
**“APLICACIÓN DE NANOMATERIALES PARA LA
VALORIZACIÓN DE RECURSOS BIOMÁSICOS”**

Tesis presentada para obtener el grado académico de
Doctora en Ingeniería, mención Materiales
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.

Autora

Ing. Vaschetti, Virginia María.

Directora de tesis-beca

Dra. Casuscelli, Sandra G.

Co-Directora de tesis

Dra. Cánepa, Analía L.

Co-Directora de beca

Dra. Eimer, Griselda A.

Córdoba, Marzo 2020

APLICACIÓN DE NANOMATERIALES PARA LA VALORIZACIÓN DE RECURSOS BIOMÁSICOS

Miembros del Tribunal de Tesis

Dra. Bálsamo, Nancy F.

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – CONICET – UTN, FRC)

Ing. Cornaglia, Laura M.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE – CONICET – UNL)

Dra. Martinelli, Marisa

Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA – CONICET – UNC)

PREFACIO

Esta tesis doctoral fue llevada a cabo entre abril de 2015 y marzo de 2020 en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) de la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC). Este organismo de investigación es una Unidad Ejecutora con doble dependencia de dicha universidad pública y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

El plan de trabajo que definió las actividades experimentales y dio origen a los resultados presentados en esta tesis fue aprobado y financiado por CONICET y UTN. El financiamiento por CONICET fue otorgado mediante la asignación de una beca doctoral interna para temas estratégicos a través de la convocatoria 2014.

La directora de esta tesis y beca correspondiente fue la Dra. Sandra G. Casuscelli, Investigadora Principal de CONICET y Profesora Titular de la UTN-FRC. La co-directora de tesis fue la Dra. Analía L. Cánepa, Investigadora Adjunta de CONICET y Profesora Adjunta de la UTN-FRC, y la co-directora de beca fue la Dra. Griselda A. Eimer, Investigadora Principal de CONICET y Profesora Adjunta de la UTN-FRC.

El presente trabajo se encuentra dirigido hacia la síntesis y caracterización de tamices moleculares mesoporosos tipo MCM-41 modificados con metales de transición, y su empleo como catalizadores en reacciones de oxidación en fase líquida con oxidantes verdes. El objetivo es la revalorización de compuestos provenientes de la biomasa mediante su transformación a productos de valor agregado.

La tesis se encuentra dividida en siete capítulos, de los cuales cuatro de ellos se centran en el análisis de los resultados y en las conclusiones generadas a partir del trabajo experimental. Cada capítulo de resultados corresponde, en gran parte, a una publicación realizada o que se realizará en una revista internacional, y el orden en que fueron redactados responde al orden cronológico de dichas publicaciones.

- Una versión del material presentado en el capítulo IV se encuentra publicada en la revista internacional “Molecular Catalysis” [**Molecular Catalysis 481 (2018-2020) 110234-110245. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.11.005>**]. El enfoque de dicha publicación fue la síntesis y caracterización de materiales MCM-41 modificados con cobre, empleando la

funcionalización por intercambio ion-agente plantilla. Los mismos fueron luego evaluados en la oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno y *t*-butil hidroperóxido. Se propusieron mecanismos de reacción para ambos oxidantes y en función de la distribución de productos obtenida en cada caso, se seleccionó el mejor donador de oxígeno para la reacción.

- Una versión del capítulo V se encuentra publicada en la revista internacional "Microporous and Mesoporous Materials" [**Micropor. Mesopor. Mat. 284 (2019) 410-420. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.037>**]. El objeto de dicha publicación fue la optimización energética del método de funcionalización por intercambio ion-agente plantilla, utilizado para la síntesis de los tamices MCM-41 modificados con cobre. Los sólidos optimizados se evaluaron en la oxidación de limoneno con el oxidante seleccionado en el capítulo previo. Tanto los resultados de caracterización de los catalizadores como los de su evaluación catalítica fueron contrastados con aquellos publicados previamente.

- El contenido del capítulo VI será parte de una tercera publicación a surgir de este trabajo de tesis doctoral, la cual se encuentra actualmente bajo redacción. La misma se orientará hacia la síntesis y caracterización de sólidos MCM-41 modificados con vanadio por intercambio ion-agente plantilla. Se evaluará su posterior aplicación como catalizadores en la oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno, haciendo especial hincapié en la estabilidad del material en el medio de reacción.

El presente trabajo de tesis doctoral fue realizado en el **Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (CONICET – UTN, FRC)**, con el apoyo financiero del **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)** y de la **Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba (UTN – FRC)**.

ÍNDICE GENERAL

ResumenVIII

CAPÍTULO I: Introducción.

1.1 La industria del petróleo y factores impulsores de cambio 1

1.2 Aprovechamiento de recursos biomásicos: una alternativa renovable..... 2

 1.2.1 Biorrefinerías y Química verde 2

 1.2.2 Materias primas para las biorrefinerías 3

 1.2.3 Funcionalización oxidativa de ácido ferúlico y limoneno..... 7

1.3 Catálisis y Nanotecnología..... 12

 1.3.1 Catalizadores heterogéneos para reacciones de oxidación 13

 1.3.2 MCM-41: diferentes métodos de funcionalización 15

1.4 Referencias 17

CAPÍTULO II: Objetivos y metodología.

2.1 Objetivo general 25

2.2 Objetivos específicos 25

2.3 Actividades y Metodología 25

CAPÍTULO III: Materiales y métodos.

3.1 Resumen 27

3.2 Síntesis de los materiales mesoporosos nanoestructurados 27

 3.2.1 Preparación de la matriz pura (MCM-41)..... 27

 3.2.2 Funcionalización de la matriz por intercambio ion-agente plantilla (TIE)..... 30

 3.2.3 Impregnación húmeda 33

3.3 Técnicas de caracterización aplicadas a los materiales sintetizados 34

 3.3.1 Difracción de rayos X (a alto y bajo ángulo) 34

 3.3.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K 37

 3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 42

3.3.4 Espectroscopía de absorción atómica (AA)	44
3.3.5 Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	45
3.3.6 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis RD)	46
3.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	48
3.3.8 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía infrarroja con adsorción-desorción de piridina (FTIR-Py)	51
3.3.9 Reducción a temperatura programada (RTP).....	53
3.4 Evaluación catalítica de los sólidos.....	54
3.4.1 Descripción de los sistemas de reacción	54
3.4.2 Identificación y cuantificación de los productos de la oxidación de ácido ferúlico ...	57
3.4.3 Identificación y cuantificación de los productos de la oxidación de limoneno	62
3.4.4 Titulaciones iodométricas	68
3.5 Referencias	70
<u>CAPÍTULO IV: Tamices moleculares MCM-41 modificados con cobre. Oxidación de limoneno.</u>	
4.1 Resumen	77
4.2 Introducción.....	78
4.3 Resumen Experimental.....	80
4.3.1 Síntesis de los sólidos	80
4.3.2 Caracterización de los materiales.....	81
4.3.3 Oxidación catalítica de limoneno con H ₂ O ₂ y TBHP	81
4.4 Resultados y discusión.....	81
4.4.1 Caracterización estructural y fisicoquímica de los sólidos.....	81
4.4.2 Actividad catalítica de los materiales en la oxidación de limoneno con H ₂ O ₂ y TBHP	96
4.5 Conclusiones.....	110
4.6 Referencias	110

CAPÍTULO V: Optimización de tamices moleculares MCM-41 modificados con cobre.

Oxidación de limoneno y ácido ferúlico.

5.1 Resumen	114
5.2 Introducción.....	114
5.3 Resumen experimental.....	117
5.3.1 Síntesis de los sólidos	117
5.3.2 Caracterización de los materiales.....	117
5.3.3 Oxidación catalítica de limoneno y ácido ferúlico con H ₂ O ₂	117
5.4 Resultados y discusión.....	118
5.4.1 Influencia del tiempo de agitación y el tratamiento hidrotérmico en las características fisicoquímicas del material Cu-TIE(2%)	118
5.4.2 Influencia del contenido de cobre en los sólidos sintetizados mediante el método TIE optimizado	128
5.4.3 Actividad catalítica de los materiales Cu-TIE(X) 1-y en la oxidación de limoneno con H ₂ O ₂	133
5.4.4 Actividad catalítica de los materiales Cu-TIE(2%) 1-y en la oxidación de ácido ferúlico con H ₂ O ₂	136
5.4.5 Análisis del consumo energético involucrado en el proceso de síntesis de los materiales Cu-TIE(X) x-y.....	140
5.5 Conclusiones	144
5.6 Referencias	145

CAPÍTULO VI: Tamices moleculares MCM-41 modificados con vanadio. Oxidación de limoneno.

6.1 Resumen	148
6.2 Introducción.....	148
6.3 Resumen experimental.....	150
6.3.1 Síntesis de los sólidos	150

6.3.2 Caracterización de los materiales.....	150
6.3.3 Pruebas catalíticas	151
6.4 Resultados y discusión.....	151
6.4.1 Caracterización estructural y fisicoquímica de los sólidos	151
6.4.2 Actividad catalítica de los materiales modificados con vanadio en la oxidación de limoneno con H ₂ O ₂	161
6.4.3 Caracterización del material Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0	173
6.5 Conclusiones	177
6.6 Referencias	178
<u>CAPÍTULO VII: Conclusiones generales.</u>	
7.1 Conclusiones generales	182
<u>ANEXO: Publicaciones y presentaciones a congresos.</u>	
A.1 Artículos publicados en revistas internacionales.....	186
A.2 Artículos publicados en revistas nacionales.....	187
A.3 Presentaciones a congresos, reuniones científicas, jornadas y seminarios	187

RESUMEN

En esta tesis doctoral se desarrolla la síntesis y caracterización de tamices moleculares nanoestructurados MCM-41 modificados con cobre y vanadio. Estos materiales fueron evaluados en las reacciones de oxidación catalítica heterogénea de limoneno y ácido ferúlico, a partir de residuos biomásicos, para la obtención de compuestos de interés industrial.

La funcionalización del soporte MCM-41 con metales de transición fue realizada mediante intercambio ion-agente plantilla (TIE), un método simple de modificación de la matriz porosa que permite la incorporación/deposición de especies metálicas con elevada dispersión. Los sólidos se caracterizaron textural y fisicoquímicamente usando una amplia variedad de técnicas, a mencionar: DRX, adsorción-desorción de N₂ a 77 K, SEM, absorción atómica, ICP-OES, UV-vis RD, XPS, FT-IR, FTIR-Py y RTP.

Los materiales sintetizados con cobre fueron evaluados en las reacciones de oxidación en fase líquida de limoneno a derivados oxigenados, utilizando oxidantes verdes como peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y *t*-butil hidroperóxido (TBHP). En base a estos resultados se propusieron mecanismos de reacción para interpretar la vía de formación de cada producto. Luego, en función de los productos oxigenados obtenidos en cada caso y su utilización industrial, se seleccionó el H₂O₂ como mejor oxidante.

Por otro lado, se optimizó energéticamente el método TIE y se sintetizaron nuevos catalizadores. Estos sólidos se contrastaron con aquellos sintetizados por el método original, teniendo en cuenta las características fisicoquímicas de los materiales y su desempeño catalítico en la oxidación de limoneno y ácido ferúlico con H₂O₂.

El método optimizado se empleó para sintetizar los sólidos modificados con vanadio. Estos materiales demostraron ser más activos que los modificados con cobre en la oxidación de limoneno con H₂O₂. Sin embargo, presentaron baja estabilidad en el medio de reacción por lixiviado. Así, se propuso la síntesis de un material bimetálico por impregnación con titanio que presentó buena actividad catalítica y estabilidad mejorada.

En todos los casos, los resultados de las técnicas de caracterización fueron correlacionadas en detalle con el desempeño catalítico de los sólidos.



Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y FACTORES IMPULSORES DE CAMBIO

La industria siempre ha estado impulsada por tres parámetros fundamentales en el desarrollo de productos y procesos, a saber:

- productividad,
- eficiencia y funcionalidad,
- economía.

Para cumplir estos criterios de producción de materiales, productos químicos y combustibles, la industria ha llegado a depender de un único recurso no renovable, el petróleo, con exclusión prácticamente total de otros recursos [1]. La industria petrolera convencional toma el petróleo crudo y lo refina en una amplia variedad de productos que pueden ser usados como combustibles y químicos plataforma. Las ventajas de esta tecnología son su predictibilidad, que no está sujeta a la estacionalidad del suministro, y su elevada optimización [2]. Estas características constituyen las razones principales por las cuales las actividades de la sociedad actual giran en torno a los combustibles fósiles y los derivados del petróleo. Este tipo de recursos no renovables proveen aproximadamente el 86 % de la energía y el 96 % de los productos químicos orgánicos. En particular, el 3,5 % del gas, el 0,1 % del carbón y alrededor del 8 % del petróleo se utilizan en química para la síntesis de diversos productos [3-5].

No obstante, el uso intensivo de los recursos petroleros ha causado preocupaciones tanto ambientales como políticas. La población mundial y el consumo siguen creciendo a un ritmo sin precedentes. En proporción con este crecimiento, se ha hecho evidente que las continuas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) están influyendo extensamente en el clima mundial [2]. Por lo que la protección del medio ambiente con sus implicancias ecológicas, económicas, sociales y políticas, es uno de los impulsores de importantes cambios a nivel mundial en el paradigma industrial y económico actual. Otros factores políticos y económicos incluyen los precios volátiles de los recursos fósiles, la seguridad del suministro y la competencia de los mercados emergentes por un recurso limitado [6].

Así los aspectos medioambientales como el cambio climático, la contaminación y las energías renovables toman mayor importancia en la concienciación de la sociedad, y se solicita a la industria que reevalúe sus prioridades considerando tres nuevos factores:

- la conservación de los recursos,
- la compatibilidad de los procesos y productos con el medio ambiente,

- la gestión de los residuos.

El gran reto del siglo XXI al que se enfrenta la química e industrias relacionadas es entonces la transición a una química más sostenible, con procesos de fabricación que hagan de los tres factores mencionados una prioridad. Se requiere, por tanto, de un cambio del concepto tradicional de eficiencia de un proceso (centrado en el rendimiento), a otro que asigne valor económico al empleo de materias primas renovables, y a la eliminación eficaz de residuos, evitando el uso de sustancias tóxicas y peligrosas [7].

Para que esto ocurra se requiere de un abastecimiento constante y renovable de materia prima con un bajo costo de carbono, que permita producir materiales seguros en una cadena de suministro sostenible. El objetivo es reducir la dependencia de los recursos fósiles, disminuyendo o eliminando el uso y generación de sustancias químicas peligrosas, las cuales tienen un efecto acumulativo perjudicial tanto para la población como para el medio ambiente [2].

Por estas razones, actualmente se producen numerosos avances en el ámbito científico y las investigaciones en el campo de la química buscan desarrollar materiales y aplicaciones eco-compatibles, que proporcionen la posibilidad de una calidad y estilo de vida de acuerdo con los principios de una química sostenible [8,9].

1.2 APROVECHAMIENTO DE RECURSOS BIOMÁSICOS: UNA ALTERNATIVA RENOVABLE

La electricidad y el calor pueden ser suministrados por una variedad de recursos renovables: viento, sol, agua, biomasa, entre otros. Sin embargo, la biomasa es la única alternativa viable para la elaboración de productos químicos, ya que es la única fuente rica en carbono disponible en la Tierra, además de los recursos fósiles.

Así, las materias primas vegetales (es decir, la biomasa) tienen el potencial de poder sustituir una gran parte de los recursos fósiles para la producción industrial, abordando tanto el sector energético, como el de los químicos y los materiales. Esto constituye el motor para el desarrollo de las biorrefinerías [10].

1.2.1 Biorrefinerías y Química verde

Entre las diversas definiciones de biorrefinería, la más completa ha sido elaborada recientemente por la Agencia Internacional de Energía (IEA) [2], la cual postula que *una biorrefinería es un establecimiento o conjunto de establecimientos que realizan una*

transformación sostenible de la biomasa en energía y un amplio espectro de productos comercializables. Es decir, una biorrefinería trabaja procesando la biomasa (separándola en sus bloques de construcción) para generar bioproductos que abarcan combustibles, energía, productos químicos y materiales. En este sentido, el concepto de biorrefinería es análogo al de las refinerías de petróleo actuales que producen múltiples combustibles, energía y productos químicos a partir del petróleo [11]. Sin embargo, a diferencia de estas últimas, las biorrefinerías crean la oportunidad de acceder a materias primas sostenibles, reducir la huella de carbono de la industria e iniciar un ciclo de innovación basado en la biotecnología [4].

Para establecer una futura producción sostenible de estos bioproductos, la implementación de la química verde en las biorrefinerías, junto con el uso de tecnologías de bajo impacto ambiental, es imperativo para que los productos obtenidos sean auténticamente verdes y sostenibles [12]. La química verde constituye el diseño de productos químicos y procesos que tienden a reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas [13]. El concepto surgió hace ya varios años con la introducción de los *12 Principios de la Química Verde*, los cuales se encuentran alineados con el concepto de biorrefinería. En resumen, se propone la máxima conversión de reactantes mediante un proceso eficiente, con mínimo desperdicio, que permita generar productos no contaminantes/peligrosos a partir de materias primas renovables [3].

1.2.2 Materias primas para las biorrefinerías

La biomasa está constituida principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, sin embargo, a diferencia del petróleo, su composición no es homogénea ya que depende en gran medida de su origen. La composición variable de la biomasa representa tanto una ventaja como una desventaja. La ventaja es que las biorrefinerías pueden fabricar una mayor cantidad de productos que las refinerías de petróleo, ya que pueden contar con una amplia gama de materias primas. La desventaja es que se necesita de tecnologías diversas para su procesamiento [14].

En general, existen tres clases de materias primas contempladas en el amplio esquema de la biomasa: carbohidratos y biomasa lignocelulósica (almidón, celulosa, hemicelulosa, entre otros), triglicéridos (soja, aceite de girasol, etc.) y residuos orgánicos (residuos de la industria hortofrutícola) [3,10]. No obstante, con el fin de evitar la posible competencia con la

industria alimenticia, un enfoque interesante incluido en estas categorías es la valorización de residuos. Esta alternativa representa un tema de investigación prometedor, tanto desde el punto de vista ambiental como económico, ya que tiene el potencial de reducir la huella de carbono, aumentar la eficiencia y rentabilidad de los procesos e impulsar la "fabricación en circuito cerrado" [2].

1.2.2.1 Biomasa lignocelulósica: ácido ferúlico

La biomasa lignocelulósica es la principal componente de la biomasa vegetal. Puede derivarse de fuentes diferentes, incluidos los residuos forestales (por ejemplo, astillas de madera) y los residuos agrícolas (por ejemplo, paja y mazorcas de maíz) [3]. Está compuesta principalmente por tres grupos estructurales: polisacáridos (celulosa, hemicelulosa y pectina), lignina y compuestos minoritarios (por ejemplo, minerales). La celulosa es el componente más abundante y se encuentra formado por unidades repetidas de celobiosa (dos moléculas de glucosa unidas por un enlace β 1-4). La hemicelulosa está constituida por diferentes hexosas y pentosas (glucosa, manosa y xilosa) y finalmente, la lignina es una macromolécula amorfa no polar que comprende unidades básicas llamadas monolignoles (alcoholes fenólicos). La relación entre estas macromoléculas puede observarse esquematizada en la Fig. 1.1. La lignina se encuentra unida por medio de enlaces covalentes (éter y éster) a la hemicelulosa, aglomerándose ambas alrededor de las fibras de celulosa a través de interacciones puente hidrógeno [15].

Los monolignoles de la lignina no son los únicos compuestos fenólicos presentes en la biomasa vegetal. Diferentes unidades estructurales llamadas ferulatos y diferulatos se encuentran unidas covalentemente a los polisacáridos mediante enlaces éster y a componentes de la lignina por medio de uniones éster o éter. La función principal de estas estructuras es entrecruzar los polisacáridos, y a su vez producir un acoplamiento con la lignina. Tanto los ferulatos como los diferulatos tienen como precursor fenólico al ácido hidroxicinámico llamado ácido ferúlico (ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico), cuya estructura se encuentra representada en la Fig. 1.2 [16].

Figura 1.1

Representación de las estructuras que conforman la biomasa lignocelulósica. Figura adaptada de "Introduction to Chemicals from Biomass", [15].

Figura 1.2

Representación esquemática de la molécula de ácido ferúlico. Figura adaptada de “A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications”, [17].

El principal uso de este ácido es como antioxidante en la industria cosmética, debido a su capacidad de actuar como un potente atrapador de radicales libres, y como componente fotoprotector en filtros solares y lociones [18,19]. También se lo emplea como conservante en alimentos ya que elimina la presencia de radicales superóxido e inhibe la peroxidación lipídica [20]. Adicionalmente, se lo usa como precursor para la producción de compuestos químicos aromáticos de alto valor agregado [21,22].

1.2.2.2 Residuos orgánicos: limoneno

Los residuos orgánicos mixtos abarcan aquellas fuentes de biomasa que no pueden ser clasificadas dentro de otras categorías, como por ejemplo: los residuos sólidos urbanos (RSU), los frutos y cultivos silvestres, y los desechos de las industrias de la fruta y hortalizas [10]. Un ejemplo de este tipo de residuos lo constituyen las toneladas de cáscaras que se acumulan anualmente como subproducto de la industria de la fruta cítrica [23]. A partir de ésta pueden extraerse compuestos de interés industrial llamados terpenos, que son los constituyentes principales de los aceites esenciales. La mayoría son hidrocarburos y poseen como bloque de construcción una unidad de cinco átomos de carbono llamada isopreno (C_5H_8)_n, donde “n” representa el número de unidades involucradas. Cuando n es igual a 2, los hidrocarburos terpénicos son denominados monoterpenos (10 átomos de carbono) [24].

Uno de los terpenos más comunes es un monoterpeno monocíclico denominado limoneno (Fig. 1.3), que es producido por más de 300 plantas [25]. Su aspecto es el de un aceite incoloro escasamente soluble en agua y presenta dos isómeros ópticos. Ambos enantiómeros poseen propiedades químicas idénticas pero diferentes aromas. El (R)-limoneno presenta un aroma dulce a naranja, mientras que el (S)-limoneno posee aroma a limón. Cada uno de estos isómeros es el componente principal del aceite esencial del cítrico correspondiente [26].

A nivel comercial, el limoneno se obtiene principalmente como subproducto de la industria del jugo de naranja a partir de la cáscara generada como residuo, la cual contiene aproximadamente un 3,8 % en peso de este terpeno (en base seca) [27]. La producción

mundial de naranjas representa alrededor del 50 % de la producción total de cítricos, con 73,3 millones de toneladas producidas en 2017 [28]. En Argentina, la producción cítrica, dentro de las frutícolas, es la de mayor volumen y superficie sembrada [29]. Entre 2017 y 2018 el país produjo en promedio 3,29 millones de toneladas de cítricos (naranja, limón, mandarina y pomelo), ubicándose en el puesto 11° del ranking mundial de los países productores de cítricos. Aproximadamente un 31 % de dicha producción correspondió a naranjas [28,30,31]. En la industria de los jugos, entre el 50 % y el 60 % en peso de las naranjas se convierte en residuos (cáscaras y semillas) [32]. Dependiendo del origen de la planta y del procedimiento de extracción, el aceite de naranja puede estar compuesto de hasta un 91 - 96 % en peso de este monoterpeno [33,34]. Así, la sencilla disponibilidad y el bajo costo de obtención del limoneno explican el interés en esta molécula y su posible aplicación como compuesto plataforma en química verde para la síntesis de productos de alto valor agregado [35,36].

Figura 1.3

Representación esquemática de la molécula de limoneno. Figura adaptada de "Orange essential oil health benefits", [37].

Como se mencionó anteriormente, el limoneno es muy abundante en la cáscara de los cítricos. Se cree que su presencia en esta parte de la fruta está relacionada con propiedades insecticidas, por lo que actualmente es común su uso como aditivo en productos para el control de plagas. Además de su aroma, el limoneno también contribuye al sabor de la fruta y, como tal, se ha empleado como aditivo en la industria alimenticia durante muchos años. A temperatura ambiente su estado es líquido y ha demostrado poseer buenas propiedades como disolvente. Su naturaleza no polar implica que tiene afinidad por las grasas y por ello su uso como limpiador industrial se ha difundido. Más aún, su naturaleza no tóxica y biodegradable lo convierte en una alternativa eco-compatible para sustituir el uso de disolventes como la metiletilcetona, el dimetilbenceno y los clorofluorocarbonos [30]. Otros usos del limoneno incluyen su empleo como fragancia en la industria cosmética y su uso como materia prima en la síntesis orgánica de intermediarios para la fabricación industrial de polímeros y adhesivos [38].

1.2.3 Funcionalización oxidativa de ácido ferúlico y limoneno

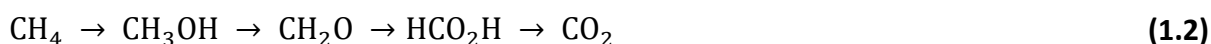
Dependiendo de la materia prima a utilizar y los productos que se desean obtener, las biorrefinerías emplean una amplia variedad de tecnologías de conversión, transformando así la biomasa en fuentes de energía comerciales y en nuevos productos químicos y materiales [11]. El objetivo principal es obtener los mismos productos que se sintetizan actualmente a partir de recursos fósiles, o generar compuestos con una estructura molecular diferente pero con una función equivalente. Dentro de estos productos, los químicos más importantes son los compuestos plataforma, los químicos a granel y los químicos finos [10].

Las tecnologías de conversión pueden ser clasificadas en cuatro grupos principales: termoquímicas, bioquímicas, mecánicas y químicas. Éstas últimas, abarcan procesos que implican un cambio en la estructura de una molécula e incluyen una amplia variedad de reacciones tales como hidrólisis, deshidratación, isomerización, condensación aldólica, hidrogenación y oxidación [39]. En particular, las reacciones de oxidación desempeñan un papel fundamental en química orgánica y son transformaciones esenciales en la industria química para la producción de una amplia variedad de compuestos importantes [40].

La oxidación en química orgánica [41] refiere a **(1)** la eliminación de hidrógeno, como en el proceso de deshidrogenación secuencial del etano, ecuación **(1.1)**:



o **(2)** el reemplazo de un átomo de hidrógeno enlazado a uno de carbono por otro elemento más electronegativo como el oxígeno. Un ejemplo de este tipo puede observarse en la siguiente serie de transformaciones oxidativas del metano, ecuación **(1.2)**:



A menudo, las oxidaciones en fase líquida pueden realizarse empleando varios oxidantes, entre los más utilizados se encuentran el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el *t*-butil hidroperóxido (TBHP) y el oxígeno molecular (O_2) [42-50]. De estos tres oxidantes, las ventajas que ofrece el peróxido de hidrógeno, tales como bajo costo, facilidad de manejo, inocuidad de los subproductos formados en el medio de reacción y alto porcentaje de oxígeno activo, lo convierten en un excelente donador de oxígeno [51,52]. Sin embargo, es

importante tener en cuenta que las reacciones basadas en este oxidante generalmente necesitan un catalizador para lograr buenos rendimientos.

1.2.3.1 Oxidación de ácido ferúlico: obtención de vainillina

Como fue discutido en la sección 1.2.2.1, el ácido ferúlico derivado de la biomasa puede emplearse para sintetizar compuestos aromáticos ampliamente utilizados. Uno de los saborizantes más importantes a nivel industrial es la vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), cuya estructura puede observarse en la Fig. 1.4. Este compuesto es un sólido cristalino incoloro y el principal constituyente del aroma a vainilla.

Figura 1.4

Representación esquemática de la molécula de vainillina. Figura adaptada de <https://mqflavor.com>.

En el año 2018, la producción de vainilla natural y vainillina sintética alcanzó las 40000 toneladas a nivel mundial. No obstante, de esa producción total, sólo alrededor de 2600 toneladas correspondieron a vainilla natural obtenida por extracción directa de la vaina, el resto fue sintetizado a través de procesos químicos más económicos [53]. En la actualidad aproximadamente el 85 % de la producción mundial de vainillina sintética se obtiene a partir de guayacol y aproximadamente el 15 % restante es producido a partir de lignina [54]. La vainillina obtenida a partir de guayacol no posee prácticamente subproductos, simplificando su separación. Sin embargo, esta ruta depende completamente de compuestos derivados del petróleo, lo cual implica una importante desventaja frente a los requerimientos de procesos sostenibles [55]. Así, el elevado costo asociado a la vainilla natural y la dependencia de la vainillina sintética de compuestos derivados del petróleo han impulsado el estudio de nuevas vías de síntesis a partir de fuentes renovables. Se han desarrollado tecnologías para la obtención de vainillina mediante oxidación química directa de la lignina con oxígeno, sin embargo esta es una reacción en la que las condiciones típicas de funcionamiento implican altos valores de pH (14), elevadas temperaturas (150 °C) y alta presión total (10 bar). Sólo bajo estas condiciones es posible romper la lignina, creando así un medio favorable para la oxidación de sus fragmentos a vainillina [56,57]. Por otro lado, aunque la producción biotecnológica se ha desarrollado fuertemente en los últimos años, convirtiéndose hoy en una alternativa relevante dentro del campo de la investigación, estos enfoques aún se

encuentran bajo desarrollo [58,59]. Los esfuerzos están dirigidos a mejorar el rendimiento a vainillina y simplificar los pasos de purificación para separar el producto deseado del medio de reacción.

Empleando catalizadores heterogéneos, la vainillina puede ser obtenida por oxidación a partir de múltiples sustratos entre ellos 4-metilguayacol [60], isoeugenol [61,62] y alcohol 3-metoxi-4-hidroxibencílico [63-65]. Los oxidantes usados en estos casos son peróxido de hidrógeno, oxígeno y aire, mientras que los catalizadores incluyen complejos de cobalto soportados, óxidos de cobalto, óxidos de manganeso soportados y nanopartículas de óxido de hierro, entre otros. Por otra parte, utilizando ácido ferúlico como materia prima la bibliografía es reducida. De todas maneras se han reportado avances en el tema con resultados prometedores usando catalizadores del tipo *metal organic frameworks* (MOF) y *metal organic polyhedrons* (MOP) con peróxido de hidrógeno [66,67], además de dióxido de titanio y óxidos de wolframio soportados en dióxido de titanio, vía fotocatalisis [68,69]. Así, la oxidación catalítica de ácido ferúlico empleando catalizadores sólidos representa una alternativa sostenible y poco explorada para la generación de vainillina sintética.

La vainillina sintética es utilizada tanto en aplicaciones alimenticias como no alimenticias. Su mayor uso es como saborizante en la industria de los alimentos, especialmente en comidas dulces. Las industrias de los helados y los chocolates juntas abarcan el 75 % del mercado de la vainillina como saborizante, mientras que cantidades más pequeñas son consumidas en confitería y productos horneados [70]. Tanto la industria de los alimentos como la cosmética también la emplean como conservante, antioxidante y como fragancia. Su capacidad de enmascarar gustos y aromas desagradables se aplica en medicamentos y en la fabricación de productos para el hogar tales como desodorantes de ambiente y abrillantadores de pisos [71]. Aproximadamente el 50 % de la producción mundial se utiliza como intermediario en las industrias química y farmacéutica para la producción de herbicidas, agentes antiespumantes y fármacos [72,73]. Otras aplicaciones menos difundidas incluyen su empleo como marcador de uso general en cromatografía de capa fina (reactivo vainillina/ácido sulfúrico) y como reactivo específico para la detección de compuestos como, por ejemplo, flavonoides [74,75].

1.2.3.2 Oxidación de limoneno: obtención de derivados oxigenados

Estructuralmente la molécula de limoneno presenta dos enlaces dobles, un centro quiral y un anillo de 6 miembros (Fig. 1.5) [76].

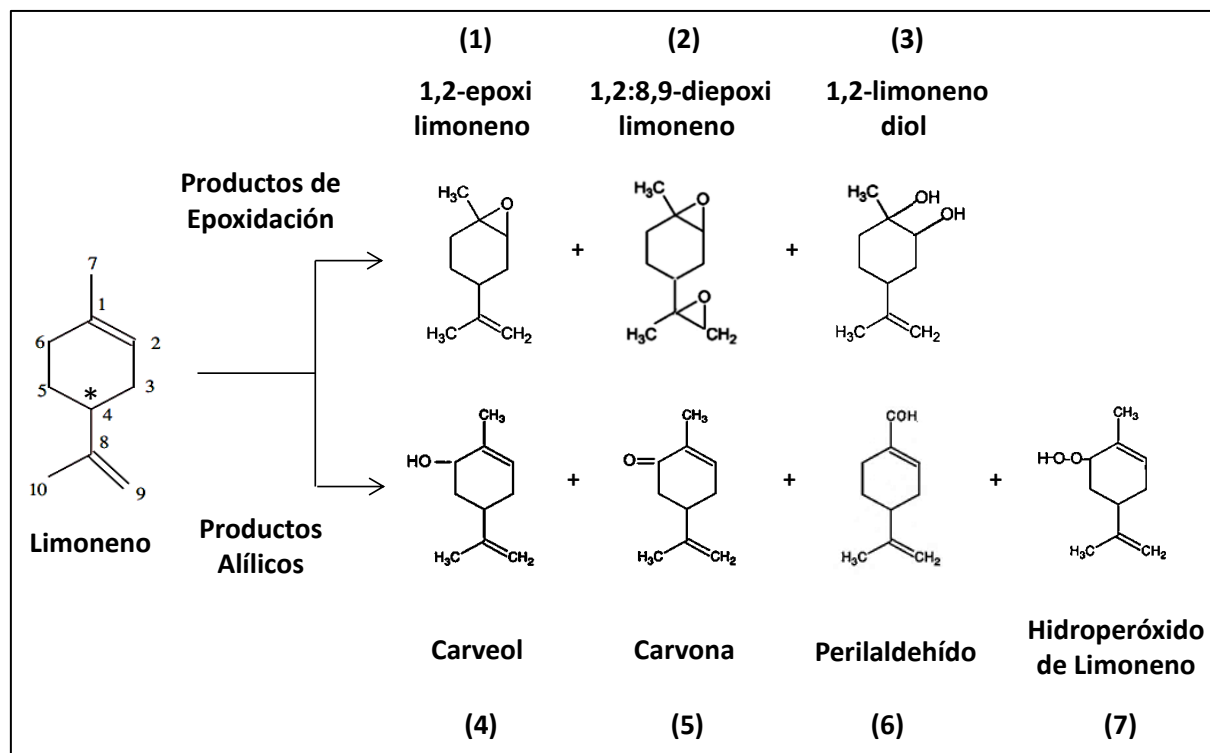


Figura 1.5: Algunos derivados oxigenados comunes del limoneno.

Su elevada reactividad se encuentra relacionada principalmente con la presencia de los dobles enlaces ubicados en las posiciones 1-2 y 8-9. Ambos enlaces dobles pueden funcionalizarse fácilmente y esto otorga a la molécula una amplia química orgánica que impulsa su utilización como químico plataforma para la obtención de productos de valor añadido. Una de las principales formas de transformar el limoneno en productos de alto valor agregado es mediante su oxidación, un proceso complejo en el cual es posible obtener múltiples productos. No obstante, la mayoría de los derivados oxigenados poseen importantes aplicaciones en las industrias: alimenticia, agroquímica, cosmética y farmacéutica, como intermediarios en síntesis orgánica [77].

Bajo condiciones oxidativas, olefinas como el limoneno pueden ser oxidadas en las posiciones alílicas y/o en las insaturaciones. En las primeras, un átomo de oxígeno es incorporado en una posición adyacente a un carbono insaturado de la olefina, mientras que en las segundas, ambos átomos de carbono pertenecientes al doble enlace se unen al mismo

átomo de oxígeno dando como resultado un éter cíclico (anillo oxirano). Normalmente ambos procesos son competitivos y a menudo ocurren de manera simultánea obteniéndose como resultado una mezcla de productos oxigenados. La Fig. 1.5 resume algunos de los productos más comunes obtenidos de la oxidación de limoneno.

Como resultado de la epoxidación en la posición 1-2 es posible obtener el 1,2-epoxilimoneno **(1)**. Este producto puede ser epoxidado en la posición 8-9 y generar el 1,2:8,9-diepoxilimoneno **(2)**. A partir de la hidratación del anillo oxirano del producto **(1)** se puede obtener el 1,2-limonenodiol (glicol) **(3)**. El carveol **(4)** resulta de la oxidación alílica en la posición 6, y la carvona **(5)** es el producto de la deshidrogenación oxidativa del carveol. A partir de la oxidación alílica en la posición 7 puede formarse perilaldehído **(6)** y mediante la autooxidación del limoneno se obtienen sus hidroperóxidos de los cuales se muestra **(7)** como representativo [77].

La mayoría de los productos mencionados se emplean como intermediarios en la producción de: saborizantes, fragancias, cosméticos, aditivos alimentarios [78,79], agroquímicos, polímeros [80,81] y medicamentos utilizados en el tratamiento de varios tipos de cáncer [82]. En particular, el bajo costo de los óxidos de limoneno (epóxidos y diepóxidos) los convierte en atractivos monómeros biorrenovables que pueden transformarse en polímeros valiosos. Por ejemplo, Byrne y colaboradores desarrollaron la co-polimerización de 1,2-epoxilimoneno con dióxido de carbono para obtener un policarbonato biodegradable [83]. La carvona es una cetona ampliamente utilizada como aditivo en productos farmacéuticos, saborizantes, alimentos, productos de higiene bucal, fungicidas, insecticidas y agentes antibacterianos [84-87], y es un precursor en varias reacciones químicas para la producción de alcoholes epoxídicos y otros compuestos específicos [88-91]. Carveol es un ingrediente utilizado principalmente como fragancia en cosméticos, fragancias finas y artículos de tocador, así como también en productos no cosméticos como limpiadores y detergentes para el hogar [92]. El perilaldehído es un compuesto natural que se encuentra en abundancia en las hojas verdes del shiso japonés (*perilla frutescens*) y en la cáscara de los cítricos. Este compuesto es un conocido agente antimicrobiano [93,94] y se lo emplea tradicionalmente como aromatizante para añadir notas picantes y cítricas a alimentos como: productos horneados, budines, aderezos, salsas, verduras encurtidas y bebidas. También se lo utiliza en la industria de los perfumes y además se lo investiga por sus potenciales

propiedades hipolipemiantes, antiinflamatorias, neuroprotectoras, antidepresivas y antifúngicas [95-98].

1.3 CATÁLISIS Y NANOTECNOLOGÍA

La catálisis desempeña un papel fundamental en incontables transformaciones químicas, abarcando desde el ámbito de la investigación académica (a nivel de laboratorio) hasta la industria [99]. Mediante el uso de catalizadores es posible incrementar la velocidad de una transformación, reducir su temperatura y minimizar los residuos generados en el proceso mejorando la selectividad de la reacción [100].

Entre los tres grandes tipos de catálisis existentes: homogénea, heterogénea y enzimática, ésta última a menudo es considerada la más eficiente y eco-compatible. Sin embargo, tanto la catálisis homogénea como la heterogénea tienen sus propias ventajas y desventajas, por lo que es necesario trabajar sobre nuevos sistemas catalíticos que sean activos como los homogéneos y fácilmente recuperables como los heterogéneos [101]. Esto incentivó el desarrollo de los *nanocatalizadores*, los cuales poseen ventajas combinadas de los sistemas catalíticos homogéneos y los heterogéneos [102].

La nanocatálisis es una rama perteneciente a la nanotecnología, cuya definición elaborada por el Instituto Nacional de Nanotecnología de EE.UU. abarca la investigación y el desarrollo para sintetizar, controlar y manipular estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades y funciones novedosas debido a su tamaño a nivel atómico, molecular o macromolecular, en una escala que oscila entre 1 y 100 nanómetros aproximadamente. De hecho, esta escala es de particular relevancia en la nanocatálisis donde las reacciones típicamente involucran interacciones átomo-molécula, y los sitios activos son accesibles en un soporte sólido mediante la difusión a través de poros, los cuales poseen entre decenas y cientos de nanómetros [103]. Los nanomateriales empleados en nanocatálisis, debido a sus dimensiones extremadamente pequeñas, presentan propiedades físicas y químicas únicas existentes en la nanoescala que difieren de la de los materiales a mayor escala.

El sistema nanocatalítico posibilita reacciones químicas rápidas y selectivas, combinando buenos rendimientos a producto junto con una sencilla separación y recuperación del catalizador. Debido al tamaño en la nanoescala, estos materiales presentan elevada área específica y por lo tanto un excelente contacto entre los reactivos y el catalizador, lo que favorece el rendimiento de la transformación (similar a la catálisis homogénea clásica). Por

otro lado, el hecho que el catalizador sea insoluble en el medio de reacción lo hace heterogéneo y por lo tanto puede separarse y recuperarse fácilmente (similar a la catálisis heterogénea clásica) [104-106].

Con el diseño de este tipo de catalizadores se pretende desarrollar nuevos procesos y metodologías, así como también renovar procesos químicos en funcionamiento [107-109]. El objetivo es conseguir una producción más eficiente y selectiva, en contraste con aquellos sistemas que utilizan reactivos estequiométricos y catalizadores homogéneos. En este sentido, las investigaciones en el diseño de materiales buscan elaborar nuevos catalizadores mediante técnicas alternativas, atendiendo con igual importancia a:

- factores de prioridad para la industria química como: eficiencia, productividad y bajo costo,
- aspectos medioambientales como: temperaturas y presiones de trabajo bajas, eliminación de sustancias peligrosas y contaminantes, y una gestión eficiente de subproductos y residuos.

1.3.1 Catalizadores heterogéneos para reacciones de oxidación

Las reacciones de oxidación en catálisis heterogénea poseen, en general, un mecanismo que usualmente involucra etapas de activación de los reactivos, transferencia de oxígeno y procesos redox en la superficie del catalizador. Para ello, los sitios activos en el material deben facilitar la abstracción de hidrógeno de la molécula de sustrato y la inserción de oxígeno, favoreciendo procesos de transferencia electrónica. Dichas especies activas comúnmente corresponden a cationes metálicos coordinativamente insaturados o *clusters* de átomos y pequeños cristales (con un tamaño límite) heterogeneizados en un soporte [110]. Hoy en día tanto sílice como carbono, arcillas, zeolitas, óxidos y materiales mesoporosos pueden utilizarse como matrices sólidas inorgánicas para sitios activos en reacciones de oxidación [111,112].

Las reacciones de oxidación selectiva juegan un papel fundamental en la industria química actual. La oxidación es el segundo proceso más importante después de la polimerización, y contribuye en un 30 % a la producción total de la industria química [113]. Muchos productos e intermediarios clave, como por ejemplo alcoholes, epóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos, se producen mediante catálisis de oxidación selectiva [114]. Adicionalmente, este tipo de reacciones constituyen también oportunidades para establecer procesos químicos verdes y sostenibles. La introducción de catalizadores heterogéneos tipo redox, en

combinación con oxidantes verdes como O₂, aire, H₂O₂ o TBHP, presentan la posibilidad de eliminar el uso de oxidantes estequiométricos tradicionales como el permanganato y el dicromato, los cuales producen una cantidad considerable de metales pesados como desecho [115-118].

A continuación, la Tabla 1.1 presenta algunas reacciones de oxidación de importancia industrial catalizadas sobre centros redox, generados por la presencia de diferentes especies metálicas en diversos soportes:

Tabla 1.1: Procesos de interés industrial catalizados sobre centros redox.

SopORTE	Metal	Reacción	Referencia
MCM-41	Titanio	Epoxidación de estireno	[119]
SBA-15	Cobre	Oxidación selectiva de propeno a acroleína	[120]
KIT-6, SiO ₂	Molibdeno y antimonio	(Am)Oxidación de acroleína a acrilonitrilo	[121]
Al-MCM-41	Vanadio y fósforo	Oxidación de butano a anhídrido maleico	[122]
SBA-15	Oro y cobalto	Oxidación de tolueno	[123]

1.3.1.1 Materiales nanoestructurados mesoporosos: Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41)

Entre las diversas matrices inorgánicas que pueden seleccionarse para soportar especies activas, los materiales mesoporosos (como los soportes mencionados en la Tabla 1.1) se destacan por su estructura tridimensional de poros abiertos, uniformes e interconectados, y su elevada área específica y porosidad. Además, su estabilidad térmica y mecánica permite reutilizarlos en el sistema de reacción sin que su estructura sea afectada considerablemente [124]. Estas características, hacen de los materiales mesoporosos una excelente opción para aplicaciones en catálisis y adsorción, abriendo un abanico de nuevas posibilidades tanto en el campo de la química fina como en el de la industria farmacéutica [125].

En el año 1969 se publicó por primera vez la síntesis de un material mesoporoso, sin embargo sus propiedades no fueron descritas en detalle debido a una caracterización insuficiente del sólido [126]. Luego, en 1992 Beck y colaboradores sintetizaron una familia de sólidos inorgánicos mesoporosos actualmente conocida como M41S, formada por los materiales MCM-41, MCM-48 y MCM-50. Cada uno de estos sólidos posee estructuras caracterizadas de acuerdo a sus respectivos patrones de difracción de rayos X (DRX). La Fig.

1.6 muestra que la MCM-48 presenta una estructura tridimensional bastante compleja, compuesta por un sistema poroso de canales tridimensionales entrecruzados. Mientras que la MCM-50 exhibe una fase laminar, pero que posee baja estabilidad térmica y mecánica [127]. Por estas razones, el miembro más conocido y estudiado de la familia M41S es el tamiz molecular de silicio con fase hexagonal denominado Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41) (Fig. 1.7) [128,129].

Figura 1.6

Patrones de DRX y estructuras de la familia M41S. Figura adaptada de “Modification of mesoporous silica MCM-41 and its applications - a review”, [130] y “Synthesis, preparation and characterization of nanoporous core-shell-clay composites”, [131].

El material MCM-41 presenta una disposición hexagonal de mesoporos cilíndricos uniformes que pueden ser adaptados entre 2 y 50 nm. El sistema configurable de poros, sumado a un área específica elevada (hasta $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y a un volumen de poro de hasta $1,3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, han hecho de este material uno de los más extensamente estudiados para aplicaciones de adsorción, catálisis y detección. El éxito catalítico de los sólidos mesoporosos se basa en la existencia de grandes poros que permiten una difusión relativamente sencilla de moléculas voluminosas y por tanto, su acercamiento a sitios activos dispersos situados en la vasta superficie del soporte [132].

Figura 1.7

Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41).

1.3.2 MCM-41: diferentes métodos de funcionalización

Considerando que la MCM-41 es un material de silicio inerte, las especies activas que le otorgan propiedades ácidas, básicas o redox, deben ser incorporadas a la matriz, la cual sirve de soporte a los sitios creados. Existe una gran variedad de métodos empleados para funcionalizar la sílice mesoporosa, los cuales han sido desarrollados con el objetivo de mejorar tanto su capacidad de adsorción, como su desempeño catalítico [133]. Éstos pueden clasificarse en dos metodologías: **(I)** síntesis directa y **(II)** procesos post-síntesis.

En los primeros, la funcionalización se efectúa durante la síntesis del soporte, y se produce la sustitución isomórfica en la red del silicio tetravalente por diferentes heteroátomos [134,135]. De esta forma, al encontrarse los grupos funcionales insertados en la red de la matriz, se evita en principio la pérdida de actividad del material por lixiviación y/o aglomeración de las especies activas. A pesar de esto, una desventaja importante de la técnica es que la retención del orden mesoscópico es a veces difícil y la estabilidad del material a menudo depende de la cantidad de dopante [136,137].

Para superar estos problemas suelen aplicarse técnicas de funcionalización post-síntesis, es decir, posterior a la síntesis del soporte. El anclaje, así como también la impregnación, son dos ejemplos representativos de este tipo de procedimiento. En general, los métodos post-síntesis implican la unión de ligandos orgánicos con grupos silanoles superficiales o el anclaje de especies inorgánicas en el soporte [136]. Las ventajas principales de estos métodos son la disponibilidad de las especies activas y que la estructura mesoporosa del silicato inicial generalmente se retiene bajo las condiciones de síntesis. No obstante, estos procedimientos también presentan desventajas como la obstrucción del sistema de poros causada por especies formadas en la superficie del soporte. Esto produce una consecuente pérdida de área específica, y una reducción del volumen y diámetro de poro [138].

En 1997, Yonemitsu *et al.* [139] desarrollaron un método post-síntesis interesante para plantar iones Mn^{2+} en la estructura de la MCM-41. Este método de funcionalización de superficies se denominó intercambio ion-agente plantilla (TIE) y se basa en el principio de que los surfactantes, presentes en el soporte antes de la calcinación, pueden ser parcialmente reemplazados por iones del metal en una solución de solvente polar. El método TIE fue originalmente desarrollado como una metodología alternativa para la recuperación de los agentes directores de estructura (surfactantes) empleados durante la síntesis de materiales mesoporosos. Posteriormente, se observó su potencialidad para incorporar heteroátomos en la matriz mesoporosa de la MCM-41, salvando algunas de las dificultades presentadas por los métodos directos y post-síntesis desarrollados hasta el momento. Así, el método TIE es una técnica sencilla y rápida que permite incorporar considerables cargas metálicas como especies finamente dispersas en la superficie del soporte, evitando una obstrucción significativa del sistema de poros y una distorsión considerable de la estructura mesoporosa [140].

De esta manera, en base al marco teórico presentado, se exponen en esta tesis doctoral los resultados obtenidos de:

- la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos nanoestructurados MCM-41, modificados con metales de transición mediante el método TIE y,
- su aplicación como catalizadores en las reacciones de oxidación en fase líquida de limoneno a derivados oxigenados con valor agregado y de ácido ferúlico a vainillina, empleando oxidantes verdes (H_2O_2 y TBHP).

El uso de catalizadores heterogéneos en ambas reacciones es de importancia en el marco del desarrollo de las biorrefinerías, el aprovechamiento de la biomasa como materia prima renovable y el avance hacia una economía más sostenible y eco-compatible.

1.4 REFERENCIAS

- [1] R. Narayan, Biomass (Renewable) Resources for Production of Materials, Chemicals, and Fuels: A Paradigm Shift, en *Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, ACS Symposium Series (Book 476), 1^{ra} edición, American Chemical Society, pp. 1-10, California, EEUU (1991).
- [2] IEA Bioenergy Task 42. Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass. IEA Bioenergy:T42:2009:01.
- [3] K.W. Waldron, *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*, Woodhead Publishing Series in Energy N°53, Elsevier, pp. 7-19, Ámsterdam, Países Bajos (2014).
- [4] M. Kircher, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 29 (2015) 26–31.
- [5] M. Kircher, *Biofpr.* 6 (2012) 369–375.
- [6] S.S. Hassan, G.A. Williams, A.K. Jaiswal, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101 (2019) 590–599.
- [7] R.A. Sheldon, *R. Soc.* 1 (2016) 1–7.
- [8] J.H. Clark, *Green Chem.* 8 (2006) 17–21.
- [9] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Univ. Press, New York, EEUU (1998).
- [10] F. Cherubini, *Energ. Convers. Manage.* 51 (2010) 1412–1421.
- [11] World Economic Forum: The future of industrial biorefineries 2010 [en línea]. https://www.iwbio.de/fileadmin/Publikationen/IWBio-Publikationen/WEF_Biorefineries_Report_2010.pdf. Acceso: Diciembre (2019).
- [12] J.H. Clark, F.E.I. Deswarte, T.J. Farmer, *Biofuels Bioprod. Bioref.* 3 (2009) 72–90.
- [13] P.T. Anastas, R.L. Lankey, *Green Chem.* 2 (2000) 289–295.
- [14] B.E. Dale, S. Kim, Biomass refining global impact: the biobased economy of the 21st century, en *Biorefineries: industrial processes and products (status quo and future directions)*, Ed: B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, Wiley-VCH, vol. 1, Weinheim, Alemania (2006).

-
- [15] J.H. Clark, F. Deswarte, *Introduction to Chemicals from Biomass*, 2^{da} edición, pp. 206-208, John Wiley & Sons, West Sussex, Reino Unido (2015).
- [16] F. Xu, R.C. Sun, J.X. Sun, C.F. Liu, B.H. He, J.S. Fan, *Anal. Chim. Acta* 552 (2005) 207–217.
- [17] J.S. Tumuluru, S. Sokhansanj, J.R. Hess, C.T. Wright, R.D. Boardman, *Ind. Biotech.* 7(5) (2011) 384–401.
- [18] A.R. Shivashankara, S. Venkatesh, H.P. Bhat, P.L. Palatty, M.S. Baliga, *Can Phytochemicals be Effective in Preventing Ethanol-Induced Hepatotoxicity in the Geriatric Population? An Evidence-Based Revisit*, *Foods and Dietary Supplements in the Prevention and Treatment of Disease in Older Adults*, Ed: R.R. Watson, pp. 163–170, Academic Press (Elsevier), Cambridge, Massachusetts, EEUU (2015).
- [19] A. Saija, A. Tomaino, D. Trombetta, A. De Pasquale, N. Uccella, T. Barbuzzi, D. Paolino, F. Bonina, *Int. J. Pharm.* 199 (2000) 39–47.
- [20] M. Srinivasan, A.R. Sudheer, V.P. Menon, *J. Clin. Biochem. Nutr.* 40 (2007) 92–100.
- [21] E. Graf, *Free Radical Biol Med.* 13 (1992) 435–448.
- [22] H. Priefert, J. Rabenhorst, A. Steinbuchel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (2001) 296–314.
- [23] N. Oberleitner, A.K. Ressmann, K. Bica, P. Gärtner, M.W. Fraaije, U.T. Bornscheuer, F. Rudroff, M.D. Mihovilovic, *Green Chem.* 19 (2017) 367–371.
- [24] E. Aldred, *Pharmacology* (2009) 167–174.
- [25] A.J. Bonon, Y.N. Kozlov, J.O. Bahú, R. Maciel Filho, D. Mandelli, G.B. Shulpin, *J. Catal.* 319 (2014) 71–86.
- [26] J. Isac-García, J.A. Dobado, F.G. Calvo-Flores, H. Martínez-García. Chapter 7 - Basic Operation Experiments, en *Experimental Organic Chemistry*, Academic Press (Elsevier), pp. 207-238, Ámsterdam, Países Bajos (2016).
- [27] M. Pourbafrani, G. Forgacs, I.S. Horvath, C. Niklasson, M.J. Taherzadeh, *Bioresource Technol.* 101 (2010) 4246–4250.
- [28] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT) [en línea]. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acceso: Diciembre (2019).
- [29] Ministerio de Educación, Presidencia de la Nación (mapoteca) [en línea]. <http://mapoteca.educ.ar/.files/index.html.1.336.html>. Acceso: Diciembre (2019).
- [30] Top Countries in Citrus Production, NationMaster [en línea]. <https://www.nationmaster.com/nmx/ranking/citrus-production>. Acceso: Diciembre (2019).
- [31] Citrus Industry: Citrus Production in Argentina [en línea]. <http://citrusindustry.net/2017/09/29/citrus-production-argentina/>. Acceso: Diciembre (2019).
- [32] E.M. Garcia-Castello, L. Mayor, S. Chorques, A. Argüelles, D. Vidal-Brotóns, M.L. Gras, *J. Food Eng.* 106 (2011) 199-205.
- [33] Y. Xiong, Z. Zhao, L. Zhu, Y. Chen, H. Ji, D. Yang, *LWT-Food Sci. Technol.* 53 (2013) 487–491.
- [34] X. Yáñez Rueda, L.L. Lugo Mancilla, D.Y. Parada Parada, *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad de Pamplona*, 5 (2007) 3-8.
- [35] J.A. Becerra, L.M. Gonzalez, A. Villa, *Catal. Today* 302 (2018) 250–260.
- [36] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cará, J. A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, *Chem. Commun.* 50 (2014) 15288–15296.
- [37] Orange essential oil health benefits [en línea]. <https://yourhealthtube.com>. Acceso: Diciembre (2019).
-

-
- [38] A.F. Thomas, Y. Bessière, *Nat. Prod. Rep.* 6(3) (1989) 291–309.
- [39] Y.C. Lin, G.W. Huber. *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 68–80.
- [40] K. Hemalatha, G. Madhumitha, A. Kajbafvala, N. Anupama, R. Sompalle, and S. Mohana Roopan, *J. Nanomater.* 1 (2013) 1–23.
- [41] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds*, pp. 6, Academic Press, New York, EEUU (1981).
- [42] A. Wróblewska, E. Makuch, J. Młodzik, Z.C. Koren, B. Michalkiewicz, *Catal. Lett.* 147 (2017) 150–160.
- [43] A.J. Bonon, Y.N. Kozlov, J.O. Bahú, R. Maciel Filho, D. Mandelli, G.B. Shul'pin, *J. Catal.* 319 (2014) 71–86.
- [44] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A-Gen.* 216 (2001) 257–265.
- [45] K. Glonek, A. Wróblewska, E. Makuch, B. Ulejczyk, K. Krawczyk, R.J. Wróbel, Z.C. Koren, B. Michalkiewicz, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 873–881.
- [46] C.K. Modi, J.A. Chudasama, H.D. Nakum, D.K. Parmar, A.L. Patel, *J. Mol. Catal. A Chem.* 395 (2014) 151–161.
- [47] L. Charbonneau, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A-Gen.* 533 (2017) 1–8.
- [48] P. Oliveira, A. Machado, A.M. Ramos, I. Fonseca, F.M. Braz Fernandes, A.M. Botelho do Rego, J. Vital, *Micropor. Mesopor. Mat.* 120 (2009) 432–440.
- [49] D. Makarouni, S. Lycourghiotis, E. Kordouli, K. Bourikas, C. Kordulis, V. Dourtoglou, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 740–750.
- [50] J. Bussi, A. López, F. Peña, P. Timbal, D. Paz, D. Lorenzo, E. Dellacasa, *Appl. Catal. A-Gen.* 253 (2003) 177–189.
- [51] K.P. Bryliakov, *Chem. Rev.* 117 (2017) 11406–11459.
- [52] P.U. Maheswari, X. Tang, R. Hage, P. Gamez, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A Chem.* 258 (2006) 295–301.
- [53] Reporte: "Vanilla and Vanillin Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024" [en línea]. <http://www.researchandmarkets.com>. Acceso: Diciembre (2019).
- [54] Campaña de Maíz 2013-2014 [en línea]. http://www.fyo.com/especiales/maiz13-14/estadisticas_mundo.php. Acceso: Diciembre (2019).
- [55] J.D.P. Araújo, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 1024-1032.
- [56] A.E. Rodrigues, E.A. Borges da Silva, M. Zabkova, J.D. Araújo, C.A. Cateto, M.F. Barreiro, M.N. Belgacem, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2009) 1276–1292.
- [57] E.A. Borges da Silva, M. Zabkova, J.D. Araújo, C.A. Cateto, M.F. Barreiro, M.N. Belgacem, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2009) 1276–1292.
- [58] H. Priefert, J. Rabenhorst, A. Steinbüchel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (2001) 296–314.
- [59] B. Karmakar, R.M. Vohra, H. Nandanwar, P. Sharma, K.G. Gupta, R.C. Sobti, *J. Biotechnol.* 80 (2000) 195–202.
- [60] J. Hu, Y. Hu, J. Mao, J. Yao, Z. Chen, H. Li, *Green Chem.* 14 (2012) 2894–2898.
- [61] M.D. Marquez, P. Prinsen, H. Li, K. Shih, A.A. Romero Reyes, R. Luque, *Chem. Sus. Chem.* 11(2) (2017) 389–396.
-

- [62] A. Bohre, D. Gupta, I. Alam, R.K. Sharma, B. Saha, *Chemistry Select* 2 (2017) 3129–3136.
- [63] R. Behling, G. Chatel, S. Valange, *Ultrason. Sonochem.* 36 (2017) 27–35.
- [64] Z. Yuan, S. Chen, B. Liu, *J. Mater. Sci.* 52 (2016) 164–173.
- [65] A. Jha, C.V. Rode, *New J. Chem.* 37 (2013) 2669–2674.
- [66] R. Yopez, S. García, P. Schachat, M. Sánchez-Sánchez, J.H. González-Estefan, E. González-Zamora, I.A. Ibarra, J. Aguilar-Pliego, *New J. Chem.* 37 (2013) 1–3.
- [67] E. Sánchez-González, A. López-Olvera, O. Monroy, J. Aguilar-Pliego, J.G. Flores, A. Islas-Jácome, M.A. Rincón-Guevara, E. González-Zamora, B. Rodríguez-Molina, I.A. Ibarra, *Cryst. Eng. Comm.* 19 (2017) 4142–4146.
- [68] A. Di Paola, M. Bellardita, B. Megna, F. Parrino, L. Palmisano, *Catal. Today* 252 (2015) 195–200.
- [69] F. Parrino, V. Augugliaro, G. Camera-Roda, V. Loddo, M. J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, G. Palmisano, L. Palmisano, M.A. Puma, *J. Catal.* 295 (2012) 254–260.
- [70] Fund for Research into Industrial Development, Growth and Equity (FRIDGE) (2004). Study into the Establishment of an Aroma and Fragrance Fine Chemicals Value Chain in South Africa, Part Three: Aroma Chemicals Derived from Petrochemical Feedstocks. National Economic Development and Labor Council. Archived from the original on 2007-09-30. Retrieved 2017-07-08.
- [71] J.L. Esposito, K. Formanek, G. Kientz, F. Mauger, V. Maureaux, G. Robert, F. Truchet, Vanillin, en *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed: Kirk Othmer, 4^{ta} edición, vol. 24, pp. 812–825, John Wiley & Sons, New York, EEUU (1997).
- [72] N.J. Walton, M.J. Mayer, A. Narbad, *Phytochemistry* 63 (2003) 505–515.
- [73] B. Rivas Torres, B. Aliakbarian, P. Torre, P. Perego, J.M. Domínguez, M. Zilli, A. Converti. *Enzyme Microb. Tech.* 44 (2009) 154–158.
- [74] S.K. Sarkar, R.E. Howarth, *J. Agric. Food Chem.* 24(2) (1976) 317–320.
- [75] O.P. Sharma, T.K. Bhat, B. Singh, *J. Chromatogr. A* 822 (1998) 167–171.
- [76] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cará, J.A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, *Chem. Commun. (Camb.)* 50 (2014) 15288–15296.
- [77] A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, *Catal. Today* 268 (2016) 121–129.
- [78] A.M. Santa, J.C. Vergara, L.A. Palacio, A. Echavarria, *Catal. Today* 133–135(2008) 80–86.
- [79] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502.
- [80] Ch.M. Byrne, S.D. Allen, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 11404–11405.
- [81] P.A. Wilborn, F. Chu, Ch. Tang. *Rapid Commun.* 34 (2013) 8–37.
- [82] A. Gupta, S.P. Stratton, P.B. Myrdal, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 37 (2005) 447–452.
- [83] C.M. Byrne, S.D. Allen, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 11404–11405.
- [84] P.N. Davey, C.P. Newman, W.A. Thiam, C.L. Tse, Preparation of Carvone, US6500989, EEUU (2002).
- [85] D.P. de Sousa, N. de Farias, R.N. de Almeida, *Chirality* 19 (2007) 264–268.
- [86] P.M. Rhodes, N. Winskill, Microbiological process for the preparation of 1-carvone, US4495284, pp. 3, EEUU (1985).
- [87] U. Uzi Ravid, E. Putievsky, I. Katzir, E. Lewinsohn, N. Dudai, *Flavour Frag. J.* 12 (1997) 109–112.
- [88] A. Fernández-Mateos, P. Herrero Teijón, R. Rubio González, *Tetrahedron*, 69 (2013) 1611–1616.

- [89] R. Mélendrez, G. Del Angel, V. Bertin, M.A. Valenzuela, J. Barbier, *J. Mol. Catal. A* 157 (2000) 143–149.
- [90] T.K.M. Shing, H.Y. Lo, T.C.W. Mak, *Tetrahedron* 55 (1999) 4643–4648.
- [91] A. Srikrishna, T. Jagadeeswar Reddy, *Tetrahedron* 54 (1998) 11517–11524.
- [92] S.P. Bhatia, D. McGinty, C.S. Letizia, A.M. Api, *Food Chem. Toxicol.* 46 (2008) S85–S87.
- [93] J. Kim, M.R. Marshall, C. Wei, *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) 2839–2845.
- [94] R. Kang, R. Helms, M.J. Stout, H. Jaber, Z. Chen, T. Nakatsu, *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992) 2328–2330.
- [95] W.W. Ji, S.Y. Wang, Z.Q. Ma, R.P. Li, S.S. Li, J.S. Xue, W. Li, X.X. Niu, L. Yan, X. Zhang, Q. Fu, R. Qu, S. P. Ma, *Pharmacol. Biochem. Behav.* 116 (2014) 1–8.
- [96] E. Omari Siaw, Y. Zhu, H. Wang, W. Peng, C.K. Firempong, Y.W. Wang, X. Cao, W. Deng, J. Yu, X. Xu, *Eur. J. Pharm. Sci.* 85 (2016) 112–122.
- [97] J. Tian, Y. Wang, H. Zeng, Z. Li, P. Zhang, A. Tessema, X. Peng, *Int. J. Food Microbiol.* 202 (2015) 27–34.
- [98] L. Xu, Y. Li, Q. Fu, S. Ma, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 454 (2014) 65–70.
- [99] K. Hemalatha, G. Madhumitha, A. Kajbafvala, N. Anupama, R. Sompalleand S. M. Roopan, *Journal of Nanomaterials* 1 (2013) 1–23.
- [100] V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Green Chem.* 12 (2010) 743–754.
- [101] M.B. Gawande, P.S. Brancoa, R.S. Varma, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3371–3393.
- [102] S.B. Singh, P.K. Tandon, *J. Energy Chem. Eng.* 2-3 (2014) 106–115.
- [103] H.H. Kung, M.C. Kung, *Nanotechnology and Heterogeneous Catalysis*, en *Nanotechnology in Catalysis*, Ed: B. Zhou, S. Han, R. Raja, G.A. Somorjai, *Nanostructure Science and Technology*, Springer, pp. 1-11, New York, EEUU (2007).
- [104] P.K. Tandon, S.B. Singh, *J. Catalyst Catal.* 1 (2014) 1–14.
- [105] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 38 (2014) 663–676.
- [106] K. Yan, G. Wu, C. Jarvis, J. Wen, A. Chen, *Appl. Catal. B-Environ.* 148 (2014) 281–287.
- [107] R.J. White, R. Luque, V.L. Budarin, J.H. Clark, D.J. MacQuarrie, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 481–494.
- [108] J. Grunes, J. Zhu, G.A. Somorjai, *Chem. Commun.* 3 (2003) 2257–2260.
- [109] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chemie-Int. Ed.* 44 (2005) 7852–7872.
- [110] J.C. Vedrine, J.M.M. Millet, J.C. Volta, *Catal. Today* 32 (1996) 115–123.
- [111] A. Corma, H. García, and F.X. Llabrés Xamena, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606–4655.
- [112] A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H.R. Zargar, M.R. Bayati, S.K. Sadrnezhad, *J. Alloy. Compd.* 497 (2010) 325–329.
- [113] A.M. Thayer, *Chem. Eng. News* 70 (10) (1992) 27–49.
- [114] Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3480–3524.
- [115] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3037–3058.
- [116] K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2006) 981–1016.
- [117] T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* 3 (2008) 196–214.
- [118] B.Z. Zhan, A. Thompson, *Tetrahedron* 60 (2004) 2917–2935.
- [119] M. Fadhli, I. Khedher, J.M. Fraile, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 420 (2016) 282–289.
- [120] M. Diekmann, G. Koch, M. König, T. Ressler, *Chem. Cat. Chem.* 10(23) (2018) 1–11.

-
- [121] N. Thanh-Binh, J.L. Dubois, S. Kaliaguine, *Catal. Lett.* 147(11) (2017) 2826–2834.
- [122] W. Nie, X. Wang, W. Ji, Q. Yan, Y. Chena, C.T. Au, *Catal. Lett.* 76(3-4) (2001) 201–206.
- [123] Z. Wu, L. Zhang, Q. Guan, M. Fu, D. Ye, T. Wu, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 567–572.
- [124] E. Ali, M. Rahman, S.M. Sarkar, S.B.A. Hamid, *J. Nanomater.* 1 (2014) 1–23.
- [125] T. Maschmeyer, M.E. Raimondi, J.M. Seddon, Mesoporous molecular sieves - M41S and related families, en *Encyclopedia of materials: science and technology*, pp. 5342–5346, Elsevier, Ámsterdam, Países Bajos (2001).
- [126] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous Mater.* 10 (1997) 283–286.
- [127] M.D. Márquez-Medina, *Nanomateriales multifuncionales mesoporosos del tipo SBA-15 y MCM-41 aplicados a procesos de química fina*, Tesis de Doctorado, Universidad de Córdoba (2019).
- [128] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [129] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710–712.
- [130] S.M. Alahmadi, *Oriental J. Chem.* 28(1) (2012) 1–11.
- [131] N.C. Iheaturu, *Synthesis, Preparation and Characterization of Nanoporous Core-Shell-Clay Composites* Tesis de Doctorado, Federal University of Technology Owerri (2014).
- [132] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1701139–1701160.
- [133] L. Huang, M. Kruk, *Chem. Mater.* 27 (2015) 679–689.
- [134] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A.M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9024–9035.
- [135] B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H.T. Chen, V.S. Y. Lin, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 846–853.
- [136] D.P. Sahoo, D. Rath, B. Nanda, K.M. Parida, *RSCAdv.* 5 (2015) 83707–83724.
- [137] A.R. Badiei, L. Bonneviot, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4142–4145.
- [138] A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, D. Macina, P. Kustrowski, A. Rokicinska, M. Michalik, L. Chmielarz, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 167–180.
- [139] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2679–2681.
- [140] A. Kowalczyk, A. Borcuch, M. Michalik, M. Rutkowska, B. Gil, Z. Sojka, P. Indyka, L. Chmielarz, *Micropor. Mesopor. Mat.* 240 (2017) 9–21.



Capítulo II

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

2.1 OBJETIVO GENERAL

Se propuso como objetivo general de esta tesis desarrollar materiales mesoporosos modificados con metales de transición, que permitan el aprovechamiento de recursos biomásicos renovables. Mediante este trabajo de investigación se pretendió dar valor agregado a compuestos provenientes de la biomasa, como el limoneno y el ácido ferúlico, transformándolos en derivados oxigenados y vainillina, respectivamente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos de esta tesis se propusieron:

1. Sintetizar y caracterizar materiales mesoporosos MCM-41 modificados con distintas cargas de metales de transición tales, como cobre y vanadio.
2. Estudiar los factores que gobiernan la actividad y selectividad para optimizar las condiciones de reacción de la valorización de limoneno y ácido ferúlico en fase líquida.
3. Identificar los productos de reacción por diferentes técnicas analíticas: cromatografía gaseosa (CG), cromatografía gaseosa acoplada con espectrometría de masas (CG-MS), cromatografía líquida de alta performance (HPLC), y cromatografía líquida de alta performance acoplada con espectrometría de masas (HPLC-MS).
4. Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los materiales con su actividad catalítica.
5. Sugerir posibles mecanismos de reacción que expliquen el comportamiento catalítico observado.

2.3 ACTIVIDADES Y METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos, las actividades llevadas a cabo durante el desarrollo de esta tesis doctoral se detallan a continuación:

1. Los materiales MCM-41 modificados con los distintos metales de transición (Cu, V) fueron sintetizados por TIE. Se modificaron las condiciones de síntesis y la carga de metal tendiendo a lograr un catalizador optimizado. Las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los sólidos fueron determinadas empleando una caracterización multi-técnica:
 - mediante difracción de rayos X (DRX) se estudiaron la estructura de los sólidos y las diferentes fases presentes en los materiales,

-
- por adsorción - desorción de N₂, se estimaron parámetros texturales de importancia para las muestras mesoporosas como área específica, volumen total de poro y diámetro de poro,
 - utilizando SEM se estudió la morfología de los materiales,
 - por espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y absorción atómica (AA) se determinó la composición química de las muestras,
 - empleando espectroscopía UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis RD) se estudió el entorno de coordinación y la localización de los cationes metálicos (posiciones intra o extra red), lo cual permitió identificar las especies activas en las reacciones de oxidación,
 - mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y reducción a temperatura programada (RTP) se analizaron los estados de oxidación de los cationes metálicos en el material, y se complementó el análisis del entorno de coordinación de los cationes y la naturaleza química de las especies,
 - utilizando espectroscopía infrarroja con adsorción – desorción de piridina (FTIR-Py) se determinó la naturaleza de los sitios ácidos presentes en los sólidos.

2. Los materiales MCM-41 sintetizados y caracterizados en **(1)** fueron evaluados en las reacciones de oxidación de limoneno a derivados oxigenados y de ácido ferúlico a vainillina, en fase líquida, en un reactor *batch* termostatzado a 70 °C. Como oxidante se utilizaron H₂O₂ y TBHP. El efecto de diferentes variables sobre la actividad catalítica de los materiales fue estudiado para optimizar las condiciones de valorización de los sustratos. Para analizar el avance de las reacciones se tomaron pequeñas alícuotas, que previa filtración del catalizador sólido, fueron analizadas por cromatografía gaseosa y cromatografía líquida de alta performance. Para analizar la eficiencia de los oxidantes, se valoró su concentración remanente por iodometría.

3. Se llevó a cabo la identificación de productos y subproductos en las reacciones por CG y HPLC comparando con testigos cromatográficos, CG-MS y HPLC-MS, acondicionando las diferentes muestras según las necesidades de cada técnica a emplear (purificación, concentración, solvente, etc.).

4. Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales fueron analizados y relacionados con su actividad catalítica.

5. En base a los resultados obtenidos en **(2)**, se postularon mecanismos de reacción que explican los resultados experimentales alcanzados.



Capítulo III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 RESUMEN

En este capítulo se expone un resumen de la metodología empleada para la síntesis de los catalizadores presentados en este trabajo de tesis, junto a una breve explicación de cada técnica utilizada para la caracterización estructural y fisicoquímica de los mismos. Además, se detallan los sistemas de reacción usados en la evaluación catalítica de los sólidos, y se presentan las técnicas experimentales aplicadas para el análisis de las muestras de reacción.

3.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS NANOESTRUCTURADOS

3.2.1 Preparación de la matriz pura (MCM-41)

Como se mencionó anteriormente en la Introducción (Capítulo I, sección 1.3.1.1), la preparación del material MCM-41 fue reportada por primera vez por científicos de la Compañía Mobil Oil en 1992, en el marco de un proyecto para desarrollar materiales con poros más grandes que los de las zeolitas. El proceso de síntesis, llamado “sol-gel”, es en realidad una adaptación del método descrito por Stöber en 1968 para la obtención de nanopartículas de sílice, y se basa en la condensación de precursores de silicio en presencia de tensoactivos catiónicos, a una temperatura de entre 30 y 60 °C, en condiciones básicas (pH ~ 11) [1].

En cuanto al mecanismo de síntesis, los investigadores de Mobil propusieron que el sólido MCM-41 se genera a través de plantillas de cristal líquido. Plantearon que las micelas orgánicas se organizan inicialmente para generar la estructura del sistema de poros y luego las especies de silicio se disponen a su alrededor para crear las paredes inorgánicas del material (mecanismo de síntesis I). Alternativamente, presentaron también la posibilidad que las especies inorgánicas inicien el ordenamiento de la estructura mediante la interacción con las micelas orgánicas (mecanismo de síntesis II). En 1993 Chen *et al.* demostraron, mediante resultados de espectroscopía de RMN ^{14}N *in situ*, que en realidad la preexistencia de la fase micelar como directora de la estructura no está presente en el medio de síntesis durante la formación de la MCM-41. Al parecer, las micelas orgánicas ordenadas al azar interactúan con los silicatos para producir dos o tres monocapas de sílice alrededor de la superficie externa de las micelas. Luego, estas especies compuestas forman espontáneamente la estructura hexagonal típica de la MCM-41 con un ordenamiento a largo

alcance (proceso de auto-ensamblaje). Posteriormente, con calentamiento adicional, los silicatos continúan condensándose en los espacios intersticiales de la estructura. Por lo tanto, la MCM-41 se forma efectivamente por una ruta que en principio coincide con el mecanismo de síntesis **(II)** (Fig. 3.1) [2].

Figura 3.1

Mecanismo de síntesis del material MCM-41. Figura adaptada de “Functionalized Ordered Mesoporous Silicas (MCM-41): Synthesis and Applications in Catalysis”, [1].

En detalle, durante la primera etapa del proceso se produce la hidrólisis de los grupos alcóxido (RO^-) siendo R un grupo alquilo, comúnmente metilo o etilo. Estos grupos se generan a partir del alcóxido metálico ($\text{M}(\text{OR})_n$) usado como fuente de silicio en la síntesis del material. Como resultado de la hidrólisis se produce un alcohol y se genera un grupo silanol (OH) en la estructura, ecuación **(3.1)**:



Luego, los silanoles polimerizan por condensación (eliminando alcohol o agua) y forman estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si), ecuaciones **(3.2)** y **(3.3)**:



En el paso siguiente, la presencia de micelas cilíndricas formadas por el surfactante es crítica, ya que actúan como una plantilla y darán lugar a la formación del sistema de poros. Dado que la síntesis se realiza en un medio básico, el surfactante empleado normalmente es de tipo catiónico, es decir posee una cabeza hidrofílica cargada positivamente y una cola hidrófoba. De esta manera, las especies de silicio cargadas negativamente por la desprotonación de los grupos silanoles, son atraídas por las cargas positivas de las micelas, concentrándose alrededor de estas últimas y formando así la estructura típica de la MCM-41. Por último, el tensoactivo debe eliminarse del interior de los poros, para lo cual una de las metodologías recomendadas es la calcinación. Este tratamiento permite la ruptura de la interacción electrostática que existe entre los grupos cabeza catiónicos del tensoactivo y los

silicatos aniónicos, lo que facilita la eliminación del surfactante de los mesoporos [3]. La calcinación puede realizarse en presencia de nitrógeno (desorción) y/o de aire. Finalmente, se obtiene un sólido con una estructura que responde al “negativo” de la morfología definida por las micelas durante la síntesis. Así, definiendo distintas condiciones de síntesis como temperatura, pH, naturaleza del surfactante y fuente de silicio, es posible modificar la estructura final del soporte e influenciar posteriormente las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

3.2.1.1 Metodología de síntesis

La matriz silícea pura se sintetizó siguiendo el método optimizado “B” reportado por Elías *et al.* [4]. Para ello, se utilizó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Merck 99 %) como surfactante (Surf), tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98 %) como fuente de silicio y una solución acuosa de NaOH 2 M para hidrólisis y ajuste del pH. La composición molar del gel de partida fue: Surf/Si igual a 0,12, NaOH/Si igual a 0,5 y H₂O/Si igual a 132.

En una síntesis típica, el CTAB se disolvió a 40 °C en NaOH y agua destilada. Después de que esta solución se enfriara, la fuente de silicio se añadió rápidamente. La mezcla se agitó a 400 rpm durante 4 horas a 25 °C, y luego durante 3 horas adicionales a 70 °C. Finalmente, el sólido blanco resultante se lavó hasta pH 5, se filtró y se secó por 12 horas a 60 °C. Para su caracterización, una parte de la MCM-41 se desorbió a 500 °C en flujo de N₂ durante 6 horas (velocidad de calentamiento 2 °C.min⁻¹), y luego se calcinó a la misma temperatura en aire durante 6 horas más para eliminar el surfactante y cualquier otro resto orgánico. En la Fig. 3.2 puede observarse un esquema detallado del proceso de síntesis.

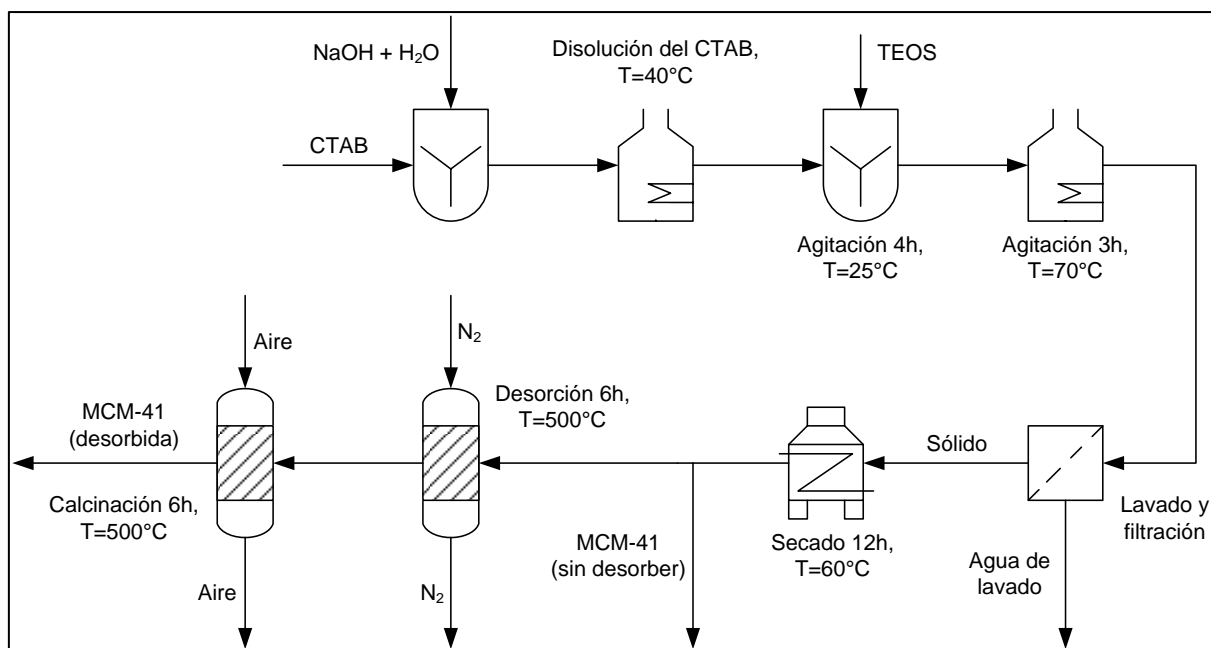


Figura 3.2: Esquema de las etapas involucradas en la síntesis del material MCM-41.

3.2.2 Funcionalización de la matriz por intercambio ion-agente plantilla (TIE)

La metodología de funcionalización del soporte MCM-41 mediante TIE, fue introducida en la sección 1.3.2 del Capítulo I. Este método, propuesto en los años 90, fue originalmente diseñado para la recuperación de agentes plantilla a partir de tamices moleculares recién sintetizados, empleando solventes polares [5]. Más tarde su aplicabilidad fue extendida hacia la incorporación y deposición de especies metálicas en soportes mesoporosos de sílice [6,7].

Como se detalló en la sección anterior, la síntesis de materiales MCM-41 se basa en la química de un proceso sol-gel. En el sistema de síntesis, las especies inorgánicas primero hidrolizan y luego condensan en una sílica oligomérica. Esto es seguido por una transición sol-gel, debida a una mayor condensación, y por el ensamblaje de las especies inorgánicas sobre las micelas del surfactante para conformar la mesoestructura. Por esta razón, la formación de los materiales mesoporosos es considerada altamente dependiente de la interacción entre las especies orgánicas (surfactante) y las inorgánicas (sílica oligomérica).

Los tensoactivos pueden clasificarse en distintos tipos de acuerdo a su carga: **(1)** aniónicos (S^-) con un grupo cabeza cargado negativamente, **(2)** catiónicos (S^+) con un grupo cabeza cargado positivamente y **(3)** no-iónicos (S^0) con un grupo cabeza sin carga. Algunas de las interacciones electrostáticas más comunes entre los surfactantes y las especies

inorgánicas incluyen: S^+I^- , $S^+X^-I^+$, $S^-M^+I^-$, S^+I^+ y $S^0(XI)^0$ (donde S indica surfactante, I especie inorgánica y M^+X^- sal inorgánica), todas ellas pueden observarse en detalle en la Fig. 3.3. La carga del surfactante se encuentra determinada por sus propiedades intrínsecas, mientras que la de las especies inorgánicas es determinada por el pH del sistema. Así, como ya fue mencionado, bajo condiciones básicas las especies de sílica se encuentran desprotonadas y por lo tanto cargadas negativamente (I^-), mientras que en condiciones ácidas las mismas se encuentran protonadas y cargadas positivamente (I^+) [8]. Dado que el material mesoporoso está sintetizado en pH básico y con un surfactante catiónico, la interacción a considerar entre las especies orgánicas e inorgánicas es la S^+I^- , Fig. 3.3 (a). En esta estructura la red está formada por cationes amonio cuaternarios aportados por el CTAB, que neutralizan la carga negativa de los grupos Si – O⁻ en la superficie interna [9].

Figura 3.3

Interacciones entre las especies inorgánicas y los diferentes tipos de surfactantes en la síntesis de materiales mesoporosos. Figura adaptada de “Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials”, [8].

En el método TIE, la funcionalización de la estructura mesoporosa se realiza cuando la matriz aun contiene el surfactante. En este procedimiento el soporte sin desorber se pone en contacto con una solución de una sal, utilizada como precursora metálica. Luego, los cationes del metal presentes en la solución producen el desplazamiento de las moléculas de surfactante, compensando así las cargas negativas de la superficie mesoporosa.

3.2.2.1 Metodología de síntesis

En el Capítulo IV se presenta la caracterización y evaluación catalítica de materiales MCM-41 modificados con cobre, sintetizados empleando diferentes cargas de metal por el método TIE [10]. La Fig. 3.4 muestra en detalle las etapas del proceso de síntesis. 3,16 g de la MCM-41 sin desorber (la cual contiene aproximadamente 52,5 % en peso de tensoactivo) se añadieron a una solución acuosa de nitrato cúprico hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$) (J.T.Baker 99,7 %), y cuya concentración depende de la carga teórica de metal deseada en el sólido final. Siguiendo el método denominado **(1)** en la Fig. 3.4, la mezcla se agitó a 400 rpm y 25 °C durante 1 hora. Luego, se colocó bajo presión autógena a 80 °C en un reactor de acero revestido internamente con teflón durante 20 horas. Al finalizar la etapa de tratamiento

hidrotérmico, el sólido de color celeste se filtró y se secó por 12 horas a 60 °C. Por último, el material se desorbió y calcinó siguiendo el mismo procedimiento usado para la matriz pura (500 °C en flujo de N₂ durante 6 horas, rampa 2 °C.min⁻¹, más otras 6 horas a 500 °C en flujo de aire). Los sólidos resultantes adquirieron un color marrón indicando la presencia de óxidos de cobre en el catalizador, y cuya intensidad mantiene relación con el contenido metálico final en el material.

Debido a que posteriormente, en el Capítulo V, se analiza la posibilidad de optimizar energéticamente la síntesis TIE de los materiales, dos modificaciones fueron introducidas en el proceso de funcionalización detallado anteriormente: **a)** el aumento del tiempo de agitación a temperatura ambiente de la matriz con la solución del precursor metálico, y **b)** la eliminación del tratamiento hidrotérmico. Es por esta razón que la Fig. 3.4 muestra, además del proceso de síntesis ya descrito, una segunda metodología en la cual luego de agitar la matriz sin desorber con la solución de la fuente del metal por 1, 8 o 20 horas, la mezcla es directamente filtrada, secada, desorbida y calcinada (método **2**).

En el Capítulo VI se presenta la caracterización y evaluación catalítica de materiales MCM-41 modificados con vanadio. La síntesis de estos sólidos sigue el método (**2**) detallado en la Fig. 3.4, empleando 1 hora de agitación a temperatura ambiente. La fuente de vanadio utilizada fue sulfato de vanadilo hidratado (VO(SO₄).xH₂O) (Aldrich 99,99 %) en una relación acorde con 3,16 g de la matriz sin desorber de acuerdo al porcentaje en peso nominal de vanadio deseado en el sólido final. Inmediatamente luego de las etapas de desorción y calcinación, las muestras resultantes poseen color blanco, sin embargo con el paso del tiempo y en contacto con el ambiente, las mismas adquieren un color amarillo característico. La intensidad del color observado depende del contenido metálico final en el material e indica la presencia de especies de vanadio en el catalizador, las cuales se hidratan fácilmente modificándose su entorno de coordinación.

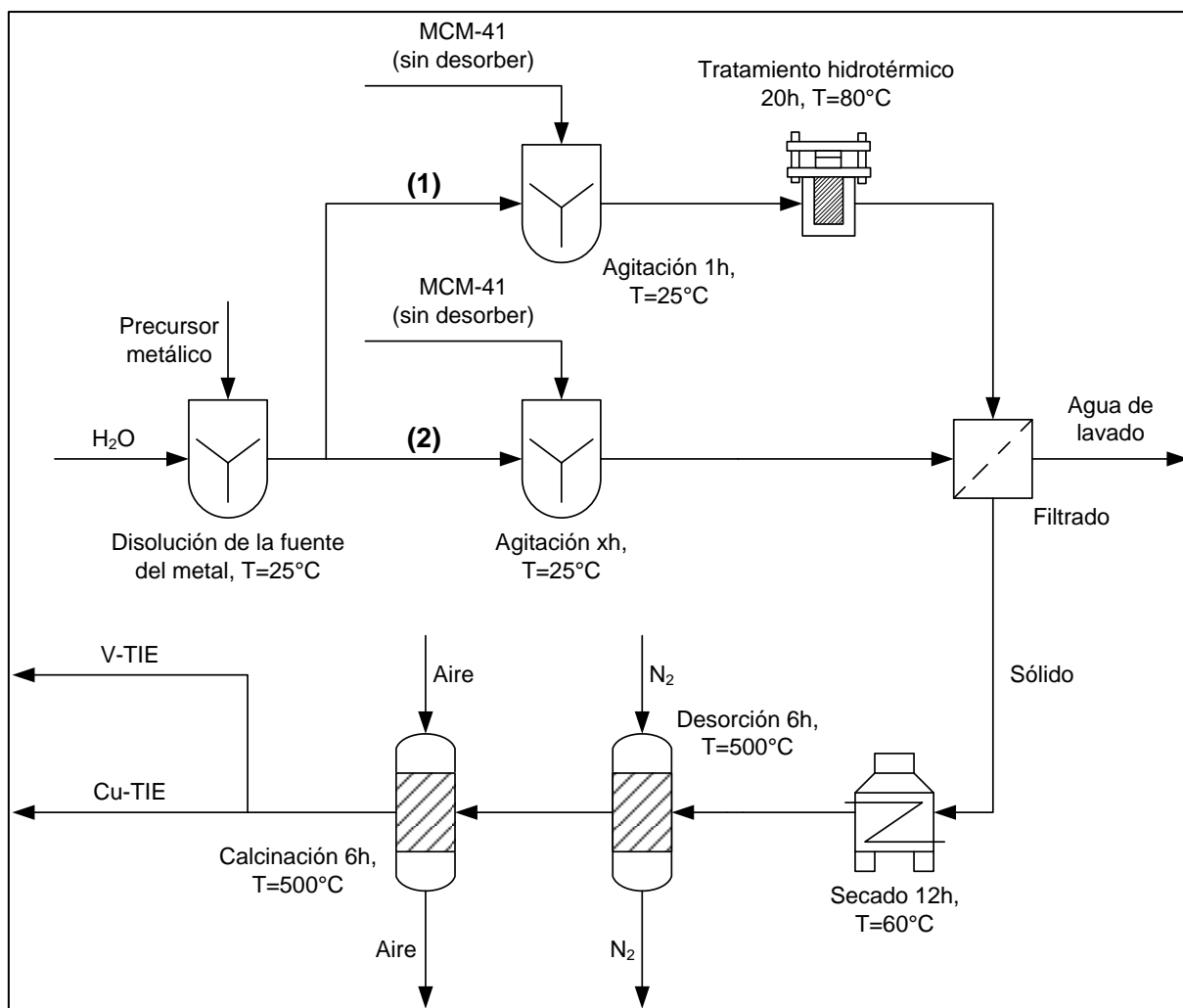


Figura 3.4: Esquema del proceso de funcionalización TIE para materiales MCM-41 modificados con cobre y vanadio.

3.2.3 Impregnación húmeda

El método de impregnación húmeda fue presentado en el Capítulo I, sección 1.3.2 como uno de los métodos post-síntesis más utilizados para la funcionalización de soportes mesoporosos. En el Capítulo VI, se caracterizan y evalúan materiales bimetálicos de vanadio y titanio sintetizados empleando esta técnica [11]. Para ello se usó como base uno de los materiales mesoporosos modificado con vanadio sintetizado por TIE, siguiendo lo explicado en la sección anterior. Como precursor de titanio se dispuso de una solución de n-butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) (Fluka 97 %) en isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) (Cicarelli 99,5 %), de concentración necesaria para lograr cargas variables de titanio. Se preparó en un balón de vidrio limpio y seco una solución de la fuente de titanio colocando 20 mL de isopropanol y la cantidad necesaria de n-butóxido de titanio. A esta solución se agregaron

0,6 g de la MCM-41 modificada con vanadio, previamente desorbida y calcinada. Esta dispersión fue mezclada a 65 rpm y temperatura ambiente en un evaporador rotatorio. Pasados 15 min, se aplicó vacío y el balón fue sumergido en un baño de agua a 50 °C para remover lentamente el isopropanol. El polvo resultante se secó a 60 °C durante 12 horas y luego se calcinó por 9 horas a 500 °C. La Fig. 3.5 presenta un esquema de los pasos involucrados en la impregnación con titanio del material V-TiE.

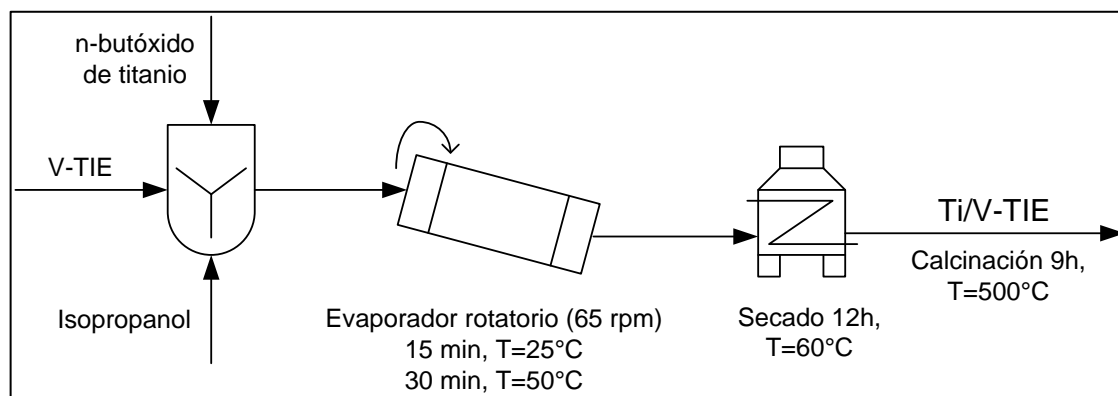


Figura 3.5: Impregnación con titanio de los materiales MCM-41 modificados con vanadio.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN APLICADAS A LOS MATERIALES SINTETIZADOS

3.3.1 Difracción de rayos X (a alto y bajo ángulo)

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda en el rango de los angstrom y con suficiente energía como para penetrar sólidos. En base a estas características se han desarrollado y perfeccionado varias herramientas y técnicas útiles para su aplicación en el análisis y caracterización de materiales. Entre ellas, la difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas [12]. La misma se basa en la dispersión elástica de fotones de rayos X ocasionada por átomos ubicados en una red periódica. La Fig. 3.6 ilustra cómo la difracción de rayos X producida por planos del cristal permite derivar espaciamentos en la red usando la Ley de Bragg, ecuación (3.4) (donde n es un número entero llamado orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es el espaciamiento característico entre los planos cristalinos de un sólido dado y θ es el ángulo entre el haz incidente y la normal con respecto al plano de la red). Midiendo los ángulos θ , bajo los cuales los rayos X que interfieren constructivamente se alejan del cristal, es posible determinar las distancias interplanares d , de cada fase cristalográfica. El patrón resultante

del análisis provee valores de intensidad relativa para las líneas de difracción en función de los ángulos correspondientes. Estos datos pueden ser comparados con patrones estándar para evidenciar la existencia de una fase cristalina. Además, no sólo es posible el análisis cualitativo de muestras sólidas, sino que los estudios de DRX también proporcionan parámetros que son útiles para la realización de análisis estructurales precisos y la determinación de constantes, como por ejemplo el tamaño de los cristales.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.4)$$

Figura 3.6

Principio de difracción de rayos X, Ley de Bragg. Figura adaptada de "Enciclopedia Británica on-line, <https://www.britannica.com>".

En la Fig. 3.7 se muestra un difractómetro de rayos X utilizado para el análisis cualitativo y cuantitativo de materiales. Este instrumento se compone principalmente de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un portamuestras y un detector. Los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones. Éstos son acelerados hacia un objetivo aplicando una diferencia de potencial, y cuando su energía es lo suficientemente elevada, logran desalojar a su vez electrones de las capas internas del objetivo lo que produce rayos X característicos. Las longitudes de onda específicas generadas dependen del material del cual se encuentre constituido el objetivo. El cobre es el más común, produciendo radiación $\text{CuK}\alpha$ igual a $1,5418 \text{ \AA}$. Estos rayos X son luego colimados y dirigidos hacia la muestra problema. Por último, las intensidades de los rayos X reflejados se registran mientras el haz incidente se mantiene estacionario y la muestra junto al detector rotan de forma sincronizada [13]. En patrones típicos, los datos se recogen para 2θ desde $\sim 2^\circ$ hasta $\sim 70^\circ$. Entre 2° y 10° se constituye un patrón de difracción a bajo ángulo, mientras que de 20° a 70° se obtiene un patrón de difracción a alto ángulo.

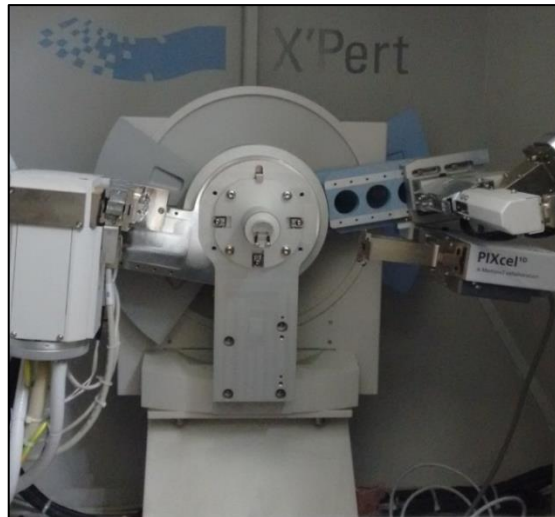


Figura 3.7: Difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert Pro (INFIQC – CONICET, Universidad Nacional de Córdoba).

3.3.1.1 Tamaño de cristal

Para cristales perfectos las líneas de difracción típicas son muy estrechas, mientras que para otras muestras, sólo se observan señales definidas cuando las mismas poseen un orden adecuado a largo alcance. Para tamaños de cristal inferiores a 100 nm, el ensanchamiento de las líneas se produce debido a interferencias destructivas incompletas en direcciones de dispersión en las que los rayos X no están en fase. La ecuación de Scherrer [12], ecuación **(3.5)**, relaciona el tamaño del cristal con el ancho de la señal correspondiente:

$$L = \frac{K\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{\beta \cos\theta} \quad (3.5)$$

L es una medida de la dimensión de una partícula en la dirección perpendicular al plano reflectante, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura del pico, θ es el ángulo entre el haz y la normal al plano de reflexión, y K es un factor de forma adimensional que varía con la morfología de los cristales pero que a menudo se considera igual a 0,9-1.

3.3.1.2 Cálculo del parámetro de celda unidad y espesor de pared

En materiales con ordenamiento estructural tipo MCM-41, el parámetro de red a_0 representa la distancia entre los centros de dos poros adyacentes (Fig. 3.8). Dicho parámetro se calcula empleando la ecuación **(3.6)** [14]:

$$a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100} \quad (3.6)$$

Donde d_{100} indica la distancia entre los planos (100) de la estructura MCM-41, estimada utilizando el valor de θ correspondiente a la primera señal observada en el patrón de difracción de las muestras sólidas.

Por otro lado, el espesor de la pared e_p de la estructura se obtiene por la diferencia entre el parámetro de red y el diámetro de los poros d_p (Fig. 3.8).

Figura 3.8

Relación entre los parámetros a_0 , e_p y d_{100} para una estructura tipo MCM-41. Figura adaptada de “Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz”, [14].

3.3.1.3 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Los patrones de difracción de rayos X a bajo y alto ángulo presentados en este trabajo de tesis fueron registrados en el Difractómetro PANalytical X-Pert Pro mostrado en la Fig. 3.7, con radiación $\text{CuK}\alpha$ (λ igual a 1,5418 Å) en el rango de 2θ entre 2° - 8° y 20° - 80° . Para calcular el tamaño promedio de los cristales de óxido hallados en las muestras, se aplicó un ajuste gaussiano a las señales encontradas en el patrón de difracción a alto ángulo. Luego, usando el ancho de pico a la mitad del máximo (β), la longitud de onda de los rayos X (λ) y el ángulo de difracción en radianes (θ), se aplicó la ecuación de Scherrer **(3.5)**.

3.3.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

Esta es una técnica basada en la medición de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para una muestra a la temperatura de ebullición del gas (77 K), la cual permite estimar parámetros texturales relevantes en materiales con cavidades inferiores a 50 nm, a saber: área específica, volumen total de poro y distribución de tamaño de poros. La adsorción se define como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en las proximidades de una interfase, y puede clasificarse como física (fisorción) o química (quimisorción) de acuerdo a la naturaleza de las interacciones entre el adsorbato (gas adsorbible) y adsorbente (sólido). La fisorción es el fenómeno general que se produce cuando las interacciones predominantes son de tipo van der Waals. La desorción denota el proceso inverso en el cual la cantidad adsorbida disminuye progresivamente. Así, las isotermas resultantes presentan la cantidad de gas adsorbido-desorbido en función de la

presión relativa de equilibrio (p/p^0). Cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden se produce una histéresis característica asociada al proceso. El reporte técnico emitido por IUPAC en el año 2015 [15] reconoce seis tipos de isothermas de fisorción relacionadas a materiales con estructuras de poros particulares (Fig. 3.9). Específicamente, las isothermas tipo IV se obtienen para adsorbentes mesoporosos (sólidos cuyo diámetro de poro promedio se encuentra entre 2 y 50 nm), tales como los materiales presentados en este trabajo de tesis.

La fisorción en sólidos mesoporosos tiene lugar en tres etapas: **(I)** la adsorción en monocapa a bajas presiones relativas, donde todas las moléculas del gas adsorbido están en contacto con el adsorbente formando una monocapa en la superficie, **(II)** la adsorción en multicapa a presiones relativas crecientes, donde el espacio de adsorción alberga más de una capa de moléculas y **(III)** la condensación capilar en los poros, en la cual el gas se condensa a una presión “ p ” inferior a la presión de saturación “ p^0 ” del líquido [16, 17].

Figura 3.9

Clasificación de los tipos de isothermas de adsorción según IUPAC. Figura adaptada de “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, [15].

El comienzo de la condensación capilar se encuentra definido por el escalón de condensación ubicado en el punto de inflexión de la isoterma. Estas tres etapas del proceso de adsorción corresponden a distintas secciones de la isoterma del material mesoporoso, obtenida como resultado del análisis de adsorción-desorción de nitrógeno (Fig.3.10). Típicamente, la superficie específica se evalúa en la unión entre la monocapa y la multicapa, la porosidad se analiza por encima de esa unión y el volumen total de poro se estima cerca de la saturación.

Figura 3.10

Adsorción-desorción de N_2 en materiales mesoporosos con condensación capilar.

Una vez alcanzado el punto de saturación, la rama de desorción de la isoterma se registra disminuyendo la presión relativa. Durante este proceso, el adsorbato se evapora de los poros. Cualquier diferencia entre los procesos de condensación capilar y evaporación puede

dar lugar a un bucle de histéresis. La forma de la isoterma y/o el bucle de histéresis pueden proporcionar información valiosa sobre la forma e interconectividad de los poros [18]. La Fig. 3.11 muestra una clasificación ampliada de los tipos principales de bucles de histéresis definidos por IUPAC en el año 1985. En particular, el bucle de tipo H4 se encuentra en materiales que exhiben un rango estrecho de mesoporos uniformes, como por ejemplo en la MCM-41.

3.3.2.1 Área específica

El método Brunauer-Emmett-Teller [19,20] es el procedimiento más utilizado para estimar el área específica de materiales mesoporosos. La aplicación del mismo consta de dos etapas: la transformación de los datos de la isoterma de fisisorción en un gráfico BET, para obtener el valor de la capacidad de la monocapa (n_m), y el cálculo del área específica BET

Figura 3.11

Clasificación de los bucles de histéresis según IUPAC. Figura adaptada de “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, [15].

(S_{BET}) a partir de n_m y el área molecular transversal del adsorbato (σ). La ecuación BET en su forma lineal es la siguiente:

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (3.7)$$

Donde n indica la cantidad adsorbida a la presión relativa p/p^0 , y el parámetro C está relacionado exponencialmente con la energía de adsorción de la monocapa. La relación lineal entre $(p/p^0)/n(1-p/p^0)$ y p/p^0 (gráfico BET) permite obtener el valor de n_m dentro del rango $p/p^0 \sim 0,05 - 0,30$ para isotermas tipo **(IVa)**. Luego el área BET se calcula mediante la ecuación **(3.8)**, donde m es la masa del adsorbente:

$$S_{BET} = n_m \times L \times \sigma / m \quad (3.8)$$

3.3.2.2 Volumen total de poro (V_{TP}) y volumen de mesoporos primarios (V_{MP})

El sistema de poros de un material mesoporoso se encuentra constituido por: los mesoporos primarios, formados al eliminar el tensoactivo del sólido sintetizado y cuyo

diámetro promedio depende del surfactante utilizado, y los mesoporos secundarios que surgen de la condensación capilar entre partículas (mesoporosidad textural) o del colapso parcial de partes de la estructura silíceo durante el tratamiento hidrotérmico aplicado en la síntesis (formación de poros tipo tintero, es decir cavidades de mayor tamaño interconectadas a través de poros más pequeños) [21]. La presencia de mesoporosidad secundaria puede verse reflejada como: un aumento pronunciado en la rama de adsorción a elevadas presiones relativas, lo cual podría también ser indicativo de una cierta pérdida en el orden estructural, o como una disminución significativa en la rama de desorción a valores de $p/p^0 \sim 0,5$, que además podría sugerir la existencia de percolación durante el vaciado de los poros [22,23].

El volumen total de poro se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a una presión relativa cercana a la unidad, p/p^0 igual a 0,98. Luego para convertir esta cantidad adsorbida en el volumen total de poros, se asume que estos están llenos con el adsorbato condensado en estado líquido, y el volumen resulta ser el cociente entre la cantidad adsorbida en gramos y la densidad del líquido (derivada del volumen del adsorbato y su masa) [19,20].

Para calcular el volumen de mesoporos primarios se emplea un método de comparación empírica con una isoterma estándar, obtenida a partir de un material de referencia no poroso de composición química similar a la muestra. Uno de los métodos más utilizados se denomina α_s -plot. En el mismo, la isoterma estándar se representa en forma reducida $(n/n_x)_s$ frente a la presión relativa p/p^0 , donde el factor de normalización n_x se toma como la cantidad adsorbida a una presión relativa pre-seleccionada (generalmente p/p^0 igual a 0,4). Para construir el gráfico α_s -plot para un determinado adsorbente, la cantidad adsorbida n se traza en función de la isoterma estándar reducida, $\alpha_s = (n/n_x)_s$. La capacidad de los mesoporos primarios se obtiene por extrapolación inversa de una sección lineal del gráfico a elevados valores de α_s [19,20]. Luego, el volumen de los mesoporos secundarios puede ser estimado como la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de los mesoporos primarios [24].

3.3.2.3 Distribución de tamaño de poro

Un método sencillo para el cálculo del tamaño promedio de los mesoporos se basa en la aplicación de la ecuación de Kelvin, la cual establece que el desplazamiento de la transición de fase gas-líquido de un fluido confinado, se expresa en términos de la tensión superficial

del fluido (γ) y el volumen molar de líquido (V_m). Para poros cilíndricos, la ecuación modificada de Kelvin **(3.9)** [19,20] es:

$$\ln(p/p^0) = -2\gamma V_m / RRT(r_p - t_c) \quad (3.9)$$

Donde r_p es el radio del poro y t_c el espesor de la película multicapa adsorbida que se forma antes de la condensación en el poro. Uno de los métodos que utilizan la ecuación modificada de Kelvin para el análisis del tamaño del mesoporo incluye el propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH). No obstante, otros métodos han sido desarrollados en estos últimos tiempos, los cuales describen de manera más detallada y completa el comportamiento de adsorción de fluidos confinados en estructuras porosas definidas [17,18]. Uno de esos métodos se encuentra basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y modela la distribución de las moléculas adsorbidas en los poros, por lo que proporciona información detallada sobre la estructura local del fluido cerca de la superficie adsorbente. Este método permite calcular para un determinado par adsorbato/adsorbente, un conjunto de isothermas teóricas para poros de diferentes tamaños y formas llamado *kernel*. El cálculo de la función de distribución de tamaño de poro $f(W)$ se basa en una solución de la ecuación de la isoterma de adsorción general (IAG), que correlaciona la isoterma de adsorción experimental $N(p/p^0)$ con el *kernel* de isothermas teóricas, y para la cual pueden obtenerse soluciones empleando diferentes algoritmos [18]. Con este fin, la ecuación IAG **(3.10)** se expresa en la siguiente manera:

$$N(p/p^0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(p/p^0, W) f(W) dW \quad (3.10)$$

3.3.2.4 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Los datos de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 presentados en esta tesis fueron obtenidos con el equipo Micromeritics ASAP 2000 a 77 K presentado en la Fig. 3.12. En primer lugar, todas las muestras fueron desgasadas durante 12 horas a 300 °C. Esto permitió que cualquier gas adsorbido en el material se eliminara de la superficie, y así el nitrógeno pudiera adsorberse y desorberse de la superficie a presiones relativas variables.

La superficie específica se calculó utilizando el método BET, el volumen total de poros (V_{TP}) fue estimado a p/p^0 igual a 0,98 y el volumen mesoporoso primario (V_{MP}) se calculó por el método α_S -plot, utilizando como isoterma de referencia el estándar LiChrospher para sílicas. La distribución de tamaño de poros (PSD) se determinó mediante la Teoría del Funcional de la Densidad no Localizada (NLDFT) en base a los datos de la rama de adsorción y el *kernel* de N_2 a 77 K para sílica con poros cilíndricos.



Figura 3.12: Equipo de adsorción-desorción de N_2 , Micromeritics ASAP 2000 (Laboratorio de Sólidos Porosos, INFAP-CONICET, Universidad Nacional de San Luis).

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Un SEM escanea un haz de electrones enfocado sobre una superficie para crear una imagen. Los electrones en el haz interactúan con la muestra produciendo varias señales que pueden ser utilizadas para obtener información sobre la topografía de la superficie y la composición del material [25].

Los principales componentes de un equipo SEM incluyen (Fig. 3.13): una fuente de electrones, una columna por la cual los electrones viajan mediante el empleo de lentes electromagnéticas, un detector de electrones, la cámara de muestras y una computadora

para ver las imágenes. Los electrones se producen en la parte superior de la columna, se aceleran hacia abajo y pasan a través de una combinación de lentes y aberturas para producir un haz enfocado que impacta sobre la superficie de la muestra. El barrido del haz permite que la información sobre un área definida de la muestra sea recogida por uno o más detectores para formar imágenes que luego se visualizan en una pantalla. Cuando el haz de electrones incide en la superficie de la muestra, penetra en ella hasta una profundidad de unos pocos micrones, dependiendo del voltaje de aceleración y de la densidad del sólido. La Fig. 3.13 muestra que como resultado de esta interacción se producen electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ER) y rayos X característicos [26].

Figura 3.13

Resumen de la información obtenida por microscopía electrónica de barrido. Figura adaptada del material brindado por el “Curso básico de microscopía electrónica de barrido usando EDS”, FAMAF-UNC.

Tanto los ES como los ER son estudiados comúnmente durante análisis de SEM. Los ER proceden de las regiones más profundas de la muestra, mientras que los ES provienen de las regiones superficiales, por lo tanto, ambos contienen diferentes tipos de información. Los ES se originan a partir de los átomos de la muestra, es decir, son el resultado de interacciones inelásticas entre el haz de electrones y el sólido (Fig. 3.13). Dado que se generan en la superficie o en las regiones cercanas a la superficie, proporcionan información detallada sobre la topografía del material. Los ER se reflejan por colisiones elásticas entre el haz y la muestra, lo que provoca un cambio en la trayectoria de los electrones (Fig. 3.13). Las imágenes de ER presentan una alta sensibilidad a las diferencias en el número atómico de los elementos que conforman la muestra: cuanto mayor es el número atómico, mayor es el número de electrones retrodispersados que llegan al detector y, por lo tanto, más brillante es el material que aparece en la imagen. Esta dependencia del número de ER con respecto al número atómico permite diferenciar entre las distintas fases que componen la muestra, proporcionando así imágenes que contienen información sobre composición (contraste químico) [27].

El SEM se utiliza rutinariamente para generar imágenes de alta resolución de diversas superficies y objetos, y para mostrar variaciones en composición química, por lo que ES y ER son las señales más utilizadas para la obtención de imágenes. Sin embargo, el SEM tiene la

capacidad de ser complementado con múltiples detectores (para diferentes tipos de señales), lo que lo convierte en una herramienta muy útil y versátil para diferentes aplicaciones.

3.3.3.1 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Las imágenes de SEM presentadas en este trabajo de tesis fueron obtenidas en un microscopio JEOL modelo JSM 6380 LV de la Universidad de Concepción de Chile, y en un equipo Hitachi TM-1000 perteneciente al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) de España, operado a una tensión de aceleración de 15 kV. En todos los casos, las muestras fueron metalizadas con oro antes de la realización del análisis para evitar problemas de conductividad.

3.3.4 Espectroscopía de absorción atómica (AA)

La espectrometría de absorción atómica (AA) [28] es una técnica en la que los átomos gaseosos libres de una muestra absorben radiación electromagnética a una longitud de onda específica para producir una señal mensurable. Dicha señal es proporcional a la concentración de los átomos en el camino óptico, por lo que esta técnica permite determinar la concentración de un elemento particular en una muestra a analizar. Para las mediciones de AA el analito debe convertirse primero en gas, generalmente mediante la aplicación de calor en una celda llamada atomizador, en la que las muestras líquidas (o disueltas) se introducen fácilmente en forma de aerosol. La clase de atomizador define el tipo de AA. Uno de los modelos más utilizados corresponde al atomizador de llama.

En un análisis de rutina, la luz de longitud de onda apropiada e intensidad definida, pasa a través de la nube de átomos libres del analito presente en el atomizador, y estos absorben radiación electromagnética de longitud de onda específica. La intensidad de la luz que emerge del atomizador dependerá de la intensidad de la radiación incidente, la longitud del camino óptico, la concentración del analito y la transición atómica medida.

Un equipo de absorción atómica consta de cuatro partes principales (Fig. 3.14): **(i)** una lámpara, **(ii)** un atomizador (de llama por ejemplo), **(iii)** un selector de longitud de onda, y **(iv)** un detector para captar y cuantificar la intensidad de la luz que pasa a través de la ranura de salida del selector de longitud de onda.

Figura 3.14

Esquema de los componentes principales de un instrumento para AA. Figura adaptada de “Atomic Absorption Spectrometry: fundamentals, instrumentation and capabilities”, [28].

3.3.4.1 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Los resultados de absorción atómica presentados en esta tesis fueron obtenidos en un equipo Shimadzu Modelo AA7000 perteneciente al Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP) de la Universidad Nacional de Córdoba. Antes del análisis los sólidos fueron digeridos empleando una cápsula de platino y soluciones ácidas de HF (40 %) y HNO₃ (63 %), combinación empleada para digerir sólidos modificados con cobre. En todos los casos los ácidos fueron evaporados completamente y los restos de metal fueron llevados a un volumen final de 50 mL en agua destilada.

3.3.5 Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica analítica basada en los principios de la espectroscopia atómica, que permite la determinación de más de 70 elementos con límites de detección en el rango de partes por billón a partes por millón [29].

La configuración estándar de un ICP-OES incluye un nebulizador para la formación de un aerosol a partir de la muestra y una cámara de pulverización, que actúa como selector de gotas con un diámetro máximo. Las gotas más pequeñas son transportadas por un gas portador de argón a una antorcha de plasma que consiste en argón gaseoso y una bobina conectada a un generador de radiofrecuencia que rodea la parte superior de la antorcha. Cuando se aplica una diferencia de potencial, una corriente alterna oscila a la frecuencia del generador y se crea un campo magnético. Con el argón fluyendo, una chispa de alto voltaje ioniza parte del argón y causa una reacción en cadena, descomponiendo el gas y generando iones de argón más electrones (plasma acoplado inductivamente). Cuando las gotas del analito ingresan en el plasma, pierden el solvente rápidamente y una fracción de los átomos se excita. Cuando los electrones excitados regresan a su estado basal, emiten radiación electromagnética característica de la diferencia energética entre los niveles involucrados. La longitud de onda (o energía) del fotón es específica del elemento ionizado y el número de

fotones es proporcional al número de átomos que llegan al plasma (concentración de la muestra) [30,31].

Las ventajas de utilizar ICP-OES sobre otras técnicas de análisis elemental como la espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) o la espectrometría de absorción atómica (AA) incluyen su amplio rango dinámico lineal, la elevada tolerancia a efectos de matriz y la mayor velocidad de análisis. Por lo tanto, ICP-OES es la técnica de elección para una amplia variedad de aplicaciones [32].

3.3.5.1 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Los resultados de ICP-OES presentados en esta tesis fueron obtenidos en un equipo Agilent Technologies 5110 perteneciente a la empresa Geocycle, LafargeHolcim Argentina. Antes del análisis los sólidos fueron digeridos empleando una cápsula de platino y soluciones ácidas de HF (40 %) y H₂SO₄ (98 %) / HNO₃ (63 %). El ácido sulfúrico se empleó para disgregar materiales de titanio, mientras que el ácido nítrico se utilizó para digerir sólidos modificados con vanadio. En todos los casos los ácidos fueron evaporados completamente y los restos de metal fueron llevados a un volumen final de 3 o 4 mL en una solución acuosa de HF al 0,2 % y HNO₃ al 5 %.

3.3.6 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-vis RD)

Además de medir absorbancia en líquidos, los espectrofotómetros UV-vis se utilizan para medir la transmitancia y la reflectancia de muestras sólidas. La reflectancia se mide iluminando una muestra y analizando la luz reflejada. Así, se obtiene un espectro mediante la recolección y el análisis de la radiación electromagnética reflejada en la superficie, expresada en función de la longitud de onda. La luz reflejada en una superficie consiste en luz especular y luz difusa. La primera es aquella que se refleja en superficies brillantes, similares a un espejo, en el mismo ángulo que el ángulo incidente. La luz difusa es aquella reflejada en todas las direcciones desde superficies ásperas como por ejemplo muestras en polvo (Fig. 3.15) [33].

Fig. 3.15

Tipos de luz reflejada. Figura adaptada de "Shimadzu on-line: Solid Sample Reflectance Measurements, <https://www.shimadzu.com>", [33].

La reflectancia difusa se mide utilizando una esfera integradora, como se muestra en la Fig. 3.16. El procedimiento consiste en iluminar un material (patrón) y medir la intensidad de la radiación reflejada (medición de la línea de base). A continuación, el patrón se sustituye por la muestra y se repite la medición. Los valores de reflectancia relativos de la muestra/patrón proporcionan los datos base para elaborar el espectro de la muestra.

Figura 3.16

Medición de UV-vis reflectancia difusa. Figura adaptada de “Shimadzu on-line: Solid Sample Reflectance Measurements, <https://www.shimadzu.com>”, [33].

Cuando la luz brilla sobre una superficie opaca, la radiación electromagnética captada por el detector es una combinación de reflexión, refracción y difracción de la luz incidente. Si la muestra es de interés espectroscópico, la luz también será absorbida a longitudes de onda o frecuencias definidas. Por lo tanto, el análisis del fenómeno resultante es complejo, y generalmente se trata mediante teorías y modelos. La teoría más utilizada para describir y analizar los espectros de reflectancia difusa es la teoría de Kubelka-Munk, la cual conduce a la ecuación **(3.11)**:

$$F(R_{\infty}) = \frac{2,303\varepsilon C}{S} \quad (3.11)$$

Ésta relaciona linealmente la concentración del analito con la reflectancia de una muestra opaca. S es dos veces el coeficiente de dispersión de la muestra, ε es la absortividad y C es la concentración del analito. Un gráfico de la intensidad de la radiación electromagnética involucrada en el proceso, en unidades Kubelka-Munk, frente a la longitud de onda en nm conforma el espectro final el cual cubre el rango de 200 a 900 nm. Las bandas de absorción identificadas en las regiones ultravioleta y visible se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia, es decir, transiciones entre niveles de energía electrónicos de orbitales moleculares. Luego, la longitud de onda de las bandas puede relacionarse a la naturaleza química de las especies presentes en el material.

3.3.6.1 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Los espectros de UV-vis RD presentados en esta tesis se registraron en aire y a temperatura ambiente, utilizando un espectrofotómetro Jasco V-650 con esfera integrada

pertenece al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET - Universidad Tecnológica Nacional (FRC), en el rango de 200 - 900 nm.

3.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es actualmente la técnica analítica de superficie más ampliamente usada, permite analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción únicamente de hidrógeno y helio. Consiste en irradiar, con fotones de rayos X, la superficie de la muestra a analizar. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón que posee una energía de enlace (BE), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón resultando en la emisión de un *fototelectrón* con energía cinética (KE). El electrón emitido puede proceder de un nivel interno o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace, la medida de las energías cinéticas proporciona un análisis elemental, donde $KE = h\nu - BE$. Cambios en el ambiente químico de un átomo se reflejan también en una variación de las energías fotoelectrónicas, proveyendo así información sobre la naturaleza química de las especies presentes en la superficie del material.

Como muestra la Fig. 3.17, un sistema típico para XPS consta de cuatro elementos básicos: una fuente de rayos X (Al, Mg), una cámara de análisis con condiciones de ultra alto vacío (UHV), un analizador (que mide el flujo de electrones emitidos para cada energía) y un detector.

Figura 3.17

Sistema para espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Figura adaptada del material brindado por el Curso "Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X", INFAP -UNL.

3.3.7.1 El proceso Auger

Aunque el XPS se relaciona principalmente con fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos no puede ser descartada. Así, un fototelectrón emitido deja detrás un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del correspondiente hueco interno se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.18. En el ejemplo, el hueco se ha creado en la capa L_3 del átomo dando lugar a un fototelectrón

cuya energía cinética debe ser $(h\nu - BE_{L3})$, luego este hueco se ocupa mediante una transición electrónica desde la capa $M_{4,5}$. La energía $BE_{L3} - BE_{M4,5}$ asociada con la transición puede disiparse en forma de un fotón de rayos X característico (fluorescencia de rayos X) o emitiendo un electrón de una tercera capa (por ejemplo $M_{4,5}$). La segunda de las posibilidades se denomina proceso *Auger* en honor a su descubridor y el electrón emitido en el ejemplo se designa $L_3M_{4,5}M_{4,5}$. Así, en todos los espectros fotoelectrónicos de rayos X aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger. En XPS, las señales Auger pueden ser útiles para distinguir entre distintos estados de oxidación del mismo elemento en los cuales las señales fotoelectrónicas son superponibles, como por ejemplo entre Cu^0 y Cu^+ en el caso del cobre. Una característica importante de este tipo de señales es que son independientes de la energía $h\nu$ de la radiación incidente, ya que la energía cinética del electrón emitido depende sólo de los niveles electrónicos involucrados en el proceso. En el ejemplo, el electrón Auger emitido posee una KE igual a $BE_{L3} - BE_{M4,5} - BE_{M4,5}$. En contraste, los picos fotoelectrónicos sufren desplazamientos con cambios en la energía de los fotones de la radiación incidente.

Figura 3.18

Proceso de emisión de electrones Auger. Figura adaptada del material brindado por el Curso "Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X", INFAP –UNL.

3.3.7.2 El parámetro Auger

Desplazamiento químico es el nombre que se da al desplazamiento de energía observado para un pico fotoelectrónico de un elemento determinado, cuando el estado químico del elemento cambia. Cuando un átomo se combina con otro átomo o grupo de átomos, ocurre una alteración en la densidad de los electrones de valencia, que puede ser positiva o negativa según pierda o gane carga, causando una modificación consecuente del potencial electrostático que afecta a los electrones internos. Por tanto, las energías de enlace de los electrones internos cambian dando lugar al desplazamiento de los picos fotoelectrónicos correspondientes. La tabulación de los desplazamientos químicos que experimenta un elemento en una serie de compuestos puros sirve para ayudar a identificar el estado químico de tal elemento durante el análisis de muestras desconocidas. La identificación del estado químico es la principal ventaja del XPS sobre otras técnicas de superficie.

Para muchos elementos, los desplazamientos químicos de los picos Auger son generalmente mayores que aquellos de las señales fotoelectrónicas. No obstante, ambos desplazamientos pueden combinarse en una cantidad útil denominada *Parámetro Auger*, $\alpha^* = KE_{(jkl)} + BE_{(i)}$, donde $KE_{(jkl)}$ es la energía cinética de la transición Auger (jkl) y $BE_{(i)}$ es la energía de enlace de un electrón en el nivel (i). Se conocen distintas formas en bibliografía para presentar valores de α^* asociados a un elemento en diferente estado de oxidación y entorno químico. Una de las más comunes es mediante un gráfico de Wagner, en el cual la energía cinética de la señal Auger se grafica en el eje de las ordenadas y la energía fotoelectrónica de enlace se ubica en las abscisas (orientada en la dirección negativa). Luego, el parámetro Auger correspondiente a cada estado químico se reporta en la gráfica sobre las líneas rectas con pendiente igual a -1, derivadas de la relación lineal $KE = \alpha^* - BE$ [34]. La Fig. 3.19 muestra el gráfico de Wagner para el cobre en distintos estados químicos.

Figura 3.19

Diagrama de Wagner para diferentes compuestos de cobre. Figura adaptada de “NIST XPS web database para Cu y <http://www.xpsfitting.com>”.

3.3.7.3 Satélites “Shake-up”

Un tipo de satélites que pueden verse a menudo en los espectros de XPS son los denominados satélites *shake-up*. Éstos aparecen cuando la formación de un compuesto da lugar a la presencia de electrones desapareados en los niveles 3d o 4f, y se generan al ser la especie resultante de la fotoionización excitada por un fotoelectrón saliente (Fig. 3.20). Su importancia radica en que pueden ser utilizados para distinguir diferentes estados de oxidación del mismo elemento. Por ejemplo, en los espectros fotoelectrónicos Cu2p del CuO y el Cu₂O, el primero exhibe satélites shake-up intensos y el segundo no. Esto sucede dado que Cu²⁺ en el CuO presenta una configuración de capa abierta ([Ar]3d⁹), mientras que Cu⁺ en el Cu₂O tiene una configuración de capa cerrada ([Ar]3d¹⁰).

Figura 3.20

Origen de los satélites shake-up. Figura adaptada del material brindado por el Curso “Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X”, INFAP –UNL.

3.3.7.4 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Las mediciones de XPS presentadas en esta tesis se realizaron en un espectrómetro Multitécnica SPECS equipado con una fuente dual de rayos X (Mg/Al) y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150, en modo de transmisión analizador fijo (FAT). Este equipo pertenece al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), CONICET - Universidad Nacional del Litoral. Los espectros de los materiales modificados con cobre se registraron con un paso de energía de 30 eV, empleando un ánodo de Mg operado a 200 W. Los espectros de los sólidos modificados con vanadio fueron recogidos con un paso de 30 eV y un ánodo monocromático de Al a una potencia de 300 W. La presión durante las mediciones fue inferior a $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Las muestras fueron prensadas, soportadas en el portamuestras del instrumento y sometidas a evacuación (10^{-2} mbar) durante 10 min a 200 °C. Posteriormente, se aplicó ultra alto vacío durante al menos dos horas antes del análisis. Durante las mediciones, se trabajó con FG (flood gun) encendido a una energía de 1 eV para minimizar efectos de carga superficial.

Los datos de XPS fueron analizados usando el software MultiPak® (ULVAC-PHI Inc., Japón). Los espectros se calibraron por efecto de carga utilizando las señales C1s o Si2p. Las áreas de los picos fueron determinadas aplicando una línea de base Shirley y los ajustes se realizaron de acuerdo a una mezcla de funciones gaussiana y lorentziana.

3.3.8 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía infrarroja con adsorción-desorción de piridina (FTIR-Py)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) [35] es una técnica muy utilizada para identificar grupos funcionales en diversos materiales empleando un haz de radiación infrarroja.

Cuando el haz impacta en una muestra, parte de la radiación es absorbida (creando diferentes modos de vibración en las moléculas) y otra parte pasa a través de ella (es transmitida). La señal resultante es un espectro que representa una "huella digital" molecular de la muestra. La utilidad de esta técnica se debe a que diferentes estructuras químicas producen diferentes huellas espectrales dado que la absorción se relaciona precisamente con la naturaleza de los enlaces en las moléculas.

Un espectrómetro FT-IR típico consiste en una fuente de luz IR, un interferómetro (un dispositivo óptico), un portamuestra, un detector y un amplificador. La fuente de luz genera

radiación que pasa a través del interferómetro, impacta la muestra y llega al detector. Entonces la señal es amplificada y convertida en una señal digital (interferograma). Posteriormente, el interferograma se traduce al espectro final a través del algoritmo de transformada de Fourier.

Por otra parte, la adsorción de piridina y su análisis por espectroscopia infrarroja permite detectar el tipo de sitios ácidos presentes en un material en función de las interacciones entre éstos y la molécula de piridina, empleada como molécula sonda. La piridina (Py) es un compuesto básico cuya adsorción en centros ácidos de Brønsted da lugar a la formación del ión piridonio (HPy^+) y en centros ácidos de Lewis a la especie Py:L . Esto causa cambios vibracionales en el anillo de la piridina al adsorber radiación IR, los cuales se registran a distintos números de onda del espectro resultante.

3.3.8.1 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Los espectros FT-IR y FTIR-Py presentados en esta tesis fueron realizados en un espectrómetro Nicolet iS10 FTIR perteneciente al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), CONICET - Universidad Tecnológica Nacional (FRC). Para las mediciones de FTIR se prepararon pastillas de KBr que permitieron registrar espectros desde 400 a 4000 cm^{-1} . Para ello, las muestras fueron trituradas finamente con la sal y luego se prensaron a alta presión. Por último, previo a los análisis se registraron los fondos correspondientes bajo las mismas condiciones para evitar la aparición de señales por contaminación de aire y/o vapor de agua en los espectros. Para las mediciones de FTIR-Py se prepararon pastillas autosoportadas de las muestras con una masa aproximada de 0,02 g y un diámetro de 13 mm. Estas fueron colocadas en una celda termostaticada con ventanas de CaF_2 y evacuadas durante 7 horas a 400 °C, hasta lograr una presión residual de 0,001 Pa. Una vez que la celda alcanzó la temperatura ambiente, se registraron los fondos para cada muestra. Posteriormente, las pastillas fueron expuestas por 12 horas a los vapores de piridina bajo la presión de saturación a temperatura ambiente. Finalmente, se procedió a la desorción de la molécula sonda a diferentes temperaturas (50, 100 y 200 °C), tomando el espectro correspondiente luego de mantener las pastillas durante 1 h a cada temperatura. Para el procesamiento de los datos se restó el fondo de la muestra al espectro correspondiente y luego los resultados fueron afectados por la masa de la pastilla.

3.3.9 Reducción a temperatura programada (RTP)

La reducción a temperatura programada (RTP) [36] es una técnica útil para la caracterización de sólidos ya que permite reunir información cualitativa sobre el estado de oxidación de las especies reducibles en el material. Puede obtenerse también información sobre la naturaleza química de las especies presentes, sin embargo ésta es menos certera que la adquirida por métodos espectroscópicos. Por lo tanto, los estudios de RTP son complementarios a estos últimos y las técnicas se aplican combinadas para obtener una caracterización completa de la muestra.

En un análisis de RTP típico, el catalizador bajo investigación se coloca en un reactor de lecho fijo y se expone a una mezcla reductora de gases (H_2 más un gas inerte) que fluye continuamente a través del lecho del catalizador, mientras que la temperatura se incrementa de acuerdo a un programa lineal. La diferencia entre la concentración de entrada y salida de la mezcla de gases se mide en función del tiempo mediante un detector de conductividad térmica (TCD). Durante el proceso las especies oxídicas se reducen siguiendo la ruta general de reducción: $MO_x(s) + H_2 \rightarrow M(s) + H_2O(g)$. No obstante, es importante señalar que este tipo de análisis no se limita sólo a la reducción de óxidos, sino que muchas especies reaccionan con hidrógeno y pueden ser estudiadas por RTP.

Es importante sin embargo, tener cuidado al analizar y comparar resultados de RTP ya que la elección de los parámetros analíticos, en particular la temperatura y el caudal de la mezcla gaseosa, son fundamentales para obtener perfiles de reducción representativos. La concentración de hidrógeno en la mezcla reductora, la rampa de temperatura, el caudal total gas, el peso de la muestra y el tiempo de contacto, son parámetros experimentales que pueden influir en los perfiles analíticos. Un ejemplo típico es el análisis de RTP del CuO , al cambiar la temperatura y los caudales del análisis pueden obtenerse dos perfiles de reacción. Si la resolución del análisis se modifica, es posible o bien distinguir las dos etapas del proceso de reducción ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$) marcadas por la presencia de dos picos o bien obtener una sola señal como resultado del consumo total de hidrógeno que interviene en el proceso global [37].

3.3.9.1 Equipo utilizado para la caracterización de los sólidos sintetizados

Los perfiles de RTP presentados en esta tesis se realizaron en el equipo Micromeritic modelo ChemiSorb 2720 presentado en la Fig. 3.21. Para llevar a cabo los análisis, se

pesaron 30 mg de muestra y la misma se calentó en N₂ a 150 °C durante 30 minutos. En estos experimentos, la temperatura aumentó desde 25 °C hasta 700 °C a una velocidad de 10 °C.min⁻¹. La mezcla de gases empleada para la reducción de los sólidos fue 5 % H₂ en N₂ como gas portador, a un flujo de 20 mL.min⁻¹.



Figura 3.21: Equipo de reducción a temperatura programada ChemiSorb 2720 (Centro de Investigación y Tecnología Química – CITEQ, CONICET – UTN, FRC).

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS

En este trabajo de tesis, los materiales sintetizados y caracterizados fueron seleccionados para su evaluación en las reacciones de oxidación en fase líquida de ácido ferúlico a vainillina y de limoneno a derivados oxigenados de alto valor agregado. Una descripción detallada de los sistemas de reacción utilizados, y de la metodología de identificación y cuantificación de reactivos y productos, se expone en las secciones siguientes.

3.4.1 Descripción de los sistemas de reacción

Tanto la oxidación de ácido ferúlico a vainillina como la oxidación de limoneno a derivados oxigenados, fueron llevadas a cabo en un sistema discontinuo bajo agitación vigorosa (800 rpm). El mismo se encuentra conformado por un reactor *batch* de vidrio pirex

con fondo redondo y dos bocas, equipado con un agitador magnético y conectado a un condensador de reflujo. Durante el transcurso de la reacción el reactor permanece sumergido en un baño con agua a 70 ± 3 °C, sensado por una termocupla conectada a un controlador digital y a una resistencia. La Fig. 3.22 presenta un esquema del sistema empleado para llevar a cabo las reacciones, y las Fig. 3.23 (A) y (B) muestran la configuración real utilizada y el sistema en funcionamiento.

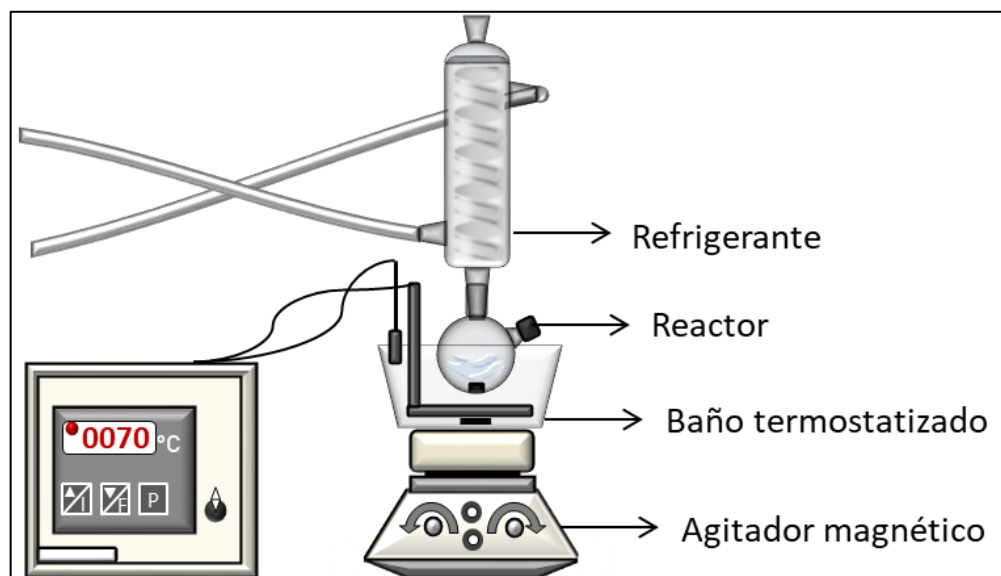


Figura 3.22: Diagrama del sistema de reacción.

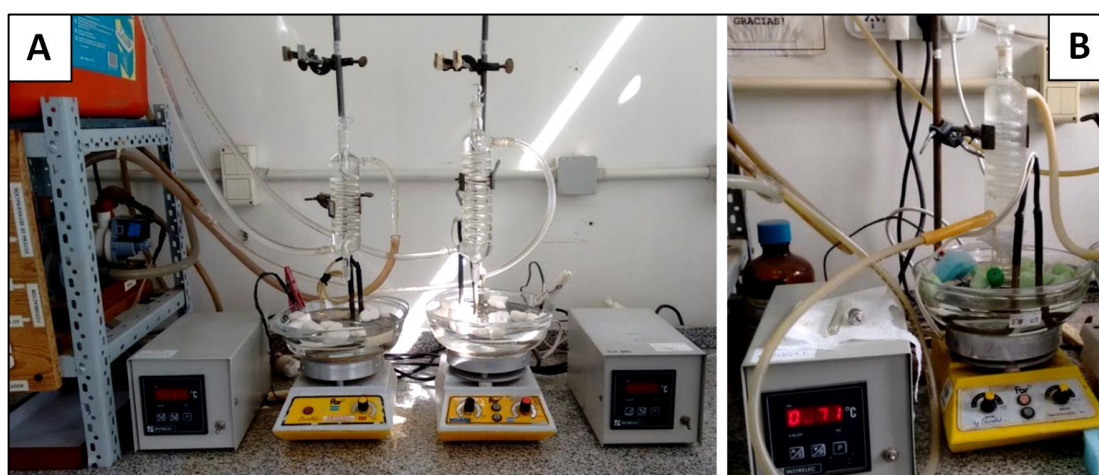


Figura 3.23: Sistema de reacción. (A) Configuración, (B) Sistema en funcionamiento.

3.4.1.1 Oxidación de ácido ferúlico

En una reacción de oxidación típica se empleó una solución acuosa de 500 ppm de trans-ácido ferúlico (AF, Sigma-Aldrich 99 %), H₂O₂ (Cicarelli 30 % en agua) como oxidante en una relación molar sustrato/oxidante 2:1 y 1 g.L⁻¹ del material seleccionado como catalizador. Para seguir el avance de la reacción, se tomaron muestras a diferentes tiempos a través de la boca lateral sin apertura del reactor. Las alícuotas se filtraron en caliente utilizando un filtro marca Whatman de polipropileno (membrana 0,45 μm) y se analizaron por cromatografía líquida (sección 3.4.2). Por último, la concentración de H₂O₂ remanente se monitoreó por titulación iodométrica (sección 3.4.4).

3.4.1.2 Oxidación de limoneno

En una reacción típica se utilizó limoneno (R(+)-Fluka 98 %) como sustrato, acetonitrilo (AcN, Sintorgan 99,5 %) como solvente en una relación molar de 15:1 con el limoneno, H₂O₂ (Cicarelli 30 % en agua) o TBHP (Aldrich 70 % en agua) como oxidante (relación molar limoneno/oxidante 2:1) y el material seleccionado como catalizador (14,3 g.L⁻¹).

Algunas reacciones se llevaron a cabo bajo nitrógeno o utilizando un atrapador de radicales. Para crear un ambiente de nitrógeno, se realizaron varios ciclos de vacío-ingreso de nitrógeno al sistema de reacción, mientras que la mezcla reactiva se mantuvo a 0 °C empleando una mezcla de hielo y sal para evitar la evaporación de solvente. Posteriormente, el reactor se sumergió en el baño a 70 °C y el ambiente de nitrógeno se mantuvo durante el resto de la reacción. Cuando se utilizó un atrapador de radicales, se añadió 2,6-ditercbutil-4-metilfenol (BHT) al comienzo de la reacción en una cantidad igual a 8 % de los moles iniciales de limoneno. En aquellos casos en los que el oxidante se agregó por etapas, el mismo fue ingresado por la boca lateral del reactor sin apertura del mismo.

El progreso de las reacciones se registró tomando muestras a diferentes tiempos, sin abrir el reactor, a través de su boca lateral. Las alícuotas fueron filtradas en caliente utilizando un filtro de acero inoxidable y papel de filtro marca Whatman de 2,5 μm. Luego, las mismas fueron analizadas por cromatografía gaseosa (sección 3.4.3) y titulación iodométrica (sección 3.4.4). Al finalizar la reacción, el catalizador sólido fue lavado con acetonitrilo y regenerado por calcinación a 500 °C durante 9 horas, para posteriores estudios de estabilidad.

3.4.2 Identificación y cuantificación de los productos de la oxidación de ácido ferúlico

3.4.2.1 Cromatografía líquida de alta performance (HPLC)

Es un tipo de cromatografía en columna en la que por acción de una bomba, se hace pasar una mezcla de compuestos o analitos en un sistema disolvente conocido como fase móvil. Esta pasa a través de una columna cromatográfica, que contiene la fase estacionaria a un flujo especificado. La separación de los compuestos ocurre en base a la interacción diferencial de éstos con la fase móvil y la fase estacionaria.

Aunque hay muchos modos de separación disponibles para resolver las mezclas en HPLC, la separación mediante Fase Reversa (FR) es el modo más común en cromatografía líquida (fase estacionaria no polar, fase móvil polar). El fundamento de la técnica es sencillo, cuando la mezcla de analitos ingresa en la columna, la fase móvil transporta los compuestos a través de la misma. A medida que los analitos avanzan interaccionan con la fase estacionaria, y aquellos que tengan una mayor afinidad con esta última serán retenidos más fuertemente y eluirán más tarde de la columna [38].

Un equipo para análisis por HPLC incluye típicamente un desgasificador, un *loop* de inyección, una bomba y un detector. El inyector permite introducir, por medio de una jeringa, la muestra en la corriente de la fase móvil. Las bombas suministran el caudal y la composición deseados de la fase móvil, y el detector genera una señal proporcional a la concentración de cada componente que abandona la columna (Fig. 3.24).

Figura 3.24

Componentes principales de un HPLC. Figura adaptada de "GE life Science on-line: HPLC Pain Points – Part I, <https://www.gelifesciences.com/>".

La columna y el detector son los componentes principales del sistema. Hoy en día, muchas columnas con características diferentes se encuentran disponibles en el mercado. El componente activo de las mismas, el adsorbente, es típicamente un material granular hecho de partículas sólidas (por ejemplo, sílice, polímeros, etc.), de tamaño 2-50 μm . Las características químicas de dicho adsorbente distinguen distintos tipos de columnas. Sin embargo, en el campo de la fase reversa, las columnas tipo C18 son las más ampliamente utilizadas. Cabe aclarar que las fases estacionarias C18 no son idénticas entre sí, C18 significa

simplemente que la composición del relleno involucra moléculas que contienen 18 átomos de carbono, por lo que los otros átomos pueden variar dando lugar a rellenos significativamente diferentes. No obstante, las fases C18 en general pueden ser consideradas de tipo hidrofóbicas no polares. Por otro lado, la fase móvil (en modo FR) consiste en un componente acuoso polar, hidrófilo, usualmente agua y acetonitrilo o metanol. En cuanto al detector, HPLC utiliza más comúnmente un detector de absorbancia UV-vis. Este tipo de detector emplea radiación electromagnética de la zona UV-vis para analizar las muestras. Mediante la medición de la absorción de luz por parte de los componentes a diferentes longitudes de onda, es posible cuantificar el analito. Los detectores de longitud de onda única miden la absorción de muestras a una sola longitud fija, mientras que los detectores de longitud de onda variable miden la absorción según un barrido a múltiples longitudes de onda.

3.4.2.2 Equipo y condiciones empleados para el análisis de las muestras de reacción

El análisis de las muestras de reacción en la oxidación de ácido ferúlico a vainillina fue realizado en el cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC) marca Perkin Elmer, con detector UV-vis de longitud de onda fija mostrado en la Fig. 3.25.



Figura 3.25: HPLC PerkinElmer Series 200, (Centro de Investigación y Tecnología Química – CITEQ, CONICET – UTN, FRC).

La columna utilizada fue de tipo C18, marca Waters (Spherisorb S5 ODS1 4,6x250 mm). La fase móvil se constituyó de 35 % metanol puro grado HPLC y 65 % agua miliQ filtrada, acidificada al 5 % con ácido acético (pH igual a 3). Las condiciones de corrida fueron las siguientes: inyección: 20 μ L de muestra pura, temperatura de columna: 30 °C, longitud de onda del detector: 280 nm, fase en modo isocrático, tiempo máximo de corrida: 20 min.

3.4.2.3 HPLC acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS)

La espectrometría de masas proporciona información estructural adicional sobre los componentes de una muestra. La técnica se basa en la ionización y fragmentación de las moléculas para generar iones, los cuales serán luego clasificados en función de su relación masa/carga (m/z). Las intensidades se organizan y exhiben en forma de un espectro de masas, una representación visual de la relación masa/carga en el eje x frente a la abundancia de los iones en el eje y [39].

Aunque existen muchos tipos de espectrómetros de masas, el cuadrupolo es el más utilizado (ya sea en su forma simple o en tándem). En este tipo de equipos, la muestra se introduce en la cámara de ionización, donde se produce la fragmentación de las moléculas y la ionización. Los iones son entonces acelerados hacia el analizador, donde son separados en base a su relación masa/carga, y luego llegan al detector donde se mide y se registra su abundancia. Cuando los iones son acelerados desde la fuente hacia el detector experimentan un campo eléctrico en las direcciones x e y debido a una combinación de campos de corriente continua (DC) y radiofrecuencia (RF). Es decir, son dirigidos hacia las superficies del cuadrupolo a medida que atraviesan su longitud. Los parámetros son ajustados de tal manera que para un par dado de voltajes de DC y RF, sólo un rango estrecho de valores de m/z puede atravesar toda la longitud del cuadrupolo sin colisionar.

En equipos más complejos, el cuadrupolo puede ser conectado a otro tipo de analizador en configuración tándem, por ejemplo un analizador de tiempo de vuelo (TOF). La espectrometría de masas en tiempo de vuelo (TOF-MS) es un método en el que los iones son acelerados por un campo eléctrico de fuerza conocida. La velocidad del ion depende de su relación masa/carga, y por lo tanto se mide el tiempo que éste tarda en alcanzar el detector, habiendo recorrido una distancia conocida. El tiempo dependerá de la velocidad del ion, y por lo tanto es una medida de su relación masa/carga [40]. Los instrumentos Q-Tof combinan el cuadrupolo (y la celda de colisión) con un analizador de tiempo de vuelo,

permitiendo un análisis de todos los iones simultáneamente con alta resolución y elevada precisión.

Una característica importante de la espectrometría de masas tiene que ver con el tipo de ionización que emplean. Como ya se ha mencionado, la fuente de iones convierte a las moléculas en especies con carga y puede producir fragmentación. Dependiendo del método y la energía empleados para llevar a cabo la ionización, ésta puede clasificarse como dura o blanda. Las primeras producen fragmentación de los componentes de la muestra y por lo tanto proporcionan información de tipo estructural (en la cual el ion molecular no siempre es detectado), mientras que las segundas no generan prácticamente fragmentos pero permiten determinar la masa exacta de los compuestos. Los sistemas de HPLC-MS incluyen en la gran mayoría de los casos fuentes blandas. Una de las más comunes es la denominada electrospray o electronebulización (ESI), en la cual la ionización se produce a presión atmosférica empleando altos voltajes para generar iones cuasi-moleculares, $[M+H]^+$ o $[M-H]^-$ a partir de analitos no volátiles en fase líquida. En este sistema, la muestra pasa a través de un capilar estrecho al que se le ha aplicado un elevado potencial, lo que resulta en la formación de un aerosol de gotas cargadas (Fig. 3.26).

Figura 3.26

Esquema del funcionamiento de una fuente ESI. Figura adaptada de "Universidad de Bristol on-line, <http://www.bris.ac.uk/chemistry/>".

El solvente de las mismas se evapora rápidamente generándose un aumento de la carga en su superficie. Cuando se alcanza el límite de Rayleigh, es decir cuando la fuerza Coulómbica de repulsión excede la tensión superficial de la gota, se produce una explosión Coulómbica en la cual la gota inicial se transforma en una serie de gotas más pequeñas altamente cargadas. Por último, se evapora el solvente remanente y los iones en fase gaseosa son muestreados por el analizador de masa. La ionización por electrospray es especialmente adecuada para el análisis de compuestos que forman iones en solución, por ejemplo, ácidos y bases orgánicas, péptidos y proteínas, oligonucleótidos, entre otros [41].

Utilizando una fuente de ionización ESI, la muestra puede ser analizada por infusión directa, empleando una microjeringa accionada por una bomba de jeringa que alimenta la muestra directamente al espectrómetro de masas a una velocidad de flujo controlada. Este

método es adecuado para su uso con muestras puras o mezclas simples, conformadas sólo por un número pequeño de componentes. Alternativamente, la bomba de jeringa puede ser reemplazada por un sistema de cromatografía líquida (HPLC) para la separación de los componentes de la muestra antes del análisis ESI-MS [42].

3.4.2.4 Equipo y condiciones empleados para el análisis de las muestras de reacción

Para analizar las muestras de reacción por HPLC-MS se empleó un equipo LC-MS Bruker Daltonics MicrOTOF-QII, perteneciente al Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA), SECYT-UNC. El mismo se encuentra provisto de una fuente de ionización ESI, operada a un voltaje de 3,5 kV. La disposición en tándem del equipo está constituida por un cuadrupolo, configurado como filtro de iones, una celda de colisión y un analizador de tiempo de vuelo (TOF).

3.4.2.5 Curvas de calibración, cuantificación

Para cuantificar la oxidación de ácido ferúlico a vainillina, se construyó una curva de calibración a partir de muestras con distintas cantidades de vainillina en agua, teniendo en cuenta las concentraciones que se generan durante una reacción típica. Las muestras fueron luego inyectadas en el equipo de HPLC bajo las condiciones indicadas en la sección 3.4.2. Por último, las áreas absolutas obtenidas fueron correlacionadas, mediante una regresión lineal, con la concentración de la sustancia (en ppm) para cada muestra. La Fig. 3.27 presenta la curva de calibración final.

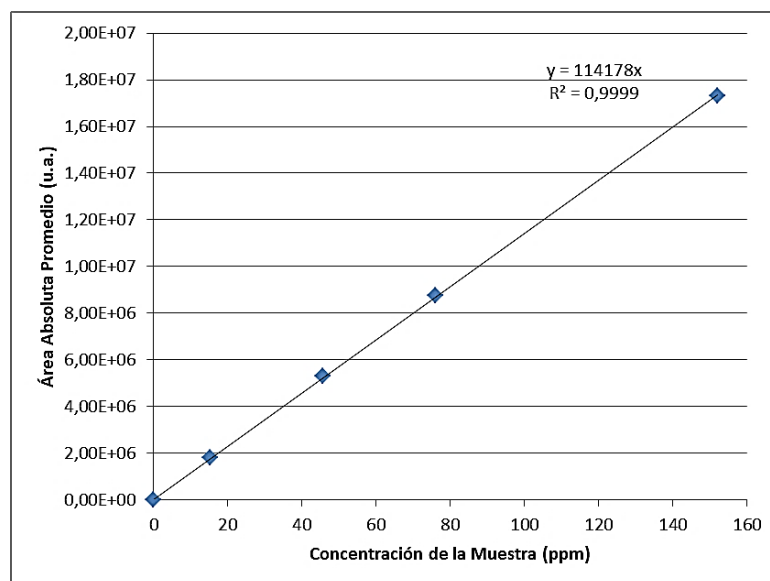


Figura 3.27: Curva de calibración para vainillina en agua.

La conversión (X) de ácido ferúlico (AF) en el tiempo "t" fue calculada de acuerdo a la ecuación (3.12), donde "n" representa los mmoles de ácido ferúlico o vainillina, y el subíndice "o" indica el comienzo de la reacción:

$$X_{AF,t}(\%) = \frac{n_{vainillina,t}}{n_{AF,o}} \times 100 \quad (3.12)$$

3.4.3 Identificación y cuantificación de los productos de la oxidación de limoneno

3.4.3.1 Cromatografía gaseosa (CG)

La cromatografía de gases (CG) es una técnica de separación capaz de aislar los componentes de mezclas complejas, basándose principalmente en las diferencias de punto de ebullición/presión de vapor y polaridad de las sustancias. Un cromatógrafo de gases funciona introduciendo una muestra a través de un puerto de inyector. El gas portador, la fase móvil, pasa a través de la entrada y barre la muestra hacia la columna donde se encuentra la fase estacionaria. La columna se encuentra en un horno de temperatura controlada, y la separación cromatográfica tiene lugar a medida que la mezcla se desplaza a través ella. Cuando los componentes abandonan la columna, ingresan a un detector que suministra una señal electrónica proporcional a la cantidad de cada analito eluyente [39]. La Fig. 3.28 muestra un esquema simplificado de los componentes principales de un cromatógrafo gaseoso.

Figura 3.28

Componentes principales de un cromatógrafo gaseoso. Figura adaptada de “Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry in Fire Debris Analysis”, [39].

Al igual que en HPLC, dos de los componentes más importantes en un sistema de cromatografía gaseosa son la columna y el detector. En la columna se realiza la separación cromatográfica, la cual responde al mismo fundamento discutido en la sección 3.4.2, para la separación en un sistema de cromatografía líquida de alta performance. Las columnas actuales empleadas en CG se denominan columnas capilares, y en ellas la fase estacionaria líquida recubre la pared interior de la columna y la fase móvil inerte fluye a través del tubo hueco. Nuevamente, al igual que en HPLC, la naturaleza química de la fase estacionaria tiene un gran impacto en la calidad de la separación. Con excepción de situaciones específicas, dos tipos de columnas cuya utilización se encuentra muy difundida en CG, abarcan una amplia variedad de aplicaciones. Las columnas apolares (fase: 100 % dimetilpolisiloxano) son ideales para la separación de componentes apolares, mientras que las columnas polares (denominación wax) (fase: polietilenglicol – PEG) se utilizan para la separación de componentes polares. En cuanto al detector, el denominado FID (detector de ionización de llama) ha sido históricamente el más popular en CG. En éste los compuestos, al salir de la columna, son quemados por una llama alimentada con hidrógeno y aire. Al momento de la combustión se forman iones que ingresan en un compartimento colector, el cual consta de dos placas a las que se aplica una diferencia de potencial. A medida que los iones penetran en el espacio entre las dos placas, se establece una corriente y se detecta la sustancia.

3.4.3.2 Equipo y condiciones empleados para el análisis de las muestras de reacción

Para el análisis de las muestras en la oxidación en fase líquida de limoneno se utilizó el cromatógrafo Agilent 7820A mostrado en la Fig. 3.29, equipado con una columna capilar HP-1 (apolar, 100 % dimetilpolisiloxano, 30 m, 0,53 mm ID, 2,65 μm espesor de film) y un detector FID. El gas portador empleado fue nitrógeno (flujo 8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) y el programa de temperatura utilizado para el horno fue: T_{inicial} 60 °C (5 min), rampa 8 °C $\cdot\text{min}^{-1}$, T_{final} 240 °C (10 min). T_{detector} igual a T_{inyector} 250 °C. Para todos los análisis, 0,2 μL de la muestra fueron inyectados puros con un split 10:1.



Figura 3.29: Cromatógrafo Agilent 7820A (Centro de Investigación y Tecnología Química – CITEQ, CONICET – UTN, FRC).

3.4.3.3 CG acoplado a espectrometría de masas (CG – MS)

Una introducción a la espectrometría de masas fue realizada en la sección 3.4.2.3. Si bien la técnica fue descrita para un acoplamiento con HPLC, los fundamentos teóricos y los principios de funcionamiento pueden aplicarse al acoplamiento CG-MS. En este caso, la introducción de las muestras se realiza de forma directa desde la salida de la columna cromatográfica. Probablemente, la diferencia principal entre la MS acoplada a HPLC y CG tiene que ver con el tipo de ionización que sufren los analitos de la muestra para su análisis. En la mayoría de los casos, para CG el tipo de ionización empleada es dura, es decir por impacto electrónico. En la misma, las moléculas que entran en la fuente son bombardeadas con electrones de un haz de alta energía [43]. Éstos son creados por un filamento a elevada temperatura y luego acelerados dentro de la cámara de ionización debido a una diferencia de potencial aplicada entre el filamento y la cámara. En esta última, los electrones chocan con los analitos, expulsando un electrón de las moléculas y transfiriéndoles energía, lo que produce iones positivos excitados. Es común que debido al exceso de energía, algunos de estos iones se rompan, en tal caso el grado de fragmentación depende de muchos factores como la estabilidad del ion molecular y de los fragmentos generados, y la energía de los electrones que impactan a la molécula.

3.4.3.4 Equipo y condiciones empleados para el análisis de las muestras de reacción

La identificación de los productos de oxidación del limoneno se realizó mediante comparación directa con sustancias puras y por cromatografía de gases acoplada a

espectrometría de masas. El equipo utilizado para el análisis CG-MS fue un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus SQ8, perteneciente al Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal – IMBIV, CONICET – FCEfYN, UNC. El mismo está equipado con una columna capilar Elite 5MS (30 m, 0,25 mm ID, 0,25 μm de film) y un detector de cuadrupolo. El gas portador utilizado fue helio, a un flujo de $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y la temperatura del inyector se programó a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. El programa de temperaturas empleado se detalla a continuación: $T_{\text{inicial}} 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min), rampa $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{final}} 240 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 min). La muestra se inyectó en modo splitless, diluida 1/50 en acetona (PA). Los datos se obtuvieron a través del programa TurboMass 6.1.0 en modo de escaneo completo, para m/z : 40 a 350, con un solvent delay de 7,5 min. La identificación de las señales se realizó mediante la comparación de los espectros de masas obtenidos con los que se encuentran en las librerías del programa NIST MS Search 2.0.

3.4.3.5 Factores de respuesta (FR), cuantificación

La determinación de la masa de un compuesto específico en una muestra de reacción requiere de la medición del área del pico a partir del cromatograma, y el conocimiento del factor de respuesta (f) de dicho compuesto. Estos últimos fueron definidos como el coeficiente de proporcionalidad entre el área del pico (A) y la masa del compuesto (Q) [44], ecuación **(3.13)**:

$$Q = A/f \quad (3.13)$$

Para determinar experimentalmente los factores de respuesta de los productos de reacción, se prepararon una serie de soluciones de concentración conocida de limoneno y cantidades variables del compuesto cuyo factor de respuesta se deseaba calcular. Cada muestra se inyectó repetidas veces en el cromatógrafo de gases y se obtuvo un área promedio de pico, la cual puede relacionarse con la masa del compuesto en la muestra utilizando el limoneno como referencia. Por ejemplo, para calcular el factor de respuesta de la carvona **(2)** en función del limoneno **(1)** ($f_{2/1}$) se establecen las relaciones **(3.14)** a **(3.18)**.

Factor de respuesta para limoneno, al cual se le asigna arbitrariamente el valor de 1:

$$f_1 = A_1/Q_1 = 1 \quad (3.14)$$

Factor de respuesta para carvona:

$$f_2 = A_2/Q_2 \quad (3.15)$$

Factor de respuesta para carvona en función del limoneno:

$$f_{2/1} = f_2/f_1 \quad (3.16)$$

Reemplazando las ecuaciones (3.14) y (3.15) en (3.16) se obtiene:

$$f_{2/1} = \frac{A_2/Q_2}{A_1/Q_1} = \frac{A_2 \cdot Q_1}{A_1 \cdot Q_2} \quad (3.17)$$

Reordenando la ecuación (3.17) resulta:

$$\frac{A_2}{A_1} = f_{2/1} \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3.18)$$

Así, la relación de áreas es graficada en función de la relación de masas para diferentes muestras y se realiza un ajuste lineal de los datos. La pendiente de la recta obtenida es el factor de respuesta de la carvona en función del limoneno (Fig. 3.30). El mismo procedimiento se llevó a cabo para el resto de los productos.

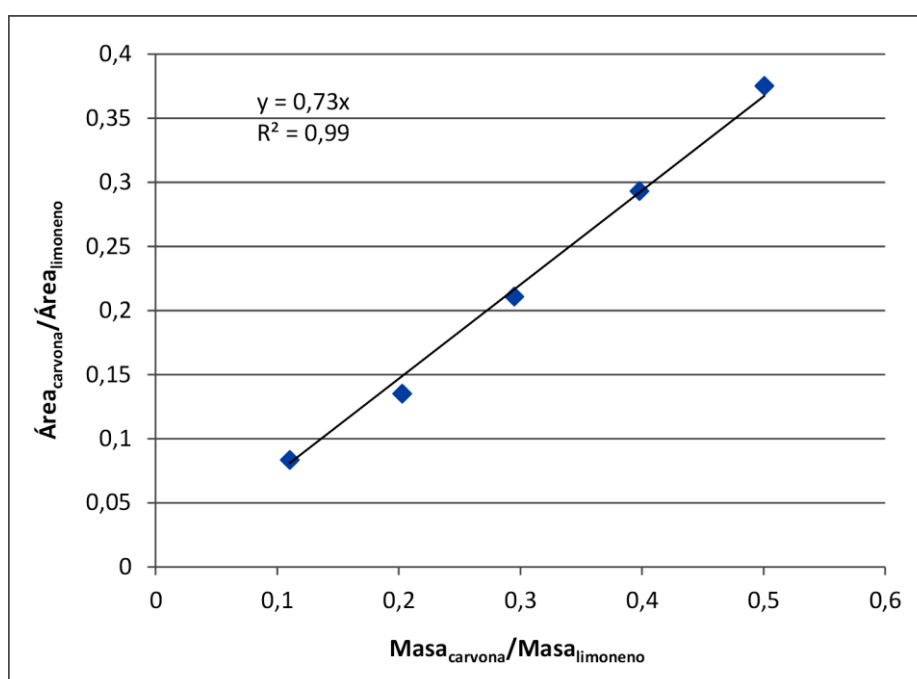


Fig. 3.30: Determinación experimental del factor de respuesta para carvona.

De acuerdo a la ecuación **(3.18)**, las áreas de cada producto en un cromatograma fueron divididas por su factor de respuesta correspondiente transformándolas en masa. A partir de la normalización de estos valores fue posible obtener las fracciones en peso (p_i) para cada compuesto "i", ecuación **(3.19)**:

$$p_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \quad (3.19)$$

Finalmente, dividiendo las fracciones en peso por la masa molar de cada compuesto (PM_i), y normalizando nuevamente los resultados obtenidos fue posible obtener las fracciones molares (X_i) para cada producto, ecuación **(3.20)**:

$$p_i = \frac{p_i/PM_i}{\sum p_i/PM_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3.20)$$

Donde "n" representa los moles de producto "i".

De esta manera, la conversión (X) de sustrato y la selectividad al producto de reacción "i", en el tiempo "t", fueron calculadas de acuerdo a las ecuaciones **(3.21)** y **(3.22)** respectivamente, donde "n" representa los mmoles de limoneno o producto "i", mientras que el subíndice "o" indica el comienzo de la reacción:

$$X_{\text{limoneno,t}}(\%) = \frac{n_{\text{limoneno,o}} - n_{\text{limoneno,t}}}{n_{\text{limoneno,o}}} \times 100 \quad (3.21)$$

$$\text{Selectividad}_{i,t}(\%) = \frac{n_{i,t}}{n_{\text{limoneno,o}} - n_{\text{limoneno,t}}} \times 100 \quad (3.22)$$

Para comparar la actividad de los diferentes catalizadores se empleó el TON (Turn Over Number) o actividad por mol de sitio activo. Esta variable se calculó de acuerdo a la ecuación **(3.23)** como los mmoles de limoneno convertidos al tiempo "t" por mmol de sitio activo ($n_{\text{sito activo}}$). Los mmoles de sitio activo se calcularon considerando que todo el metal presente en el catalizador está disponible para la reacción.

$$\text{TON}_t = \frac{n_{\text{limoneno,o}} - n_{\text{limoneno,t}}}{n_{\text{sito activo}}} \quad (3.23)$$

3.4.4 Titulaciones iodométricas

Ambos oxidantes empleados en este trabajo de tesis: H₂O₂ y TBHP, fueron determinados mediante una técnica volumétrica de análisis químico denominada titulación iodométrica [45,46]. A manera de ejemplo se explica en la sección siguiente el procedimiento para valorar el peróxido de hidrógeno remanente en las muestras de reacción.

3.4.4.1 Determinación del oxidante

Agregando yoduro de potasio a un volumen conocido de muestra en medio ácido, el agente oxidante presente en la solución oxida el anión yoduro a yodo elemental, el cual forma con exceso de yoduro el complejo aniónico triyoduro (I₃⁻), ecuación (3.24). La presencia de I₃⁻ otorga a la solución una coloración amarilla/anaranjada, cuya intensidad depende de la concentración de triyoduro en el medio y por lo tanto, de oxidante.



Por último, el anión I₃⁻ se titula con una solución de tiosulfato de sodio de concentración conocida. Los iones triyoduro son reducidos nuevamente a yoduro por la acción reductora del anión tiosulfato, ecuación (3.25), y se observa decoloración de la solución.



Dado que las reacciones (3.24) y (3.25) deben llevarse a cabo en medio ácido, se utilizó una solución de ácido sulfúrico para disminuir el pH. Para observar en detalle el viraje que determina el punto final de la titulación, se empleó una solución acuosa de almidón como indicador. Éste forma un complejo de color azul oscuro con el anión triyoduro presente en el medio. La coloración se desvanece a medida que la valoración se acerca a su punto final debido al consumo de I₃⁻ por parte del tiosulfato.

Debido a que la estabilidad de las soluciones de tiosulfato de sodio depende del pH del medio, las mismas no pueden considerarse como estándares primarios para una valoración. Por esta razón, se utilizó una solución de yodato de potasio como patrón primario para determinar la concentración del tiosulfato de sodio empleado en las titulaciones. En la ecuación (3.26) puede verse como el anión yodato se reduce en medio ácido generando triyoduro, al mismo tiempo que oxida al anión yoduro a triyoduro:



Durante la estandarización de la solución de tiosulfato de sodio, una cierta cantidad de yodato de potasio se usó en lugar de la muestra de reacción. Se acidificó el medio con ácido sulfúrico diluido, se agregó un exceso de yoduro de potasio, y la solución resultante se tituló con el tiosulfato de sodio. El procedimiento se repitió por triplicado y la concentración molar (M) del tiosulfato $[Na_2S_2O_3]$ se calculó como un promedio de las concentraciones obtenidas según la ecuación (3.27) para cada valoración con yodato.

$$[Na_2S_2O_3] (M) = \frac{6 \times m_{KIO_3}}{V_{Na_2S_2O_3} \times PM_{KIO_3}} \quad (3.27)$$

Donde "PM" indica el peso molar del yodato de potasio, "m" la masa de yodato de potasio utilizada como muestra y "V" es el volumen de tiosulfato consumido en la titulación.

Finalmente, para la titulación de una muestra de reacción se colocó una masa conocida de la misma en un matraz erlenmeyer, junto a yoduro de potasio en exceso y la solución de ácido sulfúrico. Luego, se procedió a la titulación con la solución de tiosulfato de sodio previamente valorada. Así, conociendo la masa agregada de muestra problema, la masa de yoduro de potasio y el volumen de tiosulfato de sodio empleado en la valoración, es posible calcular el porcentaje de oxidante remanente en la muestra de reacción, de acuerdo a la ecuación (3.28):

$$H_2O_2 (\%) = \frac{[Na_2S_2O_3] \times V_{Na_2S_2O_3} \times 0,5 \times PM_{H_2O_2}}{m_{muestra}} \times 100 \quad (3.28)$$

3.4.4.2 Cálculos de conversión y eficiencia de oxidante

La conversión (X) y la eficiencia (Ef) de oxidante al tiempo de reacción "t", fueron estimadas según las ecuaciones (3.29) y (3.30), donde "n" representa los mmoles de oxidante o de producto "i" según corresponda, y el subíndice "o" indica el comienzo de la reacción.

$$X_{\text{oxidante,t}}(\%) = \frac{n_{\text{oxidante,o}^-} - n_{\text{oxidante,t}}}{n_{\text{oxidante,o}}} \times 100 \quad (3.29)$$

$$E_f(\%) = \frac{\sum n_{i,t}}{n_{\text{oxidante,o}^-} - n_{\text{oxidante,t}}} \times 100 \quad (3.30)$$

3.5 REFERENCIAS

- [1] G. Martínez-Edo, A. Balmori, I. Pontón, A. Martí del Río, D. Sánchez-García, *Catalysts* 8 (2018) 617–679.
- [2] C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 2(1) (1993) 27–34.
- [3] M.C. Llinas, D. Sánchez, *Afinidad LXXI* (2014) 20–31.
- [4] V.R. Elías, M.C. Crivello, E.R. Herrero, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 1269–1273.
- [5] D.D. Whitehurst, US Patent 5143879 A (1992).
- [6] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2679–2681.
- [7] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *J. Catal.* 178 (1998) 207–213.
- [8] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte. Chemie. International Edition*, 45(20) (2006) 3216–3251.
- [9] A.R. Badieli, L. Bonneviot, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4142–4145.
- [10] Y. Wang, Q. Zhang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Letters*, 72 (2001) 215–219.
- [11] V.R. Elías, E.G. Vaschetto, K. Sapag, M.E. Crivello, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *Top. Catal.* 54 (2011) 277–286.
- [12] A.K. Chatterjee, X-Ray Diffraction, en *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques, and Applications*, 1^{ra} edición, (Ed.) William Andrew, Elsevier, pp. 275–332, Ámsterdam, Países Bajos (2000).
- [13] Geochemical Instrumentation and Analysis [en línea]. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. Acceso: Noviembre (2019).
- [14] R.M. Braga, N.M. Teodoro, F.M. Aquino, J.M.F. Barros, D.M.A. Melo, J.C.O. Freitas, *HOLOS* 5 (2013) 40–49.
- [15] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87(9-10) (2015) 1051–1069.
- [16] M. Thommes, K.A. Cychoz, *Adsorption* 20 (2014) 233–250.
- [17] P.A. Monson, *Micropor. Mesopor. Mater.* 160 (2012) 47–66.
- [18] J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark, *Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 437 (2013) 3–32.
- [19] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press (Elsevier), Ámsterdam, Países Bajos (2014).
- [20] S. Lowell, J. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. Porosity and Density*, 4^{ta} edición, Springer, Berlín, Alemania (2004).
- [21] N. Coville, A. Tshavhungwe, *S. Afr. J. Sci.* 106 (2010) 1–5.
- [22] P.M. Carraro, T.B. Benzaquén, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Chem. Phys. Lett.* 713 (2018) 91–97.

-
- [23] C.M. Chanquía, A.L. Cánepa, J. Bazán-Aguirre, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, P. Reyes, E.R. Herrero, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 151 (2012) 2–12.
- [24] M. Jaroniec, M. Kruk, A. Sayari, Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves, *Proceeding of the 1st Symposium of Baltimore - Mesoporous Molecular Sieves, Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 325-331, Baltimore, EEUU (1998).
- [25] Scanning Electron Microscopy [en línea]. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>. Acceso: Noviembre (2019).
- [26] J.I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2^{da} edición, Plenum Press, New York, EEUU (1992).
- [27] A. Nanakoudis (ThermoFisher Scientific), SEM: types of electrons, their detection and the information they provide (2019), <https://blog.phenom-world.com/sem-electrons>. Acceso: Noviembre (2019).
- [28] B. Fernández, L. Lobo, R. Pereiro, Elemental Direct Solid Analysis (GD-OES, LIBS, GD-MS and LA-ICP-MS), en *Encyclopedia of Analytical Science*, 3^{ra} edición, (Ed.) P. Worsfold, M. Miró, C. Poole, A. Townshend, Elsevier, pp. 1-8, Ámsterdam, Países Bajos (2019).
- [29] S. Naboychenko, N.A. Yefimov, Powder Characterization and Testing, en *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, 2^{da} edición, (Ed.) O.D. Neikov, Elsevier, pp. 3-62, Ámsterdam, Países Bajos (2018).
- [30] Environmental Solutions, Shimadzu. <https://www.ssi.shimadzu.com/industry/environmental/icp-aes.html>. Acceso: Noviembre (2019).
- [31] D.R. Smith, M. Nordberg, General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation, en *Handbook on the Toxicology of Metals*, 4^{ta} edición, (Ed.) G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, Academic Press (Elsevier), pp. 15–44, Ámsterdam, Países Bajos (2015).
- [32] Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) Information, Thermo Fisher Scientific [en línea]. <https://www.thermofisher.com/ar/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information.html>. Acceso: Noviembre (2019).
- [33] Solid Sample Reflectance Measurements, Shimadzu [en línea]. https://www.shimadzu.com/an/uv/support/fundamentals/reflectance_measurements.html. Acceso: Noviembre (2019).
- [34] M. Satta, G. Moretti, *J. Electron. Spectrosc.* 178–179 (2010) 123–127.
- [35] S.A. Khan, S.B. Khan, L.U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, A.M. Asiri, Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization, en *Handbook of Materials Characterization*, 1^{ra} edición, (Ed.) K. Sharma, Springer, pp. 317–344, Cham, Suiza (2018).
- [36] J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R. A. van Santen, Temperature programmed reduction and sulphiding, en *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, pp. 401-417, Ámsterdam, Países Bajos (1993).
- [37] M. Fadonia, L. Lucarelli, Adsorption and its applications in industry and environmental protection, en *Studies in surface science and catalysis*, 120 (1998) 1–45.
- [38] ¿Qué es la HPLC y cómo funciona?, Jenck [en línea]. <https://www.notijenck.com.ar/notas/que-es-la-hplc-y-como-funciona>. Acceso: Noviembre (2019).
-

-
- [39] E. Stauffer, J.A. Dolan, R. Newman, Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry, en Fire Debris Analysis, Academic Press (Elsevier), pp. 235–293, Ámsterdam, Países Bajos (2008).
- [40] I.V. Chernushevich, A.V. Loboda, B.A. Thomson, J. Mass Spectrom. 36(8) (2001) 849–865.
- [41] Electrospray Ionization, ScienceDirect [en línea]. <https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/electrospray-ionization>. Acceso: Noviembre (2019).
- [42] Mass Spectrometry, Department of Chemistry - University of North Carolina at Chapel Hill [en línea]. <https://chem.unc.edu/critcl-main/critcl-mass-main/critcl-mass-sample-analysis/>. Acceso: Noviembre (2019).
- [43] M.R. Clench, L.W. Tetler, Chromatography: Gas| Detectors: Mass spectrometry, en Encyclopedia of separation science, (Ed.) I. Wilson, C. Poole, M. Cooke, Academic Press (Elsevier), pp. 448–455, San Diego, CA (2000).
- [44] G. Guiochon, C.L. Guillemin, Quantitative Analysis By Gas Chromatography Response Factors. Determination. Accuracy and Precision, en Laboratory Analyses and On-Line Process Control - Journal of Chromatography Library, 42 (1988) 587–627.
- [45] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Fundamentos de química analítica, 8^{va} edición, pp. 572, CENGAGE Learning, DF, México (2009).
- [46] H. Fuwa, J. Biochem. 41 (1954) 583–603.



Capítulo IV

TAMICES MOLECULARES

MCM-41 MODIFICADOS CON COBRE.

OXIDACIÓN DE LIMONENO.

4.1 RESUMEN

En el presente capítulo se describe la síntesis de tamices moleculares mesoporosos MCM-41 modificados con cobre empleando el método TIE. Esta técnica, utilizada en la funcionalización de soportes nanoestructurados permite incorporar y depositar especies metálicas sin generar una disminución significativa del área específica y la porosidad de la matriz silícea. Los materiales sintetizados fueron caracterizados fisicoquímicamente por medio de una amplia variedad de técnicas, y los resultados obtenidos se correlacionaron con la actividad de los mismos como catalizadores en la reacción de oxidación de limoneno a compuestos oxigenados de interés. Se estudió el desempeño en la reacción de dos oxidantes: H_2O_2 y TBHP, para optimizar la distribución de productos obtenida hacia aquellos de alto valor agregado. En cada caso se propuso un mecanismo de reacción posible.

4.2 INTRODUCCIÓN

La elevada reactividad de la molécula de limoneno se asocia principalmente con la presencia de dos enlaces dobles situados en las posiciones 1-2 y 8-9 [1]. En condiciones oxidativas, ambos enlaces insaturados pueden ser oxidados para formar los epóxidos correspondientes. Además, diversos compuestos como carveol, carvona, glicoles, entre otros, también pueden obtenerse como productos de oxidación. Esto da indicios de que normalmente más de un mecanismo de reacción compite para formar diferentes derivados oxigenados, por lo cual es fundamental brindar especial importancia al control de la selectividad en la reacción. De acuerdo a bibliografía, habitualmente pueden identificarse dos mecanismos principales durante la oxidación de olefinas: homolítico (vía radicales libres) y heterolítico (vía peroxometálica u oxometálica). El o los mecanismos asociados con la reacción se encuentran influenciados principalmente por el metal utilizado como sitio activo del catalizador [2,3].

La oxidación de limoneno ha sido estudiada previamente por nuestro grupo de investigación empleando materiales mesoporosos modificados con titanio (Ti-MCM) [4] y heteropoliácidos de Cu^{2+} soportados sobre alúmina [5], obteniendo buenas conversiones y selectividades hacia productos de oxidación. Recientemente, varios materiales modificados con diferentes metales de transición han catalizado exitosamente la oxidación en fase líquida de limoneno. Charbonneau y Kaliaguine [6] han reportado una conversión de

limoneno del 80 % con una selectividad de 79 % a 1,2- óxido de limoneno sobre Ti-SBA-16 luego de 24 horas de reacción. El sistema emplea acetonitrilo como solvente y TBHP como oxidante en una relación molar limoneno/TBHP igual a 0,54. Wróblewska y colaboradores han trabajado en la oxidación de limoneno sobre varios catalizadores de sílice modificados con titanio, específicamente materiales zeolíticos (TS-2, Ti-Beta y Ti-MWW) y materiales mesoporosos (Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15) [7-9]. Diferentes experimentos a presión autogenerada y atmosférica, empleando H_2O_2 y TBHP en relaciones molares limoneno/oxidante iguales a 0,5 - 1, demuestran que pueden obtenerse diversos productos dependiendo de las condiciones de reacción. Ciriminna *et al.* [10] investigaron la acción fotocatalítica del TiO_2 cristalino en la epoxidación de limoneno empleando radiación solar. Ellos descubrieron que la selectividad al producto deseado depende notablemente del tiempo de reacción y del pretratamiento aplicado al TiO_2 , previo a su utilización como catalizador. Młodzik *et al.* [11] examinaron el rendimiento de varios carbones activados modificados con diferentes contenidos de hierro en la oxidación de limoneno con H_2O_2 y TBHP, empleando una relación molar limoneno/oxidante de 0,5. 1,2-limonenodiol, carveol, carvona y alcohol perílico se obtuvieron como productos de reacción. Su investigación muestra que la selectividad a un determinado producto se encuentra influenciada tanto por el oxidante utilizado como por la carga de metal en el catalizador. Becerra *et al.* investigaron la oxidación de limoneno con TBHP empleando ftalocianina hexadecaclorada de hierro inmovilizada sobre sílice modificada [12]. Utilizando una relación molar limoneno/TBHP de 0,38, obtuvieron una conversión de limoneno de 74 % luego de 23 horas con 10 % de selectividad a carvona. De la misma manera, también se ha reportado la oxidación del limoneno sobre soportes zeolíticos modificados con complejos de metales de transición [13,14]. Todos los sistemas catalíticos mencionados ponen de manifiesto la elevada complejidad del proceso de oxidación de limoneno. Los resultados exhiben que la selectividad de la reacción se encuentra fuertemente influenciada por múltiples factores como el oxidante utilizado, el tipo de catalizador y la carga metálica, el disolvente empleado, la temperatura de reacción y la relación molar limoneno/oxidante.

Así, el enfoque de este capítulo es evaluar la oxidación de limoneno en fase líquida tanto con H_2O_2 como con TBHP empleando como catalizador un soporte MCM-41 modificado con cobre, un metal de transición de bajo costo, elevado potencial redox, baja toxicidad y amplia disponibilidad [15,16]. Existen numerosos métodos usados para modificar los tamices

moleculares MCM-41 con metales de transición. En particular, el método TIE es una técnica de funcionalización simple y rápida que permite incorporar y depositar especies metálicas, con buena dispersión, en el soporte mesoporoso [17,18]. Más aún, se han realizado múltiples esfuerzos para optimizar la síntesis de los materiales MCM-41 [19,20], entre ellos se ha probado que la sustitución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) por hidróxido de sodio (NaOH), genera una mejor estructura a largo alcance en el sólido final [21]. Esta modificación representa una mejora frente a otros tamices moleculares del tipo MCM-41 modificados con cobre, preparados por el método TIE [22]. La interpretación de los resultados catalíticos logrados con ambos oxidantes se correlacionó con la caracterización de los materiales sintetizados. Al mismo tiempo, se propuso un mecanismo de reacción para explicar la distribución de productos observada en cada caso y se seleccionó, en función de los productos obtenidos y su valor agregado, el mejor oxidante verde para la oxidación de limoneno con sólidos MCM-41.

4.3 RESUMEN EXPERIMENTAL

4.3.1 Síntesis de los sólidos

Como fue mencionado en el Capítulo III sección 3.2.1, la MCM-41 fue sintetizada siguiendo el método B reportado por Elías *et al.* en [21]. Para su caracterización, una parte de la MCM-41 fue desorbida a 500 °C en presencia de nitrógeno por 6 horas (rampa de calentamiento 2 °C.min⁻¹), y luego calcinada a la misma temperatura en aire por otras 6 horas para remover el surfactante.

Los materiales modificados con cobre fueron sintetizados con contenidos nominales de 1, 2 y 5 % p/p de cobre, empleando el método TIE descrito en el Capítulo III, sección 3.2.2. En este caso, como parte del proceso de funcionalización, todos los materiales preparados fueron sometidos a una etapa de tratamiento hidrotérmico durante 20 horas a 80 °C. Los sólidos finales fueron nombrados Cu-TIE(X) 1-20, donde "X" hace referencia al contenido metálico nominal de la muestra en unidades de porcentaje p/p, y la notación 1-20 indica las horas de agitación durante la síntesis a temperatura ambiente y las horas de tratamiento hidrotérmico, respectivamente.

4.3.2 Caracterización de los materiales

Tanto la matriz pura como los sólidos modificados con cobre fueron calcinados en mufla a 500 °C durante 9 horas, y caracterizados mediante DRX a bajo y alto ángulo (Capítulo III, sección 3.3.1), adsorción-desorción de N₂ a 77 K (Capítulo III, sección 3.3.2), microscopía electrónica de barrido (Capítulo III, sección 3.3.3), absorción atómica (Capítulo III, sección 3.3.4), UV-vis RD (Capítulo III, sección 3.3.6), XPS (Capítulo III, sección 3.3.7), y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía infrarroja con adsorción – desorción de piridina (FTIR-Py) (Capítulo III, sección 3.3.8).

4.3.3 Oxidación catalítica de limoneno con H₂O₂ y TBHP

En una reacción típica: limoneno, AcN, H₂O₂ (Cicarelli 30 % en agua) o TBHP (Aldrich 70 % en agua) (relación molar limoneno/oxidante 2:1) y el sólido Cu-TIE(X) 1-20 (14,3 g.L⁻¹), fueron agitados durante 5 horas a 70 °C en el sistema descrito en el Capítulo III, sección 3.4.1. En algunos casos las reacciones fueron llevadas a cabo empleando ambiente de nitrógeno o un atrapador de radicales. Las muestras de reacción fueron filtradas en caliente y analizadas por cromatografía gaseosa (Capítulo III, sección 3.4.3). El oxidante remanente en el medio de reacción fue determinado por titulación iodométrica (Capítulo III, sección 3.4.4). Se calcularon, a tiempo de reacción “t”, las conversiones (X) de sustrato y oxidante, la selectividad a producto “i” y el turnover number (TON) del catalizador, como se detalla en el Capítulo III, secciones 3.4.3.5 y 3.4.4.2. La identificación de los productos de reacción fue realizada mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (Capítulo III, secciones 3.4.3).

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Caracterización estructural y fisicoquímica de los sólidos

4.4.1.1 Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo

Los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de la matriz silíceo y los materiales Cu-TIE(X) 1-20 se muestran en la Fig. 4.1 (A). La matriz pura exhibe una reflexión intensa a 2,43° que corresponde a la distancia entre los planos estructurales indexados (100). También muestra otras dos señales menos intensas a 4,22° y 4,83° representativas de los planos (110)

y (200), respectivamente. Este patrón de difracción es característico de materiales MCM-41 ordenados con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales a largo alcance [23]. Ya que los sólidos modificados con distintos contenidos de cobre poseen un patrón de difracción similar al observado para la matriz pura, es posible afirmar que las muestras modificadas con cobre poseen una estructura típica de MCM-41, y que la regularidad estructural a largo alcance de la matriz se mantiene incluso luego de la funcionalización por TIE. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el aumento de la carga de cobre provoca un leve ensanchamiento de la primera señal y una ligera disminución de su intensidad. Esto podría indicar una cierta pérdida de periodicidad de la estructura mesoporosa. Al mismo tiempo, los patrones de difracción de las muestras Cu-TIE(X) 1-20 están ligeramente desplazados hacia menores ángulos, lo cual sería consistente con la incorporación de cobre en zonas de defecto de la estructura silíceá [24].

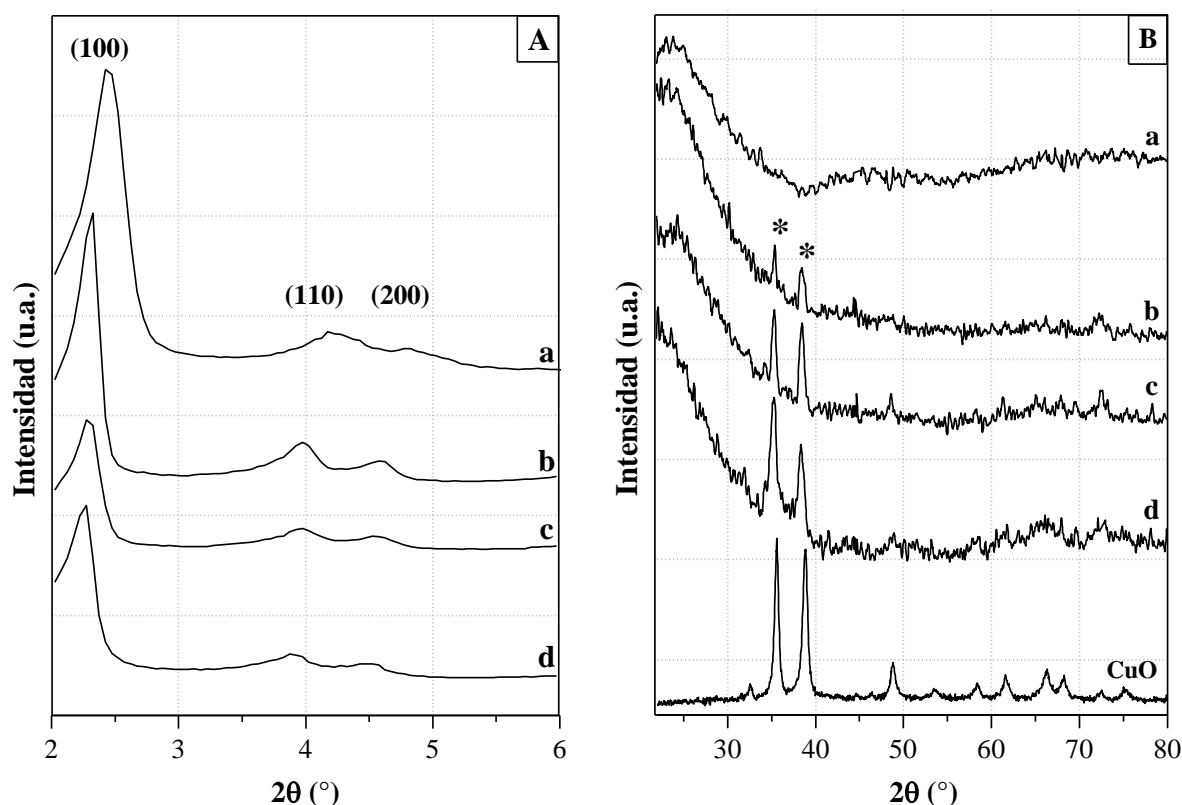


Figura 4.1: Patrones de DRX de las muestras. **A:** a bajo ángulo, **B:** a alto ángulo, (*) CuO. **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(1%) 1-20, **c:** Cu-TIE(2%) 1-20, **d:** Cu-TIE(5%) 1-20.

La Fig. 4.1 (B) presenta los patrones de difracción a alto ángulo para el soporte, las muestras modificadas con cobre sintetizadas en este estudio y el CuO puro. A $2\theta \sim 23^\circ$, todos

los sólidos muestran una señal ancha, típica de la sílice amorfa. Para los tres materiales modificados con cobre pueden identificarse otras dos señales situadas en torno a los $35,4^\circ$ y $38,6^\circ$, las cuales pueden ser asignadas a óxido de cobre(II) (CuO) cristalino de acuerdo con el patrón de difracción a alto ángulo del óxido puro. A partir de la intensidad relativa de los picos puede observarse que una mayor carga de cobre favorece la formación de cristales de óxidos más grandes probablemente localizados sobre la superficie externa del soporte. Por otro lado, es importante notar que para ninguno de los materiales sintetizados se observaron las señales principales ($2\theta \sim 36,5^\circ$ y $42,4^\circ$) relacionadas con la presencia de óxido de cobre(I) (Cu₂O) cristalino [25].

4.4.1.2 Adsorción – desorción de N₂ a 77 K

La Fig. 4.2 (A) muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para las muestras bajo estudio. Las mismas han sido desplazadas en el eje “y” para una mejor comparación.

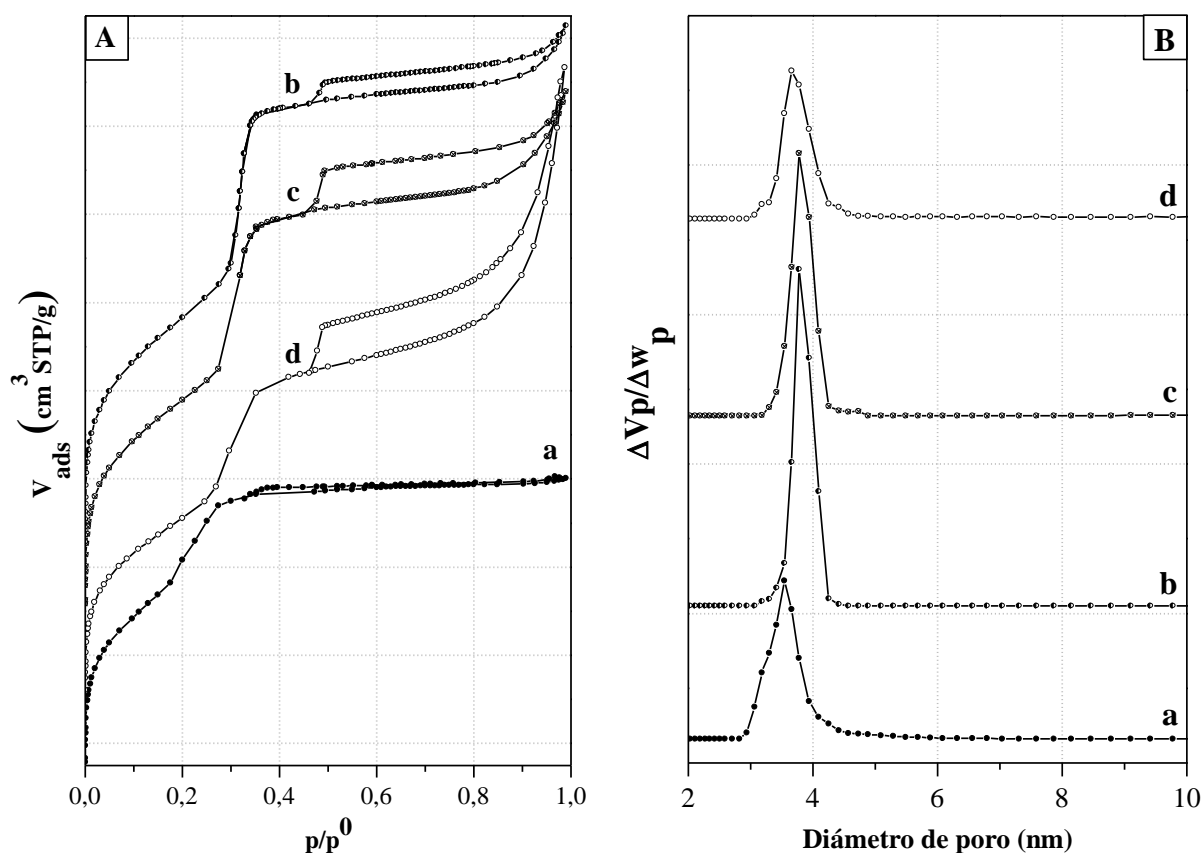


Figura 4.2: **A:** Isothermas de adsorción – desorción de N₂ a 77 K. **B:** Distribución de tamaño de poro. **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(1%) 1-20, **c:** Cu-TIE(2%) 1-20, **d:** Cu-TIE(5%) 1-20.

Estas isotermas son de tipo IV de acuerdo a la clasificación de IUPAC, las cuales son típicas para materiales mesoporosos. Todos los sólidos exhiben una etapa de condensación capilar estrecha en el intervalo de presiones relativas 0,1 - 0,35, relacionada con un buen ordenamiento estructural y un arreglo uniforme de poros. Tanto para la MCM-41 pura como para los materiales Cu-TIE, los bucles de histéresis de las isotermas se corresponden con la clasificación H4 de IUPAC, y exhiben ramas paralelas y casi horizontales que normalmente indican la presencia de poros tipo ranura [26]. Para el soporte mesoporoso, luego de la etapa de condensación capilar en los mesoporos primarios, existe una meseta que sugiere la ausencia de mesoporosidad secundaria (Capítulo III, sección 3.3.2.2). En cuanto a las isotermas de los materiales modificados con cobre, especialmente para la muestra con mayor contenido, el aumento en el consumo de N₂ a presiones relativas cercanas a 1 puede deberse a una cierta pérdida del orden estructural debida a la formación de una mesoporosidad secundaria presente en baja proporción. Esta última puede ser causada por: **(1)** el tratamiento hidrotérmico aplicado a los materiales durante la síntesis, el cual ocasiona que algunas de las paredes más débiles del soporte se derrumben y den origen a cavidades de mayor tamaño, o **(2)** la aglomeración de partículas de óxido fuera de la estructura de poros del soporte debido al contenido de cobre [22,27]. Todos los sólidos modificados con cobre muestran además una disminución en la rama de desorción a p/p^0 entre 0,45 y 0,5, la cual puede estar asociada con la presencia de poros tipo tintero generados por el tratamiento hidrotérmico, y/o a un efecto de percolación a causa del bloqueo de algunos de los poros del soporte acrecentado por un aumento en el contenido metálico [28]. Las distribuciones de tamaño de poro (PSD) para todos los materiales se muestran en la Fig. 4.2 (B). En todos los casos, pueden observarse distribuciones unimodales con tamaño de poro promedio entre 3,5 nm y 3,8 nm. Más aún, para las muestras modificadas con cobre se evidencia un pequeño desplazamiento de las PSD hacia diámetros de poro superiores, lo que podría estar relacionado con la mesoporosidad secundaria exhibida por estos sólidos.

La Tabla 4.1 recoge las propiedades texturales y químicas de los materiales sintetizados. Todas las muestras presentaron superficies específicas (S_{BET}) del orden de los 1000 m².g⁻¹ y volúmenes totales de poro (V_{TP}) próximos a 1 cm³.g⁻¹, que son valores típicos para materiales mesoporosos [21]. Es posible detectar una cierta reducción en la S_{BET} de los sólidos a medida que aumenta el contenido metálico. Este hecho podría dar cuenta de la presencia de partículas de óxido de cobre(II) con tamaño superior a 4-6 nm (como las detectadas por

DRX), las cuales al formarse en la superficie externa del soporte podrían bloquear algunos de los poros de la matriz causando por lo tanto una disminución de S_{BET} . Además, sólo para la muestra con el mayor contenido metálico se puede percibir un leve aumento del espesor de pared (e_p), lo cual da cuenta de la dispersión de los *nanoclusters* presentes dentro de los canales de la MCM-41.

Tabla 4.1: Propiedades texturales y composición química de los tamices moleculares mesoporosos.

Muestra	Contenido Cu (% p/p) ^a	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	d_p (nm) ^c	a_o (nm) ^d	e_p (nm) ^e
MCM-41	-	1190	3,5	4,08	0,6
Cu-TIE(1%)1-20	0,89	1125	3,8	4,38	0,6
Cu-TIE(2%)1-20	1,45	1030	3,8	4,44	0,6
Cu-TIE(5%)1-20	3,55	905	3,7	4,58	0,9

^a En el sólido final, determinado por AA.

^b Determinado por BET.

^c d_p : diámetro de poro promedio.

^d a_o : parámetro de celda, $(2/\sqrt{3})d_{100}$

^e e_p : espesor de pared, $a_o - d_p$.

4.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los materiales sintetizados fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido. Algunos resultados representativos se muestran en la Fig. 4.3 (a-h). Como se puede apreciar, a pesar que los materiales poseen un ordenamiento estructural a largo alcance evidenciado por DRX, las partículas de los sólidos presentan formas irregulares y existe una elevada proporción de fragmentos segregados, aglomerados en conjuntos con una amplia dispersión de tamaños.

Es importante notar que la morfología de las partículas obtenidas contrasta con la morfología esférica alcanzada por otros autores empleando un proceso de síntesis similar e hidróxido de trietilamonio (TEAOH), hidróxido de amonio (NH_4OH) o trietanolamina (TEA) como catalizadores básicos, en agua o una mezcla agua/etanol como solvente [22,29,30]. Es conocido que la formación de partículas de sílice mesoporosa es el resultado de mecanismos de nucleación y crecimiento que dependen en gran medida de múltiples parámetros de síntesis como el solvente empleado, la temperatura, el pH, la velocidad de agitación y la relación molar entre el agente plantilla y la fuente de silicio. No obstante, el reemplazo de

TEAOH/NH₄OH/TEA y etanol durante la síntesis del soporte por una solución acuosa de hidróxido de sodio modifica la morfología de las partículas obtenidas. Al añadir etanol en la mezcla de síntesis, esta sustancia actúa como co-solvente disminuyendo la polaridad de la solución base y generando partículas más esféricas [31]. Más aún, el empleo de trietanolamina permite controlar el proceso de nucleación e inhibir la formación de agregados, actuando como un agente acomplejante para las especies de silicato y adicionalmente como un encapsulador para partículas mesoporosas, limitando así su crecimiento y aglomeración [30].

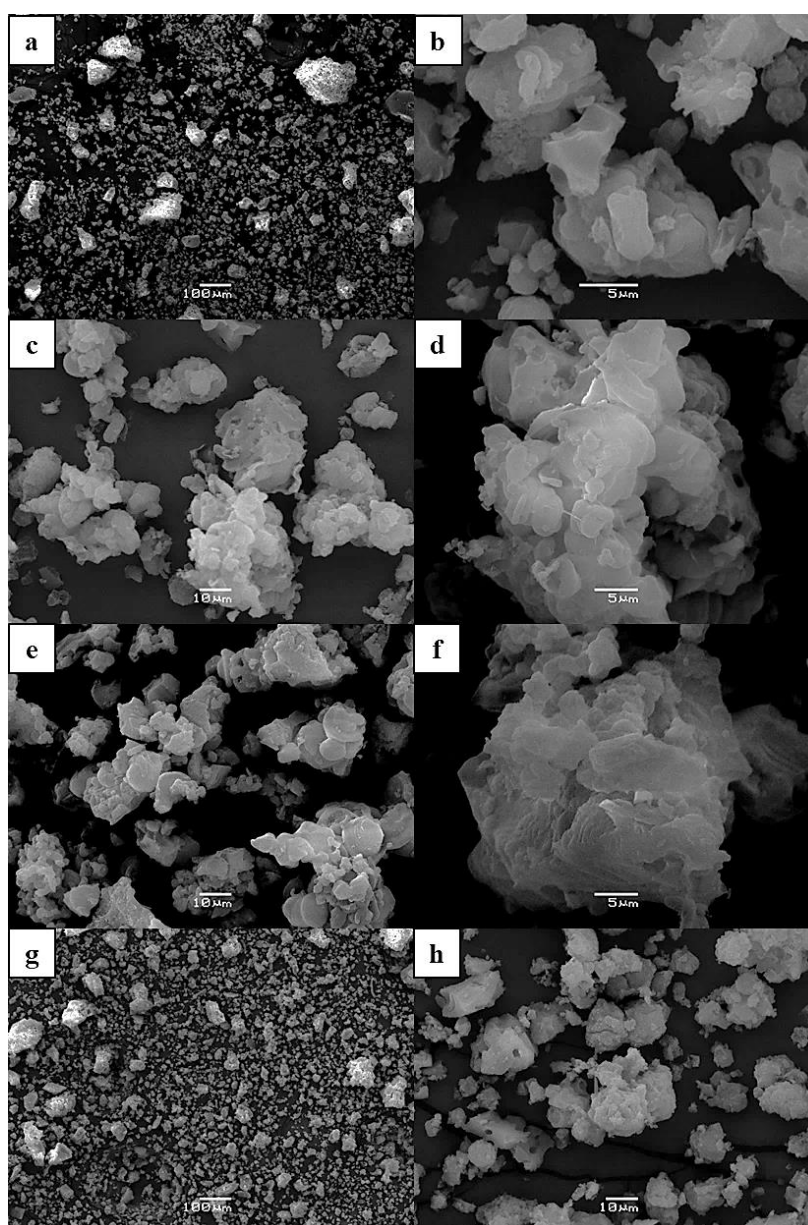


Figura 4.3: Imágenes SEM de las muestras **(a,b)**: MCM-41, **(c,d)**: Cu-TIE(1%) 1-20, **(e,f)**: Cu-TIE(2%) 1-20, **(g,h)**: Cu-TIE(5%) 1-20.

Por otro lado utilizando NaOH acuoso, el pH del medio es comúnmente más elevado que aquel obtenido empleando bases orgánicas, lo cual posiblemente dificulta controlar los procesos de hidrólisis de la sílice, nucleación y crecimiento de las partículas [32]. Al mismo tiempo, de acuerdo a la concentración de NaOH empleada en la síntesis, la conectividad entre las partículas primarias puede incrementarse dando lugar a aglomerados en la suspensión [33].

El tamaño y la morfología de las partículas de sílice mesoporosa desempeñan un papel fundamental en diferentes aplicaciones, como por ejemplo en sistemas de liberación controlada de fármacos [34,35]. Algunos autores sostienen incluso que partículas con morfología esférica permiten mejorar la eficiencia en sistemas catalíticos [36-38]. No obstante, Elías *et al.* [21] ha demostrado que soportes mesoporosos MCM-41, preparados en presencia de NaOH acuoso, exhiben una estructura con mejor ordenamiento hexagonal a largo alcance y mayores áreas específicas. Ambas características también favorecerían la eficiencia de los catalizadores, eliminando al mismo tiempo el uso de solventes y bases orgánicas durante su síntesis.

4.4.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El espectro XPS de un sólido Cu-TIE(X) 1-20 tomado como representativo se muestra en la Fig. 4.4 (A). La Tabla 4.2 recoge, para todas las muestras sintetizadas, las energías de enlace (BE) correspondientes a las señales principales del oxígeno y del silicio, las cuales son características de silicatos mesoporosos. Se detallan además, las energías de enlace de la señal principal y satélite para $\text{Cu}2p_{3/2}$, así como también la BE de la señal principal para $\text{Cu}2p_{1/2}$, tomando como referencia los valores correspondientes al CuO. Por último, los espectros XPS y Auger del cobre, para los sólidos calcinados en aire y la muestra Cu-TIE(5%) 1-20 reducida, son presentados en la Fig. 4.4 (B-C).

Para los materiales calcinados (Fig. 4.4 B, a-c) la presencia del satélite *shake-up* alrededor de 942 eV y la energía de enlace de $\text{Cu}2p_{3/2}$ a aproximadamente 933,3 eV, son características del cobre en estado oxidación +2 [39]. Igualmente, para confirmar esta asignación de señales, la muestra con el mayor contenido de cobre se redujo en flujo de H_2/Ar (5 %) a 250 °C durante 10 min y a continuación se aplicó alto vacío durante dos horas previas al análisis. Se puede notar que la energía de enlace de $\text{Cu}2p_{3/2}$ en el espectro de esta muestra (Fig. 4.4 B, d) es inferior (932,1 eV), y que tanto la señal satélite de $\text{Cu}2p_{3/2}$ como la de

Cu2p_{1/2} desaparecieron, lo que indica que todo el cobre presente en la superficie del sólido fue reducido a Cu⁺ o Cu⁰. Dado que para estas últimas especies la energía de enlace de Cu2p_{3/2} se solapa, y que ninguna de ellas posee satélites debido a su configuración de capa cerrada, para distinguir Cu⁺ de Cu⁰ es necesario analizar el espectro Auger de la muestra reducida.

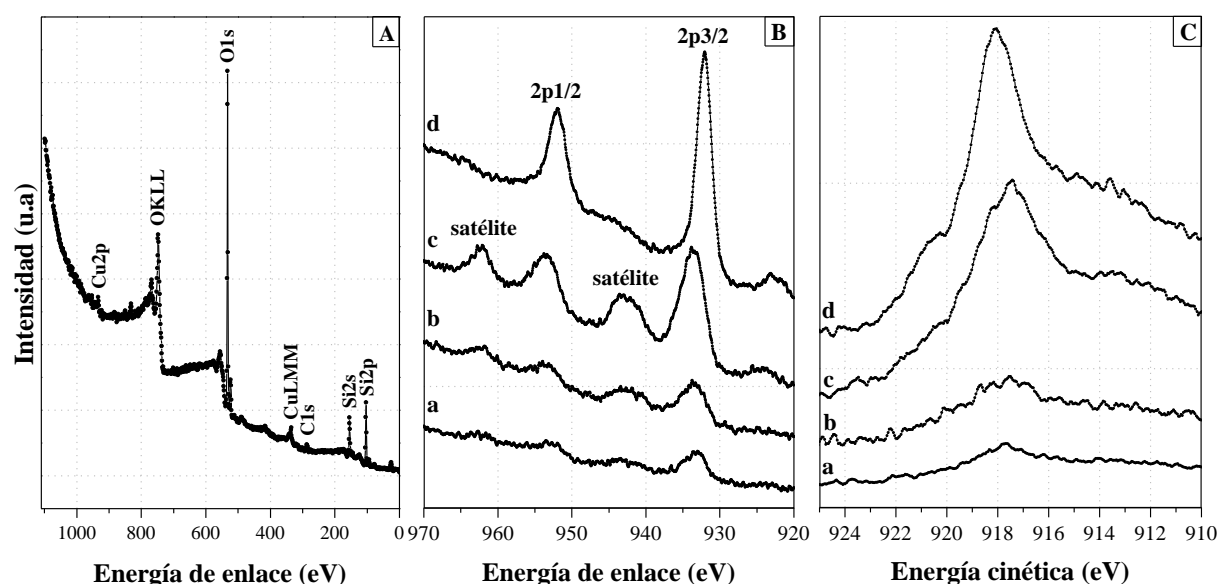


Figura 4.4: **A:** Espectro de XPS tomado como representativo, **B:** Espectro Cu2p y **C:** Espectro Auger. **a:** Cu-TIE(1%) 1-20, **b:** Cu-TIE(2%) 1-20, **c:** Cu-TIE(5%) 1-20, **d:** Cu-TIE(5%) 1-20 reducida.

Tabla 4.2: Energías de enlace de las muestras Cu-TIE(X) 1-20 y CuO como referencia.

Muestra	BE (eV)					KE (eV)	Parámetro Auger (eV)
	O1s	Si2p	Cu2p _{3/2}		Cu2p _{1/2} Señal principal		
			Señal principal	Satélite		L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	
Cu-TIE(1%)1-20	532,5	103,2	933,2	942,9	953,2	917,9	1851,1
Cu-TIE(2%)1-20	532,7	103,3	933,4	942,3	953,5	917,7	1851,1
Cu-TIE(5%)1-20	532,6	103,4	933,5	942,4	953,3	917,6	1851,1
CuO			933,3	942,0	953,3	917,7	1851,3

La Fig. 4.4 (C, d) exhibe sólo una señal Auger (CuL₃M_{4,5}M_{4,5}) centrada en un valor de energía cinética (KE) de 918,9 eV, la cual corresponde de acuerdo a bibliografía a Cu⁰ [40]. De esta manera, utilizando el espectro Auger de la muestra Cu-TIE(5%) 1-20 reducida como referencia se analizaron los espectros Auger de las muestras calcinadas. En la Fig. 4.4 (C, a-c), puede identificarse un pico a 917,7 eV como la señal Auger CuL₃M_{4,5}M_{4,5} correspondiente a Cu²⁺ (Tabla 4.2). Además, la suma de la energía de enlace de la señal principal de Cu2p_{3/2} y la

energía cinética del pico Auger dan como resultado una variable reconocida en bibliografía como parámetro Auger [41]. La misma puede ser utilizada como guía para la identificación del estado de oxidación del cobre en la superficie de los materiales. Como muestra la Tabla 4.2, para el óxido de cobre(II) el parámetro Auger corresponde a 1851,3 eV. Así, estos resultados indican que el cobre en la superficie de las muestras sintetizadas se encuentra presente, principalmente como especies Cu^{2+} .

De acuerdo con la identificación realizada, las señales $\text{Cu}2p_{3/2}$ de los materiales calcinados pueden ser deconvolucionadas como muestra la Fig. 4.5.

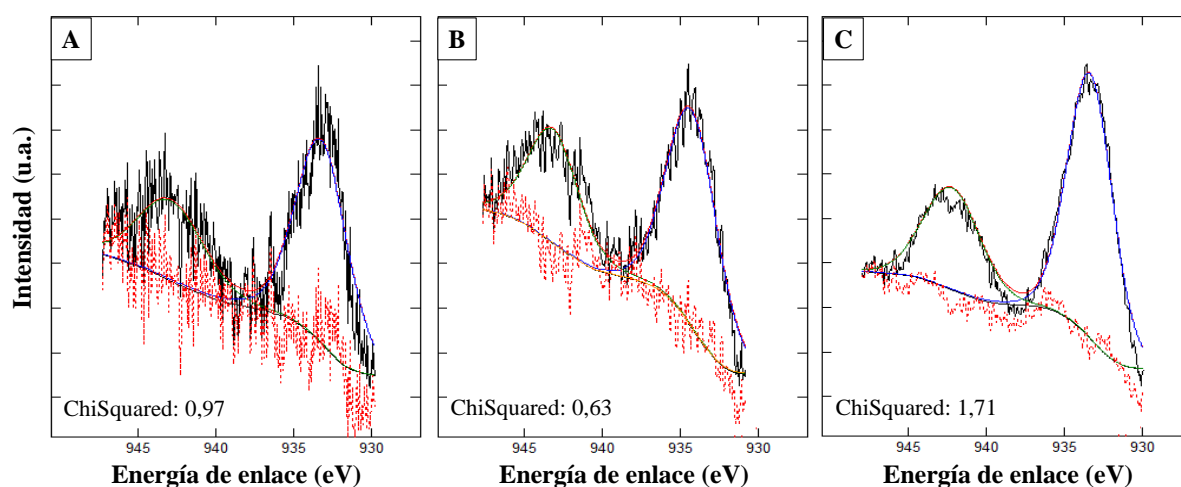


Figura 4.5: Espectros fotoelectrónicos $\text{Cu}2p_{3/2}$ deconvolucionados. **A:** Cu-TIE(1%) 1-20, **B:** Cu-TIE(2%) 1-20, **C:** Cu-TIE(5%) 1-20.

Como resultado del proceso de ajuste (Capítulo III, sección 3.3.7.4), la Tabla 4.3 detalla las concentraciones atómicas superficiales de cobre y las relaciones atómicas superficiales (Cu/Si) estimadas por XPS. Adicionalmente, se muestran las concentraciones *bulk* de cobre determinadas por AA y las relaciones atómicas Cu/Si correspondientes. Es importante mencionar que a manera de corroborar la certeza del ajuste realizado, la Tabla 4.3 también exhibe la relación atómica O/Si y la relación de intensidades entre la señal satélite y la principal de $\text{Cu}2p_{3/2}$ ($I_{\text{Cusat}}/I_{\text{Cu}2p}$) para cada sólido. En todos los casos la relación O/Si responde adecuadamente a la estequiometría del soporte silíceo y la relación de intensidades $I_{\text{Cusat}}/I_{\text{Cu}2p}$ para $\text{Cu}2p_{3/2}$ se encuentra dentro de los valores recomendados para CuO (0,5-0,55) [42]. Para las muestras Cu-TIE(X) 1-20, la relación superficial Cu/Si aumenta conforme se incrementa la carga metálica en el soporte, no obstante los valores

son considerablemente inferiores a aquellos determinados mediante AA. Esto sería consistente con la incorporación de cobre dentro de los canales mesoporosos.

Tabla 4.3: Variables superficiales y *bulk* de las muestras Cu-TIE(X)1-20.

Muestra	Valores estimados de la superficie ^a				Valores estimados del <i>bulk</i> ^b	
	Cu (% at.)	Cu/Si (at.)	O/Si (at.)	ICusat/ICu2p ^c	Cu (% p/p)	Cu/Si (at.)
Cu-TIE(1%)1-20	0,13	0,005	1,9	0,5	0,89	0,008
Cu-TIE(2%)1-20	0,22	0,007	1,9	0,6	1,45	0,014
Cu-TIE(5%)1-20	0,51	0,018	1,9	0,5	3,55	0,035

^a Determinados por XPS.

^b Determinados por AA.

^c ICusat/ICu2p: relación de intensidades entre las señales satélite y principal de Cu2p_{3/2}.

4.4.1.5 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa

Los espectros UV-vis RD de las muestras pueden observarse en la Fig. 4.6.

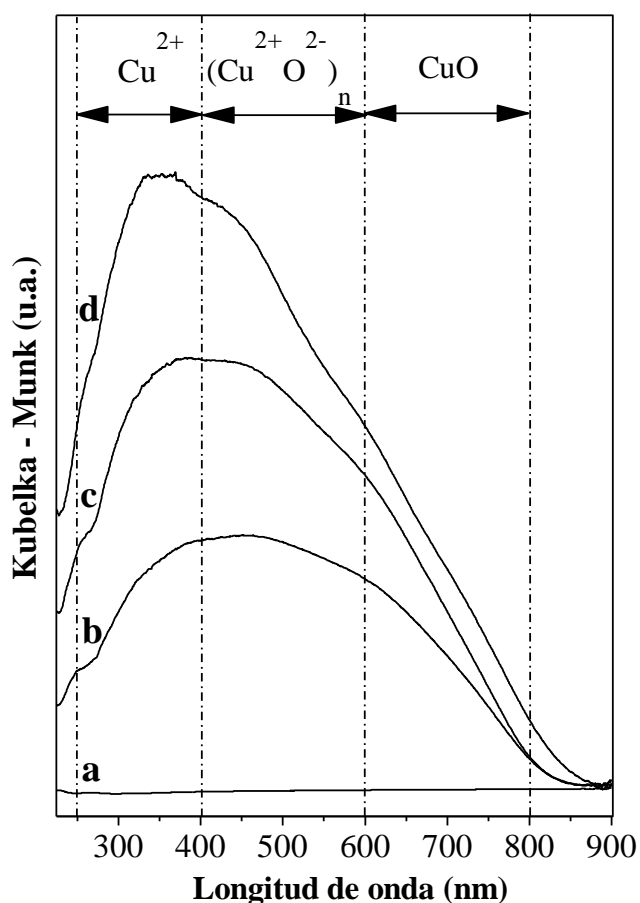


Figura 4.6: Espectros UV-Vis RD de las muestras sintetizadas con distinto contenido de Cu. a: MCM-41, b: Cu-TIE(1%) 1-20, c: Cu-TIE(2%) 1-20, d: Cu-TIE(5%) 1-20.

Entre 200 y 900 nm, todos los sólidos presentan una banda de absorción intensa que puede descomponerse en tres contribuciones, cada una de las cuales es asignada a una especie de cobre diferente presente en el material [22]. La primera señal, cuyo máximo está situado entre 310 nm y 350 nm puede asociarse a la transferencia de carga ligando-metal $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, es decir a cationes +2 aislados en coordinación con la red a través de oxígenos superficiales (Cu^{2+}) [43]. Los grupos silanoles de la matriz silícea pueden estabilizar los cationes aislados del metal hasta la saturación de la superficie del soporte, una vez alcanzado este límite, la oligomerización comienza a ocurrir por agregación de especies $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$. Este proceso conduce a la formación de *clusters* oligonucleares lineales (*nanoclusters*) en los que el cobre posee bajo número de coordinación [44,45]. Los *nanoclusters* podrían estabilizarse dentro de los canales mesoporosos debido a la descompensación de carga causada en la estructura silícea por la presencia de especies aisladas [46]. Los mismos pueden ser asignados a la banda situada entre 400 y 600 nm. Por último, el proceso de agregación de las especies $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$ culmina con la formación de nanopartículas de óxido, algunas de ellas lo suficientemente grandes como para ser observadas por DRX a alto ángulo. El CuO presenta una banda de absorción a aproximadamente 750 nm correspondiente a una transición de espín ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ del Cu^{2+} con simetría octaédrica [47]. Así, el último máximo situado entre 600 y 800 nm podría asociarse a transiciones d-d del cobre con simetría octaédrica distorsionada tetragonalmente. Se sabe que las bandas de absorción de UV-vis RD pueden moverse hacia longitudes de onda más cortas cuando el tamaño de las especies disminuye. Así, la posición relativa de la última contribución con respecto al CuO *bulk* daría cuenta del pequeño tamaño de las nanopartículas de óxido localizadas en la superficie externa del soporte [48].

El espectro de cada muestra fue deconvolucionado de acuerdo a las señales mencionadas. La Fig. 4.7 (A, B y C) muestra los resultados del proceso de ajuste, y la Fig. 4.8 presenta la distribución relativa y composición química en porcentaje en peso de las especies presentes en los sólidos sintetizados (resultados obtenidos considerando que las distintas especies poseen un coeficiente de absorción similar).

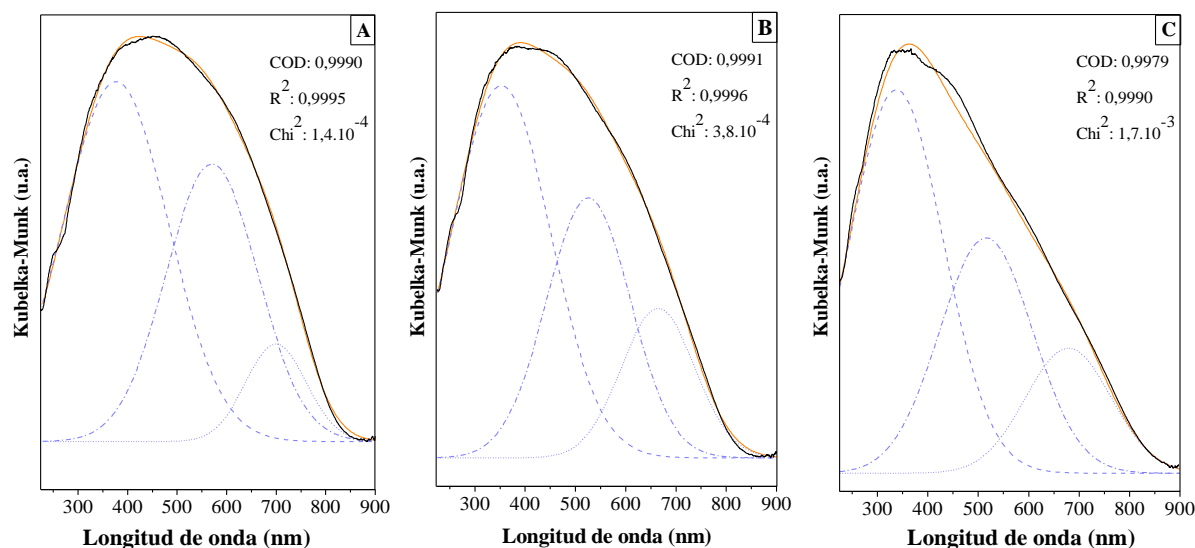


Figura 4.7: Espectros UV-vis RD deconvolucionados de las muestras **A:** Cu-TIE(1%) 1-20, **B:** Cu-TIE(2%) 1-20 y **C:** Cu-TIE(5%) 1-20. Línea anaranjada - curva final ajustada, líneas celestes – deconvoluciones.

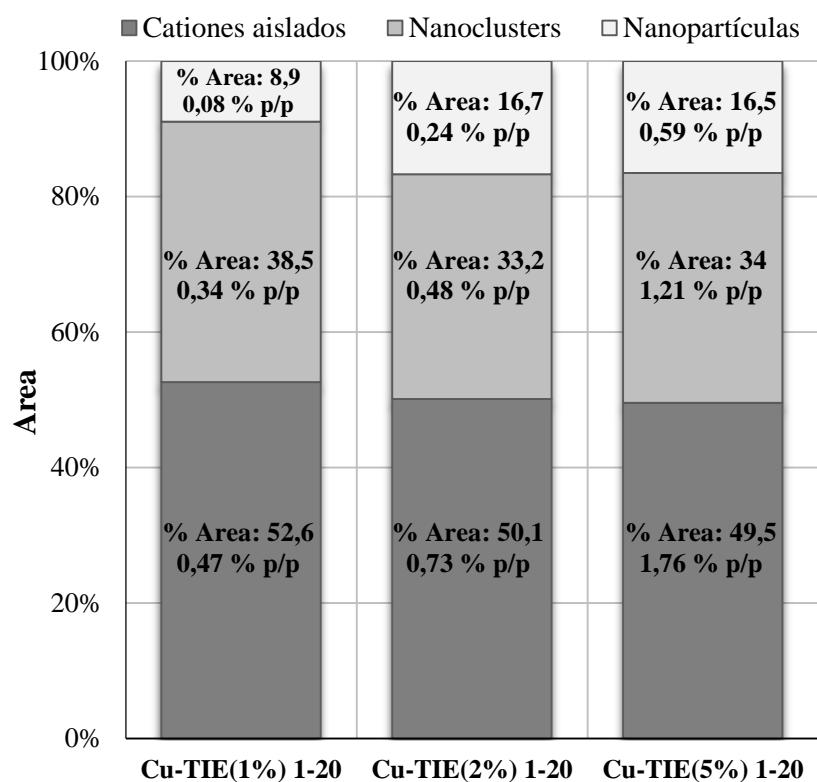


Figura 4.8: Composición química y distribución relativa de las especies de cobre en las muestras Cu-TIE(X) 1-20.

El porcentaje en peso de las especies de cobre en las muestras se estimó multiplicando el contenido metálico total en el sólido por el porcentaje de área de la especie de cobre

correspondiente (el área porcentual de cada especie fue calculada con respecto al área total del espectro). Como puede observarse en esta última figura, la distribución de las especies de cobre en porcentaje de área no cambia significativamente para las diferentes muestras. Por lo tanto, cuando el contenido metálico total aumenta, también lo hace el porcentaje en peso de cada especie. Así, el material Cu-TIE(5%) 1-20 exhibe la mayor cantidad de *nanoclusters* y nanopartículas de óxido de cobre expuestas, que podrían bloquear algunos de los poros y ocasionar una disminución de la S_{BET} , como ya se ha discutido a partir de los datos de adsorción-desorción de N_2 .

4.4.1.6 Espectroscopías FT-IR y FTIR-Py.

La técnica de FT-IR fue aplicada para caracterizar las propiedades superficiales de los materiales sintetizados e identificar los grupos funcionales característicos. Todos los espectros se muestran en la Fig. 4.9 (A) para la región entre 450 y 1350 cm^{-1} . Las bandas de absorción a 1238 y 1080 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico de los puentes siloxano Si-O-Si. Mientras que las bandas a 800 y 460 cm^{-1} indican el estiramiento simétrico y la flexión de dichos enlaces, respectivamente [49,50]. Estas señales son características de materiales MCM-41 y pueden ser observadas tanto para la matriz pura como para los sólidos modificados con cobre [51]. La banda a 960 cm^{-1} , por un lado puede ser interpretada como vibraciones de estiramiento asociadas a los grupos Si-O-H en materiales puros de silicio, mientras que para silicatos modificados con metales normalmente representa la superposición de vibraciones correspondientes a enlaces Si-O-H y Si-O-M [52,53]. Así, dado que la señal en cuestión es prácticamente imperceptible para la MCM-41 pero se observa claramente para los materiales modificados con cobre, se puede concluir que el soporte ha sido modificado exitosamente con el metal [54]. Además, a 570 cm^{-1} es posible detectar una banda para los materiales Cu-TIE(X) 1-20, comúnmente asociada a vibraciones de estiramiento para enlaces Cu-O pertenecientes a la estructura cristalina del CuO [55-58]. Así, los resultados obtenidos mediante IR refuerzan las observaciones realizadas mediante UV-vis RD y DRX.

Por otro lado, la Fig. 4.9 (B) muestra los espectros de FT-IR en el rango de la vibración de los enlaces O-H de los hidroxilos ($3200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) para la matriz pura y la muestra Cu-TIE(5%) 1-20, tomada como representativa de los sólidos modificados con cobre; ambos materiales previamente desgasados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 horas. Para la matriz sin

funcionalizar, puede observarse una señal intensa a 3746 cm^{-1} asignada a las vibraciones del enlace O-H de grupos silanoles aislados [59,60]. Para el material Cu-TIE(5%) 1-20 dicha banda permanece incluso luego de la modificación con cobre, lo cual estaría dando cuenta de la buena dispersión de las especies metálicas lograda a través del método de funcionalización aplicado [53,22]. No obstante, es posible observar una disminución en la intensidad relativa de la señal, probablemente relacionado al bloqueo de algunos grupos silanoles de la superficie debido a la coordinación con iones Cu para formar especies del tipo Si-O-Cu [46,61]. Al mismo tiempo puede detectarse un ensanchamiento de la banda debido posiblemente a la aparición de especies Cu-OH y a la interacción por enlaces puente hidrógeno con grupos Si-OH [59,62].

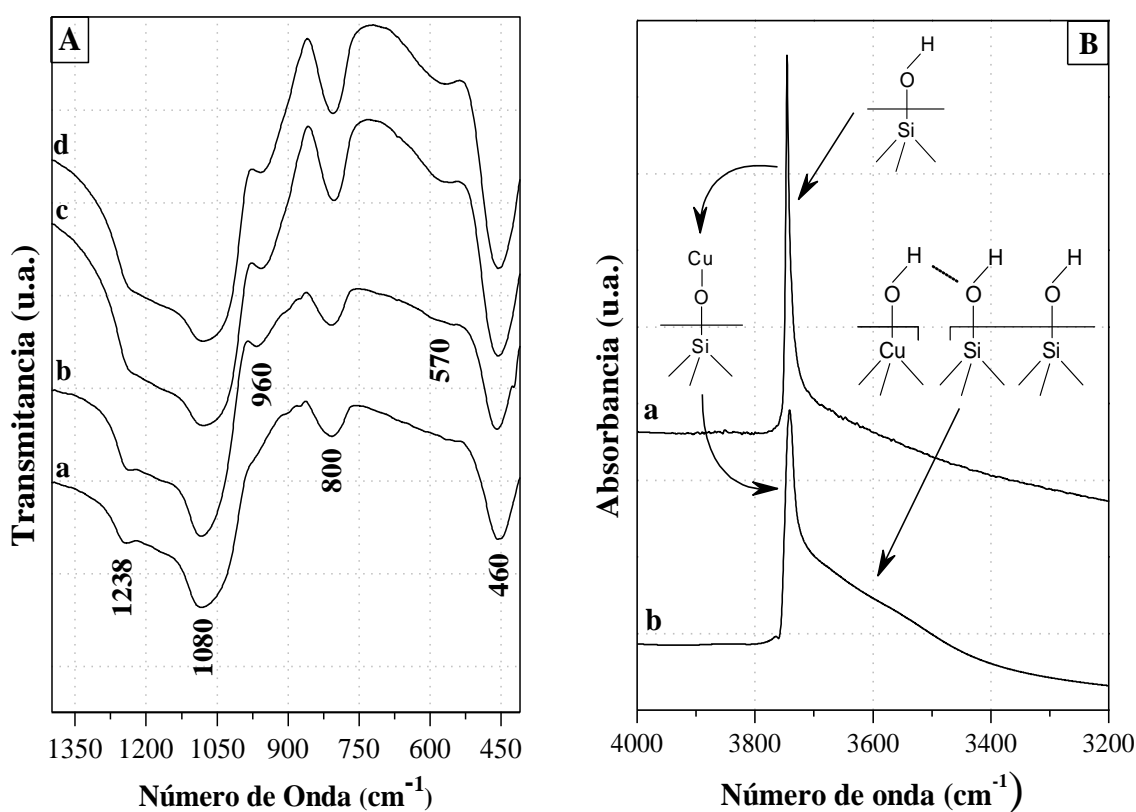


Figura 4.9: **A:** Espectros FT-IR en el rango de $400\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ para **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(1%) 1-20, **c:** Cu-TIE(2%) 1-20 y **d:** Cu-TIE(5%) 1-20. **B:** Espectros FT-IR en el rango de $3200\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ para **a:** MCM-41 y **b:** Cu-TIE(5%) 1-20 (tomado como representativo).

La presencia de sitios ácidos de Lewis (L) y Brønsted (B) en los catalizadores preparados fue verificada por espectroscopia FT-IR empleando piridina (Py) como molécula sonda. La Fig. 4.10 muestra los resultados obtenidos para el soporte y los sólidos modificados con

cobre, desorbidos a (A) 50, (B) 100 y (C) 200 °C. Con el fin de hacer un análisis semi-cuantitativo comparativo, todos los espectros fueron afectados por la masa de la pastilla correspondiente.

La matriz presenta dos bandas a 1446 y 1597 cm^{-1} asociadas a piridina enlazada a hidrógeno (H-Py) [63], que desaparecen luego de la evacuación a 200 °C, lo cual da cuenta de la debilidad de este enlace. Para las muestras modificadas con cobre, si bien también pueden observarse las bandas correspondientes a H-Py, las mismas se encuentran solapadas con bandas a 1451 y 1608 cm^{-1} respectivamente, asociadas a piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis (L-Py). No obstante, luego de la desorción a 200 °C, es posible observar que estas últimas bandas se diferencian de las de H-Py, ya que los sitios de Lewis son lo suficientemente fuertes como para retener piridina hasta 200 °C. Carraro *et al.*, atribuyeron la presencia de estos sitios ácidos L-Py principalmente a especies metálicas aisladas, en base a estudios de IR-Py realizados sobre muestras reducidas [61].

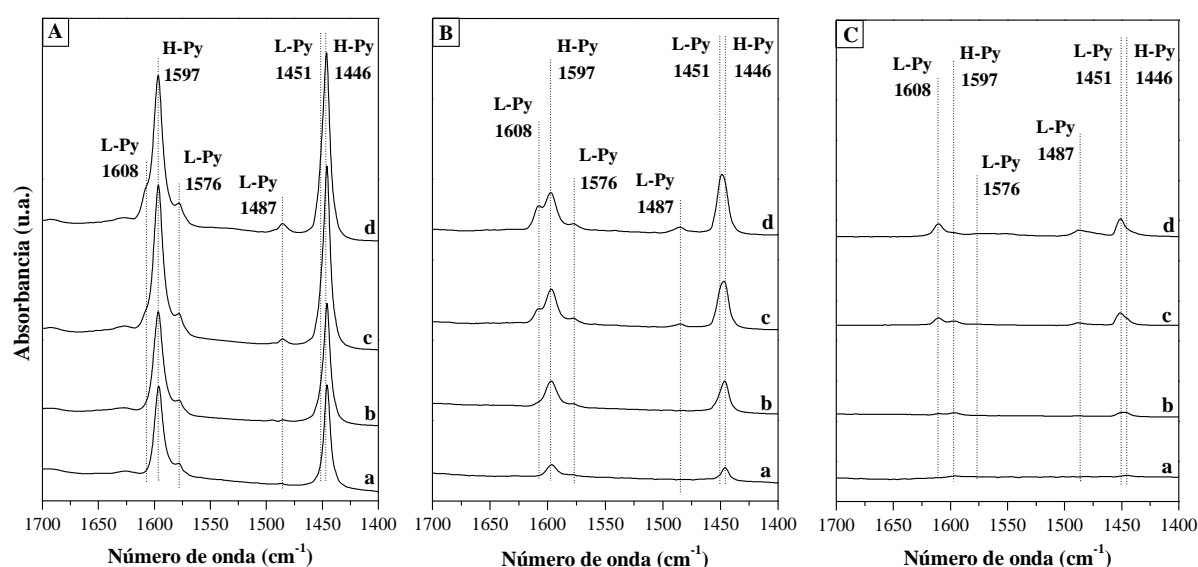


Figura 4.10: Espectros FT-IR de piridina adsorbida y subsecuente evacuación a **A:** 50°C, **B:** 100°C y **C:** 200 °C, para **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(1%) 1-20, **c:** Cu-TIE(2%) 1-20 y **d:** Cu-TIE(5%) 1-20.

Los sólidos Cu-TIE(X) 1-20 exhiben además dos señales a 1576 y 1487 cm^{-1} . La primera resulta de la interacción de piridina con sitios ácidos de Lewis débiles, por lo que desaparece luego de la desorción a 200 °C. La segunda puede corresponder tanto a la interacción de piridina con sitios ácidos Lewis como de Brønsted [64]. No obstante, al no detectarse bandas características correspondientes a sitios ácidos de Brønsted (1540 y 1636 cm^{-1}) [46], puede

deducirse que la señal a 1487 cm^{-1} indica la presencia de sitios ácidos de Lewis. Más aún, en todos los casos se observa que la intensidad de las bandas asignadas a los sitios L-Py aumenta con la carga de metal en el soporte.

4.4.2 Actividad catalítica de los materiales en la oxidación de limoneno con H_2O_2 y TBHP

4.4.2.1 Experimentos blanco con H_2O_2 y TBHP

En primera instancia, se realizó una serie de experimentos blanco (sin limoneno) con el objeto de determinar el efecto del catalizador y la temperatura sobre los oxidantes (H_2O_2 y TBHP). El material Cu-TIE(2%) 1-20 (con un contenido metálico intermedio) fue seleccionado como catalizador prueba para estos experimentos. La Fig. 4.11 muestra la evolución de la conversión de oxidante con el tiempo para cada experimento blanco.

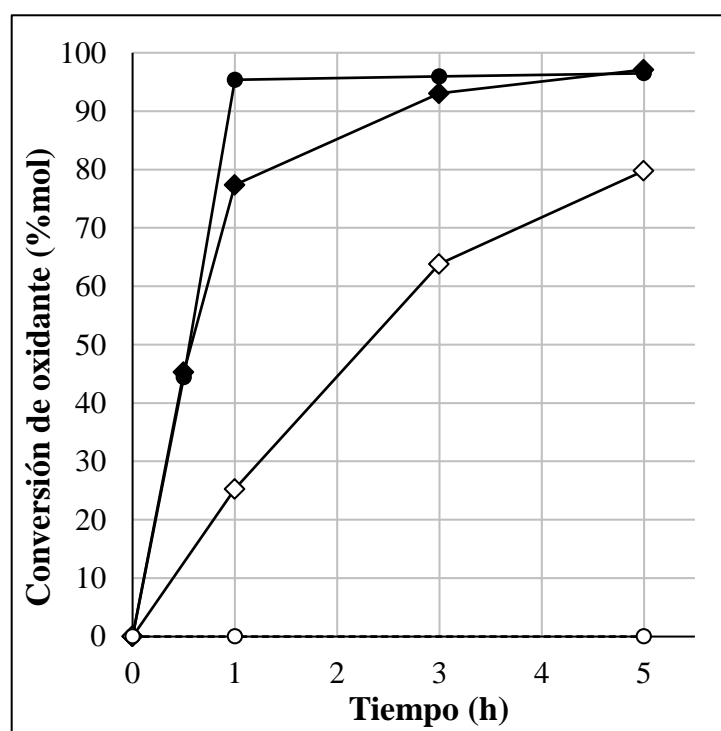


Figura 4.11: Conversión de oxidante vs. tiempo de reacción: (●) H_2O_2 con catalizador, (○) H_2O_2 sin catalizador, (◆) TBHP con catalizador, (◇) TBHP sin catalizador. Condiciones de reacción: Cu-TIE(2%) 1-20 = 100 mg, temperatura = $70\text{ }^\circ\text{C}$, solvente: AcN.

Como se puede observar, el TBHP se consume sin catalizador a la temperatura empleada. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que el TBHP se descompone

homolíticamente en *t*-butanol y oxígeno molecular, siguiendo un mecanismo vía radicales libres [6]. Empleando cromatografía gaseosa y un testigo se confirmó la generación de *t*-butanol en el medio de reacción. En el caso del H₂O₂, el perfil correspondiente no muestra conversión, lo que implica que este oxidante es estable a la temperatura evaluada. Estos hallazgos podrían estar relacionados con la mayor energía del enlace O–O en la molécula de H₂O₂ en relación a TBHP. Cuando se agregó el material Cu-TIE(2%) 1-20 al medio de reacción, se aceleró la velocidad de descomposición de ambos oxidantes alcanzando un valor superior al 90 % después de 5 horas. Esto indica que, bajo las condiciones empleadas, el material modificado con cobre actúa como un iniciador, catalizando el proceso de generación de radicales [2].

4.4.2.2 Identificación de reactivos y productos de reacción

La Fig. 4.12-1 exhibe un cromatograma típico de reactivos y productos obtenido para la oxidación de limoneno. Empleando reactivos puros pudo determinarse que la señal que aparece a 1,16 min corresponde al solvente (AcN), mientras que los picos a 8,96 min y 9,86 min pertenecen al reactivo (limoneno). A continuación (Fig. 4.12, 2-8), se muestran los espectros de masa correspondientes a cada uno de los picos cromatográficos no identificados de la Fig. 4.12-1 Para cada tiempo de retención, indicado entre paréntesis, se presenta el solapamiento de los espectros de masas (rojo: muestra, azul: librería de espectros NIST 2.0) junto a los porcentajes de coincidencia (match).

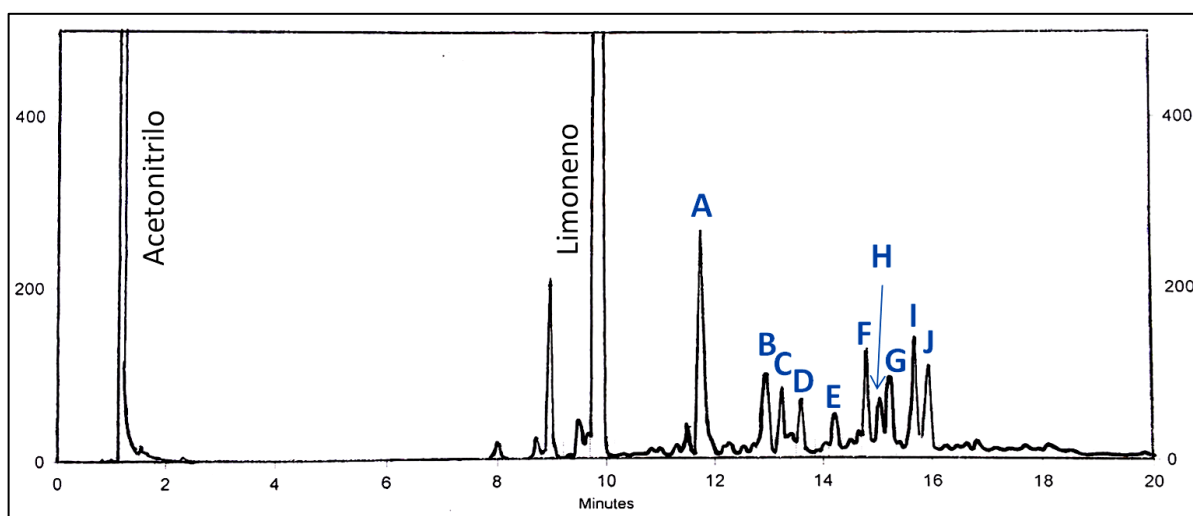


Fig. 4.12-1: Cromatograma típico de una muestra de la reacción de oxidación de limoneno.

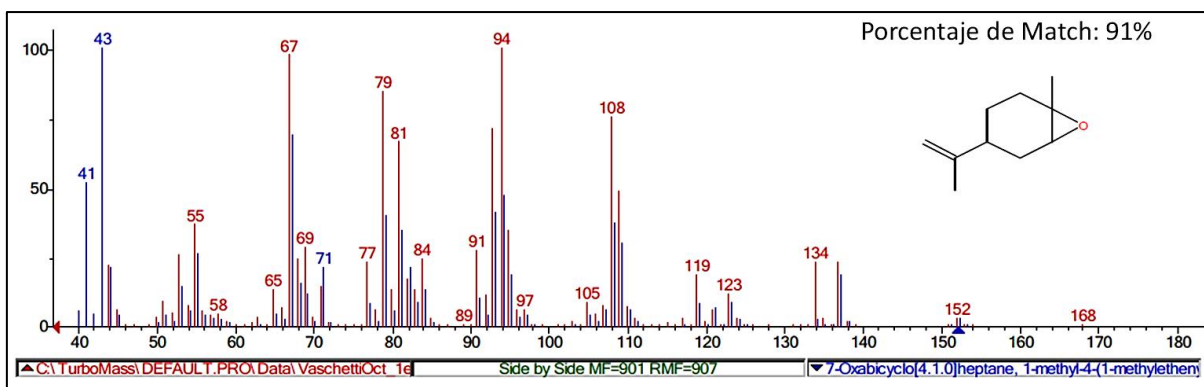


Fig. 4.12-2: Señal A, 1,2-epoxilimoneno (11,74 min).

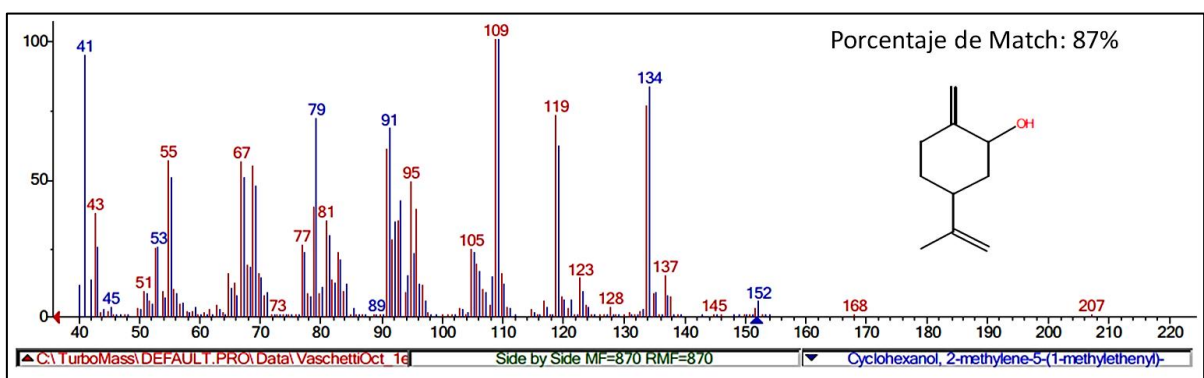


Fig. 4.12-3: Señal B, Isocarveol (12,96 min).

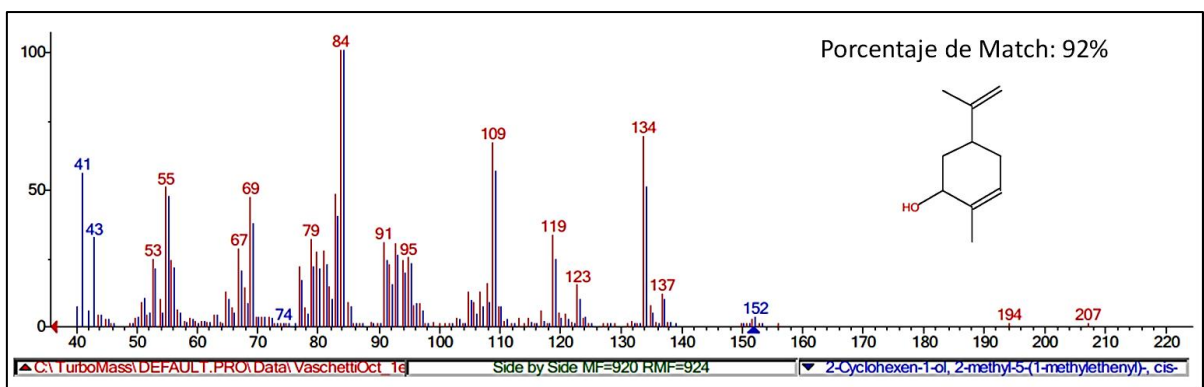


Fig. 4.12-4: Señal C, Carveol (13,25 min).

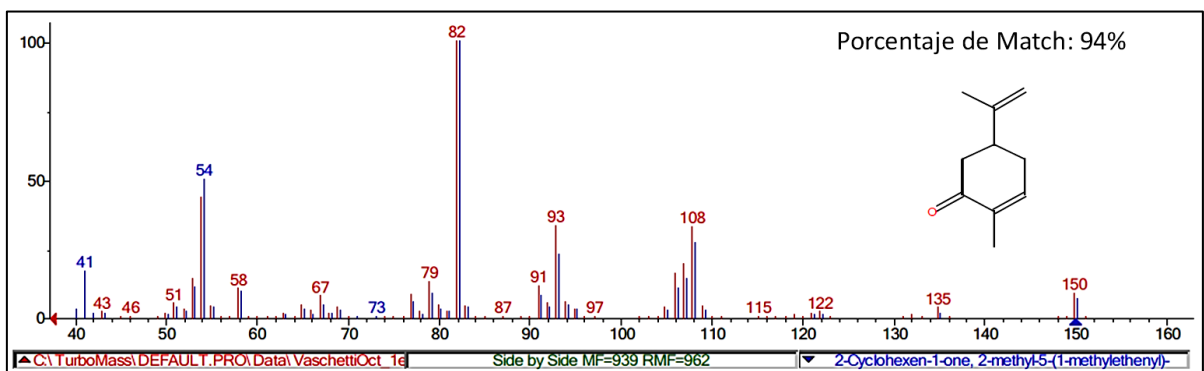


Fig. 4.12-5: Señal D, Carvona (13,59 min).

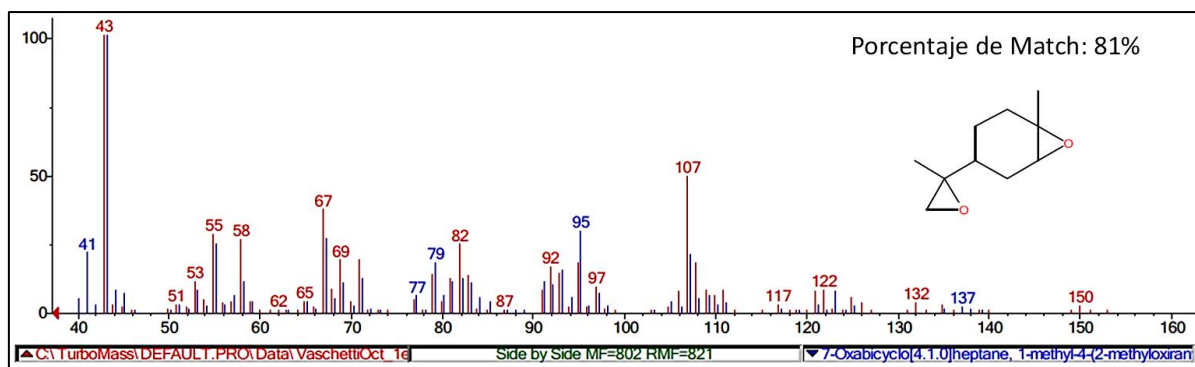


Fig. 4.12-6: Señal E, 1,2:8,9-diepoxilimoneno (14,21 min).

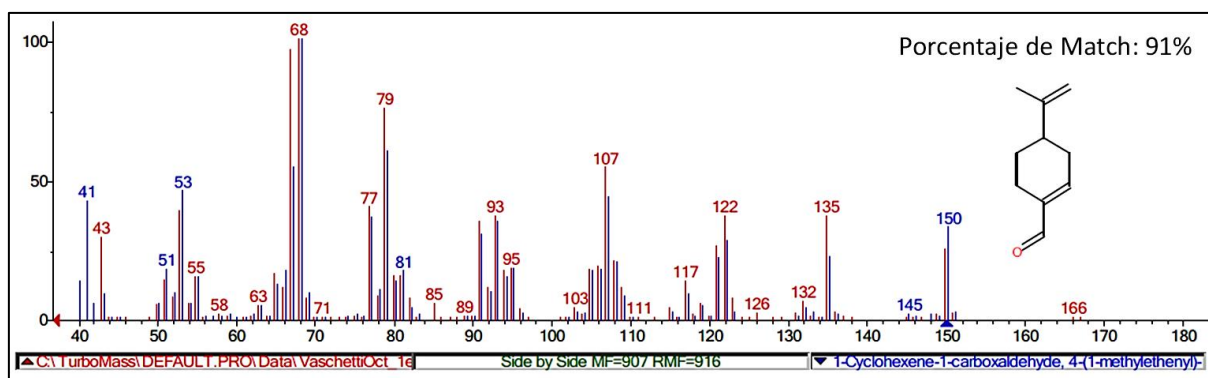


Fig. 4.12-7: Señal F, Perilaldehído (14,81 min).

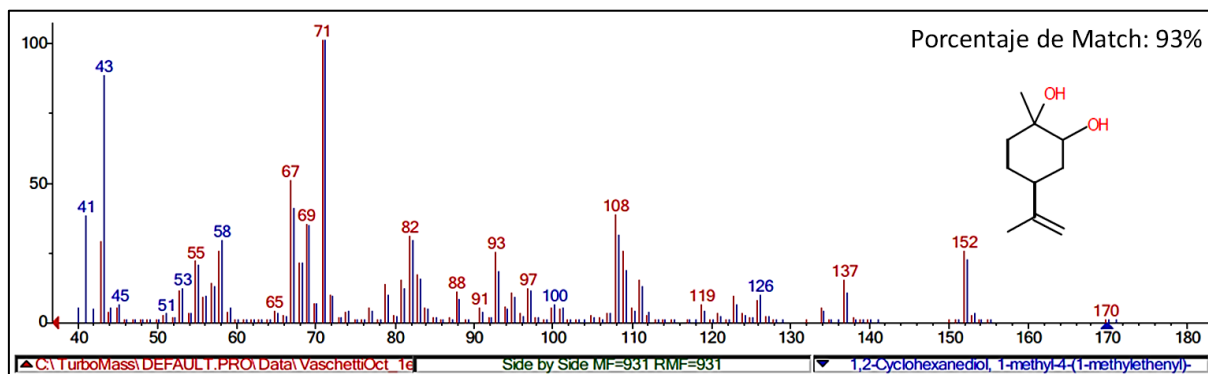


Fig. 4.12-8: Señal G, 1,2-limonenodiol (15,21 min).

En cuanto a las señales H, I y J, el contraste con los espectros de masa de la librería NIST 2.0 arrojó porcentajes de coincidencia bajos con una amplia variedad de compuestos. Por esta razón, la identificación de las señales se realizó en base a los fragmentos principales detectados en los espectros experimentales y por comparación con datos de bibliografía. De esta forma, se encontró que los tres picos corresponden a diferentes hidroperóxidos de limoneno y los resultados hallados por CG-MS concuerdan con los espectros reportados por Schieberle y colaboradores [65]. En los tres casos pueden detectarse los mismos iones pero

con abundancias diferentes. El peso molar de estos compuestos es $168 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sin embargo es común que el ion molecular no aparezca en espectros obtenidos mediante ionización por impacto electrónico. No obstante Karlberg *et al.* [66] demostraron que utilizando ionización química en modo negativo es posible detectar el ion $[\text{M}-1]^-$ con m/z 167 para todos los hidroperóxidos. La Fig. 4.12-9 muestra los espectros CG-MS experimentales y su asignación a los hidroperóxidos de limoneno correspondientes. Con estos resultados fue posible realizar la identificación de reactivos y productos presentada en la Fig. 4.13.

Con el objetivo de simplificar en los próximos capítulos la interpretación de los resultados catalíticos, las selectividades correspondientes a los tres hidroperóxidos se suman y se presentan bajo la denominación “hidroperóxido de limoneno”. Asimismo, se considera a p-menta-6,8-dien 2-hidroperóxido como representativo de estos compuestos cada vez que se haga referencia a los mismos. De igual manera, las selectividades de isocarveol y carveol se agrupan bajo la denominación de “carveol” y se toma este último como representativo de ambos compuestos cada vez que se haga referencia a los alcoholes.

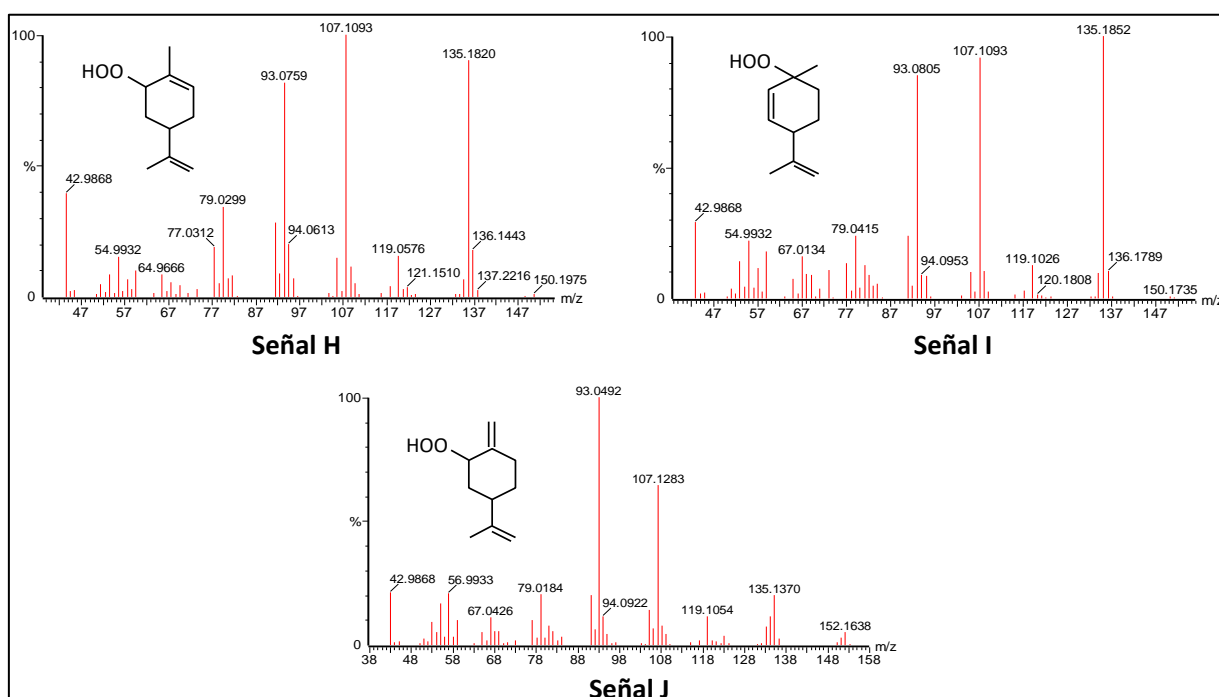


Fig. 4.12-9: Señal H, p-menta-6,8-dien 2-hidroperóxido (15,04 min). Señal I, p-menta-2,8-dien 1-hidroperóxido (15,68 min). Señal J, p-menta-[1(7),8]-dien 2-hidroperóxido (15,94 min).

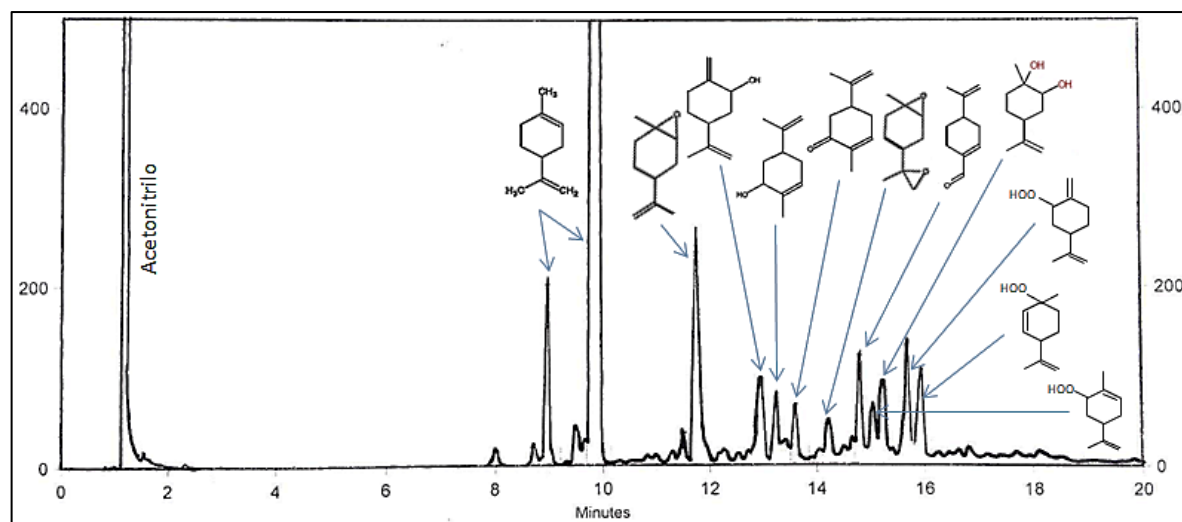


Fig. 4.13: Cromatograma de una muestra de la reacción de oxidación de limoneno junto a la identificación de sus señales.

4.4.2.3 Resultados de la evaluación catalítica de los materiales

De acuerdo a los análisis de CG-MS presentados en la sección anterior, la mezcla de productos obtenida en la evaluación catalítica de las muestras Cu-TIE(X) 1-20 está compuesta por especies formadas como resultado de la oxidación de los dobles enlaces (1,2-epoxilimoneno, 1,2:8,9-diepoxilimoneno y 1,2-limonenodiol), del enlace C-H alílico de la posición 6 (carveol, carvona e hidropéroxido de limoneno) y del enlace C-H alílico de la posición 7 (perilaldehído). Los valores de conversión de limoneno (X_{limoneno}) y selectividad a productos luego de 5 horas para ambos oxidantes, en presencia/ausencia de catalizador, se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Oxidación de limoneno con TBHP y H_2O_2 .

Oxidante	X_{limoneno} (%mol)	Selectividad (%)							
		1,2-epoxi limoneno	1,2:8,9-diepoxi limoneno	1,2- limonenodiol	Carveol	Carvona	Perilaldehído	Hidropéroxido de Limoneno	
TBHP	Sin cat.	3,8	8,6	0,0	0,0	8,6	6,7	13,8	62,3
	Con cat.	19,3	6,7	0,0	0,0	5,3	5,1	11,6	71,4
	Con cat. ^a	9,5	6,8	0,0	0,0	0,0	5,9	12,9	74,4
	Con cat. ^b	10,0	7,5	0,0	0,0	0,0	5,8	13,9	72,8
H_2O_2	Sin cat.	1,0	75,2	0,0	0,0	24,8	0,0	0,0	0,0
	Con cat.	8,5	37,2	15,9	5,6	13,1	7,2	9,1	11,9

Condiciones de reacción: relación molar limoneno/oxidante = 2, Cu-TIE(2%) 1-20 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN, tiempo de reacción = 5 horas.

^a Con BHT (8 % de los moles iniciales de limoneno), añadidos al comienzo de la reacción.

^b Empleando ambiente de N_2 .

Para TBHP, la conversión de olefina alcanzó 19,3 % en presencia del catalizador y 3,8 % en ausencia del mismo. En ambos casos se obtuvieron selectividades similares, resultando ser el hidroperóxido de limoneno el principal producto de reacción con una selectividad del 71,4 % y 62,3 %, respectivamente. Estos resultados indican que el catalizador no modifica el mecanismo de reacción, pero desempeña un papel importante al aumentar su velocidad. Otros productos de reacción como 1,2-epoxilimoneno, carvona, y perilaldehído se obtuvieron en porcentajes más bajos.

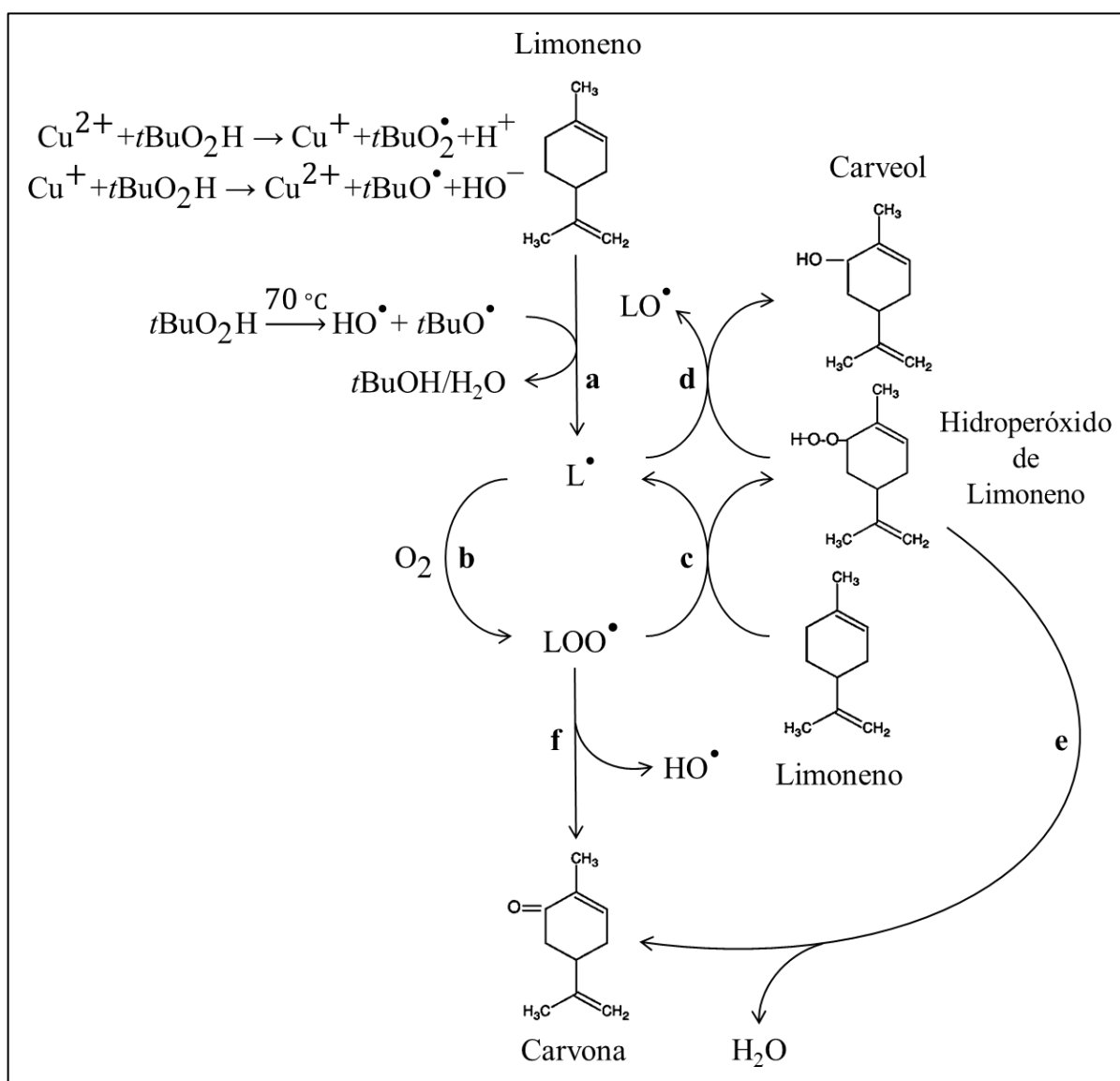
Cuando se utilizó H_2O_2 como oxidante, la conversión de limoneno alcanzó un valor del 8,5 % en presencia del catalizador. 1,2-epoxilimoneno, 1,2:8,9-diepoxilimoneno y 1,2-limonenodiol se obtuvieron con una selectividad del 58,7 %. El 41,3 % restante incluye carveol, carvona, perilaldehído e hidroperóxido de limoneno. Mientras tanto, la reacción sin catalizador exhibió una conversión de limoneno muy baja (1 %), indicando que en el caso del H_2O_2 es necesaria la presencia del tamiz mesoporoso modificado con cobre para iniciar el proceso de oxidación.

4.4.2.4 Mecanismo de reacción propuesto utilizando TBHP como oxidante

De acuerdo a los resultados analizados previamente, la distribución de productos de oxidación obtenida depende del tipo de oxidante empleado (Tabla 4.4). Con el objetivo de explicar esta observación, se propone el mecanismo que se muestra en el Esquema 4.1 como posible vía de reacción para la oxidación de limoneno cuando se utiliza TBHP como oxidante y materiales Cu-TIE(X) 1-20 como catalizadores.

El cobre actúa como iniciador redox catalizando la reacción por medio de una transferencia electrónica, en la cual el estado de oxidación del metal varía entre +2 y +1, generando radicales libres. Así, las especies aisladas Cu^{2+} presentes en el tamiz mesoporoso con cobre podrían ser responsables de acelerar la etapa inicial de la cadena radicalaria, produciendo radicales alcoxi ($tBuO^\bullet$) y alquilperoxilo ($tBuO_2^\bullet$). Más aún, la temperatura produce radicales hidroxilo (HO^\bullet) por ruptura homolítica del enlace O–O del TBHP ($tBuO_2H$). En la etapa **(a)**, los radicales alcoxi e hidroxilo generados sustraen un hidrógeno alílico de una molécula de limoneno para producir un radical limoneno (L^\bullet) y *t*-butanol ($tBuOH$) o agua respectivamente. El paso **(b)** muestra cómo la interacción de L^\bullet con oxígeno molecular produce un radical LOO^\bullet . Luego, un hidrógeno es transferido desde el sustrato al radical LOO^\bullet generando hidroperóxido de limoneno ($LOOH$) y otro radical L^\bullet , etapa **(c)**. A

continuación, el hidroperóxido de limoneno puede oxidarse para dar carveol y carveol, pasos **(d)** y **(e)** respectivamente. Además, la carveol también puede obtenerse a través de la etapa **(f)**. Asimismo, el perilaldehído (no mostrado en el Esquema 4.1), se obtuvo por oxidación alílica en la posición 7 de la molécula de limoneno. En este caso, el alcohol perílico no fue detectado como producto de reacción, lo que indica que puede obtenerse perilaldehído directamente a partir de limoneno y no necesariamente a través del alcohol. Esta observación está de acuerdo con resultados reportados por Naróg *et al.* [67].

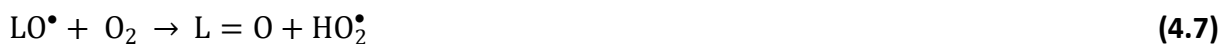


Esquema 4.1: Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación del limoneno con TBHP catalizado por Cu-TIE(X) 1-20.

Adicionalmente, óxido de limoneno se obtuvo con una selectividad del 6,7 %. Su formación puede ser interpretada considerando que los radicales peroxilo (LOO^\bullet y $t\text{BuO}_2^\bullet$) pueden adicionarse al doble enlace C=C para dar 1,2-epoxilimoneno (LO) (Ecs. (4.5) y (4.6)).



Mientras que la abstracción de un hidrógeno alílico y la adición de un radical al enlace insaturado C=C, son procesos en competencia en la oxidación de olefinas [2,68,69], en este sistema los productos alílicos fueron favorecidos con una selectividad total del 93,4 % (suma de los valores de selectividad presentados en la Tabla 4.4 para: carveol, carvona, perilaldehído e hidroperóxido de limoneno). Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que LOO^\bullet y $t\text{BuO}_2^\bullet$ son radicales voluminosos, por lo que su acercamiento al doble enlace del limoneno está impedido y como resultado la oxidación alílica se ve favorecida. Finalmente, cantidades adicionales de carvona ($\text{L} = \text{O}$) y carveol (LOH) pueden ser obtenidas por medio de las ecuaciones (4.7) - (4.11).



Con el fin de confirmar el mecanismo propuesto, se llevó a cabo una nueva reacción empleando butilhidroxitolueno (BHT) como atrapador de radicales. Una pequeña cantidad de BHT se añadió junto con el catalizador al principio de la reacción. La Fig. 4.14 compara la conversión de limoneno en función del tiempo para una reacción típica con TBHP y otra con el atrapador de radicales.

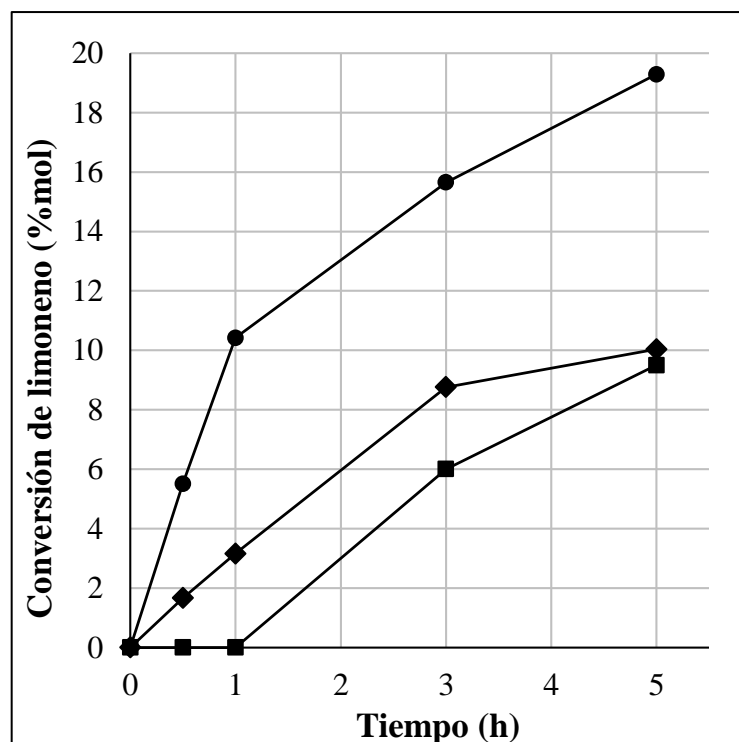
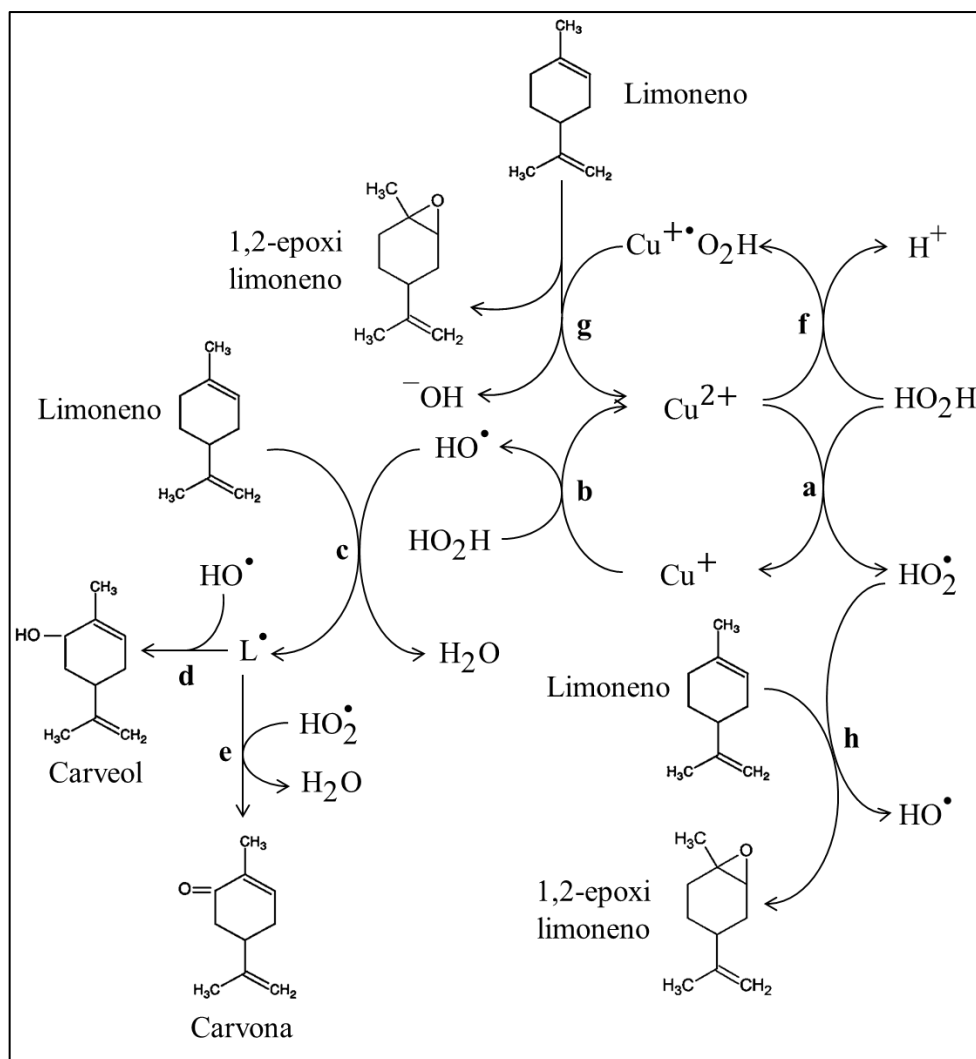


Figura 4.14: Conversión de limoneno vs. tiempo de reacción: (●) Reacción típica, (◆) Ambiente de N₂, (■) con BHT. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/TBHP = 2, Cu-TIE(2%) = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Como se puede apreciar, durante la primera hora en presencia de BHT, no se formó ningún producto. Luego, después de que el BHT se consumió por completo, la reacción radicalaria tuvo lugar. La distribución de productos después de 5 horas (Tabla 4.4) mostró un comportamiento similar a la reacción típica, obteniendo alrededor de un 70 % de selectividad al hidroperóxido de limoneno. Esto indica que todos los productos se forman a través de un mecanismo radicalario. La reacción se probó también en ambiente de nitrógeno obteniendo una conversión de limoneno considerablemente más baja que la de la reacción típica, sin cambios en la selectividad (Fig. 4.14, Tabla 4.4). Esto muestra que el oxígeno molecular desempeña un papel importante durante la propagación de la reacción radicalaria, verificando el mecanismo de oxidación propuesto.

4.4.2.5 Mecanismo de reacción propuesto utilizando H₂O₂ como oxidante

Por otro lado, la distribución de los productos obtenida con H₂O₂ y el catalizador Cu-TIE(2%) 1-20 (Tabla 4.4) puede ser explicada de acuerdo al mecanismo mostrado en el Esquema 4.2.



Esquema 4.2: Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación del limoneno con H_2O_2 catalizado por Cu-TIE(X) 1-20 .

Al igual que en el caso del TBHP, la activación del oxidante (HO_2H) por las especies aisladas Cu^{2+} presentes en el tamiz molecular mesoporoso produce radicales peroxilo (HO_2^\bullet) e hidroxilo (HO^\bullet), etapas (a) y (b) [70]. Como ya fue discutido, los radicales HO^\bullet pueden sustraer un hidrógeno alílico de la olefina y generar un radical L^\bullet (paso c), el cual puede luego formar carveol y carvona a través de los pasos (d) y (e) respectivamente. Por otro lado, una molécula de H_2O_2 podría coordinarse a un sitio aislado Cu^{2+} (sitio ácido de Lewis) en el catalizador para producir la especie $\text{Cu}^{+\bullet}\text{O}_2\text{H}$, etapa (f) [71,72]. A continuación, la transferencia de oxígeno a una molécula de limoneno generaría 1,2-epoxilimoneno como producto principal, paso (g). Al mismo tiempo, no puede excluirse que la adición de radicales peroxilo al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de la olefina pueda también generar 1,2-epoxilimoneno como se muestra en el paso (h) [69,73]. 1,2:8,9-diepoxilimoneno se obtiene como resultado de la

oxidación de ambos enlaces dobles, mientras que 1,2-limonenodiol se forma por la apertura del anillo epóxido en presencia de agua [74,75]. El hidroperóxido de limoneno también fue generado en pequeñas cantidades a partir de la ecuación (4.12). Finalmente, los radicales peroxilo e hidroxilo pueden recombinarse a través de los procesos que se muestran en las ecuaciones (4.13) y (4.14).



4.4.2.6 Influencia del contenido de cobre

Teniendo en cuenta que los principales productos obtenidos en la oxidación del limoneno con H_2O_2 se utilizan ampliamente en la industria como intermediarios de reacción en una gran variedad de síntesis orgánicas (Capítulo I, sección 1.2.3.2), se evaluó el desempeño de Cu-TIE(1%) 1-20 y Cu-TIE(5%) 1-20 como catalizadores empleando este oxidante. La Figura 4.15 muestra la evolución del TON (Capítulo III, sección 3.4.3.5) en función del tiempo para todos los materiales sintetizados bajo condiciones de reacción estándar.

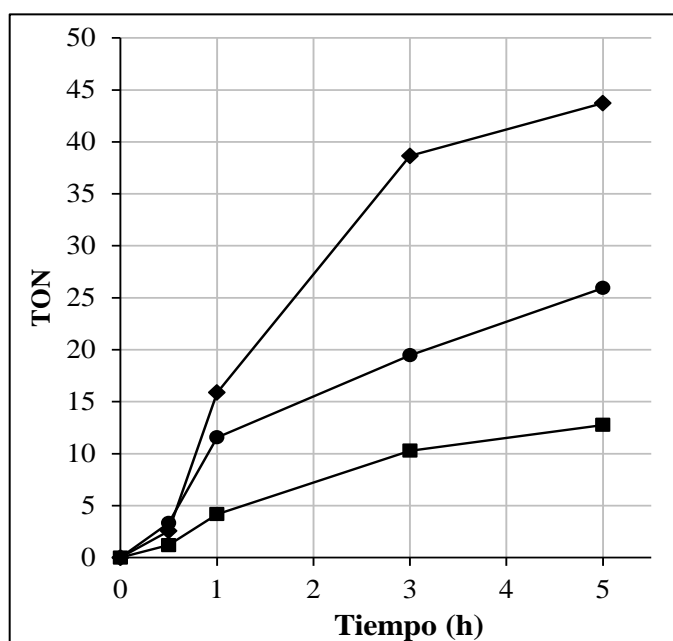


Figura 4.15: TON vs. tiempo de reacción: (◆) Cu-TIE(1%) 1-20, (●) Cu-TIE(2%) 1-20, (■) Cu-TIE(5%) 1-20. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/ H_2O_2 = 2, catalizador = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Cu-TIE(1%) 1-20 presenta los valores más altos de TON dando cuenta de la elevada actividad de los cationes Cu^{2+} dispersos en la red, por lo tanto este material muestra la mejor actividad catalítica. Es interesante observar además que la distribución de especies activas en este material se mantuvo incluso luego de 5 horas de reacción. Este hecho se verifica en los perfiles de los espectros UV-vis RD de las muestras Cu-TIE(1%) 1-20 fresca y usada, los cuales no muestran cambios significativos (Figura 4.16).

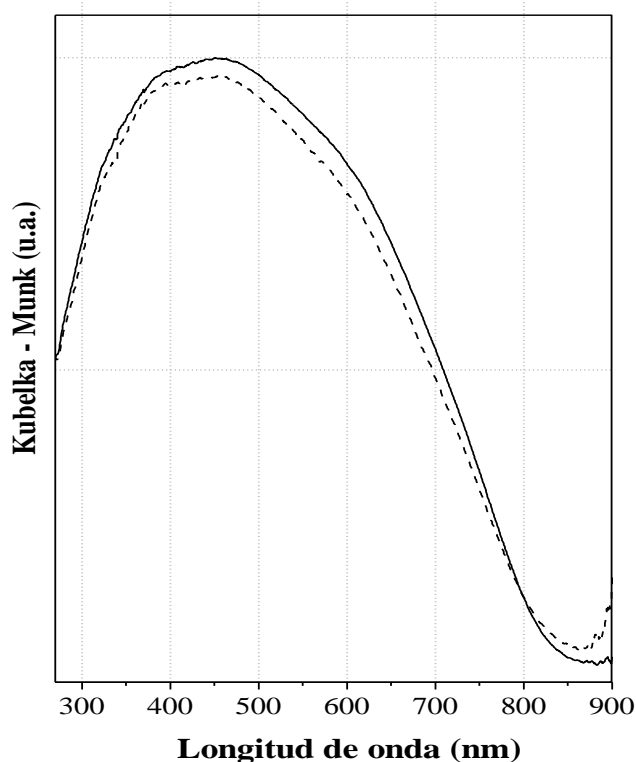


Figura 4.16: UV-vis RD del material fresco y usado Cu-TIE(1%) 1-20. Línea sólida: Cu-TIE(1%) 1-20 fresco, línea punteada: Cu-TIE(1%) 1-20 usado.

La Figura 4.17 presenta la selectividad a productos después de 5 horas de reacción empleando H_2O_2 y los materiales Cu-TIE(X) 1-20. Los compuestos obtenidos de la oxidación de los dobles enlaces se presentan en la Fig. 4.17 (A) como productos de epoxidación, mientras que aquellos generados por oxidación de las posiciones alílicas se incluyen dentro de la categoría de productos alílicos. Se encontró que con los catalizadores Cu-TIE(1%) 1-20 y Cu-TIE(2%) 1-20 los productos de epoxidación fueron favorecidos sobre los productos alílicos. Mientras que con Cu-TIE(5%) 1-20, la selectividad a productos alílicos aumentó. Este hecho podría encontrarse relacionado a las diferencias observadas en la distribución de especies presentes en los materiales, y al aumento de los sitios ácidos con el incremento del

contenido metálico en los sólidos. Por un lado, Cu-TIE(5%) 1-20 exhibió la mayor cantidad de *nanoclusters* y óxidos de cobre expuestos, tal como se observó por UV-vis RD. Como se discutió previamente a partir de los resultados de adsorción-desorción de N_2 , estas especies bloquearían algunos de los poros de soporte y por lo tanto sitios aislados Cu^{2+} , parcialmente responsables de la generación de óxido de limoneno. Además, los *nanoclusters* y/o especies de óxido de cobre podrían estar involucrados en la generación de radicales hidroxilo a través de su interacción con H_2O_2 . En este sentido, Abdullah *et al.* [76] encontraron que estos radicales pueden ser producidos por la descomposición del H_2O_2 catalizado por CuO. Además, Wang y Valentine [77] y Kitajima *et al.* [78] también reportaron la descomposición de este oxidante por varios óxidos metálicos. Luego, cuando se utilizó Cu-TIE(5%) 1-20 es posible que se vea favorecida la formación de radicales libres, aumentando así la selectividad a productos alílicos.

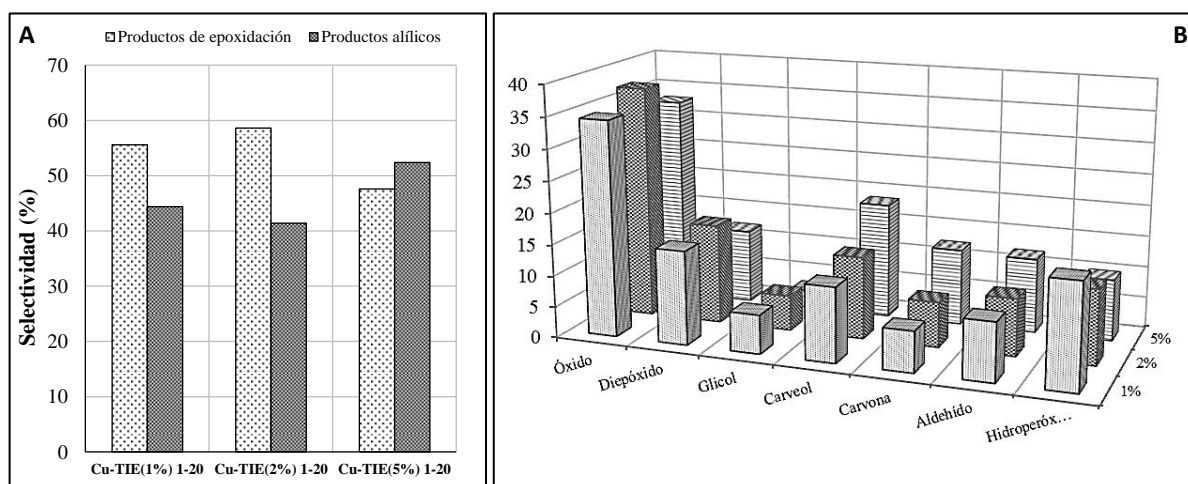


Figura 4.17: Selectividad a productos de reacción luego de 5 horas sobre Cu-TIE(x) 1-20. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/ H_2O_2 = 2, catalizador = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN, tiempo de reacción = 5 horas.

Por otro lado, se demostró empleando FTIR-Py que la modificación del soporte síliceo con cobre genera sitios ácidos de Lewis en los materiales. Es conocido que la interacción de estos sitios con moléculas de agua presentes en el medio puede generar sitios ácidos de Brønsted, por lo que la existencia de estos últimos durante la reacción no puede ser descartada [24,79]. Así, dado que la cantidad de sitios ácidos aumenta con la carga metálica, es probable que diferentes reacciones secundarias desarrolladas en este tipo de sitios se vean favorecidas para el material Cu-TIE(5%) 1-20, modificando así su selectividad. Luego de 5

horas de reacción, en la Fig. 4.17 (B) se observa que el incremento en la selectividad a los productos alílicos para esta muestra se debe principalmente a la mayor generación de carveol y carvona, observándose una disminución importante en la cantidad de 1,2-limonenodiol producido. De acuerdo a bibliografía, la deshidratación del glicol a carveol sería viable en presencia de sitios ácidos, luego el carveol se oxidaría para dar carvona [80].

4.5 CONCLUSIONES

Los tamices moleculares mesoporosos Cu-TIE(1%) 1-20, Cu-TIE(2%) 1-20 y Cu-TIE(5%) 1-20 se sintetizaron con éxito utilizando el método TIE. Todos los sólidos mostraron una buena regularidad estructural y elevada mesoporosidad. Particularmente, Cu-TIE(5%) 1-20 presentó una mesoporosidad secundaria en baja proporción, probablemente relacionada con el contenido de cobre. La presencia de cobre en estado de oxidación +2 pudo ser inferida por XPS. El análisis de los espectros UV-Vis RD mostró que el aumento del contenido metálico favorece la formación de *nanoclusters* y de especies de óxido de cobre expuestas.

El sólido Cu-TIE(2%) 1-20 fue activo en la reacción de oxidación de limoneno empleando TBHP y H₂O₂ como oxidantes. En ambos casos, el material modificado con cobre activó los oxidantes mediante la generación de radicales libres. Además, bajo las condiciones de reacción empleadas, se observó una ruptura homolítica del enlace O-O para TBHP. Con este oxidante, se encontró que el hidroperóxido de limoneno fue el principal producto de reacción obtenido, mientras que con H₂O₂ se formaron productos de epoxidación en mayores cantidades.

Empleando H₂O₂ con los materiales Cu-TIE(1%) 1-20 y Cu-TIE(2%) 1-20, los productos de epoxidación fueron favorecidos sobre los productos alílicos. Mientras que con Cu-TIE(5%) 1-20, la selectividad a productos alílicos aumentó. Por lo tanto, la oxidación de limoneno utilizando H₂O₂ sobre materiales mesoporosos Cu-TIE(X) 1-20 con bajo contenido metálico se propone como una combinación plausible para obtener derivados oxigenados de alto valor añadido como principales productos de reacción.

4.6 REFERENCIAS

[1] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cará, J.A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, Chem. Commun. 50 (2014) 15288–15296.

-
- [2] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York (1981).
- [3] R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 20 (1983) 1–26.
- [4] M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, N.M. Samaniego, M.E. Crivello, G.E. Ghione, C.F. Perez, E.R. Herrero, S.G. Marchetti, *Appl. Catal. A* 287 (2005) 227–235.
- [5] M.G. Egusquiza, C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas, S. Casuscelli, E. Herrero, D. Gazzoli, *Catal. Commun.* 26 (2012) 117–121.
- [6] L. Charbonneau, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: Gen.* 533 (2017) 1–8.
- [7] A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, *Catal. Today* 268 (2016) 121–129.
- [8] A. Wróblewska, *Molecules* 19 (2014) 19907–19922.
- [9] A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, *Pol. J. Chem. Technol.* 17(4) (2015) 82–87.
- [10] R. Ciriminna, F. Parrino, C. De Pasquale, L. Palmisano, M. Pagliaro, *Chem. Commun.* 54 (2018) 1008–1011.
- [11] J. Młodzik, A. Wróblewska, E. Makuch, R. Wróbel, B. Michalkiewicz, *Catal. Today* 268 (2016) 111–120.
- [12] J.A. Becerra, L.M. Gonzalez, A. Villa, *Catal. Today* 302 (2018) 250–260.
- [13] C.K. Modi, J.A. Chudasama, H.D. Nakum, D.K. Parmar, A.L. Patel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 395 (2014) 151–161.
- [14] D.R. Godhani, H.D. Nakum, D.K. Parmar, J.P. Mehta, N.C. Desai, *Inorg. Chem. Commun.* 72 (2016) 105–116.
- [15] N.K. Ojha, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, S. Santra, *Coord. Chem. Rev.* 353 (2017) 1–57.
- [16] Y. Fang, Y. Guo, *Chinese J. Catal.* 39 (2018) 566–582.
- [17] A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, D. Macina, P. Kustrowski, A. Rokicinska, M. Michalik, L. Chmielarz, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 167–180.
- [18] A. Kowalczyk, A. Świąż, B. Gil, M. Rutkowska, Z. Piwowarska, A. Borcuch, M. Michalik, L. Chmielarz, *Appl. Catal., B* 237 (2018) 927–937.
- [19] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 207–216.
- [20] X. Liu, H. Sun, Y. Yang, *J. Col. Int. Sci.* 319 (2008) 377–380.
- [21] V.R. Elías, M.C. Crivello, E.R. Herrero, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 1269–1273.
- [22] C.M. Chanquía, A.L. Cánepa, J. Bazán-Aguirre, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, P. Reyes, E.R. Herrero, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 151 (2012) 2–12.
- [23] Y.J. Do, J.H. Kim, J.H. Park, S.S. Park, S.S. Hong, C.S. Suh, G.D. Lee, *Catal. Today* 101 (2005) 299–305.
- [24] G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, C.M. Chanquía, V.R. Elías, M.E. Crivello, E.R. Herrero, *Catal. Today* 133–135 (2008) 639–646.
- [25] S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty, N. Padmavathy, *Roy. Soc. Ch.* 5 (2015) 12293–12299.
- [26] S. Shylesh, P. Samuel, A. Sing, *Appl. Catal. A* 318 (2007) 128–136.
- [27] P.M. Carraro, T.B. Benzaquén, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Chem. Phys. Lett.* 713 (2018) 91–97.
- [28] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London (1999).
- [29] Q. Cai, Z. Luo, W. Pang, Y. Fan, X. Chen, F. Cui, *Chem. Mater.* 13 (2001) 258–263.
-

-
- [30] K. Möller, J. Kobler, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 605–612.
- [31] S. Kachbouri, N. Mnasri, E. Elaloui, Y. Moussaoui, *J. Saudi Chem. Soc.* 22 (2018) 405–415.
- [32] J. Ma, J. Liu, Y. Bao, Z. Zhu, X. Wang, J. Zhang, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2803–2810.
- [33] M. Varache, I. Bezverkhyy, L. Saviot, F. Bouyer, F. Baras, F. Bouyer, *J. Non-Cryst. Solids* 408 (2015) 87–97.
- [34] D. M. Oliveira, A. S. Andrada, *Ceramica* 65 (2019) 170–179.
- [35] R. Narayan, U. Y. Nayak, A. M. Raichur, S. Garg, *Pharmaceutics* 10 (2018) 118–167.
- [36] H. Wang, W. Qian, J. Chen, Y. Wu, X. Xu, J. Wang, Y. Kong, *RSC Adv.* 4 (2014) 50832–50839.
- [37] A. I. Carrillo, E. Serrano, R. Luque, J. García-Martínez, *Appl. Catal. A: Gen.* 453 (2013) 383–390.
- [38] Y. Chen, X. Shi, B. Han, H. Qin, Z. Li, Y. Lu, J. Wang, Y. Kong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 7239–7249.
- [39] K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P.L. Gai, *Appl. Catal. A-Gen.* 379 (2010) 38–44.
- [40] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5090–5099.
- [41] R. Cousin, E. Abi-Aad, S. Capelle, D. Courcot, J.F. Lamonier, A. Aboukais, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6188–6196.
- [42] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898.
- [43] H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 359–374.
- [44] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, *Appl. Catal. A* 413-414 (2012) 280–291.
- [45] N. Cuello, V. Elías, S. Urreta, M. Oliva, G. Eimer, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3559–3563.
- [46] C.M. Chanquía, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, E.R. Herrero, G.A. Eimer, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1481–1490.
- [47] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 (2002) 113–126.
- [48] N.I. Cuello, V.R. Elías, C.E. Rodríguez Torres, M.E. Crivello, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Micropor. Mesopor. Mat.* 203 (2015) 106–115.
- [49] N.E. Tari, A. Tadjarodi, J. Tamnanloo, S. Fatemi, *J. CO₂ Util.* 14 (2016) 126–134.
- [50] M.M. Ambursa, P. Sudarsanam, L. Hwei Voon, S. Hamid, S.K. Bhargava, *Fuel Process. Technol.* 162 (2017) 87–97.
- [51] M. Selvaraj, B.H. Kim, T.G. Lee, *Chem. Lett.* 34, 9 (2005) 1290–1291.
- [52] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65–74.
- [53] G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, G.E. Ghione, M.E. Crivello, E.R. Herrero, *Appl. Catal. A: Gen.* 298 (2006) 232–242.
- [54] Y. Shu, Y. Shao, X. Wei, X. Wang, Q. Sun, Q. Zhang, L. Li, *Micropor. Mesopor. Mat.* 214 (2015) 88–94.
- [55] M.S. Soyulu, O.Z. Yesilel, B. Karabulut, O. Büyükgüngör, *Polyhedron* 28 (2009) 2487–2493.
- [56] D. Saravanakumar, S. Sivaranjani, K. Kaviyarasu, A. Ayeshamariam, B. Ravikumar, S. Pandiarajan, C. Veeralakshmi, M. Jayachandran, M. Maaza, *J. Semicond.* 39, 3 (2018) 033001 1–7.
- [57] Y. Chang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 293 (1993) 443–448.
- [58] H. Hagemam, H. Bill, W. Sadowski, E. Walker, M. Francois, *Solid State Commun.* 73, 6 (1990) 447–451.
- [59] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4991–4997.
- [60] J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 23/24 (1995) 2694–2696.
- [61] P.M. Carraro, B.S. Goldani, D. Alves, A.G. Sathicq, G.A. Eimer, G.P. Romanelli, R. Luque, *Catalysts* 9 (2019) 136-149.
-

-
- [62] Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12071-12079.
- [63] B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today* 49 (1999) 253–260.
- [64] M. Selvaraj, T. Lee, *Micropor. Mesopor. Mater.* 85 (2005) 59–74.
- [65] P. Schieberle, W. Maier, J. Firl, W. Grosch, *J. High Res. Chromatog.* 10 (1987) 588–593.
- [66] A.T. Karlberg, L.P. Shao, U. Nilsson, E. Gafvert, J.L.G. Nilsson, *Arch. Dermatol. Res.* 286 (1994) 97–103.
- [67] D. Naróg, A. Szczepanik, A. Sobkowiak, *Catal. Lett.* 120 (2008) 320–325.
- [68] R.A. Sheldon, J.A. Van Doorn, *J. Catal.* 31 (1973) 427–437.
- [69] S. Stahl, P. Alsters, *Liquid phase aerobic oxidation catalysis - Industrial applications and academic perspectives*, Wiley-VCH, USA (2016).
- [70] A.D. Bokare, W. Choi, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121–135.
- [71] A.L. Cánepa, C.M. Chanquía, G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, *Appl. Catal. A: Gen.* 462- 463 (2013) 8–14.
- [72] G. Zhang, J. Long, X. Wang, Z. Zhang, W. Dai, P. Liu, Z. Li, L. Wu, X. Fu, *Langmuir.* 26(2) (2010) 1362–1371.
- [73] A.J. Bonon, Y.N. Kozlov, J.O. Bahú, R. Maciel Filho, D. Mandelli, G.B. Shul'pin, *J. Catal.* 319 (2014) 71–86.
- [74] A.L. Cánepa, V.R. Elías, V.M. Vaschetti, E.V. Sabre, G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, *Appl. Catal. A-Gen.* 545 (2017) 72–78.
- [75] A.L. Cánepa, C.M. Chanquía, V.M. Vaschetti, G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 404 (2015) 65–73.
- [76] A.H. Abdullah, W.Y. Wong, M.I. Yaziz, *Sains Malaysiana* 39(4) (2010) 587–591.
- [77] A.H. Wang, R.L. Valentine, *Hydrogen peroxide decomposition kinetics in the presence of iron oxides*. In *Chemical Oxidation 3. Technologies for the Nineties*, ed. W.W. Eckenfelder, W.W. Bowers, J.A. Roth, Technomic Publishing AG, pp. 74-79, Basel (1994).
- [78] N. Kitajima, S. Fukuzumi, Y. Ono, *J. Phys. Chem.* 82(13) (1978) 1505–1509.
- [79] Y. Suh, N. Kim, W. Ahn, H. Ree, *J. Mol. Catal. A* 174 (2001) 249–254.
- [80] P. Oliveira, M.L. Rojas-Cervantes, A.M. Ramos, I.M. Fonseca, A.M. Botelho do Rego, J. Vital, *Catal. Today* 118 (2006) 307–314.



Capítulo V

**OPTIMIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES
MCM-41 MODIFICADOS CON COBRE.
OXIDACIÓN DE LIMONENO Y ÁCIDO FERÚLICO.**

5.1 RESUMEN

En este capítulo se presenta la optimización energética de la síntesis por TIE, de los tamices moleculares mesoporosos modificados con cobre. Mediante diversas técnicas de caracterización se estudió en detalle la influencia, sobre las propiedades estructurales y fisicoquímicas del sólido Cu-TIE(2%) 1-20, de dos modificaciones importantes realizadas en el proceso de síntesis. Por un lado, se analizó el efecto de suprimir la etapa de tratamiento hidrotérmico, y por otro se evaluó la variación del tiempo de mezclado a temperatura ambiente de la matriz sin desorber con la solución de la fuente metálica. Asimismo con el objeto de generalizar las conclusiones encontradas, para contenidos metálicos variables, se sintetizaron dos materiales con 1 % y 5 % p/p de cobre empleando el método TIE optimizado. Luego, el desempeño catalítico de todos los sólidos fue evaluado en la oxidación en fase líquida de limoneno utilizando H₂O₂ como oxidante. Tanto los resultados de caracterización, como los de evaluación catalítica de las muestras son contrastados con aquellos presentados en el Capítulo IV. Adicionalmente, se muestran resultados de la evaluación catalítica del material Cu-TIE(2%) 1-20 y el sólido de igual contenido metálico sintetizado por el método TIE optimizado, en la oxidación de ácido ferúlico con peróxido de hidrógeno.

5.2 INTRODUCCIÓN

Como ha sido discutido previamente en el Capítulo I, la sílica mesoporosa modificada con metales de transición, pertenece a un grupo de materiales con una amplia variedad de aplicaciones en catálisis [1-4]. Sin embargo, dado que el soporte en sí mismo no exhibe propiedades de intercambio iónico, los métodos que pueden ser usados para su funcionalización se encuentran significativamente limitados, con lo cual la deposición de fases catalíticamente activas como especies dispersas es dificultosa [5]. De todos modos, diversas metodologías han sido ampliamente reportadas en bibliografía para la incorporación directa de iones metálicos en la pared de la sílice, por ejemplo síntesis hidrotérmicas, impregnaciones y anclaje de complejos metálicos [6-8]. Entre ellas, el método TIE destaca como una alternativa escasamente explorada, no obstante sencilla y por lo tanto conveniente para la síntesis de soportes MCM-41 modificados con metales de transición. Originalmente, este método fue empleado para la recuperación de plantillas orgánicas en

tamices moleculares recién sintetizados [9], y luego su uso fue extendido a la deposición de especies metálicas en tamices mesoporosos [10,11]. Desde su aplicación por primera vez en 1997 para la preparación de Mn-MCM-41 [12], este método se ha utilizado con numerosos iones metálicos y múltiples soportes, lo que ha dado lugar a una amplia variedad de metodologías de síntesis basadas en este proceso de funcionalización [13-21]. Al mismo tiempo, en la actualidad aún no existe un método TIE de preparación generalizado lo cual constituye un problema, considerando que el procedimiento de carga del metal puede afectar la estructura del material final, el entorno químico de los sitios activos y por lo tanto, la actividad catalítica del sólido. De esta forma, resulta de gran interés analizar y contrastar los efectos que pueden tener las modificaciones efectuadas en el proceso de síntesis, sobre las características estructurales y fisicoquímicas de los sólidos. Las etapas de síntesis seleccionadas como objeto de estudio en este capítulo, para la optimización del método TIE aplicado a materiales Cu-TIE fueron: **(1)** el período de agitación de la matriz sin desorber con la solución precursora del metal y **(2)** el tratamiento hidrotérmico. La optimización de ambas etapas resulta relevante ya que puede ayudar a reducir los requerimientos energéticos durante la síntesis de los catalizadores. En cuanto a la caracterización de los sólidos, algunos aspectos discutidos incluyen cambios en las propiedades texturales del soporte luego de la modificación con cobre. Además, se analizaron las variaciones en la naturaleza química y localización de las especies metálicas, posterior a la desorción y calcinación de las muestras. Se sintetizaron sólidos con un contenido intermedio de cobre (2 % p/p), sin tratamiento hidrotérmico y con diferentes horas de agitación a temperatura ambiente de la matriz sin desorber con la solución del precursor metálico. En todos los casos, los materiales fueron caracterizados y los resultados obtenidos comparados con aquellos presentados en el capítulo anterior para la muestra Cu-TIE(2%) 1-20 utilizada como referencia. En base a las conclusiones alcanzadas para estas muestras, se propuso un método TIE optimizado para la síntesis de materiales Cu-TIE. A los efectos de extender la aplicación de este método optimizado hacia otros contenidos, se sintetizaron dos sólidos más con 1 % y 5 % p/p de cobre. Nuevamente los resultados de su caracterización fueron contrastados con los mostrados en el capítulo anterior para Cu-TIE(1%) 1-20 y Cu-TIE(5%) 1-20.

Al igual que en el Capítulo IV, los sólidos sintetizados y caracterizados fueron evaluados como catalizadores en la oxidación en fase líquida de limoneno con peróxido de hidrógeno. Como ya se ha mencionado, el limoneno es un monoterpeno de baja toxicidad que se

produce naturalmente como subproducto en el procesamiento de cítricos, por lo que se considera una materia prima renovable que constituye una alternativa sostenible para producir compuestos oxigenados con valor agregado [22]. Se han obtenido conversiones aceptables de limoneno y selectividades a varios productos de oxidación interesantes empleando materiales modificados con cobre, principalmente complejos anclados en la superficie de varios soportes. Modi y colaboradores [23] sintetizaron complejos de Cu^{2+} encapsulados en las supercajas de una zeolita-Y, y llevaron a cabo la oxidación catalítica de limoneno con H_2O_2 en una relación molar 1:1 durante 12 horas. De manera similar, Islam *et al.* [24] encontraron que un complejo de Cu^{2+} soportado en un polímero es capaz de catalizar la oxidación de limoneno en 6 horas empleando una relación molar 1:2 limoneno/ H_2O_2 .

Por otra parte, se presenta la evaluación catalítica de la muestra con contenido metálico 2 % p/p en la oxidación de ácido ferúlico con peróxido de hidrógeno. Como se detalló en el Capítulo I, el ácido ferúlico es uno de los componentes fenólicos principales de los monómeros de lignina, y puede ser utilizado como precursor para la síntesis de vainillina mediante reacciones de oxidación [25-27]. Sólo unos pocos trabajos reportan el empleo de catalizadores modificados con cobre y H_2O_2 como oxidante. A saber Yepez *et al.* [28] y Sánchez-González *et al.* [29], pertenecientes al mismo grupo de investigación, utilizaron MOF (*metal organic frameworks*) y MOP (*metal organic polyhedrons*) de cobre respectivamente para obtener vainillina a partir de ácido ferúlico, con rendimientos que aún no han podido ser alcanzados por otras investigaciones. Yepez y colaboradores utilizaron y una relación molar ácido ferúlico/ H_2O_2 de 1:17 con etanol como solvente, obteniendo un rendimiento a vainillina del 98 % en 1 hora. Por otro lado, Sánchez-González y colaboradores lograron un rendimiento a vainillina del 60 % en 3 horas, empleando tetrahidrofurano (THF) como solvente y una relación molar ácido ferúlico/ H_2O_2 de 1:20.

En las publicaciones mencionadas, tanto para la oxidación de limoneno como para la de ácido ferúlico, las complejas etapas asociadas con la síntesis de los materiales involucrados desalientan el uso de estos sólidos como catalizadores. En contraste, la modificación de los soportes MCM-41 empleando el método TIE constituye una alternativa atractiva de síntesis, y presenta ventajas prácticas que contribuyen al desarrollo de un proceso simple y rápido para lograr la oxidación catalítica heterogénea de limoneno y ácido ferúlico.

5.3 RESUMEN EXPERIMENTAL

5.3.1 Síntesis de los sólidos

La MCM-41 fue sintetizada siguiendo la metodología descrita en el Capítulo III, sección 3.2.1. Una parte de la matriz fue desorbida y calcinada, como se indica en el mismo capítulo, para poder caracterizarla junto al resto de los sólidos.

Los materiales modificados con cobre fueron sintetizados con contenidos nominales de 1 %, 2 % y 5 % p/p empleando el método TIE, detallado en el Capítulo III, sección 3.2.2. Por un lado, para el sólido sintetizado con un contenido nominal del 2 % p/p, se evaluaron 1, 8 y 20 horas de agitación a temperatura ambiente, de la matriz sin desorber con la solución acuosa del precursor metálico. Por otro lado, con el objeto de analizar la influencia del tratamiento hidrotérmico, una parte de la mezcla agitada durante 1 hora fue filtrada sin tratamiento, mientras que la otra parte fue sometida a tratamiento hidrotérmico durante 20 horas a 80 °C, y luego filtrada. Este proceso de síntesis, empleando 1 hora de agitación a temperatura ambiente con y sin tratamiento hidrotérmico, fue seleccionado para sintetizar los contenidos metálicos nominales de 1 % y 5 % p/p. Todos los sólidos se denominaron Cu-TIE(X) x-y, donde "X" indica la carga metálica teórica de los materiales en porcentaje p/p, "x" indica el tiempo de agitación a temperatura ambiente (en horas) e "y" representa el tiempo de tratamiento hidrotérmico (en horas).

5.3.2 Caracterización de los materiales

La matriz pura y los sólidos modificados con cobre, fueron calcinados en mufla a 500 °C durante 9 horas, y caracterizados mediante DRX a bajo y alto ángulo (Capítulo III, sección 3.3.1), adsorción-desorción de N₂ a 77 K (Capítulo III, sección 3.3.2), SEM (Capítulo III, sección 3.3.3), absorción atómica (Capítulo III, sección 3.3.4), UV-vis RD (Capítulo III, sección 3.3.6), XPS (Capítulo III, sección 3.3.7), y RTP (Capítulo III, sección 3.3.9).

5.3.3 Oxidación catalítica de limoneno y ácido ferúlico con H₂O₂

Los experimentos catalíticos de oxidación de limoneno con H₂O₂ se llevaron a cabo en el sistema *batch* detallado en el Capítulo III, sección 3.4.1. En todas las reacciones se empleó AcN como solvente, limoneno como sustrato, H₂O₂ oxidante, y el material Cu-TIE(X) x-y como catalizador. Las condiciones estándar empleadas fueron: relación molar

limoneno/H₂O₂ 2:1, relación molar AcN/limoneno 15:1, volumen total de reacción igual a 7 mL, masa de catalizador 100 mg, temperatura 70 °C y tiempo total de reacción 5 horas. Las muestras de reacción fueron analizadas por cromatografía gaseosa (Capítulo III, sección 3.4.3) y titulación iodométrica (Capítulo III, sección 3.4.4). La conversión de limoneno y oxidante, la selectividad a productos de reacción, la eficiencia de H₂O₂ y el TON del catalizador se calcularon según las ecuaciones detalladas en el Capítulo III, secciones 3.4.3.5 y 3.4.4.2. La identificación de los productos de reacción fue realizada mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (Capítulo III, sección 3.4.3).

Las reacciones de oxidación de ácido ferúlico con H₂O₂ se realizaron en el sistema discontinuo detallado en el Capítulo III, sección 3.4.1. En las reacciones se utilizó agua como solvente, ácido ferúlico (AF) como sustrato, H₂O₂ como oxidante, y el material Cu-TIE(2%) 1-y como catalizador. Las condiciones estándar empleadas fueron: relación molar AF/H₂O₂ 2:1, concentración inicial de la solución acuosa de AF 500 ppm, masa de catalizador 100 mg, temperatura 70 °C y tiempo total de reacción 5 horas. Las muestras de reacción fueron analizadas por HPLC (Capítulo III, sección 3.4.2) y titulación iodométrica (Capítulo III, sección 3.4.4). La conversión de ácido ferúlico y oxidante, y la eficiencia de H₂O₂ se calcularon según las ecuaciones detalladas en el Capítulo III, secciones 3.4.3.5 y 3.4.4.2.

5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1 Influencia del tiempo de agitación y el tratamiento hidrotérmico en las características fisicoquímicas del material Cu-TIE(2%)

5.4.1.1 Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo

La Fig. 5.1 (A) muestra los patrones de DRX a bajo ángulo para el soporte y el resto de los materiales modificados con un contenido nominal de cobre del 2 % en peso. Todos los sólidos exhibieron el patrón de difracción típico para mesoestructuras hexagonales con poros unidimensionales. La señal intensa a 2θ entre 2,33° y 2,55° para cada muestra puede asignarse a la reflexión de los planos (100). Mientras que las otras dos señales de baja intensidad entre 4° y 5° pueden ser indexadas a las reflexiones de los planos (110) y (200) respectivamente. Estas señales son indicativas de una estructura tipo MCM-41 ordenada a largo alcance, que no se ve significativamente afectada por la funcionalización de la matriz

con cobre [30]. Sin embargo, es posible observar un leve ensanchamiento del pico principal para la muestra de Cu-TIE(2%) 1-20 que podría dar cuenta de una cierta pérdida de orden estructural, probablemente debido al tratamiento hidrotérmico aplicado durante la síntesis [31].

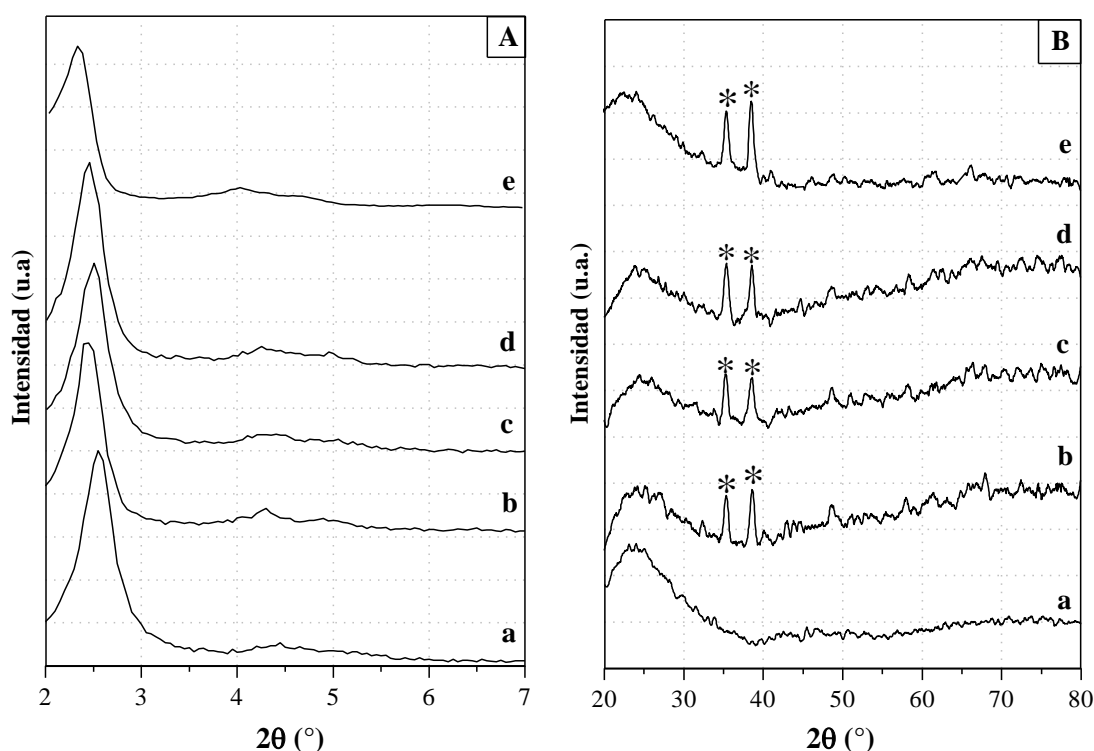


Figura 5.1: Patrones de difracción de rayos X, **A:** bajo ángulo, **B:** alto ángulo. **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(2%) 1-0, **c:** Cu-TIE(2%) 8-0, **d:** Cu-TIE(2%) 20-0, **e:** Cu-TIE(2%)1-20, (*) CuO.

Los patrones de DRX a alto ángulo se muestran en la Fig. 5.1 (B). A $2\theta \sim 25^\circ$, todos los sólidos exhibieron una señal ancha correspondiente a la sílice amorfa [32]. Además, para todos los materiales Cu-TIE se pueden observar dos máximos a $2\theta \sim 35,4^\circ$ y $38,5^\circ$, que indican la presencia de la fase cristalina CuO en la superficie externa del soporte [33]. El tamaño medio de los cristalitas de CuO para las muestras Cu-TIE fue de 16 ± 3 nm, estimado por la ecuación de Scherrer. Es importante tener en cuenta que aunque por DRX se detectaron partículas de óxido grandes en la superficie externa del soporte, no puede excluirse la existencia de otros tipos de especies metálicas como los *nanoclusters* finamente dispersos en la superficie interna de los canales o los cationes aislados en coordinación con la red a través de átomos de oxígeno superficiales. Por último, no se detectaron señales

correspondientes a partículas de Cu_2O para ninguno de los sólidos sintetizados (señales principales: $2\theta \sim 36,5^\circ$ y $42,4^\circ$) [34].

5.4.1.2 Adsorción – desorción de N_2 a 77 K

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales, y sus correspondientes distribuciones de tamaño de poro (DTP) se muestran en las Fig. 5.2 (A) y (B). En la Fig. 5.2 (A), las isotermas han sido desplazadas en el eje “y” para una mejor comparación. Además, la Tabla 5.1 recoge la composición química así como los parámetros estructurales y texturales de cada muestra. Todos los sólidos presentaron isotermas de tipo IV según IUPAC que son características de estructuras mesoporosas definidas, con un pronunciado aumento de la adsorción a presiones relativas p/p^0 en torno a 0,2 - 0,35, este comportamiento es típico de materiales con condensación capilar dentro de los mesoporos [35]. Las etapas de condensación exhibidas están de acuerdo con las distribuciones de tamaño de poro estrechas y unimodales observadas en la Fig. 5.2 (B), las cuales corresponden a sólidos ordenados con un arreglo uniforme de poros [36]. Como se puede observar, la etapa de condensación para la muestra tratada hidrotérmicamente se encuentra desplazada ligeramente hacia valores de p/p^0 más elevados, lo que indica un leve aumento en el tamaño de los poros (Tabla 5.1), también representado en la Fig. 5.2 (B). Además, todos los materiales exhibieron isotermas con bucles de histéresis tipo H4 formados por ramas de adsorción y desorción paralelas, casi horizontales. Esta característica se relaciona frecuentemente con la presencia de poros tipo ranura [37]. Conjuntamente, la cuasi meseta y el pequeño bucle de histéresis observado para el soporte y las muestras sin tratamiento hidrotérmico, después de la etapa de condensación capilar, sugieren la ausencia de mesoporosidad secundaria en estos sólidos. En contraste, la isoterma del material Cu-TIE(2%) 1-20 muestra un marcado bucle de histéresis con una pronunciada disminución en la rama de desorción a p/p^0 entre 0,45 y 0,5, normalmente relacionada con la existencia de poros tipo tintero [38]. Como ya fue discutido en el capítulo anterior y en el Capítulo III, este tipo de porosidad puede originarse por la ruptura de finas paredes del soporte durante el tratamiento hidrotérmico, generando cavidades de mayor tamaño que eventualmente se interconectan a través de cuellos más pequeños [14]. Sin embargo, es importante recordar que no puede descartarse percolación asociada con el bloqueo de algunos poros del material. Al mismo tiempo, el incremento observado en la rama de adsorción a altas

presiones relativas puede encontrarse relacionado con la presencia de defectos estructurales favorecidos por las condiciones de síntesis, lo cual estaría vinculado a cierto grado de mesoporosidad secundaria generada por el tratamiento hidrotérmico [31]. Estas observaciones son acordes con lo evidenciado en el patrón de DRX a bajo ángulo del sólido tratado hidrotérmicamente.

Para todas las muestras, los valores calculados de superficie específica ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y volumen total de poros ($\sim 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) se encuentran en el rango característico para materiales mesoporosos [39]. Todos los sólidos modificados con cobre tienen un contenido metálico muy similar, que aumenta ligeramente con el incremento del tiempo de mezclado a temperatura ambiente. Los materiales sin tratamiento hidrotérmico presentan valores de área cercanos al de la matriz, mientras que Cu-TIE(2%) 1-20 exhibe una disminución en su área específica superior al 10 %, lo que se corresponde con el menor orden estructural evidenciado para esta muestra. Además, el espesor de pared para todos los sólidos permanece constante incluso después de la incorporación del cobre en la matriz, lo que evidencia la dispersión de las especies metálicas dentro de los poros de la estructura mesoporosa.

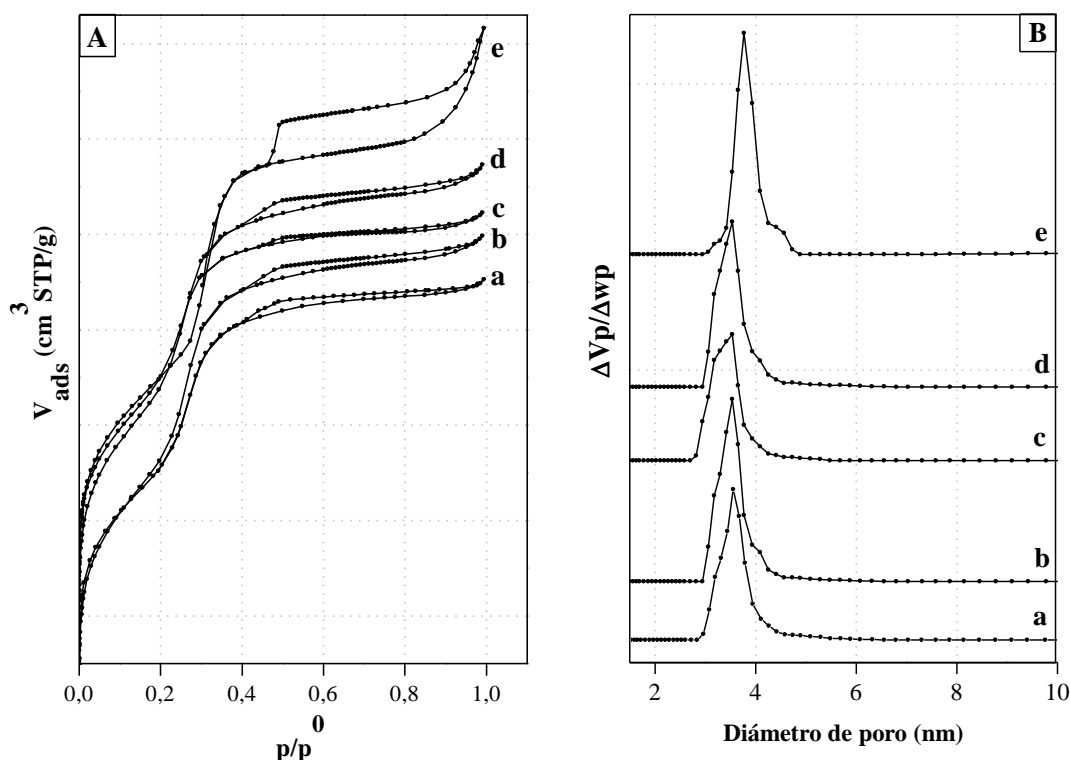


Figura 5.2: **A:** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **B:** Distribución del tamaño del poro. **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(2%) 1-0, **c:** Cu-TIE(2%) 8-0, **d:** Cu-TIE(2%) 20-0, **e:** Cu-TIE(2%) 1-20.

Tabla 5.1: Propiedades texturales y composición química de los materiales MCM-41 y Cu-TIE(X) x-y.

Muestra	Contenido Cu (% p/p) ^a	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹) ^b	d _p (nm) ^c	a ₀ (nm) ^d	e _p (nm) ^e	A _{TCD} (u.a.) ^f
MCM-41	-	1190	3,5	4,1	0,6	-
Cu-TIE(2%)1-0	1,52	1170	3,5	4,2	0,7	0,7
Cu-TIE(2%)8-0	1,58	1160	3,5	4,1	0,6	0,7
Cu-TIE(2%)20-0	1,64	1140	3,5	4,2	0,7	0,8
Cu-TIE(2%)1-20	1,45	1030	3,8	4,4	0,6	2,4
Cu-TIE(1%)1-0	0,83	1180	3,6	4,2	0,6	-
Cu-TIE(5%)1-0	3,59	1020	3,7	4,6	0,9	-

^a En el sólido final, determinado por AA.

^b Determinado por BET.

^c d_p: diámetro de poro.

^d a₀: parámetro de celda, (2/√3)d₁₀₀

^e e_p: espesor de pared, a₀ – d_p.

^f Área bajo la curva de las señales H₂-RTP.

5.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La Fig. 5.3 muestra las imágenes SEM para el material Cu-TIE(2%) 1-0 (seleccionado como representativo de los sólidos sin tratamiento hidrotérmico) y la muestra Cu-TIE(2%) 1-20.

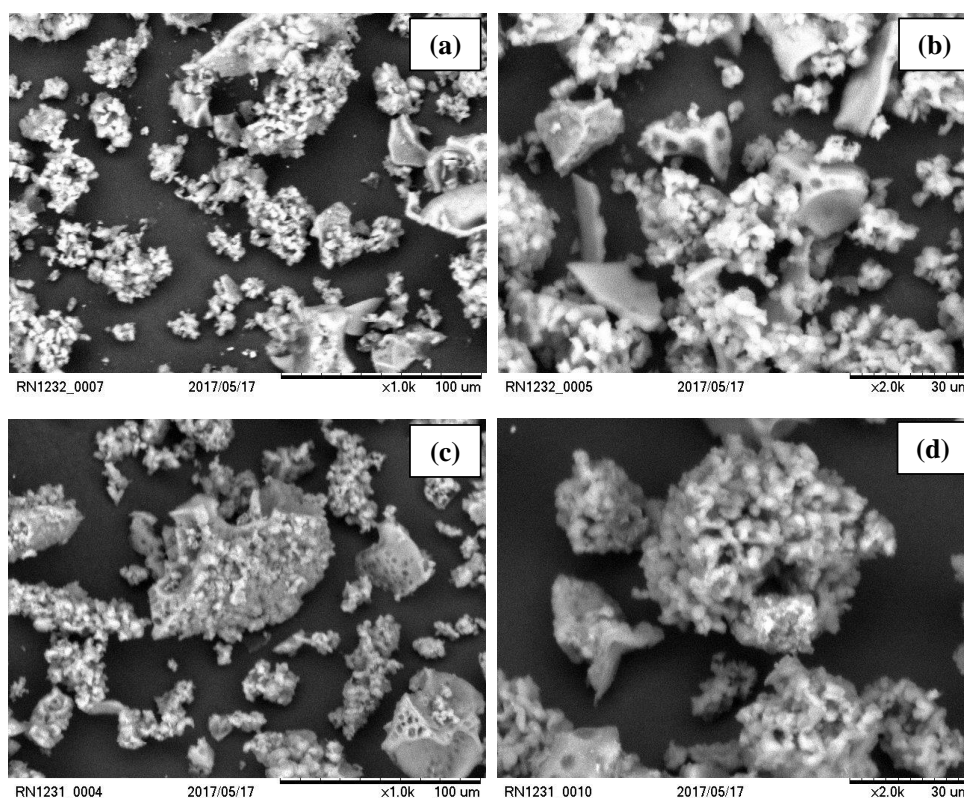


Figura 5.3: Microscopía Electrónica de Barrido. **(a,b)** Cu-TIE(2%) 1-0 y **(c,d)** Cu-TIE(2%) 1-20.

En ambos casos, se puede observar la presencia de partículas más pequeñas agrupadas para formar agregados más grandes de varios tamaños. Esto da como resultado una morfología tipo “esponja” en el rango de los micrómetros con una alta proporción de fragmentos segregados [30,40].

5.4.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La información sobre el estado de oxidación del cobre en los sólidos sintetizados se obtuvo empleando XPS. La Fig. 5.4 muestra el espectro de fotoelectrones de rayos X de la muestra Cu-TIE(2%) 1-0 tomada como representativa de los sólidos no tratados hidrotérmicamente.

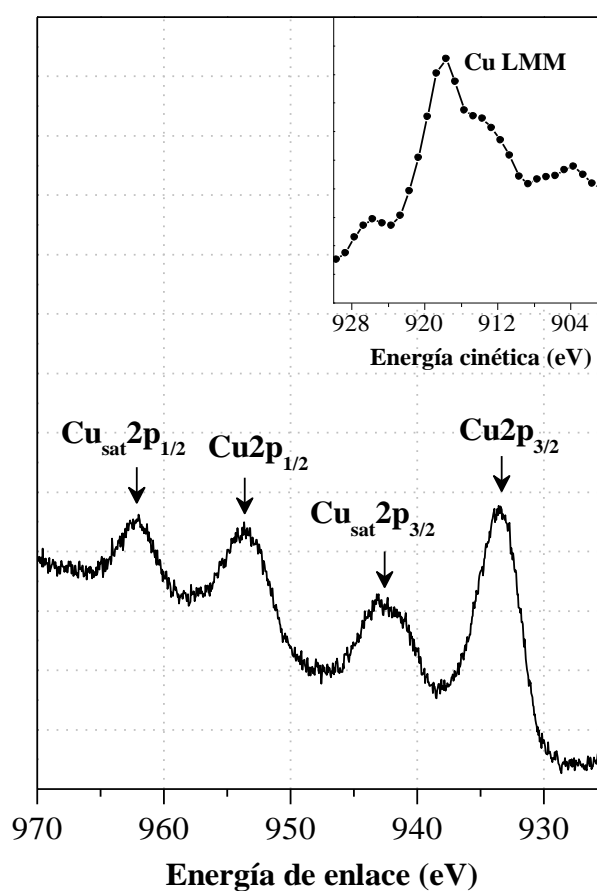


Figura 5.4: Espectro Cu2p y energía cinética Auger para Cu-TIE(2%) 1-0.

Como se puede observar, las señales de $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{Cu}2p_{1/2}$ están presentes a valores de energía enlace de 933,6 eV y 953,4 eV, respectivamente. Ambas señales son simétricas y exhiben satélites representados en la misma figura. El valor de energía de enlace encontrado para $\text{Cu}2p_{3/2}$ y la presencia del satélite *shake-up* son característicos de las especies de Cu^{2+} .

Además, el espectro Auger correspondiente (insertado en la misma figura) muestra una señal Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ centrada a aproximadamente 917,7 eV. Tanto este valor como el valor del parámetro Auger (1851,3 eV) se encuentran asociados al cobre en estado de oxidación +2 [41,42]. Estos resultados muestran que el metal está presente principalmente como especies de Cu^{2+} en la superficie de los materiales no tratados. Un análisis similar para las muestras tratadas hidrotérmicamente fue presentado en el Capítulo IV, sección 4.4.1.4.

J. W. Niemantsverdriet detalla en su libro “Spectroscopy in Catalysis” [43] cómo la relación de intensidades entre la señal de XPS de las partículas soportadas y la señal de XPS de la matriz es capaz de reflejar el grado de dispersión de la fase activa en un catalizador soportado. Así, para dos sólidos con aproximadamente la misma cantidad de metal en las partículas, pero para los cuales se supone diferente dispersión de la fase activa, se calcula la siguiente relación: $I_{partícula}/I_{soporte}$. Cuando las partículas son pequeñas, un porcentaje considerable de los átomos están presentes en la superficie cubriendo en amplia medida el soporte y, por lo tanto, la relación calculada es mayor. La Fig. 5.5 (A) y (B) muestra los ajustes realizados a las secciones $Cu2p_{3/2}$ y $Si2p$ de los espectros XPS para los materiales Cu-TIE(2%) 1-20 y Cu-TIE(2%) 1-0.

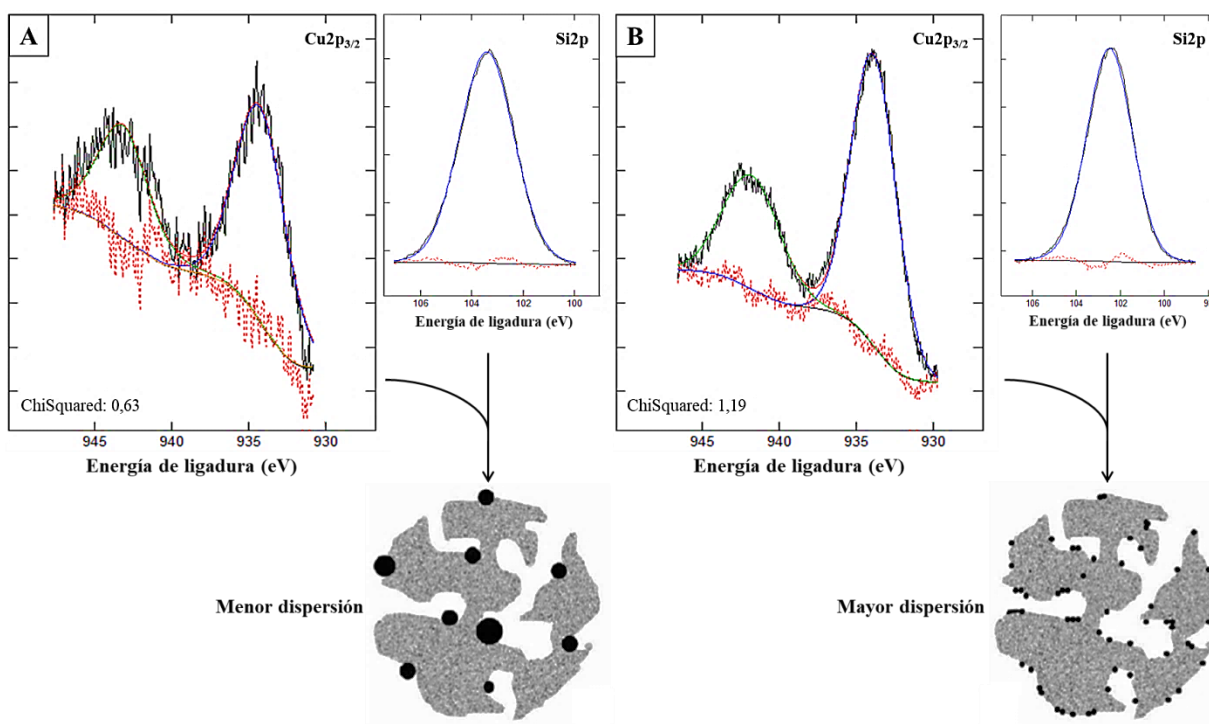


Figura 5.5: Ajuste de los espectros $Cu2p_{3/2}$ – $Si2p$ y análisis de dispersión de la fase activa para **A:** Cu-TIE(2%) 1-20 y **B:** Cu-TIE(2%) 1-0.

La Tabla 5.2 resume el resultado de los ajustes para cada uno de los sólidos, así como también la relación $I_{\text{partícula}}/I_{\text{soporte}} = (\text{Cu}2p_{3/2})/(\text{Si}2p)$ en cada caso. Como se puede observar, el material sin tratamiento hidrotérmico exhibe una relación de intensidades superior a la del material Cu-TIE(2%) 1-20, lo cual daría indicio de que el sólido Cu-TIE(2%) 1-0 posee una mayor dispersión de la fase activa en la superficie del soporte. Esta conclusión se muestra esquemáticamente en la Fig. 5.5 (A) y (B). En consecuencia podría decirse que, para materiales cuyo contenido metálico total es similar, la etapa de tratamiento hidrotérmico tiene el potencial de favorecer la aglomeración de especies dispersas en *nanoclusters* con un mayor número de coordinación o incluso nanopartículas de distintos tamaños.

Tabla 5.2: Análisis de dispersión de la fase activa para Cu-TIE(2%) 1-20 y Cu-TIE(2%) 1-0.

Muestra	Intensidad ^a			$I_{\text{partícula}}/I_{\text{soporte}}$
	Cu2p _{3/2}	Cu2p _{3/2} sat	Si2p	
Cu-TIE(2%) 1-20	5865	3368	62072	0,15
Cu-TIE(2%) 1-0	31080	15644	58890	0,79

^a Intensidades corregidas empleando el factor de Scofield.

5.4.1.5 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa

La Fig. 5.6 muestra los espectros UV-vis RD de los materiales sintetizados. Los mismos fueron recogidos con el objeto de analizar el entorno químico de las especies de cobre generadas, en función de las condiciones de síntesis. Cabe aclarar que las intensidades de los espectros mostrados han sido normalizadas para poder comparar en detalle los perfiles de absorción de las muestras. Como ya se ha mencionado en el Capítulo IV, sección 4.4.1.5, los espectros correspondientes exhiben diferentes regiones de absorción que se originan debido a la presencia de distintas especies metálicas. Desde longitudes de onda más cortas a más largas es posible asignar tres bandas de absorción las cuales corresponden a: cationes mononucleares Cu²⁺ en coordinación con la red a través de átomos de oxígeno superficiales, *nanoclusters* (Cu²⁺O²⁻)_n probablemente localizados dentro de los canales mesoporosos y nanopartículas de CuO segregadas de la estructura silícea. En contraste con el resto de los sólidos, la muestra Cu-TIE(2%) 1-20 presenta una mayor absorción en la segunda y tercera región de su espectro. Esto indica la presencia de *nanoclusters*/nanopartículas en mayor proporción, lo cual es consistente con lo observado por XPS. Por otro lado, puede afirmarse

que los diferentes tiempos de mezclado a temperatura ambiente no influyen en la naturaleza de las especies de cobre desarrolladas en la estructura sílicea.

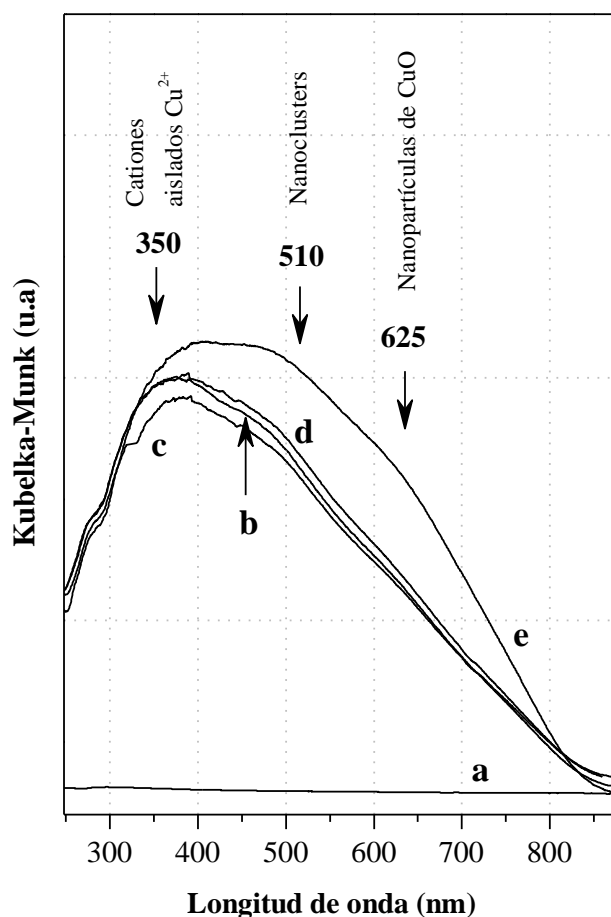


Figura 5.6: Espectro UV-Vis RD de los materiales. **a:** MCM-41, **b:** Cu-TIE(2%) 1-0, **c:** Cu-TIE(2%) 8-0, **d:** Cu-TIE(2%) 20-0, **e:** Cu-TIE(2%)1-20.

5.4.1.6 Reducción a temperatura programada

Para evaluar la reducibilidad de las diferentes especies metálicas presentes en los materiales, las muestras se caracterizaron por RTP (Fig. 5.7). Para analizar los perfiles obtenidos, es importante tener en cuenta la dependencia general de la temperatura de reducción con el tamaño de partícula y el grado de interacción que las especies tienen con la estructura sílicea. Considerando ambos factores, uno o el otro tendrán mayor influencia en los resultados alcanzados dependiendo de las condiciones experimentales empleadas durante el análisis [44]. Se sabe que el CuO (*bulk*) suele reducirse directamente a cobre metálico sin pasar por una fase intermedia como Cu₂O o Cu₄O₃. Bajo las condiciones de reducción empleadas, todos los materiales modificados con cobre presentaron un solo pico

de consumo de H_2 a baja temperatura, lo que se relaciona con la reducción de los *nanoclusters* oligonucleares y las nanopartículas de Cu^{2+} a Cu^0 [45,46]. Es importante destacar que la temperatura de reducción de estas especies es inferior a la del CuO puro ($\sim 367^\circ C$), Fig. 5.7. Este efecto coincide con el pequeño tamaño de los *nanoclusters* y nanopartículas de CuO , que los hace más fácilmente reducibles que el óxido de cobre(II) (*bulk*) [47]. Además, la señal de reducción para el sólido $Cu-TiE(2\%)$ 1-20 presenta un pequeño desplazamiento del máximo hacia mayores temperaturas. Esto podría dar cuenta de la presencia de especies metálicas con mayor tamaño en la muestra, tal como se observa por XPS y UV-vis RD [48]. Debe aclararse que una pequeña contribución de la reducción de los iones aislados ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$) a los perfiles de reducción de los sólidos no puede ser descartada [49-51]. Sin embargo, la simetría de los picos y la temperatura máxima de reducción cercana a la del CuO soportado sobre SiO_2 , permiten inferir que las señales de consumo de H_2 obtenidas corresponden principalmente a la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 en especies fácilmente accesibles presentes en la superficie del soporte, como *nanoclusters* y nanopartículas.

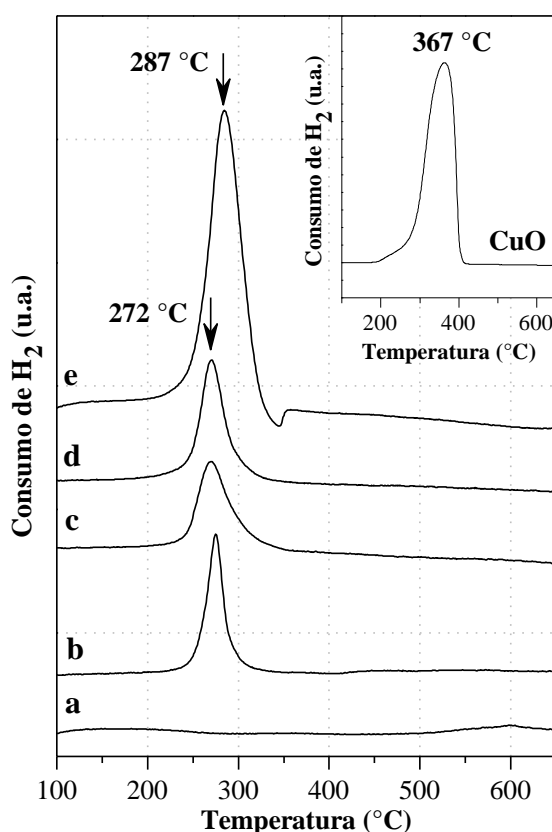


Figura 5.7: Perfiles de RTP de las muestras sintetizadas y CuO puro. **a:** MCM-41, **b:** $Cu-TiE(2\%)$ 1-0, **c:** $Cu-TiE(2\%)$ 8-0, **d:** $Cu-TiE(2\%)$ 20-0, **e:** $Cu-TiE(2\%)$ 1-20.

La Tabla 5.1 muestra los resultados de la integración del área bajo las señales de reducción a temperatura programada (en unidades arbitrarias) para cada sólido. Esto permite comparar aproximadamente el consumo de H₂ durante la reducción de distintos materiales, manteniendo constante la masa empleada en el análisis. Para el sólido tratado hidrotérmicamente, el consumo de H₂ es notablemente mayor. Esto podría correlacionarse con la mayor proporción de *nanoclusters* y/o nanopartículas de óxido presentes en la muestra, lo que además mantiene relación con las observaciones realizadas por XPS y UV-vis RD. Teniendo en cuenta que el contenido de cobre de las muestras es similar, la variación observada en la intensidad de la señal estaría dando cuenta de que los cationes aislados Cu²⁺ no contribuyen al consumo de H₂ detectado durante la reducción. Por lo tanto, estas especies estarían estabilizadas de manera tal que resultan resistentes a la reducción bajo las condiciones aplicadas [40].

De esta manera, las diferentes técnicas de caracterización muestran que el tiempo de mezclado a temperatura ambiente no tiene una influencia significativa sobre las características estructurales del sólido final, ni tampoco sobre la naturaleza de las especies de cobre desarrolladas sobre la estructura silícea. Por otro lado, el tratamiento hidrotérmico produce un cierto grado de distorsión estructural y aglomeración de las especies, generando *nanoclusters* de número de coordinación más elevado y nanopartículas, en mayor proporción. Sobre la base de estos resultados se procedió a evaluar, en una segunda instancia, el efecto del contenido metálico sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de los materiales no tratados hidrotérmicamente. Para ello, otros dos sólidos modificados con 1 % y 5 % p/p de cobre fueron sintetizados empleando el procedimiento TIE optimizado (una hora de mezclado a temperatura ambiente y sin tratamiento hidrotérmico). Las muestras se caracterizaron y se evaluaron catalíticamente en la reacción de oxidación de limoneno, junto al sólido Cu-TIE(2%) 1-0.

5.4.2 Influencia del contenido de cobre en los sólidos sintetizados mediante el método TIE optimizado

5.4.2.1 Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo

La Fig. 5.8 muestra los patrones DRX a bajo y alto ángulo para las muestras Cu-TIE(1%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0. Ambos sólidos exhiben una estructura mesoporosa altamente ordenada,

con un arreglo hexagonal de poros, evidenciada por las señales bien definidas correspondientes a los planos (100), (110) y (200). Los patrones a alto ángulo (insertados en la Fig. 5.8) muestran los picos principales relacionados con la presencia de partículas de CuO. Las intensidades relativas de estas señales indican que una mayor carga de cobre favorece la aglomeración de *nanoclusters* y partículas pequeñas, aunque la muestra Cu-TIE(5%) 1-0 haya sido sintetizada sin tratamiento hidrotérmico. La presencia de Cu₂O en estos sólidos ha sido descartada en base a los resultados previamente obtenidos para el resto de los sólidos sintetizados con cobre, con y sin tratamiento hidrotérmico, ya presentados en esta tesis.

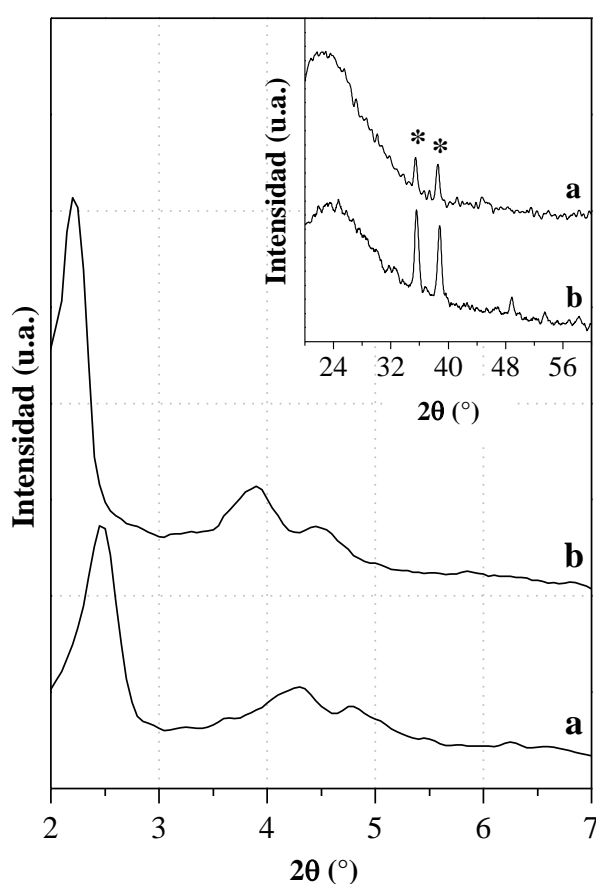


Figura 5.8. Patrones de difracción de rayos X a bajo y alto ángulo de las muestras. **a:** Cu-TIE(1%) 1-0, **b:** Cu-TIE(5%) 1-0, (*) CuO.

5.4.2.2 Adsorción – desorción de N₂ a 77 K

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de tamaño de poros de las muestras de Cu-TIE(1%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0 se muestran en la Fig. 5.9 (A) y (B), respectivamente. La Tabla 5.1 resume las propiedades texturales y la composición química

de estos materiales. La forma de ambas isothermas indica la presencia de una estructura mesoporosa ordenada. Para Cu-TIE(1%) 1-0, la isoterma correspondiente presenta características similares a las de los materiales Cu-TIE(2%) x-0. Al contrario, la muestra Cu-TIE(5%) 1-0 adsorbe una menor cantidad de nitrógeno durante el análisis (Tabla 5.1), lo que puede estar relacionado con una disminución en el orden estructural del sólido o la presencia de nanopartículas de óxido capaces de bloquear algunos de los mesoporos de la estructura. Además, la forma del bucle de histéresis exhibido por este sólido puede asociarse con la existencia de mesoporosidad secundaria interpartícula y probablemente también con un efecto de percolación, ambos generados por aglomeración de las nanopartículas de CuO en la superficie del soporte. Así, los dos fenómenos se encuentran vinculados al mayor contenido metálico presente en el material [52]. Asimismo, en este caso la mesoporosidad secundaria es lo suficientemente notable como para hacerse visible en la DTP correspondiente. Adicionalmente, la Tabla 5.1 muestra que un mayor contenido metálico puede resultar en un aumento del espesor de la pared del material, probablemente debido a una mayor cantidad de *nanoclusters* incorporados dentro de los canales.

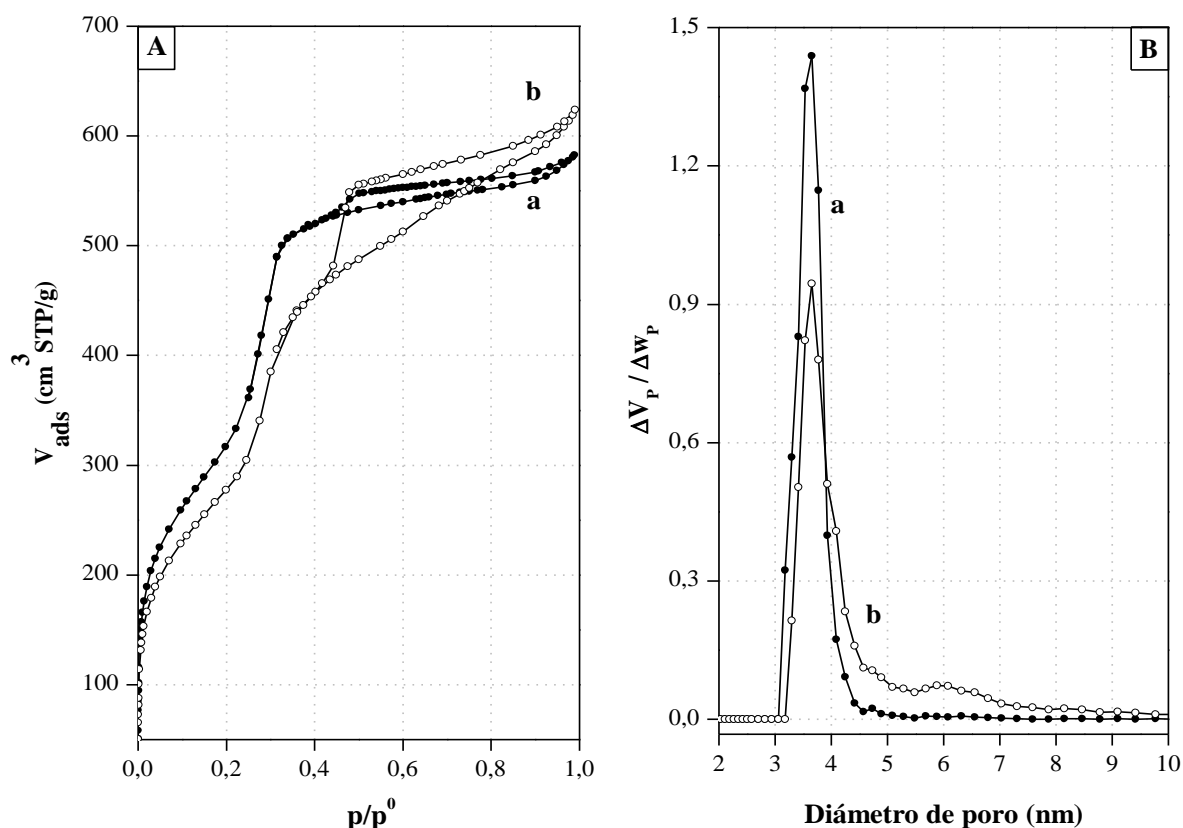


Figura 5.9: **A:** Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. **B:** Distribución del tamaño de poros. **a:** Cu-TIE(1%) 1-0, **b:** Cu-TIE(5%) 1-0.

5.4.2.3 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa

Los espectros UV-vis RD de los materiales Cu-TIE(1%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0 se muestran en la Fig. 5.10. El espectro correspondiente al sólido Cu-TIE(2%) 1-0 (mostrado anteriormente en la sección 5.4.1.5) también se ha incluido en esta figura como referencia.

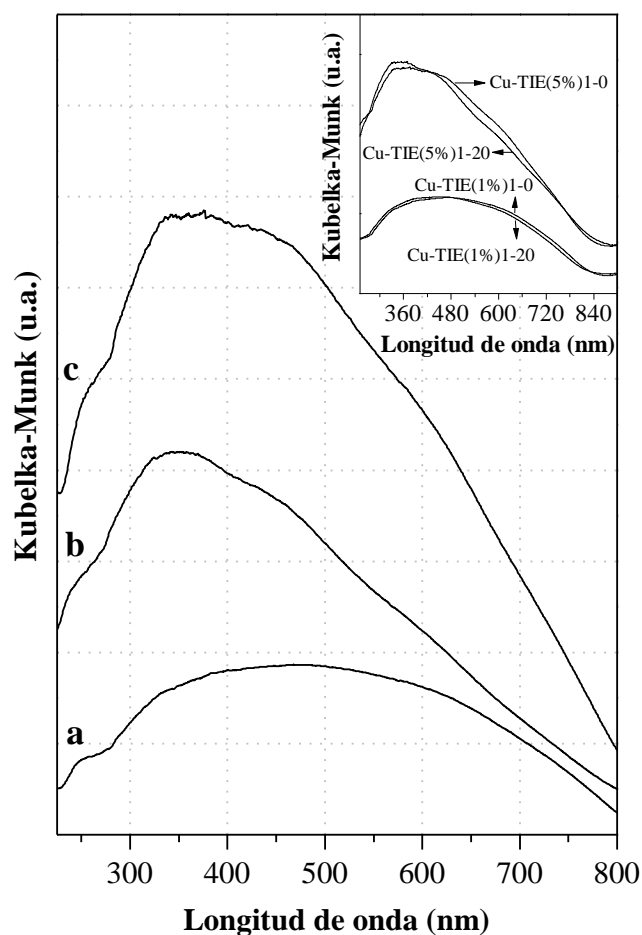


Figura 5.10: Espectro UV-vis RD de las muestras. **a:** Cu-TIE(1%) 1-0, **b:** Cu-TIE(2%) 1-0, **c:** Cu-TIE(5%) 1-0. Insertado: comparación de los espectros UV-vis RD para Cu-TIE (1%) y Cu-TIE (5%), con y sin tratamiento hidrotérmico.

Los tres sólidos exhiben una banda de absorción intensa en la región UV-vis que puede dividirse en tres zonas asignadas a: cationes aislados Cu^{2+} , *nanoclusters* $(\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-})_n$ y nanopartículas de CuO. Al comparar los tres espectros, es posible notar el aumento de intensidad a medida que la carga de cobre se incrementa, debido a una mayor absorción total en el rango UV-vis. Cuando se contrastan los espectros de las muestras Cu-TIE(1%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0 con aquellos de los sólidos correspondientes sintetizados con tratamiento hidrotérmico (incluidos también en la Fig. 5.10), a diferencia de Cu-TIE(2%) 1-0 y Cu-TIE(2%)

1-20, se encuentra que los perfiles son muy similares entre sí, en ambos casos. Para Cu-TIE(1%) 1-0 y 1-20, este hecho puede atribuirse al bajo contenido metálico en el sólido final que provoca una buena dispersión de las especies de cobre en el soporte, a pesar de la aplicación del tratamiento hidrotérmico. Por otro lado, para Cu-TIE(5%) 1-0 y 1-20, dado que el contenido de cobre en el sólido final es más elevado, la superficie del soporte se satura parcialmente y se produce aglomeración de especies incluso cuando no se aplica ningún tratamiento hidrotérmico.

5.4.2.4 Reducción a temperatura programada

La Fig. 5.11 presenta los perfiles de RTP para Cu-TIE(1%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0. Una vez más, la muestra Cu-TIE(2%) 1-0 se incluye en la misma gráfica como referencia.

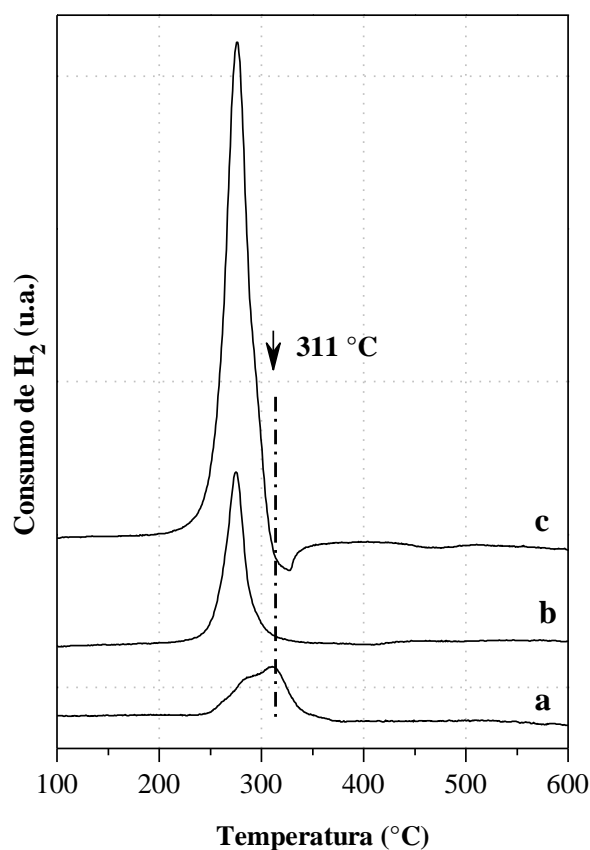


Figura 5.11: Perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras. **a:** Cu-TIE(1%) 1-0, **b:** Cu-TIE(2%)1-0, **c:** Cu-TIE(5%)1-0.

El sólido de mayor carga metálica presenta el mismo perfil de reducción que Cu-TIE(2%) 1-0, el cual exhibe una sola señal correspondiente al proceso de reducción $(\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-})_n/\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ a 276 °C. Además, el consumo de H₂ para esta muestra es notablemente mayor, lo que

se relaciona con el contenido metálico presente en el sólido final. Por otro lado, aunque la muestra Cu-TIE(1%) 1-0 exhibe un perfil de reducción similar al de los otros materiales, es importante destacar dos características: **(1)** un desplazamiento del máximo de reducción hacia temperaturas más elevadas, lo cual daría cuenta de una mayor dificultad en la reducción de los *nanoclusters* de menor tamaño, ya que éstos interactúan más estrechamente con el soporte, y **(2)** la presencia de un hombro a 277 °C, lo que indica la existencia de una menor cantidad de *nanoclusters* y nanopartículas de óxido cuyo tamaño es similar al de las otras dos muestras. Este comportamiento está de acuerdo con el bajo contenido metálico del sólido, que refleja una disminución en la cantidad y reducibilidad de los *nanoclusters* y nanopartículas de óxido.

5.4.3 Actividad catalítica de los materiales Cu-TIE(X) 1-y en la oxidación de limoneno con H₂O₂

Para analizar la actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluaron Cu-TIE(1%) 1-0, Cu-TIE(2%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0 en la reacción de oxidación de limoneno con H₂O₂. Esta reacción ha sido previamente estudiada para los materiales sin optimizar, Cu-TIE(1%) 1-20, Cu-TIE(2%) 1-20 y Cu-TIE(5%) 1-20, como catalizadores en el Capítulo IV. Sin embargo, en base a la caracterización presentada para los materiales no tratados hidrotérmicamente, es de interés estudiar su desempeño en esta reacción y comparar los resultados obtenidos con aquellos encontrados para las muestras presentadas en el capítulo anterior.

La Fig. 5.12 muestra la evolución del TON en función del tiempo de reacción para Cu-TIE(1%) 1-0, Cu-TIE(2%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0, bajo condiciones de reacción estándar. La mayor actividad es evidenciada por la muestra con menor contenido de cobre, lo que se relaciona con una buena dispersión de las especies metálicas en el soporte, tal como se demostró en el capítulo anterior para los sólidos con tratamiento hidrotérmico [53]. La Tabla 5.3 presenta los valores de conversión de limoneno y TON luego de 5 horas de reacción para los materiales sintetizados mediante el método TIE optimizado. Para facilitar la comparación con las muestras sintetizadas utilizando tratamiento hidrotérmico, los resultados de la evaluación catalítica de estos sólidos, presentados en el capítulo anterior, se reúnen también en la Tabla 5.3.

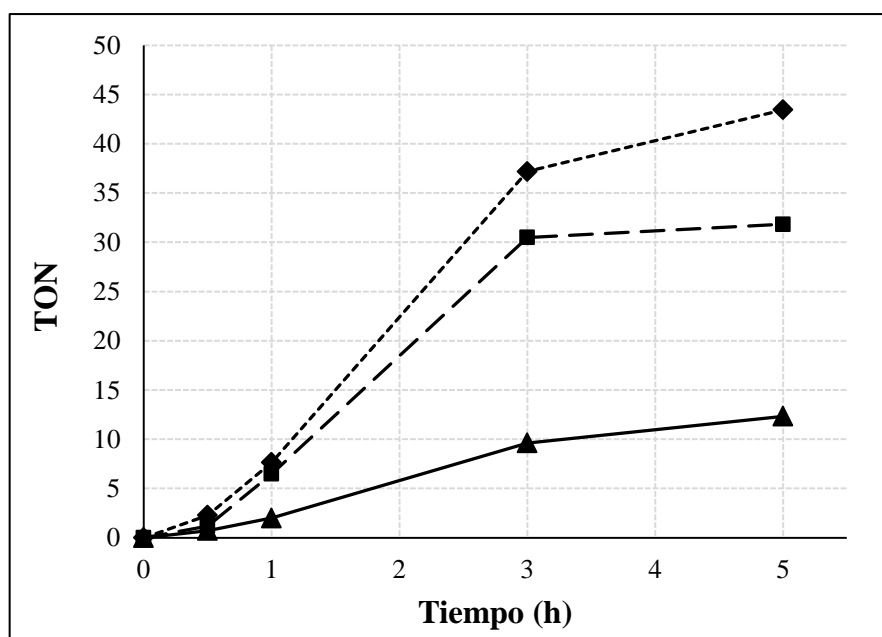


Figura 5.12: TON vs. tiempo de reacción. (◆) Cu-TIE(1%) 1-0, (■) Cu-TIE(2%) 1-0, (▲) Cu-TIE(5%) 1-0. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/H₂O₂ = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, Cu-TIE(X) x-y = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Por un lado, los tamices moleculares (con y sin tratamiento hidrotérmico) modificados con el contenido metálico más bajo y más alto exhiben respectivamente una actividad catalítica muy similar. Estos resultados se corresponden con las conclusiones obtenidas a partir de los estudios de caracterización presentados. Por otro lado, luego de 5 horas de reacción, el material Cu-TIE(2%) 1-0 muestra un valor de TON superior en aproximadamente un 20% al observado para Cu-TIE(2%) 1-20, lo que podría ser consecuencia de una mejor dispersión de los sitios activos en el soporte, tal como se observó por medio de los análisis de XPS y UV-vis RD.

Tabla 5.3: Actividad catalítica de los sólidos Cu-TIE(X) 1-y en la oxidación de limoneno con H₂O₂.

Muestras	X _{limoneno} (% mol)	TON	X _{H₂O₂} (% mol)	Ef _{H₂O₂} (%)	Selectividad (Epoxidación)	Selectividad (Alílicos)
Cu-TIE(1%)1-20	8,9	43,7	50,4	17,6	55,6	44,4
Cu-TIE(2%)1-20	8,5	25,9	77,5	10,9	58,6	41,4
Cu-TIE(5%)1-20	10,3	12,8	100,0	10,1	47,6	52,4
Cu-TIE(1%)1-0	8,5	43,4	48,9	17,5	55,8	44,2
Cu-TIE(2%)1-0	10,8	31,8	88,0	12,3	63,2	36,8
Cu-TIE(5%)1-0	10,0	12,3	94,8	10,5	46,1	53,9

Condiciones de reacción: relación molar limoneno/H₂O₂ = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, Cu-TIE(X) x-y = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN, tiempo de reacción = 5 horas.

Con respecto a las conversiones de limoneno alcanzadas, es importante notar que una relación molar limoneno/H₂O₂ igual a 2:1 resulta en una conversión máxima de olefina del 50 % mol, por consiguiente los valores de conversión de sustrato obtenidos para los sólidos Cu-TIE(X) x-y en condiciones estándar son comparables a los logrados por Modi *et al.* [23]. Sin embargo, Modi y colaboradores utilizaron una mayor cantidad de oxidante (limoneno/H₂O₂ 1:1) y el tiempo de reacción fue casi el doble. De la misma manera, Islam [24] alcanzó valores de conversión de alrededor del 56 % mol luego de 6 horas de reacción, empleando el doble de oxidante que de olefina.

Otro resultado interesante se encuentra relacionado con los valores de conversión y eficiencia de oxidante luego de 5 horas de reacción, presentados también en la Tabla 5.3. Es conocido que la presencia de *nanoclusters* y partículas de óxido en el catalizador favorece la descomposición de H₂O₂ en agua y oxígeno molecular [54]. Por lo que, para ambas familias de materiales Cu-TIE (tratados y no tratados hidrotérmicamente) la conversión de oxidante aumenta con el contenido de cobre, mientras que la eficiencia sigue una tendencia opuesta. Por un lado, los sólidos Cu-TIE(1%) 1-y exhiben valores similares de conversión y eficiencia de oxidante debido a que la distribución de sus especies activas es similar y que la conversión de sustrato es comparable. Lo mismo ocurre con los materiales Cu-TIE(5%) 1-y. Al contrario, la muestra Cu-TIE(2%) 1-0 exhibe una conversión de H₂O₂ mayor que el sólido Cu-TIE(2%) 1-20, sin embargo, este resultado deriva de una conversión de limoneno más elevada. Más aún, la eficiencia del oxidante es más alta para la muestra sin tratamiento hidrotérmico, dado que la misma posee una menor proporción de *nanoclusters* y partículas de óxido que favorezcan la descomposición improductiva del oxidante.

Como ya se ha explicado previamente, la epoxidación y la oxidación alílica son procesos competitivos en la oxidación de olefinas, y a menudo ambos ocurren simultáneamente dando una mezcla de productos [55]. En el capítulo anterior se encontró que la naturaleza y distribución de las especies metálicas presentes en el catalizador influyen en la selectividad de la reacción. Los cationes Cu²⁺ aislados favorecen los productos de epoxidación, mientras que la presencia de *nanoclusters* y óxidos tienden a aumentar la selectividad de los productos alílicos. La Tabla 5.3 recoge los resultados de selectividad de la reacción luego de 5 horas, obtenidos de la evaluación de los materiales Cu-TIE como catalizadores. Como se esperaba a partir de la caracterización presentada, la naturaleza química y distribución similar de las especies de cobre encontrada tanto para las muestras Cu-TIE(1%) 1-y, como

para los sólidos Cu-TIE(5%) 1-y, resultan en un comportamiento catalítico análogo con aproximadamente la misma selectividad a productos alílicos y de epoxidación en cada caso. En cambio, la muestra Cu-TIE(2%) 1-0 permite obtener una selectividad mayor hacia productos de epoxidación que Cu-TIE(2%) 1-20, puesto que el sólido sin tratamiento hidrotérmico presenta una menor proporción de *nanoclusters* y partículas de óxido.

5.4.4 Actividad catalítica de los materiales Cu-TIE(2%) 1-y en la oxidación de ácido ferúlico con H₂O₂

5.4.4.1 Identificación de reactivos y productos de reacción

Como primer paso, la muestra de reacción fue inyectada por infusión directa en la fuente de ionización del equipo HPLC-MS, de manera tal de verificar la presencia de los iones moleculares para ambos compuestos. El análisis se realizó en modo negativo, encontrando el ion molecular monoisotópico 193,0508 para el ácido ferúlico (194,18 g.mol⁻¹) y el ion 151,0366 para la vainillina (152,15 g.mol⁻¹). En ambos casos, los resultados fueron comparados con espectros de MS simulados para ambas moléculas (AF y vainillina) (Fig. 5.13).

Posteriormente, se inyectó la muestra en el equipo HPLC-MS utilizando la columna de HPLC y las condiciones descritas en la sección 3.4.2.4 del Capítulo III. Por último, haciendo una búsqueda por barrido de los iones moleculares hallados previamente, se identificó uno de los picos del cromatograma como vainillina y otro como ácido ferúlico (Fig. 5.14). La Fig. 5.15 presenta un cromatograma típico para la oxidación de ácido ferúlico a vainillina luego de 5 horas, con la identificación de reactivos y productos definitiva. La señal con tiempo de retención 9,5 min corresponde a vainillina y aquella de 14,2 min a ácido ferúlico. La identificación de cada señal fue corroborada además por tiempo de retención y dopado empleando testigos puros.

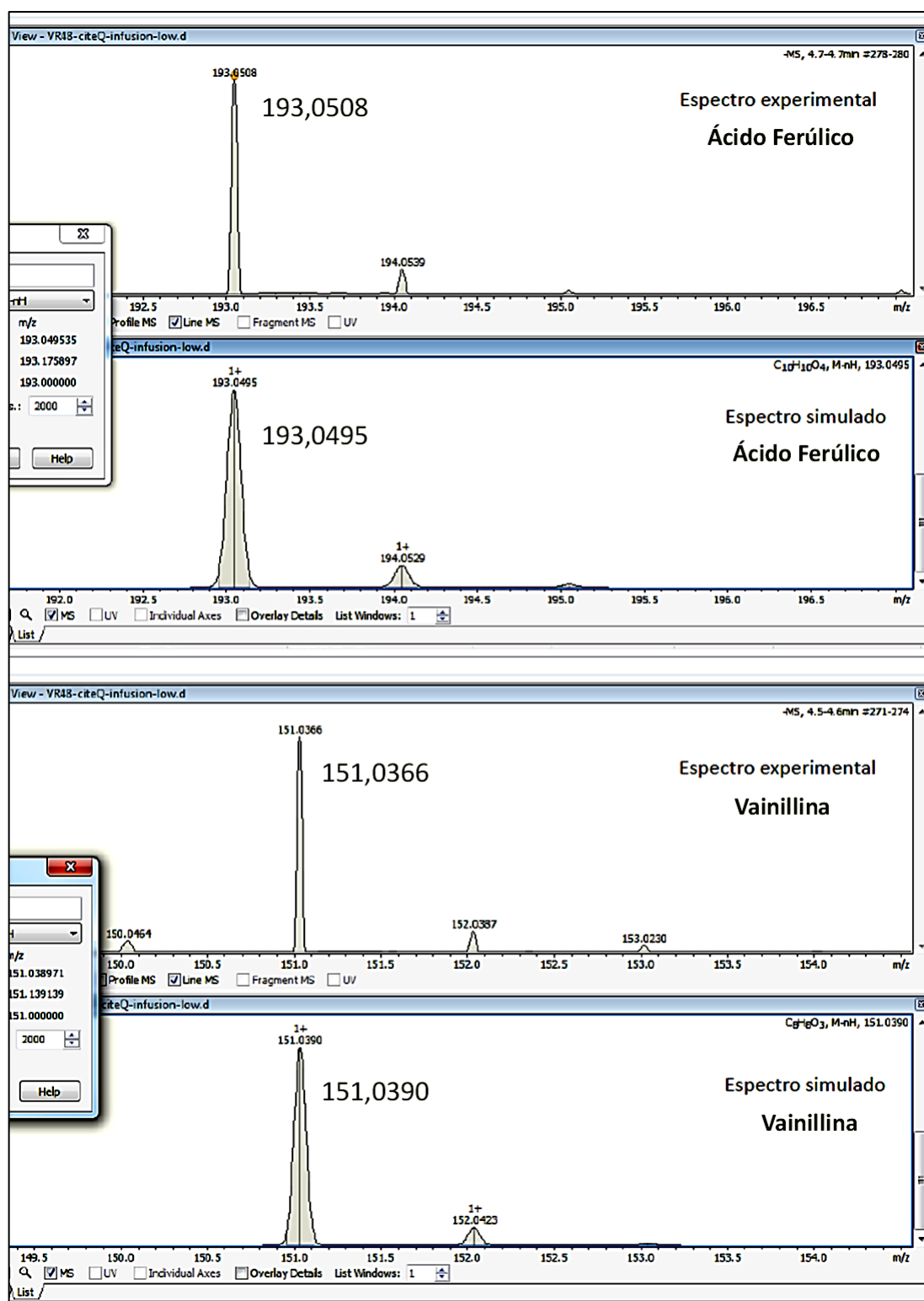


Figura 5.13: Identificación de iones moleculares para ácido ferúlico y vainillina.

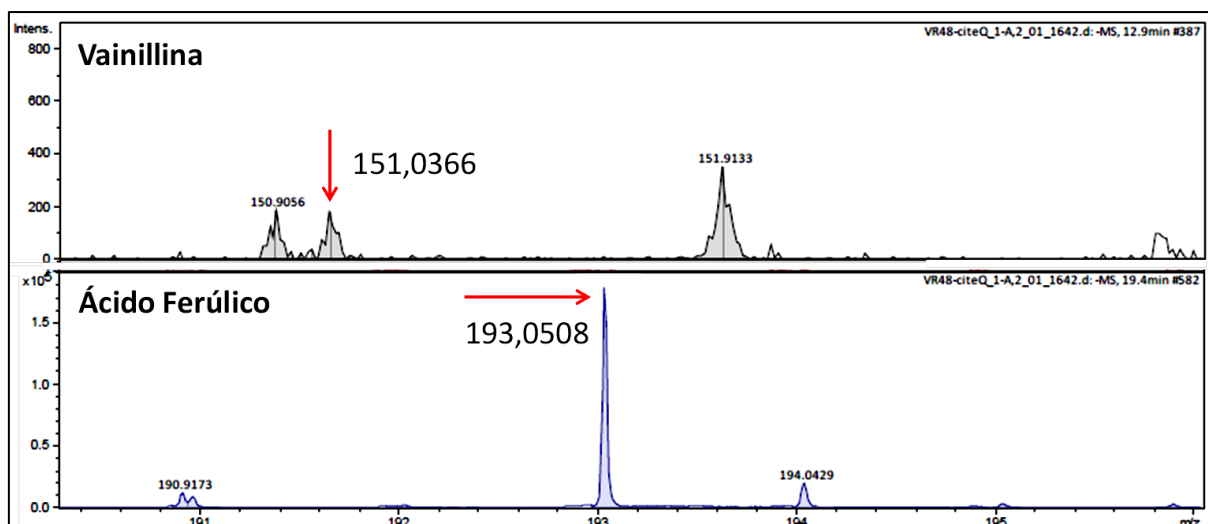


Figura 5.14: Barrido de iones moleculares en el cromatograma de una muestra de reacción.

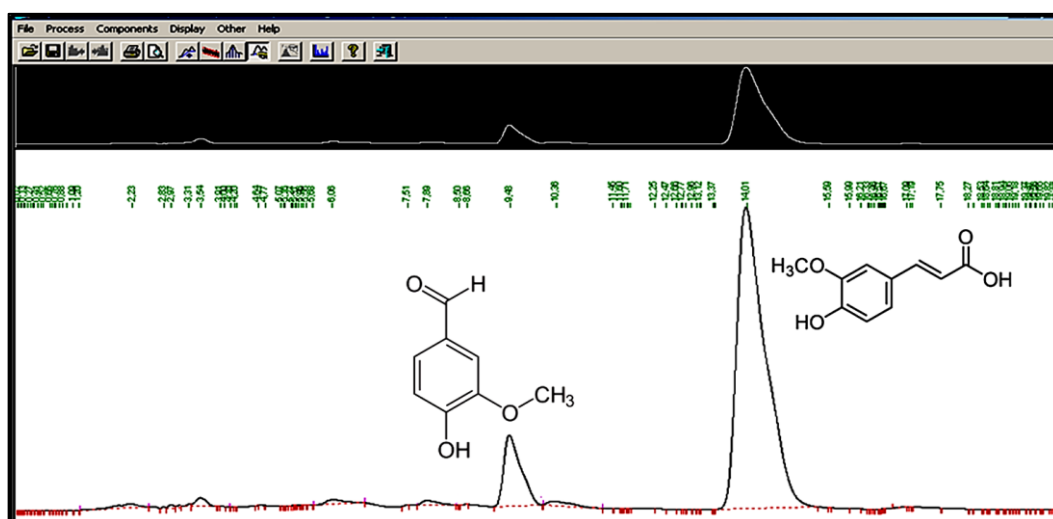


Figura 5.15: Cromatograma típico de una muestra de reacción, luego de 5 horas, para la oxidación de ácido ferúlico a vainillina.

5.4.4.2 Resultados de la evaluación catalítica de los materiales Cu-TIE(2%) 1-y

Tal como se expuso en secciones anteriores, el material con un contenido nominal del 2 % p/p de cobre es el único que exhibe diferencias en su actividad catalítica de acuerdo a la incorporación o no de tratamiento hidrotérmico durante la síntesis. Por esta razón, se analizó además su actividad en la oxidación de ácido ferúlico a vainillina con H_2O_2 . La Tabla 5.4 presenta un resumen de los resultados obtenidos:

Tabla 5.4: Actividad catalítica de los sólidos Cu-TIE(2%) 1-y en la oxidación de ácido ferúlico con H₂O₂.

Muestra	X _{AF} (% mol)	X _{H₂O₂} (% mol)	Ef _{H₂O₂} (%)
Cu-TIE(2%)1-0	9,35	87,83	10,65
Cu-TIE(2%)1-20	8,50	96,85	8,78

Condiciones de reacción: relación molar AF/H₂O₂ = 2, relación molar H₂O/AF = 22017, Cu-TIE(2%) 1-y = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: agua, tiempo de reacción = 5 horas.

Por un lado, es importante destacar que utilizando los materiales Cu-TIE el único producto importante de la oxidación de ácido ferúlico es la vainillina. Es por esto que la selectividad para ambas reacciones es prácticamente del 100 % y no se muestra en la Tabla 5.4. Por otro lado, la conversión de ácido ferúlico empleando Cu-TIE(2%) 1-0 como catalizador difiere muy poco de aquella lograda con el material Cu-TIE(2%) 1-20. No obstante, para el sólido sin tratamiento hidrotérmico el valor es mayor, lo que puede relacionarse con una mejor dispersión de los sitios activos en el soporte. Estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos en la oxidación de limoneno.

Las conversiones de ácido ferúlico presentadas en la Tabla 5.4 son comparables además con aquellas reportadas por Di Paola *et al.* [27], quienes estudiaron la oxidación fotocatalítica de ácido ferúlico a vainillina en agua, utilizando TiO₂ puro y modificado con WO₃. Tanto para el óxido puro como para una muestra dopada con una carga de WO₃ del 10 %, las conversiones de ácido alcanzadas rondaron el 6 % y 8 %.

La segunda columna de datos de la Tabla 5.4 presenta la conversión de oxidante luego de 5 horas para ambas reacciones. En este caso, Cu-TIE(2%) 1-20 muestra una conversión de H₂O₂ más elevada que el sólido sin tratamiento hidrotérmico. Este resultado se encuentra relacionado con la mayor presencia de *nanoclusters* y nanopartículas de óxido en la muestra con tratamiento, los cuales favorecen la descomposición ineficiente del oxidante. En tanto, los valores de eficiencia de H₂O₂ presentados en la misma tabla, ponen de manifiesto la menor eficiencia de oxidante para el material Cu-TIE(2%) 1-20, lo cual mantiene relación con una mayor descomposición de H₂O₂ a oxígeno y agua en presencia de este sólido.

La Fig. 5.16 muestra el perfil de conversión de ácido ferúlico en función del tiempo para una reacción estándar tomada como ejemplo.

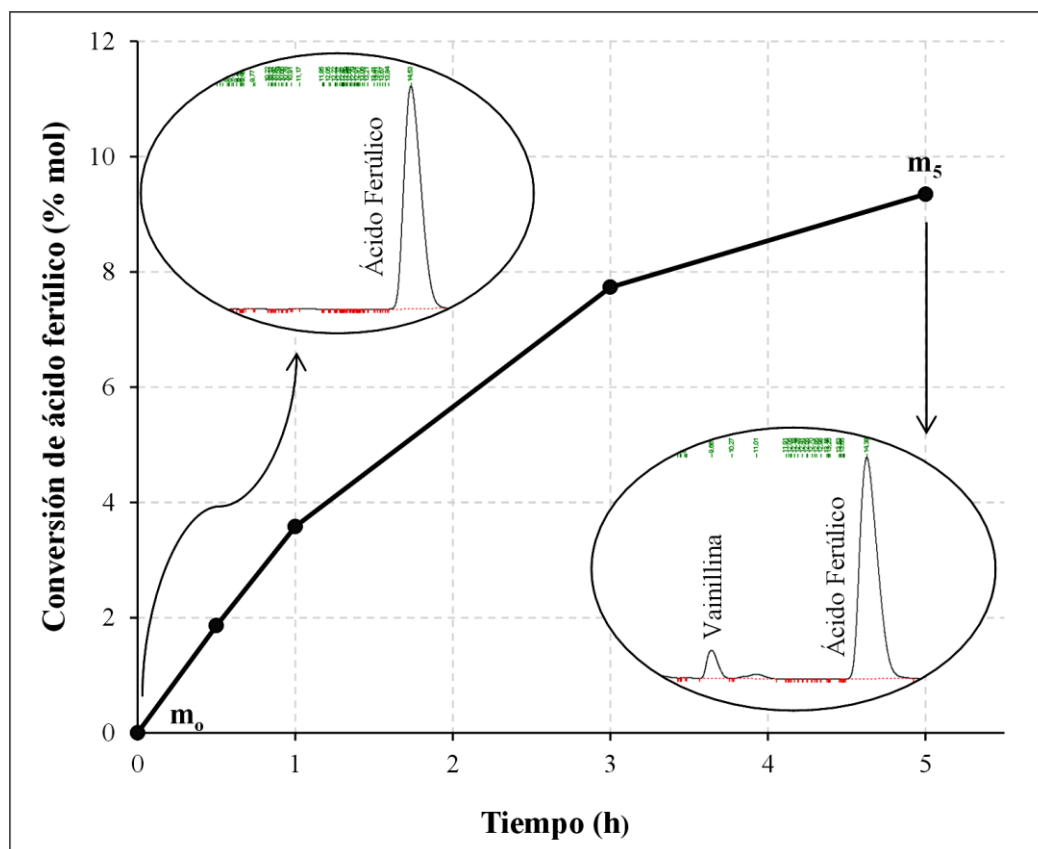


Figura 5.16: Conversión de ácido ferúlico vs. tiempo de reacción. Condiciones de reacción: relación molar AF/H₂O₂ = 2, relación molar H₂O/AF = 22017, Cu-TIE(2%) 1-0 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: agua, tiempo de reacción = 5 horas.

5.4.5 Análisis del consumo energético involucrado en el proceso de síntesis de los materiales Cu-TIE(X) x-y

Al eliminar el tratamiento hidrotérmico durante la síntesis de los materiales Cu-TIE es posible pensar que tal vez exista una reducción de la demanda energética asociada al proceso de síntesis. Ciertamente, en el marco del desarrollo de tecnologías más amigables con el medio ambiente, los requisitos energéticos deben ser reconocidos por sus impactos ambientales y económicos, y por lo tanto deben ser minimizados. Así, un aspecto importante a tener en cuenta durante el diseño de catalizadores es el consumo de energía involucrado en su síntesis. Por este motivo, resulta de interés investigar la demanda energética de la síntesis de los materiales Cu-TIE con tratamiento hidrotérmico, y contrastar los resultados obtenidos con la energía requerida por el proceso de síntesis optimizado. Para ello los métodos de síntesis de la MCM-41 y los sólidos Cu-TIE, detallados en las secciones 3.2.1.1 y 3.2.2.1 del Capítulo III, fueron reducidos a 5 etapas que involucran el mayor consumo energético. Las mismas se presentan en la segunda columna de la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Etapas de mayor consumo energético durante la síntesis de los sólidos Cu-TIE con tratamiento hidrotérmico.

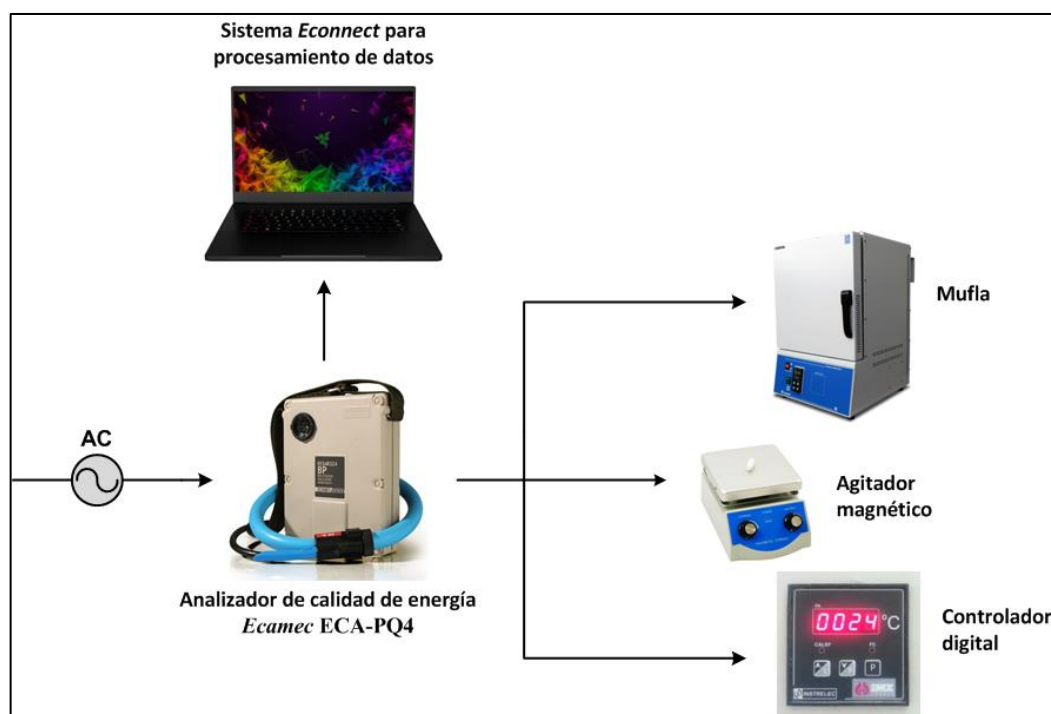
	Etapa ^a	Equipamiento	Energía total (kWh) ^b	Costo total (\$) ^c
Síntesis del soporte (MCM-41)	1- Mezclado: TEOS + CTAB (400 rpm) a temperatura ambiente (4 h)	Agitador magnético	0,04	0,0030
	2- Agitación (400 rpm) a 70 °C (3 h) de la mezcla de la etapa 1.	Agitador magnético Controlador digital	0,04 0,65	0,0024 0,0445
Síntesis del material Cu-TIE	3- Mezclado: MCM-41 + Cu(NO ₃) ₂ (400 rpm) a temperatura ambiente (1 h)	Agitador magnético	0,01	0,0007
	4- Tratamiento hidrotérmico a 80 °C (20 h)	Mufla	0,53	0,0368
	5- Calcinación y desorción a 500 °C (12 h)	Horno eléctrico	4,03	0,2780

^a El secado hasta el día siguiente para MCM-41 y Cu-TIE no es considerado ya que su requerimiento energético es insignificante comparado con el de las otras etapas.

^b Resultados de las mediciones.

^c Costo total (\$) = Energía total (kWh) x Cuota de la compañía eléctrica (\$.kWh⁻¹). Cuota = 0,0689 \$.kWh⁻¹.

En la columna 3 se menciona el equipo utilizado para llevar a cabo la tarea de la etapa correspondiente, y en la columna 4 se especifica su consumo energético en kWh. Éste fue medido usando un analizador de calidad de energía *Ecamec*, modelo ECA-PQ4. Un diagrama simplificado del proceso de adquisición de datos se muestra en el Esquema 5.1.



Esquema 5.1: Diagrama del proceso de adquisición de datos.

El analizador de calidad de energía se conecta entre la fuente de energía alterna y el equipo cuyo consumo se desea medir. Además, la interconexión de comunicación entre el ECA-PQ4 y la PC se realiza mediante un puerto USB, el cual permite la transferencia de los datos para su posterior procesamiento.

La Fig. 5.17 presenta el esquema de conexionado del ECA-PQ4 para una configuración monofásica de dos hilos como la trabajada en la toma de las mediciones. Dicha configuración incluye una fuente alterna, una fase (R) y un neutro (N). Para obtener los datos experimentales, un transductor de corriente Rogowski modelo TI-Flex fue colocado alrededor de la fase, rodeando el conductor de red tal como muestra el detalle de la Fig. 5.17. El sistema fue programado para obtener datos de voltaje, corriente y coseno de φ ($\cos(\varphi)$) cada 3 segundos hasta completar un período de tiempo determinado. Los datos son luego enviados al software *Econnect* instalado en una PC, como un informe acoplado a los estándares de las normas EN50160 y IEEE1459-2000. Un ejemplo del mismo puede observarse en la Fig. 5.18. Cada 3 segundos el producto del voltaje, la corriente y el $\cos(\varphi)$ da como resultado la energía en Wh. Al sumar estos valores se obtiene la energía total consumida por el equipo, la cual figura en la columna 4 de la Tabla 5.5 expresada en kWh.

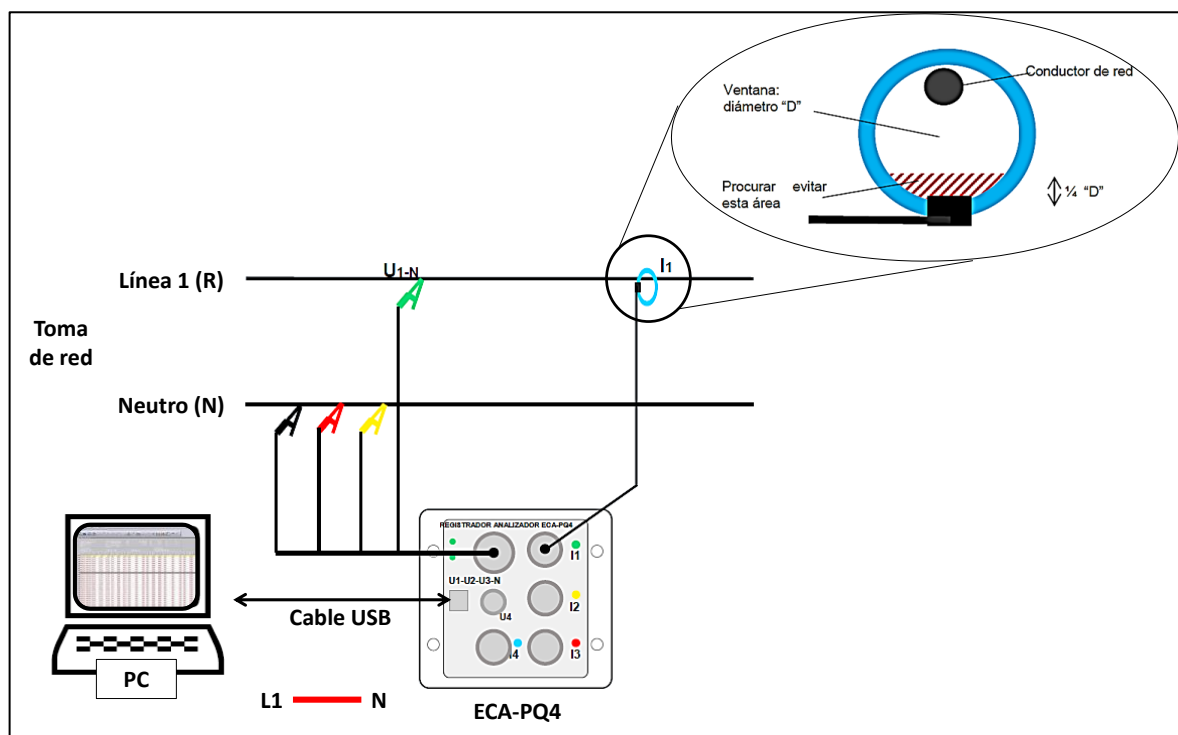


Figura 5.17: Conexión en configuración monofásica de 2 hilos. Figura adaptada del “Manual de uso ECA-PQ4, Analizador de red (Power Quality Analyzer), ECAMEC”.

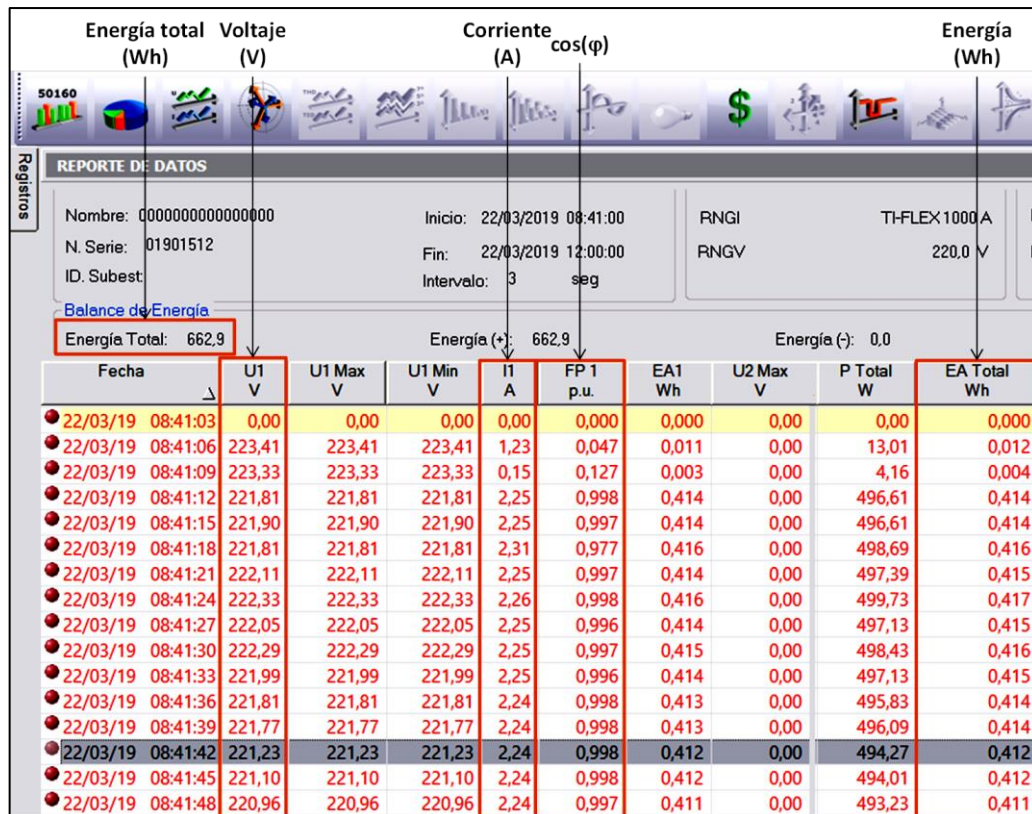


Figura 5.18: Informe de las mediciones realizadas por el analizador de calidad de energía.

A partir de los resultados mostrados en la columna 4 de la Tabla 5.5, es importante notar que el valor medido para el controlador digital (etapa 2) es superior a la medición del consumo de energía realizada para la mufla del tratamiento hidrotérmico (etapa 4). Esto puede explicarse en base a que el controlador genera un consumo prácticamente continuo al intentar mantener la temperatura de un sistema abierto a la atmósfera. Por otro lado, la mufla presenta el mayor consumo de energía durante el período en el que sistema alcanza la temperatura establecida, y luego el consumo es bajo debido a que se encuentra aislada del medio ambiente.

La energía total consumida durante la síntesis de los sólidos, empleando tratamiento hidrotérmico, resulta de la sumatoria de los valores en la columna 4. Luego la reducción porcentual en la demanda energética, utilizando el proceso TIE optimizado, puede calcularse evaluando el porcentaje que la energía consumida en la etapa 4 (energía del tratamiento hidrotérmico) representa de la energía total requerida para la síntesis, ecuación (5.1).

$$\text{Ahorro energético (\%)} = \frac{\text{Energía}_{\text{Etapa 4}}}{\sum_{i=1}^{i=6} \text{Energía}_{\text{Etapa } i}} \times 100 \tag{5.1}$$

Como resultado se obtuvo que al eliminar el tratamiento hidrotérmico se ahorra aproximadamente el 10 % de la energía total necesaria. La Organización Internacional para la Estandarización (ISO), en la norma 50.001:2018, destaca como ejemplo de aplicación a las empresas que han logrado un ahorro energético de hasta el 20 % mediante la implementación de un sistema de gestión de la energía. Por lo tanto, la reducción en el consumo energético alcanzada para el proceso de síntesis de los materiales Cu-TIE sin tratamiento hidrotérmico se considera adecuada.

Adicionalmente, se estimó el costo relacionado con el consumo energético de cada etapa teniendo en cuenta la tarifa de la compañía eléctrica local. Los valores obtenidos se detallan en la última columna de la Tabla 5.5. Luego se calculó, mediante la ecuación (5.2), el ahorro en el costo energético obtenido al eliminar la etapa 4 de la síntesis en el método TIE optimizado. Esta ecuación estima el ahorro cada 100 g de SiO₂ producido, considerando que en un *batch* estándar de síntesis se generan 1,5 g de sílica.

$$\text{Ahorro de costos} \left(\frac{\$}{100 \text{ g SiO}_2} \right) = \frac{\text{Costo}_{\text{Etapa 4}}}{\text{Masa SiO}_2} \times 100 \quad (5.2)$$

Como resultado de los cálculos se obtuvo un ahorro de aproximadamente \$ 2,5 cada 100 g de SiO₂ producido.

Por último se estimó también el ahorro en el tiempo total de síntesis que se obtiene luego de eliminar la etapa 4, la cual implica 20 horas tratamiento. Para ello se planteó una ecuación análoga a la del ahorro energético en la que se determina el porcentaje de tiempo que la etapa 4 representa del total, ecuación (5.3). El valor obtenido es uno de los más importantes e indica una disminución del 30 % en el tiempo total de síntesis de los materiales.

$$\text{Ahorro de tiempo (\%)} = \frac{\text{Tiempo}_{\text{Etapa 4}}}{\text{Tiempo total de síntesis}} \times 100 \quad (5.3)$$

5.5 CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este capítulo indican que los diferentes tiempos de mezclado a temperatura ambiente de la matriz sin desorber con la solución del precursor metálico, no tuvieron un impacto significativo en la estructura del sólido final ni tampoco en

la naturaleza química de las especies metálicas formadas. En contraste, los patrones de difracción de rayos X y las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras Cu-TIE(2%) 1-y sugieren que el tratamiento hidrotérmico produce un cierto grado de distorsión estructural en el material. Más aún, los estudios de XPS, UV-vis RD y RTP indican que una mayor cantidad de *nanoclusters* y nanopartículas de óxido son favorecidas por la aplicación del tratamiento hidrotérmico durante el proceso de síntesis. Por otro lado, a diferencia de lo observado para Cu-TIE(2%) 1-y, Cu-TIE(1%) 1-y y Cu-TIE(5%) 1-y presentaron una distribución de especies metálicas muy similar, respectivamente. Cu-TIE(1%) 1-0, Cu-TIE(2%) 1-0 y Cu-TIE(5%) 1-0 fueron evaluados en la reacción de oxidación en fase líquida de limoneno con H₂O₂ a 70 °C. Los resultados fueron comparados con aquellos de los materiales tratados hidrotérmicamente, presentados el capítulo anterior. Los sólidos Cu-TIE(1%) 1-y y Cu-TIE(5%) 1-y no mostraron diferencias significativas en su comportamiento catalítico, mientras que Cu-TIE(2%) 1-0 mostró una conversión de limoneno y oxidante ligeramente mayor que Cu-TIE(2%) 1-20. El mismo comportamiento se encontró para la eficiencia de H₂O₂ y la selectividad a productos de epoxidación. Estos resultados son coherentes con una mayor dispersión de las especies metálicas presentes en la muestra no tratada hidrotérmicamente. De igual manera, la actividad de Cu-TIE(2%) 1-0 y Cu-TIE(2%) 1-20 fueron contrastadas en la oxidación de ácido ferúlico con H₂O₂ a 70 °C. Los resultados mostraron que, a pesar de tratarse de una reacción diferente, los materiales exhiben el mismo comportamiento que aquel evidenciado en la oxidación de limoneno, lo que refuerza el análisis presentado. De esta manera se propone una simplificación del procedimiento TIE empleado por algunos autores, a través del cual pueden sintetizarse materiales mesoporosos modificados con cobre altamente ordenados, cuyas características estructurales y actividad catalítica es comparable a la de las muestras sintetizadas utilizando tratamiento hidrotérmico. Además, suprimiendo esta etapa del proceso es posible ahorrar aproximadamente el 10 % de la energía total necesaria para la síntesis de los materiales. Al mismo tiempo, esto supone un ahorro de 2,5 dólares cada 100 g de SiO₂ producido y una reducción del 30 % en el tiempo total de síntesis.

5.6 REFERENCIAS

- [1] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mat.* 125 (2009) 170–223.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710–712.

-
- [3] T.N. Ng, X.Q. Chen, K.L. Yeung, *RCS Adv.* 5 (2015) 13331–13340.
- [4] M. Arruebo, W.Y. Ho, K.F. Lam, X. Chen, J. Arbiol, J. Santamaría, K.L. Yeung, *Chem. Mater.* 20 (2008) 486–493.
- [5] A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, D. Macina, P. Kustrowski, A. Rokicinska, M. Michalik, L. Chmielarz, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 167–180.
- [6] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373–2420.
- [7] U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mat.* 27 (1999) 131–149.
- [8] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 57–77.
- [9] D.D. Whitehurst, Method to recover organic templates from freshly synthesized molecular sieves, US Patent 5143879 A (1992).
- [10] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2679–2681.
- [11] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *J. Catal.* 178 (1998) 207–213.
- [12] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2679–2681.
- [13] M. Iwamoto, Y. Tanaka, *Catal. Surv. Jpn.* 5 (2001) 25–36.
- [14] C.M. Chanquía, A.L. Cánepa, J. Bazán-Aguirre, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, P. Reyes, E.R. Herrero, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *Micropor. Mesopor. Mat.* 151 (2012) 2–12.
- [15] Y. Wang, Q. Zhang, T. Shishido, K. Takehira, *J. Catal.* 209 (2002) 186–196.
- [16] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *J. Catal.* 178 (1998) 207–213.
- [17] M. Hartmann, A. Poppl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906–9910.
- [18] T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, *Micropor. Mesopor. Mat.* 151 (2012) 113–125.
- [19] Y. Wang, Q. Zhang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Lett.* 72 (2001) 215–219.
- [20] T. Ehiro, A. Itagaky, H. Misu, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya, S. Sugiyama, *J. Chem. Eng. Jpn.* 49 (2016) 152–160.
- [21] A. Kowalczyk, A. Świąż, B. Gil, M. Rutkowska, Z. Piwowarska, A. Borcuch, M. Michalik, L. Chmielarz, *Appl. Catal. B-Environ.* 237 (2018) 927–937.
- [22] C.P. Tavera-Ruiz, P. Gauthier-Maradei, M. Capron, C. Pirez, O. Gardoll, B. Katryniok, F. Dumeignil, *Catal. Lett.* 149 (2019) 328–337.
- [23] C.K. Modi, B.G. Gade, J.A. Chudasama, D.K. Parmar, H.D. Nakum, A.L. Patel, *Spectrochim. Acta. A* 140 (2015) 174–184.
- [24] S.M. Islam, A. Singha Roy, P. Mondal, M. Mubarak, S. Mondal, D. Hossain, S. Banerjee, S.C. Santra, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 336 (2011) 106–114.
- [25] S. Ou, K.C. Kwok, *J. Sci. Food Agric.* 84 (2004) 1261–1269.
- [26] F. Parrino, V. Augugliaro, G. Camera-Roda, V. Loddo, M.J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, G. Palmisano, L. Palmisano, M.A. Puma, *J. Catal.* 295 (2012) 254–260.
- [27] A. Di Paola, M. Bellardita, B. Megna, F. Parrino, L. Palmisano, *Catal. Today* 252 (2015) 195–200.
- [28] R. Yepez, S. García, P. Schachat, M. Sanchez-Sanchez, J.H. Gonzalez-Estefan, E. Gonzalez-Zamora, I.A. Ibarra, J. Aguilar-Pliego, *New J. Chem.* 37 (2013) 1–3.
-

- [29] E. Sánchez-González, A. López-Olvera, O. Monroy, J. Aguilar-Pliego, J.G. Flores, A. Islas-Jácome, M.A. Rincón-Guevara, E. González-Zamora, B. Rodríguez-Molina, I.A. Ibarra, *Cryst. Eng. Comm.* 19 (2017) 4142–4146.
- [30] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, *Appl. Catal. A-Gen.* 413–414 (2012) 280–291.
- [31] P.M. Carraro, T.B. Benzaquén, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Chem. Phys. Lett.* 713 (2018) 91–97.
- [32] P. Carraro, V. Elías, A. García Blanco, K. Sapag, S. Moreno, M. Oliva, G. Eimer, *Micropor. Mesopor. Mat.* 191 (2014) 103–111.
- [33] K. Krishnamoorthy, S.J Kim, *MRB* 48 (2013) 3136–3139.
- [34] L. Xiong, S. Li, B. Zhang, Y. Du, P. Miao, Y. Ma, Y. Han, H. Zhao, P. Xu, *RSC Adv.* 5 (2015) 76101–76106.
- [35] S.S. Chang, B. Clair, J. Ruelle, J. Beauchene, F. Di Renzo, F. Quignard, G.J. Zhao, H. Yamamoto, J. Gril, *J. Exp. Bot.* 60 (2009) 3023–3030.
- [36] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, J.M. Kim, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2568–2572.
- [37] S. Shylesh, P. Samuel, A. Sing, *Appl. Catal. A* 318 (2007) 128–136.
- [38] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London (1999).
- [39] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 1269–1273.
- [40] V.R. Elías, P.A. Ochoa Rodríguez, E.G. Vaschetto, G.A. Pecchi, C. Huck-Iriart, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 481 (2020) 110217–110230.
- [41] R. Cousin, E. Abi-Aad, S. Capelle, D. Courcot, J.F. Lamonier, A. Aboukais, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6188–6196.
- [42] C. Lamonier, A. Bennani, A. D'Huysser, A. Aboukais, G. Wrobel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 131–136.
- [43] Prof. Dr. J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. 3rd edition, Wiley-VCH, Germany (2007).
- [44] V.G. Deshmane, R.Y. Abrokwhah, D. Kuila, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 10439–10452.
- [45] C. Huo, J. Ouyang, H. Yang, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–9.
- [46] A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J. Santamaría, A. Monzón, *Appl. Catal. A-Gen.* 142 (1996) 375–386.
- [47] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet, J.W. Jenkins, *J. Catal.* 37 (1975) 424–431.
- [48] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Micropor. Mesopor. Mat.* 54 (2002) 113–126.
- [49] S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, B. Neveu, *J. Catal.* 183 (1999) 267–280.
- [50] M. Kargol, J. Zajac, D.J. Jones, J. Rozière, T. Steriotis, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6117–6127.
- [51] F. Deng, N. Li, S. Tang, C. Liu, H. Yue, B. Liang, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1943–1953.
- [52] T. Jiang, Q. Zhao, K. Chen, Y. Tang, L. Yu, H. Yin, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2575–2580.
- [53] A.L. Cánepa, V.R. Elías, V.M. Vaschetti, E.V. Sabre, G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, *Appl. Catal. A-Gen.* 545 (2017) 72–78.
- [54] A.L. Cánepa, C.M. Chanquía, V.M. Vaschetti, G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 404 (2015) 65–73.
- [55] S. Stahl, P. Alsters, *Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis. Industrial Applications and Academic Perspectives*, Wiley-VCH, USA (2016).



Capítulo VI

TAMICES MOLECULARES MCM-41

MODIFICADOS CON VANADIO.

OXIDACIÓN DE LIMONENO.

6.1 RESUMEN

En el presente capítulo se expone la síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con distintos contenidos de vanadio empleando el método TIE optimizado en el capítulo anterior. Las muestras fueron caracterizadas y evaluadas como catalizadores en la reacción de funcionalización de limoneno con H_2O_2 . Con el objeto de mejorar la actividad catalítica se probaron distintas relaciones molares limoneno/ H_2O_2 y diferentes metodologías de agregado adicional de oxidante. Con el catalizador más activo y bajo las mejores condiciones de reacción se llevaron a cabo estudios de estabilidad del material. Los resultados confirmaron pérdida de metal durante los ciclos de reacción, por lo que se propuso una modificación en la síntesis utilizando titanio como estrategia para reducir la lixiviación de especies de vanadio. Se probaron diferentes cargas de titanio y se eligió la muestra bimetalica más activa para su caracterización, evaluación catalítica y reciclado.

6.2 INTRODUCCIÓN

Diversos catalizadores heterogéneos modificados con vanadio se han estudiado ampliamente en los últimos años. Tanto iones incorporados, como óxidos soportados y complejos anclados de este metal han dado lugar a la síntesis de una extensa variedad de materiales, los cuales demostraron ser activos y selectivos en diferentes aplicaciones [1]. Por esta razón, el vanadio es considerado en la actualidad un elemento de transición relevante en catálisis heterogénea. El mismo posee múltiples estados de oxidación estables y cercanos en energía que pueden interconvertirse fácilmente, haciendo de este metal un candidato ideal para la generación de sitios activos, particularmente en reacciones de oxidación [2-5]. De hecho, varios óxidos de vanadio soportados se utilizan en la industria en una serie de procesos catalíticos oxidativos, entre los cuales se encuentran la oxidación selectiva y la (am)oxidación de hidrocarburos [6].

Numerosos soportes tales como sílice, alúmina y titania se han reportado como base para su modificación con vanadio [7-8]. En particular, catalizadores de este metal que utilizan tamices moleculares mesoporosos como matriz exhiben una actividad catalítica elevada en múltiples reacciones, por ejemplo en la oxidación de moléculas como: benceno, fenol, estireno [9-12], 2,6-di-tert-butilfenol [13], alcanos [14], naftalenos y alcoholes [15]. En cuanto a oxidaciones en fase líquida, aquellas llevadas a cabo con hidroperóxidos como

oxidantes son de especial interés. En algunos casos la oxidación puede darse por medio de la formación de complejos peroxometálicos que actúan como sitios electrofílicos, reaccionando con un grupo nucleofílico del reactivo y transfiriendo oxígeno selectivamente [16,17]. Mientras que en otras reacciones se han detectado mecanismos de tipo radicalario, particularmente en la oxidación de alcanos y compuestos aromáticos [18]. Chatterjee y colaboradores [19] reportaron la oxidación de tolueno con H_2O_2 utilizando V-MCM-41 incorporada. Lograron una conversión cercana al 21 % usando una relación molar sustrato/oxidante igual a 3 y 24 horas de reacción. En tanto, Jha y col. [20] estudiaron el material V-MCM-41 en la oxidación de etilbenceno y difenil metano con H_2O_2 y TBHP. Las conversiones logradas para ambos sustratos rondaron el 16 - 18 % para H_2O_2 y 10 - 5 % para TBHP, luego de 12 horas de reacción y empleando relaciones molares sustrato/oxidante igual a 0,33. Es importante notar que, a pesar de la extensa investigación que existe con materiales mesoporosos modificados con vanadio en reacciones de oxidación variadas, actualmente no se encuentra bibliografía disponible que detalle la aplicación de dichos materiales a la oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno.

La actividad y selectividad de los catalizadores de vanadio se atribuyen principalmente a cambios en el estado de oxidación durante la reacción. Sin embargo esto implica que la actividad catalítica de los sólidos es muy sensible a la naturaleza y coordinación de las especies de vanadio presentes en la matriz [6,21]. Así, el método de síntesis y las condiciones utilizadas, el soporte y la fuente de metal empleados determinan en gran parte las características principales del material final y por lo tanto su desempeño catalítico [22,23]. Asimismo, múltiples métodos de síntesis han sido propuestos para la preparación de catalizadores mesoporosos de vanadio soportados. A saber, tratamiento hidrotérmico directo [13,24-29], impregnación e intercambio iónico [30-33]. Sin embargo, independientemente de la metodología de síntesis utilizada la literatura revela que los sólidos de vanadio en general presentan lixiviación de especies activas durante reacciones en fase líquida. Por esta razón es importante verificar si la actividad catalítica es heterogénea, y de no ser así proponer metodologías que confieran al material la estabilidad química necesaria para su utilización como catalizadores heterogéneos en reacciones en fase líquida [34-36].

Así, este capítulo se enfoca en la síntesis y caracterización de materiales MCM-41 modificados con vanadio por TIE, y su aplicación en la reacción de oxidación de limoneno

empleando H_2O_2 . Se estudian variables como la carga de metal en el catalizador y la relación molar limoneno/oxidante con el objetivo de hallar el catalizador y las condiciones más activas para la reacción de oxidación. Por último se analiza el lixiviado del material seleccionado y se propone una modificación en su síntesis para mejorar su estabilidad.

6.3 RESUMEN EXPERIMENTAL

6.3.1 Síntesis de los sólidos

La MCM-41 fue sintetizada siguiendo el procedimiento detallado en el Capítulo III, sección 3.2.1. Los sólidos modificados con vanadio se prepararon empleando el método TIE optimizado, utilizando $\text{VO}(\text{SO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ como fuente de vanadio en distintas relaciones con la matriz. Las muestras fueron luego desorbidas y calcinadas como se explicó en el Capítulo III, sección 3.2.2.1. Los materiales finales se denominaron V-TIE(X) 1-0, donde "X" representa el porcentaje p/p teórico de vanadio en el gel de síntesis y la notación "1-0" indica 1 hora de mezclado a temperatura ambiente, sin tratamiento hidrotérmico.

Materiales bimetalicos fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda (Capítulo III, sección 3.2.3) usando el sólido V-TIE(0,1%) 1-0 desorbido y calcinado como base. Como precursor de titanio se utilizó una solución de n-butóxido de titanio en isopropanol. Los sólidos finales fueron nombrados Ti(X)/V-TIE(0,1%) 1-0, donde "X" refiere al contenido teórico de titanio.

6.3.2 Caracterización de los materiales

Tanto la matriz pura como las muestras modificadas con metales fueron caracterizadas inmediatamente luego de su deshidratación en aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 9 horas. Las técnicas de caracterización aplicadas fueron difracción de rayos X a alto y bajo ángulo (Capítulo III, sección 3.3.1), adsorción-desorción de N_2 (Capítulo III, sección 3.3.2), microscopía electrónica de barrido (Capítulo III, sección 3.3.3), ICP-OES (Capítulo III, sección 3.3.5), UV-vis con reflectancia difusa (Capítulo III, sección 3.3.6), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (Capítulo III, sección 3.3.7) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con adsorción-desorción de piridina (Capítulo III, sección 3.3.8).

6.3.3 Pruebas catalíticas

Las reacciones de oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno se llevaron a cabo empleando el sistema descrito en el Capítulo III, sección 3.4.1. Se partió de una mezcla formada por limoneno, AcN, H₂O₂ y el material V-TIE(X) 1-0, la cual se agitó durante 7 horas a 70 °C. Bajo condiciones estándar la relación molar AcN/limoneno fue igual a 15 y la concentración de catalizador fue de 14,3 g.L⁻¹. Además se estudió la influencia de la variación en la relación molar limoneno/oxidante.

Con el objeto de monitorear el proceso de oxidación, se tomaron alícuotas del medio de reacción a diferentes tiempos y se filtraron en caliente para su análisis por cromatografía gaseosa (Capítulo III, sección 3.4.2) y el consumo de H₂O₂ se monitoreó por iodometría (Capítulo III, sección 3.4.4). Las variables utilizadas para realizar el seguimiento de la reacción se calcularon como se detalla en las secciones correspondientes a cada técnica.

Los catalizadores usados fueron recogidos en su totalidad por filtración en caliente, lavados con solvente y regenerados por calcinación durante 9 horas a 500 °C para pruebas de estabilidad.

6.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1 Caracterización estructural y fisicoquímica de los sólidos

6.4.1.1 Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo

La Tabla 6.1 resume las propiedades estructurales y morfológicas de la matriz y los sólidos modificados con distintos contenidos de vanadio. Sus patrones de DRX a bajo y alto ángulo se muestran en las Fig. 6.1 (A) y (B). A bajo ángulo, la matriz exhibe una señal principal a 2,5° y otras dos señales anchas y débiles a 4,3° y 5,0°. Estos tres picos pueden ser indexados a los planos (100), (110) y (200) respectivamente, representativos de estructuras mesoporosas hexagonales ordenadas [37]. El mismo patrón de difracción es observado para los catalizadores modificados con vanadio, indicando que el orden estructural a largo alcance se mantiene luego de la funcionalización del soporte y la calcinación de los materiales. Esto da cuenta de que la estructura de la matriz no fue modificada notablemente por la presencia del vanadio. A medida que el contenido metálico aumenta, puede detectarse un desplazamiento del pico principal hacia ángulos de difracción menores; sin embargo el

parámetro de celda unitaria (a_0) evidenciado en la Tabla 6.1 permanece prácticamente constante, indicando que la distancia interplanar de la MCM-41 no se alteró en gran medida luego de la funcionalización. Asimismo, los valores de a_0 obtenidos para todos los sólidos V-TIE(X) 1-0 son similares al calculado para la matriz lo cual se corresponde con una estructura mesoporosa adecuada [38-40].

Tabla 6.1: Características estructurales y composición química de los sólidos sintetizados.

Material	V (%p/p) ^a	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	d_p (nm) ^c	a_0 (nm) ^d	e_p ^e
MCM-41	-	1190	3,5	4,1	0,6
V-TIE(0,1%) 1-0	0,09	1170	3,5	4,1	0,6
V-TIE(0,5%) 1-0	0,34	1145	3,6	4,4	0,8
V-TIE(1%) 1-0	0,65	1150	3,5	4,4	0,9

^a En el sólido final determinado por ICP.

^b Área específica determinada por BET.

^c d_p : diámetro de poro.

^d a_0 : parámetro de celda, $(2/\sqrt{3})d_{100}$.

^e e_p : espesor de pared, $a_0 - D_p$.

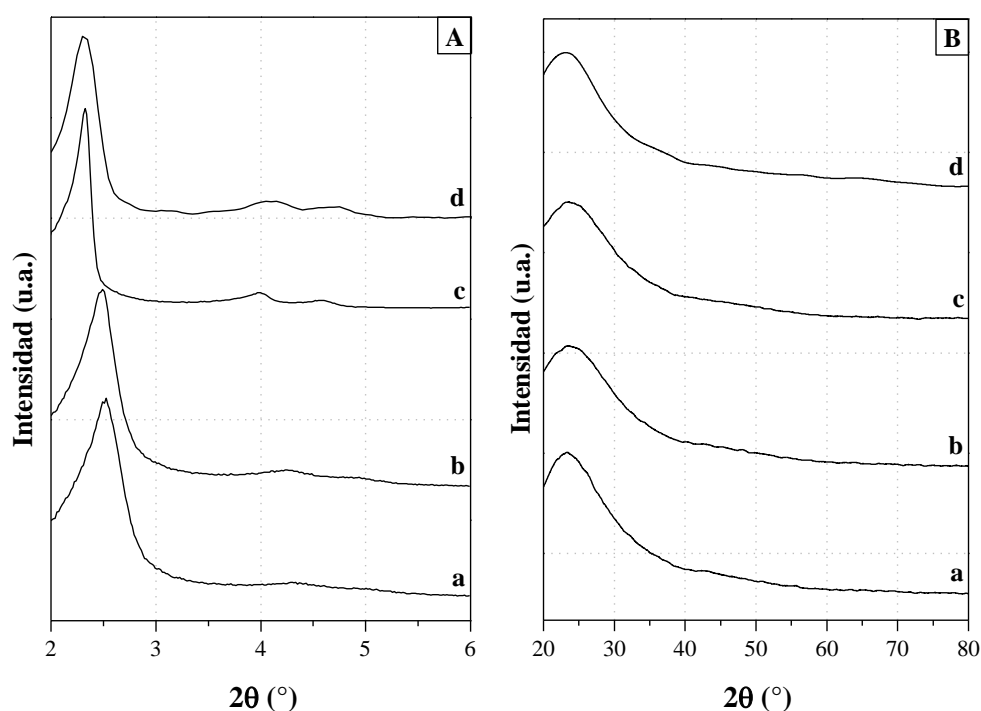


Figura 6.1: Patrones de DRX de los materiales sintetizados. **A:** bajo ángulo, **B:** alto ángulo. **a:** MCM-41, **b:** V-TIE(0,1%) 1-0, **c:** V-TIE(0,5%) 1-0, **d:** V-TIE(1%) 1-0.

A $2\theta \sim 23^\circ$ (Fig. 6.1, B), todos los sólidos presentan una señal ancha característica de la sílice amorfa. En ninguno de los patrones de difracción correspondientes a los materiales V-

TIE(X) 1-0 se observan picos que puedan ser asignados a la presencia de V_2O_5 (2θ igual a $20,31^\circ$ y $26,15^\circ$) o V_2O_3 (2θ igual a $33,13^\circ$ y $54,17^\circ$) [41]. Así, los resultados sugieren una elevada dispersión de las especies metálicas en el soporte.

6.4.1.2 Adsorción – desorción de N_2 a 77 K

Las Fig. 6.2 (A) y (B) presentan las isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K y las distribuciones de tamaño de poro para la matriz y los sólidos modificados con vanadio. En la Fig. 6.2 (A), las isotermas han sido desplazadas en el eje “y” para una mejor comparación.

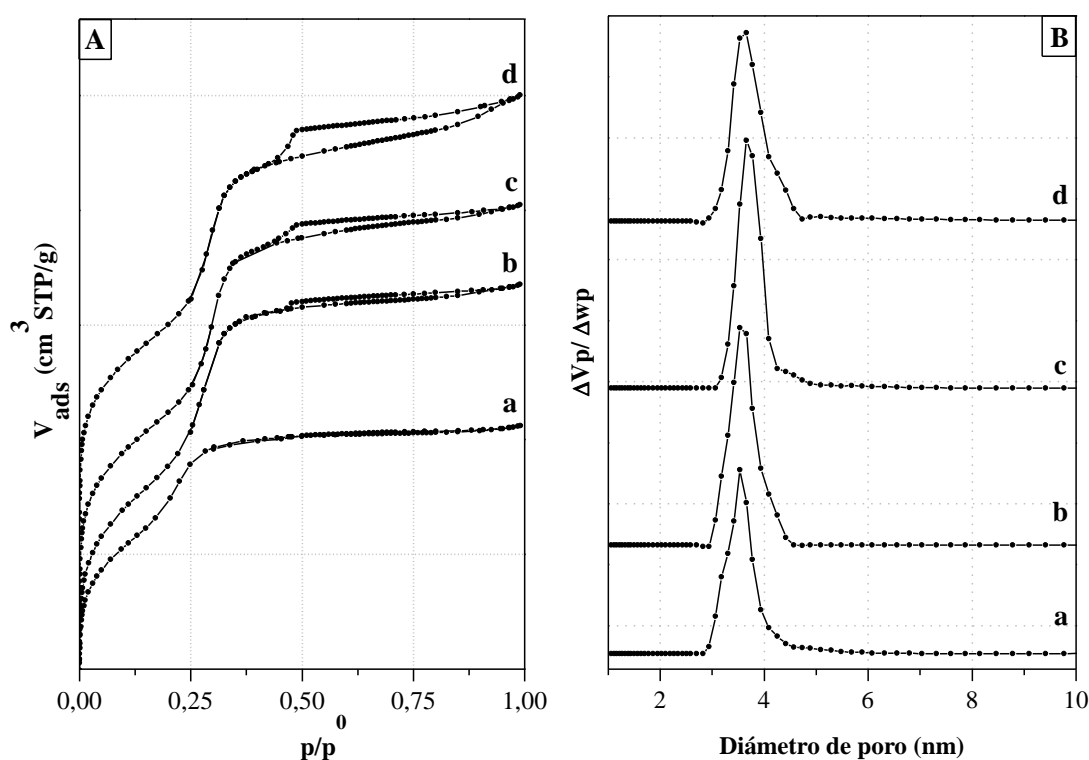


Figura 6.2: **A:** Isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K, **B:** Distribuciones de tamaño de poro. a: MCM-41, b: V-TIE(0,1%) 1-0, c: V-TIE(0,5%) 1-0, d: V-TIE(1%) 1-0.

Por contraste con el material puro de silicio se puede observar que los sólidos V-TIE(X) 1-0 presentan isotermas correspondientes a la clasificación IV de IUPAC, cuya forma es característica de materiales mesoporosos [42]. En todos los casos se evidencian escalones de condensación definidos, los cuales se corresponden con distribuciones de tamaño de poros estrechas como las observadas en la Fig. 6.2 (B) [43]. Se aprecia además, que todas las isotermas poseen histéresis tipo H4 con ramas de adsorción – desorción paralelas [42]. Cabe destacar, sin embargo, que el cierre del bucle de histéresis marcado por la disminución en la

rama de desorción a una presión relativa aproximada de 0,46, se hace más pronunciado con el aumento del contenido de vanadio en el sólido. Esto podría ser indicativo de un efecto de percolación presente en las muestras a causa del bloqueo parcial de algunos de los poros del material, ocasionado por especies ubicadas en el interior de los canales. El leve incremento en la rama de adsorción a presiones relativas cercanas a la unidad, evidenciado particularmente para la muestra V-TiE(1%) 1-0 podría relacionarse con una cierta pérdida del orden estructural debido al mayor contenido metálico en el sólido [44].

En la Tabla 6.1 se presentan los valores de área específica (S_{BET}), diámetro promedio de poro (d_p) y espesor de pared (e_p) para los sólidos sintetizados. En todos los casos, los valores obtenidos de S_{BET} y d_p concuerdan con valores típicos para materiales mesoporosos. Sin embargo, se observa que las muestras modificadas con vanadio exhibieron una menor cantidad de nitrógeno adsorbido durante los análisis. Esto puede atribuirse al bloqueo de algunos de los poros de la estructura como así también a la pérdida del orden estructural, ambos rasgos evidenciados en las isothermas. Por otro lado, los valores de d_p de los materiales son consistentes con los máximos de las distribuciones de tamaño de poro unimodales observadas en la Fig. 6.2 (B). Además, para todos los sólidos, los volúmenes totales de poro obtenidos fueron cercanos a $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ los cuales son típicos de materiales MCM-41. Los valores elevados de área específica, diámetro de poro y volumen total de poro encontrados tienen importante relevancia para la aplicación de estos sólidos como catalizadores en reacciones de oxidación en fase líquida. Un sistema ordenado de poros amplios favorecería una fácil difusión de las especies reactantes hacia los sitios activos ubicados dentro de las paredes del canal, minimizando así efectos de transferencia de masa durante la reacción. A partir de los datos de e_p calculados se observa que esta variable mantiene una relación directa con la carga de vanadio en el sólido. Esta característica podría explicarse por la presencia de *nanoclusters* metálicos, que al depositarse dentro de los canales incrementan el espesor de pared de los materiales.

6.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La Fig. 6.3 muestra micrografías SEM con diferente magnificación del material V-TiE(0,1%) 1-0 tomado como representativo de los sólidos sintetizados. En dichas imágenes se puede observar la presencia de partículas pequeñas con morfología semi-esférica en el rango de los micrómetros, las cuales se agregan dando lugar a aglomerados más grandes cuya forma

resulta irregular. Debe destacarse la presencia de una elevada cantidad de fragmentos segregados; sin embargo todas las muestras exhibieron patrones de DRX e isothermas de adsorción – desorción de N_2 que indican una estructura mesoporosa altamente ordenada. Por último, es importante notar que la morfología de los materiales resulta independiente de la carga metálica utilizada. Asimismo, si se contrastan las imágenes SEM de las muestras V-TIE(X) 1-0 con las de los materiales de cobre presentados en capítulos anteriores, se observa que la misma es independiente también del catión metálico empleado.

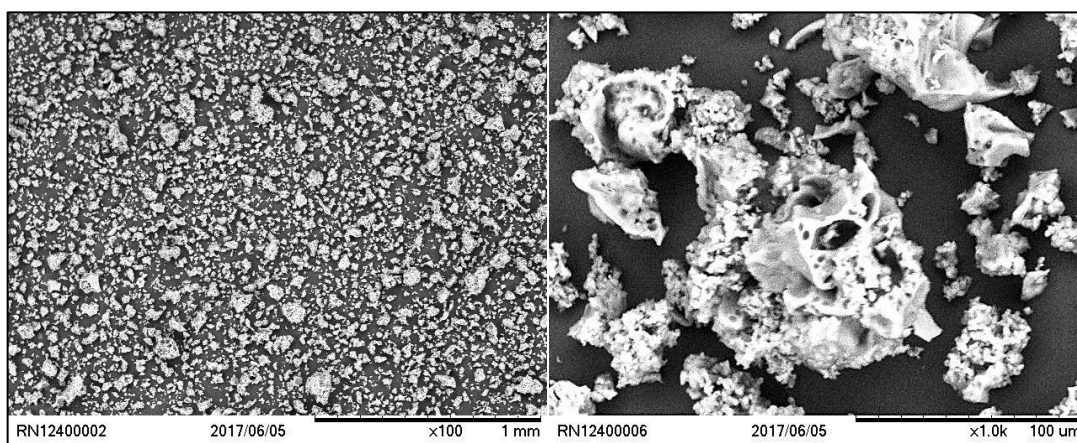


Figura 6.3: Imágenes SEM de la muestra V-TIE(0,1%) 1-0.

6.4.1.4 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa

Como se detalló en capítulos previos, los espectros UV-vis RD se utilizan para comprender el entorno de coordinación de las especies metálicas presentes en los materiales. En la Fig. 6.4 se muestran los espectros correspondientes a la matriz pura y las muestras modificadas con vanadio, luego de su deshidratación a 500 °C por 9 horas. El tratamiento previo a temperatura resulta crítico ya que debido a la elevada superficie específica y la naturaleza hidrofílica de estos materiales, los mismos se hidratan fácilmente modificándose el entorno de coordinación de las especies de vanadio [33]. Se observa claramente que los sólidos V-TIE(X) 1-0 exhiben dos bandas de absorción principales centradas a 250 y 300 nm. Algunos autores asignan ambas señales a la presencia de cationes aislados de vanadio en coordinación tetraédrica con oxígeno de la red, en donde la banda a menor longitud de onda se asocia con aquellos ubicados en el interior de las paredes del soporte y la banda a 300 nm con aquellos anclados en la superficie de las paredes [21,27]. Si bien no es posible descartar la presencia de cationes posicionados en el interior de la red, el procedimiento de

funcionalización utilizado es más coherente con la existencia de una mayor proporción de cationes anclados en la superficie. Así, la banda centrada alrededor de 250 nm se atribuye a transferencias de carga de baja energía para sitios aislados de vanadio +4/+5 ($V^{\delta+}$), en coordinación tetraédrica anclados a la red a través de oxígenos superficiales [45-47]. En tanto que la segunda banda centrada a aproximadamente 300 nm se relaciona con *nanoclusters* de bajo número de coordinación [45,47-50].

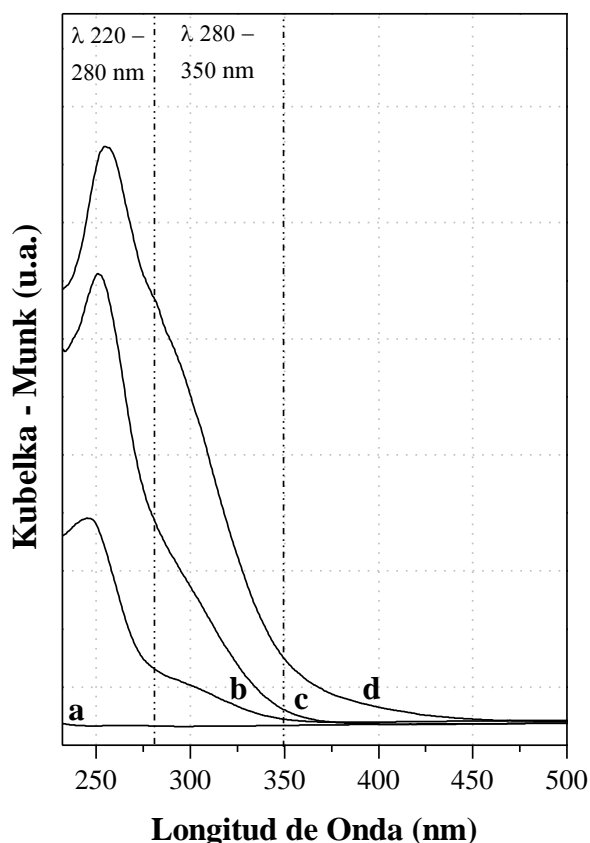


Figura 6.4: Espectros UV-vis RD de **a:** MCM-41, **b:** V-TIE(0,1%)1-0, **c:** V-TIE(0,5%)1-0, **d:** V-TIE(1%)1-0.

Estas últimas especies surgen de un proceso de polimerización incipiente de las especies aisladas y pueden incrementar su tamaño al aumentar el contenido de vanadio, lo que daría lugar a nuevas bandas en los espectros UV-vis RD de los materiales. Sin embargo, las muestras analizadas no exhiben zonas de absorción superiores a 350 nm por lo que se infiere que en los sólidos sintetizados no existen cristales de óxido de vanadio [22,45,51-53]. Esta observación es coherente con los resultados obtenidos por DRX a alto ángulo y es otra evidencia de la elevada dispersión de las especies metálicas presentes en los materiales. La ausencia de nanopartículas de óxido podría deberse tanto al bajo contenido metálico como

al método de síntesis utilizado, ya que ambos favorecen la dispersión de las especies en la superficie del soporte. Se puede notar además, que a medida que el contenido de vanadio se incrementa, la banda a 300 nm es más pronunciada (Fig. 6.4 y 6.5). Esto indica un aumento en la proporción de *nanoclusters* a consecuencia del mayor contenido de vanadio, el cual favorece el proceso de oligomerización [45,53,54]. No se puede descartar sin embargo, una posible contribución de cationes de vanadio hidratados a la señal de 320 nm. A pesar del tratamiento térmico llevado a cabo previo a los análisis, debe considerarse la posibilidad de que el entorno de coordinación de algunos sitios $V^{\delta+}$ más expuestos haya sido modificado por la incorporación de moléculas de agua durante la preparación de las muestras [55].

La Fig. 6.5 presenta la deconvolución de los espectros originales en sub-bandas Gaussianas para mostrar en detalle la asignación de las señales e identificación de las diferentes especies vanadio.

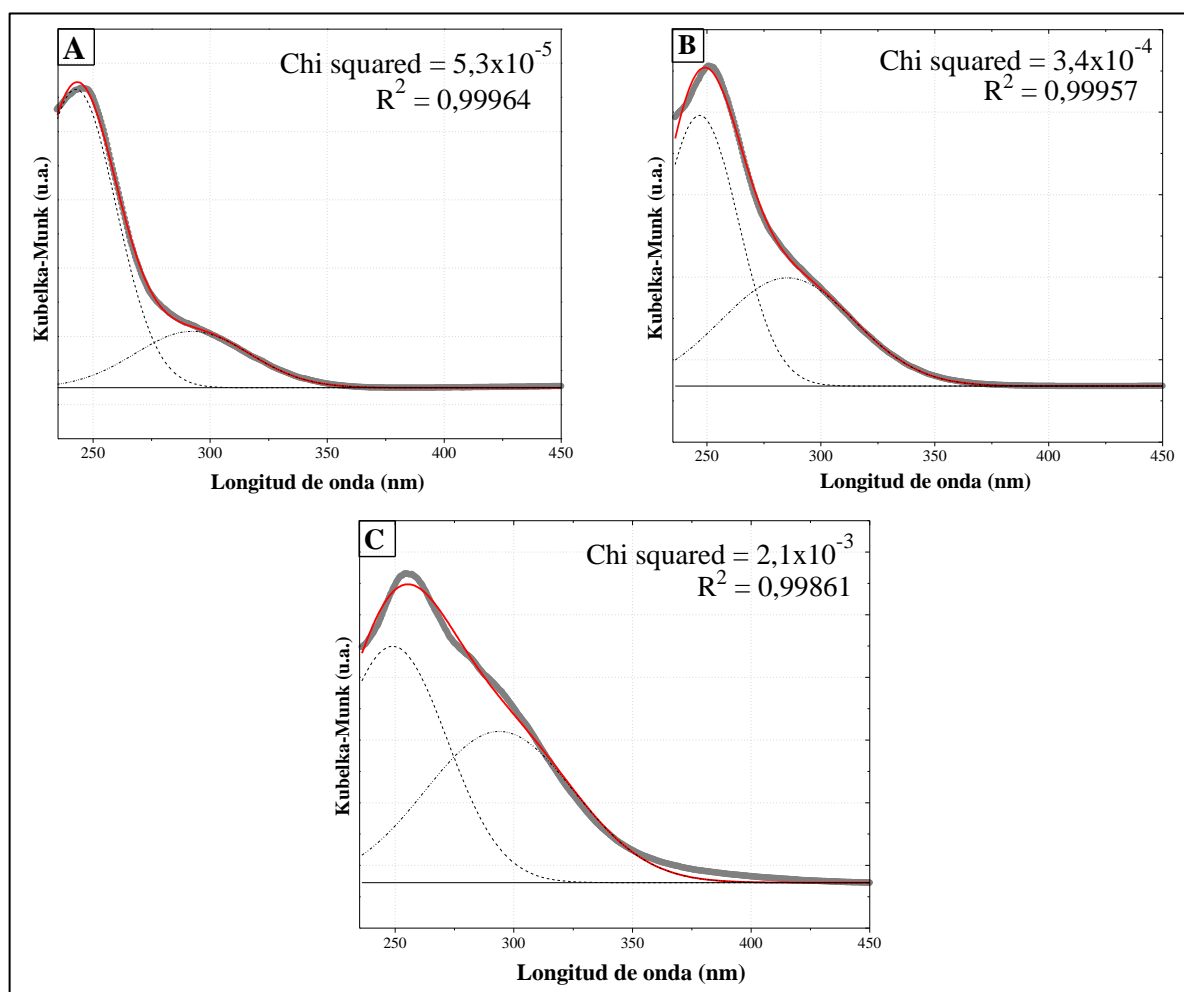


Figura 6.5: Espectros UV-vis RD deconvolucionados de los sólidos, **A:** V-TIE(0,1%) 1-0, **B:** V-TIE(0,5%) 1-0 y **C:** V-TIE(1%) 1-0.

6.4.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El análisis de XPS se empleó para obtener información sobre la composición superficial de los catalizadores y el estado químico de las especies en el soporte. La Fig. 6.6 (A) muestra el espectro de XPS completo para V-TIE(1%) 1-0 tomado como ejemplo, en el cual se identifican las señales principales de todos los elementos presentes. Las Fig. 6.6 (B) y (C) muestran los espectros ajustados en la zona del vanadio $2p_{3/2}$, correspondientes a los sólidos V-TIE(1%) 1-0 y V-TIE(0,5%) 1-0. El espectro de la muestra V-TIE(0,1%) 1-0 no es presentado ya que el mismo no exhibe una señal de vanadio definida. Esto está de acuerdo con el bajo contenido metálico del material (próximo al límite de detección de la técnica, $\sim 0,1\%$) y la baja concentración de vanadio en la superficie.

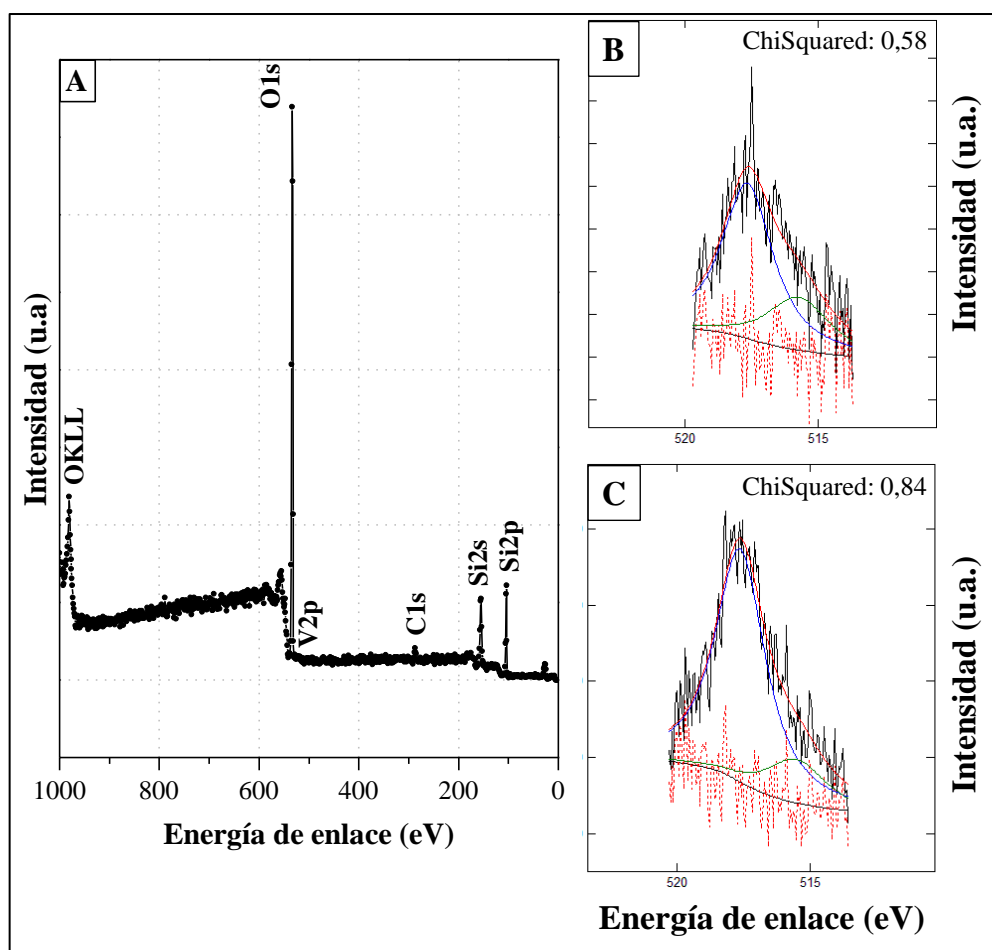


Figura 6.6: A: Espectro XPS de V-TIE(1%) 1-0, B y C: Espectros fotoelectrónicos $V2p_{3/2}$ deconvolucionados de las muestras V-TIE(0,5%) 1-0 y V-TIE(1%) 1-0, respectivamente.

En las Fig. 6.6 (B) y (C), la señal de vanadio fue deconvolucionada en dos energías de enlace (BE) centradas a 515,5 – 515,7 eV y 517,6 eV. Algunos autores atribuyen ambas

señales a distintas especies de V^{+5} con diferentes entornos de coordinación químicos [56]. Sin embargo, teniendo en cuenta que la calcinación en un ambiente oxidante puede ser incompleta para las especies menos accesibles estabilizadas en la red [46], ambas señales fueron asignadas a especies de V^{+4} y V^{+5} respectivamente, de acuerdo con los resultados expuestos por otros autores [57,58].

Las energías de enlace de V2p, Si2p y O1s para los materiales sintetizados se muestran en la Tabla 6.2. En todos los casos, los valores de energía correspondientes a Si2p y O1s son característicos de materiales mesoporosos constituidos por SiO_2 . La Tabla 6.2 detalla además la concentración atómica superficial de vanadio y las relaciones atómicas superficiales V/Si y O/Si, determinadas por XPS, así como también la concentración de vanadio en el *bulk* y la relación *bulk* V/Si, determinadas por ICP. Para todas las muestras las relaciones atómicas O/Si en la superficie son próximas a 2, lo que es acorde con la composición que presenta la matriz. Por otra parte, para V-TIE(1%) 1-0 la relación V/Si en la superficie es mayor que para V-TIE(0,5%) 1-0, en correspondencia con el aumento de la carga metálica en el sólido. Adicionalmente, se compararon los valores de las relaciones atómicas *bulk* V/Si con las superficiales. Se observa que estas últimas son menores que las primeras indicando la incorporación de vanadio en el interior de los mesoporos.

Tabla 6.2: Energías de enlace, variables superficiales y *bulk* de las muestras V-TIE(X) 1-0.

Muestra	Energías de enlace (BE) (eV)				Valores estimados de la superficie ^a			Valores estimados del <i>bulk</i> ^b	
	V2p _{3/2} (V^{+4})	V2p _{3/2} (V^{+5})	O1s	Si2p	V (% at.)	V/Si (at.)	O/Si (at.)	V (% p/p)	V/Si (at.)
V-TIE(0,1%)1-0	(nd) ^c	(nd)	531,4	102,3	-	-	1,7	0,09	0,001
V-TIE(0,5%)1-0	515,7	517,6	531,7	102,3	0,05	0,003	1,7	0,34	0,004
V-TIE(1%)1-0	515,5	517,6	531,7	102,3	0,10	0,006	1,7	0,65	0,008

^a Determinados por XPS.

^b Determinados por ICP.

^c No detectado.

6.4.1.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Fig. 6.7 se muestran los resultados de los análisis por espectroscopía infrarroja de la matriz y las muestras V-TIE(X) 1-0, luego de la desorción de piridina a 50, 100 y 200 °C. En todos los casos pueden detectarse las bandas características correspondientes a piridina

enlazada a hidrógeno (H-Py) a 1597 y 1446 cm^{-1} [59-61]. Para los materiales V-TIE(X) 1-0, las señales previamente mencionadas se superponen con bandas de piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis (L-Py), las cuales se presentan a 1609 y 1450 cm^{-1} respectivamente. Estos sólidos exhiben además una señal débil a 1577 cm^{-1} que indica también la coordinación de piridina con sitios ácidos de Lewis [62]. Para la muestra con mayor contenido metálico, pueden observarse dos bandas anchas e incipientes a 1548 y 1635 cm^{-1} , que identifican al ion piridonio [63]. Se puede afirmar entonces, que la presencia de vanadio en los materiales podría dar lugar a la formación tanto de sitios ácidos de Lewis como de Bronsted en la superficie. Más aún, una banda asociada a la interacción de piridina con ambos sitios se observa a 1490 cm^{-1} [64].

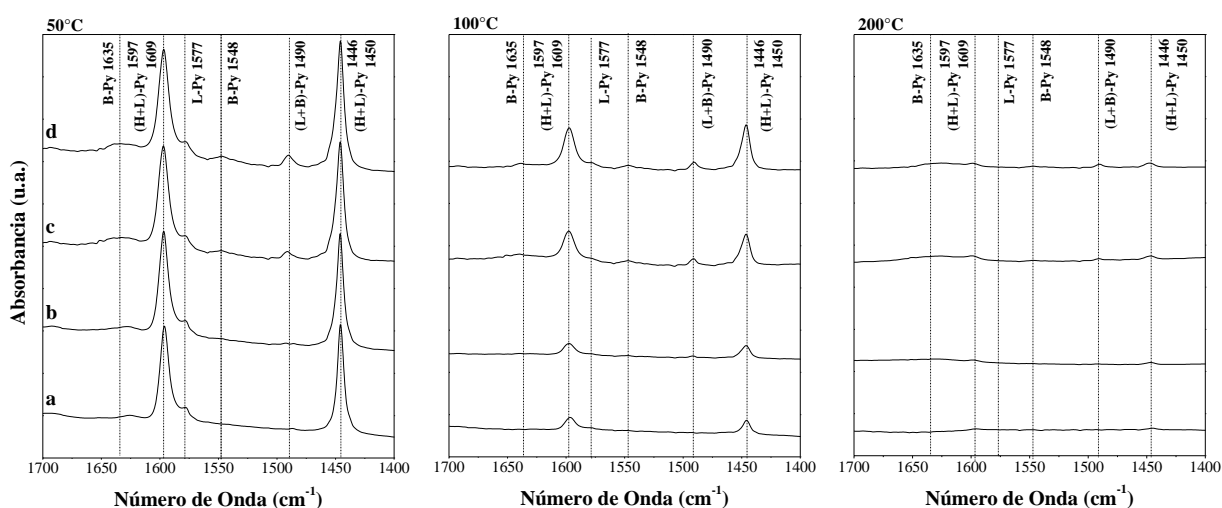


Figura 6.7: Espectros FT-IR de **a**: MCM-41, **b**: V-TIE(0,1%) 1-0, **c**: V-TIE(0,5%) 1-0, **d**: V-TIE(1%) 1-0.

La desaparición de las señales 1548 y 1635 cm^{-1} luego de la desorción de piridina a 100 °C da cuenta de la debilidad de los sitios ácidos de Bronsted [65]. Además, las intensidades relativas de las bandas asociadas a estos sitios, en comparación con las relacionadas a los sitios de Lewis, dan cuenta de que los sólidos V-TIE(X) 1-0 presentan en su mayor parte acidez de tipo Lewis. Esta última puede atribuirse principalmente a la presencia de especies aisladas $V^{\delta+}$ en el material [66]. Al mismo tiempo puede notarse, sobre todo luego de la desorción a 100 °C , que las intensidades de las señales L-Py aumentan con el contenido metálico. Esta observación indicaría el incremento de los sitios ácidos a medida que incrementa la carga de vanadio [66]. Finalmente, la desaparición de todas las bandas L-Py

luego de la desorción a 200 °C, determina un carácter ácido moderado para estos materiales [67,68].

6.4.2 Actividad catalítica de los materiales modificados con vanadio en la oxidación de limoneno con H₂O₂

6.4.2.1 Influencia del contenido de vanadio

Los sólidos V-TIE(X) 1-0 fueron evaluados en la reacción de funcionalización de limoneno con H₂O₂. La Tabla 6.3 muestra la conversión de sustrato y oxidante, y la eficiencia del H₂O₂ luego de 7 horas de reacción para los materiales sintetizados.

Tabla 6.3: Actividad catalítica de los sólidos V-TIE(X) 1-0.

Material	X _{limoneno} (% mol)	X _{H₂O₂} (% mol)	Ef _{H₂O₂} (%)
MCM-41	1,0	-	-
V-TIE(0,1%)1-0	11,9	83,7	14,3
V-TIE(0,5%)1-0	12,9	84,0	15,4
V-TIE(1%)1-0	13,5	90,6	14,9

Condiciones de reacción: relación molar limoneno/H₂O₂ = 4, relación molar AcN/limoneno = 15, V-TIE(X) 1-0 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN, tiempo = 7 horas.

Se llevaron a cabo experimentos utilizando el soporte MCM-41 sin vanadio, obteniendo como resultado una conversión de limoneno cercana al 1 % mol lo que implica que la modificación de la matriz silícea pura es esencial para el desarrollo de la reacción. Todos los materiales presentaron actividad en la oxidación de limoneno, incrementándose levemente tanto la conversión de sustrato como la de oxidante con la carga de vanadio. Como se observó por UV-vis RD, las muestras V-TIE(0,5%) 1-0 y V-TIE(1%) 1-0 exhiben una mayor proporción de *nanoclusters* que el sólido de menor contenido. Estas especies oligonucleares podrían bloquear algunos de los sitios aislados dando lugar a las conversiones similares observadas para los tres materiales. Este hecho además muestra indicios de que los sitios activos para la reacción serían principalmente las especies de vanadio aisladas. Por otro lado, las elevadas conversiones y bajas eficiencias de H₂O₂ son indicativas de una transformación ineficiente del oxidante por descomposición la cual es normalmente promovida por los mismos *nanoclusters* [69].

La Fig. 6.8 muestra la evolución del TON con respecto al tiempo para los sólidos.

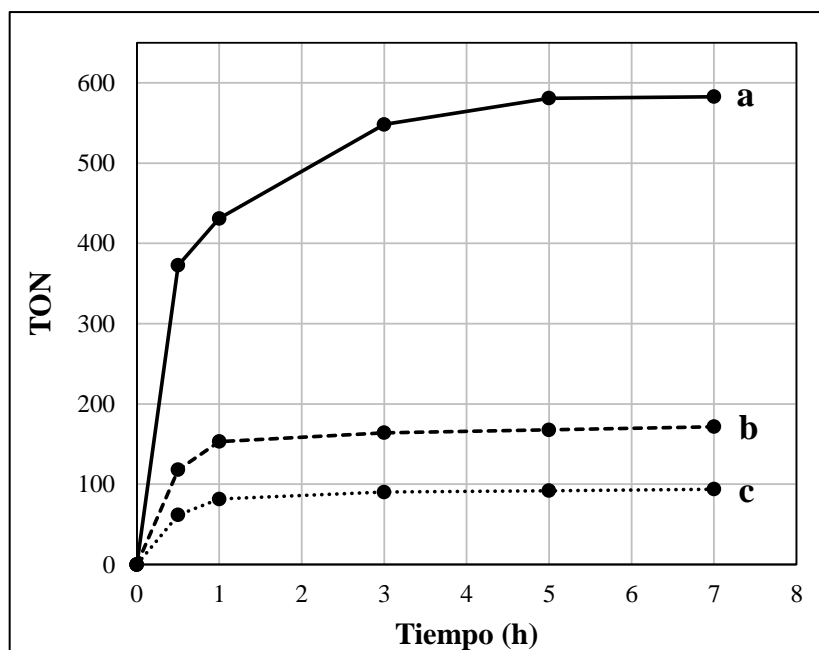


Figura 6.8. TON vs. tiempo de reacción. **a:** V-TIE(0,1%) 1-0, **b:** V-TIE(0,5%) 1-0, **c:** V-TIE(1%) 1-0. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/H₂O₂ = 4, relación molar AcN/limoneno = 15, V-TIE(X) 1-0 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Estos resultados muestran que el desempeño catalítico del material con menor contenido de vanadio es considerablemente mejor que el de los otros materiales. Los valores de TON más altos evidenciados por la muestra V-TIE(0,1%) 1-0 estarían dando cuenta de la buena dispersión y elevada eficiencia de los cationes V⁵⁺ dispersos en la red, que serían los sitios activos para esta reacción [70]. Mientras tanto, para V-TIE(0,5%) 1-0 y V-TIE(1%) 1-0 los valores inferiores de TON pueden explicarse considerando que al aumentar el contenido metálico se genera una mayor proporción de *nanoclusters*. Estos serían menos activos para la reacción de oxidación y al mismo tiempo bloquearían parte de los sitios aislados, tal como se discutió anteriormente. Así, el rendimiento catalítico de V-TIE(0,5%) 1-0 y V-TIE(1%) 1-0 disminuye.

La selectividad a productos de epoxidación (1,2-epoxilimoneno, 1,2:8,9-diepoxilimoneno, 1,2-limonenodiol) y oxidación alílica (carveol, carvona, perilaldehído, hidroperóxidos de limoneno), para todos los catalizadores luego de 7 horas de reacción se muestra en la Fig. 6.9.

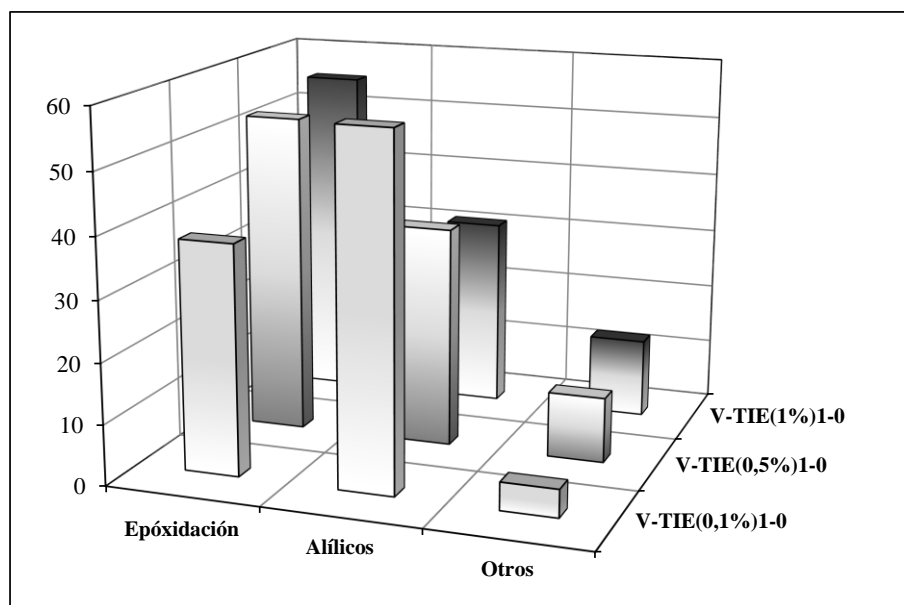


Figura 6.9: Selectividad a productos de oxidación. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/ H_2O_2 = 4, relación molar AcN/limoneno = 15, V-TIE(X) 1-0 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN, tiempo = 7 horas.

A medida que se incrementa el contenido de vanadio en el catalizador aumenta la selectividad hacia productos de epoxidación. Sin embargo, esto está relacionado principalmente a la mayor producción de 1,2-limonenodiol el cual se genera a partir del epóxido por hidrólisis y apertura del anillo oxirano. Esta reacción está favorecida por los sitios ácidos presentes en el material [71], cuyo número se incrementa con el contenido metálico tal como fue observado mediante los estudios de FTIR-Py. Asimismo, la selectividad a productos alílicos disminuye por la menor cantidad de perilaldehído e hidroperóxidos de limoneno en el medio de reacción. Los mismos podrían estar participando en la formación de aductos clasificados como “otros” en la Fig. 6.9. Los resultados experimentales demuestran que la selectividad hacia estos productos pesados aumenta con el contenido de vanadio en el sólido. Esto es consistente con la mayor acidez de los catalizadores y las observaciones realizadas por algunos autores quienes proponen que ciertas reacciones de condensación podrían producirse en sitios ácidos del material [72,73].

6.4.2.2 Influencia de la relación molar limoneno/oxidante

Atendiendo a la actividad y la menor formación de subproductos se eligió el sólido V-TIE(0,1%) 1-0 para analizar la influencia de la relación molar limoneno/oxidante sobre el

curso de la reacción. Los resultados de las pruebas catalíticas se presentan en la Fig. 6.10 y en la Tabla 6.4.

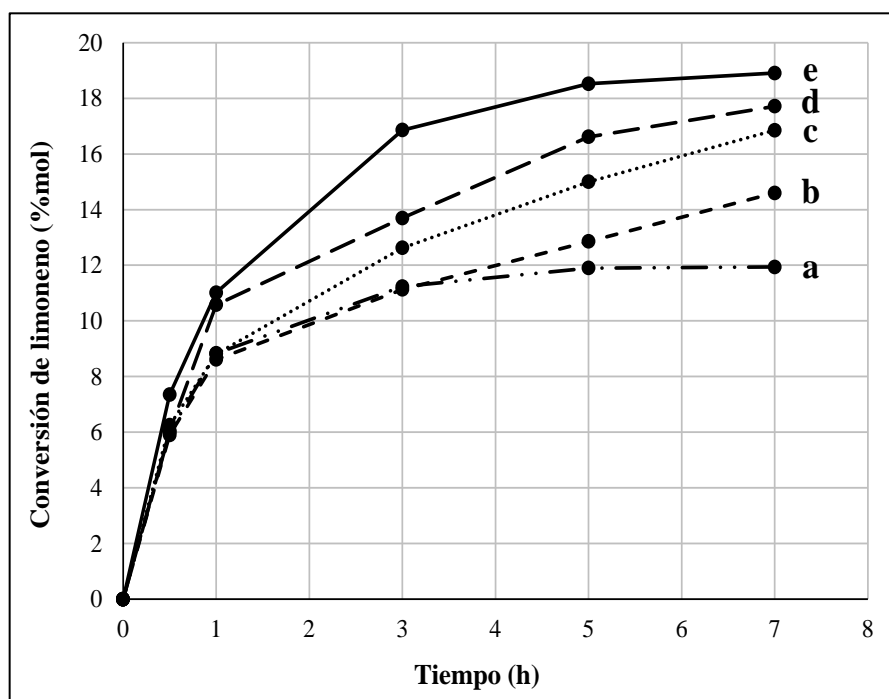


Figura 6.10: Conversión de limoneno vs. tiempo de reacción. **a:** limoneno/H₂O₂ = 4, **b:** limoneno/H₂O₂ = 4 con agregado a 3 h, **c:** limoneno/H₂O₂ = 4 con agregado a 1 h, **d:** limoneno/H₂O₂ = 4 con agregado a 0,5 h, **e:** limoneno/H₂O₂ = 2. Condiciones de reacción: relación molar AcN/limoneno = 15, V-TIE(0,1%) 1-0 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Tabla 6.4: Influencia de la adición de H₂O₂ en la oxidación de limoneno con V-TIE(0,1%) 1-0.

Limoneno /H ₂ O ₂ (rel. molar)	Tiempo del agregado (h)	X (% mol)		Selectividad (% mol)			TON
		Limoneno	H ₂ O ₂	Epoxidación	Alílicos	Otros	
4/1	-	11,9	83,7	38,7	58,4	2,9	582,7
4/1 (*)	3	14,6	40,3	38,9	58,7	2,4	698,2
4/1 (*)	1	16,9	82,9	37,7	59,6	2,7	820,0
4/1 (*)	0,5	17,7	79,9	36,5	60,5	3,0	859,4
2/1	-	18,9	87,3	35,7	61,5	2,8	1005,0

(*) Con restitución de la cantidad inicial de oxidante.

Condiciones de reacción: relación molar AcN/limoneno = 15, V-TIE(0,1%) 1-0 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN, tiempo = 7 horas.

Utilizando una relación molar limoneno/H₂O₂ igual a 4, sólo un 11,9 % de los moles iniciales de sustrato fueron convertidos luego de 7 horas de reacción. Sin embargo, analizando el perfil de la conversión en función del tiempo bajo estas condiciones se observa

que dicho valor máximo se alcanzó luego de 3 horas de reacción, manteniéndose constante posteriormente. Este comportamiento es consistente con el poco oxidante remanente en el medio de reacción, ya que luego de 3 horas el 80 % del H_2O_2 inicial había sido consumido. En un esfuerzo por mejorar la conversión de limoneno, se realizaron experiencias efectuando agregados adicionales de oxidante para restituir su concentración inicial a 3, 1 y 0,5 horas desde el inicio de la reacción. Bajo estas nuevas condiciones la conversión de limoneno aumentó, alcanzando un valor máximo de 17,7 % para 7 horas cuando el agregado adicional de peróxido se realizó a la media hora de iniciada la reacción. En este caso, la conversión de oxidante al final de la reacción, calculada a partir del agregado, (Tabla 6.4) resultó nuevamente igual a un 80 % lo que indica el inicio de la estabilización para la conversión de sustrato (perfil d, Fig. 6.10). Una situación muy similar se presenta al realizar el agregado adicional de oxidante pasada 1 hora de reacción. Las conversiones máximas de limoneno y H_2O_2 luego de 7 horas se muestran en la Tabla 6.4 y el perfil correspondiente de conversión de sustrato en función del tiempo puede verse en detalle en la Fig. 6.10. En cuanto al agregado a las 3 horas de reacción, la Tabla 6.4 muestra una conversión de limoneno inferior a las logradas en los agregados previos y su perfil (b, Fig. 6.10) indica que se requiere de mayor tiempo para alcanzar la estabilización. Estas observaciones concuerdan con que al finalizar la reacción sólo un 40,3 % del oxidante fue consumido. De esta manera, si el agregado adicional de oxidante se realiza próximo al inicio de la reacción existe una mayor cantidad de H_2O_2 disponible durante más tiempo. Esto permite incrementar la conversión de sustrato hasta el consumo casi completo del oxidante.

Adicionalmente, se estudió el efecto de trabajar con una relación molar inicial limoneno/ H_2O_2 igual a 2. En este caso, con el consumo progresivo de oxidante durante 7 horas de reacción se obtuvieron resultados similares a aquellos de los agregados a 0,5 y 1 hora. La conversión máxima de sustrato fue 18,9 % y la de H_2O_2 87,3 % luego de 7 horas. Por último, excepto para la reacción 4/1 sin agregados, en el resto de los casos se obtuvieron eficiencias de oxidante con valores entre el 20 % y 30 %, lo que indica que existe una elevada conversión ineficiente de H_2O_2 independientemente de la cantidad y el método de agregado empleados.

La Tabla 6.4 presenta las selectividades a productos de oxidación para todas las pruebas realizadas. Puede notarse que la relación limoneno/ H_2O_2 utilizada y los agregados adicionales no impactan significativamente en la distribución de productos obtenida. Una

disminución en la selectividad del 1,2-epoxilimoneno (no mostrada en la Tabla 6.4) se observa a medida que los agregados se realizan más próximos al inicio de la reacción. Este resultado se atribuye a una mayor concentración de agua presente en el medio, que origina la apertura del anillo oxirano generando el diol correspondiente. Asimismo, incrementos moderados en las cantidades de carveol y carvona fueron también detectados.

En base a los resultados presentados se decide continuar el estudio de la funcionalización catalítica de limoneno con H_2O_2 utilizando una relación limoneno/oxidante igual a 2, agregada desde el inicio de la reacción. Esta condición permite lograr la mejor actividad utilizando el material V-TIE(0,1%) 1-0, tal como lo demuestran los valores de TON presentados en la Tabla 6.4.

6.4.2.3 Estudio de la estabilidad del catalizador V-TIE(0,1%) 1-0

Uno de los factores claves a tener en cuenta en el desarrollo de un catalizador heterogéneo es su estabilidad en el medio de reacción. Esta propiedad puede ser afectada por varios procesos que conducen a la desactivación del material, entre los más reportados destacan: el envenenamiento por reactivos/productos/subproductos, el ensuciamiento por acumulación de residuos y el desgaste mecánico bajo las condiciones de reacción [74]. Sin embargo, cuando se trata de reacciones heterogéneas en fase líquida, la causa más común de desactivación de los catalizadores corresponde al lixiviado de las especies activas [75]. Este proceso es especialmente problemático en reacciones de oxidación catalítica debido a la presencia de oxidantes (RO_2H) y sus productos derivados, como por ejemplo el agua. Estas moléculas polares causan la hidrólisis de los enlaces metal-oxígeno a través de los cuales las especies activas se adhieren al soporte, ocasionando el lixiviado de los centros metálicos [76]. La lixiviación puede tener consecuencias significativas para un proceso catalítico. Por un lado, la presencia de especies potencialmente tóxicas en solución como metales pesados, genera contaminación disminuyendo la eco-compatibilidad del proceso. Por otra parte, la pérdida de especies activas produce disminución de la actividad del catalizador y su vida útil, lo cual afecta la economía del proceso. Más aún, el procesamiento de efluentes y la recuperación de los elementos lixiviados pueden dañar significativamente el potencial económico. En consecuencia, evitar la lixiviación en catalizadores heterogéneos para reacciones en fase líquida resulta crítico [75].

De acuerdo a lo descrito por Arends y Sheldon en su trabajo sobre la actividad y estabilidad de catalizadores heterogéneos en oxidaciones selectivas en fase líquida [76], pueden distinguirse tres escenarios diferentes en cuanto al lixiviado de las especies metálicas de un material: **(1)** el metal no se lixivia y la catálisis observada es realmente heterogénea, **(2)** el metal se lixivia pero no es activo por lo que la catálisis observada es (predominantemente) heterogénea y **(3)** el metal se lixivia para formar un catalizador homogéneo (altamente activo).

De acuerdo con lo detallado, se llevaron a cabo estudios de lixiviado para el material V-TIE(0,1%) 1-0 utilizando una relación molar limoneno/H₂O₂ igual a 2. Como primera prueba, al finalizar una reacción típica, el catalizador fue filtrado en caliente y luego regenerado para su re-utilización. El proceso de regeneración consistió de un lavado con el solvente de reacción (acetonitrilo) y posteriormente una calcinación a 500 °C durante 9 horas.

La Fig. 6.11 muestra una comparación de los perfiles obtenidos para la conversión de limoneno en función del tiempo usando el catalizador fresco y regenerado.

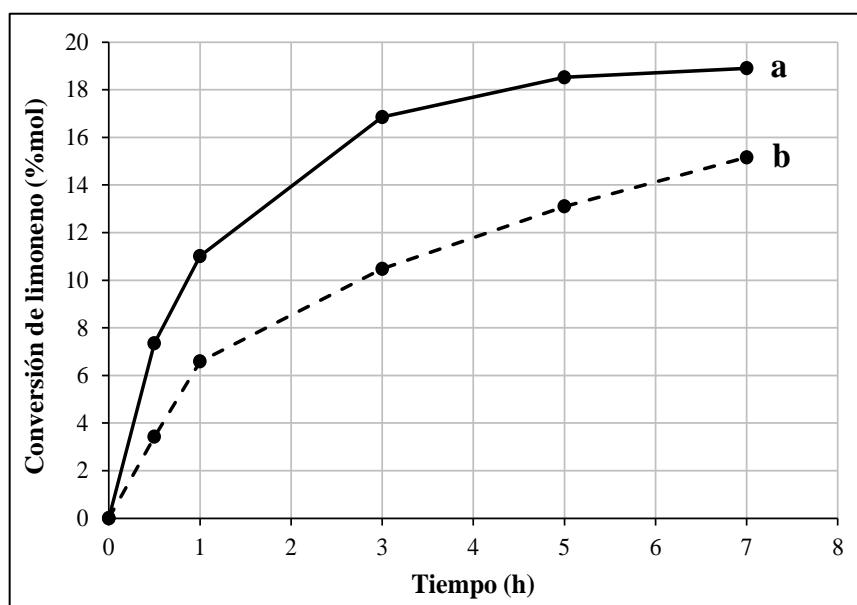


Figura 6.11: Conversión de limoneno vs. tiempo. **a:** V-TIE(0,1%) 1-0 fresco, **b:** V-TIE(0,1%) 1-0 regenerado. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/H₂O₂ = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, V-TIE(0,1%) 1-0 = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

El contraste de ambos perfiles y la conversión máxima obtenida luego de 7 horas proporcionan una evaluación preliminar sobre la estabilidad del material. Se observa claramente que entre el primer y segundo uso existe una disminución en la actividad de

aproximadamente el 20 %, lo que sugiere la desactivación parcial del catalizador. Así, con el objetivo de determinar si en los sucesivos usos del material se produjo lixiviado de especies activas, se verificó mediante ICP la concentración de vanadio en el sólido luego de dos ciclos de reacción. El análisis mostró una pérdida de alrededor del 70 % de la carga de metal original. Este resultado puede relacionarse principalmente con la debilidad de los enlaces V-O-Si, los cuales son lo suficientemente lábiles como para romperse en presencia de moléculas polares formando así especies de vanadio solubles [51].

Si bien cualquier molécula con propiedades quelantes presente en el medio de reacción tiene la capacidad de favorecer el lixiviado de las especies metálicas, por ejemplo el solvente o incluso el propio sustrato, es el oxidante (acuoso) el que con frecuencia constituye la principal causa del fenómeno, tal como se detalló anteriormente [51,77-79]. Más aún, el lixiviado depende en gran medida del método de funcionalización utilizado durante la síntesis de los materiales [75]. A diferencia del método hidrotérmico por ejemplo, la TIE favorece la generación de especies más expuestas y por lo tanto de catalizadores más activos, pero al mismo tiempo éstos resultan menos estables frente a lixiviado bajo las condiciones de reacción.

Debido a la disminución de actividad catalítica observada del primer al segundo ciclo de reacción, se infiere que al menos parte de las especies lixiviadas son activas en la oxidación de limoneno. Esto afecta considerablemente el desempeño del material como catalizador heterogéneo en la reacción de oxidación ya que la actividad disminuye con los ciclos catalíticos.

Recientemente, numerosos esfuerzos han sido destinados a desarrollar metodologías que permitan estabilizar especies metálicas soportadas [78,80-83]. Entre ellas, la deposición de capa atómica (ALD) es una de las técnicas más recientes y consiste en recubrir la superficie de un catalizador con capas individuales de un óxido metálico o carbono para evitar la aglomeración y/o el lixiviado de especies metálicas durante la reacción [84,85]. Es importante tener en cuenta sin embargo, que a pesar de su efectividad este tratamiento puede cubrir los sitios activos de la superficie lo que lleva a un compromiso entre la actividad y la estabilidad del material [75]. En este sentido, Elías *et al.* [86] encontraron que la impregnación con TiO₂ sobre materiales mesoporosos MCM-41 modificados con cromo tiene un efecto protector sobre el metal incorporado en el soporte evitando así la lixiviación de

cromo a la solución. La impregnación húmeda representa entonces una alternativa accesible y sencilla para la estabilización de especies metálicas en un catalizador.

Para intentar reducir el lixiviado de vanadio en el medio de reacción se impregnaron entonces distintas cantidades de titanio sobre el sólido V-TiE(0,1%) 1-0 obteniendo los materiales bimetalógicos Ti(0,1%)/V-TiE(0,1%) 1-0, Ti(0,25%)/V-TiE(0,1%) 1-0 y Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0, donde el primer porcentaje que aparece entre paréntesis indica el contenido nominal de titanio expresado en porcentaje p/p. Los catalizadores fueron evaluados en un primer ciclo de oxidación de limoneno con H_2O_2 y la evolución de la conversión de sustrato en función del tiempo para cada material se presenta en la Fig. 6.12.

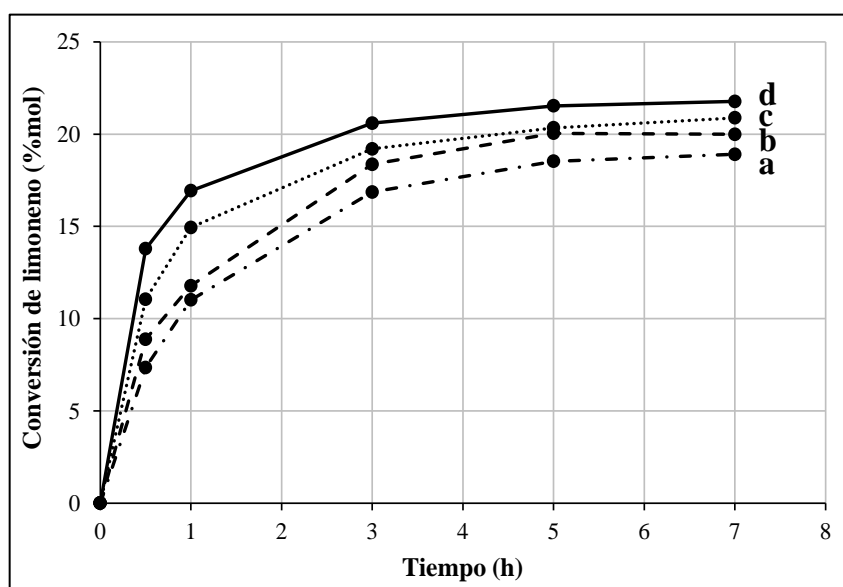


Figura 6.12: Conversión de limoneno vs. tiempo. **a:** V-TiE(0,1%) 1-0, **b:** Ti(0,1%)/V-TiE(0,1%) 1-0, **c:** Ti(0,25%)/V-TiE(0,1%) 1-0 y **d:** Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/ H_2O_2 = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, catalizador = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

El objetivo de este conjunto de reacciones fue comparar la actividad de los materiales bimetalógicos y el sólido original para encontrar aquél con el mejor desempeño catalítico y luego continuar las pruebas de lixiviado. Dado que las conversiones obtenidas después de 7 horas con todos los catalizadores fueron similares, se contrastaron los perfiles de conversión en función de las primeras horas de reacción. Puesto que la oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno es una reacción de primer orden respecto del sustrato y el oxidante [89], los valores de velocidad inicial (v_0) para la desaparición de limoneno en cada caso se estimaron utilizando el método integral de análisis de velocidades para un reactor tipo *batch*

[90]. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 6.5, a partir de éstos se observa que v_0 varía de la siguiente manera: $\text{Ti}(0,5\%)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0} > \text{Ti}(0,25\%)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0} > \text{Ti}(0,1\%)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0} > \text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$.

Tabla 6.5: Velocidad inicial para la oxidación de limoneno con H_2O_2 empleando los materiales $\text{Ti}(X)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$.

Muestra	V_0 ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
V-TIE (0,1%)1-0	9,5
Ti(0,1%)/V-TIE(0,1%)1-0	9,6
Ti(0,25%)/V-TIE(0,1%)1-0	12,3
Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%)1-0	14,5

Condiciones de reacción: relación molar limoneno/ H_2O_2 = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, Catalizador = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Los resultados muestran que el catalizador $\text{Ti}(0,5\%)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$ es el que presenta mayor velocidad para la reacción de oxidación. La Tabla 6.6 resume los resultados de la evaluación catalítica en comparación con el sólido $\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$.

Tabla 6.6: Evaluación catalítica de las muestras $\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$ y $\text{Ti}(0,5\%)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$

Material	Tiempo (h)	X_{limoneno} (% mol)	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (% mol)	$Ef_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (%)	Selectividad (% mol)		
					Epoxidación	Alílicos	Otros
V-TIE(0,1%)1-0	3	16,5	62,3	26,5	34,6	62,7	2,7
	7	18,9	87,3	21,7	35,7	61,5	2,8
Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%) 1-0	3	21,0	86,1	24,4	40,7	55,1	4,2
	7	21,8	87,7	24,8	42,3	53,6	4,1

Condiciones de reacción: relación molar limoneno/ H_2O_2 = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, catalizador = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Al emplear el material bimetálico como catalizador, la conversión de limoneno luego de 3 horas destaca por ser superior a la alcanzada con el material $\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$ luego de 7 horas. Así, utilizando el sólido $\text{Ti}(0,5\%)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$ el tiempo total de reacción puede reducirse considerablemente. Además, las conversiones y eficiencias de H_2O_2 se mantienen constantes desde 3 horas en adelante para la muestra bimetálica y a su vez son similares a las alcanzadas por el sólido $\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$ al cumplirse las 7 horas. Por último, en cuanto a la selectividad a productos de oxidación, se observa un aumento de la epoxidación para $\text{Ti}(0,5\%)/\text{V-TIE}(0,1\%) \text{ 1-0}$, incrementándose la generación de epóxido y diepóxido. Este hecho

sería consistente con la naturaleza peroxometálica de los mecanismos que involucran catalizadores de Ti^{+4} , olefinas y peróxidos [91].

A fines de verificar que los sitios de vanadio no estuviesen cubiertos en su totalidad por el titanio impregnado, se sintetizó por impregnación húmeda de la matriz MCM-41 desorbida, un sólido con igual contenido de titanio denominado $Ti(0,5\%)/MCM-41$ y se evaluó catalíticamente. La Fig. 6.13 presenta los perfiles de conversión de limoneno en función del tiempo para las muestras $Ti(0,5\%)/V-TiE(0,1\%)$ 1-0 y $Ti(0,5\%)/MCM-41$.

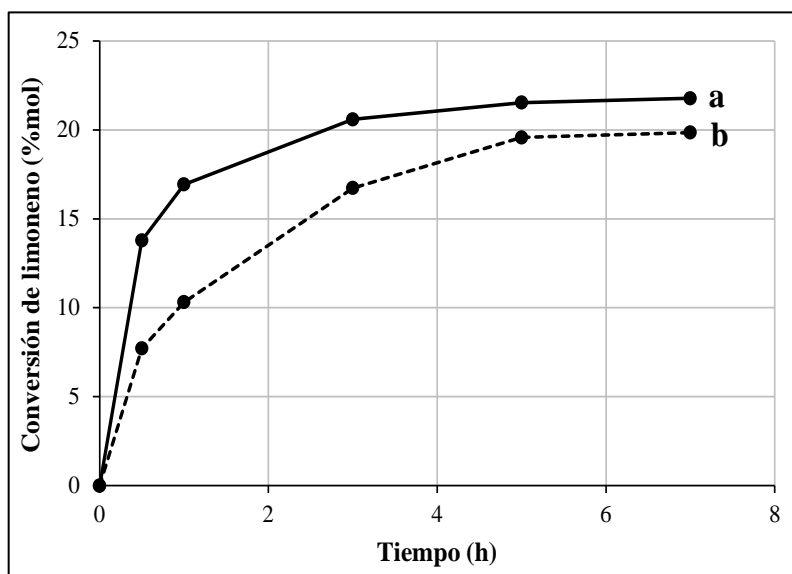


Figura 6.13: Conversión de limoneno vs. tiempo. **a:** $Ti(0,5\%)/V-TiE(0,1\%)$ 1-0, **b:** $Ti(0,5\%)/MCM-41$. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/ H_2O_2 = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, catalizador = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

Nuevamente se observa, en especial durante las primeras horas de reacción, que el material bimetalico presenta un mejor desempeño catalítico que el sólido $Ti(0,5\%)/MCM-41$, dando cuenta de un efecto sinérgico entre los metales que se aprecia principalmente por un aumento de la velocidad inicial de reacción. Así, tanto vanadio como titanio serían responsables de la actividad catalítica evidenciada por el material $Ti(0,5\%)/V-TiE(0,1\%)$ 1-0. Este comportamiento complementario entre ambos metales ha sido reportado previamente en la oxidación de benceno y estireno con peróxido de hidrógeno [92,93]. En base a los resultados alcanzados se decidió entonces seleccionar el sólido $Ti(0,5\%)/V-TiE(0,1\%)$ 1-0 para continuar con los estudios de lixiviado.

La Fig. 6.14 exhibe la conversión de limoneno en función del tiempo para el segundo ciclo de reacción del material Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0. A modo de comparación, se presenta en la misma gráfica el perfil correspondiente al segundo uso del sólido V-TiE(0,1%) 1-0. A diferencia de este último, el catalizador bimetálico mantuvo su actividad durante el reciclo, más aún los estudios de ICP realizados a la muestra Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0 indican que el lixiviado de vanadio y titanio fue insignificante incluso luego de dos usos. Estos resultados dan cuenta del efecto protector del titanio impregnado frente a la lixiviación de las especies de vanadio en fase líquida.

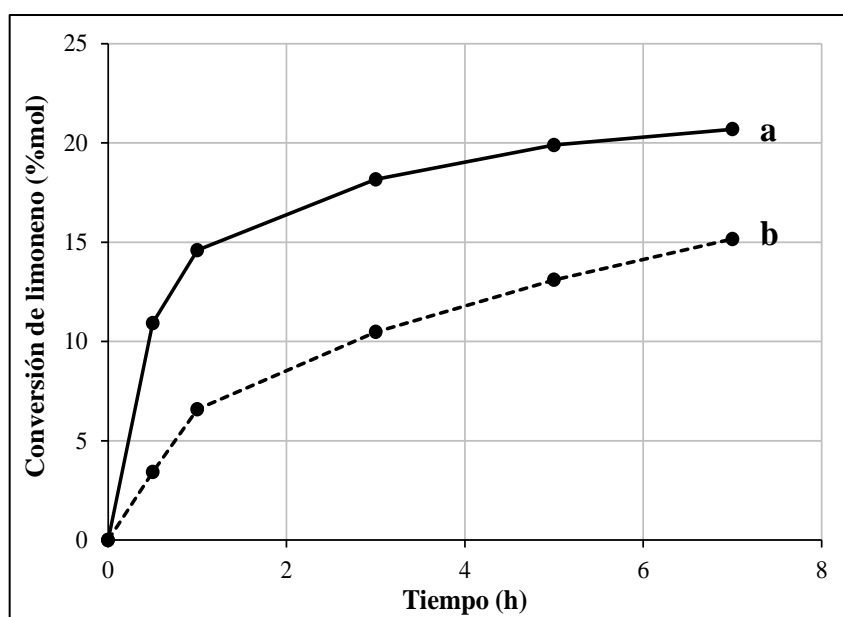


Figura 6.14: Conversión de limoneno vs. tiempo. **a:** Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0 regenerado, **b:** V-TiE(0,1%) 1-0 regenerado. Condiciones de reacción: relación molar limoneno/H₂O₂ = 2, relación molar AcN/limoneno = 15, catalizador = 100 mg, temperatura = 70 °C, solvente: AcN.

La Tabla 6.7 resume los contenidos metálicos finales para ambas muestras frescas y usadas dos veces.

Tabla 6.7: Contenidos finales de V y Ti en los materiales frescos y usados dos veces.

Muestra		V (% p/p) ^a	Ti (% p/p) ^a
V-TiE(0,1%)1-0	Fresco	0,09	-
	Usado en 2 ciclos	0,03	-
Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%)1-0	Fresco	0,09	0,48
	Usado en 2 ciclos	0,09	0,50

^a Determinado por ICP.

6.4.3 Caracterización del material Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%) 1-0

6.4.3.1 Difracción de rayos X a bajo y alto ángulo

Los patrones de DRX a bajo y alto ángulo de la muestra Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%) 1-0 se presentan en la Fig. 6.15.

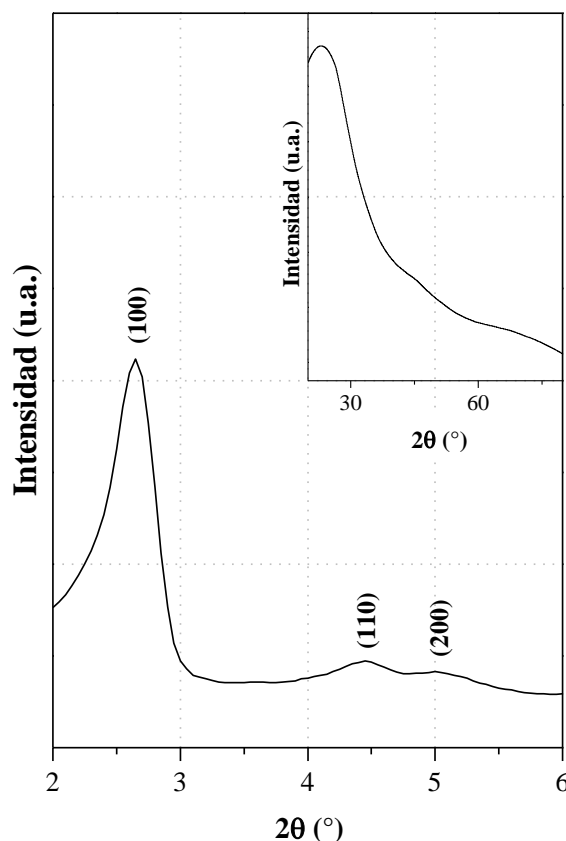


Figura 6.15: Patrones de DRX a bajo y alto ángulo del sólido Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%) 1-0.

A bajo ángulo se observan picos correspondientes a los planos de difracción típicos para una sílice mesoporosa de tipo MCM-41. Éstos son asignados a una disposición hexagonal de poros uniformes y demuestran un buen ordenamiento estructural del sólido. Por otra parte, los patrones de DRX a alto ángulo no exhiben señales asignables a una fase cristalina de titanio lo cual indica en un principio la ausencia de óxidos [94]. Esta observación sería consistente con el bajo contenido de titanio empleado para la síntesis del material, lo que favorece la dispersión de las especies en el soporte a pesar del método de funcionalización utilizado [75].

6.4.3.2 Adsorción – desorción de N_2 a 77 K

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 de la muestra bimetalica y su correspondiente distribución de tamaño de poro se presentan en la Fig. 6.16.

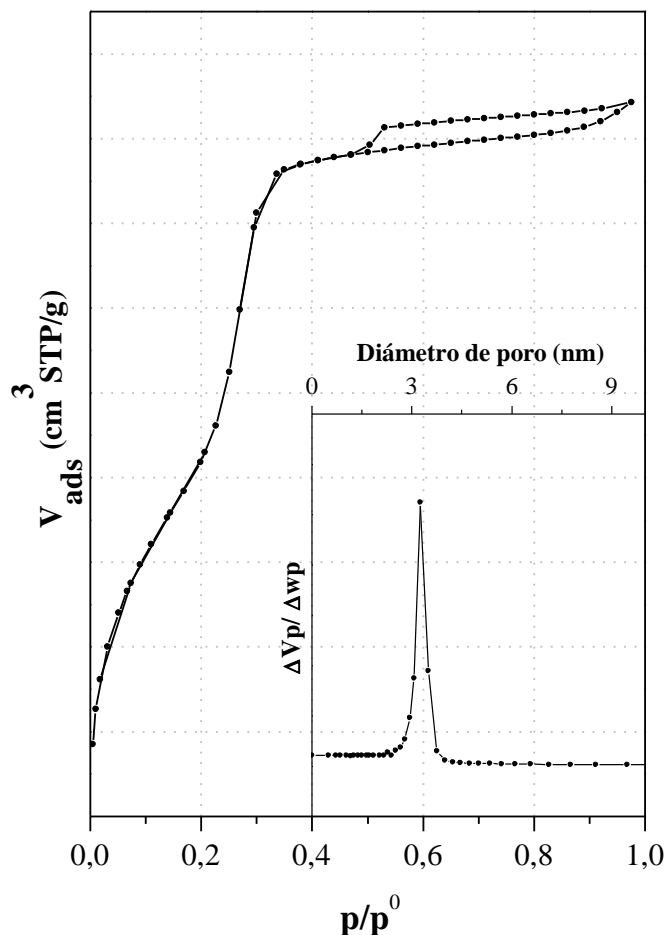


Figura 6.16: Isoterma de adsorción-desorción de N_2 y PSD del sólido Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0.

Al igual que el material modificado sólo con vanadio, este sólido exhibe una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis H4, típica de una estructura mesoporosa ordenada tipo MCM-41. El escalón de condensación capilar agudo se corresponde con una PSD unimodal estrecha que indica uniformidad en el tamaño de los poros. Se deduce entonces que la impregnación con titanio no produjo modificaciones importantes en la estructura del sólido V-TiE(0,1%) 1-0.

Asimismo, el área específica del material bimetalico ($1151 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) es similar a la del sólido V-TiE(0,1%) 1-0 ($1170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Este resultado indica una elevada dispersión de las especies metálicas y buena regularidad estructural, lo cual es acorde con las observaciones realizadas previamente por DRX.

6.4.3.3 Espectroscopía ultravioleta-visible con reflectancia difusa

El análisis de UV-vis RD se aplicó al material bimetálico para lograr una mayor comprensión sobre el entorno de coordinación de las especies de titanio presentes en el sólido. El espectro correspondiente se muestra en la Fig. 6.17 junto a los espectros de la matriz pura y la muestra V-TiE(0,1%) 1-0 para comparación.

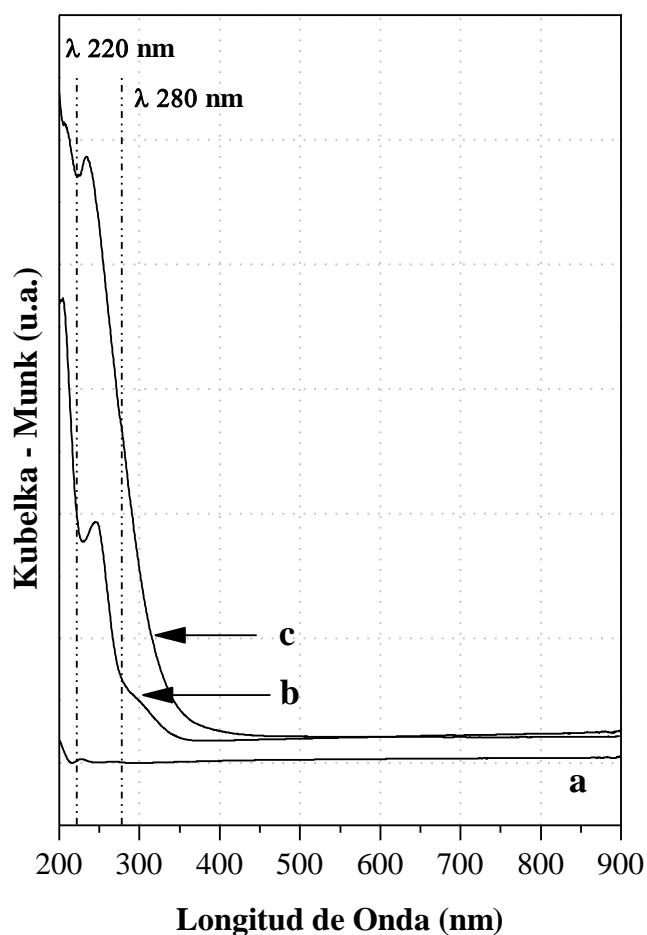


Figura 6.17: Espectro UV-vis RD de los sólidos, **a:** MCM-41, **b:** V-TiE(0,1%) 1-0, **c:** Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0.

En contraste con el material V-TiE(0,1%) 1-0, para la muestra bimetálica se observa un desplazamiento del máximo de absorción hacia menores longitudes de onda producido por la presencia de titanio en el material. La absorción en el rango 220 – 250 nm se incrementó debido a la transferencia de carga $O^- \rightarrow Ti^{+4}$ en un entorno tetraédrico distorsionado, la cual se solapa con la señal de vanadio aislado resultando en una única banda final [95]. Por otro lado el hombro presente en el espectro de la muestra bimetálica a aproximadamente 280 nm, podría atribuirse a la existencia de especies de titanio con un número de coordinación

superior (*clusters*) dispersas en la superficie del soporte [96]. La ausencia de bandas de absorción pronunciadas a longitudes de onda superiores a 320 nm indicaría que nanopartículas de mayor tamaño, correspondientes a las fases anatasa y rutilo, no se encuentran presentes en la muestra [96,97]. Nuevamente, estos resultados concuerdan con las observaciones previas realizadas por DRX a alto ángulo y adsorción-desorción de N₂.

6.4.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La técnica de XPS se utilizó para analizar los valores de energía de enlace y la naturaleza química de las especies de titanio en el sólido. La Fig. 6.18 (A) presenta el espectro completo del material Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0 y la gráficas (B) y (C) muestran los espectros en las zonas del Ti2p y Si2p. Los valores de energía de enlace de las señales fotoelectrónicas O1s, Si2p y Ti2p se resumen en la Tabla 6.8.

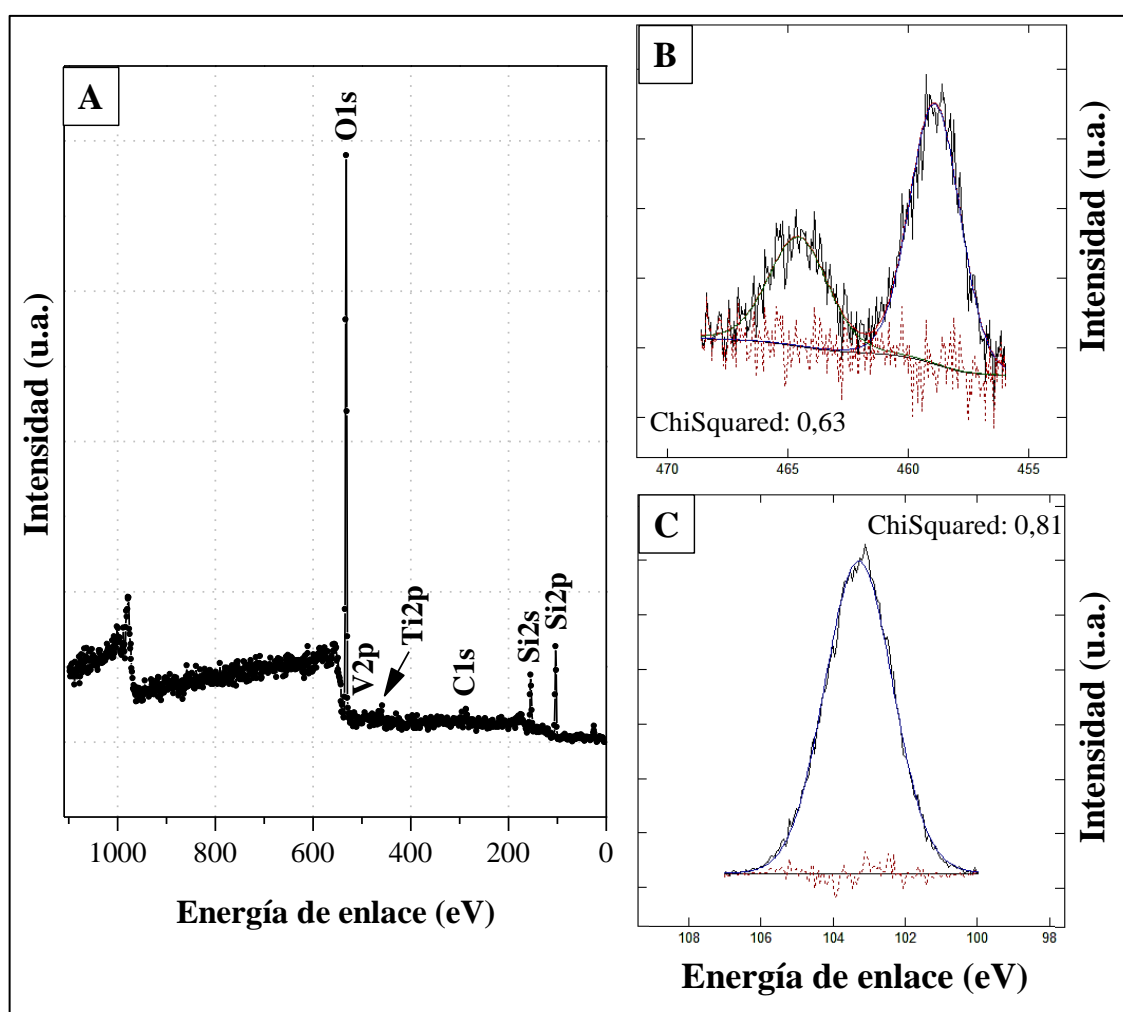


Figura 6.18: **A:** Espectro XPS de la muestra Ti(0,5%)/V-TiE(1%) 1-0, **B y C:** Espectros fotoelectrónicos ajustados en las zonas de Ti2p y Si2p, respectivamente.

Tabla 6.8: Resultados de XPS para la muestra Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%) 1-0.

Muestra	Energías de enlace (BE) (eV)					I_{Si2p}
	V2p _{3/2}	Ti2p _{3/2}	Ti2p _{1/2}	O1s	Si2p	
Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%)1-0	(nd) ^a	458,9	464,6	532,5	103,2	2754

^a No detectado.

Ti2p exhibe dos señales a 464,6 y 458,9 eV correspondientes a Ti2p_{1/2} y Ti2p_{3/2} respectivamente. Estas bandas podrían ser asignadas a la presencia de cationes Ti⁺⁴ formando principalmente *clusters* pequeños con un entorno de coordinación tetraédrico o superior [20]. Estos resultados son consistentes con las observaciones previas realizadas particularmente por DRX y UV-vis RD.

Adicionalmente, la Tabla 6.8 presenta la intensidad asociada a la señal Si2p obtenida en base al ajuste de la Fig. 6.18 (C). Si se compara dicha intensidad con la de la señal Si2p para el material V-TIE(0,1%) 1-0 (I_{Si2p} igual a 7833), se observa que la misma disminuye al impregnar el material base con titanio. De acuerdo con algunos autores esta observación sugiere que las especies de titanio se encuentran dispersas cubriendo la superficie del soporte, lo cual es coherente con el método de síntesis empleado [20,57].

Tales resultados de caracterización pueden dar cuenta de la buena performance catalítica del material bimetálico sintetizado, el cual aparece como un sólido promisorio para catalizar reacciones de oxidación.

6.5 CONCLUSIONES

Mediante los resultados presentados en este capítulo se encontró que el método de síntesis y el contenido de vanadio favorecen el desarrollo de iones V^{δ+} aislados y *nanoclusters* de bajo número de coordinación finamente dispersos en la superficie del soporte. Para las muestras V-TIE(X) 1-0 lograron identificarse sitios ácidos de Lewis principalmente, los cuales les confieren una acidez moderada. La evaluación de los sólidos en la reacción de oxidación de limoneno con H₂O₂ resulta en la obtención de compuestos con valor agregado como por ejemplo 1,2-epoxilimoneno, carveol y carvona. Se obtuvieron valores de TON que resultan prometedores especialmente en el caso del material con menor contenido de vanadio. Se encontró además que el número de sitios ácidos en los sólidos aumentan con la carga de vanadio y favorecen reacciones secundarias. En función de la

elevada actividad de los sitios activos se seleccionó el material V-TiE(0,1%) 1-0 para evaluar diferentes relaciones limoneno/oxidante en la reacción de oxidación. Nuevamente se optó por la condición de trabajo que permite lograr la mayor actividad utilizando el material V-TiE(0,1%) 1-0. Los mejores resultados se obtuvieron al emplear una relación molar igual a 2, añadiendo el oxidante por completo al inicio de la reacción. Desafortunadamente, los estudios de reutilización del sólido mostraron una pérdida considerable de actividad. Además, el contenido de vanadio en la muestra medido por ICP antes y después de la reacción, evidenció un lixiviado del 70 % de las especies metálicas luego de dos ciclos de reacción. Con el objeto de mejorar la estabilidad del material V-TiE(0,1%) 1-0 se realizó sobre el mismo la impregnación de diferentes cantidades de titanio. La carga de titanio óptima se eligió en base al mejor efecto sinérgico entre ambos metales, identificado por la velocidad inicial de reacción más elevada. El catalizador Ti(0,5%)/V-TiE(0,1%) 1-0 presentó buena regularidad estructural y elevada área específica. Se confirmó por DRX a alto ángulo y UV-vis RD que las especies de titanio presentes en el sólido poseen bajo número de coordinación. Las evaluaciones catalíticas demostraron que el material bimetalico posee buena actividad para la oxidación de limoneno con H₂O₂ y estabilidad mejorada, lo cual se confirmó mediante análisis de ICP del material fresco y usado.

6.6 REFERENCIAS

- [1] R.R. Langeslay, D.M. Kaphan, C.L. Marshall, P.C. Stair, A.P. Sattelberger, M. Delferro, *Chem. Rev.* 119 (4) (2019) 2128–2191.
- [2] Z. Strassberger, E.V. Ramos, R. Jorna, S. Tanase, G. Rothenberg, *Dalton Trans.* 42 (2013) 5546-5553.
- [3] B. Solsona, J.M.L. Nieto, U. Diaz, *Micropor. Mesopor. Mat.* 94 (2006) 339–347.
- [4] V.V. Kaichev, Y.A. Chesalov, A.A. Saraev, A.Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* 338 (2016) 82–93.
- [5] L.G. Possato, W.H. Cassinelli, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L. Martins, *Appl. Catal. A-Gen.* 492 (2015) 243–251.
- [6] N. Venkatathri, R. Srivastava, *Catal. Commun.* 6 (2005) 177–183
- [7] D.J. Huckneall, *Selective Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York (1974).
- [8] D.B. Dadyburjor, S.S. Jewur, E. Rukenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 119 (1979) 293–350.
- [9] Y. Chen, X. Shi, B. Han, H. Qin, Z. Li, Y. Lu, J. Wang, Y. Kong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 7239–7249.
- [10] P. Selvam, S.E. Dapurkar, *Appl. Catal. A*, 276 (2004) 257–265.
- [11] B. Guo, L.F. Zhu, X.K. Hu, Q. Zhang, D.M. Tong, G.Y. Li, C.W. Hu, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1060–1067.
- [12] L.Y. Hu, B. Yue, X.Y. Chen, H.Y. He, *Catal. Commun.* 43 (2014) 179–183.

-
- [13] D. Wei, H. Wang, X. Feng, W.T. Chueh, P. Ravikovitch, M. Lyubovsky, C. Li, T. Takeguchi, G.L. Haller, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 2113–2121.
- [14] G. Grubert, J. Rathousky, G.S. Ekloff, M. Wark, A. Zukal, *Micropor. Mesopor. Mat.* 22 (1998) 225–236.
- [15] N.N. Trukhan, A.Y. Derevyankin, A.N. Shmakov, E.A. Paukshtis, O.A. Kholdeeva, V.N. Romannikov, *Micropor. Mesopor. Mat.* 44/45 (2001) 603–608.
- [16] V. Conte, F. Di Furia, G. Licini, *Appl. Catal.* 157 (1997) 335–361.
- [17] A. Butler, M.J. Clague, G.E. Meister, *Chem. Rev.* 94 (1994) 625–638.
- [18] V. Conte, A. Coletti, B. Floris, G. Licini, C. Zontab, *Coordin. Chem. Rev.* 255 (2011) 2165–2177.
- [19] M. Chatterjee, T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, T. Ebina, T. Nagase, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1368–1375.
- [20] R.K. Jha, S. Shylesh, S.S. Bhoware, A.P. Singh, *Micropor. Mesopor. Mat.* 95 (2006) 154–163.
- [21] M. Mathieu, P. Van Der Voort, B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, G. Catana, R.A. Schoonheydt, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3393–3399.
- [22] K.J. Chao, C.N. Wu, H. Chang, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6341–6349.
- [23] H. Wang, W. Qian, J. Chen, Y. Wu, X. Xu, J. Wang, Y. Kong, *RSC Adv.* 4 (2014) 50832–50839.
- [24] V. Parvulescu, B.L. Su, *Catal. Today* 69 (2001) 315–322.
- [25] K.M. Reddy, I. Moudrakovsky, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1059–1060.
- [26] M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 482–486.
- [27] Z. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19595–19601.
- [28] T. Chirayil, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2629–2640.
- [29] A.B.J. Arnold, J.P.M. Niederer, T.E.W. Nießen, W.F. Hölderich, *Micropor. Mesopor. Mat.* 28 (1999) 353–360.
- [30] J.S. Reddy, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2231–2232.
- [31] F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer, P.J.J. Gellings, *Phys. Chem.* 84 (1980) 2783–2791.
- [32] G.T. Went, S.T. Oyama, A.T. Bell, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4240–4246.
- [33] Y. Wang, Q. Zhang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Lett.* 72 (3-4) (2001) 215–219.
- [34] S. Shylesh, A.P. Singh, *J. Catal.* 228 (2004) 333–346.
- [35] W. Zhang, M. Froba, J. Wang, P.T. Tanev, J. Wong, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9164–9171.
- [36] D. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.* 161 (1996) 524–529.
- [37] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee, *Catal. Today* 101 (2005) 299–305.
- [38] M.V. Landau, S.P. Varkey, M. Herskowits, O. Regev, S. Pezner, T. Sen, Z. Luz, *Micropor. Mesopor. Mat.* 33 (1999) 149–163.
- [39] G.A. Eimer, L.B. Pierella, G.A. Monti, O.A. Anunziata, *Catal. Commun.* 4 (2003) 118–123.
- [40] G.A. Eimer, L.B. Pierella, G.A. Monti, O.A. Anunziata, *Catal. Lett.* 78 (2002) 65–75.
- [41] G. Xu, X. Wang, X. Chen, L. Jiao, *RSC Adv.* 5 (2015) 17782–17785.
- [42] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and application*, Academic Press, London (1999).
- [43] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, J.M. Kim, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2568–2572.
-

-
- [44] P.M. Carraro, T.B. Benzaquén, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Chem. Phys. Lett.* 713 (2018) 91–97.
- [45] M.L. Peña, A. Dejoz, V. Fornés, F. Reya, M.I. Vázquez, J.M. López Nieto, *Appl. Catal. A-Gen.* 209 (2001) 155–164.
- [46] T. Sen, V. Ramaswamy, S. Ganaphaty, P. Rajamohanan, S. Sivasanker, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3809–3817.
- [47] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C. Aissi, M. Guelton, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2617–2629.
- [48] V. Fornés, C. López, H.H. López, A. Martínez, *Appl. Catal. A-Gen.* 249 (2003) 345–354.
- [49] T.T.H. Dang, D. Seeburg, J. Radnik, C. Kreyenschulte, H. Atia, T.T.H. Vu, S. Wohlrab, *Catal. Comm.* 103 (2018) 56–59.
- [50] R. Bulánek, P. Čičmanec, H. Sheng-Yang, P. Knotek, L. Čapek, M. Setnička, *Appl. Catal. A-Gen.* 415–416 (2012) 29–39.
- [51] J. George, S. Shylesh, A.P. Singh, *Appl. Catal. A*, 290 (1-2) (2005) 148–158.
- [52] F. Gao, Y. Zhang, H. Wan, Y. Kon, X. Wu, L. Dong, B. Li, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mat.* 110 (2-3) (2008) 508–516.
- [53] B. Solsona, T. Blasco, J.M. López Nieto, M.L. Peña, F. Rey, A. Vidal-Moya, *J. Catal.* 203 (2001) 443–452.
- [54] G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, C.M. Chanquía, V. Elías, M.E. Crivello, E.R. Herrero, *Catal. Today*, 133–135 (2008) 639–646.
- [55] J. Xu, W. Chu, S. Luo, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 256 (2006) 48–56.
- [56] T.H. Abreu, C.I. Meyer, C. Padró, L. Martins, *Micropor. Mesopor. Mat.* 273 (2019) 219–225.
- [57] J. González, L.F. Chen, J.A. Wang, Ma. Manríquez, R. Limas, P. Schachat, J. Navarrete, J.L. Contreras, *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 367–376.
- [58] A.S. Paula, L.G. Possato, D.R. Ratero, J. Contro, K. Keinan-Adamsky, R.R. Soares, G. Goobes, L. Martins, J.G. Nery, *Micropor. Mesopor. Mat.* 232 (2016) 151–160.
- [59] D. Srinivas, R. Srivastava, P. Ratnasamy, *Catal. Today*, 96 (2004) 127–133.
- [60] T. Conesa, J. Hidalgo, R. Luque, J. Campelo, A. Romero, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 224–234.
- [61] C. Otero Areán, M. Rodríguez Delgado, V. Montouillout, J. Lavalley, C. Fernández, J. Cuart Pascual, J. Parra, *Micropor. Mesopor. Mat.* 67 (2004) 259–269.
- [62] B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today*, 49 (1999) 253–260.
- [63] P.M. Carraro, B.S. Goldani, D. Alves, A.G. Sathicq, G.A. Eimer, G.P. Romanelli, R. Luque, *Catalysts* 9(2) (2019) 136–149.
- [64] M. Selvaraj, T. Lee, *Micropor. Mesopor. Mat.* 85 (2005) 59–74.
- [65] S. Shen, J. Chen, R.T. Koodali, Y. Hu, Q. Xiao, J. Zhou, X. Wang, L. Guo, *Appl. Catal. B*, 150–151 (2014) 138–146.
- [66] C.M. Chanquía, A.L. Cánepa, E.L. Winkler, E. Rodríguez-Castellón, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *Mater. Chem. Phys.* 175 (2016) 172–179.
- [67] S. Hu, D. Liu, L. Li, A. Borgna, Y. Yang, *Catal. Lett.* 129 (2009) 478–485.
- [68] P.R. Hari Prasad Rao, A.V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 137 (1992) 225–231.
- [69] A. Cánepa, C. Chanquía, V. Vaschetti, G. Eimer, S. Casuscelli, *J. Mol. Catal. A*. 404 (2015) 65–73.
-

- [70] A.L. Cánepa, V.R. Elías, V.M. Vaschetti, E.V. Sabre, G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, *Appl. Catal. A-Gen.* 545 (2017) 72–78.
- [71] Y.W. Suh, N.K. Kim, W.S. Ahn, H.K. Rhee, *Mol. Catal. A-Chem.* 198 (2003) 309–316.
- [72] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, M.J.L. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.* 190 (2000) 261–275.
- [73] T. Komatsu, M. Mitsuhashi, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 667–674.
- [74] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A-Gen.* 2001, 212, 17–60.
- [75] C. Hammond, *Green Chem.* 19 (2017) 2711–2728.
- [76] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Appl. Catal. A-Gen.* 212 (2001) 175–187.
- [77] D. Wei, W.T. Chueh, G.L. Haller, *Catal. Today*, 51 (1999) 501–511.
- [78] I. Sádaba, M. López Granados, A. Riisager, E. Taarning, *Green Chem.* 17 (2015) 4133–4145.
- [79] R. Oza, S. Patel, *Res. J. Recent Sci.* 1 (2012) 434–443.
- [80] N. Alonso-Fagúndez, V. Laserna, A.C. Alba-Rubio, M. Mengibar, A. Heras, R. Mariscal, M.L. Granados, *Catal. Today*, 234 (2014) 285–294.
- [81] F. Héroguel, B. Rozmysłowicz, J.S. Luterbacher, *Chimia*, 69 (2015) 582–591.
- [82] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. Gen.* 212 (2001) 3–16.
- [83] J. Lee, S.P. Burt, C.A. Carrero, A.C. Alba-Rubio, I. Ro, B.J. O’Neill, H.J. Kim, D.H.K. Jackson, T.F. Kuech, I. Hermans, J.A. Dumesic, G.W. Huber, *J. Catal.* 330 (2015) 19–27.
- [84] B.J. O’Neill, D.H.K. Jackson, A.J. Crisci, C.A. Farberow, F. Shi, A.C. Alba-Rubio, J. Lu, P.J. Dietrich, X. Gu, C.L. Marshall, P.C. Stair, J.W. Elam, J.T. Miller, F.H. Ribeiro, P.M. Voyles, J. Greeley, M. Mavrikakis, S.L. Scott, T.F. Kuech, J.A. Dumesic, *Angew. Chem.* 52 (2013) 13808–13812.
- [85] J. Lu, B. Fu, M.C. Kung, G. Xiao, J.W. Elam, H.H. Kung, P.C. Stair, *Science*, 335 (2012) 1205–1208.
- [86] V. Elías, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, *Appl. Catal. A-Gen.* 413 (2012) 280–291.
- [89] M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, N.M. Samaniego, M.E. Crivello, G.E. Ghione, C.F. Pérez, E.R. Herrero, S.G. Marchetti, *Appl. Catal. A-Gen.* 287 (2005) 227–235.
- [90] H.S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3^{ra} edición, pp. 235-239, Pearson Education, México (2001).
- [91] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York (1981).
- [92] V. Parvulescu, C. Anastasescu, B.L. Su, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 198 (2003) 249–261.
- [93] B. Li, N. Wu, K. Wu, J. Liu, C. Han, X. Li, *RSC Adv.* 5 (2015) 16598–16603.
- [94] H. Ijadpanah-Saravy, M. Safari, A. Khodadadi-Darban, A. Rezaei, *Anal. Lett.* 47 (2014) 1772–1782.
- [95] C. Berlini, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro, N. Ravasio, *Catal. Today* 60 (2000) 219–225.
- [96] L. Li, P. Wua, Q. Yu, G. Wua, N. Guan, *Appl. Catal. B-Environ.* 94 (2010) 254–262.
- [97] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605–145615.



Capítulo VII

CONCLUSIONES GENERALES

7.1 CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron tamices moleculares nanoestructurados MCM-41 modificados con cobre y vanadio, para su empleo como catalizadores en sistemas de oxidación para revalorización de biomasa.

Se sintetizó la matriz MCM-41 pura de acuerdo al procedimiento optimizado reportado previamente por nuestro grupo de trabajo. La misma fue luego modificada con 1 %, 2 % y 5 % p/p de cobre utilizando el método TIE. Los tamices obtenidos evidenciaron elevada mesoporosidad y buena regularidad estructural. No obstante, presentaron una leve disminución del orden estructural en comparación con el soporte silíceo ocasionado probablemente por la etapa de tratamiento hidrotérmico aplicada durante la síntesis. Por DRX y UV-Vis RD se demostró la presencia de cationes anclados a la red a través de oxígenos superficiales, *nanoclusters* depositados en el interior de los canales y nanopartículas de óxido. Por último, la presencia de cobre en estado de oxidación +2 pudo ser inferida por XPS, lo cual está de acuerdo con la fuente metálica empleada para la síntesis de los sólidos y el tratamiento de calcinación en aire.

A continuación, el material con contenido 2 % fue elegido como base tanto para hacer una primera evaluación del comportamiento catalítico de los sólidos en la oxidación de limoneno, como así también para seleccionar el mejor oxidante para dicha reacción. Como donadores de oxígeno se evaluaron TBHP y H₂O₂. Como resultado se observó que el catalizador activó ambos oxidantes mediante la generación de radicales libres, encontrando además la ruptura homolítica del enlace O-O para TBHP a causa de la temperatura. En el caso de este último, un mecanismo principalmente radicalario dio origen a los hidroperóxidos de limoneno como principales productos de reacción, mientras que con H₂O₂ se obtuvieron productos de epoxidación en mayor cantidad, favorecidos en parte por el desarrollo paralelo de una vía peroxo metálica. Debido a la relevancia industrial de los productos de epoxidación del limoneno, se seleccionó al H₂O₂ como un oxidante más adecuado para llevar a cabo la oxidación de este sustrato utilizando materiales MCM-41 modificados con cobre. Posteriormente, se analizó la influencia de la carga de metal en la distribución de productos obtenida, para ello se evaluaron con H₂O₂ los sólidos sintetizados con mayor y menor contenido de cobre. El primero favoreció los productos alílicos mientras que el segundo los de epoxidación. Esto se encontraría relacionado con las especies

metálicas presentes en los materiales, y con el aumento en la cantidad de sitios ácidos favorecido a su vez por el incremento de la carga de cobre.

Posteriormente, en un esfuerzo por optimizar energéticamente la síntesis de los sólidos mediante TIE, se estudió la influencia de dos variables de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales finales: **(1)** el tiempo de mezclado a temperatura ambiente de la matriz silíceo sin desorber en la solución acuosa de la fuente metálica y **(2)** la acción del tratamiento hidrotérmico. Para ello, se sintetizaron sólidos modificados con un contenido de cobre intermedio (2 % p/p), eliminando la etapa de tratamiento hidrotérmico, y con diferentes tiempos de agitación a temperatura ambiente. Las muestras calcinadas fueron analizadas mediante una caracterización multitécnica y los resultados contrastados con aquellos de la muestra Cu-TIE(2%) 1-20, utilizada como referencia. Se encontró que los diferentes tiempos de mezclado a temperatura ambiente no tuvieron un impacto significativo en la estructura del catalizador ni tampoco en la naturaleza química de las especies metálicas formadas. En contraste, los patrones de DRX y las isotermas de N₂ de las muestras con y sin tratamiento hidrotérmico, sugieren que esta etapa de la síntesis deteriora en cierta medida el ordenamiento estructural del sólido. Adicionalmente, a partir de los estudios de UV-vis RD y RTP pudo inferirse que la presencia de *nanoclusters* y nanopartículas pequeñas de óxido cúprico es favorecida por el tratamiento hidrotérmico para un contenido metálico del 2 %. Asimismo, el material con 1 hora de mezclado a temperatura ambiente y sin tratamiento hidrotérmico fue evaluado en la oxidación de limoneno y ácido ferúlico con H₂O₂. Los resultados recogidos fueron comparados con aquellos del sólido tratado hidrotérmicamente, encontrando que ambos materiales presentaron una actividad catalítica muy similar. De acuerdo con estos resultados, se sintetizaron dos sólidos con contenidos de 1 % y 5 % p/p de cobre respectivamente, empleando 1 hora de mezclado a temperatura ambiente sin tratamiento hidrotérmico. La caracterización de estas últimas muestras puso en evidencia que, a diferencia del sólido con un contenido del 2 % p/p, la distribución de las especies metálicas no fue afectada por la etapa de tratamiento hidrotérmico. De la misma manera, los catalizadores con 1 % y 5 % p/p sin tratamiento hidrotérmico fueron evaluados en la oxidación de limoneno con H₂O₂, bajo las mismas condiciones de reacción que los sólidos sintetizados con tratamiento hidrotérmico. Dichas pruebas exhibieron nuevamente que, en general, los materiales sintetizados sin tratamiento hidrotérmico tuvieron el mismo desempeño catalítico que

aquellos con tratamiento. Por consiguiente, logró optimizarse el proceso de funcionalización TIE (con cobre) de soportes MCM-41, eliminando la etapa de tratamiento hidrotérmico y ahorrando así aproximadamente un 10 % de la energía total consumida durante la síntesis de los materiales. La metodología alternativa permite obtener sólidos con características estructurales/fisicoquímicas y comportamiento catalítico similar a aquellos materiales sintetizados con tratamiento hidrotérmico, lo cual demuestra que la etapa en cuestión es probablemente redundante en el proceso de síntesis. Dado que la actividad catalítica de los materiales sintetizados con y sin tratamiento hidrotérmico probó ser la misma para diferentes contenidos de cobre, los mecanismos de reacción propuestos para la oxidación de limoneno empleando sólidos tratados hidrotérmicamente se consideran válidos para los materiales sin tratamiento.

Por otro lado, se modificó la matriz sílicea con vanadio y la actividad catalítica de los sólidos finales fue estudiada en la oxidación de limoneno con H_2O_2 . Muestras con distintos contenidos teóricos de metal fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento TIE optimizado. Todos los sólidos presentaron un ordenamiento hexagonal de canales unidimensionales, elevadas superficies específicas y poros con diámetro y volumen apropiados. Las especies de vanadio identificadas fueron iones $\text{V}^{\delta+}$ aislados y *nanoclusters* de bajo número de coordinación finamente dispersos en la superficie interna del soporte. Tanto por XPS como por UV-vis RD se asignaron los estados de oxidación +4/+5 al vanadio presente en los sólidos finales. Aplicando estudios de FTIR-Py se identificaron principalmente sitios ácidos de Lewis, los cuales les confieren una acidez moderada a los catalizadores. Los resultados de la evaluación catalítica indicaron que todos los sólidos fueron activos en la oxidación de limoneno con H_2O_2 , obteniendo compuestos de relevancia industrial como productos. Para el catalizador más activo en la reacción, el sólido con 0,1 % p/p de vanadio, se probaron diferentes relaciones molares limoneno/ H_2O_2 y distintas metodologías de agregado del oxidante. En función de estas pruebas pudo determinarse que los mejores resultados se obtienen añadiendo el H_2O_2 al inicio de la reacción, en una relación molar limoneno/ H_2O_2 igual a 2. Por último, debido a que los resultados de TON y conversión de sustrato fueron en general más prometedores que aquellos conseguidos con los materiales de cobre, se decidió analizar la estabilidad del sólido con 0,1 % p/p de vanadio en ciclos sucesivos de reacción, bajo las condiciones oxidativas óptimas definidas previamente. Por medio de análisis de ICP realizados al sólido usado, se halló que el contenido metálico disminuía considerablemente

luego de dos ciclos de reacción. Así, para mejorar la estabilidad del material se impregnaron distintas cantidades de titanio sobre el mismo (0,1 %, 0,25 % y 0,5 % p/p), obteniendo sólidos bimetálicos. La actividad catalítica de estas muestras en la oxidación de limoneno con H_2O_2 fue comparada en base a la velocidad inicial de reacción. Los resultados mostraron que el catalizador Ti(0,5%)/V-TIE(0,1%) 1-0 presentó mayor velocidad para la reacción de oxidación, favoreciendo además a los productos de epoxidación del limoneno, que como ya se mencionó poseen elevada relevancia industrial. Este catalizador manifestó además una mejor estabilidad, evidenciada por los análisis de ICP efectuados sobre el material usado, exhibiendo así el efecto protector del titanio. Más aun, su actividad frente a la oxidación de limoneno, particularmente durante las primeras horas de reacción, fue superior a la del sólido de vanadio y la matriz MCM-41 impregnada con el mismo contenido de titanio. Esto muestra indicios de un aporte por parte de ambos metales a la oxidación del sustrato.

Así, en este trabajo de tesis se propone un procedimiento TIE simplificado para funcionalizar soportes MCM-41 con metales de transición, como por ejemplo cobre y vanadio. Este método optimizado permite ahorrar aproximadamente un 10 % de la energía total empleada durante la síntesis de los materiales, lo cual se traduce en un ahorro de 2,5 dólares cada 100 g de SiO_2 producido, y también supone una disminución del 30 % en el tiempo total de síntesis. Los sólidos resultantes son altamente ordenados y activos en la reacción de oxidación en fase líquida de limoneno y ácido ferúlico. Tanto los materiales modificados con bajas cargas de cobre como de vanadio representan una alternativa prometedora para ser utilizados como catalizadores en la transformación de estos sustratos a derivados oxigenados de alto valor agregado, empleando H_2O_2 como oxidante.



Anexo

**PUBLICACIONES Y
PRESENTACIONES A CONGRESOS**

En esta sección se presentan las publicaciones a revistas internacionales, congresos nacionales e internacionales, simposios, reuniones y talleres que se realizaron durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

A.1 ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS INTERNACIONALES

- * *“Catalytic performance of V-MCM-41 nanocomposites in liquid phase limonene oxidation: vanadium leaching mitigation”*. Virginia M. Vaschetti, Griselda A. Eimer, Analía L. Cánepa, Sandra G. Casuscelli. En redacción.
- * *“Limonene oxyfunctionalization over Cu-modified silicates employing hydrogen peroxide and t-Butyl hydroperoxide: Reaction pathway analysis”*. Virginia M. Vaschetti, Analía L. Cánepa, Deicy Barrera, Karim Sapag, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **Molecular Catalysis** 481 (2020) 110234-110245. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.11.005>.
- * *“Selective Oxidation of Ethanol on Catalysts V-MCM-41”*. Analía L. Cánepa, Virginia M. Vaschetti, Karen C. Pájaro, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli, Vicente Cortés Corberán. **Catalysis Today** (2019). En prensa. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.052>.
- * *“Improved template – ion exchange synthesis of Cu-nanostructured molecular sieves”*. Virginia M. Vaschetti, Belén M. Viola, Deicy Barrera, Karim Sapag, Griselda A. Eimer, Analía L. Cánepa, Sandra G. Casuscelli. **Microporous and Mesoporous Materials** 284 (2019) 410-420. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.037>.
- * *“Selective Oxidation of Benzyl Alcohol through eco-friendly processes using mesoporous V-MCM-41, Fe-MCM-41 and Co-MCM-41 materials”*. Analía L. Cánepa, Verónica R. Elías, Virginia M. Vaschetti, Ema V. Sabre, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **Applied Catalysis A: General** 545 (2017) 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.039>.
- * *“Biomass towards fine chemical products: Oxidation of α -pinene over sieves nanostructured modified with vanadium”*. Analía L. Cánepa, Corina M. Chanquía, Virginia M. Vaschetti, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 404 (2015) 65–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.04.009>.

A.2 ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS NACIONALES

* *“Aplicación de Nanomateriales para la valorización de recursos Biomásicos”*. V. M. Vaschetti, A. L. Cánepa, G. A. Eimer, S. G. Casuscelli. **Tecnología y Ciencia** - Edición Especial del Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos – CIPP 2016, 30 (2017) 324-331. ISSN 1666-6917.

* *“Oxidación selectiva de alcohol bencílico: Una Alternativa Eficiente en Procesos de Química Fina”*. Analía L. Cánepa, Verónica R. Elías, Virginia M. Vaschetti, Ema V. Sabre, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **Tecnología y Ciencia** - Edición Especial del Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos – CIPP 2016, 30 (2017) 272-280. ISSN 1666-6917.

A.3 PRESENTACIONES A CONGRESOS, REUNIONES CIENTÍFICAS, JORNADAS Y SEMINARIOS

* *“Tamices mesoporosos modificados con vanadio: Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la funcionalización de limoneno con H_2O_2 ”*. Vaschetti Virginia M., Eimer Griselda A., Cánepa Analía L., Casuscelli Sandra G. **XXI Congreso Argentino de Catálisis, X Congreso de Catálisis del Mercosur – XXI CAC 2019**. Santa Fe, Argentina, 18 – 20 de Septiembre de 2019.

* *“Oxidación catalítica de Glicerol en fase acuosa empleando materiales mesoporosos modificados con cobre”*. Diguilio, Eliana; Vaschetti, Virginia M.; Cánepa, Analía L.; Casuscelli, Sandra G.; Eimer, Griselda A.; Pierella, Liliana B., Renzini, María S. **XXI Congreso Argentino de Catálisis, X Congreso de Catálisis del Mercosur – XXI CAC 2019**. Santa Fe, Argentina, 18 – 20 de Septiembre de 2019.

* *“Oxidación de limoneno con H_2O_2 sobre materiales mesoporosos mono y bimetálicos”*. V. M. Vaschetti, E. V. Sabre, G. A. Eimer, A. L. Cánepa, S. G. Casuscelli. **X Congreso Argentino de Ingeniería Química – CAIQ 2019**. Santa Fe, Argentina, 4 – 7 de Agosto de 2019.

* *“Nanomateriales para la obtención de Acetaldehído por oxidación catalítica de etanol”*. Analía L. Cánepa, Virginia M. Vaschetti, Karen C. Pajaro, Vicente Cortes Corberán, Sandra G. Casuscelli. **1º Congreso Latinoamericano y 3º Congreso Argentino del Programa de Procesos y Productos - CIPP 2018**. Resistencia, Argentina, Octubre de 2018.

* *“ H_2O_2 vs TBHP: Análisis de la distribución de productos en la oxidación de limoneno sobre Cu-MCM”*. Virginia M. Vaschetti, Analía L. Cánepa, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli.

XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálisis – CICat 2018. Coimbra, Portugal, 9-14 de Septiembre de 2018.

* *“Funcionalización de una arcilla natural con Ti y V para la oxidación de alcohol bencílico”.* Ema V. Sabre, Analía L. Cánepa, Virginia M. Vaschetti, María G. Amaya, Sandra G. Casuscelli.

XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálisis – CICat 2018. Coimbra, Portugal, 9-14 de Septiembre de 2018.

* *“Oxidación selectiva de etanol sobre catalizadores V-MCM-41”.* Analía L. Cánepa, Virginia M. Vaschetti, Karen C. Pájaro, Sandra G. Casuscelli, Vicente Cortés Corberán. **XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálisis – CICat 2018.** Coimbra, Portugal, 9-14 de Septiembre de 2018.

* *“Caracterización de las especies activas en tamices moleculares tipo Cu-MCM-41 sintetizados por TIE”.* Vaschetti Virginia M., Cánepa Analía L., Eimer Griselda A., Casuscelli Sandra G. **17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales – CONAMET-SAM 2017.** Copiapó, Chile, 18 – 20 de Octubre de 2017.

* *“Influencia del tratamiento hidrotérmico en la síntesis de silicatos mesoporosos de cobre por intercambio ión-agente plantilla”.* Vaschetti Virginia M., Barrera Díaz Deicy, Sapag M. Karim, Eimer Griselda A., Cánepa Analía L., Casuscelli Sandra G. **Congreso Argentino de Catálisis – XX CAC 2017.** Córdoba, Argentina, 01 – 03 de Noviembre de 2017.

* *“Obtención de benzaldehído empleando métodos eco-compatibles”.* Analía L. Cánepa, Verónica R. Elías, Virginia M. Vaschetti, Ema V. Sabre, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **Congreso Argentino de Catálisis – XX CAC 2017.** Córdoba, Argentina, 01 – 03 de Noviembre de 2017.

* *“Evaluación catalítica de silicatos mesoporosos modificados con cromo en la oxidación de Ácido Ferúlico”.* Virginia M. Vaschetti, Verónica R. Elías, Analía L. Cánepa, Ema V. Sabre, Griselda A. Eimer y Sandra G. Casuscelli. **IV-NanoCórdoba 2017.** Córdoba, Argentina, 19 – 20 de Mayo de 2017.

* *“Nanomateriales mesoporosos modificados con vanadio empleados como catalizadores en la oxidación de Alcohol Bencílico”.* Analía L. Cánepa, Virginia M. Vaschetti, Ema V. Sabre, Griselda A. Eimer y Sandra G. Casuscelli. **IV-NanoCórdoba 2017.** Córdoba, Argentina, 19 – 20 de Mayo de 2017.

-
- * *“Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales mesoporosos tipo MCM-41”*. V. Vaschetti, A. Cánepa, G. Eimer, S. Casuscelli. **4° Reunión de Materiales Tecnológicos en Argentina - Mattear 2016**. Córdoba, Argentina, 12 – 14 de Octubre de 2016.
 - * *“Síntesis por Intercambio Ion - Agente Plantilla de tamiz molecular mesoporoso modificado con cobre: caracterización y aplicación en la reacción de oxidación del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico”*. Vaschetti V. M., Cánepa A. L., Sabre E. V., Eimer G. A., Casuscelli S. G. **XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis – CICat 2016**. Montevideo, Uruguay, 18 – 23 de Septiembre de 2016.
 - * *“Oxidación Selectiva de Alcohol Bencílico empleando materiales mesoporosos mediante procesos eco-compatibles”*. Analía L. Cánepa, Verónica R. Elías, Virginia M. Vaschetti, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis – CICat 2016**. Montevideo, Uruguay, 18 – 23 de Septiembre de 2016.
 - * *“Aplicación de nanomateriales para la valorización de recursos biomásicos”*. V. M. Vaschetti, A. L. Cánepa, G. A. Eimer, S. G. Casuscelli. **Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos – CIPP 2016**. Rosario (Santa Fe), Argentina, 30 de Marzo – 01 de Abril de 2016.
 - * *“Oxidación selectiva de alcohol bencílico: Una alternativa eficiente en procesos de química fina”*. Analía L. Cánepa, Verónica R. Elías, Virginia M. Vaschetti, Ema V. Sabre, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos – CIPP 2016**. Rosario (Santa Fe), Argentina, 30 de Marzo – 01 de Abril de 2016.
 - * *“Residuos agrícolas para la obtención de compuestos de interés industrial”*. V. M. Vaschetti, A. L. Cánepa, G. A. Eimer, S. G. Casuscelli. **Argentina y Ambiente 2015 – II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental – II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental (SACyTA)**. Buenos Aires, 1-4 de Diciembre de 2015.
 - * *“Productos de química fina a partir de biomasa: funcionalización de α -pineno empleando materiales mesoporosos modificados con V”*. Analía L. Cánepa, Corina M. Chanquía, Virginia M. Vaschetti, Griselda A. Eimer, Sandra G. Casuscelli. **XIX Congreso Argentino de Catálisis-VII Congreso de Catálisis del Mercosur**. Bahía Blanca, Argentina, 21-23 de Setiembre de 2015.
-

* *“Nanomateriales del tipo MCM-41 modificados con vanadio empleados en la oxidación de α -pineno”*. Analía Cánepa, Eliana Vaschetto, Virginia Vaschetti, Griselda Eimer, Sandra Casuscelli. **Nano-Córdoba 2014**. Córdoba, Argentina, 22-24 de Octubre de 2014.

* *“Catalizadores MCM-41 modificados con vanadio para la oxidación selectiva de α -pineno: Estabilidad al lixiviado de las especies activas”*. Analía Cánepa, Eliana Vaschetto, Virginia Vaschetti, Griselda Eimer, Sandra Casuscelli. **XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis – CICat 2014**. Medellín, Colombia, 14-19 de Setiembre 2014.