróxido contenidos en la capa unitaria. Para una capa con tres planos (de dos hojas) tiene valor aproximado de 7.1-7.2 Å, para cuatro planos (tres hojas) es aproximadamente de 9.2-9.5 Å y para seis planos (cuatro hojas) es de 14 Å. (Besoain, 1985)

#### 1.5.1. Clasificación de los minerales de arcilla

La Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (Association Internationale pour l'Etude des Argiles, AIPEA, por sus siglas en francés) elaboró un esquema de clasificación y nomenclatura de filosilicatos (tabla 10), en la que se les divide por tipos de lámina distribuidos en grupos clasificados por su carga, los cuales contienen subgrupos de especies dioctaédricas y trioctaédricas repartidos en especies minerales.

#### 1.5.2. Caolines

Los minerales de arcilla del grupo de los caolines también se conocen como kanditas y, estructuralmente, están compuestos por capas 1:1 trioctaédricas, representados básicamente por cuatro polimorfos: dickita, nacrita, caolinita y haloisita.

Las capas de los caolines (ilustración 10) están compuestas por una hoja tetraédrica y una octaédrica con cinco planos de átomos que, desde arriba hacia abajo, incluyen: O, Si, (O,

OH), Al, (OH), de los cuales (O, OH) y el (OH) son planos compactos. Los iones Al toman posiciones dioctaédricas entre estos últimos.

Tabla 10. Clasificación de los filosilicatos propuesto por la AIPEA (Besoin, 1985)

Tipo	Grupo (x = carga por fórmula unitaria)	Subgrupo (n = número de grupos de cationes en la hoja octaédrica)	Especies minerales
1:1	Caolinita-serpentina x ~ 0	Caolinitas (n ~ 2) Serpentinas (n ~ 3)	Caolinita, haloisita, dickita Crisotilo, lizardita, antigorita
	Pirofilita-talco (x ~ 0)	Pirofilita (n ~ 2) Talco (n ~ 3)	Pirofilita Talco
2:1	Esmectita o Montmorillonita- saponita (x ~ 0.25 - 0.6)	Esmectitas dioctaédricas o montmorillonitas (n ~ 3) Esmectitas trioctaédricas o saponitas (n ~ 3)	Montmorillonita, beidelita, nontronita Saponita, hectorita, sauconita
	Vermiculita (x ~ 0.6-0.9)	Vermiculitas dioctaédricas (n ~ 2) Vermiculitas trioctaédricas (n ~ 3)	Vermiculita dioctaédrica Vermiculita trioctaédrica
	Mica (x ~ 1)	Micas dioctaédricas (n ~ 2) Micas trioctaédricas (n ~ 3)	Moscovita, paragonita Biotita, flogopita
	Mica frágil (x ~ 2)	Micas frágiles dioctaédricas (n ~ 2) Micas frágiles trioctaédricas (n ~ 3)	Margarita Clintonita
2:1:1	Clorita (x variable)	Cloritas dioctaédricas (4 < n < 5)	Donbassita
		Cloritas di y trioctaédricas Cloritas trioctaédricas (5 < n < 6)	Cookeita, sudoita Pennina, clinocloro, proclamita

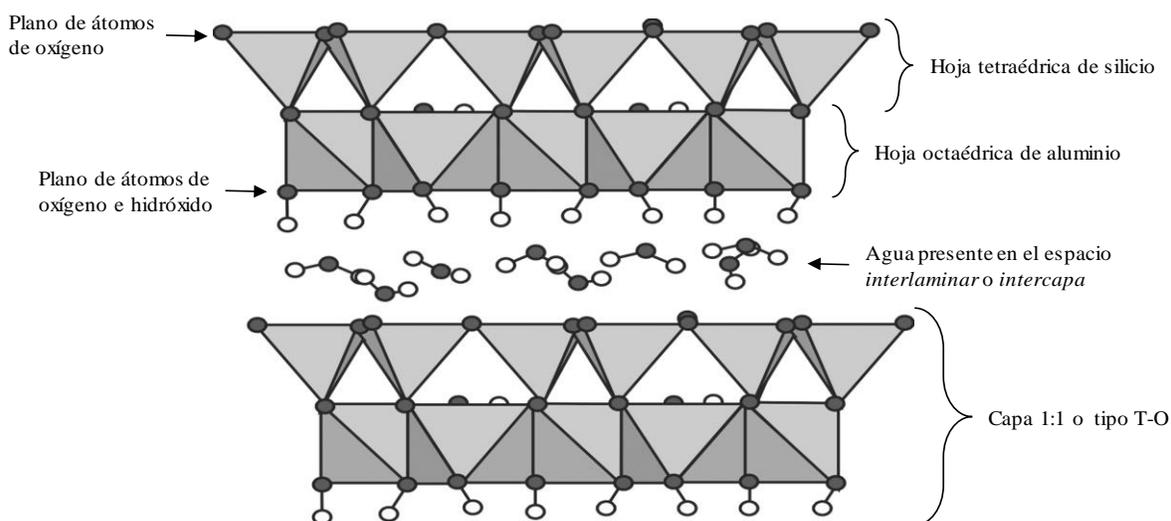


Ilustración 10. Esquema en poliedros de la capa unitaria de haloisita (Jousein, Petit, Theng, Righi, & Delvaux, 2005).

De todos los caolines, la haloisita se distingue por el desorden de la posición de las capas y la existencia de agua en el espacio interlaminar (ilustración 11).

### 1.5.3. Haloisita

Las haloisitas, a diferencia de las otras kaolinitas, están formadas por alúmina, sílice y agua; y la razón  $\text{SiO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  varía entre 1.8 y 2.9 (Besoain, 1985). Asimismo, se encuentra desordenada a lo largo de los ejes cristalográficos a, b y, en las especies tubulares, alrededor de su circunferencia (eje c radial).

Debido a que las diferentes haloisitas se diferencian unas de otras con respecto a la cantidad de agua presente en su estructura, se les ha asignado la fórmula general  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , en donde m varía entre 0 y 2, según lo cual se tendría:

- |                                    |                   |
|------------------------------------|-------------------|
| a. Haloisita hidratada o haloisita | $m = 1.5 - 2.0$   |
| b. Metahaloisita                   | $m = 0.25 - 0.75$ |
| c. Haloisita deshidratada          | $m = 0$           |

La distancia interlaminar de la haloisita hidratada es de 10.1-10.2 Å y para metahaloisita es de 7.2 Å, teniendo una diferencia de solo 2.9 Å, lo que equivale al grosor de una capa de agua. Se ha demostrado que a 60 – 75 °C solamente se produce una deshidratación parcial de la haloisita con un espaciado de intercapa variable de entre 7.36 Å y 7.9 Å y, además, que se necesita una temperatura de 400 °C para hacer que el espaciado colapse de 10.1 Å a 7.2 Å (Besoain, 1985)

La morfología de las haloisitas es principalmente tubular, por lo que frecuentemente se les denomina como nanotubos de haloisita (NTHs). También se pueden presentar en forma laminar y esferoidal, aunque ocurren en menor medida. Como característica general, la superficie externa de los NTHs está compuesta por tetraedros de silicio (grupos siloxano, Si-O-Si); los bordes y defectos superficiales por tetraedros de silicio y octaedros de aluminio (grupos aluminos, Al-OH, y silanos, Si-OH); mientras que la superficie de intercapa y lumen interno consisten en octaedros de aluminio (grupos aluminos Al-OH) (ilustración 11) (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015).

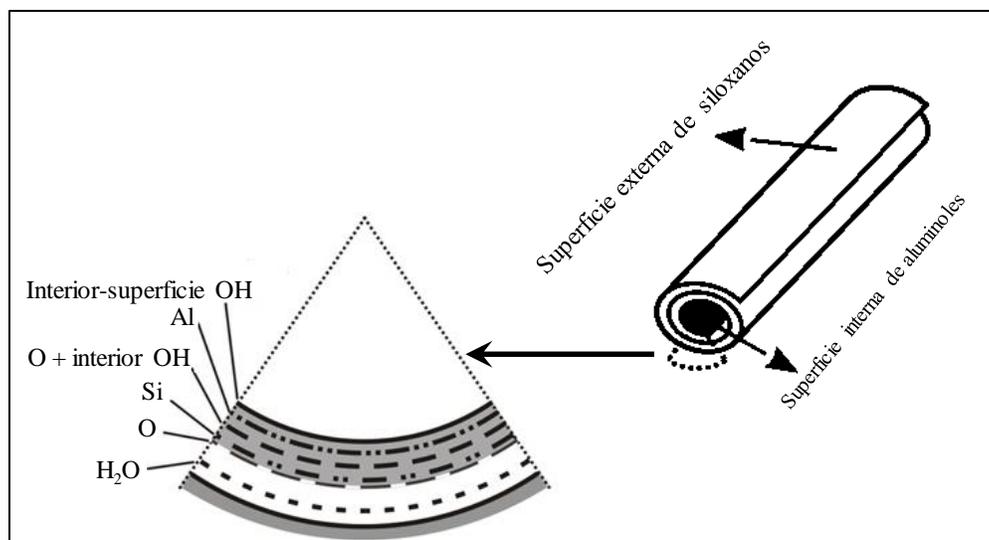


Ilustración 11. Estructura de los nanotubos de haloisita (NTHs) (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015)

### 1.5.3.2. Propiedades y aplicaciones

En la tabla 13, se observan algunas propiedades morfológicas y texturales de los NTHs, entre los que se destacan la longitud del nanotubo (L), diámetro externo (D), diámetro interno (d), espesor de pared (E), relación L/D (R), área superficial específica (ASE) y volumen total de poro (VTP).

Tabla 11. Propiedades morfológicas y texturales de nanotubos de haloisita. (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015)

Propiedad	Intervalo
Longitud de nanotubo (L)	50 – 5000 nm
Diámetro externo (D)	19 – 200 nm
Diámetro interno (d)	5 – 70 nm
Espesor de pared (E)	5 – 100 nm
Relación L/D (R).	6 – 1100
Área superficial específica (ASE)	22.1 – 81.6 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Volumen total de poro (VTP)	0.09 – 0.18 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>

Bajo condiciones fuertemente ácidas y básicas, puede ocurrir desaluminación y desilicación de haloisita, respectivamente. Asimismo, se ven incrementados el volumen total de poro y el área superficial específica en comparación con los nanotubos de haloisita naturales. Sin embargo, en pH's moderadamente ácidos y alcalinos (de 2 – 10), se ha mantenido la estructura química de haloisita. A pH's ácidos, las dispersiones de NTHs son inestables y

forman aglomeraciones; sin embargo, a pH's alcalinos, las dispersiones se mantienen debido a las fuerzas de Van der Waals. Ambos efectos modifican al diámetro de poro, área superficial de poro y el volumen de poro. Aunado a ello, los NTHs son altamente hidrofílicos y la superficie externa posee potencial zeta negativo, mientras que el de la superficie interna es positivo (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015).

Dentro de los usos y aplicaciones de los NTHs, se han utilizado en la encapsulación de moléculas biológicamente activas (fármacos y biocidas), como nanorelleno en nanocompositos con polímeros (caucho natural, caucho EPDM, caucho de butadieno-estireno, poliamida 6, polipropileno, polietileno, resina epóxica, poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalarato), poli(fluoruro de vinilideno), etc.), en la adsorción de contaminantes (iones metálicos, colorantes, naftaleno, y cloroanilina) y como nano-reactor (nano-reactor enzimático para la síntesis biomimética de  $\text{CaCO}_3$ ) entre otros (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015).

## Capítulo 2. Materiales y métodos

En este capítulo se describen los reactivos utilizados para la síntesis de magnetita y los métodos usados para caracterizar al catalizador magnético obtenido: microscopia electrónica de barrido acoplado a EDXS, difracción de rayos X y adsorción-desorción de nitrógeno. También se describe el método por el que se siguió la concentración de alcohol 4-metoxibencílico cada cierto tiempo después de iniciada la reacción y las condiciones usadas para que ésta se lleve a cabo.

### 2.1. Preparación del catalizador

Una parte muy importante de este trabajo fue la síntesis del catalizador magnético a base de óxidos de hierro magnéticos y nanotubos de haloisita naturales (NTHs) Por ello, a continuación, se describe el procedimiento y los materiales ocupados para la síntesis del catalizador magnético

#### 2.1.1. Materiales, equipos y reactivos

Tabla 12. Materiales, equipos y reactivos usados en la preparación del catalizador

Materiales	Equipo	Reactivos
1 barra magnética	1 balanza Analítica	Cloruro de hierro(III) hexahidratado
1 embudo Büchner	1 estufa de calentamiento	( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
1 embudo de adición	1 parrilla de Calentamiento	Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )
1 espátula	1 bomba recirculadora con	Nanotubos de haloisita naturales
2 mangueras de hule	ajuste de temperatura	Sulfato de hierro(II) heptahidratado
1 matraz redondo tres bocas de 500 ml	1 campana de extracción	( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
		Agua desionizada
1 matraz kitazato de 500 ml		
2 pipetas graduadas de 10 ml		
1 refrigerante		
1 soporte universal completo		
1 termómetros		
2 vasos de precipitados de 250 ml		
3 piezas de papel Whatman con poros de 125 mm		

Cabe señalar que los reactivos fueron usados sin purificar y que el cloruro de hierro(III), el sulfato de hierro(II) y el hidróxido de amonio fueron adquiridos de Fermont, y los NTHs de Sigma-Aldrich.

### 2.1.2. Procedimiento experimental

En la campana de extracción se montó un sistema como el que se muestra en la ilustración 12. Los nanotubos de haloisita naturales (NTHs) fueron hidratados en agua desionizada en el matraz redondo bajo agitación magnética a 600 rpm por 10 min, encendiendo el calentamiento a 60 °C.

Pasados los 10 min de agitación, por separado, se adicionaron el cloruro de hierro(III) y el sulfato de hierro(II) manteniendo la temperatura de calentamiento y nuevamente se encendió la agitación magnética por 30 min a la misma velocidad (600 rpm).

Pasado ese tiempo, por el embudo de adición, fue añadido 70 ml de hidróxido de amonio, la temperatura se elevó a 70 °C y se dejó reaccionar por 2 h.

Una vez pasadas las dos horas de reacción, el producto se colectó por filtración y fue lavado tres veces con agua desionizada. Finalmente, el catalizador se dejó secar, primero, en la estufa de calentamiento por dos horas a 60 °C y después a temperatura ambiente por 2 días.



*Ilustración 12. Montaje para la obtención del catalizador magnético*

## 2.2. Caracterización del catalizador

La arcilla magnética se caracterizó por difracción de rayos X, adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido acoplado a EDXS,

### 2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para conocer la morfología superficial del catalizador magnético, su apariencia en escala de grises y la estimación del tamaño de las partículas, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Sin embargo, también se utilizó MEB acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDXS) para conocer la composición de la superficie del catalizador.

Para ello, el catalizador se colocó en un portamuestras, sobre el cual se hizo incidir un haz de electrones proveniente de un cañón, y las señales fueron captadas por detectores especializados y fueron proyectadas a una computadora. Las señales detectadas, por lo general, son de electrones secundarios (electrones internos provenientes de algún átomo de la superficie de la muestra) y, cuando se cuenta con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (emitidos por el exceso de energía provocado por el paso de un electrón más externo a un hueco dejado por un electrón secundario) se realiza un microanálisis elemental de la muestra. Con un sistema de lentes electromagnéticas, el haz de electrones se focaliza y reduce a un diámetro muy pequeño, mientras que el sistema de barrido hace recorrer el haz de electrones ya focalizado sobre un área de interés. Además, mediante un sistema de bombas, todo el proceso se realiza a vacío.

### 2.2.2. Difracción de rayos X

Para identificar las fases cristalinas presentes en el catalizador magnético, éste se caracterizó por difracción de rayos X usando la técnica de polvos a temperatura ambiente utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance, con geometría Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ , utilizando radiación  $K\alpha$  de cobre (longitud de onda de 1.5406 Å), filtro de Ni para  $K\beta$  en la óptica secundaria, y un detector Lynxeye de Bruker.

La muestra se colocó en un portamuestras y después fue compactada con una lámina de vidrio para que la superficie permaneciera homogénea, se colocó en el difractómetro y se obtuvo el patrón de difracción de rayos X. Para ello, se programó el equipo para hacer incidir la luz monocromática de rayos X provenientes de la fuente de cobre y para que el detector realice un barrido a un ángulo  $2\theta$  de 10 a 110 grados.

Cuando la luz de rayos X incide sobre una muestra cristalina, los átomos de ésta reemiten la radiación electromagnética incidente en todas direcciones, provocando interferencia constructiva y destructiva para conducir al fenómeno de difracción, y un detector capta la energía difractada. Como resultado de esta medición, se obtiene el patrón de difracción de rayos X, en el que se grafica la intensidad (número de cuentas) y el ángulo  $2\theta$ . Además, se puede determinar el tamaño de cristalito al analizar los anchos de los picos en el patrón de difracción mediante la ecuación de Scherrer (Vargas-Rodríguez, y otros, 2014):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 9}$$

donde D es el tamaño medio del cristalito, k una constante de función de la partícula,  $\lambda$  la longitud de onda de radiación incidente,  $\beta$  el ancho del pico y  $\theta$  el ángulo de incidencia.

La cuantificación de las fases cristalinas se realizó mediante el método de refinamiento de estructura cristalina de Rietveld utilizando el software TOPAS AcademicV4.1.

### 2.2.3. Adsorción-desorción de nitrógeno ( $N_2$ )

El método de adsorción-desorción de nitrógeno fue utilizado para determinar las características texturales del catalizador, tales como: área superficial específica, distribución de tamaño de poro, volumen de poros y tipos de poros. Se llevó a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption, utilizando gas nitrógeno para el análisis. Se midió la presión relativa ( $P/P_0$ , donde P es la presión de gas y  $P_0$  es su presión de saturación) de  $N_2$  a una temperatura de 77 K (temperatura de ebullición del nitrógeno), que estuvo enclaustrado en una celda con 0.135 g de muestra previamente desgasificada a 200 °C por 20 h.



*Ilustración 13. Equipo Quantachome Autosorb Automated Gas Sorption*

Utilizando el software Autosorb 1 se trazó un gráfico (isoterma de adsorción) del volumen adsorbido vs presión relativa. El área superficial específica fue calculada mediante la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), que describe la formación de multicapas sobre la muestra (Vargas-Rodríguez, y otros, 2014):

$$\frac{1}{V_{ads}\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{C V_m P_0} P \quad \text{Ecuación 10}$$

donde P, es la presión de gas nitrógeno adsorbido; P<sub>0</sub> es la presión de saturación del gas, adsorbido; V<sub>ads</sub> es el volumen de gas adsorbido a las condiciones estándar de presión y temperatura (STP = 1 atm y 20 °C); V<sub>m</sub> el volumen de gas adsorbido correspondiente a la formación de la monocapa y C es una constante.

La distribución de tamaño de poro se determinó por el método de Barret-Joiner-Halenda (BJH), el cual aplica en la región de condensación capilar asumiendo que los poros son cilíndricos, y se basa en la ecuación del espesor estadístico (curva-t) seleccionado y en la ecuación de Kelvin (tabla 15) (Vargas-Rodríguez, y otros, 2014).

Tabla 13. Ecuaciones utilizadas en el método BJH

	Formulación matemática	Símbolos
Curva-t de Halsey	$t = 3.54 \left( \frac{5}{\ln \frac{P}{P_0}} \right)^{1/3}$	Donde t es el espesor de capa, P es la presión de gas adsorbido y P <sub>0</sub> es su presión de saturación.
Curva-t de Harkins-Jura	$t = \left( \frac{132.99}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}} \right)^{1/2}$	
Curva-t de Craston-Inkley	$t = 3.7 \left( \frac{5}{\ln \frac{P}{P_0}} \right)^{1/3} + \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1/2} - 0.8$	
Ecuación de Kelvin	$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma w_m \cos \theta}{RT r_c}$	Donde P es la presión de gas adsorbido, P <sub>0</sub> es su presión de saturación; γ es la tensión superficial; w <sub>m</sub> es el volumen molar; r <sub>c</sub> es el radio del poro y θ es el ángulo de contacto.

### 2.3. Reacción de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico

Conocidas algunas características físicas y químicas del catalizador magnético obtenido, se puso a prueba su actividad catalítica en la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico. Esto se hizo, primero, obteniendo los posibles productos de reacción de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico, seguido de su cinética y, por último, y el efecto del tiempo de reacción, cantidad de catalizador, cantidad de oxidante y temperatura. La descripción del desarrollo experimental se presenta a continuación.

#### 2.3.1. Materiales, equipos y reactivos

Los alcoholes bencílicos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich, mientras que el peróxido de hidrógeno se adquirió de J. T. Baker, y todos fueron usados sin purificar.

Tabla 14. Materiales, equipos y reactivos usados en la cinética de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico

Materiales	Equipos	Reactivos
10 barras magnéticas	Balanza analítica	Agua desionizada
1 microespátula de acero inoxidable	Parrilla de calentamiento	Alcohol 4-metoxibencílico (4MBA)
10 frascos de 10 ml	Campana de extracción de gases	Alcohol 3,4-
10 matraces aforados de 10 ml	Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). El cromatógrafo de gases (modelo Agilent 6890N), cuenta con inyector split/splitless, y columna HP-5MS de fenilmetilxiloxano de 30 m de largo, mientras que el espectrómetro de masas (modelo Agilent 5973) cuenta con ionización por impacto electrónico (70 eV) y analizador de cuadrupolo.	dimetoxibencílico (3,4DMBA)
1 micropipeta de 100-1000 µl		Catalizador magnético sintetizado
1 pipetas graduada de 10 ml		Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) al 30%
5 pipetas pasteur		
1 pipeta volumétricas de 1 ml		
1 pipeta volumétrica de 2 ml		
1 pipeta volumétrica de 5 ml		
1 baño de arena		
1 tapón de corcho monohorado		
10 tapones septum	Cromatógrafo de gases Alltech SRI 8610C, detector de llama, con columna capilar Alltech Heliflex <sup>®</sup> AT-wax de polietilenglicol de 30 m de largo.	
1 termómetro		
10 tubos de ensaye de 10 ml		

### 2.3.2. Procedimiento experimental

Para determinar a los productos de oxidación, se colocó un sistema de reacción consistente en 20 mmol de peróxido de hidrógeno, 20 mg de catalizador magnético y 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico con temperatura de 80 °C en un tubo de ensaye cerrado. Al cabo de 3 horas, fue realizada una extracción líquido-líquido con acetato de etilo. El extracto se dejó secar y fue analizado por cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplado a masas.

La muestra se analizó por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas usando helio como gas acarreador (1 ml/min) y un programa de 150-300°C a 15 °C/min. La temperatura del inyector fue de 280 °C en modo de separación.

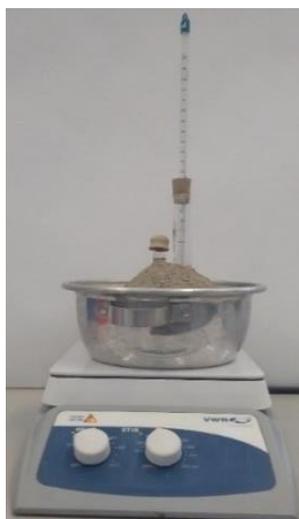
En el análisis de las muestras para la cinética de reacción, se usó un cromatógrafo de gases con detector de llama, nitrógeno como gas acarreador (14 psi) y un programa de 50-100 °C a 20 °C/min, 100-180 °C a 10 °C/min, 180-190 °C a 2 °C/min y 190-256 °C a 10 °C/min. La temperatura del inyector fue de 250 °C sin separación



*Ilustración 14. Cromatógrafo de gases Alltech SRI modelo 8610C*

Después de lo anterior, para la cinética de oxidación y la influencia de la cantidad de oxidante y cantidad de catalizador, se trazó un procedimiento general, con el cual fueron realizados los seis sistemas reportados en la tabla 15.

Procedimiento general: En un tubo de ensaye se colocó la cantidad correspondiente de catalizador magnético, una barra magnética y el agua desionizada suficiente para llegar al volumen total de 7 ml. Al tubo se le colocó un tapón septum y fue calentado en baño de arena a la temperatura deseada por 10 min con agitación magnética de 600 rpm. Pasado ese tiempo, se colocó 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico (constante para todos los procesos) y la cantidad deseada de peróxido de hidrógeno y se dejó reaccionar el tiempo deseado.



*Ilustración 15. Montaje del sistema de reacción utilizado.*

A cada cierto tiempo de reacción, fueron tomadas muestras de 0.5 ml, a las que se les realizó extracción liq-liq con 1 ml de acetato de etilo (siete extracciones sucesivas). Los extractos se

llevaron al aforo de 10 ml y la cantidad de alcohol 4-metoxibencílico se determinó por cromatografía de gases y el método de patrón interno<sup>3</sup> (PI), usando al alcohol 3,4-dimetoxibencílico como patrón interno. Cabe destacar que el catalizador se recuperó y separó del medio de reacción al acercarle un imán.

Tabla 15. Variables tomadas en cuenta para la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico con temperatura de 80 °C

Número de experimento	Cantidad de oxidante (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%), mmol	Cantidad de catalizador, mg	Tiempo de reacción, min
1	2	20	480
2	20	20	210
3	50	20	180
4	20	5	180
5	20	10	180
6	20	40	180

Previamente se trazó la curva de calibración PI relacionando el cociente de concentración de analito/patrón interno ( $C_A/C_{PI}$ ) y la razón de área cromatográfica analito/patrón interno ( $\text{área}_A/\text{área}_{PI}$ ). Las disoluciones ocupadas para la construcción de la curva de calibración se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Cantidades de analito (alcohol 4-emoxibencílico) y patrón interno (alcohol 3,4-dimetoxibencílico) para construir la curva de calibración PI. Las disoluciones se llevaron al aforo de 10 ml con acetato de etilo.

Sistema	Concentración del PI (ppm)	Concentración del analito (ppm)
1	999.648	20.15079
2	999.648	100.075395
3	999.648	200.15079
4	999.648	600.45237
5	999.648	1000.75395

<sup>3</sup> “Un patrón interno es una cantidad conocida de un compuesto, diferente al analito, que se añade a la muestra problema. La señal del analito se compara con la del patrón interno, y de este modo se determina el analito presente en el problema” (Harris, 2007, p. 91).

## 2.4. Evaluación del acercamiento verde del método de oxidación

La evaluación del acercamiento verde se efectuó mediante la construcción de un diagrama de flujo como semáforo de seguridad ecológica de los experimentos de laboratorio PQVCE, utilizando el sistema RGB (Vargas-Rodríguez, y otros, 2016), e incluye las siguientes etapas:

1. Seleccionar el experimento
2. Determinar las etapas del experimento
3. Utilizar los símbolos adecuados para cada paso
4. Realizar el balance de materia en cada etapa del experimento
5. Investigar las propiedades físicas, químicas y toxicológicas de reactivos y productos.
6. Obtener los pictogramas de seguridad para reactivos y productos
7. Colocar pictogramas de toxicidad, en los símbolos del diagrama.
8. Calcular la cantidad de residuos en volumen o en masa, en función de factor de eficiencia.
9. Determinar la Economía Atómica del experimento.
10. Investigar la biodegradabilidad de residuos.
11. Indicar el tratamiento o disposición de residuos
12. Evaluar el número de principios que cumple el experimento.
13. Colocar en un recuadro en la misma página del diagrama de flujo, los principios de la química verde que cumple el experimento (PQVCE).
14. Establecer el color de fondo que deben llevar el diagrama, con base al número de PQVCE, utilizando el sistema RGB (Vargas-Rodríguez, y otros, 2016).
15. Colocar el color de fondo de las tipografías en el diagrama de flujo.
16. Analizar el tipo de residuos (biodegradables, reutilizables, requieren tratamiento)
17. Analizar el diagrama de flujo y concluir acerca de que tan respetuoso es el experimento a la salud y al medio ambiente.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

### 3.1. Catalizador obtenido

En la ilustración 16 se puede apreciar al catalizador obtenido, observándose de color marrón con aglomeraciones. Asimismo, es insoluble en agua y fácilmente recuperable al acercarle un imán por presentar propiedades magnéticas.

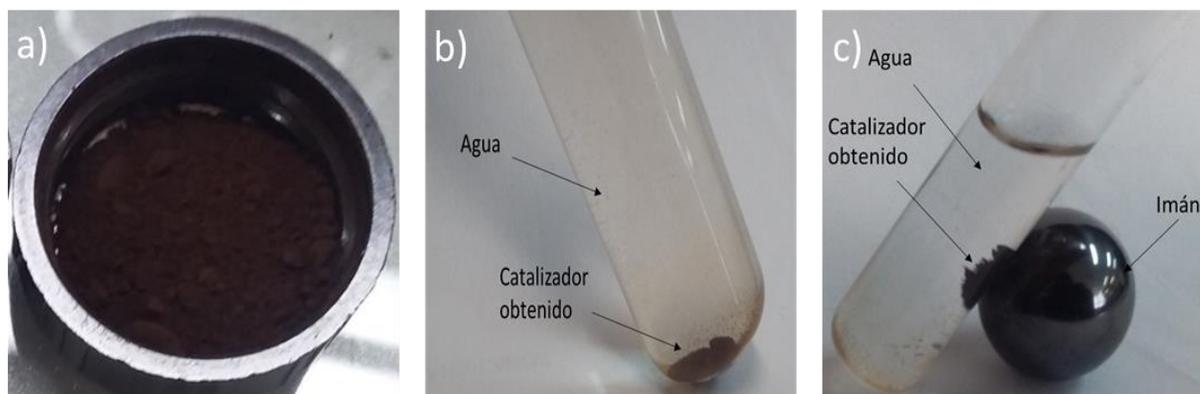
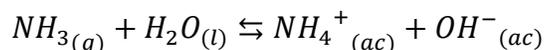
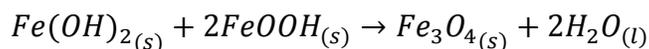
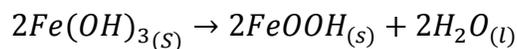
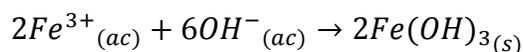
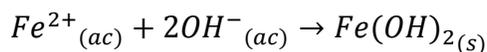


Ilustración 16. a) Catalizador de óxidos de hierro/nanotubos de haloisita sintetizado, b) catalizador en agua destilada, c) catalizador en agua destilada al acercarle un imán.

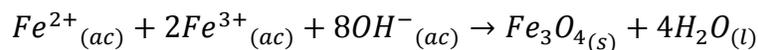
Como ya se mencionó, el catalizador se obtuvo por el método de coprecipitación, el cual consiste en formar un óxido de hierro insoluble en agua a partir de sales de hierro(II) y hierro(III) mediante la acción de iones hidróxido presentes, provenientes de la disociación de agua en amoníaco (equilibrio ácido-base) para formar al hidróxido de amonio:



En la literatura se ha sugerido un mecanismo de reacción que podría esquematizar las etapas elementales de la síntesis de magnetita (Mascolo, Pei, & Ring, 2013):



Con lo anterior, el proceso general es:



### 3.2. Caracterización del catalizador

#### 3.2.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDXS)

Las micrografías del catalizador magnético, obtenidas por MEB, se observan en la ilustración 18. En ellas, es posible visualizar estructuras tubulares dispersas en forma desordenada en una masa de partículas esféricas más pequeñas de tamaño regular. Esas estructuras tubulares muy probablemente pertenecen a los nanotubos de haloisita y posiblemente se encuentran dispersos debido a que, durante la síntesis del catalizador magnético, el pH fue tan alto que estabilizó la suspensión de la arcilla en el medio de reacción mediante fuerzas de van der Waals (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015). Asimismo, en la ilustración 19-b es posible observar que el tamaño de los nanotubos varía considerablemente, pues existen estructuras muy grandes (esquina superior izquierda de la imagen) y otras de menor tamaño (parte central de la imagen)

Por otra parte, las nanopartículas esféricas posiblemente pertenecen al óxido de hierro obtenido. Haciendo mediciones directas del tamaño de las partículas esféricas de las ilustraciones 18-a y 18-b, se determinó que éstas poseen un tamaño medio de 20.47 nm.

Utilizando un microscopio electrónico de barrido acoplado a EDXS, se obtuvo el espectro de dispersión de energía de rayos X (ilustración 17), identificándose como fases principales a óxidos de hierro (60.34% en mol), alúmina,  $Al_2O_3$ , (12.74 %) y óxido de silicio,  $SiO_2$ , (24.26 % en mol) (tabla 17). La alúmina y dióxido de silicio detectados muy probablemente pertenecen a los nanotubos de haloisita.

Con todo lo anterior, se puede decir que el nanocatalizador magnético sintetizado es un nanocomposito fibroso con fase matriz compuesta por los óxidos de hierro y fase refuerzo por nanotubos de haloisita.

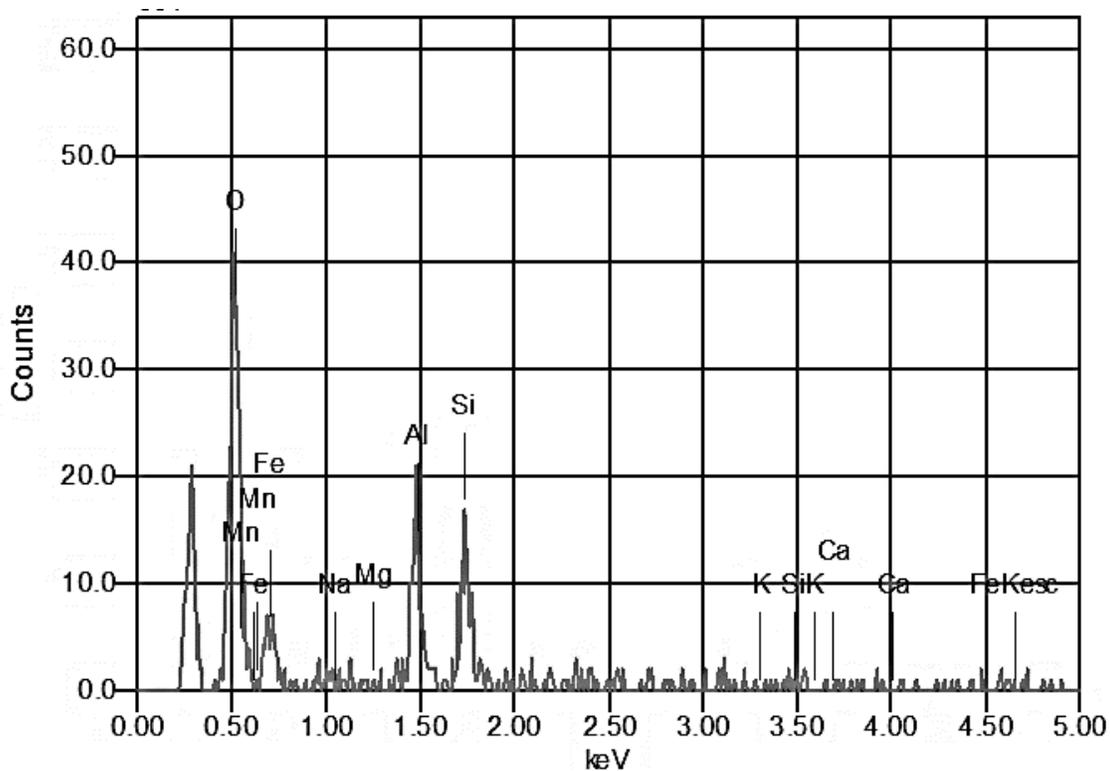
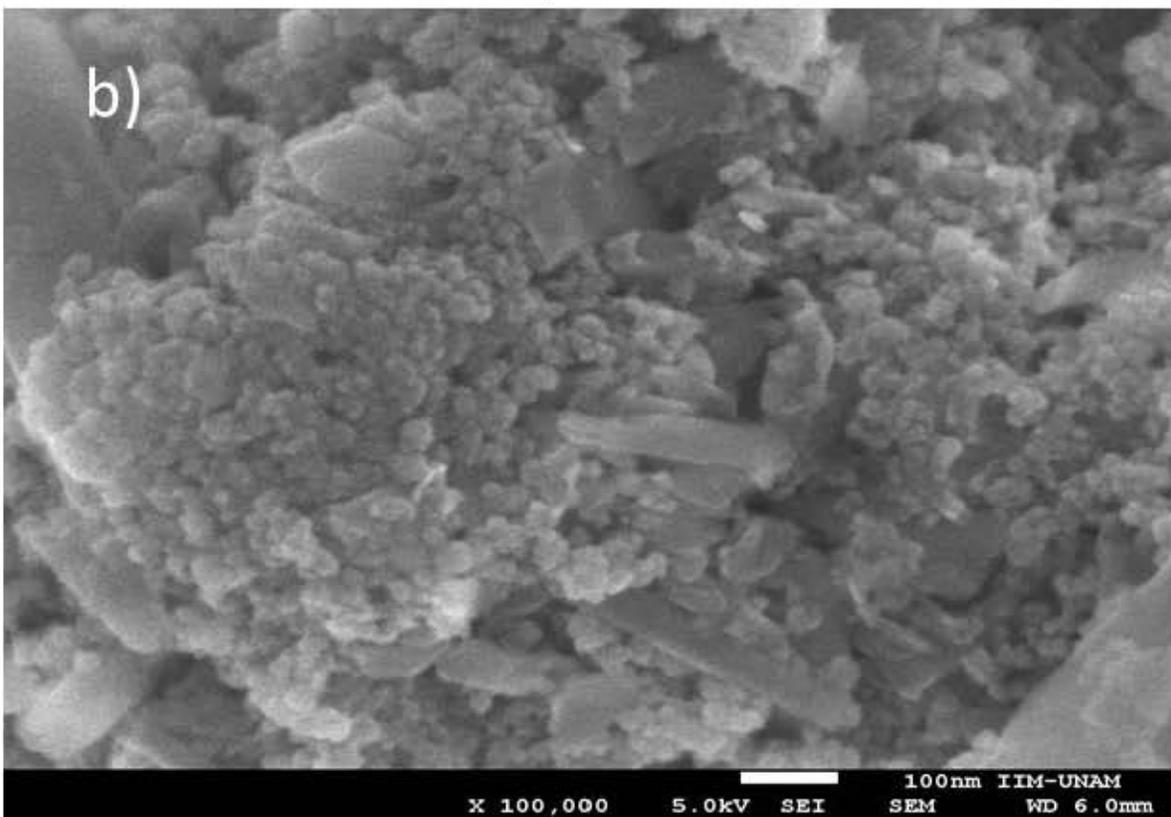
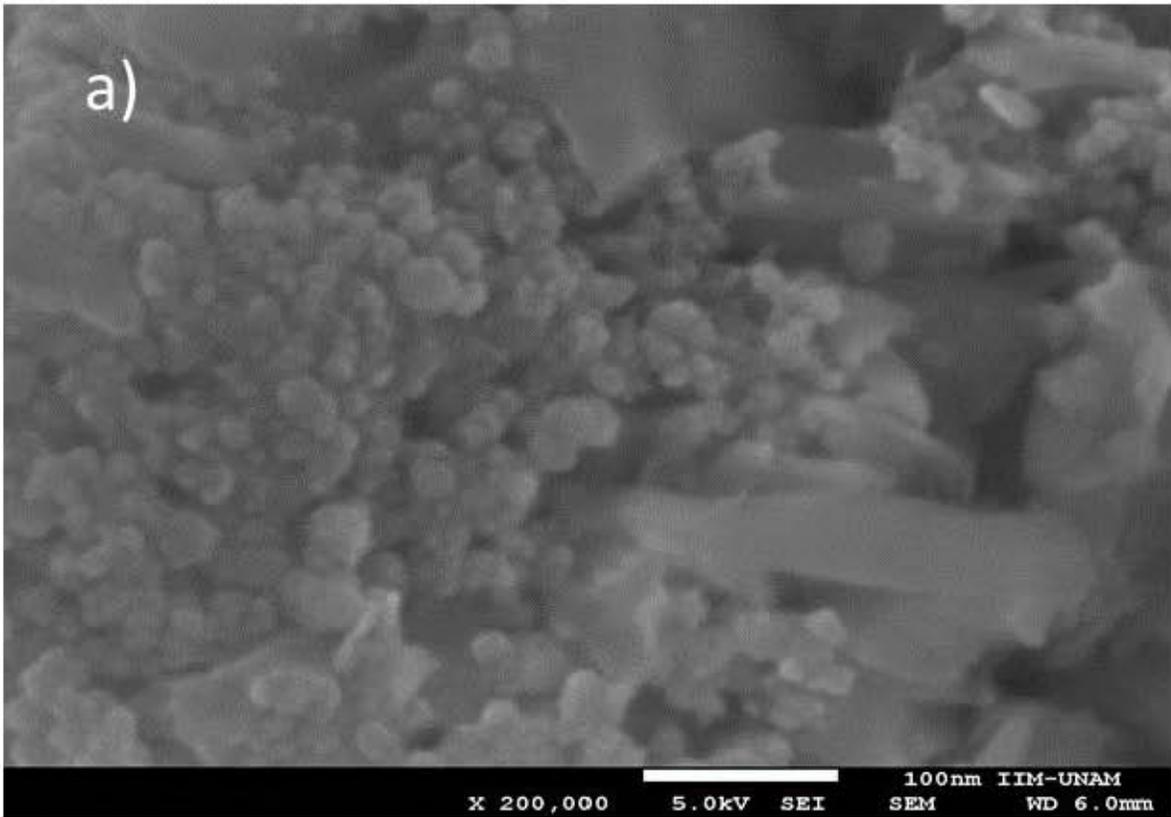


Ilustración 17. Espectro de dispersión de energía de rayos X del catalizador magnético.

Tabla 17. Óxidos metálicos analizados por espectrometría de dispersión de energía de rayos X

Fórmula química	% masa	% mol	Catión	Sigma	Neto	radio K	Línea
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.04	0.01	0.37	1	0.0000016	K
MgO	0.5	0.90	0.14	0.35	15	0.0000238	K
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.98	12.74	4.08	1.28	487	0.0008732	K
SiO <sub>2</sub>	20.17	24.26	3.89	1.55	461	0.0009482	K
CaO	1.34	1.73	0.28	0.67	21	0.0001222	K
FeO	59.98	60.34	9.67	5.95	143	0.0049930	K
Total	100.00	100.00	18.08				



*Ilustración 18. Micrografías MEB del catalizador magnético: a) con aumento de x200,000, b) aumento de x100,000 y c) con aumento de x100,00*

### 3.2.2 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X se muestra en la ilustración 19. Las fases cristalinas presentes en el catalizador identificadas son magnetita, metahaloisita y cuarzo, y sus fichas PDF (Powder Diffraction File) son 089-2355, 029-1467 y 089-8934, respectivamente. La metahaloisita (nanotubos de haloisita deshidratada) se identificó mediante las reflexiones  $d_{001}=7.4700$ ,  $d_{020} = 4.4436$  Å,  $d_{110} = 4.4005$  Å y  $d_{112} = 3.0844$  Å; la magnetita se identificó mediante las reflexiones  $d_{111} = 4.847$  Å,  $d_{220} = 2.9686$  Å,  $d_{311} = 2.5316$  Å,  $d_{400} = 2.0991$  Å,  $d_{333} = 1.2159$  Å y  $d_{440} = 1.4843$  Å; y el cuarzo se identificó con las reflexiones  $d_{100} = 4.296$  Å,  $d_{101} = 3.346$  Å,  $d_{110} = 2.481$  Å,  $d_{112} = 1.819$  Å y  $d_{211} = 1.544$  Å.

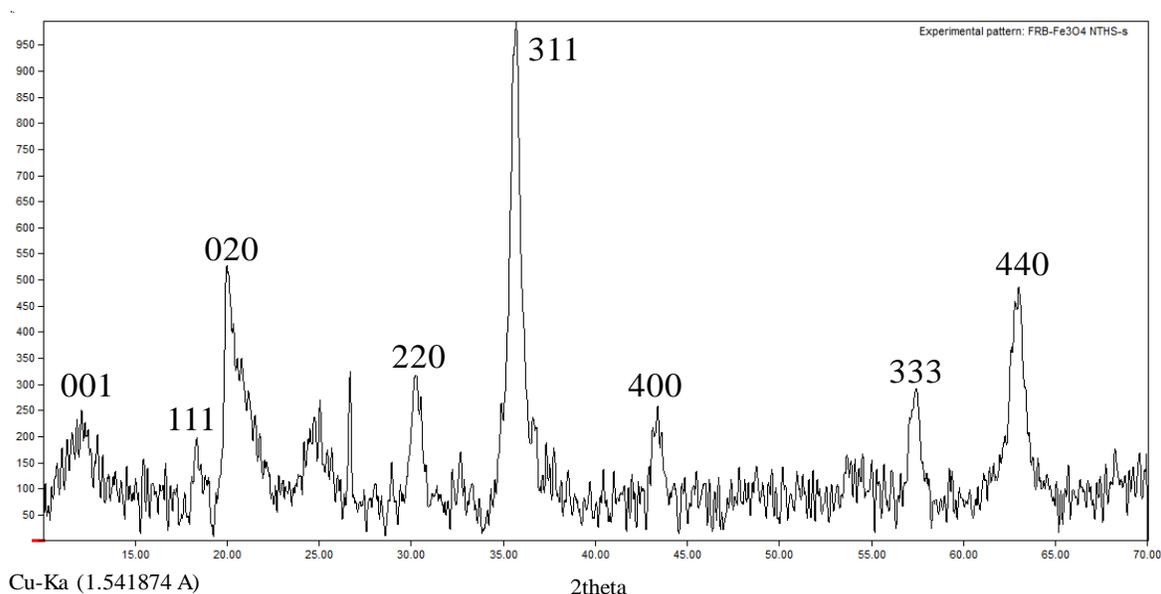


Ilustración 19. Patrón de difracción de rayos X del catalizador magnético

Además, utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 9), se estimó que el tamaño medio de los cristales de las nanopartículas de óxido de hierro es de 24.8 nm. Este dato es diferente con respecto a lo obtenido por MEB, teniendo una diferencia de solamente 4 nm.

Adicionalmente, la determinación cuantitativa de las fases cristalinas se realizó mediante el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Los resultados indican que el nanocomposito de  $Fe_3O_4$ -NTHs contiene 66.67% de haloisita, 31.94 de magnetita y 1.39% de cuarzo.

La discordancia de lo anterior con respecto a lo obtenido por EDXS puede deberse a que en este último solamente se analiza la superficie de la muestra y no toda en su conjunto, como sí lo hace la técnica de difracción de rayos X.

### 3.2.3. Adsorción-desorción de nitrógeno

En el gráfico 1 se observa la distribución de tamaño de poro, obtenido por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda), de la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NTHs obtenido y de los NTHs. En este esquema, es plausible visualizar que el catalizador y los NTHs son mesoporosos debido a que sus respectivas distribuciones de tamaños de poro principalmente están en el intervalo de 20 a 500 Å.

La distribución de tamaño de poro del nanocomposito de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NTHs tiene máximos en 23.92, 33.97 y 55.57 nm, mientras que los máximos para los NTHs se localizan en 33.57 y 96.5 nm. Además, el nanocomposito de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NTHs presenta menor tamaño medio de poro, pero mayor volumen de poro que los NTHs (tabla 18). El cambio en las propiedades texturales se atribuye a que los iones hidróxido, presentes en la síntesis del catalizador, dañaron la estructura de los NTHs (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015).

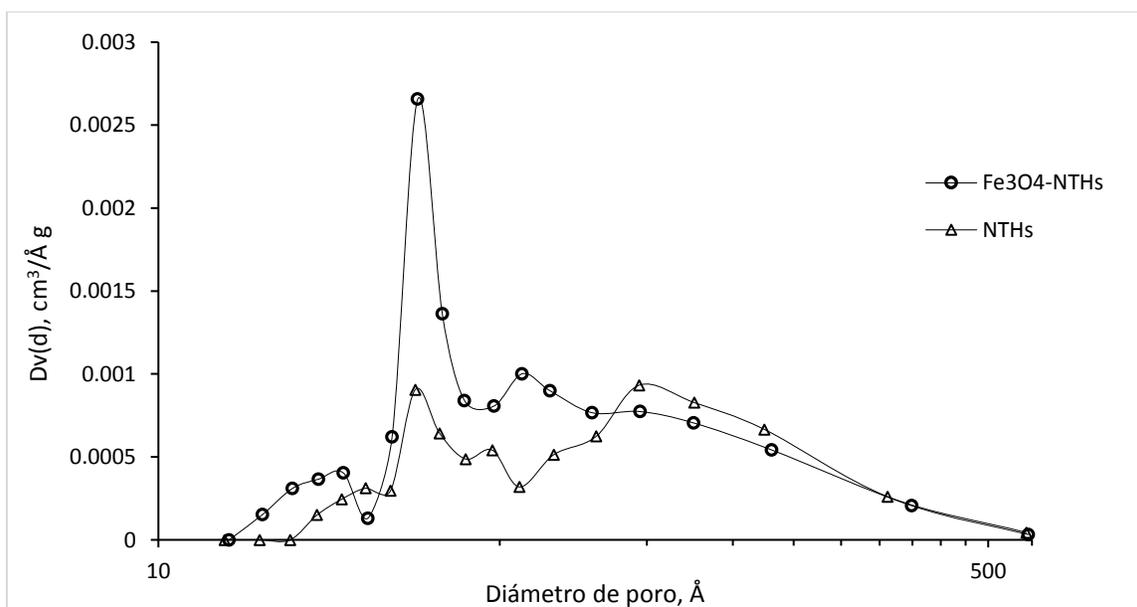


Gráfico 1. Distribución de tamaño de poro para el catalizador magnético y NTHs. utilizando el método BJH, mostrándose la primera derivada del volumen de poro contra el diámetro de poro.

Tabla 18. Propiedades texturales obtenidos del nanocomposito de  $Fe_3O_4$ -NTHs y de los nanotubos de haloisita

Muestra	Área superficial específica ( $m^2g^{-1}$ )	Volumen total de poro ( $cm^3g^{-1}$ )	Tamaño medio de poro (nm)
NTHs (nanotubos de haloisita)	54.42	0.1931	14.1
Nanocomposito de $Fe_3O_4$ -NTHs	72.04	0.2023	11.2

En los gráficos 2 y 3 se observa a los ciclos de histéresis de la adsorción-desorción de nitrógeno obtenidos para los NTHs y el nanocomposito de  $Fe_3O_4$ -NTHs sintetizado, respectivamente. Se denomina ciclo de histéresis, debido a que el proceso de desorción no empata con el de adsorción, generando un hueco entre ambos gráficos (adsorción y desorción). Lo anterior tiene origen en el tamaño de los poros, pues en el intervalo de los mesoporos (2 - 50 nm), se genera el proceso de condensación capilar (Vargas-Rodríguez, y otros, 2014).

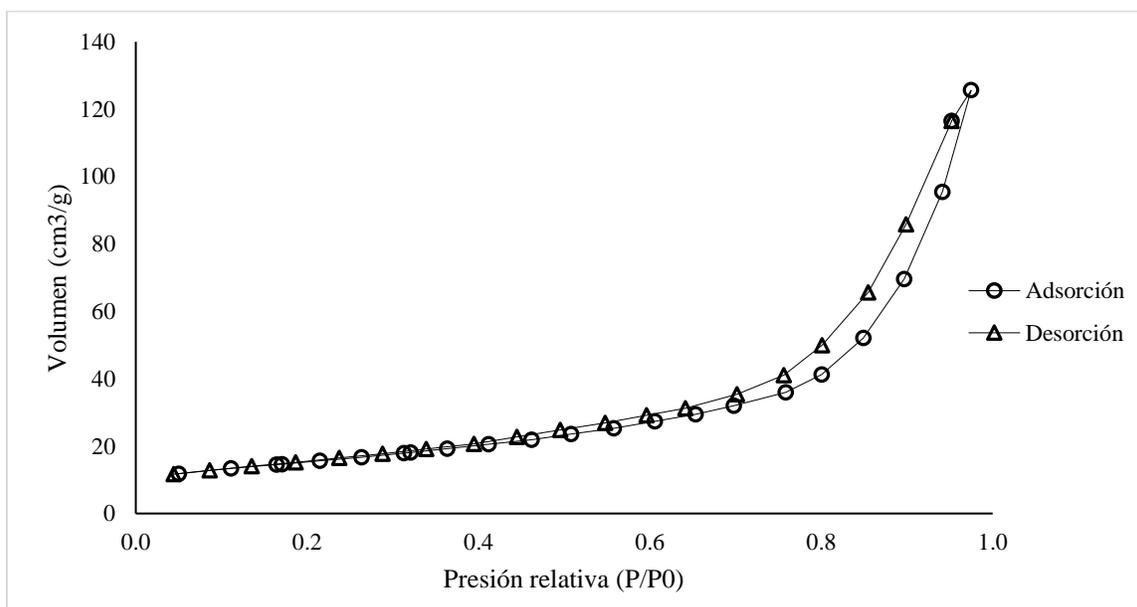


Gráfico 2. Ciclo de histéresis de adsorción-desorción de nitrógeno de los NTHs

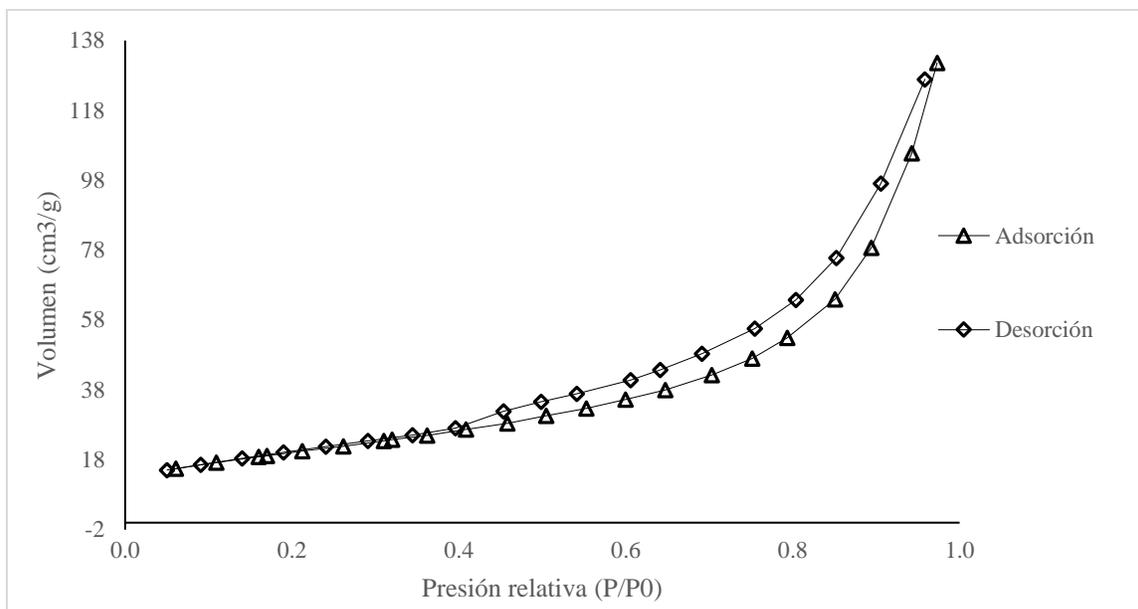


Gráfico 3. Ciclo de histéresis de adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador magnético

Las curvas de adsorción para el nanocomposito magnético y los NTHs, muestran la forma característica del isoterma de adsorción tipo IV (ilustración 2), típico de materiales mesoporosos, lo que coincide con los resultados del método BJH. En la región de presión relativa más baja (inicio del gráfico 2 y 3), se observa la formación de monocapa. Sin embargo, mientras aumenta la presión, se crean multicapas.

Según la clasificación de la IUPAQ, para diferenciar a los tipos de ciclos de histéresis de adsorción-desorción, los gráficos 2 y 3 pertenecen al tipo H3, característico para materiales con aglomeraciones de poros en forma de rendija o laminares y forma y/o tamaño no uniforme (Vargas-Rodríguez, y otros, 2014).

Como ya se mencionó, a presiones iniciales relativamente bajas (en este caso, menores a 0.3), se observa la formación de monocapa sobre el catalizador y los NTHs. Debido a lo anterior, para conocer el área superficial específica del catalizador magnético, se ocupó el método BET (ecuación 24), determinándose con ello que el volumen máximo adsorbido para formar la monocapa de nitrógeno sobre el catalizador ( $V_m$ ) es de 16.56 ml/g, y para los NTHs es de 12.5 ml/g. Con base en esos resultados, el área superficial específica (ASE), para ambas sustancias, se determinó en  $72.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para el nanocomposito y de  $54.42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Es importante notar, que el área superficial específica aumentó en el catalizador magnético en comparación con los NTHs, justificándose por la presencia de las nanopartículas de óxidos de hierro.

### 3.3. Curva de calibración patrón interno (PI)

La curva de calibración PI para el alcohol 4-metoxibencílico se muestra en el gráfico 4, y se construyó graficando la relación de áreas  $a_A/a_{PI}$  (área de analito / área de patrón interno) contra la relación de concentración  $C_A/C_{PI}$  (concentración de analito / concentración de patrón interno).

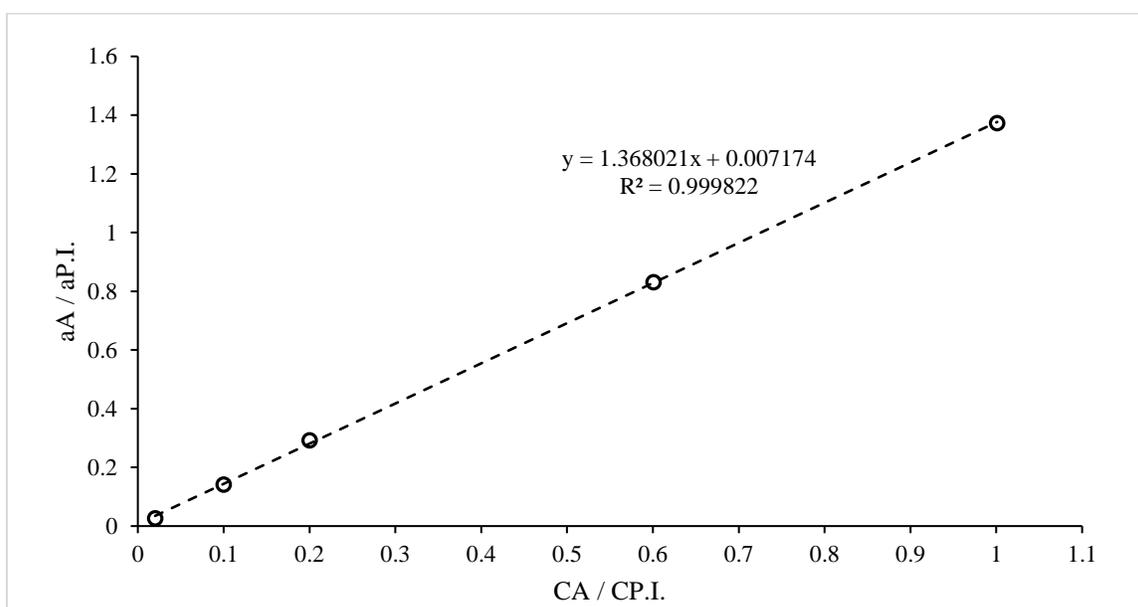


Gráfico 4. Curva de calibración PI del alcohol 4-metoxibencílico con alcohol 3,4-dimetoxibencílico

Con lo anterior, se realizó el ajuste de los datos usando el método de regresión lineal por mínimos cuadrados, obteniéndose la ecuación de una recta:

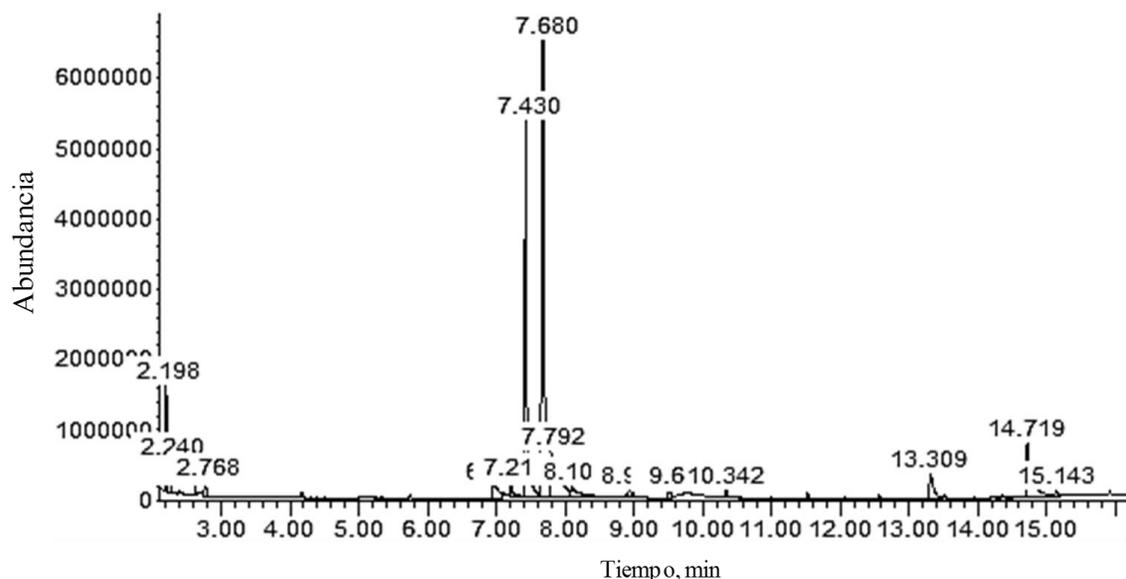
$$\frac{a_A}{a_{PI}} = 1.368021 \frac{C_A}{C_{PI}} + 0.007174 \quad \text{Ecuación 11}$$

Asimismo, como el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) está muy cercano a la unidad ( $r^2 = 0.999822$ ), se puede decir que existe linealidad en la curva, en relaciones de concentración de entre 0.1 hasta 1.

### 3.4. Oxidación del alcohol 4-metoxibencílico

En las ilustraciones 20 y 21, se observan los cromatogramas obtenidos de la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico promovida por el nanocomposito sintetizado y peróxido de hidrógeno a 80 °C.

El cromatograma de la ilustración 20 se obtuvo mediante el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, y en él se observan como picos predominantes a los ubicados en tiempos de retención 2.198, 7.43, 7.68, 13.309 y 14.719, los cuales, mediante espectrometría de masas (anexo 1), se identificaron como propanoato de etilo (trazas de disolvente), 4-metoxibenzaldehído, alcohol 4-metoxibencílico, bis(4-metoxifenil)metano y éter bis(4-metoxibencílico), respectivamente. Las estructuras químicas de todas las sustancias se observan en la tabla 21.



*Ilustración 20. Cromatograma obtenido al usar el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent 6850N), para la oxidación de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico promovida por 20 mg de catalizador magnético, 20 mmol de peróxido de hidrógeno y a 80 °C.*

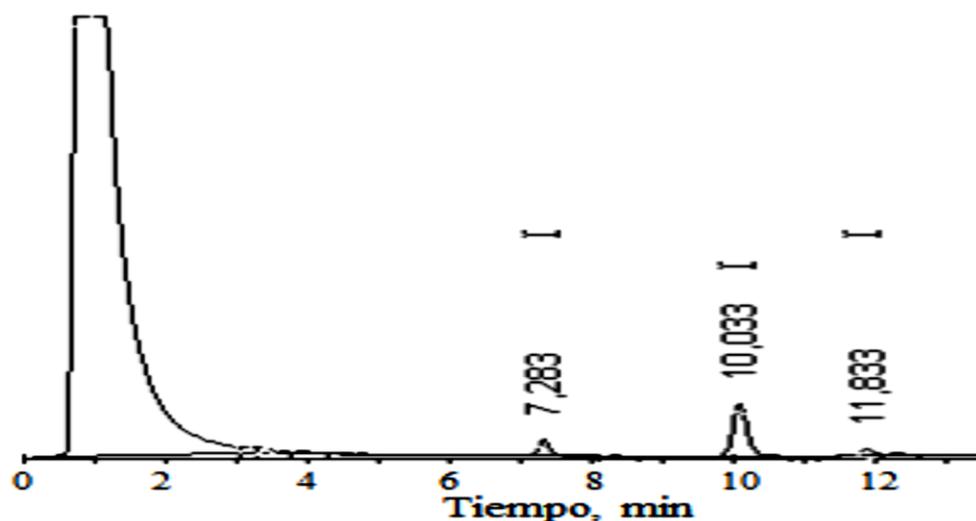


Ilustración 21. Cromatograma de gases de la reacción de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico promovida por 20 mg de catalizador magnético, 20 mmol de peróxido de hidrógeno a 80 °C, utilizando el cromatógrafo Alltech SRI.

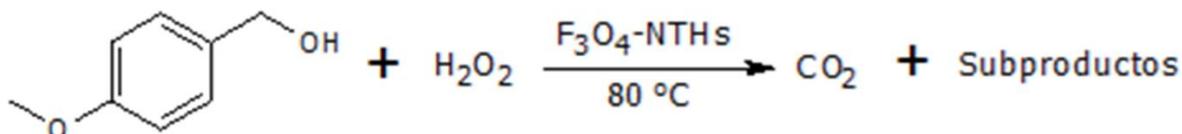
En la ilustración 21, se muestra el cromatograma de la misma reacción, pero esta vez utilizando el cromatógrafo Alltech SRI modelo 8610C, teniendo como picos principales en los tiempos de retención de 7.283, 10.033 y 11.833 que, comparando con la ilustración 16, pertenecen al 4-metoxibenzaldehído, alcohol 4-metoxibencílico y algunos de los otros dos subproductos (el bis(4-metoxifenil) metano y el éter bis(4-metoxibencílico)).

Tabla 19. Productos obtenidos de la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico e identificados por espectrometría de masas

Compuesto	Molécula
4-metoxibenzaldehído	<chem>COc1ccc(C=O)cc1</chem>
Alcohol 4-metoxibencílico	<chem>COc1ccc(CO)cc1</chem>
Bis(4-metoxifenil) metano	<chem>COc1ccc(Cc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>
Éter bis(4-metoxibencílico)	<chem>COc1ccc(COCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>

### 3.4.1. Estudio cinético de la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico, influencia del tiempo de reacción y cantidad de oxidante

La reacción química global de la oxidación de alcohol 4-metoxibencílico se puede representar como:



Mientras que su ecuación de rapidez es:

$$r = k[H_2O_2]^\alpha[4MBA]^\beta \quad \text{Ecuación 12}$$

En la tabla 20 se muestra a la concentración de alcohol 4-metoxibencílico observada a cada cierto tiempo después de iniciada la reacción de oxidación para sistemas con 2, 20 y 50 mmol de peróxido de hidrógeno, 20 mg de catalizador (nanocomposito de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NTHs) y temperatura de 80 °C. Las concentraciones se calcularon a partir de los datos del área bajo la curva obtenidos por cromatografía de gases y utilizando la curva de calibración patrón interno.

Tabla 20. Concentración de alcohol 4-metoxibencílico presente en el sistema de reacción con respecto al tiempo variando la cantidad de oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) con 1 mmol de alcohol, 20 mg de catalizador magnético y 80 °C.

Tiempo (min)	Concentración de alcohol 4-metoxibencílico, mol/L		
	2 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	0.20129455	0.159233	0.159233
15	0.18877275	0.14185396	0.13861454
30	0.17203695	0.13046283	
45		0.11239025	0.09935581
60	0.15806069		0.08441314
75		0.08572205	0.06933404
105		0.06200742	0.02459696
120	0.11986547	0.0490929	0.003174
180	0.09640739	0.00061879	0

En el gráfico 5 se muestra el perfil cinético de reacción para los sistemas con diferente cantidad de oxidante, contruidos utilizando los datos de la tabla 22 y graficando la concentración de alcohol 4-metoxibencílico con respecto al tiempo de reacción. Se observa que la concentración de alcohol disminuye conforme avanza el tiempo de reacción, mostrando una tendencia hasta llegar a un tiempo determinado, después del cual surge una inflexión en la curva indicando la posible aparición de otros procesos (mineralización de la materia orgánica, formación de los subproductos identificados, etc.) en el sistema de reacción. El tiempo en el cual surge la inflexión en las curvas de la cinética de reacción para los sistemas de 2, 20 y 50 mmol de peróxido de hidrógeno son respectivamente 300, 120 y 75 min.

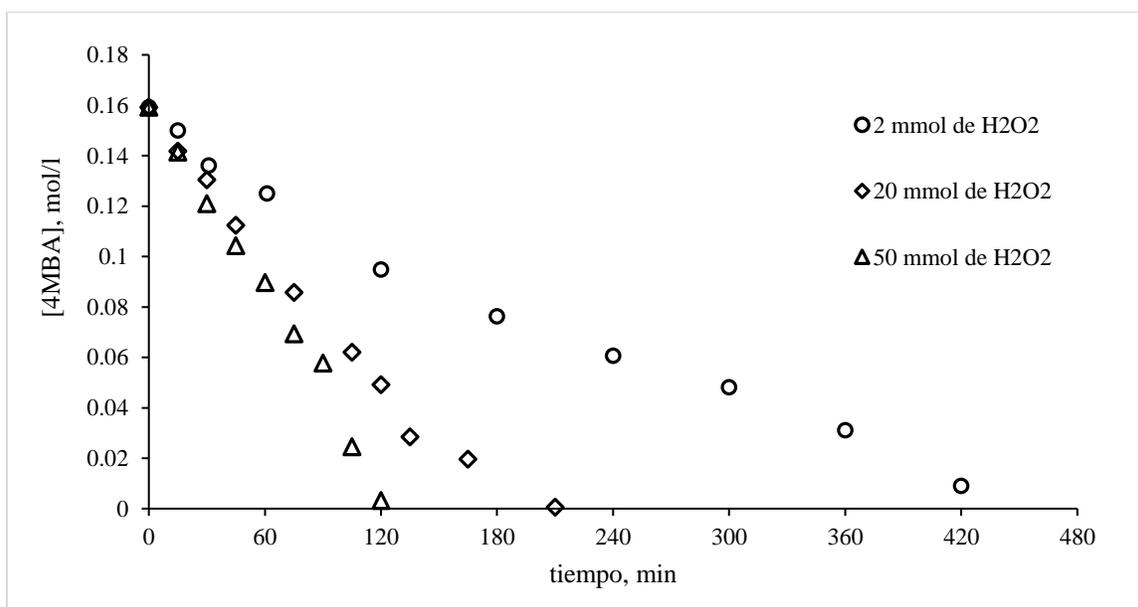


Gráfico 5. Cinética de la oxidación de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico con diferentes cantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 20 mg de catalizador magnético a 80 °C

En la tabla 21 se advierte el ajuste de los perfiles cinéticos de reacción del gráfico 5 a regresiones polinómicas, su coeficiente de correlación y la primera derivada de dichas regresiones. A partir de lo anterior, y debido a que la primera derivada representa a la rapidez de reacción, se determinó la rapidez inicial de cada proceso ( $t = 0$ ), observándose que ésta aumenta en función de la cantidad de peróxido de hidrógeno.

Tabla 21. Regresión polinómica para representar la rapidez de reacción de los sistemas con diferente cantidad de oxidante

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mmol	Regresión polinómica	Coefficiente de correlación, r <sup>2</sup>	Primera derivada	r <sub>0</sub> , mol l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	r <sub>0</sub> , mol l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
2	[4MBA] = -2*10 <sup>-9</sup> t <sup>3</sup> + 2*10 <sup>-6</sup> t <sup>2</sup> - 0.0007t + 0.1595	0.9992	r = -6*10 <sup>-9</sup> t <sup>2</sup> + 4*10 <sup>-6</sup> t - 0.0007	0.0007	1.17*10 <sup>-5</sup>
20	[4MBA] = 2*10 <sup>-6</sup> t <sup>2</sup> - 0.0012t + 0.1609	0.9958	r = 2*10 <sup>-6</sup> t - 0.0012	0.0012	2.00*10 <sup>-5</sup>
50	[4MBA] = -6*10 <sup>-8</sup> t <sup>3</sup> + 8*10 <sup>-6</sup> t <sup>2</sup> - 0.0015t + 0.1599	0.997	r = -18*10 <sup>-8</sup> t <sup>2</sup> + 16*10 <sup>-6</sup> t - 0.0015	0.0015	2.50*10 <sup>-5</sup>

Con base a lo anterior, en el gráfico 6 se observa la variación de la rapidez inicial de reacción con respecto a la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno. Además, en este esquema se observa que conforme aumenta la cantidad de oxidante, la rapidez inicial aumenta hasta empezar a hacerse constante.

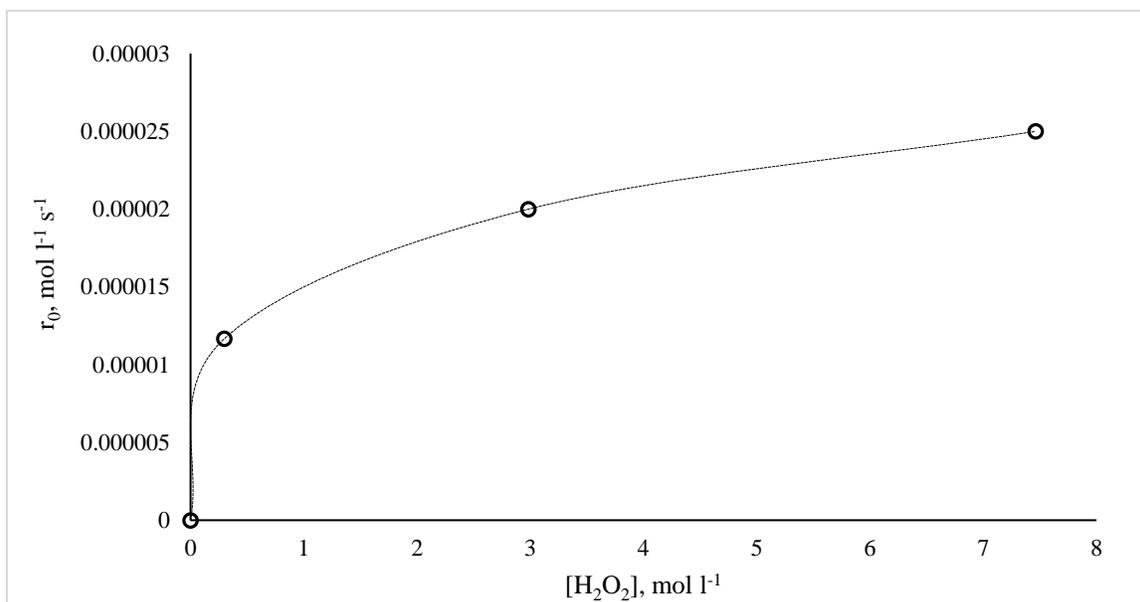


Gráfico 6. Rapidez inicial en función de la cantidad de oxidante. Procesos generados con 1 mmol de alcohol, 20 mg de catalizador magnético y a 80°C.

Con la finalidad de obtener el orden parcial de reacción para el peróxido de hidrógeno, se utilizó el método diferencial gráfico con los datos de la tabla 21. Para ello, además, se determinó el logaritmo base diez a la ecuación 12 produciendo:

$$\log r_0 = \log k + \alpha \log[H_2O_2]_0 + \beta \log[ROH4]_0 \quad \text{Ecuación 13}$$

Debido a que la concentración de alcohol 4-metoxibencílico permanece constante, puede obtenerse:

$$\log r_0 = \log k' + \alpha \log[H_2O_2]_0 \quad \text{Ecuación 14}$$

En el gráfico 7 se observa al logaritmo base diez de la rapidez inicial contra el logaritmo base diez de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

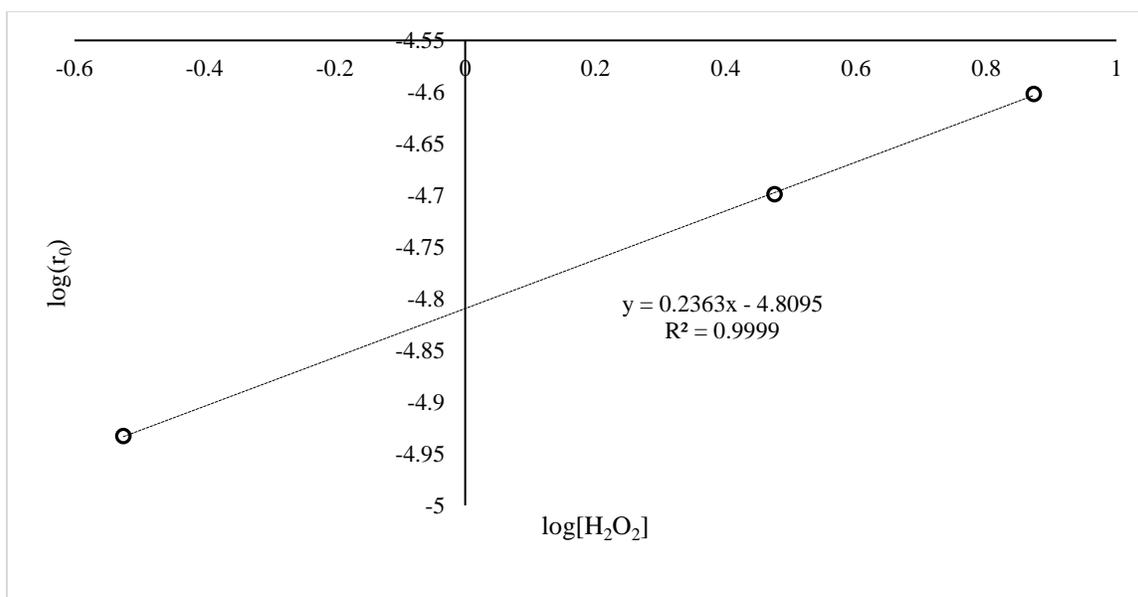


Gráfico 7. Determinación del orden parcial de reacción para el peróxido de hidrógeno

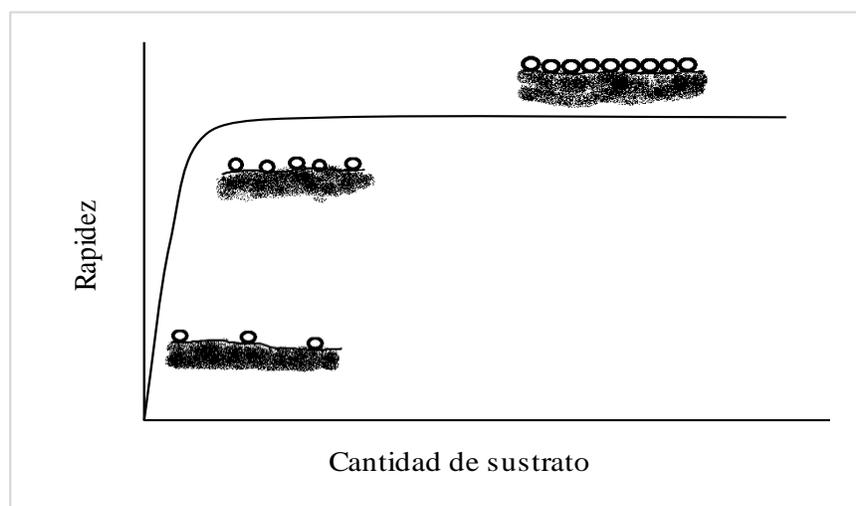
Los datos del gráfico 7 se ajustaron a una línea recta mediante el método de mínimos cuadrados, obteniendo la ecuación:

$$\log r_0 = -4.8095 + 0.2363 \log[H_2O_2]_0 \quad \text{Ecuación 15}$$

Con base en lo anterior, se determinó que el orden parcial de reacción para el peróxido de hidrógeno es 0.2363, y que la constante de reacción, en la que se incluyen a la constante de rapidez y los parámetros cinéticos del alcohol ( $10^{-4.8095}$ ), es de  $1.5506 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{0.76} \text{ l}^{-0.76} \text{ s}^{-1}$ .

Lo anteriormente obtenido coincide con lo que se describe en el modelo catalítico de Langmuir-Hinshelwood. Como se observa en la ilustración 22 y el gráfico 6, a concentraciones bajas de sustrato (peróxido de hidrógeno), la superficie se encuentra

escasamente cubierta, teniéndose como resultado una relación lineal con respecto a la rapidez de reacción, es decir, que la rapidez es directamente proporcional a la concentración de reactivo, obteniéndose que el orden de reacción es igual a uno. Sin embargo, a altas concentraciones de sustrato, la rapidez se hace constante e independiente de la cantidad del mismo debido a la saturación de los sitios activos en el catalizador, observándose orden cero de reacción. No obstante, a concentraciones intermedias de sustrato algunos de los sitios activos se encuentran cubiertos, obteniéndose orden fraccionario de reacción.



*Ilustración 22. Modelo de Langmuir-Hinshelwood.*

Los órdenes de reacción de los sistemas de reacción con diferente cantidad de oxidante, hasta antes de sus respectivos tiempos de inflexión de las curvas de cinética de reacción, se determinaron con el método integral gráfico. Para ello, con la forma lineal integrada de la ecuación de rapidez de reacción para procesos de orden 0, 1 y 2 (tabla 1), se trazaron los gráficos 8, 9 y 10 respectivamente, relacionando a la concentración de alcohol ( $[A]$ ) en función del tiempo, el logaritmo natural de la concentración de alcohol ( $\ln [A]$ ) en función del tiempo y el inverso de la concentración ( $1/A$ ) en función del tiempo. Asimismo, en la tabla 22 se muestran las respectivas ecuaciones de las rectas y sus coeficientes de correlación obtenidos a través del método de mínimos cuadrados. Con base en lo anterior, se determinó que el sistema con 2 mmol de  $H_2O_2$  se ajusta al modelo cinético de reacción de orden uno, mientras que los sistemas con 20 y 50 mmol de  $H_2O_2$  se ajustan al modelo cinético de orden cero.

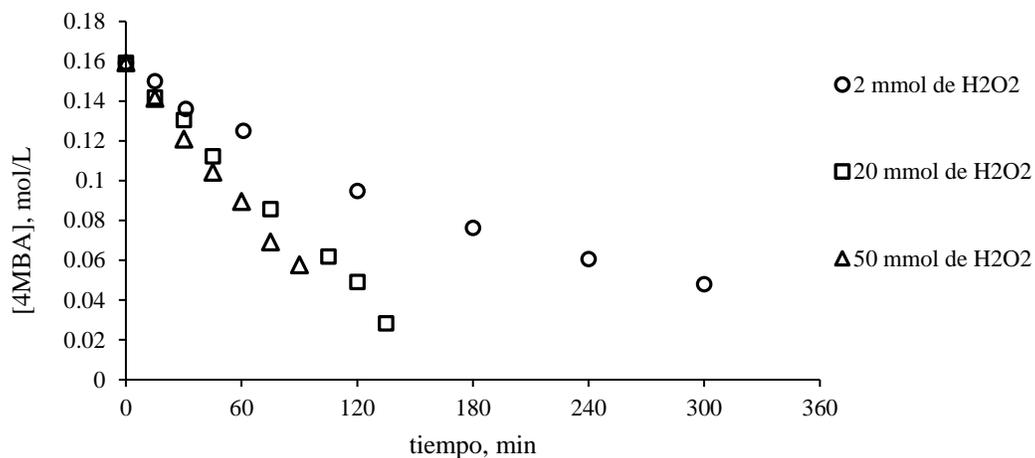


Gráfico 8. Método integral gráfico para orden cero de reacción de sistemas con diferente cantidad de  $H_2O_2$ , 20 mg de catalizador y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

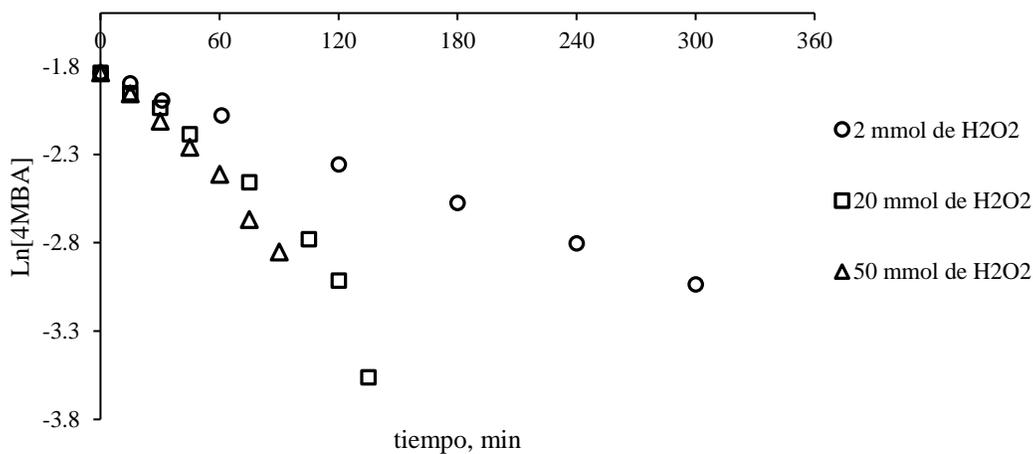


Gráfico 9. Método integral gráfico para orden uno de reacción de sistemas con diferente cantidad de  $H_2O_2$ , 20 mg de catalizador y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

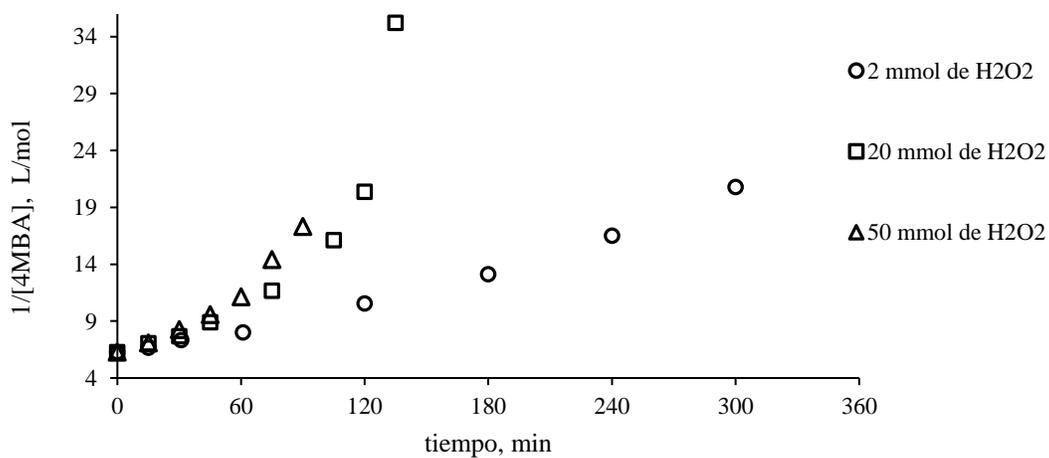


Gráfico 10. Método integral gráfico para orden dos de reacción de sistemas con diferente cantidad de  $H_2O_2$ , 20 mg de catalizador y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 22. Ecuación de la recta y coeficiente de correlación para la evaluación de los datos experimentales de los sistemas con diferente cantidad de oxidante en los modelos de orden de reacción

Cantidad de oxidante	Tiempo máximo de reacción (min)	Orden de reacción	Ecuación de la recta	Coficiente de correlación ( $r^2$ )	Constante de rapidez k
2 mmol	300	0	$[4MBA] = -0.0005t + 0.19$	0.9697	$0.0005 \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
		1	$\ln[4MBA] = -0.004t - 1.616$	0.9986	$0.004 \text{ min}^{-1}$
		2	$\frac{1}{[4MBA]} = 0.037t + 4.4487$	0.9814	$0.037 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
20 mmol	135	0	$[4MBA] = -0.0009t + 0.1572$	0.9969	$0.0009 \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
		1	$\ln[4MBA] = -0.0115t - 1.724$	0.9408	$0.0097 \text{ min}^{-1}$
		2	$\frac{1}{[4MBA]} = 0.1708t + 2.9508$	0.7772	$0.1123 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
50 mmol	90	0	$[4MBA] = -0.0011t + 0.1575$	0.9966	$0.0012 \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
		1	$\ln[4MBA] = -0.0113t - 1.789$	0.9876	$0.0108 \text{ min}^{-1}$
		2	$\frac{1}{[4MBA]} = 0.1207t + 5.1544$	0.9404	$0.1034 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Lo anterior solamente confirma lo ya antes explicado sobre la cantidad de oxidante presente al inicio de la reacción y su relación con respecto a la rapidez inicial de reacción.

Debido a que la constante de rapidez de orden cero casi no varía entre los sistemas con 20 y 50 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0.0009$  y  $0.0012 \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente), se tomó al primero como el apropiado para llevar a cabo la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico.

Por otra parte, con los datos de área cromatográfica, obtenidos para cada sistema de reacción a diferentes tiempos con el cromatógrafo de gases Alltech SRI 8610C, fue posible obtener porcentajes de áreas de los productos. El porcentaje de área (%Área) se obtuvo al sumar las áreas de todos los compuestos obtenidos a cada tiempo y tomar a la misma como el 100%. Esto, para los sistemas de reacción con 2, 20 y 50 mmol de oxidante se muestra en los gráficos 11, 12 y 13, en los cuales es observable que conforme avanza la reacción, el porcentaje de alcohol disminuye, pero el del aldehído y los demás subproductos aumenta.

A pesar de que no fue posible detectar la presencia directa de CO<sub>2</sub> en el sistema de reacción, su presencia fue inferida debido a la disminución del pH en todos los sistemas de reacción (para formar ácido carbónico) y a que cuando se destaparon los sistemas se generó una presurización de gas.

En el tiempo en el que se observa la inflexión en las curvas cinéticas de reacción la cantidad obtenida de aldehído (en % área) fue de 7.6, 10.87 y 24.0 % para los sistemas con 2, 20 y 50 mmol de oxidante, respectivamente.

Cabe destacar que, así como la cantidad de alcohol disminuyó, también sucedió con los subproductos conforme avanzó el tiempo de reacción, pues aparentemente el producto principal de la reacción es el CO<sub>2</sub>.

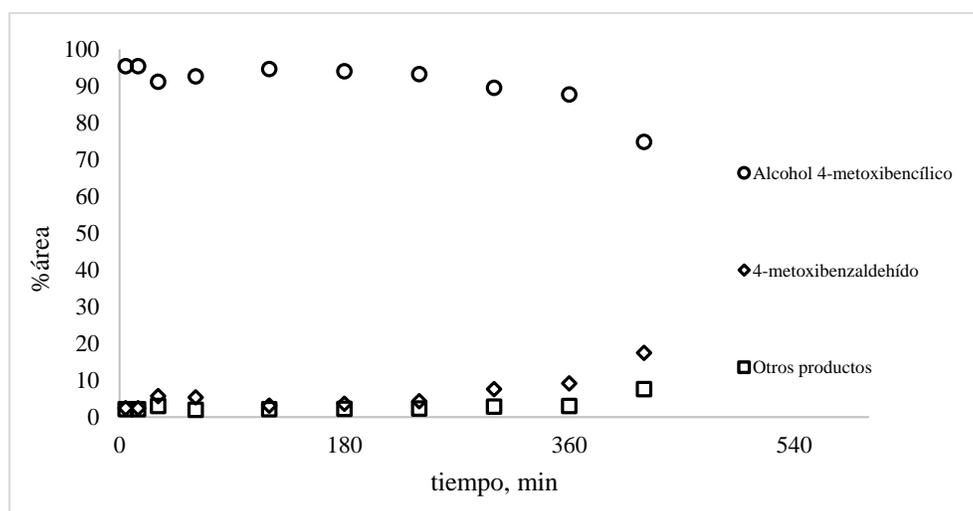


Gráfico 11. Porcentaje de áreas para los compuestos obtenidos con 2 mmol de peróxido de hidrógeno, 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico, 20 mg de catalizador y 80 °C.

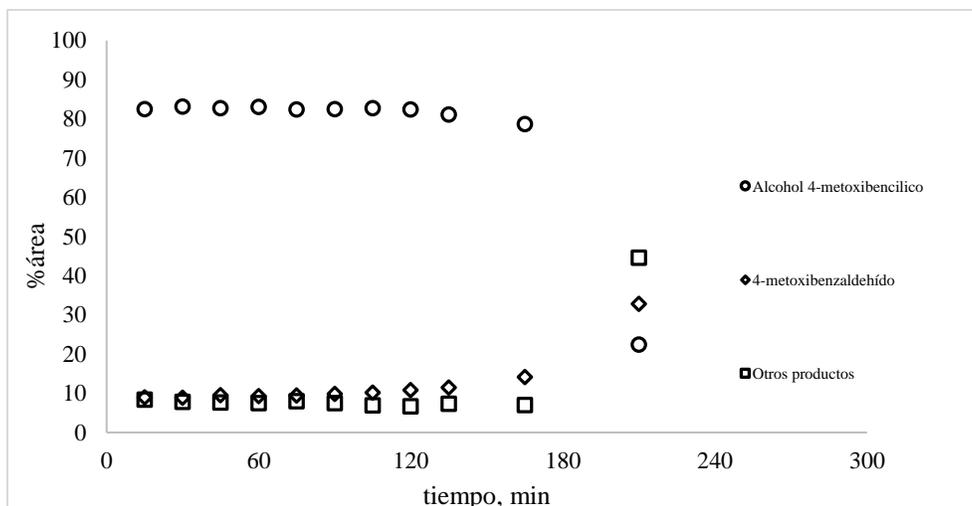


Gráfico 12. Porcentaje de áreas para los compuestos obtenidos con 20 mmol de peróxido de hidrógeno, 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico, 20 mg de catalizador y 80 °C.

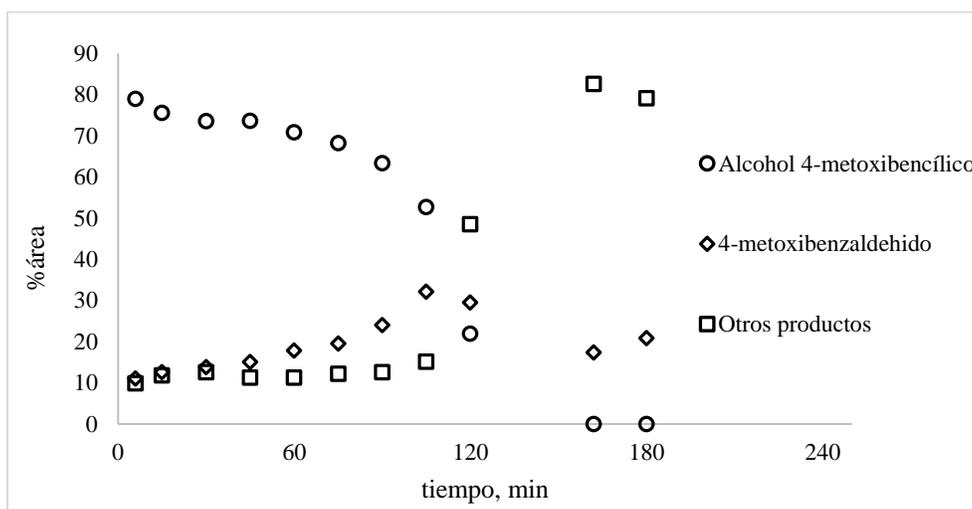


Gráfico 13. Porcentaje de áreas para los compuestos obtenidos con 50 mmol de peróxido de hidrógeno, 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico, 20 mg de catalizador y 80 °C.

Cabe destacar que después de 4 h de reacción, para los sistemas con 20 y 50 mmol de peróxido de hidrógeno, casi no se observa la presencia de subproductos (toda sustancia generada que no es CO<sub>2</sub>) y prácticamente nada de alcohol 4-metoxibencílico. Lo anterior puede indicar que las sustancias orgánicas presentes en los sistemas de reacción se están mineralizando para producir dióxido de carbono y agua.

### 3.4.2. Efecto de la cantidad de catalizador

Otro factor estudiado fue la cantidad de catalizador, para el cual se utilizaron sistemas con 5, 10 y 20 mg del nanocomposito de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NTHs}$ , 20 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $80^\circ\text{C}$ . El cambio de la concentración de alcohol 4-metoxibencílico con respecto al tiempo de reacción utilizando diferentes cantidades de catalizador se esquematiza en el gráfico 14.

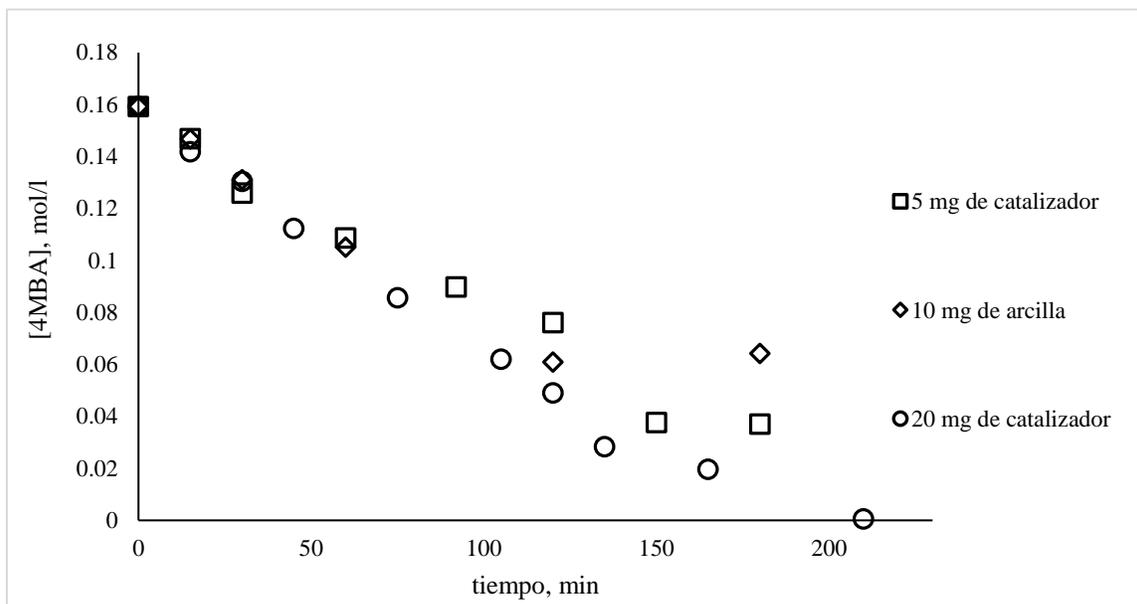


Gráfico 14. Cinética de oxidación de 1 mmol de alcohol 4-metoxibencílico con 20 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diferentes cantidades de catalizador y  $80^\circ\text{C}$ .

En el gráfico 14 se observa que la pendiente de cada una de las curvas cambia muy poco. Asimismo, en todos los sistemas después de 120 min se observan modificaciones bruscas en la forma de las curvas, como lo descrito anteriormente para los sistemas con diferente cantidad de oxidante.

También, en el gráfico 15 se observa la variación del porcentaje de conversión de alcohol 4-metoxibencílico en función del tiempo, en donde solamente se toman los datos hasta el tiempo de inflexión de las curvas de cinética de reacción (120 min). Precisamente, a los 120 min después de iniciada la reacción, la cantidad de alcohol convertida es de 68, 61 y 52% para los procesos con 20, 10 y 5 mg de catalizador, observándose un incremento aparente de la cantidad convertida, pues lo único que indica este aumento es la rapidez con la cual se lleva a cabo la conversión.

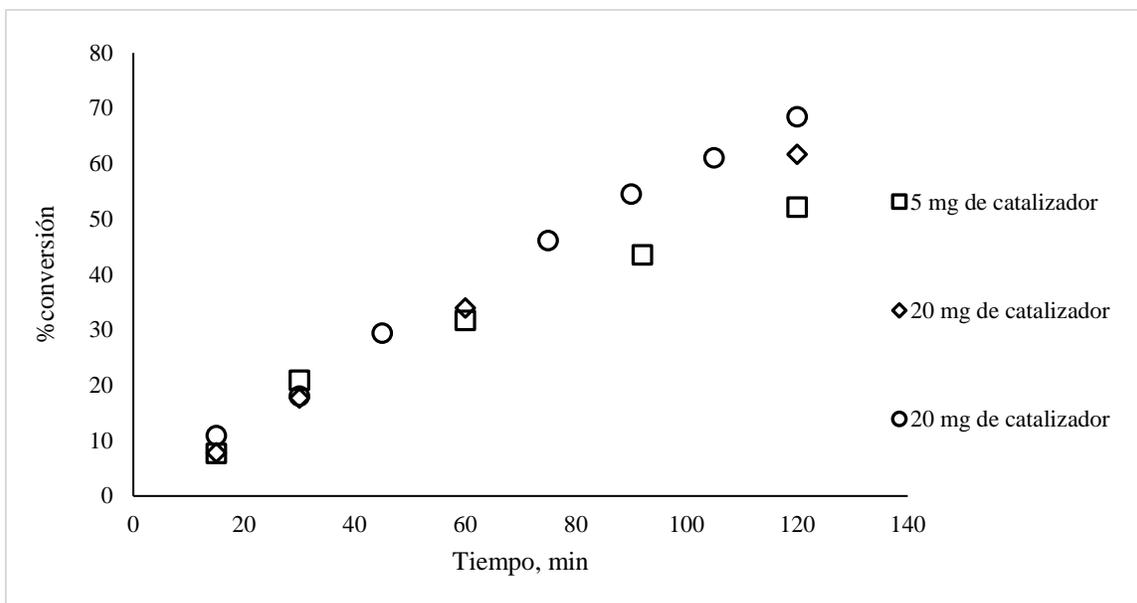


Gráfico 15. Porcentaje de conversión de alcohol 4-metoxibencílico con respecto al tiempo con diferentes cantidades de catalizador en procesos con 1 mmol de alcohol, 20 mmol de oxidante y a 80 °C.

Por otro lado, en el gráfico 16 se muestra el %conversión de alcohol 4-metoxibencílico con respecto a la cantidad de catalizador a los 120 min de reacción. En este gráfico se aprecia que la cantidad de sustrato convertido va llegando a un límite teniendo 20 mg de catalizador presente en el sistema de reacción, por lo que el rendimiento de la reacción se hace independiente de la cantidad de catalizador, con estas condiciones de reacción.

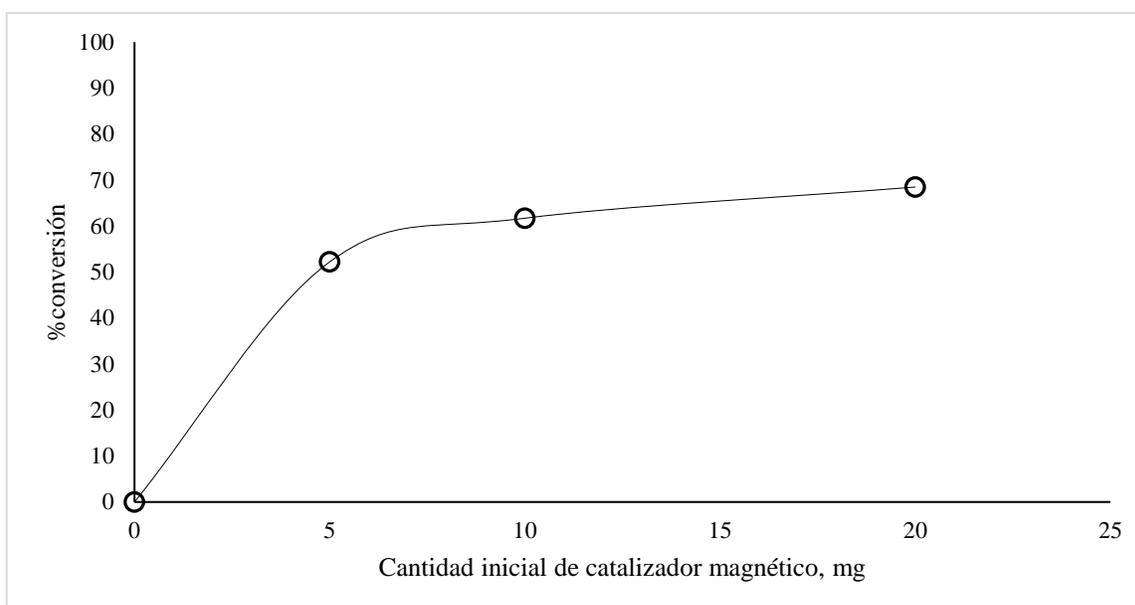


Gráfico 16. Cantidad convertida de 4AMB en función de la cantidad de catalizador a los 120 min después de iniciada la reacción con 20 mmol de  $H_2O_2$  y temperatura de 80 °C.

### 3.5. Evaluación del acercamiento verde del método de oxidación

Para la evaluación del acercamiento verde, se analizó cada uno de los principios de la química verde con base en la tabla 23:

Tabla 23. Análisis de los 12 principios de la química verde para el proceso de oxidación generado.

Número	Principio	Observación en el proceso de oxidación generado
P1	Prevenir y/o minimizar residuos.	Este principio de la química verde si se cumple debido a que las sustancias producidas se degradan hasta CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O, los cuales no son peligrosos.
P2	Economía atómica.	El principio se cumple debido a que en la reacción de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico, el producto final es el CO <sub>2</sub> y agua.
P3	Diseñar experimentos que utilicen y generen sustancias con el mínimo de toxicidad.	Este principio si se cumple debido a que los productos finales (CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O) no son tóxicos.
P4	Generar productos eficaces, pero no tóxicos.	Toda la materia orgánica se degrada a CO <sub>2</sub> , y se obtienen como subproductos al agua y oxígeno, los cuales no son tóxicos.
P5	Reducir el uso de sustancias auxiliares.	No aplica
P6	Disminuir el consumo energético.	No se cumple este principio debido a que para promover la reacción se utiliza calentamiento a 80°C.
P7	Utilizar materias primas renovables.	Este principio no se cumple debido a que el alcohol 4-metoxibencílico y el peróxido de hidrógeno se obtienen de manera industrial por reducción de 4-metoxibenzaldehído y por el “proceso antraquinona”, respectivamente.
P8	Evitar derivados innecesarios.	No aplica
P9	Preferir la catálisis.	Este principio si se cumple debido a que, para la descomposición de peróxido de hidrógeno y la posterior oxidación del alcohol 4-metoxibencílico, se utiliza el catalizador de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NTHs.
P10	Generar productos químicos biodegradables.	Este principio si se cumple debido a que el agua, el oxígeno y el dióxido de carbono se pueden incorporar al ambiente sin producir daños.
P11	Analizar los procesos en tiempo real	No aplica
P12	Minimizar el riesgo de accidentes químicos.	Este principio no se cumple debido a que el peróxido de hidrógeno es un oxidante muy reactivo y se debe de manejar con mucho cuidado.

Con base al análisis realizado en la tabla 23, se puede decir que el proceso de oxidación generado cumple con 9 de los doce principios de la química verde y, aplicando el método del diagrama del diagrama de flujo como semáforo de seguridad ecológica de los experimentos de laboratorio (Vargas-Rodríguez, y otros, 2016), se colocó el color RGB 187, 207, 0 al diagrama de flujo del proceso en su conjunto (ilustración 23).



Ilustración 23. Diagrama de flujo de seguridad ecológica del proceso de oxidación generado.

Con base en lo anterior, el método de oxidación generado es amigable con el ambiente y posee un acercamiento verde al utilizar principalmente la catálisis.

## Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio de reacciones de oxidación de alcohol 4-metoxibencílico, en medio acuoso con catalizadores de óxidos de hierro y nanotubos de haloisita naturales, como una alternativa a los procedimientos tradicionales que emplean sustancias tóxicas a la salud y al ambiente. A continuación, se presentan las conclusiones correspondientes:

- Se sintetizó un catalizador de óxidos de hierro por el método de coprecipitación soportados en nanotubos de haloisita en medio acuoso a pH alcalino.
- Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), se observó que los nanotubos de haloisita se encontraban dispersos en medio de nanopartículas esféricas pertenecientes a los óxidos de hierro. Conduciendo a la conclusión que el material es un nanocomposito.
- Aplicando la técnica de difracción de rayos X, se observó la presencia de fases cristalinas de magnetita (31.94%), cuarzo (1.39%) y nanotubos de haloisita deshidratada (metahaloisita) (66.67%).
- Por medio de la ecuación de Scherrer, se determinó que el tamaño medio de las partículas esféricas de los óxidos de hierro es de 24.8 nm.
- Las propiedades texturales del nanocatalizador magnético sintetizado se determinaron mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno y aplicando los métodos BJH y BET a los datos arrojados por el mismo, obteniendo que se trata de una sustancia mesoporosa, con tamaño medio de partícula de 11.4 nm, con un máximo de distribución de poro de 3.9 nm, volumen total de poro de  $0.2023 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y área superficial específica de  $72.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

En las pruebas de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico, mediante el catalizador magnético y peróxido de hidrógeno, se llegó a obtener como subproductos al 4-metoxibenzaldehído, bis(4-metoxifenil) metano y al éter bis(4-metoxibencílico). Asimismo, se llegó a la mineralización o conversión total del alcohol en dióxido de carbono y agua. Adicionalmente, se evaluó el efecto del tiempo de reacción, la cantidad de oxidante (peróxido de hidrógeno) y cantidad de catalizador, produciendo las siguientes conclusiones:

- Con respecto a la variación del tiempo de reacción, para sistemas con diferente cantidad de oxidante, existe un tiempo máximo de reacción.
- Con el incremento de la cantidad de peróxido de hidrógeno, los sitios activos del catalizador se van saturando de forma lineal hasta cubrirlos todos, produciendo un cambio aparente en el orden de reacción, teniendo valor de uno para bajas concentraciones de oxidante y cero con los sistemas con alta concentración del mismo, ajustándose al modelo de Langmuir-Hinshelwood.
- Se encontró, por el método diferencial, que el orden de reacción parcial para al peróxido de hidrógeno, en todo el intervalo de concentraciones trabajadas, es de 0.2363, debido a que este método combina los órdenes cuando estos cambian.
- La cantidad de catalizador incrementó la conversión del alcohol 4-metoxibencílico, indicando claramente el carácter catalítico del nanocomposito de óxidos de hierro/nanotubos de haloisita, para descomponer al peróxido de hidrógeno y generar sustancias activas, las cuales oxidan al alcohol 4-metoxibencílico, encontrando entonces un método de oxidación con acercamiento verde de alcoholes bencílicos al no utilizar reactivos tóxicos.

Finalmente, se observó que el método de oxidación empleado, en comparación con los métodos tradicionales que utilizan sustancias con cromo(VI) y manganeso(VII), genera sustancias poco o nada tóxicas, se lleva a cabo en agua y no necesita otra sustancia auxiliar, utiliza la catálisis y puede producir productos químicos biodegradables (dióxido de carbono y agua, si se deja reaccionar hasta mineralizar), que son reacciones de oxidación tipo Fenton heterogénea, confiriendo a la técnica un acercamiento verde.

## Prospectivas

El presente trabajo de tesis se realizó tomando en cuenta temas de cinética química, catálisis, química orgánica y química analítica, y se dejaron algunos aspectos por conocer más a fondo tomando herramientas de las disciplinas antes mencionadas, por lo que se tienen las siguientes prospectivas:

- Sintetizar nuevamente el catalizador magnético de manera tal que se pueda variar la cantidad de magnetita presentes en el mismo, para determinar la influencia de esto en la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico.
- Determinar el orden parcial respecto al alcohol 4-metoxibencílico, para así establecer el orden global del proceso.
- Realizar experimentos en los que se incremente la cantidad de catalizador, con el fin de determinar el efecto del mismo en una cantidad mucho mayor.
- Determinar el análisis cuantitativo del 4-metoxibenzaldehído y de los demás subproductos con respecto al tiempo de reacción, para investigar la manera en que intervienen en la reacción de oxidación del alcohol 4-metoxibencílico.
- Aplicar el método generado para oxidación de otros tipos de alcoholes y en la eliminación de contaminantes emergentes en medio acuoso.

## Referencias

- American Chemical Society. (2017). *What is green chemistry?* Recuperado el 08 de marzo de 2017, de American Chemical Society: <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry.html>
- Anastas, P. T., Kirchhoff, M. M., & Williamson, T. C. (2001). Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis*, 221(1-2), 3-13.
- Atashin, H., & Malakooti, R. (2013). Magnetic iron oxide nanoparticles embeded in SBA-15 as a green and recoverable catalyst for oxidation of alcohols and sulfides. *Journal of Chemical Society*(21), S17-S24.
- Bahulayan, D., Narayan, G., Skreekumar, V., & Lalithambika, M. (2002). Bentonite clay/dilute HNO<sub>3</sub> (40%)—a mild, efficient, and reusable catalyst/reagent system for selective mono nitration and benzylic oxidation. *Synthetic Communication*, 32(23), 3565-3574.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. San José, Costa Rica: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.
- Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, synthesis, and applications. *The lehigh review*, 15, 32-81. Obtenido de Lehigh Preserve: <http://preserve.lehigh.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1002&context=cas-lehighreview-vol-15>
- Cano, R. (2013). Óxidos de metales dúctiles impregnados sobre magnetita: nuevos catalizadores en síntesis orgánica (Tesis de grado). *Universidad de Alicante*. Alicante, España.
- Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34(3), 274-280.
- Cornell, R. M., & Schwermann, U. (2003). *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurences and uses* (Segunda ed.). Druckhaus Darmstadt, República Federal de Alemania: Wiley-VCH.

- Domínguez, J. M., & Schifter, I. (1992). *Las arcillas: el barro noble*. Distrito Federal, México: Fondo de Cultura Económica.
- Estructura de los minerales de arcilla*. (2010). Recuperado el 25 de 06 de 2017, de Ingeniería civil: proyectos y apuntes teórico-prácticos de ingeniera civil para compartir con ustedes: <http://www.ingenierocivilinfo.com/2010/12/estructura-de-los-minerales-de-arcilla.html>
- Fuentes, S., & Díaz, G. (1998). *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Ciudad de México, México: Fondo de Cultura Económica.
- GSO. (2011). *Tema 3. Alcoholes*. Obtenido de Grupo de síntesis orgánica. Universidad Jaume I: <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema3QO.pdf>
- Gutsche, C. D., & Pasto, D. J. (1979). *Fundamentos de química orgánica*. Barcelona, España: Reverté.
- Haneda, K., & Morrish, A. (1977). Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles. *Journal de Physique Colloques*, 38, 321-323. Retrieved from <10.1051/jphyscol:1977166>. <jpa-00217026>
- Harris, D. C. (2007). *Análisis químico cuantitativo* (Tercera ed.). Barcelona, España: Reverté.
- Jousein, E., Petit, S., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals — a review. *The Mineralogical Society*, 40(4), 383-426.
- Khalil, M. I. (2015). Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite particles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(2), 279-284.
- Mascolo, M. C., Pei, Y., & Ring, A. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, 6(12), 5549-5567.
- McMurry, J. (2008). *Química orgánica* (7th ed.). Distrito Federal, México: Cengage Learning Editores.

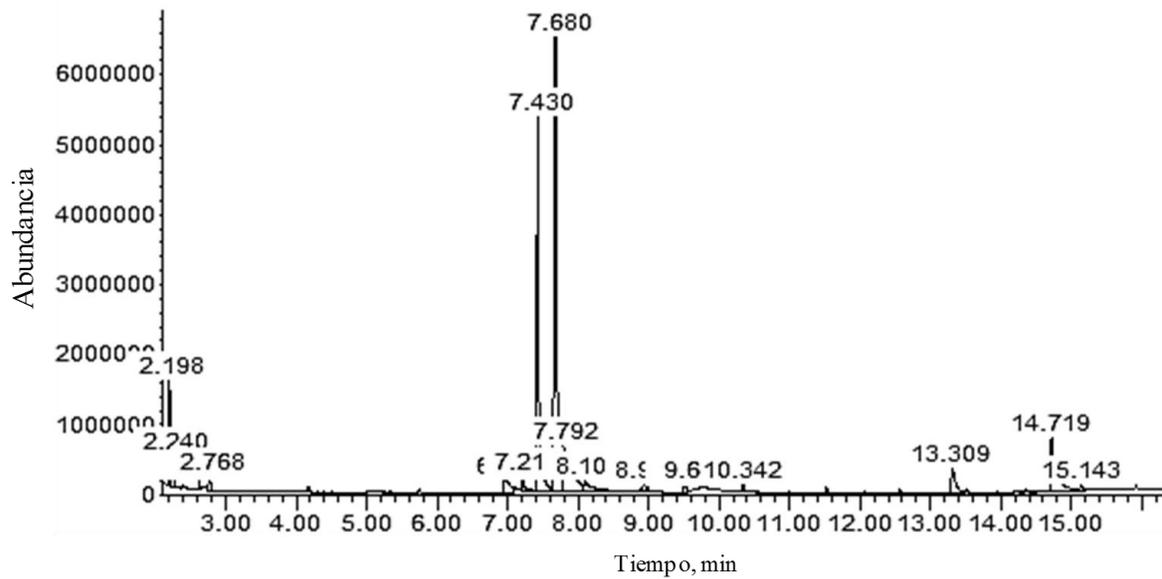
- Paul, B., Bhuyan, B., Purkayastha, D. D., & Dhar, S. S. (2015). Facile synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their catalytic activity in oxidation of benzyl alcohols with periodic acid. *Catalysis Communication*, 69, 48-54.
- Ramos, J. (2013, Julio). Estudio dinámico de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 5 nm (Tesis de licenciatura). Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Pañuela, G. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2), 211-223.
- Shaikh, M., Satanami, M., & Ranganath, K. V. (2014). Efficient aerobic oxidation of alcohols using magnetically recoverable catalysts. *Catalysis Communications*, 54, 91-93. Obtenido de [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- Sheldon, R. A. (2015). Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. *Catalysis Today*, 247, 4-13.
- Shi, F., Tse, M. K., Pohl, M.-M., Brückner, A., & Zhang, S. (2007). Tuning catalytic activity between homogeneous and heterogeneous catalysis: improved activity and selectivity of free nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in selective oxidations. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8866-8868. doi:10.1002/anie.200703418
- Shi, F., Tse, M. K., Pohl, M.-M., Radnik, J., Brückner, A., Zhang, S., & Beller, M. (2008). Nano-iron oxide-catalyzed selective oxidations of alcohols and olefins with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292(1-2), 28-35. doi:10.1016/j.molcata.2008.06.008
- Streitwieser, A., & Heathcock, C. H. (1981). *Introduction to organic chemistry*. New York: Collier Macmillan international.
- Tojo, G., & Fernández, M. (2006). *Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: a guide to current common practice*. New York, Estados Unidos de América: Springer.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., & Obaya, A. (2017 en prensa). *Cálculo de parámetros de rapidez en cinética química, cinética enzimática y catálisis heterogénea*. Cuautitlán Izcalli, México: FES-Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.

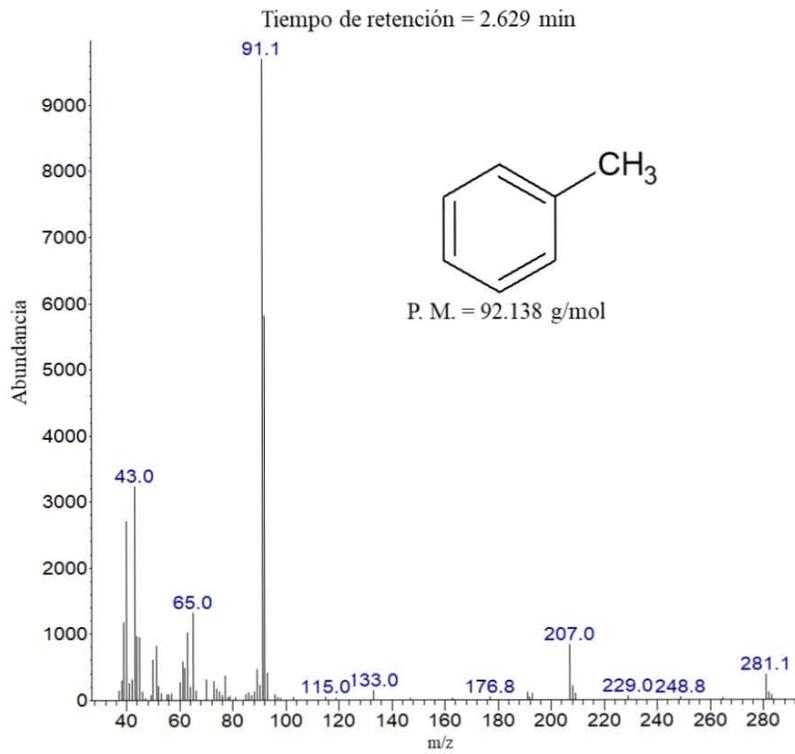
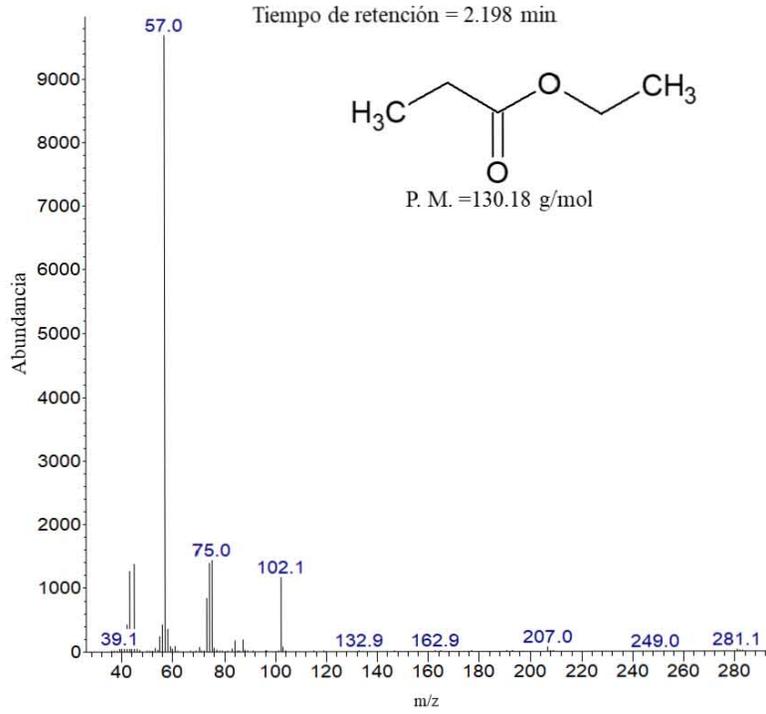
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya, A., Lima, S., Hernández, A., Miranda, R., & Vargas, G. I. (2016). El diagrama de flujo como semáforo de seguridad ecológica de los experimentos de laboratorio. *Educación Química*, 27(1), 30-36.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya, A., Vargas-Rodríguez, G. I., & Rodríguez, A. (2012). *Manual de actividades de fisicoquímica V (un enfoque de la química verde)*. Cuautitlán Izcalli, México: FES-Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya-Valdivia, A., Vargas-Rodríguez, G. I., Gómez, V., Chávez, J. Á., Ríos, H., . . . Rodríguez, S. (2014). *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*. Cuautitlán Izcalli, México: FES-Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Wade, L. (2012). *Química orgánica* (Séptima ed., Vol. 1). Distrito Federal, México: Pearson.
- Yang, X., Wang, X., & Qiu, J. (2010). Aerobic oxidation of alcohols over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at interfaces of emulsion droplets. *Applied Catalysis A: General*, 382(1), 131-137.
- Yu, C., Fan, L., Yang, J., Shan, Y., & Qiu, J. (2013). Phase-reversal emulsion catalysis with CNT-TiO<sub>2</sub> nanohybrids for the selective oxidation of benzyl alcohol. *Chemistry-A European Journal*, 19, 1692-1695.
- Yuan, P., Tan, D., & Annabi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112-113, 75-93.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 2(1), 69-81. Obtenido de [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx)

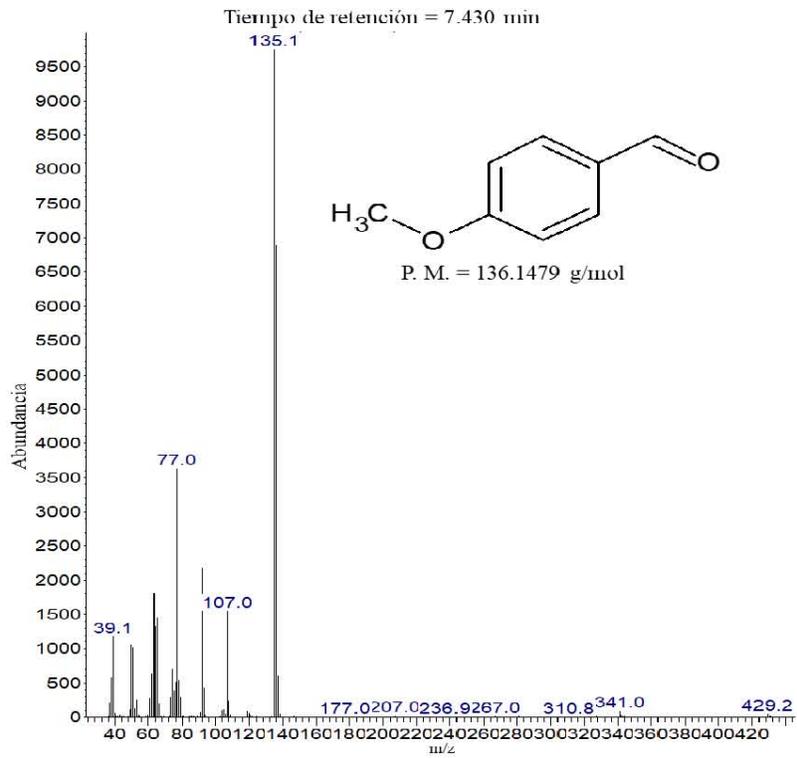
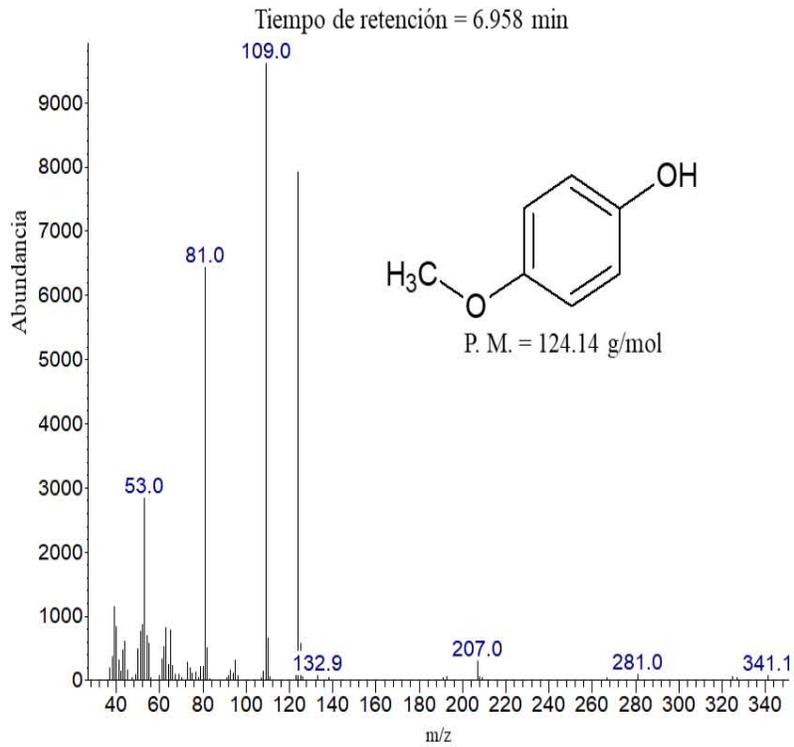
## Anexos

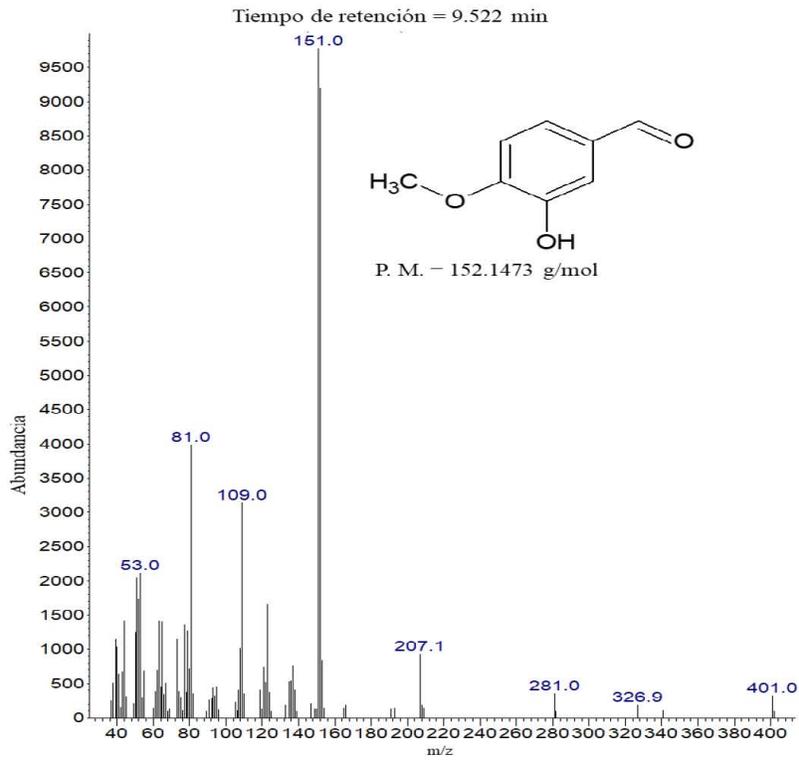
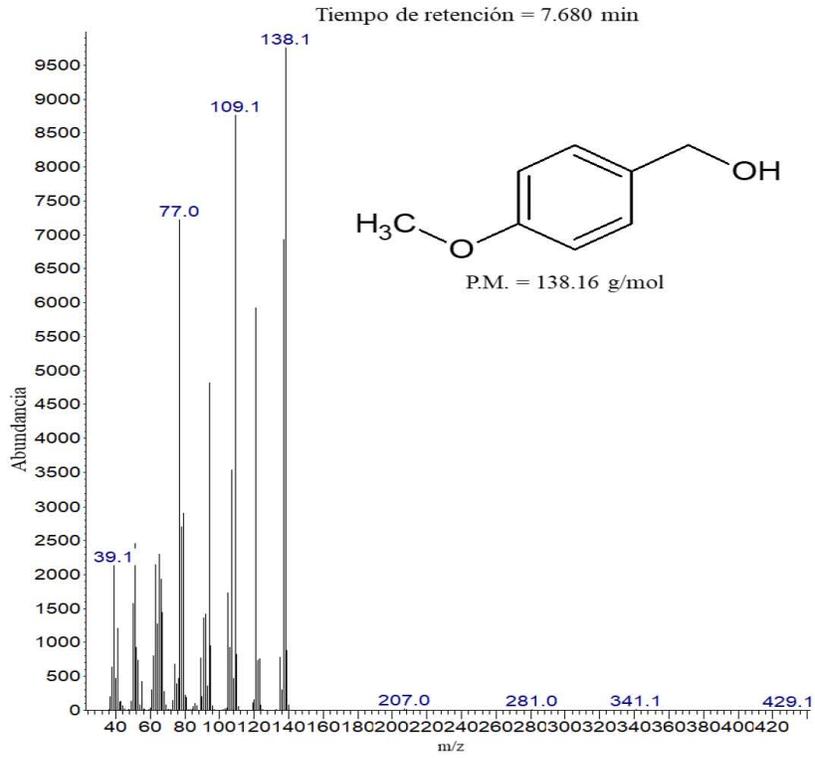
### *Cromatograma y espectros de masas*

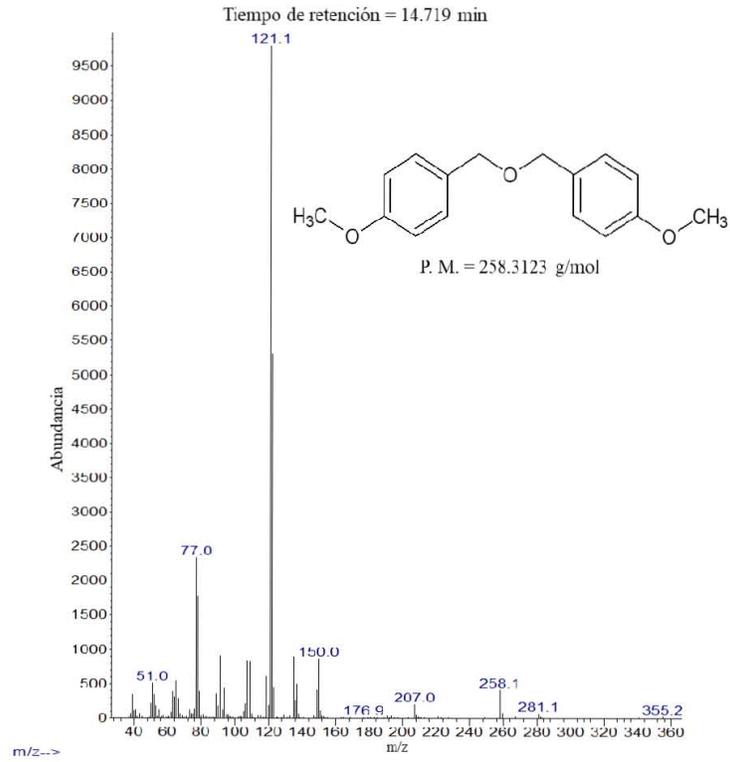
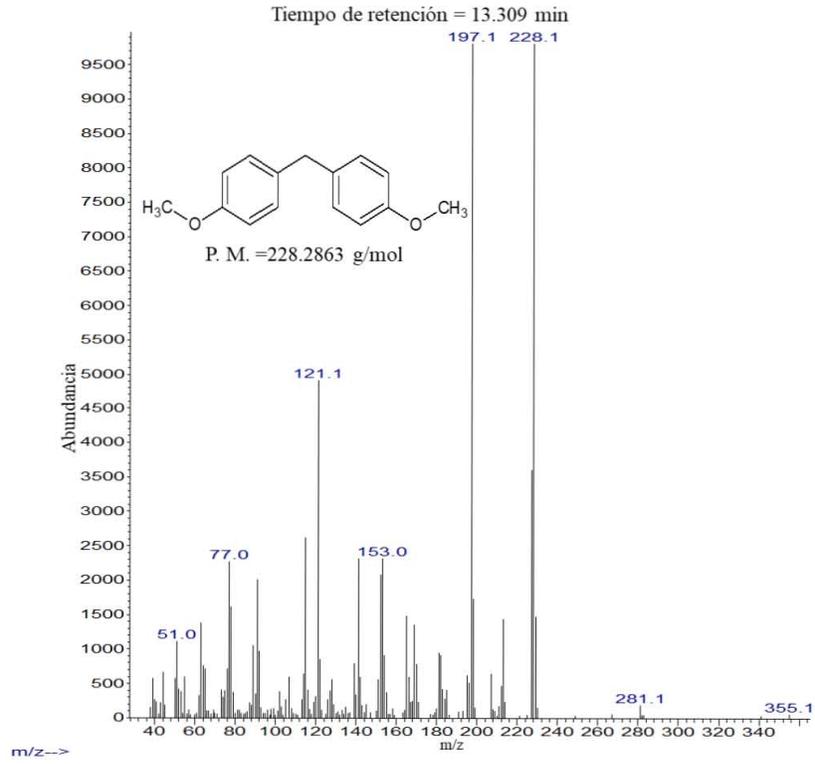
Cromatograma obtenido por el cromatógrafo de gases acoplado a un espectro de masas y los espectros de masas de cada sustancia observada en la oxidación del alcohol 4-metoxibencílico.











## Reconocimientos y/o congresos



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Otorgan el presente

### 3er CONGRESO DE CIENCIA, EDUCACIÓN Y TECNOLOGÍA



## RECONOCIMIENTO

A: Jorge Eduardo García-Petronilo, José Luis Arias Téllez,  
Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, José Álvaro Chávez-  
Carvayar, Antonio Gómez-Cortés, Luis Barbo Hernández-  
Portilla, Yolanda Marina Vargas-  
Rodríguez.

Por su valiosa participación y asistencia en la exposición de cartel:

**“Oxidación verde de alcoholes bencílicos catalizada por  
óxidos de hierro/nanotubos de haloisita”**

que se llevó a cabo  
del 19 al 22 de junio de 2017  
en las instalaciones de esta Facultad

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**  
Cuautitlán Izcalli, Estado de México, junio de 2017

Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez  
Jefa de la División de Ciencias Químico Biológicas

3er CONGRESO



3er CONGRESO DE  
CIENCIA, EDUCACIÓN Y  
TECNOLOGÍA



Mexico City, May 8th, 2017

Jorge Eduardo García-Petronilo  
Universidad Nacional Autónoma de México

I am pleased to inform you that your contribution "GREEN OXIDATION OF BENZYLIC ALCOHOLS CATALYZED BY IRON OXIDES/HALLOYSITE NANOTUBES" by *Jorge Eduardo García-Petronilo, José Luis Arias Téllez, Guadalupe Iveth Vargas-Rodríguez, José Álvaro Chávez-Carvayar, Antonio Gómez-Cortés, Luis Barbo Hernández-Portilla, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez*, has been accepted in symposium F.3, *Advanced Catalytic Materials* at the XXVI International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 20 - 25, 2017.

The presentation has been accepted in the **Oral Regular** modality. Remember that in order to include your abstract in the program book you must register before June 9th, 2017.

Organizers of the Symposium  
*"Advanced Catalytic Materials"*

