

DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALIZADOS CON PROPIEDADES ÁCIDAS, BÁSICAS Y OXIDO-REDUCTORAS PARA SER UTILIZADOS COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE INTERÉS INDUSTRIAL



Autor: Mg. Leandro Gabriel GUTIERREZ

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

Tesis presentada para la obtención del Grado Académico de Doctor en Química.

**Título de la tesis: “DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALIZADOS
CON PROPIEDADES ÁCIDAS, BÁSICAS Y OXIDO-REDUCTORAS PARA
SER UTILIZADOS COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE INTERÉS
INDUSTRIAL”.**

Autor: Mg. Leandro Gabriel GUTIERREZ

**Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL) e Instituto de Desarrollo
Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependientes de la Universidad
Nacional del Litoral y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y
Técnicas (CONICET).**

Director de Tesis: Dr. Cristián A. Ferretti

Co-Director de Tesis: Dr. Santiago E. Vaillard

**Jurado de Tesis Doctoral: Dr. Gabriel Radivoy
Dr. Gustavo Romanelli
Dr. Juan Manuel Zamaro
Dra. Clara Saux
Dr. John Munera Agudelo**

Lugar: Santa Fe, 2025.

AGRADECIMIENTOS

Dicen que ser agradecido es una virtud, y no puedo más que coincidir. No por compromiso, sino por convicción. A lo largo de estos cinco años he comprendido que nadie llega solo, y que reconocer el acompañamiento recibido no solo es un gesto de nobleza, sino también de justicia. Hay quienes olvidan esto por descuido, por soberbia o por comodidad, pero no es mi caso. Este espacio está dedicado a quienes, de una forma u otra, han sido parte de este recorrido.

En primer lugar agradezco al Dr. Cristian Ferretti, director de esta tesis, por su supervisión permanente y su participación activa en el desarrollo de este trabajo, así como por la libertad y confianza que me brindó para proponer y llevar adelante numerosas experiencias, lo cual enriqueció mi formación. Su seguimiento sistemático a lo largo de todas las etapas fue un componente fundamental para la culminación exitosa de este trabajo.

También quiero agradecer al Dr. Santiago Vaillard, codirector de esta tesis, por su acompañamiento y su presencia atenta en cada etapa del proceso. La excelencia académica, sumada a su mirada equilibrada y su gran calidez profesional, fueron un apoyo fundamental a lo largo de estos últimos años.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por otorgarme la beca doctoral que me permitió llevar adelante esta investigación, brindándome el soporte económico necesario para dedicarme plenamente a mi formación. A la Universidad Nacional del Litoral, especialmente a la Facultad de Ingeniería Química, por brindarme una educación gratuita y de calidad, y por haber sido el entorno en el que me formé desde la Licenciatura, pasando por la Maestría y hasta el Doctorado. Al Programa Escala de la

Asociación de Universidades Grupo Montevideo, por financiar las movilidades académicas que realicé en Brasil, enriqueciendo significativamente mi formación. A la Universidade Federal de Minas Gerais, por recibirme con tanto entusiasmo y hospitalidad durante mis estancias de investigación.

Al Dr. Mancini, la Dra. Kneeteman y la Dra. Ormachea, quienes desde 2015 no sólo me abrieron las puertas del laboratorio Fester, sino que me brindaron un espacio para crecer, equivocarme y aprender. El Fester se había convertido en mi segunda casa: conocí cada uno de sus rincones como si fueran míos, y dediqué incontables horas a darle vida. Más allá de las técnicas y los protocolos, me enseñaron algo invaluable: que la ciencia se hace con personas, y que un ambiente de trabajo respetuoso es tan importante como los resultados mismos. Aunque hoy poco queda de aquel laboratorio que amé, guardo con cariño todos esos años de formación, donde descubrí mi vocación gracias a la confianza que depositaron en mí desde aquella primera práctica de investigación diez años atrás.

Al Instituto IQAL y sus integrantes, por brindar la infraestructura necesaria para esta investigación. A los pasantes que tuve el privilegio de guiar y conocer, gracias por su energía y dedicación, que siempre renovaron mi entusiasmo. A Sol, por hacer del IQAL un espacio más humano. A Ana, gran compañera del doctorado, por su ética profesional y colaboración constante, fundamentales para un buen trabajo en equipo. Y a Wanda, compañera y amiga indispensable del doctorado, por los mates salvadores en el 4to piso y tener siempre las palabras justas.

A todos mis compañeros de INTEC, que siempre tuvieron la mejor conmigo: por los mates compartidos, los seminarios, y por aportar de una forma u otra a esta investigación. En especial a Juli, compañera de oficina y amiga, por alegrar todas mis mañanas con su compañía, sus mates y sus abrazos. Y también a Vicky, por su simpatía,

su positivismo contagioso y por alentarme siempre a seguir adelante para llegar hasta esta meta.

Al Dr. Pablo Nieres y al Dr. Javier Guastavino, mi sincero reconocimiento por su valiosa colaboración científica: al primero por su aporte clave en el diseño del sistema de pseudoiononas, y al segundo por su expertise en las reacciones de despolimerización. Pero más allá de lo académico, guardo especial gratitud por esos mates compartidos y las conversaciones que trascendieron el laboratorio, siempre dispuestos a escuchar y apoyarme.

A la Dra. Claudia “colibri” Neyertz mi profundo agradecimiento por su meticuloso trabajo en la caracterización de sólidos, particularmente en la adquisición de los FTIR de adsorción de piridina. Su calidad humana hizo la diferencia: siempre atenta y genuinamente interesada en mi progreso y bienestar.

A la Dra. Cinthia de Castro Oliveira y al Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira por haberme recibido con tanto cariño durante mis dos estancias de investigación en Brasil. Valoro enormemente la confianza que depositaron en mí, el reconocimiento a mi trabajo en su laboratorio y el impulso que me dieron para seguir creyendo en mis capacidades. Los asados compartidos los fines de semana y el afecto con el que me trataron hicieron que no sintiera que estaba tan lejos de casa.

A mis amigos Ley, Lari, Tipi, con quienes comparto amistad desde los 13 años, por recordarme quién soy cuando perdía el rumbo. A Vale, por su amistad incondicional y por el regalo de hacerme padrino de Fermín. A mis amigos Pablo, Eric, Angie, Cande, Vicky, Daia, Jony, Ale, Mati, Emi, Dai, Malen y Mara.

A Fede, por estar incondicionalmente en cada paso durante estos años, por acompañarme con una paciencia inagotable. Por bancarme en los momentos de

frustración, de dudas, de cansancio, y también en los silencios. Por celebrar conmigo cada pequeño logro como si fuera enorme, y por hacer que todo este camino fuera mucho más fácil y llevadero.

A mi mamá, por estar siempre presente. A mi abuela, que ya no está, por esos mates de todos los fines de semana en los que me preguntabas cómo me iba “en la escuela”, aunque no entendieras nada de lo que hacía, me escuchabas con una atención y un cariño que siempre voy a recordar. Para vos, yo siempre fui la mejor persona del mundo y te extraño todos los días de mi vida. Perderte fue, sin dudas, el momento más difícil de este camino. No solo por el dolor de tu ausencia, sino también por lo duro que fue atravesar esa etapa, cuando más necesitaba apoyo y menos lo encontré.

A todas las personas que, de alguna manera, formaron parte de este recorrido y contribuyeron a que hoy llegue a esta meta, incluso si no las mencioné explícitamente: gracias.

RESUMEN

El desarrollo de nuevos materiales catalíticos, esencial para la obtención de moléculas de alto valor en química fina y para la remediación medioambiental de contaminantes, muestra un crecimiento sostenido y demanda materiales cada vez más eficientes. Por ello, en esta tesis se diseñaron y sintetizaron materiales orgánico-inorgánicos funcionalizados (MOIF), en los cuales, según cada caso, se incorporaron sitios activos ácidos, básicos y/o óxidoreductores, lo que permitió establecer relaciones claras entre la naturaleza de los sitios activos y la eficiencia de cada proceso.

Esta tesis se encuentra organizada en 5 capítulos. El **Capítulo I** presenta un marco introductorio que contextualiza la relevancia de la catálisis en distintos sectores, como la química fina y el tratamiento de contaminantes emergentes, y expone los fundamentos que motivan el desarrollo de nuevos MOIF.

El **Capítulo II** aborda el desarrollo y evaluación de sistemas catalíticos con propiedades básicas aplicados en transformaciones relevantes para la industria química. En una primera sección, se estudia la transesterificación de salicilato de metilo con alcohol isoamílico, evaluando distintos catalizadores comerciales y seleccionando al hidróxido de litio como el más eficiente. En la segunda sección, se sintetiza este material y se lo aplica en la condensación aldólica cruzada entre citral y acetona, así como en la síntesis de enonas aromáticas. Finalmente, en la tercera sección, se obtiene óxido de calcio a partir de cáscaras de huevo, un residuo agroindustrial, calcinado térmicamente, el cual se emplea como catalizador en la alcoholólisis del policarbonato de bisfenol A con propilenglicol, produciendo bisfenol A y carbonato de propileno, destacando la valorización simultánea de residuos agroindustriales y el reciclado químico de plásticos.

El **Capítulo III** aborda la funcionalización química de los soportes inorgánicos sílica y alúmina, mediante la incorporación de grupos ácidos de Brønsted (sulfónicos ($\text{SiO}_2\text{-S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$) y N-propilsulfámicos ($\text{SiO}_2\text{-AS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AS}$), con el objetivo de generar materiales catalíticos con propiedades ácidas definidas. Estos sólidos se evaluaron en la reacción de acetalización de glicerol con acetona para la obtención de solketal, bajo condiciones suaves y sin uso de solventes, alcanzando conversiones de glicerol de hasta un 70 - 90 % en 2 h a 55°C. También se exploró su desempeño en la esterificación de ácido benzoico con alcohol *n*-butílico, consolidando la versatilidad de estos sólidos ácidos en procesos catalíticos heterogéneos de interés industrial.

El **Capítulo IV** presenta el desarrollo de materiales catalíticos híbridos (NbCA) basados en nanopartículas de Nb_2O_5 dispersas sobre carbón activado obtenido a partir del reciclado de botellas de PET, diseñados para la remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales. La niobia es funcionalizada químicamente mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno, lo que genera especies oxigenadas activas en su superficie y mejora significativamente la actividad catalítica del material.

Los materiales NbCA muestran un desempeño destacado en la remoción de contaminantes de diversa naturaleza, como Azul de Metileno, Protioconazol, Fenol, Paracetamol, Tetraciclina y Ciprofloxacina. Se verifica que el aumento en la cantidad de Nb_2O_5 incorporada incrementa la velocidad inicial de degradación, siendo el catalizador con mayor carga metálica (10NbCA) el que alcanza las mejores eficiencias, reflejando una clara relación entre la composición del material y su rendimiento catalítico.

Finalmente, el **Capítulo V** reúne las conclusiones generales del trabajo y presenta las tareas futuras orientadas a profundizar el estudio de los materiales desarrollados.

ABSTRACT

The catalytic market, essential for the production of high-value molecules in fine chemistry and for the environmental remediation of pollutants, is experiencing steady growth and increasing demand for more efficient materials. In this context, this thesis focuses on the design and synthesis of functionalized organic–inorganic materials (MOIF, from the Spanish acronym “Materiales Orgánico–Inorgánicos Funcionalizados”), in which acidic, basic, and/or redox-active sites were selectively incorporated. This approach enabled the establishment of clear relationships between the nature of the active sites and the efficiency of each catalytic process.

This thesis is organized into five chapters. **Chapter I** provides an introductory framework that contextualizes the importance of catalysis in areas such as fine chemical synthesis and the treatment of emerging contaminants. It also provides the rationale for the development of new MOIF.

Chapter II addresses the development and evaluation of catalytic systems with basic properties, applied to transformations of industrial relevance. The first section explores the transesterification of methyl salicylate with isoamyl alcohol, assessing various commercial catalysts and identifying lithium hydroxide as the most efficient. The second section focuses on the synthesis of this material and its application in the cross-aldol condensation between citral and acetone, as well as in the synthesis of aromatic enones. The third section presents the preparation of calcium oxide from eggshells—an agro-industrial waste through thermal calcination, and its application as a catalyst in the alcoholysis of bisphenol-A polycarbonate with propylene glycol. This process yields bisphenol A and propylene carbonate, highlighting the simultaneous valorization of agro-industrial residues and the chemical recycling of plastics.

Chapter III describes the chemical functionalization of the inorganic supports silica and alumina through the incorporation of Brønsted acid groups -sulfonic ($\text{SiO}_2\text{-S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$) and N-propylsulfamic ($\text{SiO}_2\text{-AS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AS}$)- to develop catalytic materials with well-defined acidic properties. These solids were evaluated in the acetalization of glycerol with acetone to produce solketal under mild, solvent-free conditions, achieving glycerol conversions of 70–90 % after 2 h at 55 °C. Their performance in the esterification of benzoic acid with *n*-butyl alcohol was also assessed, reinforcing the versatility of these acidic solids in heterogeneous catalytic processes of industrial interest.

Chapter IV presents the development of hybrid catalytic materials (NbCA) composed of Nb_2O_5 nanoparticles dispersed on activated carbon derived from recycled PET bottles. These materials were designed for the removal of emerging contaminants in wastewater. Niobia was chemically functionalized by hydrogen peroxide treatment, generating active oxygen-containing species on its surface, which significantly enhanced its catalytic performance.

The NbCA materials exhibited excellent performance in the removal of pollutants with diverse chemical characteristics, including methylene blue, prothioconazole, phenol, paracetamol, tetracycline, and ciprofloxacin. An increase in Nb_2O_5 loading was found to improve the initial degradation rate, with the catalyst containing the highest metal content (10NbCA) showing the best performance. These results demonstrate a clear correlation between the composition of the material and its catalytic activity.

Finally, **Chapter V** summarizes the general conclusions of this work and outlines future research directions aimed at further advancing the study of the developed materials.

INDICE

I. Introducción

I.1.	Importancia de la catálisis en la Ind. Química y el Medio Ambiente.....	I-1
I.2.	Aspectos fundamentals de la catálisis.....	I-3
I.3.	Funcionamiento de un material catalítico.....	I-4
I.4.	Clasificación de los fenómenos catalíticos.....	I-5
I.5.	Importancia de la catálisis heterogénea.....	I-8
I.6.	Etapas de actuación de un catalizador heterogéneo.....	I-9
I.7.	Clasificación de los catalizadores heterogéneos.....	I-10
I.8.	Catalizadores heterogéneos ácido-base.....	I-11
I.9.	Catalizadores heterogéneos oxidación-reducción.....	I-13
I.10.	Materiales Orgánicos-Inorgánicos Funcionalizados.....	I-16
I.11.	Ajuste de las Propiedades Catalíticas de Materiales mediante Funcionalización Química Controlada.....	I-17
I.12.	Objetivos.....	I-21

II. Desarrollo y aplicación de materiales catalíticos con propiedades básicas en reacciones de interés en la industria química

II.1.	Ésteres aromáticos con aplicación industrial: Síntesis de Salicilato de Isoamilo.....	II-1
II.1.1.	Introducción.....	II-1
II.1.1.1.	Salicilatos y sus aplicaciones.....	II-1
II.1.1.2.	Síntesis de salicilatos.....	II-3
II.1.1.3.	Modo de calentamiento.....	II-6
II.1.2.	Experimental.....	II-8

II.1.2.1.	Reactivos y catalizadores	II-8
II.1.2.2.	Caracterización de los catalizadores.....	II-9
II.1.2.3.	Ensayos catalíticos	II-9
II.1.2.4.	Análisis de las muestras	II-10
II.1.3.	Resultados y discusión	II-11
II.1.3.1.	Ensayos catalíticos iniciales	II-11
II.1.3.2.	Optimización de las condiciones de reacción.....	II-13
II.1.3.3.	Evaluación de la carga de catalizador	II-16
II.1.3.4.	Evaluación efecto de la temperatura de reacción	II-17
II.1.3.5.	Evaluación contribución homogénea del catalizador...	II-19
II.1.4.	Conclusiones parciales	II-20
II.2.	Obtención de intermediarios de reacción en la síntesis de iononas por condensación aldólica cruzada: pseudoionona como intermediario ...	II-21
II.2.1.	Introducción	II-21
II.2.1.1.	Pseudoionona como intermediario en la síntesis de iononas	II-21
II.2.1.2.	Selección del catalizador	II-23
II.2.2.	Experimental	II-25
II.2.2.1.	Reactivos	II-25
II.2.2.2.	Síntesis del catalizador LiOH.....	II-26
II.2.2.3.	Caracterización del catalizador	II-27
II.2.2.4.	Ensayos catalíticos	II-28
II.2.2.5.	Método analítico.....	II-29
II.2.3.	Resultados	II-29
II.2.3.1.	Caracterización fisicoquímica del catalizador.....	II-29
II.2.3.2.	Puesta a punto del sistema de reacción	II-35

II.2.3.3.	Evaluación de la carga del catalizador	II-38
II.2.3.4.	Evaluación efecto de la temperatura de reacción	II-39
II.2.3.5.	Efecto de la reutilización del catalizador	II-41
II.2.3.6.	Evaluación catalítica de otras especies químicas	II-42
II.2.3.7.	Evaluación de contribución catalítica homogénea	II-43
II.2.3.8.	Alcance del sistema catalítico con diferentes aldehídos para la síntesis de enonas aromáticas	II-45
II.2.4.	Conclusiones parciales	II-47
II.3.	Alcoholólisis en el reciclado químico de plásticos: Despolimerización de poli(bisfenol-A carbonato) y síntesis de propilencarbonato	II-48
II.3.1.	Introducción	II-48
II.3.1.1.	Reciclado químico de policarbonato de bisfenol A.....	II-48
II.3.1.2.	Valorización de cáscaras de huevo como catalizador ..	II-50
II.3.2.	Experimental	II-51
II.3.2.1.	Reactivos	II-51
II.3.2.2.	Síntesis del catalizador a partir de cáscaras de huevo ..	II-51
II.3.2.3.	Caracterización del catalizador sintetizado	II-52
II.3.2.4.	Ensayos catalíticos de despolimerización de PC-BPA.	II-53
II.3.2.5.	Análisis de las muestras	II-54
II.3.3.	Resultados	II-55
II.3.3.1.	Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	II-55
II.3.3.2.	Ensayos catalíticos despolimerización PC-BPA utilizando propilenglicol como agente despolimerizante	II-58
II.3.4.	Conclusiones parciales	II-61

III. Desarrollo y aplicación de materiales catalíticos con propiedades ácidas en reacciones de interés en la industria química

III.1.	Introducción	III-1
III.1.1.	Solketal.....	III-1
III.1.2.	Catalizadores en la acetalización de glicerol	III-3
III.1.3.	Mecanismo de reacción acetalización de glicerol	III-4
III.1.3.1.	Mecanismo de reacción con ácidos de Brønsted.....	III-5
III.1.3.2.	Mecanismo de reacción con ácidos de Lewis	III-5
III.1.3.3.	Mecanismo de reacción sinérgico Brønsted-Lewis.....	III-6
III.2.	Experimental	III-7
III.2.1.	Reactivos	III-7
III.2.2.	Preparación de los catalizadores	III-7
III.2.3.	Caracterización de los catalizadores	III-9
III.2.4.	Ensayos catalíticos	III-12
III.2.5.	Análisis de las muestras	III-12
III.3.	Resultados y discusión.....	III-13
III.3.1.	Funcionalización de los óxidos	III-13
III.3.2.	Caracterización fisicoquímica del catalizador	III-14
III.3.3.	Evaluación catalítica de los materiales	III-21
III.3.3.1.	Ensayos catalíticos preliminares	III-21
III.3.3.2.	Optimización de las condiciones de reacción.....	III-22
III.3.3.3.	Evaluación de la carga de catalizador	III-24
III.3.3.4.	Evaluación efecto de la temperatura de reacción	III-26
III.3.3.5.	Aplicación de los materiales sulfonados sintetizados en la esterificación de ácido benzoico	III-27
III.4.	Conclusiones parciales.....	III-28

IV. Desarrollo y aplicación de materiales catalíticos con propiedades redox en reacciones de interés en la industria química

IV.1.	Introducción	IV-1
IV.1.1.	Contaminantes de preocupación emergente.....	IV-1
IV.1.2.	Contaminantes de preocupación emergente estudiados	IV-2
IV.1.2.1.	Colorantes.....	IV-2
IV.1.2.1.1.	Azul de metileno.....	IV-3
IV.1.2.2.	Pesticidas	IV-3
IV.1.2.2.1.	Protioconazol	IV-3
IV.1.2.3.	Compuestos provenientes de la Industria Química	IV-5
IV.1.2.3.1.	Fenol	IV-5
IV.1.2.4.	Fármacos	IV-5
IV.1.2.4.1.	Ciprofloxacina	IV-6
IV.1.2.4.2.	Tetraciclina	IV-6
IV.1.2.4.3.	Paracetamol	IV-7
IV.1.3.	Sistemas catalíticos basados en nanopartículas de óxido de niobio	IV-8
IV.1.4.	Valorización de residuos plásticos para la producción de carbón activado	IV-9
IV.2.	Experimental	IV-10
IV.2.1.	Síntesis de CA	IV-10
IV.2.2.	Síntesis de los catalizadores NbCA.....	IV-11
IV.2.3.	Caracterización de los catalizadores	IV-12
IV.2.4.	Evaluación de las propiedades oxidantes	IV-14
IV.2.5.	Ensayos catalíticos	IV-15
IV.3.	Resultados	IV-17

IV.3.1.	Caracterización fisicoquímica de los materiales	IV-17
IV.3.2.	Caracterización oxidante de los materiales	IV-33
IV.3.3.	Evaluación catalítica de los materiales	IV-42
IV.3.3.1.	Estudios de remoción de Azul de Metileno.....	IV-42
IV.3.3.2.	Estudios de remoción de Protioconazol	IV-47
IV.3.3.3.	Estudios de remoción de Fenol	IV-50
IV.3.3.4.	Estudios de remoción de Tetraciclina	IV-51
IV.3.3.5.	Estudios de remoción de Ciprofloxacina.....	IV-53
IV.3.3.6.	Estudios de remoción de Paracetamol.....	IV-55
IV.3.4.	Evaluación de la reutilización de los materiales	IV-58
IV.4.	Conclusiones parciales.....	IV-59

V. Conclusiones y Proyecciones

V.1.	Conclusiones finales	V-1
V.2.	Tareas Futuras	V-5

INDICE DE FIGURAS

Figura I.1.	Crecimiento esperado del mercado global de catálisis	I-2
Figura I.2.	Curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso exotérmico	I-4
Figura I.3.	Concepto de un material catalítico como un proceso con flujos de masa y energía.	I-5
Figura I.4.	Etapas elementales en un proceso catalítico heterogéneo	I-10
Figura I.5.	Coexistencia de sitios ácidos y básicos de Lewis y Brønsted en diferentes materiales	I-12
Figura I.6.	Efecto estérico en un material a causa de la funcionalización	I-18
Figura I.7.	Efecto de la solubilidad en un material catalítico a causa de su funcionalización	I-19
Figura I.8.	Efecto sobre la reactividad de un material catalítico a causa de la funcionalización	I-20
Figura II.1.	Salicilatos comúnmente utilizados en la industria.....	II-2
Figura II.2.	Transesterificación de salicilatos catalizada por sitios ácidos.....	II-4
Figura II.3.	Transesterificación de salicilatos catalizada por sitios básicos..	II-5
Figura II.4.	Perfil de temperaturas comparando modos de calentamiento..	II-7
Figura II.5.	Síntesis de SI vía transesterificación de SM con Al.....	II-8
Figura II.6.	Efecto del tiempo de reacción en la conversión de SM.....	II-14
Figura II.7.	Cálculos de las velocidades iniciales de conversión de SM para cada catalizador bajo calentamiento convencional y MW	II-15
Figura II.8.	Efecto de la carga de catalizador en el rendimiento de SI.....	II-16
Figura II.9.	Efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento de SI	II-18
Figura II.10.	Cálculos de las velocidades iniciales de formación de SI	II-18
Figura II.11.	Evaluación de la contribución homogénea del catalizador	II-20
Figura II.12.	Síntesis de iononas	II-22

Figura II.13. Mecanismo general de condensación aldólica cruzada catalizada por sólidos básicos de Brønsted.	II-23
Figura II.14. Difractograma experimental del catalizador obtenido y patrones de difracción teóricos de las posibles especies presentes	II-30
Figura II.15. Micrografías SEM del catalizador LiOH	II-31
Figura II.16. Espectro FTIR del catalizador	II-32
Figura II.17. Análisis termogravimétrico del catalizador	II-34
Figura II.18. Gráficos apilados de los espectros de RMN- ¹ H en función del tiempo de la condensación aldólica cruzada entre el citral y la acetona para producir pseudoionona.	II-36
Figura II.19. Gráfico de conversión de citral en función del tiempo	II-37
Figura II.20. Efecto de carga de catalizador en el rendimiento de PS	II-38
Figura II.21. Efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento de PS	II-40
Figura II.22. Gráfico de $\ln r_{PS}^0$ versus $1/T$	II-41
Figura II.23. Efecto de reutilización del catalizador en el rendimiento de PS ..	II-42
Figura II.24. Evaluación de la contribución homogénea del catalizador	II-44
Figura II.25. Síntesis de enonas a partir de diferentes aldehídos	II-45
Figura II.26. Aldehídos probados para el alcance del sistema catalítico	II-45
Figura II.27. Interacción del material catalítico con aldehídos aromáticos con grupos -OH.	II-47
Figura II.28. Despolimerización química de policarbonato de bisfenol A utilizando propilenglicol como agente depolimerizante.....	II-51
Figura II.29. Materiales obtenidos a partir de cáscaras de huevo tratadas térmicamente.....	II-52
Figura II.30. Difractogramas correspondientes a las muestras C200 y C900 ...	II-56
Figura II.31. Espectros FTIR de los materiales obtenidos a partir de cáscaras de huevo.....	II-57
Figura II.32. Posibles rutas de alcoholisis utilizando propilenglicol.....	II-60

Figura II.33. Mecanismo de acción del catalizador obtenido a partir de cáscaras de huevo	II-61
Figura III.1. Formación de los acetales cíclicos solketal y dioxano por condensación de glicerol con acetona.....	III-3
Figura III.2. Mecanismo de acetalización catalizado por ácidos de Brønsted. .	III-5
Figura III.3. Mecanismo de acetalización catalizado por ácidos de Lewis.....	III-6
Figura III.4. Mecanismo de acetalización catalizado en forma sinérgica por ácidos de Brønsted y de Lewis.....	III-6
Figura III.5. Esquema de las etapas implicadas en la funcionalización con grupos sulfonatos	III-13
Figura III.6. Difractogramas de los materiales sintetizados y sus óxidos precursores.	III-15
Figura III.7. Micrografías SEM de los materiales sintetizados y sus óxidos precursores.....	III-16
Figura III.8. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y sus óxidos precursores.....	III-18
Figura III.9. Análisis termogravimétrico de los materiales sulfonados..	III-18
Figura III.10. Curvas de titulación potenciométrica de los materiales funcionalizados..	III-19
Figura III.11. Espectroscopía FTIR con Adsorción de Piridina de los materiales funcionalizados	III-20
Figura III.12. Ensayo cinético de conversión de glicerol versus tiempo	III-23
Figura III.13. Cálculos de las velocidades iniciales de conversión de G para cada catalizador	III-24
Figura III.14. Efecto de la carga catalítica de los materiales sulfonados en el rendimiento de SK.	III-25
Figura III.15. Efecto de la temperatura de los materiales sulfonados en el rendimiento de SK	III-26
Figura IV.1. Estructura química de Azul de Metileno	IV-3

Figura IV.2. Estructura química de Protioconazol	IV-4
Figura IV.3. Estructura química de Fenol.....	IV-5
Figura IV.4. Estructura química de Ciprofloxacina.....	IV-6
Figura IV.5. Estructura química de Tetraciclina.....	IV-7
Figura IV.6. Estructura química de Paracetamol	IV-7
Figura IV.7. Formación de grupos peroxo en la superficie de niobia luego del tratamiento de H ₂ O ₂	IV-9
Figura IV.8. Imágenes de los diferentes materiales obtenidos y tratados durante el proceso experimental	IV-18
Figura IV.9. Difractogramas obtenidos para CA, NbCA y Nb.....	IV-19
Figura IV.10. Micrografías SEM para CA, NbCA y Nb	IV-20
Figura IV.11. Espectros EDS para CA, 10NbCA y el mapeo químico elemental para el material 10NbCA	IV-21
Figura IV.12. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ de los materiales	IV-23
Figura IV.13. Espectros FTIR de CA, 10NbCA y Nb.....	IV-24
Figura IV.14. Espectros Raman de las muestras CA, NbCA y de Nb.....	IV-25
Figura IV.15. Espectros de XPS de barrido amplio (survey) para CA y Nb, y de los compuestos NbCA	IV-27
Figura IV.16. Espectros de XPS de los niveles de Nb 3d y O 1s de las muestras 10NbCA y Nb	IV-28
Figura IV.17. Espectro UV-Vis DRS de Nb.....	IV-28
Figura IV.18. Espectros EPR de las muestras Nb y NbCA	IV-29
Figura IV.19. Curvas TGA de los catalizadores CA, NbCA y Nb	IV-30
Figura IV.20. Actividad oxidante de los materiales evaluada a través de la reacción de oxidación de KI en medio ácido.....	IV-36
Figura IV.21. Espectros FTIR correspondientes a Nb tratado a diferentes temperaturas y su subsiguiente regeneración por tratamiento con H ₂ O ₂	IV-37

Figura IV.22. Regeneración de las especies peróxido de Nb ₂ O ₅ por tratamiento <i>in situ</i> con H ₂ O ₂	IV-38
Figura IV.23. Evaluación de la actividad de regeneración de los materiales a través de la reacción de oxidación de KI en una solución ácida. IV-40	
Figura IV.24. Remoción de AM después de 24 horas utilizando diferentes materiales..	IV-42
Figura IV.25. Experimentos cinéticos de eficiencia de remoción de AM utilizando diferentes materiales..	IV-43
Figura IV.26. Espectro UV-Vis de la solución de AM luego de 30 min de reacción en presencia de CA y Nb y de los compositos NbCA...	IV-44
Figura IV.27. Evaluación de las etapas de adsorción y posterior oxidación del AM ensayadas con los materiales...	IV-46
Figura IV.28. Cromatogramas de HPLC de remoción de protioconazol del agua luego de 0.5 h de reacción	IV-47
Figura IV.29. Espectros ESI-MS en modo positivo de la solución de PCZ y luego de la interacción con los catalizadores CA y 10NbCA.....	IV-49
Figura IV.30. Esquema propuesto para las estructuras intermedias debido a la oxidación de protioconazol en presencia de 10NbCA.....	IV-49
Figura IV.31. Evaluación catalítica de los materiales para la remoción de fenol en agua.....	IV-50
Figura IV.32. Evaluación catalítica de los materiales para la remoción de TC en agua.....	IV-53
Figura IV.33. Evaluación catalítica de los materiales para la remoción de CIP en agua.....	IV-54
Figura IV.34. Resultados de remoción obtenidos de la degradación fotocatalítica de paracetamol	IV-56
Figura IV.35. Ruta esquemática para la fotooxidación de paracetamol	IV-57
Figura IV.36. Resultados de la reutilización del material 10NbCA en la degradación de ciprofloxacina.	IV-59

INDICE DE TABLAS

Tabla II.1.	Ensayos catalíticos con catalizadores ácido-base.	II-12
Tabla II.2.	Velocidades iniciales de conversión de SM por MW y C	II-15
Tabla II.3.	Rendimiento de la síntesis de enonas a partir de diferentes aldehídos: Evaluación del alcance del sistema catalítico.	II-46
Tabla II.4.	Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	II-55
Tabla II.5.	Despolimerización de PC-BPA con propilenglicol usando THF y DMF como solventes	II-59
Tabla III.1.	Caracterización de los catalizadores sólidos sintetizados	III-15
Tabla III.2.	Ensayos catalíticos preliminares.	III-22
Tabla III.3.	Esterificación de ácido benzoico con <i>n</i> -butanol utilizando distintos catalizadores ácidos.	III-27
Tabla IV.1.	Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	IV-22
Tabla IV.2.	Caracterización de las propiedades oxidantes de los materiales.	IV-34
Tabla IV.3.	Velocidades iniciales de degradación r^0_{AM} presentada para los catalizadores.....	IV-47
Tabla IV.4.	Conversión de protioconazol (PCZ) y del subproducto principal de PCZ al utilizar los diferentes catalizadores.....	IV-48

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema IV.1.	Modelo de la formación de las especies oxidantes en Nb ₂ O ₅ cuando es tratado con H ₂ O ₂	IV-32
Esquema IV.2.	Reacción de oxidación de Fe ²⁺	IV-34
Esquema IV.3.	Reacción de oxidación de I ⁻	IV-35
Esquema IV.4.	Regeneración de los sitios oxidantes en los materiales.....	IV-41

I. INTRODUCCIÓN

I. Introducción

En esta tesis se estudia la síntesis de materiales micro-nanoparticulados y/o mesoporosos a partir de precursores de origen orgánico e inorgánico, con el objetivo de utilizarlos como catalizadores sólidos en la síntesis orgánica de compuestos de interés industrial, así como en su aplicación para la eliminación por degradación química de compuestos contaminantes emergentes.

Se propone sintetizar estos materiales mediante metodologías sustentables, con un enfoque en el análisis de la generación de especies catalíticas activas necesarias para realizar procesos de síntesis. Estos procesos requieren de sitios activos que posean propiedades ácido-base y/o oxidantes-reductoras adecuadas, que promuevan la síntesis de compuestos de interés y/o la degradación de compuestos contaminantes.

A continuación, se describen los conceptos relevantes que se han tenido en cuenta para el planteamiento de los objetivos y el desarrollo de la presente tesis.

I.1. Importancia de la catálisis en la Industria Química y el Medio Ambiente

La relevancia de la catálisis en la industria química es innegable, dado que aproximadamente el 80% de todos los productos químicos se obtienen mediante el uso de catalizadores, y este porcentaje supera el 90% en los procesos de desarrollo reciente.^{1,2,3}

Los compuestos químicos esenciales para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos y cosméticos, colorantes, agentes de protección de

¹ Bravo-Suárez, J. J., Raghunath, C. V., & Bala, S. (2013). Design of Heterogeneous Catalysts for Fuels and Chemicals Processing: An Overview. En J. J. Bravo-Suárez, M. K. Kidder, & V. Schwartz, *Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing*. Washington D.C.: American Chemical Society.

² Fecheté, I., Wang, Y., & Védrine, J. C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 2-27. doi:10.1016/j.cattod.2012.04.003

³ Zhang, W., & Zhang, S. (2024). Catalysts: Materials. En T. Chakraborty, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (págs. 738-749). London: American Press.

cultivos, resinas y pigmentos son obtenidos predominantemente a través de procesos catalíticos.^{4,5} Igualmente, la mayoría de los procedimientos aplicados en el procesamiento del petróleo crudo y en la petroquímica, incluyendo las etapas de purificación, refinación y transformaciones químicas, requieren el uso de catalizadores.^{1,4}

La catálisis también desempeña un papel fundamental en la protección del medio ambiente, particularmente en la mitigación de emisiones contaminantes. Sin la intervención de los catalizadores, la implementación de medidas de protección ambiental, como el control de las emisiones de gases de escape en vehículos y el tratamiento de efluentes de instalaciones domiciliarias e industriales, sería inconcebible.^{6,7}

El tamaño del mercado global de catálisis se estimó en 39.6 mil millones de dólares en 2023 y se espera que crezca a una tasa compuesta anual (CAGR por sus siglas en inglés) significativa del 5.9% durante el período de 2024 a 2033, **Figura I.1.**^{1,8,9}

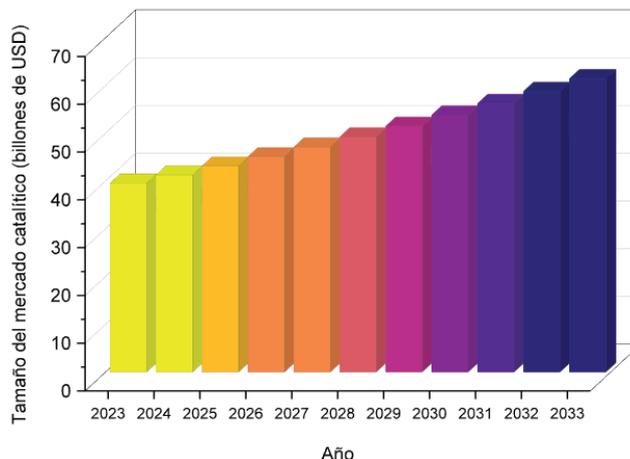


Figura I.1. Crecimiento esperado del mercado global de catálisis durante el período 2023-2033.

⁴ Dias, T. (2023). The role of catalysts in sustainable chemical processes. *Journal of Chemical Technology and Applications*, 6(3), 152. doi:10.35841/aacta-6.3.152

⁵ Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis: A practical approach*. Weinheim, Alemania: Wiley.

⁶ Rodríguez-Padrón, D., Puente-Santiago, A. R., Balu, A. M., Muñoz-Batista, M. J., & Luque, R. (2018). Environmental Catalysis: Present and Future. *ChemCatChem*, 11, 18-38. doi:10.1002/cctc.201801248

⁷ Centi, G., Ciambelli, P., Perathoner, S., & Russo, P. (2002). Environmental catalysis: trends and outlooks. *Catalysis Today*, 75(1-4), 3-15. doi:10.1016/S0920-5861(02)00037-8

⁸ Védrine, J. (2018). *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. Amsterdam: Elsevier.

⁹ The Catalyst Group. *Intelligence report: Business shifts in global catalytic process industries (2017-2023)*.

Los factores clave que impulsan el crecimiento del mercado incluyen el incremento en la demanda de productos químicos en las economías emergentes, así como las estrictas regulaciones ambientales que promueven métodos de producción más sostenibles. Además, la continua investigación y desarrollo en tecnología de catalizadores busca mejorar tanto el rendimiento como la sostenibilidad.

I.2. Aspectos fundamentales de la catálisis

La catálisis es una rama de la cinética química, que se enfoca en los métodos y conocimientos para aumentar la velocidad de una reacción química *in situ*.^{10,11} Para que una reacción química se lleve a cabo es necesario suministrar cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Como se ilustra en la **Figura I.2. (línea verde)**, las moléculas de A y B se “activan” para facilitar su combinación y alcanzar un “estado de transición” o “complejo activado” (AB^\ddagger en el diagrama). Este complejo, al descomponerse, puede formar los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina energía de activación.¹²

Una reacción puede proceder a través de una, dos o tres etapas elementales, en las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existe una etapa más lenta en comparación con las demás, y esta etapa será la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica la sustitución de esta etapa lenta por varias etapas más rápidas que sólo ocurren en presencia del catalizador. Esto indica que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto por reacciones elementales con energía de activación menor (**Figura I.2., línea azul**).

¹⁰ Masel, R. I. (2001). *Chemical Kinetics and Catalysis*. Nueva York: Wiley.

¹¹ Bowker, M. (1998). *The basis and applications of heterogeneous catalysis*. Nueva York: Oxford University Press.

¹² Espenson, J. H. (1995). *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. Reino Unido: McGraw-Hill.

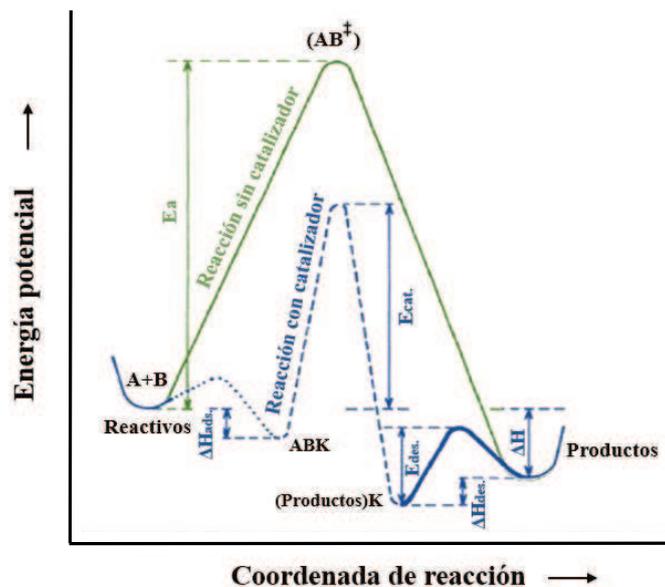


Figura I.2. Curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso exotérmico sin catalizador (línea verde) y un proceso catalítico heterogéneo (línea azul).

Cuando se introduce el catalizador (K), A y B interactúan con él; si el catalizador es heterogéneo, se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (representado por la línea de puntos). Este complejo superficial reacciona al suministrarle energía, formando los productos que permanecen inicialmente adsorbidos sobre la superficie (representado por la línea de guiones). Para liberar los productos adsorbidos, es necesario proporcionar una cantidad adicional de energía, lo que permite que los productos se desorban (representado por una línea gruesa), dejando al catalizador (K) sin cambios en su estado final.¹³

I.3. Funcionamiento de un material catalítico

La base conceptual del funcionamiento de un material catalítico se ilustra en la **Figura I.3.** e involucra tanto aspectos de masa como de energía. La entrada de masa corresponde al material que se va a tratar, ya sean materias primas que se convertirán en productos de mayor valor, energía, o emisiones que necesitan ser tratadas.

¹³ Fogler, H. S. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ciudad de México: Pearson.

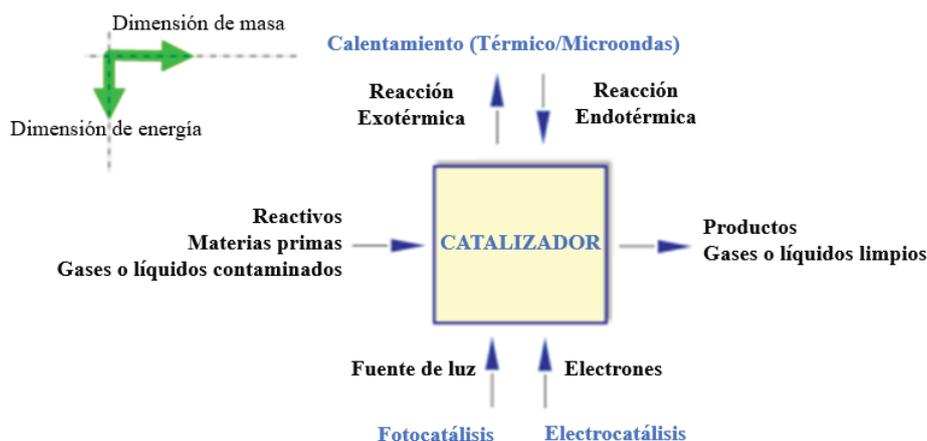


Figura I.3. Concepto de un material catalítico como un proceso con flujos de masa y energía.

El calor puede ser una entrada en las reacciones endotérmicas, ya que estas absorben energía, mientras que en las reacciones exotérmicas es una salida, ya que estas pueden mantener la reacción en curso o generar calor por sí mismas. La luz ofrece una forma alternativa de añadir energía a un material catalítico, dando lugar a la fotocatalísis. Además, en la electrocatalísis, los electrones actúan como una forma de energía, y el material sólido funciona simultáneamente como un electrodo y una superficie catalítica. Los productos típicos de salida de masa incluyen productos químicos, portadores de energía (es decir, compuestos químicos o familias de compuestos con alto contenido energético, utilizados en el sector energético) o emisiones limpias.¹⁴

I.4. Clasificación de los fenómenos catalíticos

Los catalizadores conocidos en la actualidad pueden clasificarse según varios criterios, incluyendo su estructura, composición, área de aplicación y estado de agregación. Entre estos criterios, la clasificación según el estado de agregación en el que operan los catalizadores es la más comúnmente utilizada.¹⁵ En función de las condiciones

¹⁴ Melián-Cabrera, I. (2021). Catalytic Materials: Concepts to Understand the Pathway to Implementation. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 60, 18545-18559. doi:10.1021/acs.iecr.1c02681

¹⁵ Claramunt Vallespí, R. M., & Esteban Santos, S. (2017). *Catalísis en Química Orgánica*. Madrid: UNED.

bajo las cuales se llevan a cabo las reacciones, el fenómeno catalítico se puede dividir en diferentes dominios:

- **Catálisis homogénea:** Todas las especies cinéticamente activas, incluido el catalizador, constituyen una misma fase y la velocidad de reacción es uniforme en todos los puntos. Esto también incluye el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, están en una misma fase líquida. Dado que el gas está disuelto en el líquido, la transformación ocurre en toda la fase líquida y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos no afecta el proceso. En este tipo de catálisis las velocidades suelen ser elevadas y el estudio de los mecanismos de reacción es facilitado por la posibilidad de aislar las especies intermedias.
- **Catálisis heterogénea:** El catalizador es insoluble en el sistema químico donde induce la transformación y forma una fase distinta, frecuentemente sólida. En estos sistemas coexisten dos fases y una superficie de contacto. La reacción química ocurre en la superficie del catalizador, mientras que el fluido circundante actúa como reservorio de moléculas que están por reaccionar o que ya han reaccionado. Dado que la reacción química se desarrolla en una superficie bidimensional, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido en la superficie del catalizador. La catálisis heterogénea está restringida al estudio de reacciones que ocurren en la proximidad del campo de fuerza del sólido, abarcando distancias en el orden de algunos angstroms.
- **Catálisis enzimática:** Recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no

pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

- **Catálisis por transferencia de fase:** Combina las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea. Tiene lugar entre dos compuestos presentes en dos fases inmiscibles por transferencia de uno de ellos de una fase a otra mediante un catalizador que actúa como vector. El catalizador es soluble durante el proceso catalítico y se vuelve insoluble después de la catálisis para permitir la precipitación del catalizador del medio de reacción, de manera que el catalizador pueda ser fácilmente recuperado para su reutilización. Usualmente, uno de los reactantes es iónico y se encuentra en fase acuosa, el segundo es orgánico y está disuelto en un compuesto apolar.
- **Catálisis micelar:** Es un proceso catalítico en el cual los reactantes, generalmente no polares o de baja solubilidad en el medio, se disuelven en el interior de micelas, que son agregados supramoleculares formados por surfactantes en solución. El catalizador, que puede ser un compuesto soluble, interactúa con los reactantes dentro de la micela o en su interfaz. Las micelas crean un microambiente que favorece la reacción de los reactantes, permitiendo una mayor eficiencia en procesos donde estos serían insolubles o poco reactivos en un disolvente común. Aunque el sistema se encuentra en solución, los reactantes interactúan dentro de micelas, lo que introduce un grado de orden que la diferencia tanto de los sistemas homogéneos como de los heterogéneos.
- **Autocatálisis:** Fenómeno ocurrido en algunas reacciones en las que uno de los productos de reacción actúa como catalizador facilitando el avance de la reacción, lo que genera un ciclo de retroalimentación positiva.

I.5. Importancia de la catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea desempeña un papel crucial en la industria por varias razones:

- **Reutilización del catalizador:** Muchos catalizadores heterogéneos son sólidos y se pueden recuperar y reutilizar fácilmente, lo que reduce los costos y los residuos.
- **Cantidades mínimas de catalizador:** Pequeñas cantidades de catalizador bastan para transformar gran cantidad de productos, mientras que en la homogénea esto es mucho menos frecuente.
- **Mejora de la eficiencia energética:** La presencia de un catalizador puede reducir la energía de activación necesaria para una reacción, lo que resulta en condiciones de operación más suaves y, en última instancia, en una mayor eficiencia energética.
- **Reducción de subproductos indeseados:** Al controlar selectivamente las rutas de reacción, los catalizadores heterogéneos pueden minimizar la formación de subproductos no deseados, mejorando así la eficiencia del proceso.
- **Mayor velocidad de reacción:** Los catalizadores heterogéneos suelen acelerar significativamente las tasas de reacción.
- **Adaptabilidad a diferentes fases y condiciones:** Pueden utilizarse en condiciones de gas, líquido o incluso condiciones extremas como altas temperaturas y presiones, lo que los hace versátiles y aplicables a una amplia gama de procesos industriales.
- **Reducción de emisiones:** Al mejorar la eficiencia de las reacciones y reducir la formación de subproductos, la catálisis heterogénea puede contribuir a la disminución de emisiones contaminantes.

La catálisis heterogénea ofrece ventajas significativas en términos de eficiencia, selectividad y sostenibilidad, constituyendo una herramienta valiosa tanto para la síntesis de productos químicos como para la degradación de compuestos de interés ambiental.^{15,16,17}

I.6. Etapas de actuación de un catalizador heterogéneo

En general, un catalizador heterogéneo proporciona a los reactivos centros activos expuestos en la fase en la que se encuentran. Para el proceso de reacción se lleve a cabo, deben cumplirse las siguientes etapas en el caso más general, que se ilustran en la **Figura I.4.:**

1. Transporte de los reactivos hasta la interfase fluido-sólido (superficie exterior del catalizador).
2. Difusión de los reactivos hacia la superficie interna del catalizador (en caso de que éste sea poroso).
3. Adsorción de los reactivos sobre el catalizador.
4. Reacción química en la superficie interna del catalizador.
5. Desorción de los productos de la reacción.
6. Difusión de productos desde la superficie interna del catalizador hacia el exterior.
7. Transporte de los productos desde la interfase sólido-fluido hacia el seno de la fase fluída.

La velocidad de reacción está determinada por la etapa o las etapas más lentas del proceso. Las etapas 1 y 7, generalmente rápidas, pueden acelerarse mediante la agitación del medio de reacción para aumentar la circulación del fluido. Las etapas 2 y 6 son procesos físicos de difusión, y su velocidad depende de la temperatura, de la presión del

¹⁶ Palmisano, G., Al Jitan, S., & Garlisi, C. (2022). *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals, engineering and characterizations*. Amsterdam: Elsevier.

¹⁷ Thomas, J. M., & Thomas, W. J. (2014). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Reino Unido: Wiley.

fluido, y, principalmente, de la estructura del catalizador. Estos procesos de difusión se deben a las intensas interacciones entre la superficie del sólido y las moléculas de la fase fluida cerca de la interfase, creando una capa de éstas con movilidad reducida. Este fenómeno debe considerarse cuando las moléculas de reactivos o productos deben atravesar esta capa “frontera” entre las dos fases.

La etapa 3, denominada quimisorción, es donde se forma el complejo sustrato-catalizador. Aunque generalmente es muy rápida, requiere cierta energía de activación.

La etapa 5, correspondiente a la desorción, aunque ocasionalmente lenta, suele ser también rápida en comparación con otras etapas. La reacción química propiamente dicha ocurre en la etapa 4, donde el sustrato quimisorbido se transforma en productos que también quedan quimisorbidos.¹⁸

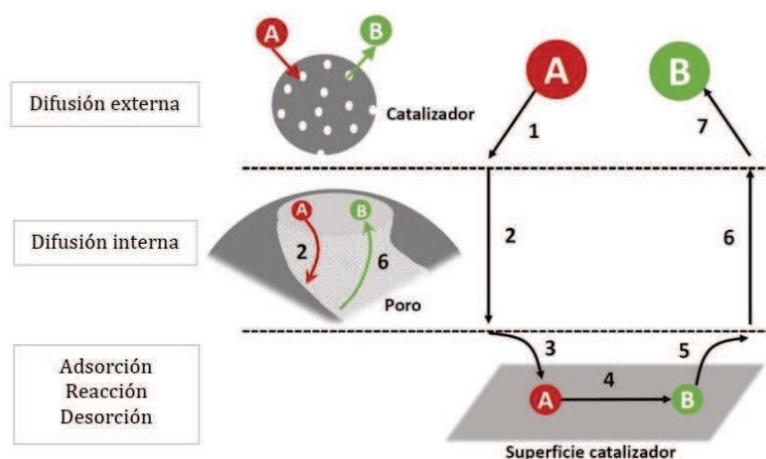


Figura I.4. Etapas elementales en un proceso catalítico heterogéneo.

I.7. Clasificación de los catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos se pueden clasificar en función de las propiedades clave responsables de su comportamiento catalítico.^{15,19} Se pueden distinguir tres clases principales de catalizadores:

¹⁸ Acevedo, J. C., Arenas, E. C., Zapata, Z. B., & Posso, F. R. (2019). La importancia de los catalizadores en la gasificación de biomasa: Una revisión de la literatura. En E. M. Serna, *Desarrollo e Innovación en Ingeniería*. Medellín: IAI.

¹⁹ Cavani, F., & Trifiro, F. (1997). Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. *Catalysis Today*, 34, 269-279. doi:10.1016/S0920-5861(96)00054-5

- **Catalizadores heterogéneos ácido-base:** Son sólidos con propiedades ácidas o básicas, activando el sustrato mediante protonación o desprotonación.
- **Catalizadores heterogéneos de óxido-reducción (redox):** Son sólidos que implican transferencia de electrones entre reactivos, mediada por un catalizador de naturaleza química que pueda aceptar o ceder electrones fácilmente.
- **Catalizadores polifuncionales:** Son una mezcla de catalizadores ácido-base y de óxido-reducción. Estos sólidos se utilizan en procesos específicos que implican sitios activos de ambos tipos.

I.8. Catalizadores heterogéneos ácido-base

Estas sustancias actúan facilitando la transferencia de protones (H^+) o de pares de electrones entre los reactivos, permitiendo que las reacciones ácido-base ocurran de manera más eficiente. Los catalizadores con sitios ácidos/básicos de Brønsted se definen respectivamente como aceptores/donantes de un protón H^+ , mientras que los catalizadores con sitios ácidos/básicos de Lewis se definen como aceptores/donantes de un par de electrones.²⁰

En algunos catalizadores, pueden coexistir sitios de Brønsted y Lewis. La presencia simultánea de ambos tipos de sitios en un mismo catalizador puede mejorar significativamente el rendimiento de las reacciones, especialmente en procesos complejos que requieren ambos mecanismos. Un ejemplo de catalizadores que exhiben esta coexistencia tanto de sitios ácidos de Brønsted como de Lewis son los compositos de sílice-alúmina (**Figura I.5A**).²¹ Los sitios ácidos de Brønsted se encuentran en los

²⁰ Védrine, J. (2015). Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 9387-9423. doi:10.1007/s11164-015-1982-9

²¹ Connell, G., & Dumesic, J. A. (1987). The generation of Brønsted and Lewis Acid Sites On the Surface of Silica By Addition of Dopant Cations. *Journal of Catalysis*, 105, 285-298. doi:10.1016/0021-9517(87)90059-5

hidrógenos (H^+) ligados a los grupos silanol ($Si-OH$) y los sitios ácidos de Lewis están presentes en el aluminio (Al^{3+}), que actúa como aceptor de pares de electrones.²²

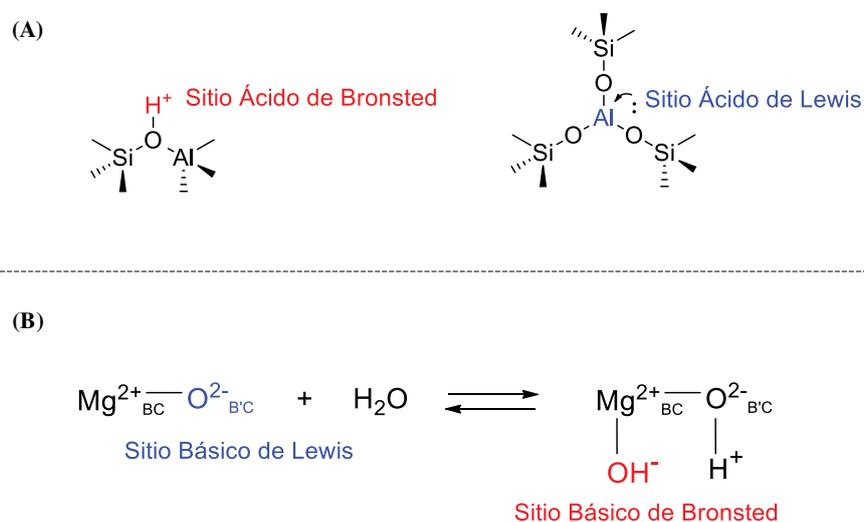


Figura I.5. Coexistencia de sitios ácidos y básicos de Lewis y Brønsted en diferentes materiales.

En el caso de los catalizadores básicos, también es posible encontrar materiales con sitios básicos de Brønsted y Lewis. Un ejemplo de esto es el óxido de magnesio de baja cristalinidad (MgO). Este material presenta en su superficie sitios básicos de Lewis proporcionados por oxígeno coordinadamente insaturado (O^{2-}), que pueden aceptar pares de electrones. Al tratar el óxido de magnesio con agua, se generan sitios básicos de Brønsted a través de la formación de grupos hidróxido (OH^-) en la superficie, que actúan como aceptores de protones (H^+) (**Figura I.5B**).²³

Las propiedades ácido-base de los catalizadores sólidos influyen en la actividad y selectividad de muchas reacciones catalíticas. Las reacciones catalíticas más conocidas son aquellas que utilizan catalizadores sólidos ácidos, como es el caso de la refinación de petróleo. Los sólidos ácidos de diferentes naturalezas, como las zeolitas²⁴, Al_2O_3 , CaO ,

²² Li, X., Xia, Q., Nguyen, V., Peng, K., Lui, X., Essayem, N., & Wang, Y. (2016). High yield production of HMF from carbohydrates over silica–alumina composite catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 20, 7586-7596. doi:10.1039/C6CY01628F

²³ Ferretti, C. A., Fuente, S., Ferullo, R., Castellani, N., Apesteguía, C., & Di Cosimo, J. I. (2012). Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on MgO : Catalytic and DFT study of the active site. *Applied Catalysis A: General*, 413-414, 322-331. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.025

²⁴ Corma, A., Cejka, J., & Zones, S. (2010). *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Nueva York: Wiley.

óxidos mixtos²⁵, óxidos sulfatados^{26,27}, resinas ácidas²⁸, heteropoliácidos protónicos o fosfatos²⁹, se utilizan en procesos industriales importantes.

Los catalizadores básicos, como ZnO, La₂O₃, ThO₂, óxidos de metales alcalinotérreos³⁰, hidrotalcitas³¹, hidroxiapatitas³², hidróxidos³³, zeolitas básicas²⁴, superbases sólidas³⁴, etc., también se utilizan en muchos procesos industriales, pero con menor frecuencia. Este último aspecto se debe a la sensibilidad de los catalizadores básicos al CO₂ atmosférico, con formación de carbonatos (hidrógeno) superficiales, que envenenan los sitios básicos y requieren una fuerte activación térmica antes de su uso para eliminarlos y liberar los sitios activos. Por el contrario, para los catalizadores ácidos, el vapor de agua, que disminuye la fuerza ácida, se elimina fácilmente mediante activación térmica.³⁵

I.9. Catalizadores heterogéneos oxidación-reducción

Los catalizadores oxidación-reducción (redox) son catalizadores que participan en reacciones redox facilitando la transferencia de electrones entre las especies reactivas.

²⁵ Degnan, T. (2018). Industrial applications of metal oxide catalysts - an impressive past and promising future. En J. Védrine, *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. Amsterdam: Elsevier.

²⁶ Doustkhah, E., Lin, J., Rostamnia, S., Len, C., Luque, R., Luo, X., Bando, Y., Wu, K., Kim, J., Yamauchi, Y., & Ide, Y. (2018). Development of Sulfonic-Acid-Functionalized Mesoporous Materials: Synthesis and Catalytic Applications. *Chemistry Europe*, 10.1002/chem.201802183.

²⁷ Sharghi, H., Shiri, P., & Aberi, M. (2018). An overview on recent advances in the synthesis of sulfonated organic materials, sulfonated silica materials, and sulfonated carbon materials and their catalytic applications in chemical processes. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 14, 2745-2770. doi:10.3762/bjoc.14.253

²⁸ Di Girolamo, M., & Marchionna, M. (2001). Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 177, 33-40. doi:10.1016/S1381-1169(01)00307-7

²⁹ Heravi, M. M., & Bamoharram, F. F. (2022). Applications of heteropoly acids in industry. En M. M. Heravi, & F. F. Bamoharram, *Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations* (págs. 305-373). Amsterdam: Elsevier.

³⁰ Hattori, H. (1988). Catalysis by basic metal oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 18, 533-552. doi:10.1016/0254-0584(88)90021-1

³¹ Banik, N., & Kaur, N. (2024). Industrial Application of Hydrotalcite-Based Materials. En R. Tomar, *Hydrotalcite-Based Materials: Synthesis, Characterization and Application* (págs. 107-186). Nueva Delhi: Bentham Books.

³² Tjeh Lim, Q. R., Cheng, X. Y., & Wee, C. Y. (2023). An Insight to the Various Applications of Hydroxyapatite. *Advanced Materials Science and Technology*, 5(2), 1-34. doi:10.37155/2717-526X-0502-1

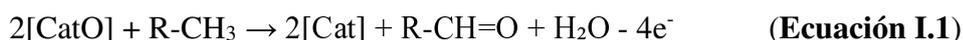
³³ Corma, A., & Iborra, S. (2006). Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions. *Advances in Catalysis*, 49, 239-302. doi:10.1016/S0360-0564(05)49004-5

³⁴ Chen, L., Zhao, J., Yin, S.-F., & Au, C.-T. (2013). A mini-review on solid superbase catalysts developed in the past two decades. *RSC Advances*, 3, 3799-3815. doi:10.1039/c2ra22252c

³⁵ Grünert, W., Kleist, W., & Muhler, M. (2023). *Catalysis at surfaces*. Berlin: De Gruyter.

Los catalizadores oxidantes promueven la oxidación de los reactivos, es decir, facilitan la pérdida de electrones de las moléculas involucradas en la reacción. Durante este proceso, el catalizador se reduce al aceptar los electrones que los reactivos pierden.

Las principales familias de catalizadores oxidantes la componen los óxidos simples como CuO, Co₃O₄, MnO₂, Nb₂O₅, etc.,³⁶ y los óxidos complejos como molibdatos, tungstos, fosfatos, perovskitas, espinelas y mezclas de dichos óxidos.³⁷ Este campo corresponde principalmente a reacciones de oxidación selectiva u óxido-hidrogenación, pero también a oxidación total utilizada en depuración de óxidos de nitrógeno (NO_x),³⁸ compuestos orgánicos volátiles (VOCs)³⁹ y tratamientos de aguas residuales.⁴⁰ Los catalizadores contienen cationes de estado de oxidación variable como Cr, Fe, Mn, Cu, Nb, Mo, V, W, etc. Estos estados de oxidación pueden cambiar durante la reacción (oxidación selectiva) o no (oxidación total).³⁷ En el primer caso, el mecanismo de reacción suele ser el llamado mecanismo redox Mars y van Krevelen^{41,42}, como se esquematiza a continuación de manera general para la reacción de oxidación de un hidrocarburo:



³⁶ Reddy, B. M. (2005). Redox Properties of Metal Oxides. En J. Fierro, *Metal Oxides: Chemistry and Applications* (págs. 215-247). Boca Raton, FL: CRC Press.

³⁷ Yadav, G. D., Mewada, R. K., Wagh, D. P., & Manyar, H. G. (2022). Advances and future trends in selective oxidation catalysis: a critical review. *Catalysis Science & Technology*, 24, 7245-7269. doi:10.1039/D2CY01322C

³⁸ Zhao, H., Meng, P., Gao, S., Wang, Y., Sun, P., & Wu, Z. (2024). Recent advances in simultaneous removal of NO_x and VOCs over bifunctional catalysts via SCR and oxidation reaction. *Science of The Total Environment*, 16, 167553. doi:j.scitotenv.2023.167553

³⁹ Liu, R., Wu, H., Shi, J., Xu, X., Zhao, D., Hau Ng, Y., Zhang, M., Liu, S. & Ding, H. (2022). Recent progress on catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology*, 23, 6945-6991. doi:10.1039/D2CY01181F

⁴⁰ Singh, S. B. (2021). Applications of catalyzed redox processes in water remediation. En C. M. Hussain, & R. O. Rahman, *Handbook of Advanced Approaches Towards Pollution Prevention and Control* (págs. 97-112). Amsterdam: Elsevier.

⁴¹ Mars, P., & Van Krevelen, D. (1954). Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3, 1-19. doi:10.1016/S0009-2509(54)80005-4

⁴² Vannice, M. A. (2007). An analysis of the Mars-van Krevelen rate expression. *Catalysis Today*, 123(1-4), 18-22. doi:10.1016/j.cattod.2007.02.002

Donde [CatO] se refiere al catalizador oxidado, [Cat] a su forma reducida, R-CH₃ a un compuesto orgánico hidrocarburo y R-CH=O a su estado de oxidación en forma de aldehído. En este mecanismo, el hidrocarburo reduce los cationes del catalizador con incorporación de oxígeno en la red cristalina del óxido catalítico al hidrocarburo con transferencia de 2 electrones por anión O de la red. El catalizador reducido se reoxida luego por oxígeno gaseoso, que se incorpora al catalizador como aniones O₂⁻ en la red. Se ha demostrado que la selectividad depende de la naturaleza de las especies de oxígeno en la superficie (O₂⁻) asociadas al metal Mⁿ⁺, de la energía del enlace M-O y de su distribución en la superficie, lo cual requiere un alto número de electrones involucrados en la reacción. Esta característica corresponde a la sensibilidad de la estructura de las reacciones de oxidación.⁴³

Por otro lado, los catalizadores reductores facilitan la reducción de los reactivos, promoviendo la ganancia de electrones por parte de las moléculas involucradas. En este caso, el catalizador se oxida al ceder electrones a las especies reactivas. Un ejemplo de un catalizador reductor es el paladio (Pd), empleado en reacciones de hidrogenación, donde el hidrógeno se adsorbe en la superficie del catalizador y cede electrones para reducir los reactivos, como ocurre en la conversión de dobles enlaces en compuestos orgánicos.⁴⁴ Así, aunque ambos tipos de catalizadores participan en reacciones redox, su papel específico depende de si están promoviendo la pérdida o la ganancia de electrones, lo que determina si el catalizador se reduce o se oxida en el proceso.

⁴³ Védrine, J. (2019). Recent developments and prospectives of acid-base and redox catalytic processes by metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, 575, 170-179. doi:10.1016/j.apcata.2019.02.012

⁴⁴ Ohno, S., Wilde, M., Mukai, K., Yoshinobu, J., & Fukutani, K. (2016). Mechanism of Olefin Hydrogenation Catalysis Driven by Palladium-Dissolved Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21), 11481-11489. doi:doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00987

I.10. Materiales Orgánicos e Inorgánicos Funcionalizados

Los catalizadores heterogéneos convencionales se componen predominantemente de materiales inorgánicos debido a su alta estabilidad térmica, una propiedad esencial en diversas aplicaciones industriales.⁴⁵ Aunque las altas temperaturas son frecuentes en muchos procesos, estas no siempre obedecen a un requisito termodinámico. En sistemas sin restricciones termodinámicas a bajas temperaturas, las altas temperaturas se requieren comúnmente para superar la cinética lenta y así alcanzar velocidades de reacción significativas. En consecuencia, la estabilidad térmica no constituye el único factor relevante en el diseño de catalizadores.^{14,46} Relajar este requisito en ciertas aplicaciones puede abrir nuevas posibilidades para el desarrollo de catalizadores heterogéneos.^{47,48} La incorporación de materiales orgánicos, además de los inorgánicos tradicionalmente utilizados, representa una oportunidad prometedora para diversificar las estrategias de síntesis, al introducir funcionalidades químicas adicionales a través de la química orgánica. **Los Materiales Orgánicos e Inorgánicos Funcionalizados (MOIF)** son sistemas en los cuales las fases orgánicas e inorgánicas se encuentran mezcladas a escalas nanométricas o submicrométricas. En estos materiales, las propiedades estructurales no se limitan a la simple combinación de los componentes individuales, sino que la interfaz entre ambas fases desempeña un papel fundamental.^{47,49} Las fases orgánicas e inorgánicas suelen estar unidas covalentemente por grupos funcionales que contienen oxígeno, o bien, están unidas/adsorbidas de manera más débil mediante grupos que contienen nitrógeno o

⁴⁵ Richardson, J. T. (1989). *Principles of Catalyst Development*. Nueva York: Springer.

⁴⁶ Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., & Sabater, M. J. (2014). Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions. *ACS Catalysis*, 4, 870-891. doi:10.1021/cs401052k

⁴⁷ Goodman, E. D., Zhou, C., & Cargnello, M. (2020). Design of Organic/Inorganic Hybrid Catalysts for Energy and Environmental Applications. *ACS Central Science*, 11(6), 1916-1937. doi:10.1021/acscentsci.0c01046

⁴⁸ Mougel, V., Chan, K.-W., Siddiqi, G., Kawakita, K., Nagae, H., Tsurugi, H., Mashima, K., Safonova, O., & Copéret, C. (2016). Low Temperature Activation of Supported Metathesis Catalysts by Organosilicon Reducing Agents. *ACS Central Science*, 2, 569-576. doi:10.1021/acscentsci.6b00176

⁴⁹ Piątek, J., Rodrigues, M., & Slabom, A. (2022). Organic-inorganic interface chemistry for sustainable materials. *Crystalline Materials*, 238(3-4), 73-85. doi:10.1515/zkri-2022-0054

azufre.⁵⁰ Diversos factores impulsan la investigación en el diseño de **MOIF**, siendo la principal motivación ampliar el espacio de diseño de catalizadores, mediante la incorporación de múltiples grupos funcionales, lo que puede conducir a mejoras significativas en las reactividades catalíticas.⁵¹

I.11. Ajuste de las Propiedades Catalíticas de Materiales mediante Funcionalización Química Controlada

De manera análoga a cómo los químicos orgánicos denominan “grupo funcional” a un grupo en una molécula debido a que le confiere propiedades o reactividad específicas, la funcionalización química de materiales se utiliza generalmente como una herramienta extremadamente eficaz para regular las propiedades catalíticas de los materiales en un amplio rango.⁵² La funcionalización química es el proceso de agregar nuevas funciones, características, capacidades o propiedades a un material mediante el cambio químico de la superficie del material.⁵³ En la mayoría de los casos, el objetivo es ajustar la intensidad y los mecanismos de interacción con las especies huésped.

En general, los efectos de funcionalizar químicamente una superficie en catálisis se pueden clasificar en tres categorías:

- **Efectos estéricos:** Se refieren al bloqueo selectivo de sitios activos en la superficie mediante la funcionalización química, lo que puede aplicarse para promover la selectividad de una reacción catalítica específica.⁵⁴

⁵⁰ Wight, A. P., & Davis, M. E. (2002). Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts. *Chemical Reviews*, 102(10), 3589–3614. doi:10.1021/cr010334m

⁵¹ Coloma, A., Veltz, A., & Diaz, U. (2023). Hybrid organic–inorganic nanoparticles with associated functionality for catalytic transformation of biomass substrates. *RSC Advances*, 13, 10144–10157. doi:10.1039/d3ra01486j

⁵² Perovic, M., Qin, Q., & Oschatz, M. (2020). From Molecular Precursors to Nanoparticles—Tailoring the Adsorption Properties of Porous Carbon Materials by Controlled Chemical Functionalization. *Advanced Functional Materials*, 30, 1908371. doi:10.1002/adfm.201908371

⁵³ Huang, H., Qiao, Y., Yuan, Y., & Zhang, J. (2023). Surface functionalization for heterogeneous catalysis. En J. Chen, *Encyclopedia of nanomaterials* (Vol. 2, págs. 408–418). Amsterdam: Elsevier.

⁵⁴ Wu, W., & Schevchenko, E. V. (2018). The surface science of nanoparticles for catalysis: electronic and steric effects of organic ligands. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(255), 1–14. doi:10.1007/s11051-018-4319-y

Estos efectos estéricos se pueden dividir en dos casos: por tamaño y por geometría. En el caso del tamaño, la impedancia estérica de los grupos adicionados en la superficie por la funcionalización puede bloquear el acceso a reactivos grandes, pero no afecta a las moléculas pequeñas. De este modo, se mejora la selectividad de los reactivos pequeños. En el segundo caso de efecto estérico por geometría, la densidad cambia los tipos de unión de los reactivos y dirige la orientación de acceso de los reactivos a los sitios activos catalíticos.⁵⁵ Un ejemplo del efecto estérico debido a la funcionalización química se observa en el trabajo de Chen *et al.*⁵⁶ Estos investigadores modificaron la superficie de Au con una serie de moléculas orgánicas. Encontraron que las moléculas quimisorbidas de polivinilpirrolidona (PVP) en la superficie de Au aíslan el benzaldehído del alcohol bencílico, bloqueando el camino de reacción para generar benzoato de bencilo y, por lo tanto, mejorando significativamente la selectividad del benzaldehído de un 43% al 100% (**Figura I.6.**).

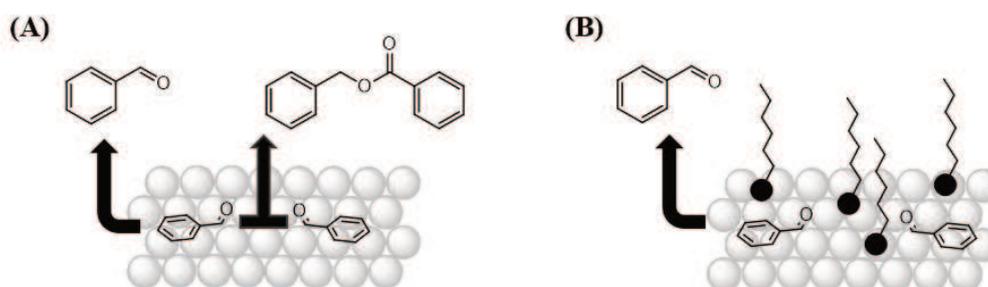


Figura I.6. Efecto estérico en un material a causa de la funcionalización. Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación de alcohol bencílico en la superficie de Au sin (A) y con (B) moléculas de PVP quimisorbidas en la superficie.

⁵⁵ Lu, L., Zou, S., & Fang, B. (2011). The Critical Impacts of Ligands on Heterogeneous Nanocatalysis: A Review. *ACS Catalysis*, 11, 6020-6058. doi:10.1021/acscatal.1c00903

⁵⁶ Chen, K., Wu, H., Hua, Q., Chang, S., & Huang, W. (2012). Enhancing catalytic selectivity of supported metal nanoparticles with capping ligands. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 2273-2278. doi:10.1039/c2cp44571a

- **Efectos sobre la solubilidad:** Se refieren a la construcción de entornos hidrofóbicos o hidrofílicos en la superficie de los materiales a través de la funcionalización. Estos tratamientos favorecen la solubilización de los reactivos al permitirles alcanzar más fácilmente los sitios activos del material, lo que facilita su interacción y mejora el rendimiento catalítico.⁵⁵

Un ejemplo de este efecto se observa en el trabajo de Shang *et al.*⁵⁷, donde se logró un entorno hidrofóbico mediante el recubrimiento de nanopartículas de Au con dodecanotiol para promover la actividad catalítica y la selectividad en la reducción de CO₂. Se sugirió que este entorno hidrofóbico mejora la solubilidad del CO₂ y, por lo tanto, acelera la reactividad catalítica (**Figura I.7.**)

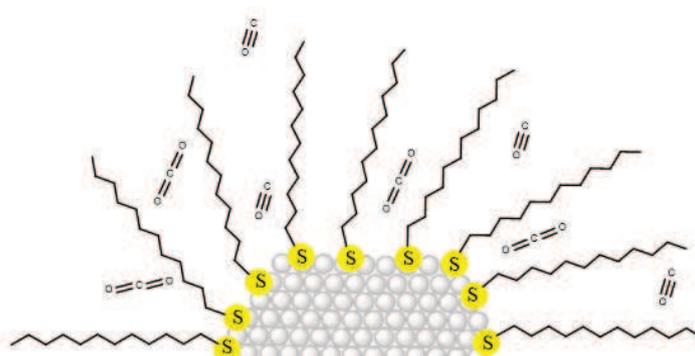


Figura I.7. Efecto de la solubilidad en un material a causa de la funcionalización. Aumento de la hidrofobicidad de nanopartículas de Au al funcionalizarlas químicamente con dodecanotiol para la reducción de CO₂.

- **Efectos sobre la reactividad:** Al introducir o modificar sitios electrofílicos/nucleofílicos, iónicos o quirales en la superficie de los materiales. Esto modifica la distribución de electrones y la reactividad de los sitios activos, lo que puede resultar en una mayor eficiencia y control sobre los productos generados.⁵⁵ Numerosos estudios documentados en la bibliografía ilustran estos

⁵⁷ Shang, H., Wallentine, S., Hofmann, D., Zhu, Q., Murphy, C., & Baker, R. (2020). Effect of surface ligands on gold nanocatalysts for CO₂ reduction. *Chemical Science*, 11, 12298-12306. doi:10.1039/d0sc05089j

efectos. Por ejemplo, la modificación de la superficie de materiales de sílice porosa (**Figura I.8.**) con diferentes grupos funcionales, incluyendo grupos trimetoxisilano⁵⁸, amino⁵⁹, fosfonato⁶⁰, carboxilato⁶¹, catecol⁶², hidroxilo⁶³, y sulfonilo⁶⁴ suelen exhibir propiedades catalíticas debido a la introducción de nuevos sitios activos a la superficie de la SiO₂.

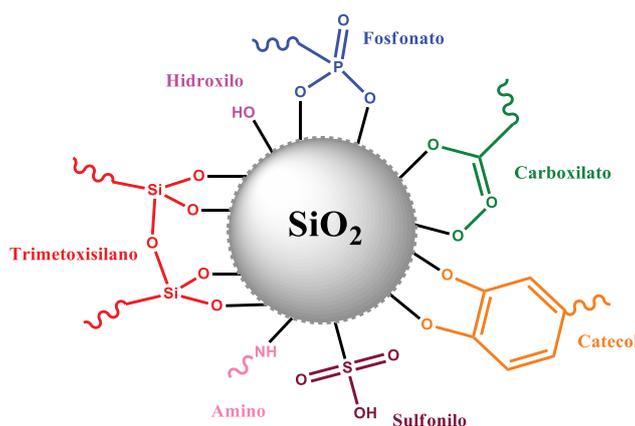


Figura I.8. Efecto sobre la reactividad de un material a causa de la funcionalización. Funcionalización química superficial de sílice, incluyendo grupos trimetoxisilano, amino, fosfonato, carboxilato, catecol, hidroxilo y sulfonilo.

⁵⁸ Wu, J., Xie, J., Ling, L., Ma, G., & Wang, B. (2013). Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane and investigation of its effect on the properties of UV curable coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(6), 849-857. doi:10.1007/s11998-013-9525-z

⁵⁹ Alvarez-Toral, A., Fernandez, B., Malherbe, J., Claverie, F., Pecheyran, C., & Pereiro, R. (2017). Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new laboratory standards. *Spectrochimica Acta Part B*, 138, 1-7. doi:10.1016/j.sab.2017.10.002

⁶⁰ Ishizaka, Y., Matsumoto, K., Sato, K., & Choi, J.-C. (2022). Phosphonate-Type Pseudo-Grafted Precursor: Efficient Surface Modification of Silica. *Chemistry — Methods*, 2, e202100080 (1-6). doi:10.1002/cmt.202100080

⁶¹ Laurans, M., Trinh, K., Dalla Francesca, K., Izzet, G., Alves, S., Derat, E., Humblot, V., Pluchery, O., Vuillaume, D., Lenfant, S., Volatron, F., & Proust, A. (2020). Covalent Grafting of Polyoxometalate Hybrids onto Flat Silicon/Silicon Oxide: Insights from POMs Layers on Oxides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(42), 48109-48123. doi:10.1021/acsami.0c12300

⁶² Ruiz-Molina, D., Saiz Poseu, J., Busque, F., Nador, F., & Mancebo, J. (2019). The Chemistry behind Catechol-Based Adhesion. *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 696-714. doi:10.1002/anie.201801063

⁶³ Hau, W. L., Trau, D., Sucher, N., Wong, M., & Zohar, Y. (2003). Surface-chemistry technology for microfluidics. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13, 272-278. doi:10.1088/0960-1317/13/2/315

⁶⁴ Wijaya, K., Lammaduma Malau, M., Utami, M., Mulijani, S., Patah, A., Wibowo, A., Chandrasekaran, M., Rajabathar, J. & Al-Lohedan, H. (2021). Synthesis, Characterizations and Catalysis of Sulfated Silica and NickelModified Silica Catalysts for Diethyl Ether (DEE) Production from Ethanol towards Renewable Energy Applications. *Catalysts*, 11, 1511-1534. doi:10.3390/catal11121511

I.12. Objetivos

En base a lo expuesto previamente a continuación se citan los objetivos propuestos en este trabajo de tesis.

El objetivo general de la tesis es diseñar, sintetizar y evaluar materiales orgánico-inorgánicos funcionalizados basados en sistemas micro-nanoparticulados y mesoporosos que puedan actuar como catalizadores sólidos activos en reacciones ácido-base y de óxido-reducción; con el fin de aplicar estos catalizadores en la síntesis de compuestos de interés en química fina y precursores de fármacos, así como también en la degradación de contaminantes emergentes.

A su vez, el desarrollo y evaluación catalítica de estos materiales implican el cumplimiento de los siguientes objetivos específicos:

- 1) Sintetizar MOIF que actúen como catalizadores sólidos con sitios activos ácido-básicos y sitios activos redox.
- 2) Caracterizar los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas para determinar la naturaleza de sus sitios activos.
- 3) Evaluar la conducta química de los MOIF desarrollados, analizando su actividad catalítica y selectividad química en la síntesis de compuestos orgánicos de interés, así como también su capacidad de actuar como agente oxidante o reductor durante la degradación de contaminantes emergentes presentes en agua.
- 4) Interpretar los resultados catalíticos y de caracterización de los materiales obtenidos, para identificar las especies superficiales que promueven selectivamente las reacciones estudiadas.

**II. MATERIALES CATALÍTICOS CON
PROPIEDADES BÁSICAS EN REACCIONES
DE INTERÉS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA**

II. Desarrollo y aplicación de materiales catalíticos con propiedades básicas en reacciones de interés en la industria química

En la primera sección de este capítulo se detallará un estudio de los requerimientos ácido-base necesarios para la optimización de la reacción de transesterificación de salicilatos. Se evaluarán diversos compuestos comerciales como posibles catalizadores, analizando su capacidad para promover la reacción y su impacto en la cinética y selectividad del proceso. Basado en los resultados obtenidos, se seleccionó el catalizador comercial que demostró el mejor rendimiento hacia el producto de interés.

En la siguiente sección, se detalla el proceso de síntesis y caracterización de uno de los catalizadores seleccionados (LiOH), el cual presentó el mejor desempeño catalítico en la etapa anterior. Posteriormente, este catalizador sintetizado fue evaluado en reacciones de condensación aldólica cruzada, con el objetivo de explorar su eficacia en este tipo de procesos.

Finalmente, en la tercera sección se aborda la síntesis de un material por tratamiento térmico a partir de la revalorización de cáscaras de huevo. Este material se empleó como catalizador en ensayos de despolimerización química de policarbonato de bisfenol A (PC-BPA), donde se evaluó su capacidad para promover la alcoholisis con propilenglicol y la formación de carbonato de propileno como coproducto.

II.1. Ésteres aromáticos con aplicación industrial: Síntesis de Salicilato de Isoamilo

II.1.1. Introducción

II.1.1.1. Salicilatos y sus aplicaciones

Los salicilatos son ésteres o sales del ácido salicílico que tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria y la medicina. Los salicilatos comúnmente utilizados son ilustrados en la **Figura II.1**.

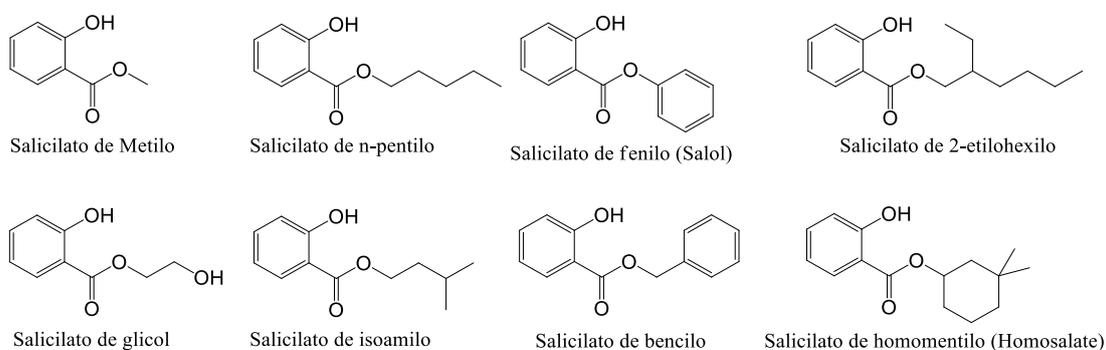


Figura II.1. Salicilatos comúnmente utilizados en la Industria.

En la industria de la perfumería y cosmética, los salicilatos de bajo peso molecular tienen olores característicos, por lo que se utilizan en la fabricación de aromas y perfumes sintéticos como modificadores en fragancias florales y en productos de higiene bucal como antisépticos suaves.^{1,2} Además, se utilizan generalmente en productos para masajes deportivos como agentes calefactores. En el ámbito de los aditivos alimentarios, los salicilatos se utilizan como agentes saborizantes aportando sabor en productos horneados, jarabes, caramelos, bebidas no alcohólicas y helados.^{1,3} En medicina, los salicilatos se destacan por sus propiedades antiinflamatorias.⁴ Se incorporan en cremas y ungüentos para proporcionar alivio en dolores articulares y musculares, así como para tratar condiciones reumáticas. Su capacidad para ser absorbidos fácilmente a través de la piel

¹ Surburg, H., & Panten, J. (2016). *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*. Weinheim: Wiley.

² Ohloff, G., Pickenhagen, W., Kraft, P., & Grau, F. (2022). *Scent and Chemistry: The Molecular World of Odors*. Weinheim: Wiley.

³ Sell, C. (2019). *Fundamentals of Fragrance Chemistry*. Weinheim: Wiley.

⁴ Yin, M. J., Yamamoto, Y., & Gaynor, R. (1998). The anti-inflammatory agents aspirin and salicylate inhibit the activity of I κ B kinase- β . *Nature*, 396, 77-80. doi:10.1038/23948

hace que sean efectivos en aplicaciones tópicas, ofreciendo un alivio eficaz para diversas molestias.⁵ Además, presentan propiedades bacteriostáticas, fungicidas y queratolíticas.^{6,7}

II.1.1.2. Síntesis de salicilatos

La vía convencional para la síntesis de salicilatos es la esterificación del ácido salicílico con un alcohol en presencia de catalizadores ácidos inorgánicos. Este proceso tiene desventajas debido a su reversibilidad termodinámica y a sus tasas de reacción relativamente lentas. Por lo tanto, se requieren temperaturas más altas y tiempos de reacción más largos para aumentar el rendimiento. El uso de ácidos minerales concentrados como catalizadores hace más difícil la separación del salicilato en las etapas finales de producción. Además, estos catalizadores son altamente corrosivos, dañinos para el medio ambiente y no reutilizables.⁸ Una ruta alternativa para la síntesis de salicilatos es la transesterificación de salicilatos de alquilo con un alcohol (alcoholisis) catalizada por ácidos o bases. En la transesterificación catalizada por ácidos, la electrofilicidad del carbono carbonílico aumenta al enlazar un H⁺ (ácido de Brønsted) o una especie que tiene la capacidad de aceptar un par de electrones no compartidos (ácido de Lewis) al grupo oxígeno carbonílico del salicilato, haciéndolo más susceptible al ataque nucleofílico del grupo OH del alcohol (**Figura II.2**).⁹

⁵ Yeasmin, F., & Choi, H. (2020). Natural Salicylates and Their Roles in Human Health. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 9049-9065. doi:10.3390/ijms21239049

⁶ Rainsford, K. D. (1984). *Aspirin and the Salicylates*. Amsterdam: Elsevier.

⁷ Amann, R., & Peskar, B. A. (2002). Anti-inflammatory effects of aspirin and sodium salicylate. *European Journal of Pharmacology*, 447(1), 1-9. doi:10.1016/s0014-2999(02)01828-9

⁸ Kokel, A., Schäfer, C., & Török, B. (2019). Organic Synthesis Using Environmentally Benign Acid Catalysis. *Current Organic Synthesis*, 16(4), 615-649. doi:10.2174/1570179416666190206141028

⁹ Tajuddin, N. A., Lee, A. F., & Wilson, K. (2016). Production of biodiesel via catalytic upgrading and refining of sustainable oleagineous feedstocks. En R. Luque, C. S. Lin, K. Wilson, & J. Clark, *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies* (págs. 121-164). Amsterdam: Elsevier.

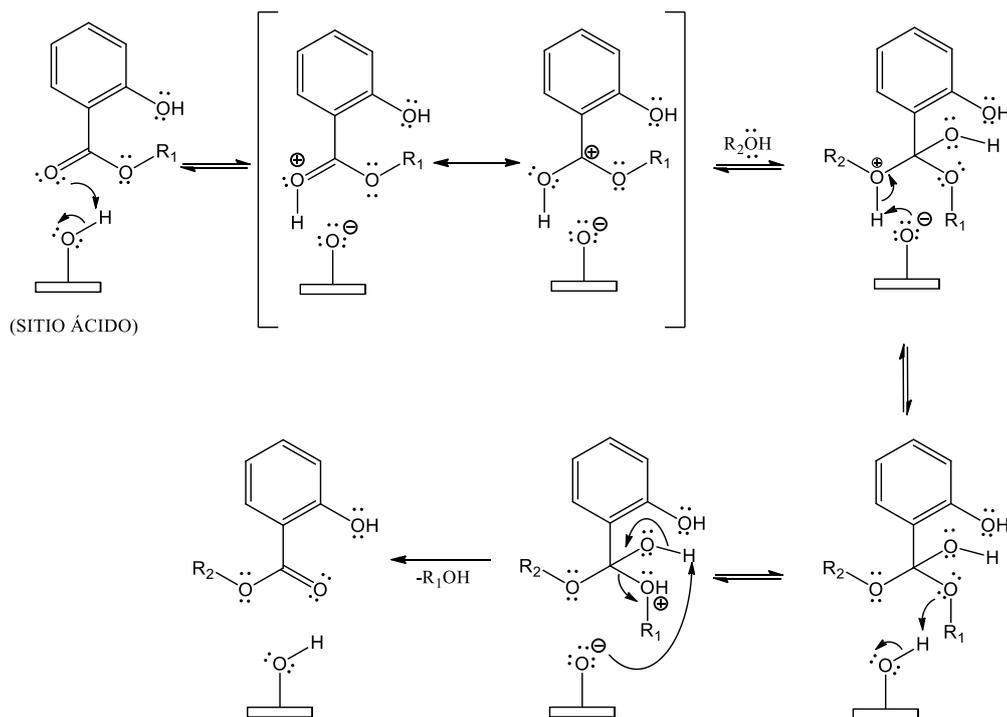


Figura II.2. Transesterificación de salicilatos catalizada por sitios ácidos.

Por otro lado, en la ruta catalizada por bases, un OH^- (base de Brønsted) o una especie capaz de donar un par de electrones no compartidos (base de Lewis), abstrae el protón del alcohol para producir un alcóxido altamente nucleofílico, que ataca el carbono carbonílico electrofílico del salicilato (**Figura II.3**).¹⁰

Ambas rutas catalíticas se llevan a cabo a temperaturas más bajas que las utilizadas en la esterificación, y no producen agua como producto, lo que permite una separación más fácil de los productos.^{9,11} En particular, la síntesis de salicilatos a partir de un alcohol utilizando salicilato de metilo tiene varios beneficios, por ejemplo, ambos reactivos son altamente miscibles y, por lo tanto, el proceso podría llevarse a cabo a temperaturas de reacción aún más bajas.

¹⁰ Lotero, E., Goodwin, J. G., Bruce, D. A., Suwannakarn, K., Liu, Y., & Lopez, D. E. (2006). The catalysis of biodiesel synthesis. *Catalysis*, 19, 41-83.

¹¹ Riemenschneider, W., & Bolt, H. M. (2012). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley.

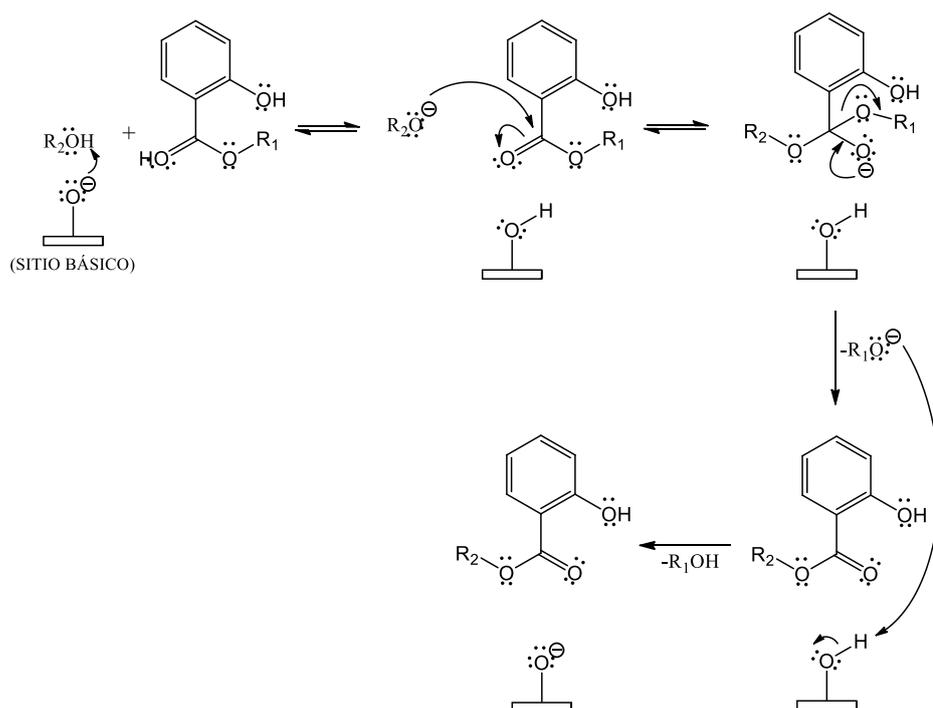


Figura II.3. Transesterificación de salicilatos catalizada por sitios básicos.

Diversos investigadores han estudiado la síntesis de salicilatos mediante esterificación del ácido salicílico. Tao *et al.*¹² probaron líquidos iónicos ácidos de Brønsted para obtener salicilato de isoamilo. Shi *et al.*¹³ también utilizaron líquidos iónicos ácidos para la síntesis de salicilato de metilo y mostraron que las actividades catalíticas de los líquidos iónicos están en concordancia con su orden de acidez. Zhao *et al.*¹⁴ demostraron que el superácido sólido TiO_2 es un buen catalizador para la síntesis de salicilato de isoamilo utilizando las condiciones de síntesis de una relación molar de ácido salicílico a alcohol isoamílico de 1:4, el tiempo de reacción de 5 h y la temperatura de reacción de 130°C . Khokhar *et al.*¹⁵ probaron diferentes ácidos (HNO_3 , NaHSO_4 , HCl ,

¹² Tao, D. J., Wu, J., Wang, Z., Lu, Z., Yang, Z., & Chen, X. (2014). SO_3H -functionalized Brønsted acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of isoamyl salicylate. *RSC Advances*, 4, 1-7. doi:10.1039/C3RA45921G

¹³ Shi, H., Zhu, W., Li, H., Zhang, M., Yan, Y., & Wang, Z. (2010). Microwave-accelerated esterification of salicylic acid using Brønsted acidic ionic liquids as catalysts. *Catalysis communications*, 11, 588-591. doi:10.1016/j.catcom.2009.12.025

¹⁴ Zhao, Q., Chu, J., Jiang, t., & Yin, H. (2008). Synthesis of isoamyl salicylate using a novel mesoporous titania superacid as a catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(5), 1008-1013. doi:10.1007/s11814-008-0163-6

¹⁵ Khokhar, Z., Munir, S., Haq, E. U., & Ali, S. S. (2011). Isoamyl salicylate: Synthesis and use in beauty soap as a fragrance. *Science International (Lahore)*, 23(2), 121-124.

H₂SO₄) para la síntesis de salicilato de isoamilo, informando que solo ocurrió la reacción cuando se añadió ácido sulfúrico.

En cuanto a la ruta de transesterificación, varios investigadores han estudiado la síntesis de salicilatos utilizando sólidos ácidos como catalizadores. Para la síntesis de salicilato de *n*-butilo, Shyamsundar *et al.*¹⁶ probaron ZrO₂ funcionalizada mostrando una buena correlación entre el rendimiento de la transesterificación y la acidez de los materiales catalíticos. Además, se obtuvo dibutil éter como producto minoritario. En transesterificación de salicilato de metilo para obtener salicilato de isoamilo en fase de vapor, Kumar *et al.*¹⁷ probaron ZrO₂ modificada y D'Souza *et al.*¹⁸ probaron óxidos como Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂ obteniendo altos rendimientos y buena selectividad a 200°C.

II.1.1.3. Modo de calentamiento

Un gran número de procesos y reacciones se realizan con energía térmica, o también conocido como calentamiento convencional. Este calentamiento se realiza por medio de una fuente de calor externa (por ejemplo, a través de aceite). El calor producido por la fuente debe dirigirse hacia el interior de la muestra pasando primero por las paredes del recipiente. (**Figura II.4.A**) El calentamiento con procedimientos tradicionales (convección) no solo es lento (porque depende de la conductividad térmica de los diferentes materiales que debe penetrar), sino que también crea una superficie caliente en el recipiente de reacción donde los productos, sustratos y reactivos a menudo se

¹⁶ Shyamsundar, M., & Shamshuddin, S. Z. (2018). Effective synthesis of n-butyl salicylate over wash coated cordierite honeycomb by zirconia and its mixed oxides: a kinetic study. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 53(1), 63-76. doi:10.3329/bjsir.v53i1.35912

¹⁷ Kumar, T. E., Saritha, S. R., Shamshuddin, S. Z., Vasantha, V. T., & Pratap, S. R. (2018). Synthesis of salicylate esters over cordierite honeycomb monoliths coated with zirconia based solid acids in vapour phase. *Indian Journal of Chemical Technology*, 25, 390-395.

¹⁸ D'Souza, J., & Nagaraju, N. (2004). Vapour phase transesterification over solid acids for the synthesis of isoamyl salicylate. *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, 401-409.

descomponen con el tiempo.¹⁹ Como resultado, la temperatura del recipiente será mayor que la de la mezcla de reacción y deberá transcurrir un tiempo suficiente hasta que el reactor y el contenido alcancen el equilibrio térmico, lo que puede complicar el control de la reacción.

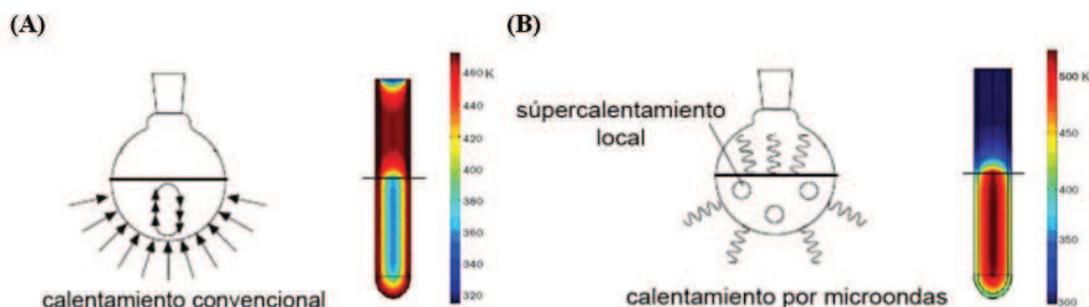


Figura II.4. Perfil de temperaturas comparando el modo de calentamiento convencional (A) con el calentamiento por microondas (B).

Por otro lado, la síntesis asistida por irradiación de microondas (MW) es un método efectivo para acelerar una reacción química, lo que puede usarse para reducir los tiempos de reacción.²⁰ Las MW se acoplan directamente con las moléculas que están presentes en la mezcla de reacción, lo cual conduce a un rápido incremento de la temperatura. Por consiguiente, el proceso no depende de la conductividad térmica del material del reactor y el resultado es un supercalentamiento localizado instantáneo en la mezcla reaccionante (**Figura II.4B**). Este tipo de calentamiento eficiente producido por las MW es denominado "calentamiento dieléctrico", el cual dependerá directamente de la capacidad del material, sustancia o mezcla reactiva de absorber energía MW y convertirla en calor. Existen dos mecanismos fundamentales para la transferencia de energía desde las MW hasta los reactivos para lograr el calentamiento: la rotación dipolar y la conducción iónica. Es importante mencionar que la irradiación con MW no afecta la

¹⁹ Palma, V., Barba, D., Cortese, M., Martino, M., Renda, S., & Meloni, E. (2020). Microwaves and Heterogeneous Catalysis: A Review on Selected Catalytic Processes. *Catalysts*, 10(2), 246-305. doi:10.3390/catal10020246

²⁰ Meredith, R. (1998). *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. Londres: The Institution of Electrical Engineers.

energía de activación, pero proporciona el impulso para superar esta barrera y completar la reacción más rápidamente que utilizando el método de calentamiento convencional.

Se estudió la síntesis del salicilato de isoamilo (SI) vía transesterificación del salicilato de metilo (SM) con alcohol isoamílico (AI) (**Figura II.5**) empleando catalizadores con diferentes propiedades ácido-base, así como radiación MW y calentamiento convencional (C). El objetivo fue evaluar los requerimientos ácido-base que promueven la síntesis del salicilato de isoamilo, así como también, conocer los efectos de la temperatura y de carga de catalizador sobre el rendimiento del salicilato de isoamilo, bajo ambos métodos de calentamiento.

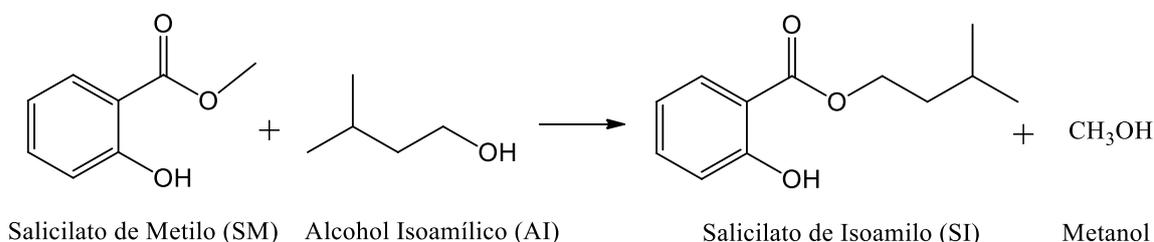


Figura II.5. Síntesis de SI vía transesterificación de SM con AI.

II.1.2. Experimental

II.1.2.1. Reactivos y catalizadores

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Tanto el salicilato de metilo como el alcohol isoamílico fueron destilados en vacío de acuerdo a las recomendaciones de referencia.^{11,21} Otros reactivos y solventes fueron utilizados sin purificación posterior. Los siguientes compuestos fueron utilizados como catalizadores: AlCl₃, TiO₂, BaCO₃, CaCO₃, Li₂CO₃, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, LiOH, ácido fosfotúngstico (AFT), ácido *p*-toluensulfónico (APTS), y metóxido de sodio (MeONa), todos de origen comercial (grado reactivo analítico). Antes de ser utilizados, los catalizadores fueron molidos, tamizados y estabilizados en un horno a 60°C durante 24 h.

²¹ Vogel, A. I. (1989). *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Londres: Longman Scientific & Technical.

II.1.2.2. Caracterización de los catalizadores

La acidez o basicidad de los catalizadores se evaluó siguiendo el procedimiento reportado por Yang et al.²² Las mediciones se realizaron suspendiendo 0.5 g del compuesto en 3 mL de agua desmineralizada y sometiendo la mezcla a sonicación durante 30 minutos. Después de la centrifugación y filtración, se midió el pH de las soluciones con un medidor de pH previamente calibrado con soluciones tampón.

La fuerza ácida o básica de los catalizadores se analizó mediante el método de indicadores de Hammett.^{23,24} El catalizador (0.01 g) se dispersó en una mezcla de tolueno-metanol (2 mL) en una proporción 9:1 y se añadieron 3 gotas de una solución de tolueno al 1 % p/v de un indicador; luego, se evaluó el cambio de color del indicador. Los indicadores de Hammett utilizados fueron antraquinona, violeta cristal, rojo neutro, azul de timol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina, 4-nitroanilina y 4-cloroanilina, cuyos valores de pK_a son -8.2, 0.8, 6.8, 7.2, 8.3, 15.0, 18.4 y 26.5, respectivamente.

II.1.2.3. Ensayos catalíticos

Los experimentos catalíticos se realizaron a 120°C utilizando irradiación MW y calentamiento convencional, con una relación molar SM:AI de 1:4 con 9 mmoles de SM y 36 mmoles de AI. Las reacciones de transesterificación asistidas por MW se llevaron a cabo en un reactor Anton Paar Monowave 300. Para la síntesis de SI, una mezcla de SM, AI y catalizador contenido en un reactor de vidrio de Pyrex fue irradiada bajo agitación (600 RPM) durante 1-4 horas a 90-120°C. Al final del experimento, la mezcla de reacción

²² Yang, J., Guan, Y., Verhoeven, T., van Santen, R., Li, C., & Hensen, E. (2009). Basic metal carbonate supported gold nanoparticles: enhanced performance in aerobic alcohol oxidation. *Green Chemistry*, 11, 322-325. doi:10.1039/B821586C

²³ Tanabe, K., Misono, M., Hattori, H., & Ono, Y. (1989). *New Solid Acids and Bases: Their catalytic properties*. Amsterdam: Elsevier.

²⁴ Take, J., Kikuchi, N., & Yoneda, Y. (1971). Base-strength distribution studies of solid-base surfaces. *Journal of Catalysis*, 21(2), 164-170. doi:10.1016/0021-9517(71)90134-5

se enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó para luego ser analizada por Cromatografía de Gases (GC). Las reacciones de transesterificación evaluadas con calentamiento tradicional (convección, C) se realizaron en un reactor de vidrio equipado con un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador magnético. Una mezcla de SM, AI y catalizador fue agregada al reactor y se inició la agitación (600 RPM). Luego de esto, la mezcla de reacción fue calentada a 120°C en un baño termostático durante 4 horas. Las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente y se centrifugaron para su posterior análisis por CG.

II.1.2.4. Análisis de las muestras

Las muestras de reacción fueron diluidas en metanol y analizadas en un cromatógrafo gaseoso (Perkin Elmer, USA) equipado con una columna capilar PE-5 (5% difenil y 95% dimetil polisiloxano, DF: 0.53 µm, ID: 0.5µm, L: 30 m), detector FID, e inyector split/splitless. Las muestras fueron inyectadas con un flujo bajo relación 1:20, utilizando N₂ como gas carrier. La temperatura en el horno fue llevada a 100°C en 2 min, luego se mantuvo esta temperatura 2 min, y luego calentada a 15°C/min hasta 250°C, y manteniéndose a esta temperatura final por 2 min. Las temperaturas del inyector y el detector fueron de 250 y 280°C respectivamente. El tiempo de análisis total fue de 15 min. La cantidad de SM y de SI fueron determinadas utilizando 1-octanol como estándar interno. Las conversiones de SM fueron calculadas por medio de la expresión:

$$X_{SM}(\%) = [(C_{SM}^0 - C_{SM}^f) / C_{SM}^0] \times 100 \quad \text{(Ecuación II.1)}$$

donde C_{SM}^0 es la concentración inicial de SM y C_{SM}^f es la concentración de SM al tiempo de reacción t. La selectividad de SI (S_{SI}) y el rendimiento (Y_{SI}) fueron calculados teniendo en cuenta las expresiones:

$$S_{SI} (\%) = \left[\frac{\text{moles de SI}}{\text{moles de SM reaccionados}} \right] \times 100 \quad \text{(Ecuación II.2)}$$

$$Y_{SI} (\%) = \left[\frac{\text{moles de SI}}{\text{moles de SM consumidos}} \right] \times 100 \quad \text{(Ecuación II.3)}$$

II.1.3. Resultados y discusión

II.1.3.1. Ensayos catalíticos iniciales

Con el fin de investigar los requerimientos ácido-base necesarios para promover la transesterificación del SM con AI, se seleccionó un grupo de catalizadores para ser evaluados en la reacción en estudio. Teniendo en cuenta los datos reportados en bibliografía sobre su uso como catalizadores en diferentes reacciones orgánicas, los catalizadores seleccionados fueron: APTS,²⁵ AFT,²⁶ AlCl₃,²⁷ TiO₂,²⁸ BaCO₃,²⁹ CaCO₃,³⁰ Li₂CO₃,³¹ Ba(OH)₂,³² Ca(OH)₂,³³ LiOH,³⁴ y MeONa.³⁵

²⁵ Ren, Y., Wu, Z., Yang, R., Tao, T. X., Shao, J. J., Gao, Y., Zhang, S., & Li, L. (2013). A Simple Procedure for the Esterification and Transesterification Using p-Toluene Sulfonic Acid as Catalyst. *Advanced Materials Research*, 781-784, 259-262.

²⁶ Negm, N., Betiha, M., Alhumaimess, M., & Hassan, H. M. (2019). Clean transesterification process for biodiesel production using heterogeneous polymer-heteropoly acid nanocatalyst. *Journal of Cleaner Production*, 238(1), 117854. doi:10.1016/j.jclepro.2019.117854

²⁷ di Bitonto, L., Menegatti, S., & Pastore, C. (2019). Process intensification for the production of the ethyl esters of volatile fatty acids using aluminium chloride hexahydrate as a catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 1, 118122. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118122

²⁸ Calucci, C., Degennaro, L., & Luisi, R. (2019). Titanium Dioxide as a Catalyst in Biodiesel Production. *Catalysts*, 9(75), 1-25. doi:10.3390/catal9010075

²⁹ Kim, K. S., Song, S.-J., Kim, J.-H., & Seo, G. (2002). In Situ Generation of Strong Bases from Alkaline and Alkaline-Earth Carbonates. *Journal of Catalysis*, 244-247.

³⁰ Suppes, G. J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J., Mason, M. H., & Heppert, J. A. (2001). Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils 78(2), doi:10.1007/s11746-001-0234-y. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 139-146. doi:10.1007/s11746-001-0234-y

³¹ Dai, Y.-M., Lin, J.-H., Huang, S.-T., Lee, W.-L. W., Hsieh, C.-H., Chen, F.-H., & Chen, C.-C. (2020). Natural soil and lithium carbonate as economical solid-base catalysts for biodiesel production. *Energy Reports*, 6, 2743-2750. doi:10.1016/j.egy.2020.09.041

³² García-Raso, A., Sinisterra, J. V., & Marinas, J. M. (1982). A new barium hydroxide as a catalyst in organic synthesis. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 19, 145-150. doi:10.1007/BF02065075

³³ López Granados, M., Zafra Poves, M. D., Martín Alonso, D., Mariscal, R., Cabello Galisteo, F., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., & Fierro, J. G. (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3-4), 317-326. doi:10.1016/j.apcatb.2006.12.017

³⁴ Gouda, M. (2010). LiOH.H₂O as a catalyst for Knoevenagel and Gewald reactions. *Polish Journal of Chemistry*, 12(4), 31-35. doi:10.2478/v10026-010-0046-6

³⁵ Naik, B., & Meivelu, U. (2020). Experimental studies on sodium methoxide supported bentonite catalyst for biodiesel preparation from wastesunflower oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39, 1-14. doi:10.1002/ep.13390

Las propiedades ácido-base de los catalizadores fueron analizadas midiendo el pH de suspensiones acuosas de los catalizadores estabilizadas a temperatura ambiente. Los resultados de pH (**Tabla II.1**) mostraron que estos catalizadores exhiben considerables diferencias entre acidez y basicidad. Teniendo en cuenta el pH de las suspensiones, fue posible dividirlos en tres grupos: ácido *p*-toluensulfónico (APTS), ácido fosfotúngstico (AFT) y AlCl₃ como catalizadores ácidos; BaCO₃, CaCO₃ y TiO₂ son neutros (ácido-base balanceados); y Li₂CO₃, Ca(OH)₂, Li(OH), Ba(OH)₂ y MeONa como catalizadores básicos.

Tabla II.1. Ensayos catalíticos con catalizadores ácido-base.

Catalizador	pH	Fuerza ácida, H ₋	Fuerza básica, H ₋	X _{SM} %
APTS	0.6	-8.2	-	< 1
AFT	1.5	0.8	-	6
AlCl ₃	2.3	-8.2 < H ₋ < 0.8	-	< 1
BaCO ₃	6.8	6.8	-	0
CaCO ₃	7.0	6.8 <	< 7.2	< 1
TiO ₂	7.1	-	7.2	10
Li ₂ CO ₃	10.9	-	9.3 < H ₋ < 15	12
Ca(OH) ₂	12.2	-	18.4 < H ₋ < 26.5	20
LiOH	12.8	-	H ₋ < 26.5	26
Ba(OH) ₂	13.2	-	H ₋ < 26.5	18
MeONa	13.4	-	H ₋ < 26.5	21

[T = 120 °C; t = 1 h; (SM:AI) Relación molar = 1:4; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 1 wt. %]

A su vez, la fuerza ácida y básica de los catalizadores fue evaluada utilizando el método de Hammett, como se detalla en la **Tabla II.1**. Según esto, los catalizadores con mayor fuerza ácida fueron APTS, AFT y AlCl₃, siendo el orden de fuerza APTS > AFT > AlCl₃. Los catalizadores con baja fuerza ácida y básica fueron BaCO₃, CaCO₃ y TiO₂, cuyos valores de H₋ están entre 6.8 y 7.2. Los otros catalizadores mostraron una fuerza básica entre 7.3 y 26.5, con un orden de fuerza de Li₂CO₃ << Ca(OH)₂ < Li(OH) -

Ba(OH)₂-MeONa, siendo los tres últimos clasificados como catalizadores súper básicos (H₊ < 26)³⁶. Se realizaron ensayos catalíticos con estos catalizadores según las condiciones operativas propuestas por Zhao et al.¹⁴, a 120 °C, con una velocidad de agitación de 600 RPM, una relación molar SM:AI 1:4 y 1 % p/p de catalizador. Todos los ensayos fueron realizados con irradiación MW por 1 hora.

Inicialmente, se realizó un test preliminar bajo estas condiciones sin catalizador, y no se observó la conversión térmica de SM. Posteriormente, todos los catalizadores fueron testeados, y los resultados se presentan en la **Tabla II.1**. Los catalizadores ácidos y neutros mostraron una actividad catalítica nula o muy baja ($X_{SM} \leq 10\%$), mientras que los más activos fueron los catalizadores básicos ($X_{SM} \geq 12\%$). Cuando la reacción fue realizada utilizando catalizadores ácidos, el análisis cromatográfico la presencia de un nuevo pico, el cual fue asignado a la formación del éter por condensación de dos moléculas de alcohol isoamílico, lo cual concuerda con lo reportado por Shyamsundar *et al.*¹⁶ Respecto a los catalizadores de TiO₂ y AFT, se obtuvieron tanto SM como éter como productos de reacción, lo que se atribuyó a la presencia de sitios ácidos-básicos que catalizan, tanto las reacciones de transesterificación como las reacciones de condensación. Por otra parte, cuando se utilizaron los catalizadores básicos, sólo fue observada la formación del SI en todos los casos. Las mejores conversiones de SM fueron obtenidas con los catalizadores Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, MeONa, y LiOH. Estos resultados demostraron que los catalizadores básicos son requeridos para promover la síntesis de SI.

II.1.3.2. Optimización de las condiciones de reacción

Como paso siguiente, se llevó a cabo la optimización de las condiciones de reacción para la síntesis de SI mediante la transesterificación de salicilato de metilo con

³⁶ Tanabe, K., Misono, M., Hattori, H., & Ono, Y. (1989). *New Solid Acids and Bases: Their catalytic properties*. Amsterdam: Elsevier.

alcohol isoamílico utilizando Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, MeONa y LiOH como catalizadores. Estos fueron seleccionados considerando su desempeño catalítico en las pruebas preliminares. Se realizaron una serie de pruebas catalíticas bajo condiciones de MW y C, a 120 °C, con una relación molar SM:AI de 1:4, 1 % p/p de catalizador, a una velocidad de agitación de 600 RPM durante 1-4 horas. La **Figura II.6.** presenta las conversiones de SM obtenidas en diferentes tiempos de reacción para cada catalizador bajo condiciones de MW y C.

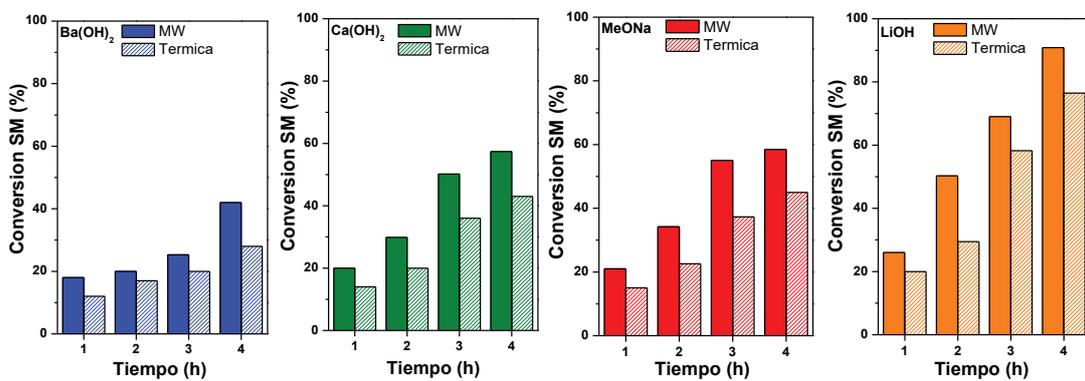


Figura II.6. Efecto del tiempo de reacción en la conversión de SM con Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, MeONa, y LiOH, como catalizadores [T = 120 °C; (SM:AI) relación molar = 1:4; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 1 % p/p].

A partir de los datos de X_{SM} vs tiempo obtenidos en las pruebas catalíticas, se determinaron las velocidades iniciales de conversión de SM (r_{SM}^0) de acuerdo con la expresión:

$$r_{SM}^0 = n_{SM}^0 / W_{cat} [dX_{SM}/dt]_{t=0} \quad (\text{Ecuación II.4.})$$

donde n^0 son los moles iniciales de SM, W_{cat} es el peso del catalizador y $[dX_{SM}/dt]_{t=0}$ es la pendiente inicial de la curva $(n_{SM}^0 / W_{cat}) X_{SM} / t$ vs tiempo calculada para cada catalizador (**Figura II.7.**)³⁷ Los resultados se presentan en la **Tabla II.2.** Como era de esperar, la síntesis asistida por MW aumentó aproximadamente un 40 % la tasa de conversión de SM en comparación con la síntesis realizada bajo convección (C). Usando MW, la mezcla

³⁷ Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. New York: Wiley.

de reacción experimenta un calentamiento por una combinación de efecto térmico, polarización dipolar y conducción iónica. Esto hace que los reactivos absorban la energía de manera eficiente, resultando en mejores tasas de reacción y rendimientos.³⁸

Tabla II.2. Velocidades iniciales de conversión de SM (r_{MS}^0 , mmol/h.g) obtenidas por MW y C.

Catalizador	C	MW
Ba(OH) ₂	27	35
Ca(OH) ₂	30	43
MeONa	33	46
LiOH	40	56

[T = 120 °C; (SM:AI) relación molar = 1:4; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 1 % p/p]

Como conclusión, se obtuvieron conversiones de SM superiores al 60 % a 120 °C en 4 horas de reacción bajo el procedimiento de microondas (MW), utilizando Ca(OH)₂, MeONa o LiOH como catalizadores.

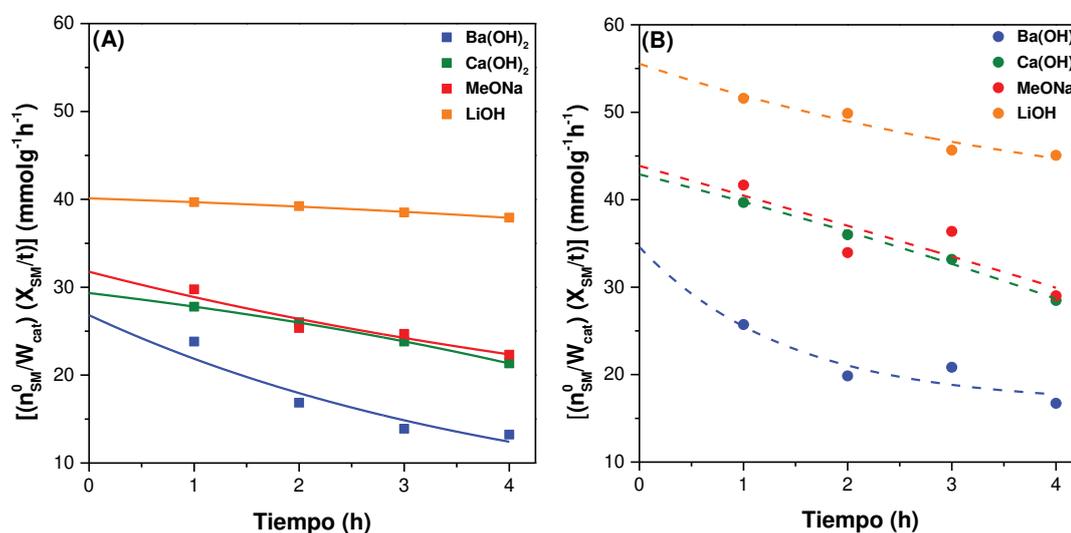


Figura II.7. Cálculos de las velocidades iniciales de conversión de SM para cada catalizador bajo (A) calentamiento por convección y (B) irradiación MW [T = 120°C, (SM:AI) relación molar =1:4; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 1 % p/p].

³⁸ Melo-Junior, C., Albuquerque, C. R., Fortuny, M., Dariva, C., Silvia, E., Santos, A. F., & Ramos, A. L. (2009). Use of Microwave Irradiation in the Noncatalytic Esterification of C18 Fatty Acids. *Energy & Fuels*, 23, 580-585. doi:10.1021/ef800766x

Por otro lado, cuando la síntesis de SI se llevó a cabo bajo convección (C), fueron necesarios tiempos de reacción más largos o temperaturas más altas para alcanzar los niveles de conversión de SM obtenidos con los procedimientos asistidos por MW.

II.1.3.3. Evaluación de la carga de catalizador

Aumentar la carga de catalizador está asociado con un mayor número de sitios activos disponibles para los reactivos, lo que produciría una mayor conversión de los reactivos. Sin embargo, una cantidad excesiva de catalizador podría llevar a la formación de subproductos o a la descomposición de los productos, además de incrementar los costos. Se evaluó el efecto de la carga de catalizador en el rendimiento del salicilato de isoamilo ($Y_{SI}\%$) en la reacción de transesterificación utilizando Li(OH) como catalizador. Realizamos pruebas catalíticas a 120 °C, con una relación molar SM:AI de 1:4 y una velocidad de agitación de 600 RPM, durante 2 horas asistidas por microondas (MW). La cantidad de catalizador se varió de 1.0 a 10.0 % en peso (% p/p).

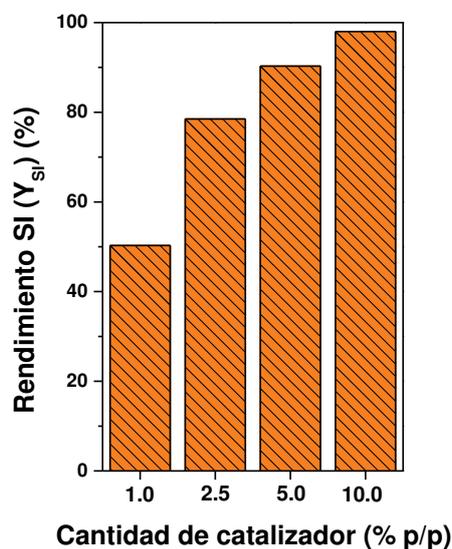


Figura II.8. Efecto de la carga de catalizador en el rendimiento de SI [T = 120 °C; t = 2h; (SM:AI) relación molar = 1:4; velocidad de agitación: 600 RPM].

Como se presenta en la **Figura II.8.**, un aumento en la cantidad de catalizador mejoró sustancialmente el rendimiento de SI, de 50 % a 98 % en solo 2 horas de reacción.

Es importante destacar que, en todos los experimentos, la selectividad respecto a SI fue del 100 %, y no se detectó por análisis de GC, descomposición de los reactivos ni productos, así como tampoco la presencia de otros subproductos de reacción. Al duplicar la carga inicial de catalizador fue posible obtener un incremento del 40 % en Y_{SI} . Sin embargo, un aumento sustancial en la carga de catalizador por encima del 5 % en peso no resultó en una mejora importante de los rendimientos de SI. Estos resultados demostraron que una carga de catalizador de LiOH de hasta el 5 % p/p es adecuada para obtener buenos rendimientos de SI en 2 horas de tiempo de reacción.

II.1.3.4. Evaluación efecto de la temperatura de reacción

Para evaluar el efecto de la temperatura de reacción, se realizaron experimentos catalíticos bajo condiciones MW a 90-120 °C utilizando LiOH como catalizador (1 % p/p), con una relación molar SM de 1:4 y una velocidad de agitación de 600 RPM. Se espera que un aumento en la temperatura de reacción mejore el rendimiento de SI; sin embargo, la reacción no puede realizarse a temperaturas superiores a 120 °C debido a la degradación del AI¹⁴. De acuerdo con los resultados obtenidos, **Figura II.9A**, el rendimiento de SI se incrementó con el aumento de la temperatura. Como se esperaba, bajo condiciones de MW, los rendimientos de SI después de 4 horas de reacción fueron del 47 % a 90 °C, 56 % a 100 °C, 74 % a 110 °C y 90 % a 120 °C. Cuando la temperatura de reacción se aumentó después de 4 horas de reacción a más de 90 °C, los rendimientos de SI aumentaron aproximadamente del 20 al 94 % dentro del rango de temperaturas de 100 a 120 °C. A partir de los resultados de la **Figura II.9A**, se determinaron las tasas iniciales de rendimiento de SI (r_{SI}^0) de acuerdo con la expresión:

$$r_{SI}^0 = n_{SM}^0 / W_{cat} [dY_{SI}/dt]_{t=0} \quad \text{(Ecuación II.5)}$$

donde n^0 son los moles iniciales de SM, W_{cat} es el peso del catalizador y $[dY_{SI}/dt]_{t=0}$ es la pendiente inicial de la curva $(n^0_{SM}/W_{cat})Y_{SI}/t$ vs tiempo calculada para cada temperatura (Figura II.10).³⁷

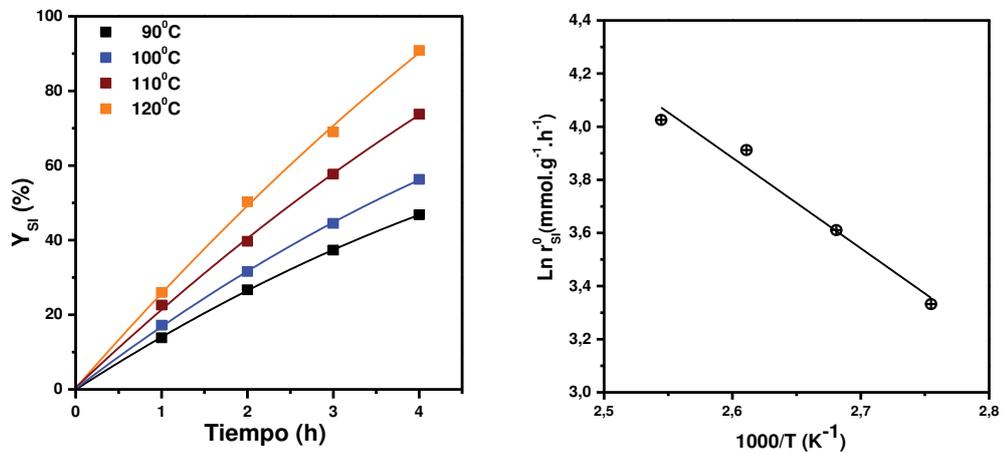


Figura II.9. A) Efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento de SI, B) Gráfico de $\ln r$ vs $1/T$. [t = 4h; (SM:AI) relación molar = 1:4; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador LiOH = 1 % p/p].

La energía de activación aparente para la producción de SI se determinó utilizando la función de Arrhenius al graficar los valores de $\ln r^0_{SI}$ en función de $1/T$,³⁹ **Figura II.9B**. El valor de la energía de activación (E_a) obtenido fue de 28.4 kJ/mol. Este valor de

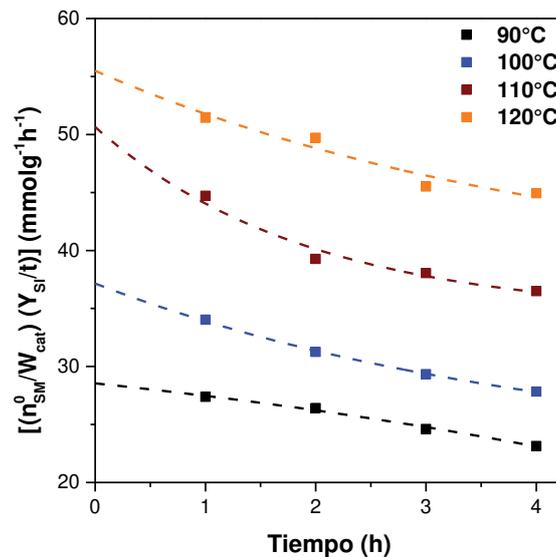


Figura II.10. Cálculos de las velocidades iniciales de formación de SI [(SM:AI) relación molar = 1:4; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador LiOH = 1 % p/p].

³⁹ Wright, M. (2004). *An Introduction to Chemical Kinetics*. Londres: Wiley.

energía de activación es similar a los reportados bajo calentamiento por convección para ésteres con peso molecular similar ($E_a = 18-57$ kJ/mol).^{16,40,41}

II.1.3.5. Evaluación de la contribución homogénea del catalizador

El proceso industrial de transesterificación implica el uso de catalizadores homogéneos. Aunque estos catalizadores son generalmente más selectivos, son difíciles de separar del producto y complicados de recuperar para su reutilización. En comparación con los catalizadores homogéneos, una ventaja importante de los catalizadores heterogéneos es que pueden separarse fácilmente de la reacción, lo que hace que el proceso sea económicamente viable porque el catalizador podría reutilizarse.¹¹ Muchos estudios se han centrado en la evaluación de la lixiviación de iones metálicos a partir de catalizadores basados en óxidos-hidróxidos metálicos y el efecto subsiguiente en su contribución homogénea en las reacciones catalíticas.⁴⁰ El catalizador más activo en la reacción de transesterificación de SM con AI fue LiOH, y aunque no se ha observado solubilización en el medio de reacción, durante la reacción este catalizador podría solubilizarse en el alcohol isoamílico, produciendo Li^+ y OH^- . Así, el OH^- producido durante el proceso de lixiviación de LiOH podría actuar como un catalizador homogéneo (base de Brønsted). Para investigar la contribución homogénea de LiOH en la reacción de transesterificación y descartar la existencia de lixiviación del catalizador, se realizaron dos experimentos catalíticos asistidos por MW con una carga de catalizador del 5 % p/p. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo durante 4 horas, tomando muestras de la mezcla de reacción cada hora. Después de 2 horas de reacción, uno de los ensayos fue interrumpido para enfriarse, centrifugarse y filtrarse, con el objetivo de separar el

⁴⁰ Castro, C., Ferretti, C., Di Cosimo, J. I., & Mansur Assaf, J. (2013). Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. *Fuel*, 103, 632-638. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.072

⁴¹ Pratap, S. R., Shamsuddin, S. Z., Thimmaraju, N., & Kumar, T. M. (2018). Simplistic transesterification approach for the synthesis of benzyl salicylate over honeycomb monoliths coated with modified forms of zirconia as catalysts: Kinetics. *Chemical Engineering Communications*, 205(4), 1-14. doi:10.1080/00986445.2017.1410477

catalizador sólido de la fase líquida. Posteriormente, la mezcla líquida obtenida se sometió nuevamente a las mismas condiciones experimentales para continuar la reacción de transesterificación. En paralelo, el segundo ensayo se dejó reaccionar sin interrupciones bajo las mismas condiciones iniciales.

Los resultados de estos experimentos se muestran en la **Figura II.11**. Como se puede ver en esta figura, mientras el Y_{SI} continuó aumentando con el tiempo de reacción en presencia del catalizador, el rendimiento permaneció constante en el experimento sin catalizador. Estos resultados demostraron claramente que no hay una contribución homogénea de LiOH en la reacción de transesterificación por lixiviación en AI, y, consecuentemente, bajo estas condiciones LiOH actúa como un catalizador heterogéneo.

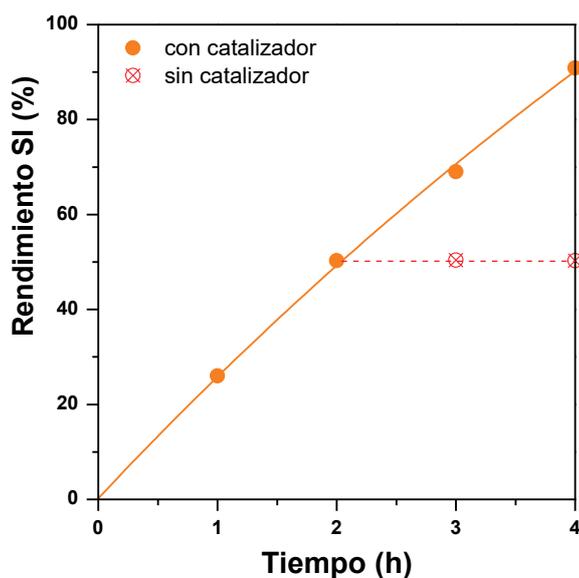


Figura II.11. Evaluación de la contribución homogénea del catalizador [T = 120 °C; (SM:AI) relación molar = 1:4; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 5 % p/p].

II.1.4. Conclusiones parciales

Se desarrolló un procedimiento para la síntesis de salicilato de isoamilo mediante la transesterificación de salicilato de metilo con alcohol isoamílico. La reacción se lleva a cabo de manera eficiente utilizando catalizadores comerciales básicos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

MeONa y LiOH, bajo un procedimiento asistido por irradiación de microondas (MW) y un método de convección térmica (C).

Bajo irradiación de microondas a 120 °C, con una relación molar SM:AI de 1:4, 1 % p/p de catalizador y una agitación de 600 RPM, se logra una conversión del salicilato de metilo superior al 60 % en 4 horas empleando Ca(OH)₂ o MeONa. En estas condiciones optimizadas, utilizando LiOH como catalizador, es posible alcanzar rendimientos de salicilato de isoamilo del 98 %. Resultados similares se obtienen en 2 horas al incrementar la carga de LiOH a 5 % p/p.

Dado el excelente desempeño observado para el LiOH en este sistema, se selecciona este catalizador para estudios posteriores, donde se investigará su síntesis y su actividad catalítica en nuevos sistemas de reacción.

II.2. Obtención de intermediarios de reacción en la síntesis de iononas por condensación aldólica cruzada: pseudoionona como intermediario

II.2.1. Introducción

II.2.1.1. Pseudoionona como intermediario en la síntesis de iononas

Las iononas tienen un amplio espectro de utilización en las industrias alimenticia, farmacéutica y de fragancias.^{42,43} La β-ionona es un precursor importante en la síntesis de vitamina A, mientras que las α y γ-iononas tienen una gran demanda en la industria de las fragancias por sus aromas característicos de violeta y frutal-amaderado, respectivamente.

⁴² Aloum, L., Alefishat, E., Adem, A., & Petroianu, G. (2020). Ionone Is More than a Violet's Fragrance: A Review. *Molecules*, 25(5822), 1-25. doi:10.3390/molecules25245822

⁴³ Papparella, A., Shaltiel-Harpaza, L., & Ibdah, M. (2021). β-Ionone: Its Occurrence and Biological Function and Metabolic Engineering. *Plants*, 10(754), 1-12. doi:10.3390/plants10040754

La síntesis de iononas generalmente consta de dos pasos, como se muestra en la **Figura II.12**. El primero es la síntesis de pseudoionona (6,10-dimetil-3,5,9-undeca-trien-2-ona), que comúnmente se prepara por condensación aldólica cruzada de citral con acetona en presencia de un catalizador básico de Brønsted. El segundo paso es la ciclización de la pseudoionona obtenida en presencia de un catalizador ácido, lo que produce una mezcla de iononas.^{44,45} De este modo, la pseudoionona actúa como un valioso intermediario acíclico para la síntesis de α -, β -, y γ -iononas, representando un pilar esencial en las rutas sintéticas hacia productos de mayor valor agregado.^{42,46}

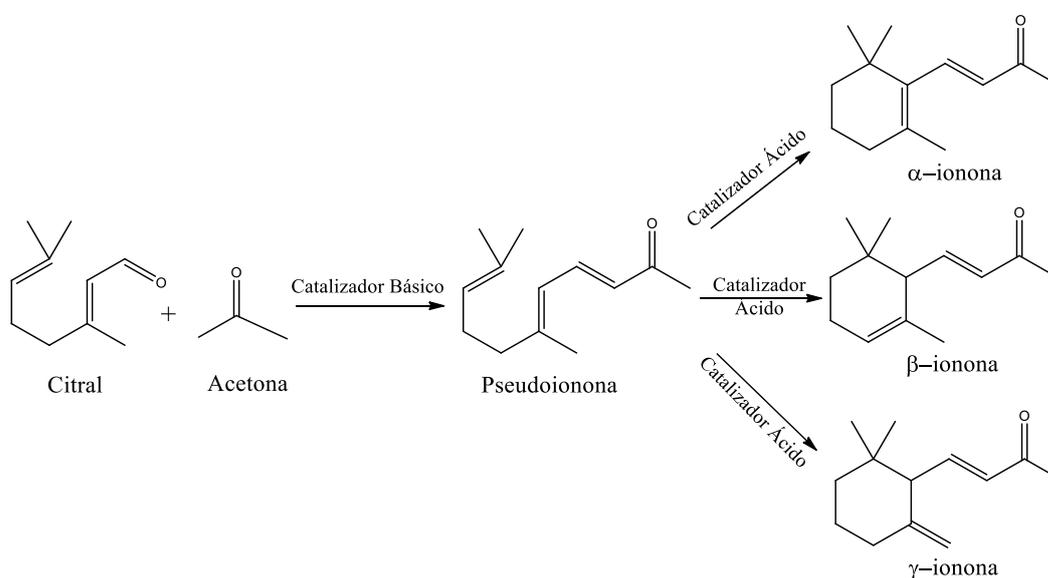


Figura II.12. Síntesis de iononas.

El mecanismo de formación de pseudoionona para un catalizador sólido básico de Brønsted se describe a continuación, y se ilustra en la **Figura II.13**. El proceso comienza cuando un sitio básico heterogéneo extrae el protón en el carbono alfa de la acetona. Esta desprotonación provoca que los electrones del enlace C-H se desplacen y creen un nuevo enlace π C-C. El nuevo enlace π actúa entonces como nucleófilo y ataca al aldehído

⁴⁴ Török, B., Schäfer, C., & Kokel, A. (2022). Ring transformations by heterogeneous catalysis. En B. Török, C. Schäfer, & A. Kokel, *Heterogeneous Catalysis in Sustainable Synthesis* (págs. 491-542). Amsterdam: Elsevier.

⁴⁵ Díez, V. K., Marcos, B. J., Apesteguía, C. R., & Di Cosimo, J. I. (2009). Ionone synthesis by cyclization of pseudoionone on silica-supported heteropolyacid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 358(1), 95-102. doi:10.1016/j.apcata.2009.02.002

⁴⁶ Parker, G. L., Smith, L. K., & Baxendale, I. (2016). Development of the industrial synthesis of vitamin A. *Tetrahedron*, 72, 1645-1652. doi:10.1016/j.tet.2016.02.029

restante, lo que da lugar a la formación de un nuevo enlace C-C y a la regeneración del catalizador básico. En la segunda etapa de la reacción, la presencia del sitio básico heterogéneo provoca la eliminación de agua y la formación de un nuevo enlace π C-C.

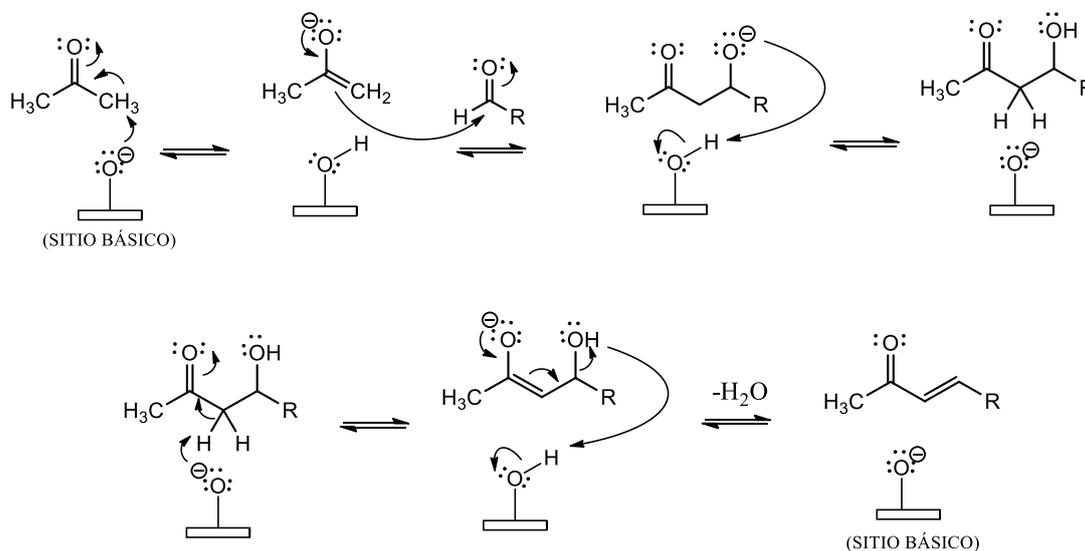


Figura II.13. Mecanismo general de condensación aldólica cruzada catalizada por sólidos básicos de Brønsted.

II.2.1.2. Selección del catalizador

Actualmente, la pseudoionona se produce comercialmente mediante la condensación aldólica cruzada de citral con acetona en un proceso en fase líquida que implica el uso de bases líquidas de Bronsted diluidas, como NaOH y KOH.⁴⁷ Sin embargo, este proceso conlleva problemas relacionados con alta toxicidad, corrosión y costosas etapas de purificación, además del bajo rendimiento a pseudoionona, que es de aproximadamente 70-80 %. Estos problemas podrían evitarse si se utilizan catalizadores sólidos. El uso de catalizadores sólidos básicos ofrece una alternativa más sostenible y eficiente, ya que estos catalizadores pueden ser recuperados y reutilizados, mejorando así la rentabilidad y reduciendo los impactos ambientales. Varios estudios han explorado

⁴⁷ WO2020099452A1, Nieuwoudt, J., Brunner, B., Reining, S., Stork, T., Kaibel, B., Zipp, A., & Bey, O. (2020, May 22). Process of making pseudoionone and hydroxy pseudoionone in aqueous mixtures comprising citral and acetone, comprising adding first and second amounts of hydroxide. WO2020099452A1

diferentes catalizadores heterogéneos con propiedades básicas para la síntesis de pseudoionona. En particular, Climent *et al.* reportaron altos rendimientos de pseudoionona utilizando arcillas aniónicas.^{48,49} Diez *et al.* también investigaron el uso de catalizadores heterogéneos en la síntesis de pseudoionona, empleando MgO dopado con Li y óxidos mixtos del tipo Mg_yAlO_x , no solo mejorando el rendimiento del proceso, sino también superando las limitaciones asociadas al uso de los catalizadores homogéneos.^{50,51}

Xing *et al.*⁵² han propuesto el uso de LiOH.H₂O comercial como catalizador sólido en la síntesis de pseudoionona, demostrando su eficacia en el proceso. Según los autores, se logró una conversión del citral del 99 % con una notable selectividad hacia la pseudoionona del 98 %, tras 8 horas de reacción. Este resultado se obtuvo utilizando una relación molar citral/acetona de 0.2, una temperatura de 45 °C y una carga de catalizador del 46 % p/v. Aunque estos resultados evidencian un excelente rendimiento en la síntesis de pseudoionona, existen diversos aspectos que podrían ser analizados para identificar posibles mejoras en el proceso. En primer lugar, el empleo de LiOH.H₂O comercial restringe la posibilidad de investigar variaciones en las propiedades catalíticas que podrían derivarse de su síntesis controlada. La preparación de LiOH mediante métodos específicos podría generar diferencias en sus características estructurales y niveles de pureza, lo que potencialmente influiría en su actividad catalítica y permitiría optimizar el proceso. Un aspecto importante que se debe considerar es la necesidad de llevar a cabo

⁴⁸ Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., & Velly, A. (2002). Synthesis of Pseudoionones by Acid and Base Solid Catalysts. *Catalysis Letters*, 79(1), 157-163. doi:10.1023/A:1015364526587

⁴⁹ Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., & Velly, A. (2004). Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *Journal of Catalysis*, 225(2), 316-326. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.027

⁵⁰ Diez, V. K., Apesteguía, C., & Di Cosimo, J. I. (2006). Synthesis of pseudoionones by aldol condensation of citral with acetone on Li-modified MgO catalysts. En S. Schmidt, *Catalysis of Organic Reactions* (págs. 335-364). Florida: CRC Press.

⁵¹ Diez, V. K., Apesteguía, C., & Di Cosimo, J. I. (2008). Study of the citral/acetone reaction on Mg_yAlO_x oxides: Effect of the chemical composition on catalyst activity, selectivity and stability. *Applied Catalysis A: General*, 345(2), 143-151. doi:10.1016/j.apcata.2008.04.035

⁵² Xing, K., You, K., Yin, D., Yuan, Z., & Mao, L. (2009). A simple and efficient approach for synthesis of pseudoionone from citral and acetone catalyzed by powder LiOH.H₂O. *Catalysis Communications*, 11(14), 236-239. doi:10.1016/j.catcom.2009.10.002

un estudio cinético detallado de la reacción en cuestión, algo que hasta ahora no ha sido explorado por la comunidad científica. Este análisis permitiría optimizar las condiciones de síntesis y profundizar en la comprensión de los mecanismos involucrados. Aunque la mayoría de los estudios existentes utilizan métodos analíticos tradicionales para cuantificar los productos de reacción, el sistema catalítico en estudio no ha sido analizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN). La aplicación de RMN proporcionaría la ventaja de un monitoreo rápido y en tiempo real de la conversión del aldehído y la producción de la enona, lo que representaría una mejora significativa en comparación con los enfoques convencionales.

El objetivo de este estudio fue sintetizar LiOH utilizando un método sencillo que permita controlar las propiedades de tamaño y forma del producto obtenido,⁵³ y emplearlo como catalizador sólido en la reacción de condensación aldólica cruzada entre citral (CIT) y acetona (AC). Se pretende evaluar los efectos de parámetros como el tiempo de reacción, la temperatura y la carga de catalizador en la síntesis de pseudoionona y su seguimiento por RMN. Además, se busca estudiar la reutilización del catalizador LiOH para determinar su estabilidad y efectividad a lo largo de varias reacciones sucesivas.

II.2.2. Experimental

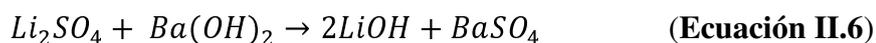
II.2.2.1. Reactivos

Citral (Sigma-Aldrich, 95% geranial + neral), acetona, Li₂SO₄ anhidro (Fluka Chemie AG) y Ba(OH)₂·8H₂O (Biopack) fueron de grado analítico y fueron obtenidos comercialmente. La acetona fue destilada de acuerdo a las recomendaciones de referencia.²¹

⁵³ Joo, S., Shim, H.-W., Choi, J.-J., Lee, C.-G., & Kim, D.-G. (2020). A Method of Synthesizing Lithium Hydroxide Nanoparticles Using Lithium Sulfate from Spent Batteries by 2-Step Precipitation Method. *Korean Journal of Metals and Materials*, 58(4), 286-291. doi:10.3365/KJMM.2020.58.4.286

II.2.2.2. Síntesis del catalizador LiOH

Se llevó a cabo la síntesis de LiOH mediante un método de precipitación en dos etapas, según el método propuesto por Joo *et al.*⁵³ Es importante destacar que este proceso de síntesis representa un método de fácil adaptación para la recuperación y reutilización de litio a partir de baterías de litio en desuso/descarte.^{54,55} Inicialmente, se disolvieron 0.05 moles de Li₂SO₄ en 500 mL de agua destilada a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se calentó a 60°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se agregaron 0.025 moles de Ba(OH)₂·8H₂O y la mezcla se mantuvo en agitación durante 1 h. Durante esta etapa, el hidróxido de bario reacciona con el sulfato de litio, formando sulfato de bario (BaSO₄), un precipitado insoluble, y dejando el hidróxido de litio (LiOH) en solución, tal como muestra la **Ecuación II.6**.



Tras la reacción, se filtró la mezcla para eliminar el precipitado formado. Se repitió el proceso de adición de 0.025 moles de Ba(OH)₂·8H₂O y se dejó reaccionar bajo las mismas condiciones. Este paso adicional asegura una completa precipitación del sulfato de bario. Una vez finalizada la reacción, la solución fue filtrada con filtro de membrana, repitiendo este proceso tres veces. El filtrado resultante se evaporó cuidadosamente a 60 °C bajo agitación controlada hasta la formación de un polvo blanco. El material obtenido fue molido en un mortero y tamizado a través de una malla n° 100 para lograr la homogenización del mismo. Finalmente, se llevó a una estufa a 70 °C durante 6 horas. Previo a cada ensayo catalítico, el catalizador fue activado a 70 °C en estufa de vacío durante 1 h.

⁵⁴ Liu, H., & Azimi, G. (2022). Production of Battery Grade Lithium Hydroxide Monohydrate Using Barium Hydroxide Causticizing Agent. *Resources, Conservation & Recycling*, 179, 106115-106125. doi:10.1016/j.resconrec.2021.106115

⁵⁵ Tran, T., & Luong, V. (2015). Lithium Production Processes. En A. Chagnes, & J. Swiatowska, *Lithium Process Chemistry* (págs. 81-124). Amsterdam: Elsevier.

II.2.2.3. Caracterización del catalizador

Para determinar la composición de los metales presentes en el catalizador sintetizado, se realizó el análisis elemental mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) utilizando un equipo marca Agilent 7900 ICP-MS.

Se realizó la evaluación cristalográfica del material sintetizado por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro marca PANalytical-Empyrean. Las mediciones fueron realizadas operando a 40 kV y 45 mA, en un rango de 10-80°, de pasos de 0.02° y con una velocidad de barrido de 2°.min⁻¹. El equipo cuenta con un ánodo de cobre como fuente de rayos X con monocromador para la banda Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

El área superficial BET, el volumen de poro y el tamaño de poro medio fueron determinados por fisisorción de N₂ a -196°C en un sortómetro marca Micromeritics Model ASAP 2020.

La morfología del material sintetizado fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un instrumento de mesada marca Phenom World ProX operado a una tensión de 10 kV. Asimismo, la composición elemental de las impurezas fue analizada mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS) acoplada al mismo instrumento.

Los espectros FTIR fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Shimadzu FTIR 8201 PC en la región de 4000 a 400 cm⁻¹. La muestra sólida fue diluída con KBr (3% p/p) y se compactó en forma de pastilla antes de la adquisición del espectro.

El análisis termogravimétrico del material se realizó empleando un equipo TGA Q500 (TA Instruments) con el programa Universal Analysis, en el cual se cargaron aproximadamente 7 mg de muestra en un crisol de alúmina y se procedió a calentar con una rampa de temperatura de 15°C min⁻¹ desde 24 °C hasta 1000 °C, bajo atmósfera de nitrógeno.

La determinación de la basicidad total se realizó mediante una titulación utilizando ácido benzoico, siguiendo el método reportado por Fraile et al.⁵⁶ Para ello, se preparó una suspensión de 0.15 g de sólido en una solución de tolueno (2 mL, 0.1 mg.mL⁻¹) que contenía fenolftaleína como indicador. La mezcla se agitó durante 30 minutos, y posteriormente se tituló con una solución de ácido benzoico (0.01 M) en tolueno. La basicidad fue expresada como mmol de ácido benzoico/g de catalizador.

II.2.2.4. Ensayos catalíticos

Las reacciones de condensación aldólica cruzada se llevaron a cabo en reactores de vidrio batch con tapa a rosca, con una relación molar de Aldehído:Acetona de 1:25, con 0.3 mmoles de Aldehído y 7.5 mmoles de acetona, utilizando una masa de catalizador de 10 mg. Para la síntesis de pseudoionona, se mezclaron citral (CIT), acetona (AC) y el catalizador dentro de reactores de vidrio con tapa a rosca. Estas mezclas fueron calentadas por convección bajo agitación constante (600 RPM) durante un intervalo de tiempo de 2.5 a 120 minutos, a temperaturas comprendidas entre 35 y 55 °C. Al finalizar los ensayos catalíticos, las mezclas de reacción se enfriaron a temperatura ambiente y posteriormente se centrifugaron para separar el catalizador del medio de reacción. Después, se tomó una alícuota de 300 µL del sobrenadante, la cual se dejó evaporar con el objetivo de eliminar la acetona. Una vez que la acetona se había evaporado por completo, se añadieron 500 µL de un solvente deuterado al tubo, con el propósito de analizar la muestra mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN). En concreto, en estos ensayos se utilizó una relación molar CIT/AC de 0.04, un rango de temperaturas de reacción comprendidos entre 35-55 °C y una carga de catalizador del 1.7 % p/v.

⁵⁶ Fraile, J. M., García, N., Mayoral, J. A., Pires, E., & Roldán, L. (2009). The basicity of mixed oxides and the influence of alkaline metals: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, 87-94.

II.2.2.5. Método analítico

Las muestras fueron analizadas por espectroscopía ^1H -RMN con un espectrómetro Bruker modelo Avance II operando a una frecuencia de protón de 300 MHz utilizando como solvente cloroformo deuterado (CDCl_3). La conversión fue obtenida al integrar la señal del protón aldehídico (9.75 y 10.15 ppm, I_{H1}), y al integrar la señal del protón β -vinílico (7.35 y 7.60 ppm, I_{H2}), las cuales corresponden a las señales del reactivo (Citral) y producto (Pseudoionona) respectivamente. La conversión ($X_{\text{Citral}}\%$) fue calculada como sigue:

$$X_{\text{Citral}}(\%) = \frac{I_{H1}}{I_{H1} + I_{H2}} * 100 \quad (\text{Ecuación II.7})$$

El rendimiento hacia Pseudoionona fue calculado comparando la integral de la señal del protón β -vinílico (7.35 y 7.60 ppm, I_{H2}), y al integrar la señal de los protones metílicos (2.25 y 2.35 ppm, I_{H3}), las cuales corresponden a protones del metilo de la pseudoionona. Los rendimientos ($Y_{\text{Pseudoionona}}\%$) fueron calculados como sigue:

$$Y_{\text{Pseudoionona}}(\%) = \frac{I_{H3}}{\frac{3}{I_{H2}}} * 100 \quad (\text{Ecuación II.8})$$

II.2.3. Resultados

II.2.3.1. Caracterización fisicoquímica del catalizador

Los resultados del análisis realizado por ICP-MS confirmaron que el LiOH sintetizado presentan una pureza del 89.12 %. El 10.88 % restante está compuesto por especies de bario, que no reaccionaron.

En la **Figura II.14.** se presentan el difractograma experimental del catalizador obtenido junto con los patrones de difracción teóricos de las posibles especies presentes. Estos patrones teóricos corresponden tanto a las especies precursoras que podrían no haber reaccionado completamente como a los posibles productos secundarios generados durante el proceso. Al comparar los datos experimentales con los patrones teóricos, se observa que las señales predominantes corresponden a $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, que coinciden con las posiciones de los picos y sus intensidades relativas en el patrón teórico, lo que indica que esta es la fase mayoritaria presente en la muestra.

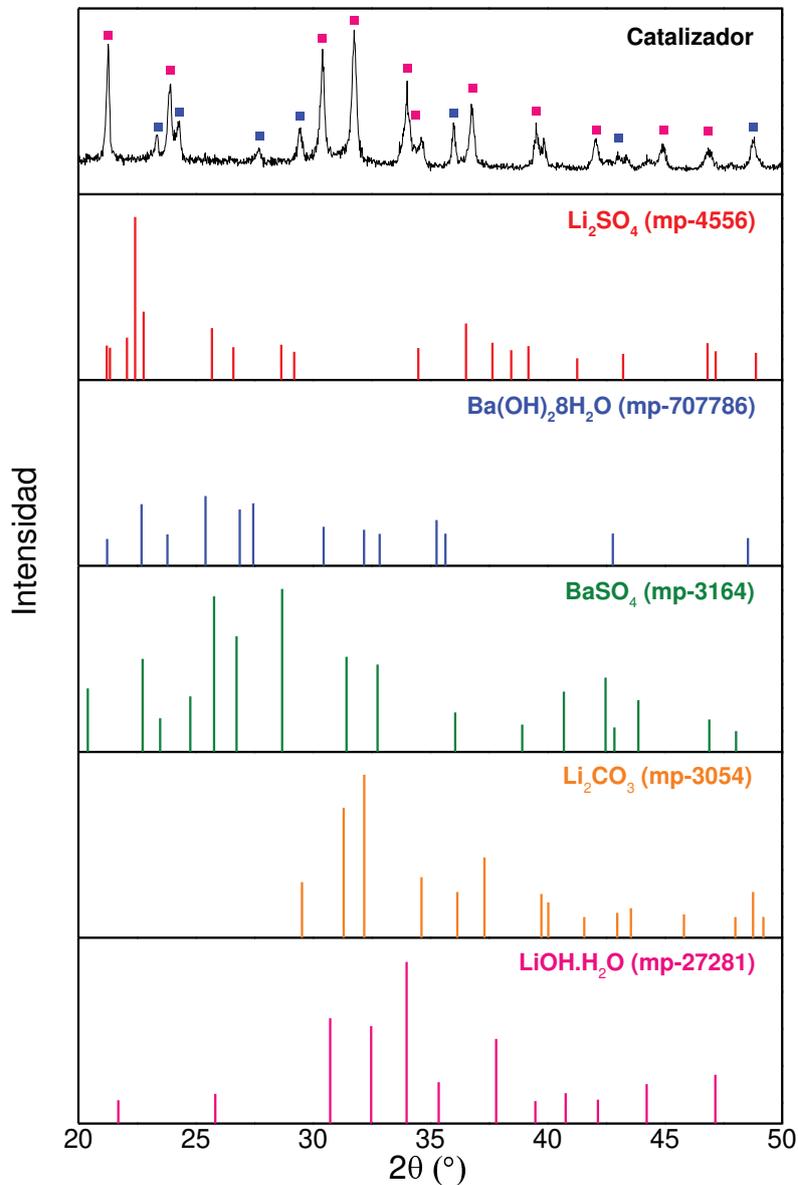


Figura II.14. Difractograma experimental del catalizador obtenido y patrones de difracción teóricos

Además de las señales correspondientes a $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, se identificaron picos adicionales que no corresponderían a la presencia de otra/s fase/s cristalina/s. A través de la comparación de los picos observados con los difractogramas correspondientes a los patrones teóricos, se pudo establecer que la otra fase presente en el catalizador corresponde $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Estos resultados están en concordancia con los resultados del análisis químico de ICP-MS, lo cual confirma que corresponde a $\text{Ba}(\text{OH})_2$ que no ha reaccionado durante el proceso de síntesis del material.

A partir de estudios de fisisorción de N_2 , se determinó que el catalizador presenta un área superficial BET de $13 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un tamaño de poro medio de 1.8 nm . Estos datos indican que el catalizador es un material con baja área superficial y bajo volumen de poro, características típicas de materiales microporosos con una estructura densa o parcialmente colapsada.

En las micrografías obtenidas por SEM, mostradas en la **Figura II.15**, se observa una clara formación de agregados radiales compuestos por bastones, cuyo tamaño es inferior a $10 \mu\text{m}$. Esta disposición morfológica muestra una organización estructural particular en la muestra. Además, se destacan pequeñas partículas que brillan más

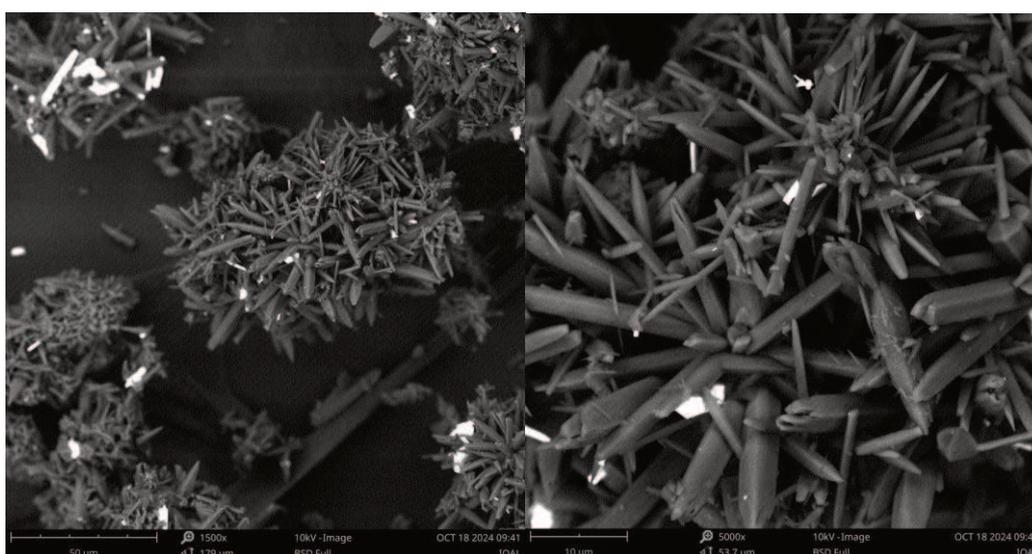


Figura II.15. Micrografías SEM del catalizador LiOH .

intensamente, lo que sugiere que podrían ser impurezas de bario, dado que elementos con mayor número de electrones exhiben una mayor intensidad de brillo en las micrografías. La ausencia de poros en la superficie del material, confirman los resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades texturales.

Mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), fue posible confirmar la presencia de Bario en el material, el cual estaría distribuido en forma heterogénea sobre la superficie del material. Debido a la configuración electrónica del Li (baja carga electrónica), no es posible determinar su presencia en el material por esta técnica⁵⁷.

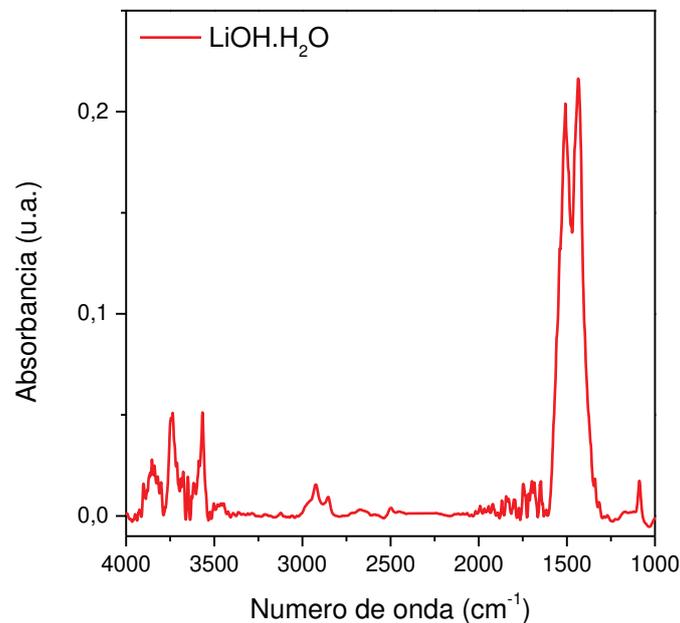


Figura II.16. Espectro FTIR del catalizador LiOH.H₂O

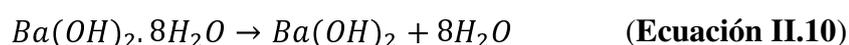
A partir del espectro FTIR del material sintetizado, **Figura II.16**, se identificaron las bandas características que corresponden a diferentes vibraciones moleculares específicas de especies químicas presentes. En primer lugar, se observa dos bandas, una presente a 3678 cm^{-1} y otra en 3574 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace O-H y al estiramiento del agua de hidratación asociada al LiOH.H₂O, respectivamente.⁵⁸

⁵⁷ Schulz, B. (2020). Editorial for Special Issue “Applications of SEM Automated Mineralogy: From Ore Deposits over Processing to Secondary Resource Characterization”. *Minerals*, 10(12), 1103. doi:10.3390/min10121103

⁵⁸ Jones, L. (1954). The Infrared Spectra and Structure of LiOH, LiOH·H₂O and the Deuterium Species. Remark on Fundamental Frequency of OH-. *The Journal of Chemical Physics*, 22, 217-219. doi:10.1063/1.1740033

Adicionalmente, se identificaron bandas en 3425 cm^{-1} , 3315 cm^{-1} y 3199 cm^{-1} , las cuales fueron asignadas a los estiramientos de los enlaces presentes en las moléculas de agua asociadas a la hidratación del $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, así como al grupo OH de la especie $\text{Ba}(\text{OH})_2$.⁵⁹ Por otro lado, las absorbancias intensas en 1506 cm^{-1} y 1436 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento antisimétrico del enlace C–O, las cuales son características de la presencia de especies carbonatos. Estas especies de carbonato corresponderían a especies superficiales asociadas a la adsorción de CO_2 por el material, lo que resulta en la formación de Li_2CO_3 .⁶⁰

Con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica del material se realizó el análisis calorimétrico por termogravimetría (TGA), cuyo termograma se presenta en **Figura II.17**. La curva muestra una pérdida de masa del 61.4 % en el rango de temperatura de 25-1000 °C, distribuida en dos etapas. La primera etapa, que representa una pérdida de masa del 36.6 % en el intervalo de 25 a 150 °C, está asociada con la deshidratación de las especies $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, como se describe en las siguientes reacciones:



La pérdida de masa del 36.6 % es inferior a la que se esperaría teóricamente si se expulsara toda el agua de hidratación (43.0 %). Esto sugiere que no se está produciendo una eliminación completa de las moléculas de agua. Este fenómeno podría atribuirse a la rápida tasa de calentamiento utilizada durante la recolección de los datos de TGA (15

⁵⁹ Devamani, R., & Alagar, M. (2014). Synthesis and characterization of barium hydroxide nanoparticles. *Asian Academic Research Journal of Multidisciplinary*, 1(23), 61-75.

⁶⁰ Cavanagh, A. S., Lee, Y., Yoon, B., & George, S. M. (2010). Atomic Layer Deposition of LiOH and Li_2CO_3 Using Lithium t-butoxide as the Lithium Source. *ECS Transactions*, 33(2), 223-229. doi:10.1149/1.3485259

°C/min), lo que implica que las moléculas de agua remanentes podrían ser eliminadas a temperaturas más elevadas.⁶¹

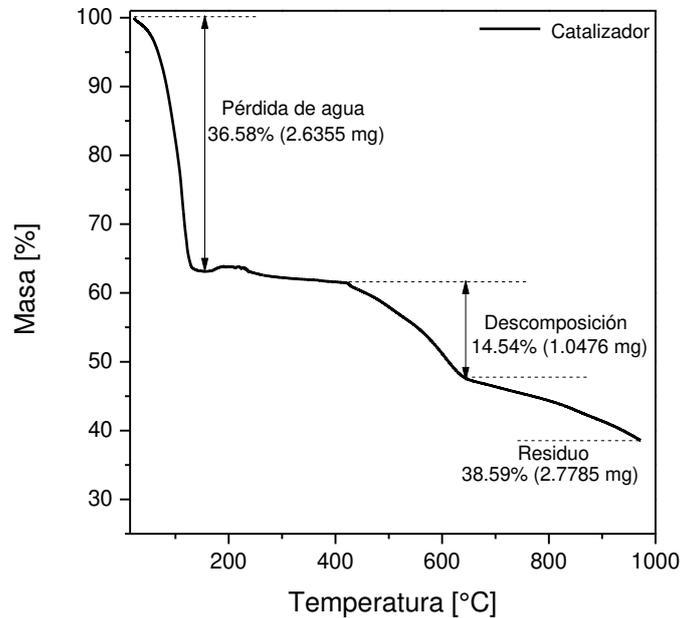


Figura II.17. Análisis termogravimétrico del catalizador LiOH.

La segunda etapa, correspondiente a una pérdida de masa del 14.5 % en el rango de 400-700 °C, está asociada con la conversión de LiOH a Li₂O y de Ba(OH)₂ a BaO, conforme a las siguientes reacciones:



Este porcentaje de pérdida de masa es ligeramente inferior al valor teórico esperado (19.3 %), cuya diferencia podría ser atribuida nuevamente a la rápida tasa de calentamiento utilizada durante la realización del ensayo de TGA.

Finalmente, el porcentaje de residuo obtenido (38.6 %) es consistente con el valor teórico esperado (36.9%) para un material con una composición inicial de 90%

⁶¹ Kumar, U., Ansaree, J., & Upadhyay, S. (2017). Structural and optical characterizations of BaSnO₃ nanopowder synthesized by aqueous sol-gel method. *Processing and Application of Ceramics*, 11(3), 177-184. doi:10.2298/PAC1703177K

LiOH.H₂O y 10% Ba(OH)₂.8H₂O. Cabe aclarar que el termograma obtenido se encuentra en buena concordancia con resultados reportados en la literatura para síntesis de LiOH.⁶²

La determinación de la basicidad total, realizada mediante una titulación ácido-base en medio orgánico, arrojó un valor de 2.6 mmol de ácido benzoico por gramo de catalizador. Este elevado valor de basicidad total es coherente con el esperado para una especie hidróxido de un metal alcalino⁶³.

Con base en los resultados obtenidos durante la caracterización del material sintetizado, se concluye que el catalizador está compuesto mayoritariamente por LiOH.H₂O y, en menor proporción, por Ba(OH)₂.2H₂O, además de contener impurezas de especies carbonato asociadas al CO₂ adsorbido en el material. Este catalizador presenta propiedades cristalinas características, con una baja área superficial y un bajo volumen de poro, lo que indica que se trata de un material microporoso. Asimismo, el material es estable hasta 200 °C, manteniendo las fases cristalinas identificadas por DRX hasta dicha temperatura. Por último, destaca su alta basicidad total, lo que lo clasifica como un catalizador básico.

II.2.3.2. Puesta a punto del sistema de reacción

Se realizaron ensayos catalíticos a 55°C utilizando el catalizador sintetizado (2 % p/p; 1.7 % p/v), con una relación molar CIT:AC de 1:25 y una velocidad de agitación de 600 RPM, asegurando una mezcla homogénea y eficiente del sistema.

El monitoreo por espectroscopía de RMN-¹H permitió registrar la evolución de la condensación aldólica cruzada entre el citral (CIT) y la acetona (AC) para la obtención de pseudoionona (PS). En la **Figura II.18**, se presentan los espectros de RMN obtenidos

⁶² Fernandez, A., Gonzalez-Fernandez, L., Grosu, Y., & Labidi, J. (2022). Physicochemical Characterization of Phase Change Materials for Industrial Waste Heat Recovery Applications. *Energies*, *15*, 3640-3653. doi:10.3390/en15103640

⁶³ Tanabe, K. (1970). *Solid Acids and Bases*. Londres: Academic Press.

en función del tiempo. En dichos gráficos, se observa que las señales correspondientes a los protones del citral (representadas en rojo), disminuyeron de manera sostenida a lo largo del tiempo, reflejando su consumo gradual.

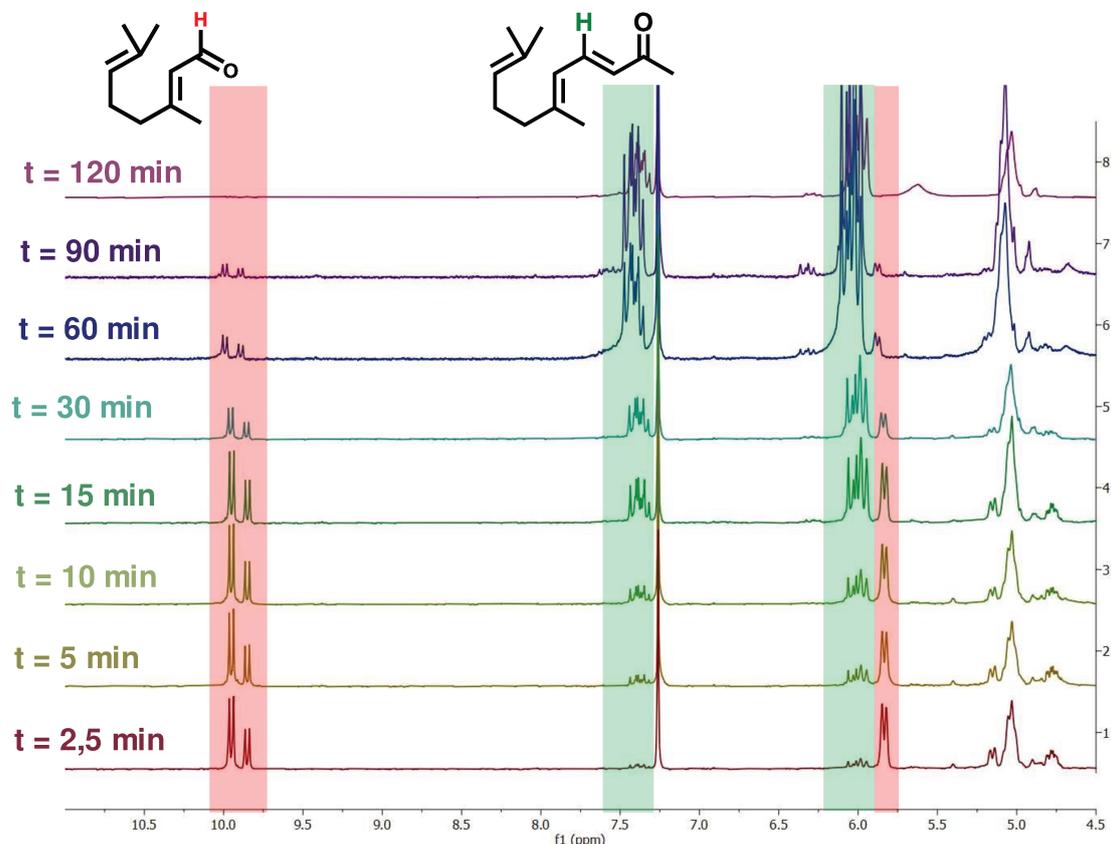


Figura II.18. Gráficos apilados de los espectros de RMN- ^1H en función del tiempo de la condensación aldólica cruzada entre el citral y la acetona para producir pseudoionona. En rojo, la desaparición de las señales correspondientes a los protones del reactivo citral en función del tiempo, y en verde, la aparición de las señales correspondientes al producto pseudoionona en función del tiempo.

En contrapartida, las señales asociadas al producto pseudoionona (indicadas en verde), incrementaron progresivamente, destacando la formación selectiva del compuesto deseado. Este comportamiento, confirma que la desaparición de las señales del citral y la aparición de las señales de la pseudoionona están estrechamente vinculadas al progreso de la reacción. Bajo las condiciones de reacción empleadas, se verificó que las señales correspondientes al CIT desaparecen por completo a los 120 minutos de reacción, lo que confirma que se logra una conversión total del reactivo inicial en este tiempo.

Adicionalmente, se realizaron experimentos extendiendo el tiempo de reacción más allá de las 2 horas, comprobándose que no se observaron cambios adicionales en los valores de conversión máxima alcanzada. Esto sugiere que la reacción se desplaza completamente hacia la formación del producto deseado en el intervalo estudiado. A partir de los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos, se construyó una gráfica de X_{CIT} vs tiempo (**Figura II.19A**).

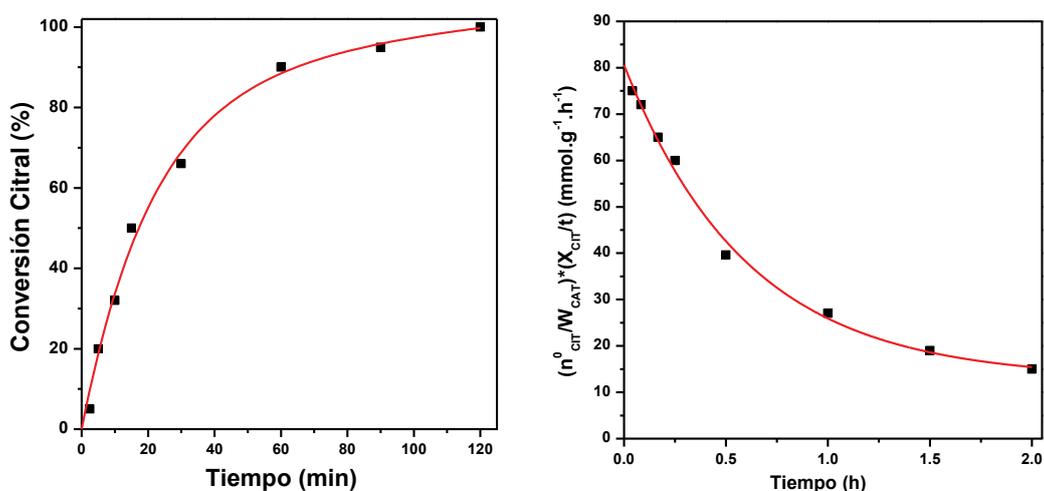


Figura II.19. (A) Gráfico de conversión de citral en función del tiempo [T= 55°C, Relación molar (CIT:AC)=1:25, velocidad de agitación 600 rpm, % catalizador =2 % p/p]; (B) Determinación de la velocidad inicial de conversión de CIT [T= 55°C, Relación molar (CIT:AC)=1:25, velocidad de agitación 600 rpm, % catalizador =2 % p/p].

La etapa inicial, caracterizada por una pendiente pronunciada, refleja una alta velocidad de reacción atribuida a la disponibilidad de sitios catalíticos activos en el sistema. Con el progreso de la reacción (mayores tiempos de reacción), la pendiente disminuye, indicando una desaceleración del proceso, probablemente asociada a una disminución en la concentración de citral o a efectos de equilibrio. Este comportamiento es característico de sistemas altamente eficientes, ya que se logra una conversión total a tiempos de reacción relativamente cortos (2 h).

Se determinó la velocidad inicial de conversión de CIT (r^0_{CIT}) de acuerdo con la expresión:

$$r_{CIT}^0 = n_{CIT}^0 / W_{cat} [dX_{CIT}/dt]_{t=0} \quad \text{(Ecuación II.13)}$$

donde n^0 son los moles iniciales de CIT, W_{cat} es la masa del catalizador empleada y $[dX_{CIT}/dt]_{t=0}$ es la pendiente inicial de la curva $(n_{CIT}^0/W_{cat})X_{CIT}/t$ vs tiempo (**Figura II.19B**)³⁷. El valor de la velocidad inicial de reacción obtenido bajo estas condiciones fue de 80,61 mmol/h·g.

II.2.3.3. Evaluación de la carga del catalizador

La cantidad de catalizador utilizado en una reacción catalítica es un factor muy importante a considerar. El aumento de la carga del catalizador está asociado con un mayor número de sitios catalíticos activos disponibles para los reactivos, lo que produciría una mayor conversión. Sin embargo, un exceso de catalizador podría llevar a la formación de subproductos o a la descomposición de los productos, además de aumentar los costos.

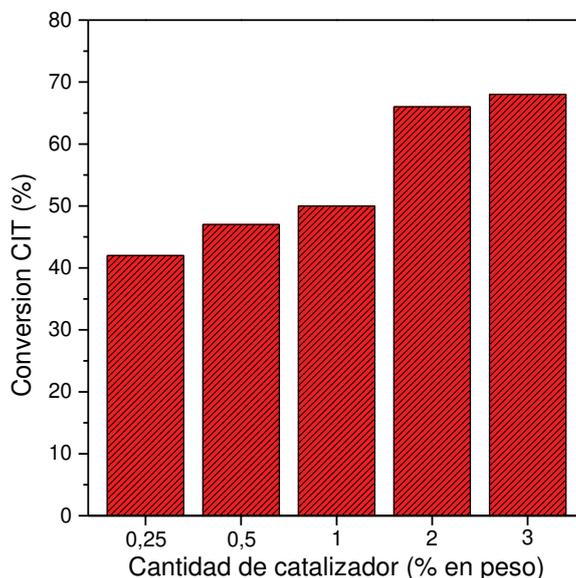


Figura II.20. Efecto de carga de catalizador en el rendimiento de PS. [T=55°C, t = 30 min, Relación molar (CIT:AC) 1:25, velocidad de agitación 600 RPM].

Se evaluó el efecto de la carga de catalizador sobre el rendimiento de pseudoionona ($Y_{PS}\%$) en la reacción bajo estudio. Se realizaron pruebas catalíticas a 55

°C, con una relación molar CIT:AC de 1:25 y una velocidad de agitación de 600 RPM, durante 30 min. La cantidad de catalizador se varió entre 0.25 y 3.0 % p/p (0.2 % y 2.0 % p/v).

Como se presenta en la **Figura II.20.**, un aumento en la cantidad de catalizador utilizada mejoró sustancialmente el rendimiento de PS, pasando del 42% al 68% en solo 30 min de reacción. Es importante destacar que, en todos los experimentos realizados, la selectividad hacia PS fue del 100%. Además, no se observó descomposición de reactivos ni formación de subproductos, según los análisis realizados mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de gases (GC) en las muestras. La reacción es viable incluso con cargas inferiores a la carga de catalizador evaluada en los ensayos iniciales (2 % p/p; 1.7 % p/v), logrando conversiones de CIT mayores al 42 % tan solo en 30 min de reacción. Sin embargo, al utilizar una carga de catalizador del 2% p/p, incrementar la carga del catalizador no produce mejoras significativas en los rendimientos de PS. Estos resultados indican que una carga de catalizador de hasta el 2% p/p es suficiente para lograr altos rendimientos de PS en un tiempo de reacción de 30 minutos.

II.2.3.4. Evaluación efecto de la temperatura de reacción

Para evaluar el efecto de la temperatura de reacción, se realizaron experimentos catalíticos a tres temperaturas diferentes: 35, 45 y 55°C, utilizando una relación molar CIT:AC de 1:25, una velocidad de agitación de 600 RPM, y una carga de catalizador de 2 % p/p. No se realizaron ensayos a temperaturas mayores, debido a limitaciones operativas impuestas por el punto de ebullición de la acetona, y para minimizar la posible formación de productos indeseados derivados de su autocondensación, como el alcohol de diacetona (DAA).

Según los resultados obtenidos, **Figura II.21A**, el rendimiento de PS se incrementó con el aumento de la temperatura. A partir estos resultados se determinaron las velocidades iniciales de rendimiento de PS (r_{PS}^0) según la expresión:

$$r_{PS}^0 = n_{PS}^0 / W_{cat} [dY_{PS}/dt]_{t=0} \quad \text{(Ecuación II.14)}$$

donde n_{PS}^0 son los moles iniciales de PS, W_{cat} es la masa del catalizador utilizada y $[dY_{PS}/dt]_{t=0}$ es la pendiente inicial de la curva Y_{PS} vs tiempo calculada para cada temperatura (**Figura II.21B**).³⁷

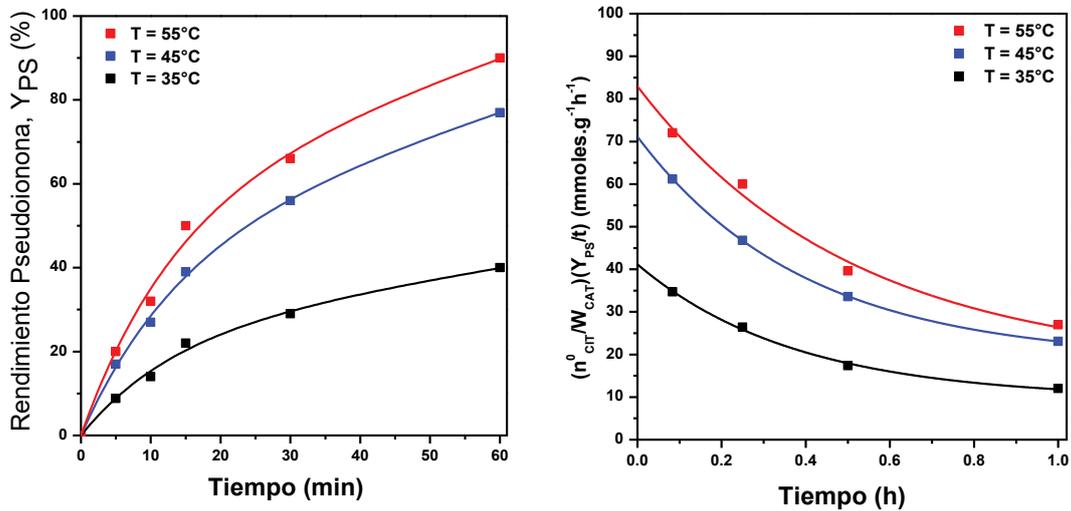


Figura II.21. Efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento de pseudoionona. [Relación molar (CIT:AC)=1:25, velocidad de agitación 600 rpm, % catalizador =2 % p/p] (A); Cálculo de las velocidades iniciales de formación de pseudoionona para diferentes temperaturas. (B)

Considerando la función de Arrhenius, la velocidad de reacción de reacción se ve afectada por la reacción según la expresión:

$$r_{PS}^0 = \varphi \cdot e^{-E_{aps}/RT} \quad \text{(Ecuación II.15)}$$

donde φ representa una constante que contiene el factor pre-exponencial y las concentraciones iniciales de los reactivos. Linealizando la expresión anterior, aplicando logaritmo a toda la expresión se llega a la expresión:

$$\ln r_{PS}^0 = \ln \varphi - \left(\frac{E_{aPS}}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{(Ecuación II.16)}$$

Utilizando esta expresión, la energía de activación aparente para la producción de PS se determinó al graficar los valores de $\ln r_{PS}^0$ en función de $1/T$,³⁹ **Figura II.22**. El valor de la energía de activación aparente (E_a) obtenido fue de 27.7 KJ/mol, el cual es comparable al valor reportado en la literatura para un sistema catalítico homogéneo de similares características ($E_a = 23,6$ kJ/mol).⁶⁴

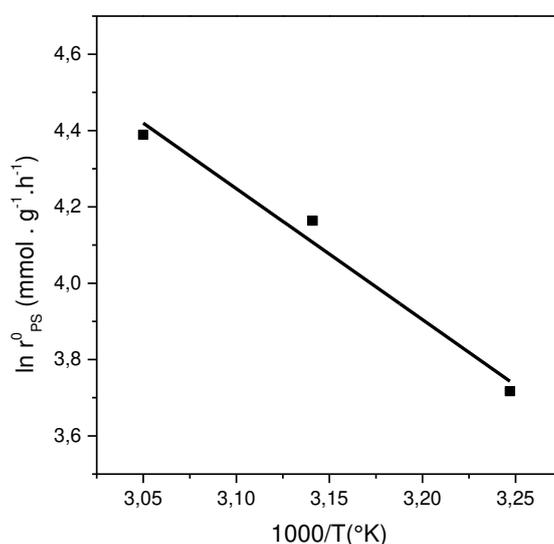


Figura II.22. Gráfico de $\ln r_{PS}^0$ versus $1/T$ [Relación molar (CIT:AC) = 1:25, velocidad de agitación 600 rpm, % catalizador = 2 % p/p]

II.2.3.5. Efecto de la reutilización del catalizador

Para evaluar la reutilización del catalizador, se llevó a cabo una experiencia en el tiempo, en el que se mantuvo el mismo catalizador durante varios ciclos de reacción a una temperatura de reacción de 55°C. Después de un ensayo catalítico bajo las condiciones de reacción previamente optimizadas desarrollado durante 120 minutos, con una cantidad definida de catalizador (2% p/p). Luego de verificar que se alcanzó la conversión total de CIT, se añadió nuevamente la cantidad correspondiente del reactivo

⁶⁴ Cervený, L., Marhoul, A., & Zoubkova, L. (2004). The Synthesis of Ionones. *Perfumer & Flavorist*, 29, 64-73.

consumido. La reacción se repitió 4 veces más bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo, evaluando la conversión de citral (CIT) al final de cada ciclo.

Durante 5 ciclos consecutivos de ensayos catalíticos se alcanzó un rendimiento del 100% de pseudoionona en cada uno de ellos. (**Figura II.23**). Tras estos 5 ciclos, el catalizador continuó manteniendo su actividad catalítica, lo que demuestra que el catalizador es estable, eficiente, durable y reutilizable.

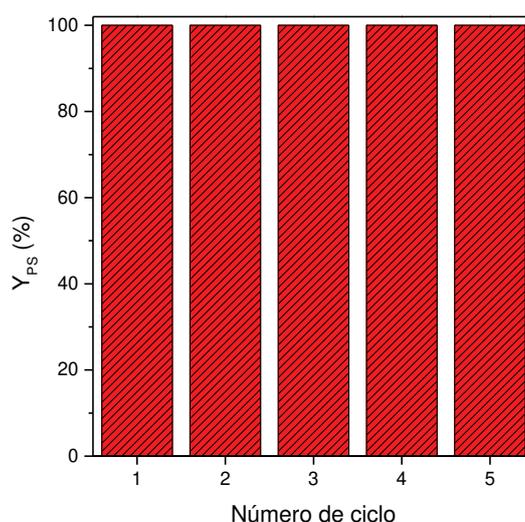


Figura II.23. Efecto de la reutilización del catalizador en el rendimiento de PS. [T=55°C, t = 2 h, Relación molar (CIT:AC) 1:25, velocidad de agitación 600 RPM, % catalizador = 2% p/p].

II.2.3.6. Evaluación catalítica de otras especies químicas

Considerando los ensayos realizados para la caracterización del catalizador, se observó que, aunque este parece ser estable bajo las condiciones de reacción, podrían formarse otras especies químicas de litio en determinadas circunstancias. Entre estas especies se encuentran el carbonato de litio (Li_2CO_3), que podría generarse por la adsorción de CO_2 en el material sintetizado, y el óxido de litio (Li_2O), que podría formarse si el material es sometido a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 200 °C. Todos estos compuestos tienen el potencial de actuar como catalizadores en la reacción, por lo que evaluar su actividad catalítica resulta de gran importancia práctica.

Se investigó el desempeño catalítico de estos compuestos en la reacción bajo estudio, evaluando su capacidad en la producción de pseudoionona. Para ello, se realizaron ensayos catalíticos realizados bajo las condiciones de reacción previamente establecidas: Relación molar CIT:AC = 1:25, velocidad de agitación 600 rpm, % catalizador = 2 % p/p, temperatura de reacción: 45 °C, tiempo de reacción: 120 min. Al final de cada ensayo, se evaluaron la conversión de citral (X_{CIT}) y el rendimiento de pseudoionona (Y_{PS}).

Los resultados mostraron que ninguno de estos compuestos presentó actividad catalítica en la reacción, ya que no se observó ni la formación de pseudoionona ni la conversión de citral en ninguna de las pruebas realizadas. Además, se evaluó la contribución de la fracción minoritaria de $Ba(OH)_2$ (≈ 1 mg de $Ba(OH)_2$ por cada 10 mg de catalizador) en la producción de pseudoionona. Los resultados cinéticos obtenidos con $Ba(OH)_2$ resultaron comparables a los obtenidos con la fase dominante LiOH, y en ambos casos se mantuvo inalterado el perfil de productos. En adelante, el término catalizador hace referencia al material íntegro, constituido por LiOH y la fracción minoritaria de $Ba(OH)_2$.

II.2.3.7. Evaluación de contribución catalítica homogénea

Para investigar la contribución homogénea del catalizador en la reacción de bajo estudio y de igual manera que como se procedió previamente en la síntesis de salicilatos, se realizaron dos ensayos catalíticos en simultánea bajo las condiciones de reacción optimizadas. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo durante 2 horas, tomando muestras de la mezcla a tiempos preestablecidos. Después de 30 min de reacción, uno de los ensayos fue interrumpido para enfriarse, centrifugarse y filtrarse, con el objetivo de separar el catalizador sólido de la fase líquida. Posteriormente, la fase líquida obtenida se

llevó nuevamente a las mismas condiciones experimentales iniciales para continuar la reacción durante 1.5 h más. En paralelo, el segundo ensayo se mantuvo bajo reacción sin separación de catalizador del medio de reacción.

Los resultados obtenidos de los ensayos se presentan en la **Figura II.24**. Se puede observar que, mientras el porcentaje de conversión de citral (X_{CIT}) continuó aumentando con el tiempo de reacción en presencia del catalizador, la conversión se mantuvo constante en el experimento sin catalizador. Estos resultados indican de manera clara que no hay una contribución homogénea del catalizador en la reacción bajo estas condiciones de ensayo, lo que demuestra que el material, cuya fase principal corresponde a $LiOH \cdot H_2O$, actúa como un catalizador sólido, llevándose a cabo la reacción bajo condiciones heterogéneas.

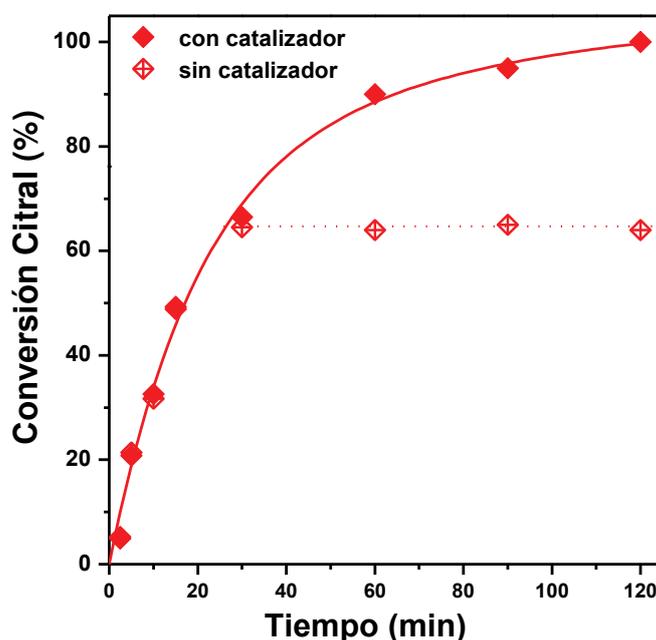


Figura II.24. Evaluación de la contribución homogénea del catalizador [Relación molar CIT:AC = 1:25, velocidad de agitación 600 rpm, % catalizador = 2 % p/p, temperatura de reacción: 55 °C, tiempo de reacción: 120 min].

II.2.3.8. Alcance del sistema catalítico con diferentes aldehídos en la formación de enonas aromáticas

Tras completar el estudio catalítico detallado de la síntesis de citral por condensación aldólica cruzada, se evaluó brevemente el alcance del mismo sistema catalítico en la formación de enonas a partir de aldehídos aromáticos (**Figura II.25**).

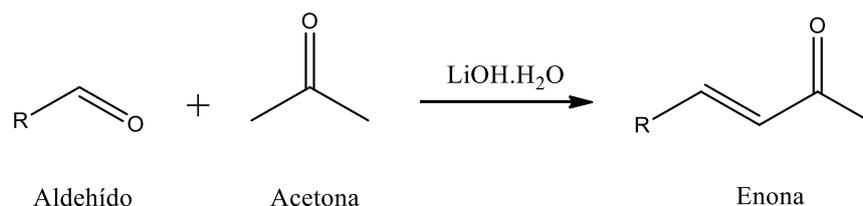


Figura II.25. Síntesis de enonas a partir de diferentes aldehídos.

Para ello, se empleó el mismo sistema de reacción utilizado previamente ($T = 55^\circ\text{C}$, $t = 2$ h, Relación molar Aldehído:AC 1:25, velocidad de agitación 600 RPM, % catalizador = 2% p/p), y se seleccionaron seis aldehídos representativos: vainillina, cinamaldehído, coniferaldehído, anisaldehído, salicilaldehído y benzaldehído, cuyas estructuras se presentan en la **Figura II.26**. Esta elección responde a la evaluación del alcance de las condiciones de reacción en función del aldehído de partida y de la presencia o ausencia de grupos activantes en su anillo aromático. Para el análisis por RMN ^1H , se tomó una alícuota de la mezcla de reacción (30 μL), se eliminó la acetona por evaporación y luego se disolvió el residuo en cloroformo deuterado.

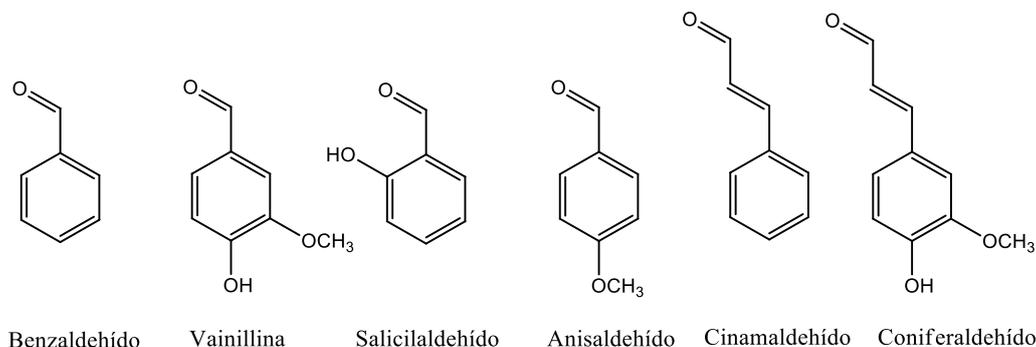


Figura II.26. Aldehídos probados para el alcance del sistema catalítico

Se compararon las señales de protón características del aldehído y del metilo de cada enona formada. Los resultados obtenidos de las enonas correspondientes a la condensación de cada aldehído con acetona se muestran en la **Tabla II.3**.

De los resultados de la **Tabla II.3**, se observa que con los aldehídos vainillina, salicilaldehído y coniferaldehído se obtienen rendimientos muy bajos en la síntesis de enonas, con rendimientos inferiores al 5%. Evaluando las estructuras químicas de los aldehídos, todos estos compuestos comparten en común la presencia de un grupo hidroxilo (-OH) en el anillo aromático, lo que podría ser la causa de su baja reactividad en la reacción de condensación aldólica cruzada, bajo las condiciones de reacción establecidas en los ensayos catalíticos.

Tabla II.3. Rendimiento de la síntesis de enonas a partir de diferentes aldehídos: Evaluación del alcance del sistema catalítico.

Aldehído	Rendimiento enona Y _{enona} (%)
Benzaldehído	70
Vainillina	<5
Salicilaldehído	<5
Anisaldehído	76
Cinamaldehído	100
Coniferaldehído	<5

[T=55°C, t = 2 h, relación molar (Aldehído:AC) 1:25, velocidad de agitación 600 RPM, % catalizador = 2% p/p]

El protón del grupo -OH es ácido y, por lo tanto, susceptible de interactuar con los sitios básicos del material catalítico. Esto deja al oxígeno con una mayor densidad electrónica, deslocalizándose en el anillo aromático. Cuando el grupo -OH está en posiciones *orto* o *para* en el anillo aromático, este efecto de deslocalización electrónica desactivaría el grupo carbonilo del aldehído, reduciendo su capacidad de participar en la

reacción de condensación aldólica cruzada. Como resultado, la reactividad del aldehído disminuye considerablemente, limitando así la formación de enonas en estas condiciones suaves de reacción, **Figura II.27**.

Por el contrario, los aldehídos sin grupos hidroxilo en el anillo aromático, como el benzaldehído, anisaldehído y cinamaldehído, muestran mayores rendimientos, lo que sugiere que el sistema catalítico empleado en este estudio es efectivo principalmente para aldehídos sin este sustituyente.

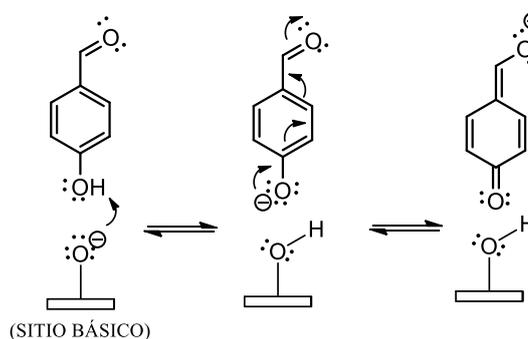


Figura II.27. Interacción del material catalítico con aldehídos aromáticos con grupos -OH.

De manera preliminar, estos resultados indican que al extender el sistema catalítico optimizado para citral a otros aldehídos aromáticos, debe considerarse cuidadosamente la naturaleza del aldehído utilizado. Es necesario ajustar las condiciones de reacción, como mayores temperaturas o tiempos más prolongados, para ampliar el alcance del sistema catalítico y favorecer la conversión de una gama más amplia de aldehídos aromáticos.

II.2.4. Conclusiones parciales

Se sintetizó $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ mediante un método de precipitación en dos etapas, obteniendo un material con una pureza del 90 %. Este catalizador demostró una alta eficiencia en la reacción de condensación aldólica cruzada entre citral y acetona, alcanzando la conversión total del citral en 120 minutos bajo condiciones optimizadas:

55 °C, relación molar citral:acetona de 1:25, 2 % p/p de catalizador y 600 RPM de agitación. La técnica de RMN permitió un seguimiento rápido de la reacción, dado que sus tiempos de adquisición de espectros son considerablemente inferiores a los de otras técnicas analíticas. Además, la ausencia de solapamiento en las señales características del sistema posibilita la cuantificación directa y precisa de la conversión del aldehído y del rendimiento de pseudoionona. Al evaluar la capacidad de reutilización del catalizador mediante su aplicación en 5 ciclos consecutivos de reacción, los resultados indicaron que el material mantiene su actividad catalítica logrando un rendimiento del 100 % hacia pseudoionona en cada ciclo, lo que demuestra su estabilidad, durabilidad y potencial de reutilización bajo las condiciones estudiadas. Además, se demostró que no existe contribución homogénea por parte del catalizador.

También se investigó el alcance del sistema catalítico en la síntesis de enonas aromáticas a partir de diferentes aldehídos. Los resultados preliminares indican que, al extender el sistema catalítico optimizado para citral a otros aldehídos aromáticos, es fundamental considerar la naturaleza del sustrato. Los aldehídos sin grupos -OH en su estructura aromática mostraron altos rendimientos hacia la enona correspondiente, mientras que aquellos que contienen grupos -OH presentaron bajos rendimientos.

II.3. Alcohólisis en el reciclado químico de plásticos: Despolimerización de poli(bisfenol-A carbonato) y síntesis de propilencarbonato

II.3.1. Introducción

II.3.1.1. Reciclado químico de policarbonato de bisfenol A

El policarbonato de bisfenol A (BPA-PC) es un material termoplástico que presenta excelentes propiedades físicas y mecánicas, como alta resistencia al impacto,

dureza, resistencia al calor, transparencia y ligereza.⁶⁵ Gracias a estas propiedades destacadas, el BPA-PC ha encontrado numerosas aplicaciones industriales siendo el policarbonato más producido a nivel mundial.⁶⁶ De forma similar a otros polímeros, gran parte del BPA-PC termina en vertederos, donde se degrada progresivamente en bisfenol A, un disruptor endocrino conocido que afecta tanto la salud como el medio ambiente. En este contexto, el desarrollo de rutas de reciclado químico está siendo objeto de interés creciente.^{67,68} La mayoría de las estrategias de reciclado químico del BPA-PC se fundamentan en la alta reactividad del grupo carbonilo, que actúa como un centro electrofílico susceptible al ataque de especies nucleofílicas utilizadas como agentes despolimerizantes.⁶⁹ Entre estas estrategias, la alcoholólisis se destaca como una de las rutas más eficientes para la despolimerización. Este proceso puede llevarse a cabo bajo condiciones moderadas de reacción, lo que no solo permite la recuperación del bisfenol A (BPA), sino también la generación de coproductos de alto valor agregado, como carbonatos, que encuentran aplicaciones en diversas industrias. En la literatura, se ha reportado el empleo de propilenglicol como agente despolimerizante junto a diferentes catalizadores, tales como: NaOH, piridina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec7-eno (DBU), 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]-dec-5-eno (TBD) y ZnO/NBu₄Cl, entre otros, logrando recuperar con buenos rendimientos el BPA y el grupo carbonilo en forma cíclica como carbonato de propileno.⁷⁰

⁶⁵ Adewale, K., & Olabisi, O. (2016). *Handbook of Thermoplastics*. Florida: CRC Press.

⁶⁶ Onida, K., Fayad, M., Norsic, S., Boyron, O., & Duguet, N. (2023). Chemical upcycling of poly(bisphenol A carbonate) to vinylene carbonates through organocatalysis. *Green Chemistry*, 25(11), 4282-4291. doi:10.1039/d2gc04413g

⁶⁷ Antonakou, E. V., & Achilias, D. S. (2012). Recent Advances in Polycarbonate Recycling: A Review of Degradation Methods and Their Mechanisms. *Waste and Biomass Valorization*, 4, 9-21. doi:10.1007/s12649-012-9159-x

⁶⁸ Liu, Y., & Lu, X.-B. (2022). Chemical recycling to monomers: Industrial Bisphenol-A-Polycarbonates to novel aliphatic polycarbonate materials. *Journal of Polymer Science*, 60, 3256-3268. doi:10.1002/pol.20220118

⁶⁹ Gilbert, E., Polo, M. L., Maffi, J. M., Guastavino, J. F., Vaillard, S. E., & Estenoz, D. A. (2022). The organic chemistry behind the recycling of poly(bisphenol-A carbonate) for the preparation of chemical precursors: A review. *Journal of Polymer Science*, 60, 3284-3317. doi:10.1002/pol.20220119

⁷⁰ Iannone, F., Casiello, M., Monopola, A., Cotugno, P., Sportelli, M. C., Picca, R. A. & Nacci, A. (2017). Ionic liquids/ZnO Nanoparticles as Recyclable Catalyst for Polycarbonate Depolymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 107-116. doi:10.1016/j.molcata.2016.11.006

II.3.1.2. Valorización de cáscaras de huevo como material catalítico

La búsqueda de materiales catalíticos que sean económicos, sostenibles y eficaces para promover la despolimerización de policarbonato de bisfenol A (BPA-PC) es de gran relevancia. La valorización de desechos alimentarios surge como una estrategia prometedora para abordar este desafío.

Entre los diversos tipos de desechos alimentarios, las cáscaras de huevo de gallina destacan por su contenido en minerales y materiales bioactivos, que pueden representar un riesgo ambiental si no se gestionan de manera adecuada. No obstante, su aprovechamiento puede ofrecer beneficios significativos para el medio ambiente, transformándolas en materiales catalíticos sostenibles.⁷¹

Las cáscaras de huevo de gallina están compuestas principalmente por un 85–95% de carbonato de calcio (CaCO_3), además de contener minerales y proteínas. Este CaCO_3 puede transformarse en óxido de calcio (CaO) mediante un tratamiento térmico simple, que ocurre a aproximadamente 900°C . Este proceso constituye una alternativa más limpia y sostenible en comparación con las rutas de síntesis química tradicionales, ya que prescinde del empleo de solventes y reactivos adicionales.⁷²

Teniendo en cuenta lo planteado previamente, se estudió la despolimerización química de policarbonato de bisfenol A (PC-BPA) y la obtención del carbonato de propileno como coproducto vía alcoholisis utilizando propilenglicol como agente despolimerizante, **Figura II.28**. El objetivo fue evaluar si el material sintetizado a partir de cáscaras de huevo de gallina podría ser utilizado como catalizador en la despolimerización química de PC-BPA, promoviendo la formación de carbonato de propileno como coproducto.

⁷¹ Laca, A., Laca, A., & Diaz, M. (2017). Eggshell waste as catalyst: A review. *Journal of Environmental Management*, 197, 351-359. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.088

⁷² Oliveira, D. A., Benelli, P., & Amante, E. R. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, 46, 42-47. doi:10.1016/j.jclepro.2012.09.045

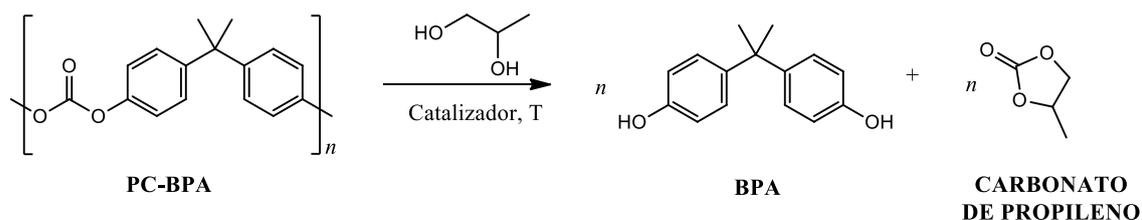


Figura II.28. Despolimerización química de policarbonato de bisfenol A (PC-BPA) vía alcoholisis utilizando propilenglicol como agente depolimerizante.

II.3.2. Experimental

II.3.2.1. Reactivos

Propilenglicol (Fluka), CaO (Sigma-Aldrich), CaCO₃ (Cicarelli) y Ca(OH)₂ (Cicarelli) fueron de grado analítico y de origen comercial. Los residuos plásticos de PC-BPA derivan de chapas alveolares, los cuales fueron lavadas y posteriormente cortadas en pequeños trozos de aproximadamente 3 mm x 3 mm. Los reactivos, trietilamina (TEA), tetrahidrofurano (THF) (previamente destilado sobre Na/Benzofenona) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) fueron almacenados sobre tamices moleculares para eliminar cualquier traza de agua residual.

II.3.2.2. Síntesis del catalizador a partir de cáscaras de huevo

Para la síntesis del soporte sólido, se utilizaron cáscaras de huevo como material base, contribuyendo a la valorización de un residuo orgánico. Las cáscaras de huevo fueron inicialmente lavadas con agua destilada para eliminar impurezas y restos de materia orgánica adherida. Tras el lavado, las cáscaras se secaron a 200°C durante 2 horas. Posteriormente, las cáscaras secas fueron pulverizadas utilizando un mortero y un molino hasta obtener un polvo fino y homogéneo (**Figura II.29A**).

El polvo obtenido fue sometido a un proceso de calcinación en un horno mufla a 900°C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, obteniendo finalmente luego del tratamiento térmico, un polvo fino y blanco (**Figura II.29B**).



Figura II.29. Material obtenido a partir de cáscaras de huevo tratadas térmicamente: (A) a 200°C durante 2 h y (B) a 900°C durante 2 h.

II.3.2.3. Caracterización del catalizador sintetizado

Las propiedades texturales fueron determinadas por fisisorción de N₂ a -196°C en un sortómetro marca Micromeritics Model ASAP 2020.

La caracterización cristalográfica del material sintetizado se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro PANalytical-Empyrean equipado con un ánodo de cobre como fuente de rayos X y un monocromador para la radiación Cu K α ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). El equipo operó a 40 kV y 45 mA, cubriendo un rango angular de 10° a 80°, con pasos de 0.02° y una velocidad de barrido de 2° por minuto.

La composición química del catalizador fue evaluada por FTIR. Los espectros FTIR fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Shimadzu FTIR 8201 PC en la región de 4000 a 400 cm⁻¹. La muestra sólida fue diluida con KBr (3% w) y se compactó en forma de pastilla antes de la adquisición del espectro.

La basicidad relativa del catalizador y de los demás materiales utilizados como catalizadores fue evaluada siguiendo el procedimiento reportado por Yang et al.²² Las

mediciones se realizaron suspendiendo 0.5 g del catalizador en 3 mL de agua desmineralizada y sometiendo la mezcla a sonicación durante 30 minutos. Después de la centrifugación y filtración, se midió el pH de las soluciones con un medidor de pH previamente calibrado con soluciones tampón. La determinación de la basicidad total se realizó mediante una titulación utilizando ácido benzoico, siguiendo el método reportado por Fraile et al.⁷³ Se preparó una suspensión de 0.15 g del catalizador en una solución de tolueno (2 mL, 0.1 mg/mL) que contenía fenolftaleína como indicador. La mezcla se agitó durante 30 minutos, y posteriormente se tituló con una solución de ácido benzoico (0.01 M) en tolueno. La basicidad fue expresada como mmol de ácido benzoico/g de catalizador.

II.3.2.4. Ensayos catalíticos de despolimerización de PC-BPA

Las reacciones se llevaron a cabo en reactores de vidrios compuestos de tubos de vidrio de 10 mL con tapas a rosca. En cada reactor, PC-BPA (\cong 2 mmol de unidad monomérica de PC-BPA) y el catalizador (20 % p/p respecto a la unidad monomérica del PC-BPA) fueron pesados, agregando a continuación el solvente seleccionado (THF o DMF, 2 mL) y el propilenglicol como agente despolimerizante (2 mmol). Posteriormente, los reactores se llevaron a 90°C a un baño de arena sobre manta calefactora (baño seco) equipado con control de temperatura durante 5 h. Se incluyó un blanco de reacción en el que no se utilizó ningún catalizador, para evaluar posibles conversiones térmicas. Además, se realizó un control positivo utilizando TEA como catalizador líquido.

Finalizado el tiempo de reacción preestablecido, la reacción fue enfriada a temperatura ambiente y se separó el catalizador por centrifugación. Se tomó una alícuota

⁷³ Fraile, J. M., García, N., Mayoral, J. A., Pires, E., & Roldán, L. (2009). The basicity of mixed oxides and the influence of alkaline metals: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, 87-94.

(20 μL en 500 μL de solvente deuterado) la cual fue analizada por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear protónica (^1H -RMN) para determinar el avance de la despolimerización y la formación del carbonato de propileno.

II.3.2.5. Análisis de las muestras

Las muestras fueron analizadas por espectroscopía ^1H -RMN con un espectrómetro Bruker modelo Avance operando a una frecuencia de protón de 300 MHz utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente. La conversión fue determinada mediante la integración de las señales de los protones metílicos de las diferentes especies. Las señales fueron deconvolucionadas con el software MNova, obteniéndose tres picos con máximos de corrimiento químico en 1.69 ppm, 1.65 ppm y 1.62 ppm, correspondientes a los protones metílicos de PC-BPA ($I_{\text{PC-BPA}}$), oligómeros ($I_{\text{Oligomeros}}$) y BPA libre (I_{BPA}), respectivamente. La conversión del reactivo PC-BPA ($X_{\text{PC-BPA}}$) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$X_{\text{PC-BPA}} = 100 - \left(\frac{I_{\text{PC-BPA}}}{I_{\text{PC-BPA}} + I_{\text{Oligomeros}} + I_{\text{BPA}}} * 100 \right) \quad \text{(Ecuación II.17)}$$

El rendimiento del carbonato cíclico de propileno fue calculado considerando los moles iniciales de PC-BPA introducidos al inicio de la reacción y la relación de las señales de las especies involucradas. En particular, se consideró la integral de la señal de los protones metílicos del BPA (I_{BPA}), y la integral de la señal de los protones metílicos (1.45 y 1.50 ppm), las cuales corresponden a protones del metilo del producto carbonato de propileno (I_{CP}). El rendimiento de carbonato de propileno (Y_{CP}) fue calculado como sigue:

$$Y_{\text{CP}} = \frac{\frac{I_{\text{CP}}}{3}}{\frac{I_{\text{BPA}}}{6}} * \frac{100}{n_{\text{PC-BPA}}^0} \quad \text{(Ecuación II.18)}$$

II.3.3. Resultados

II.3.3.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

En esta sección se aborda no solo la caracterización fisicoquímica del material sintetizado, sino también la de todos los demás materiales utilizados como catalizadores, los cuales fueron fundamentales para evaluar la actividad catalítica del catalizador sintetizado. En la **Tabla II.4** se presentan las principales propiedades fisicoquímicas de los materiales utilizados como catalizadores, considerando datos experimentales y bibliográficos.^{74,75,76,77,78,79,80}

Tabla II.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Catalizador	Sg (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	pH	Basicidad total (mmol/g)
CaO	3	0.01	10	13.81	3.3
CaCO ₃	6	0.02	11	12.26	2.9
Ca(OH) ₂	7	0.02	15	14.01	3.8
Cáscara de huevo tratada a 200°C (C200)	3	0.03	14	11.67	1.1
Cáscara de huevo tratada a 900°C (C900)	6	0.03	12	13.85	3.1

⁷⁴ Goli, J., & Sahu, O. (2018). Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. *Renewable Energy*, 128, 142-154. doi:10.1016/j.renene.2018.05.048

⁷⁵ Watcharathamrongkul, K., Jongsomjit, B., & Phisalaphong, M. (2010). Calcium oxide based catalysts for ethanolysis of soybean oil. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*, 32(6), 627-634.

⁷⁶ Antzara, A., Heracleous, E., & Lemonidou, A. A. (2014). Development of CaO-based Mixed Oxides as Stable Sorbents for Post-Combustion CO₂ Capture Via Carbonate Looping. *Energy Procedia*, 63, 2160-2169.

⁷⁷ Gao, Y., & Xu, C. (2012). Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst. *Catalysis Today*, 1(1), 107-111. doi:10.1016/j.cattod.2011.12.004

⁷⁸ Awogbemi, O., Inambao, F., & Onuh, E. I. (2020). Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. *Heliyon*, 6(10), e05283. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e05283

⁷⁹ Buasri, A., Chaiyut, N., Loryuenyong, V., Wongweang, C., & Khamsrisuk, S. (2013). Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Sustainable Energy*, 1(2), 7-13. doi:10.12691/rse-1-2-1

⁸⁰ Deharbe, M. d., Gomez, L. E., Boix, A. V., & Serra, R. M. (2023). Synthesis and characterization of eggshell-based catalysts for the treatment of gaseous pollutants. *Applied Catalysis A: General*, 668, 119471. doi:10.1016/j.apcata.2023.119471

En base a los valores reportados en la **Tabla II.4** es posible concluir que todos los catalizadores son sólidos de baja área superficial, bajo tamaño de poro y bajo diámetro de poro, indicando que son materiales de estructura densa y compacta, típico de materiales inorgánicos másicos.

Los difractogramas correspondientes a las muestras **C200** y **C900** se presentan en la **Figura II.30**. La muestra **C200** muestra un patrón dominado por señales de CaCO_3 , mientras que en **C900** se observa mayoritariamente CaO , lo que indica la conversión térmica del carbonato a óxido a $900\text{ }^\circ\text{C}$. También se identifican señales atribuibles a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, producto de la hidratación superficial del CaO .

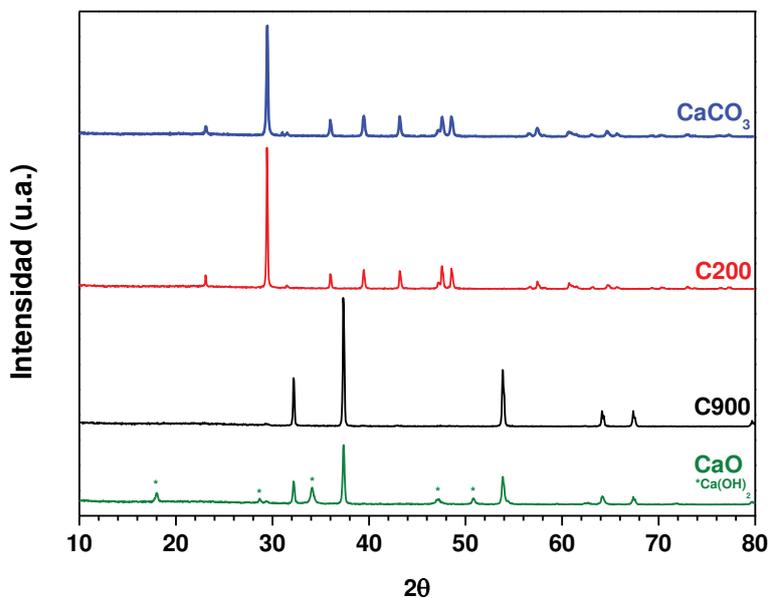


Figura II.30. Difractogramas correspondientes a las muestras **C200** y **C900**. Se incluyen los patrones de CaCO_3 y CaO comerciales como referencia. Las señales marcadas con asteriscos (*) corresponden a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado por hidratación superficial del CaO .

En la **Figura II.31** se presentan los espectros FTIR de los materiales obtenidos a partir de cáscaras de huevo, confirmando la presencia predominante de las especies CaCO_3 y CaO , en concordancia a los datos experimentales y con la información reportada en la bibliografía. Para el material tratado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (**C200**), se observan señales características del CaCO_3 . En particular, se destaca una banda pronunciada centrada en

1700 cm^{-1} atribuida al estiramiento C=O. Además, los picos a 1469, 875 y 713 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del grupo carbonato, mientras que las señales a 2964, 2881, 2520 y 1802 cm^{-1} se asocian a combinaciones características de bandas del CO_3^{2-} . Por otro lado, en el espectro FTIR del material tratado a 900 °C (C900), las señales evidencian la presencia de la especie CaO. La señal a 415 cm^{-1} se asigna al estiramiento simétrico de Ca–O, mientras que las bandas a 1088 y 1425 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del C–O relacionadas con CO_2 adsorbido en la superficie de CaO. Adicionalmente, el pico a 3642 cm^{-1} es característico de los grupos OH presentes en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

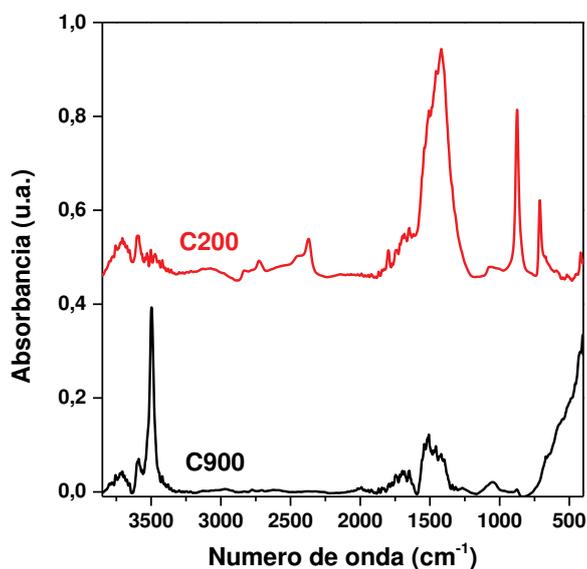


Figura II.31. Espectros FTIR de los materiales obtenidos a partir de cáscaras de huevo.

Finalmente, los valores obtenidos de la basicidad relativa de los compuestos analizados indicarían que todos los materiales presentarían una basicidad relativamente similar, cuyos valores de pH están comprendidos entre 11-14. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial muestra el valor de pH más alto (14.01), consistente con su naturaleza altamente básica, seguido por el CaO comercial con un pH de 13.81. Por otro lado, el CaCO_3 comercial presenta un valor de 12.26, reflejando su menor basicidad en comparación con las especies mencionadas. La cáscara de huevo tratada a 200°C exhibe un pH de 11.67, menor

al del CaCO_3 comercial. Este resultado podría explicarse por la presencia de un 5% estimado de impurezas según reportado en la bibliografía, lo que puede reducir su basicidad relativa. En contraste, el tratamiento térmico a 900°C genera un material con un pH de 13.85, valor comparable al del CaO comercial, indicando una conversión predominante del carbonato de calcio a óxido de calcio luego del tratamiento térmico a 900°C . El orden creciente de basicidad relativa es: $\text{C200} < \text{CaCO}_3 < \text{CaO} \cong \text{C900} < \text{Ca(OH)}_2$. Como era de esperar, los valores de basicidad total resultan consistentes con este orden.

II.3.3.2. Ensayos catalíticos de despolimerización de PC-BPA utilizando propilenglicol como agente despolimerizante

Se llevaron a cabo las reacciones en THF y DMF bajo diferentes condiciones experimentales: sin catalizador, utilizando TEA como catalizador líquido, con los sólidos comerciales CaO , CaCO_3 y Ca(OH)_2 , y empleando los materiales de cáscara de huevo tratados térmicamente a 200°C (**C200**) y 900°C (**C900**).

Los resultados de conversión de PC-BPA y rendimiento al carbonato de propileno, utilizando los diferentes materiales catalíticos se presentan en la **Tabla II.5**. Utilizando THF como solvente, en ausencia de catalizador, no se observó la despolimerización del PC-BPA en las condiciones de reacción estudiadas. Como era de esperarse, el uso de TEA dio lugar a una conversión de PC-BPA ($X_{\text{PC-BPA}}$) del 94% y rendimiento hacia el carbonato de propileno del 74% (Y_{CP}), siendo éste el único producto observado.

En cuanto a las sustancias comerciales estudiadas, el carbonato de calcio (CaCO_3) y el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) mostraron ser capaces de promover la reacción bajo las condiciones estudiadas, alcanzando conversiones $X_{\text{PC-BPA}}$ del 68 % y 66 %, respectivamente, y rendimientos Y_{CP} del 40 % y 42 %. De las sustancias comerciales, el óxido de calcio (CaO), destacó como el mejor catalizador, con una conversión $X_{\text{PC-BPA}}$

del 94 % y un rendimiento Y_{CP} del 68 %, valores que son comparables a los obtenidos con TEA, evidenciando su alta eficiencia para la despolimerización de PC-BPA.

Tabla II.5. Despolimerización de PC-BPA con propilenglicol usando THF y DMF como solventes.

Catalizador	THF		DMF	
	X_{PC-BPA} (%)	Y_{CP} (%)	X_{PC-BPA} (%)	Y_{CP} (%)
Sin catalizador	0	0	28	24
TEA	96	74	97	95
CaO	94	68	94	78
CaCO ₃	68	40	89	70
Ca(OH) ₂	66	42	97	82
C200	9	4	-	-
C900	84	47	99	89

[T = 90 °C; t = 5 h; % catalizador = 20 % p/p respecto a la unidad monomérica]

En cuanto a la cáscara de huevo tratada a 200°C, no se observó una conversión significativa ni rendimientos apreciables luego de 5 horas de reacción. No obstante, la cáscara de huevo tratada a 900°C sí mostró conversión y rendimientos similares a los obtenidos con el catalizador TEA, lo que indica que este material actúa como un excelente catalizador para la despolimerización de PC-BPA y la formación de carbonato de propileno. La alta actividad de la cáscara de huevo tratada a 900°C puede atribuirse a su transformación en CaO, lo que confirma que este óxido es el principal responsable de la actividad catalítica en la despolimerización del PC-BPA.

Resultados más promisorios fueron obtenidos cuando se utilizó DMF como solvente. En este caso comparando los resultados obtenidos con TEA y **C900**,

se alcanzaron conversiones X_{PC-BPA} del 97 % y 99 %, y rendimientos Y_{CP} del 95 % y 89 %, respectivamente.

El análisis de los espectros obtenidos reveló que el perfil de productos generado tanto con las sustancias comerciales como con los materiales derivados de cáscaras de huevo fue similar. No se detectó la formación de carbonatos acíclicos, lo que permite descartar un ataque intermolecular del grupo hidroxilo de una segunda molécula de propilenglicol al grupo carbonilo. (**Figura II.32**).

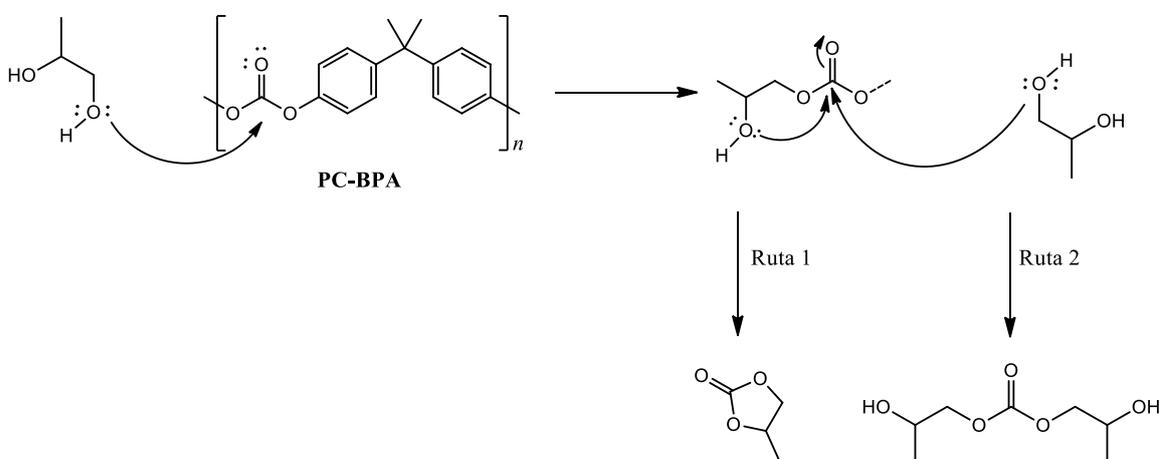


Figura II.32. Posibles rutas de alcoholisis utilizando propilenglicol.

En la **Figura II.33** se propone una vía plausible por la cual el catalizador de CaO derivado de cáscaras de huevo facilita la reacción. En esta propuesta, los sitios básicos del oxígeno superficial del CaO generan una desproporción de cargas que favorece la desestabilización del hidrógeno del grupo hidroxilo primario del propilenglicol. Esto conduce a un aumento en la densidad electrónica del oxígeno del alcohol, lo que incrementa su carácter nucleofílico. De este modo, se ve favorecido el ataque del grupo hidroxilo al carbono carbonílico del PC-BPA, lo que impulsa el avance de la reacción.

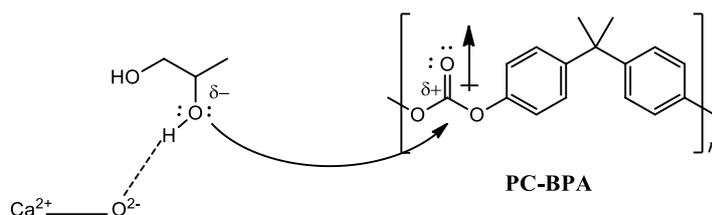


Figura II.33. Mecanismo de acción del catalizador obtenido de cáscaras de huevo y tratado térmicamente a 900°C durante 2 h.

II.3.4. Conclusiones parciales

Se sintetizó óxido de calcio a partir de cáscaras de huevo tratadas térmicamente a 900 °C (**C900**) para ser utilizado como catalizador en la despolimerización química de policarbonato de bisfenol A (PC-BPA) mediante alcoholisis con propilenglicol. Este catalizador mostró una actividad comparable al CaO comercial y al catalizador trietilamina (TEA), alcanzando una conversión del 99 % de PC-BPA y un rendimiento del 89 % hacia carbonato de propileno a 90 °C de temperatura de reacción, luego de 5 h de reacción, utilizando DMF como solvente de reacción y propilenglicol como agente depolimerizante.

El análisis espectroscópico confirmó la formación exclusiva de carbonato cíclico de propileno como coproducto. Este comportamiento fue consistente para todos los catalizadores evaluados, incluyendo el CaO derivado de cáscaras de huevo.

El tratamiento térmico a 900 °C fue esencial para transformar el carbonato de calcio presente en las cáscaras de huevo en óxido de calcio, como fue evidenciado por la caracterización del material. Este material demostró ser un catalizador económico y eficiente, promoviendo la reacción estudio. Estos resultados evidencian el potencial del CaO derivado de cáscaras de huevo como un catalizador sólido y sostenible para el reciclaje químico de plásticos, ofreciendo una alternativa efectiva y ambientalmente responsable frente a los métodos convencionales.

**III. MATERIALES CATALÍTICOS CON
PROPIEDADES ÁCIDAS EN REACCIONES
DE INTERÉS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA**

III. Desarrollo y aplicación de materiales catalíticos con propiedades ácidas en reacciones de interés en la industria química

En este capítulo se describe la funcionalización química de los materiales inorgánicos sílica y alúmina mediante la incorporación de grupos sulfónicos y *N*-propilsulfámicos, generando sitios ácidos de Brønsted. Además de describir su síntesis, también se presentan los resultados obtenidos de su caracterización fisicoquímica, así como también su evaluación catalítica en la síntesis de solketal. En especial, se analiza la capacidad que presentan estos materiales para promover la reacción de acetalización, evaluando su función en la cinética y selectividad del proceso.

III.1. Introducción

III.1.1. Solketal

El crecimiento sostenido de la población, sumado al avance de la urbanización e industrialización en las últimas décadas, ha generado un incremento significativo en la demanda energética.¹ Esta necesidad ha conducido a un consumo intensivo de combustibles fósiles, lo que ha impulsado a la comunidad científica a desarrollar alternativas renovables y sostenibles que contribuyan a reducir la dependencia de estos recursos.² En este marco, el biodiésel se posiciona como una fuente de energía renovable con propiedades favorables, como biodegradabilidad, baja toxicidad y neutralidad en emisiones de carbono.³ Su producción se basa en la transesterificación de triglicéridos, obtenidos a partir de aceites vegetales o grasas animales. No obstante, la expansión de la

¹ Sorrell, S. (2015). Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74-82. doi:10.1016/j.rser.2015.03.002

² Zhironkin, S., & Abu-Abed, F. (2024). Fossil Fuel Prospects in the Energy of the Future (Energy 5.0): A Review. *Energies*, 17, 5606-5631. doi:10.3390/en17225606

³ Suhara, A., Karyadi, Gazali Herawan, S., Tirta, A., Idris, M., Roslan, M. & Veza, I. (2024). Biodiesel Sustainability: Review of Progress and Challenges of Biodiesel as Sustainable Biofuel. *Clean technologies*, 886-906. doi:10.3390/cleantechnol6030045

industria del biodiésel conlleva el desafío de gestionar el glicerol generado como subproducto, un aspecto clave para la viabilidad del proceso.⁴ Por cada tonelada de biodiésel producida, se generan aproximadamente 0,1 toneladas de glicerol crudo, lo que plantea dificultades en su manejo y potenciales impactos ambientales.⁵ Si bien el glicerol tiene aplicaciones en sectores como la industria alimentaria, farmacéutica, de polímeros y cosmética, su producción excede ampliamente la demanda actual, lo que hace imperativo su aprovechamiento.

Con el objetivo de valorizar el glicerol excedente generado en la transesterificación y mejorar la sustentabilidad de la producción de biodiésel, es fundamental emplear estrategias catalíticas eficientes que permitan su conversión en productos de alto valor agregado. Entre las diversas alternativas exploradas, se han estudiado procesos como la hidrogenólisis para obtener propilenglicol⁶, la oxidación para la síntesis de dihidroxiacetona,⁷ el reformado para la producción de gas de síntesis⁸, la cloración para generar epíclorhidrina⁹, la deshidratación para obtener acroleína¹⁰ y la transesterificación para la síntesis de carbonato de glicerol.¹¹

Entre estas opciones, la acetalización se destaca como una estrategia particularmente prometedora, ya que permite la transformación del glicerol mediante su

⁴ Liu, Y., Zhong, B., & Lawal, A. (2022). Recovery and utilization of crude glycerol, a biodiesel byproduct. *RSC Advances*, 12, 27997. doi:10.1039/d2ra05090k

⁵ Harussani Moklis, M., Cheng, S., & Cross, J. (2023). Current and Future Trends for Crude Glycerol Upgrading to High Value-Added Products. *Sustainability*, 15, 2979. doi:10.3390/su15042979

⁶ Liu, S., Yu, Z., Lu, C., Wang, Y., Sun, F., Sun, Z., Liu, Y., Shi, Y. & Wang, A. (2023). Copper carbide composite catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Fuel*, 334(2), 126763. doi:10.1016/j.fuel.2022.126763

⁷ Shen, L., Chen, X., Chen, X., Qin, Y., Shao, S., Zhu, G., & Yin, H. (2023). The support influence of Au-based catalysts in glycerol selective oxidation to glyceric acid. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 98, 179-187. doi:10.1002/jctb.7234

⁸ Shafiqah, M.-N., Mohamed, H., Panpranot, J., & Abidin, S. (2024). Catalytic evaluation of Pd-promoted Ni-Co/Al₂O₃ catalyst for glycerol dry reforming: Assessing hydrogen-rich syngas production, kinetics and mechanisms. *Chemical Engineering Science*, 285, 119567. doi:10.1016/j.ces.2023.119567

⁹ Madej, L., & Kiss, A. (2023). Eco-efficiency improvements in the propylene-to-epichlorohydrin process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2110-2121. doi:10.1002/jctb.7453

¹⁰ Sandid, A., Esteban, J., D'Agostino, C., & Spallina, V. (2023). Process assessment of renewable-based acrylic acid production from glycerol valorisation. *Journal of Cleaner Production*, 418, 138127. doi:10.1016/j.jclepro.2023.138127

¹¹ Zaher, S., Christ, L., Abd El Rahim, M., Ali, K., & Karamé, I. (2017). Green acetalization of glycerol and carbonyl catalyzed by FeCl₃·6H₂O. *Molecular Catalysis*, 438, 204-213. doi:10.1016/j.mcat.2017.06.006

condensación con acetona, dando lugar a la formación de solketal (acetal cíclico de cinco miembros, 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il metanol) y dioxano (acetal cíclico de seis miembros, 2,2-dimetil-1,3-dioxan-4-il metanol), **Figura III.1**.

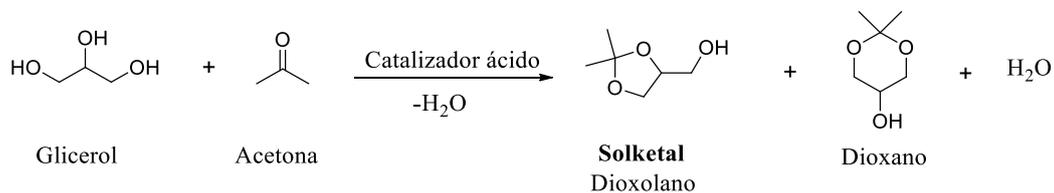


Figura III.1. Formación de los acetales cíclicos solketal y dioxano por condensación de glicerol con acetona.

El solketal ha sido identificado como un aditivo para combustibles con propiedades beneficiosas, ya que mejora el flujo a bajas temperaturas y aumenta la estabilidad a la oxidación de los combustibles empleados en transporte. Su incorporación en mezclas con gasolina (nafta) no solo reduce la emisión de contaminantes gaseosos y material particulado, sino también actúa como agente antidetonante, elevando el índice de octano en aproximadamente 2,5 unidades al minimizar la formación de gomas.¹² Además, el solketal tiene aplicaciones en síntesis química como solvente ecológico, plastificante, surfactante, agente suspensor en formulaciones farmacéuticas, aditivo anticongelante y compuesto saborizante, entre otras tantas aplicaciones.¹³

III.1.2. Catalizadores para la reacción de acetalización de glicerol

La acetalización del glicerol con acetona es una reacción exotérmica que requiere la presencia de sitios ácidos para promover la formación de solketal. Esta transformación puede llevarse a cabo empleando tanto catalizadores ácidos líquidos como sólidos. Los catalizadores líquidos más empleados incluyen H₂SO₄, ácido *p*-toluenosulfónico, H₃PO₄, HCl y SnCl₂. Estos compuestos favorecen la eficiencia de la reacción y minimizan la

¹² Alptekin, E., & Canakci, M. (2017). Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, 124, 504-509. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.06.064

¹³ Shalla, A., Khan, S., & Ul, S. (2022). *Handbook of Biomass Valorization for Industrial Applications*. Nueva York: Wiley.

resistencia a la transferencia de masa; sin embargo, presentan desventajas relacionadas con su recuperación, generación de residuos, dificultades en la purificación del producto, costos y corrosividad.¹⁴ En contraste, el uso de catalizadores sólidos se ha investigado como una alternativa más sostenible. Diversos catalizadores ácidos sólidos han sido evaluados en la acetalización del glicerol, incluyendo arcillas ácidas, heteropoliácidos, resinas de intercambio iónico, redes metal-orgánicas sulfatadas, catalizadores sólidos ácidos mesoporosos, óxidos mixtos y zeolitas mesoporosas.^{15,16,17} Estos materiales han mostrado una notable actividad catalítica gracias a su acidez, alta superficie específica, baja toxicidad y facilidad de separación del medio de reacción. Estas características contribuyen a reducir la corrosión y minimizar la generación de residuos. En consecuencia, estos materiales representan una opción más viable desde el punto de vista económico e industrial.

III.1.3. Mecanismo de la reacción de acetalización de glicerol

La reacción de acetalización entre la acetona y el glicerol implica, en general, la activación de los grupos carbonilo bajo la acción de un catalizador ácido, lo que da lugar a una reacción de adición nucleofílica seguida de una eliminación para generar el solketal. Los sitios ácidos del catalizador desempeñan un papel decisivo en la reacción de acetalización entre el glicerol y la acetona.¹⁸ Además de solketal, la reacción también puede producir el isómero cíclico de seis miembros dioxano. No obstante, la formación

¹⁴ Corma, A., & García, H. (2003). Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chemistry Reviews*, 103(11), 4307-4365. doi:10.1021/cr030680z

¹⁵ Deutsch, J., Martin, A., & Lieske, H. (2007). Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol. *Journal of Catalysis*, 245, 428-435. doi:10.1016/j.jcat.2006.11.006

¹⁶ Ao, S., & Lalthazuala Rokhum, S. (2022). Recent Advances in the Valorization of Biodiesel By-Product Glycerol to Solketal. *Journal of Chemistry*, 4938672, 1-18. doi:10.1155/2022/4938672

¹⁷ Dias, C., Viana, A., Cunha-Silva, L., & Balula, S. (2024). The Role of the Heterogeneous Catalyst to Produce Solketal from Biodiesel Waste: The Key to Achieve Efficiency. *Nanomaterials*, 14, 828-843. doi:10.3390/nano14100828

¹⁸ Nanda, M. R., Zhang, Y., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H. S., & Xu, C. (2016). Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1022-1031. doi:10.1016/j.rser.2015.12.008

del anillo de cinco miembros está favorecida tanto cinética como termodinámicamente, lo que convierte al solketal en el producto principal.¹⁹

III.1.3.1. Mecanismo de reacción con ácidos de Brønsted

Si bien tanto los ácidos de Brønsted como los ácidos de Lewis pueden mejorar la eficiencia de conversión de glicerol a solketal, los mecanismos de reacción asociados a sus sitios ácidos son distintos. Los ácidos de Brønsted promueven la formación de solketal mediante la protonación del grupo carbonilo de la acetona, lo que incrementa su electrofilicidad y facilita el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo primario del glicerol. Como resultado se forma un hemiacetal que bajo condiciones ácidas sufre una deshidratación para generar un intermedio carbocatiónico. Finalmente, en presencia del catalizador, el grupo hidroxilo terminal o secundario del glicerol reacciona con el carbocatión intermedio formado en la condensación por deshidratación, lo que da lugar a la formación de los productos cíclicos y agua, **Figura III. 2.**²⁰

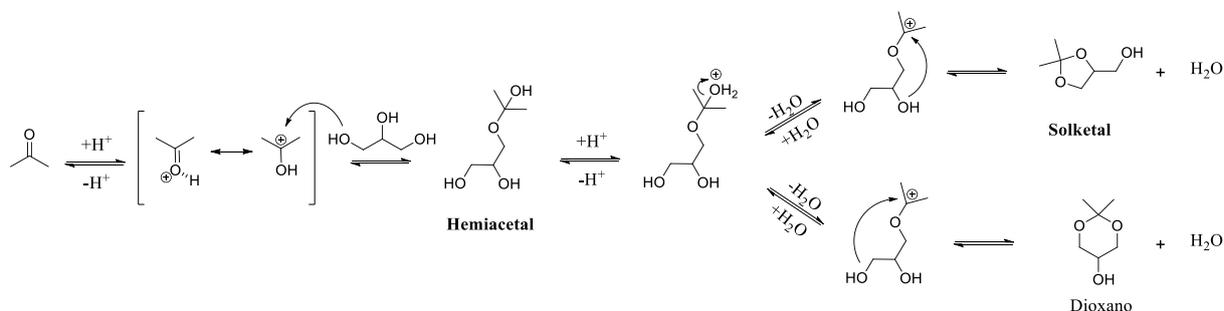


Figura III.2. Mecanismo de acetalización catalizado por ácidos de Brønsted.

III.1.3.2. Mecanismo de reacción con ácidos de Lewis

Por otro lado, los ácidos de Lewis atacan preferentemente el grupo carbonilo de la acetona, generando un centro electrofílico mediante la activación del carbono carbonílico (**Figura III.3.**). Como resultado, el átomo de carbono del grupo cetona, con

¹⁹ Maurya, S., & Sharma, Y. C. (2024). A facile approach for the synthesis of solketal, a fuel additive, from biowaste glycerol using transition metal-based solid acid catalysts. *RSC Advances*, 14, 39511-39522. doi:10.1039/D4RA05455E

²⁰ Calvino-Casilda, V., Stawicka, K., Trejda, M., Ziolk, M., & Bañares, M. (2014). Real-Time Raman Monitoring and Control of the Catalytic Acetalization of Glycerol with Acetone over Modified Mesoporous Cellular Foams. *The Journal of Physical Chemistry*, 118(20), 10780-10791. doi:10.1021/jp500651e

una carga relativamente positiva, se condensa con el glicerol para formar un hemiacetal. En esta etapa, el doble enlace del carbonilo se rompe, permitiendo que cualquier grupo hidroxilo del glicerol ataque el centro electrofílico, dando lugar a una reacción de adición nucleofílica y la formación de un intermediario hemiacetal. Posteriormente, el solketal y el agua se generan mediante un proceso de condensación por deshidratación, catalizado por los sitios ácidos del ácido de Lewis.²¹

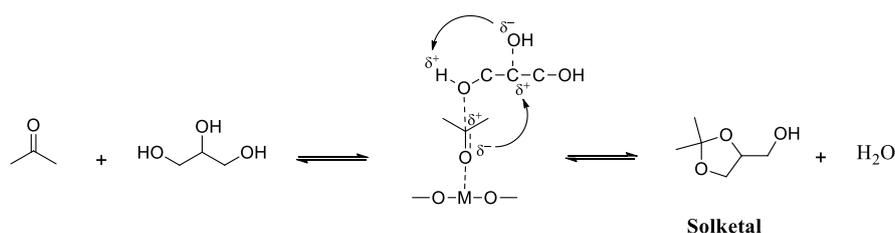


Figura III.3. Mecanismo de acetalización catalizado por ácidos de Lewis.

III.1.3.3. Mecanismo de reacción sinérgico Brønsted-Lewis

En el proceso sinérgico entre los ácidos de Brønsted y Lewis, el ácido de Lewis induce la polarización del grupo carbonilo de la acetona, lo que permite que el grupo hidroxilo en la posición 1 del glicerol ataque el átomo de carbono carbonílico. Al mismo tiempo, el oxígeno del carbonilo de la acetona se enlaza con el átomo de carbono central del glicerol. El sitio ácido (protón) del ácido de Brønsted interactúa con el grupo hidroxilo intermedio del glicerol, facilitando la eliminación de moléculas de agua.^{22,23}

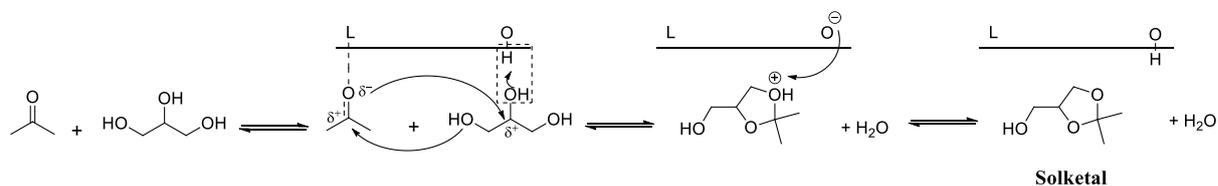


Figura III.4. Mecanismo de acetalización catalizado en forma sinérgica por ácidos de Brønsted y de Lewis.

²¹ Menezes, F. D., Guimaraes, M. D., & da Silva, M. J. (2013). Highly Selective SnCl₂-Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 16709-16713. doi:10.1021/ie402240j

²² Janiszewska, E., Kowalska-Kuś, J., Góra-Marek, K., Szymocha, A., & Nowińska, K. (2019). Modification of silicalite-1 with ammonium compounds aimed at preparation of acidic catalyst for acetalization of glycerol with acetone. *Applied Catalysis A: General*, 581, 1-10. doi:10.1016/j.apcata.2019.05.012

²³ Wang, L., Du, X., Zhang, D., Hu, T., Ren, D., & Huo, Z. (2024). Recent Progress in Solketal Synthesis from Glycerol and Acetone. *Chemistry Select*, 9, 1-15. doi:doi.org/10.1002/slct.202400111

En base a lo expuesto previamente, el objetivo de esta etapa de la tesis fue funcionalizar los óxidos inorgánicos sílice y alúmina mediante la incorporación de grupos sulfónicos y *N*-propilsulfámicos, con el fin de evaluar su desempeño como catalizadores sólidos ácidos en la síntesis de solketal.

III.2. Experimental

III.2.1. Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico de origen comercial. La sílica y la alúmina fueron de grado cromatográfico (Sigma Aldrich). La acetona fue destilada de acuerdo a las recomendaciones de referencia.²⁴

III.2.2. Preparación de los catalizadores

La sílice y la alúmina fueron funcionalizadas por dos procedimientos distintos: por tratamiento directo con ácido sulfúrico (**S**) y por sililación inicial con un grupo sililalquilamina y posterior sulfonación (**AS**). En ambos casos fue necesario inicialmente activar la superficie de los óxidos, para favorecer la funcionalización posterior. Para realizar la activación, 20 g de dichos óxidos fueron tratados bajo reflujo en ácido clorhídrico concentrado (6 M) durante 2 horas (100 mL). Posteriormente, fueron lavados con agua deionizada y secados en estufa a 100 °C.²⁵

Para la funcionalización por tratamiento directo con ácido sulfúrico²⁶, se agregaron 10 g cantidad del óxido activado a una solución acuosa de ácido sulfúrico 15 % p/v (50 mL). Se sonicó durante 2 horas y posteriormente se lo secó en una placa calefactora para

²⁴ Vogel, A. I. (1989). *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Londres: Longman Scientific & Technical.

²⁵ Karimi, B., & Ghoreishi-Nezhad, M. (2007). Highly chemoselective acetalization of carbonyl compounds catalyzed by a novel recyclable ammonium triflate-functionalized silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 277, 262-265. doi:10.1016/j.molcata.2007.08.001

²⁶ Riego, J. M., Sedin, Z., Zaldivar, J. M., Marziano, N. C., & Tortato, C. (1996). Sulfuric Acid on Silica-gel: an Inexpensive Catalyst for Aromatic Nitration. *Tetrahedron Letters*, 37(4), 513-516. doi:10.1016/0040-4039(95)02174-4

eliminar el solvente. Una vez seco, se lavó con etanol para sacar todo el excedente de sulfatos libres utilizando un equipo de extracción continua (Soxhlet), hasta que el test de sulfatos libre (mediante precipitación con cloruro de bario) dio negativo. Tras ser secados en estufa a 110°C por 12 horas, se obtuvieron los óxidos funcionalizados los cuales fueron denominados como **SiO₂-S** y **Al₂O₃-S**, respectivamente.

Para la funcionalización con grupos sulfónicos por tratamiento indirecto, inicialmente los óxidos activados (10 g) fueron tratados con 3-aminopropiltriethoxisilano (APS) en tolueno seco por 18 h, manteniendo una relación masa de catalizador/masa de APS = 15/1, y una relación solvente/APS = 100/1.^{25,27} Los óxidos tratados fueron luego filtrados y lavados con tolueno caliente por 12 horas en un equipo de extracción continua (Soxhlet) y luego secados en estufa a 110°C. Teniendo en cuenta que los óxidos quedan funcionalizados con grupos *N*-amino-propilo, los mismos fueron denominados como **SiO₂-A** y **Al₂O₃-A**, respectivamente. Posteriormente, se agregó ácido clorosulfónico (1 g, 0,6 mL) a los óxidos inorgánicos funcionalizados con grupos amino (**SiO₂-A** y **Al₂O₃-A**) (5 g) en cloroformo (20 mL) a 0°C durante 2 horas, siguiendo un protocolo similar al reportado en la bibliografía^{28,29,30}. Luego de que la adición fue completa, la mezcla fue agitada por 2 horas hasta que cesó la evolución del gas HCl. Los materiales sólidos fueron filtrados y lavados con etanol caliente en un equipo de extracción continua (Soxhlet) hasta que el test de sulfatos libre dio negativo. Luego fueron

²⁷ Hao, D., Zhang, J., Lu, H., Leng, W., Ge, R., Xiaonan, D., & Gao, Y. (2014). Fabrication of a COF-5 membrane on a functionalized α -Al₂O₃ ceramic support using a microwave irradiation method. *Chemical Communications*, 60, 1462-1464. doi:10.1039/C3CC48065H

²⁸ Jetti, S., Bhatewara, A., Kadre, T., & Jain, S. (2014). Silica-bonded *N*-propyl sulfamic acid as an efficient recyclable catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones/thiones under heterogeneous conditions. *Chinese Chemical Letters*, 469-473. doi:10.1016/j.ccl.2013.12.022

²⁹ Rashedian, F., Saberi, D., & Niknam, K. (2010). Silica-Bonded *N*-Propyl Sulfamic Acid: A Recyclable Catalyst for the Synthesis of 1,8-Dioxo-decahydroacridines, 1,8-Dioxo-octahydroxanthenes and Quinoxalines. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 998-1006. doi:10.1002/jccs.201000139

³⁰ Niknam, K., Jafarpour, N., & Niknam, E. (2011). Silica-bonded *N*-propylsulfamic acid as a recyclable catalyst for the synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones. *Chinese Chemical Letters*, 22(1), 69-72. doi:10.1016/j.ccl.2010.09.013

secados en horno a 110°C toda la noche para obtener los materiales inorgánicos funcionalizados con grupos *N*-propilsulfámicos de naturaleza ácida, los cuales fueron denominados como como **SiO₂-AS** y **Al₂O₃-AS**, respectivamente.

III.2.3. Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados fueron investigadas por isotermas de fisisorción de nitrógeno (N₂) a 77 °K utilizando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020. Las condiciones de pretratamiento utilizadas en el paso de desgasificación de las muestras fueron de 60°C durante 72 horas. El área superficial aparente fue determinada por la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen total de poro (V_P) fue determinado por los volúmenes de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.95, y el diámetro de poro (DP) fue estimado por el método BJH.

La estructura cristalográfica de los materiales se obtuvo a través de la difracción de rayos X utilizando un difractómetro PANALYTICAL-Empyrean 2017. Las mediciones fueron realizadas en un rango de 10.0 a 80.0°, operando a 40 kV y 45 mA, step de 0.02 y con una velocidad de barrido de 2° min⁻¹. El equipo cuenta con un ánodo de cobre como fuente de rayos X con un monocromador para la banda Cu Kα (λ = 1.5442 Å). La morfología de los materiales sintetizados fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un instrumento de mesada marca Phenom World ProX operado a una tensión de 10 kV. Asimismo, la composición elemental de las impurezas fue analizada mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS) acoplada al mismo instrumento.

El análisis termogravimétrico de los materiales sulfonados se realizó empleando un equipo TGA Q500 (TA Instruments) con el programa Universal Analysis, en el cual se cargaron aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de alúmina y se procedió a

calentar con una rampa de temperatura de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 298 hasta 1273 K, bajo atmósfera de nitrógeno.

Los espectros FTIR de los materiales sintetizados fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Shimadzu FTIR 8201 PC en la región de 4000 a 400 cm^{-1} . La muestra sólida fue diluida con KBr (3% p/p) y se comprimió en forma de pastilla antes de la adquisición del espectro. La región comprendida entre 1400 y 1700 cm^{-1} brinda información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del catalizador.³¹ De esta forma, la aparición de un pico de absorbancia alrededor de 1450 cm^{-1} está asociada con la adsorción de piridina a través de enlaces coordinativos sobre sitios ácidos de Lewis (L), mientras que la aparición de un pico de absorbancia a 1540 cm^{-1} está asociado a la formación del ión piridinio por adsorción de la molécula de piridina sobre sitios ácidos de Brønsted (B). En los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, se puede observar la presencia de piridina fisisorbida (H_b , picos a $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ y a 1585 cm^{-1}) pero dichas señales desaparecen al evacuar a mayores temperaturas.

La acidez de los materiales fue evaluada por diferentes procedimientos reportados en la bibliografía. La fuerza ácida fue evaluada por el método de indicadores de Hammett, y por fisisorción de piridina y posterior análisis por FTIR. La acidez total fue determinada por titulación ácido-básica en medio orgánico.

La función de acidez de Hammett (H_0) fue utilizada para medir la fuerza ácida de los catalizadores sólidos empleando varios indicadores de Hammett como antraquinona ($\text{pK}_a = -8.2$), chalcona ($\text{pK}_a = -5.6$), violeta cristal ($\text{pK}_a = +0.8$), 4-aminoazobenceno ($\text{pK}_a = +2.8$) y rojo de metilo ($\text{pK}_a = +4.8$). Los ensayos de cambios de color de los

³¹ Parry, E. P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2(5), 371-379. doi:10.1016/0021-9517(63)90102-7

indicadores de Hammett fueron realizados al transferir 0.1 g de catalizador sólido seco en un Erlenmeyer, agregando 3 gotas de una solución del indicador en tolueno. Las muestras fueron secadas en estufa de vacío a 60°C antes de realizar los ensayos, y fueron sujetos a cambio de color inmediatamente luego del secado.

La naturaleza de los sitios ácidos fue estudiada mediante espectroscopía infrarroja con piridina como molécula sonda. Típicamente, se obtuvo un espectro de fondo de un disco autoportante de muestra pura (25–30 mg) a 25 °C, luego de un pretratamiento al vacío a 100 °C durante 1 h (10 °C/min). Posteriormente, las muestras se calentaron a 120 °C y se expusieron al vapor de piridina (30 µL) durante 1 h, seguido de una purga al vacío durante 1 h a la misma temperatura, para eliminar la piridina fisisorbida. Nuevamente, se adquirió un espectro luego de enfriar la muestra a 25 °C. Se realizó un procedimiento similar a 200 °C para obtener los sitios ácidos fuertes. Los espectros fueron procesados considerando la sustracción del espectro inicial de la muestra antes de la adsorción de piridina.

La cantidad de sitios ácidos totales en los materiales funcionalizados fue determinado por titulación potenciométrica. El catalizador (50 mg) se dispersó en acetonitrilo (20 mL) y se sonicó durante 1 h. A partir de este tiempo, se registró el potencial inicial de la muestra. Luego, se registró el potencial de electrodo con el agregado de la solución de *n*-butilamina hasta llegar a un potencial constante. Una vez que el potencial disminuyó y se alcanzó una meseta clara, se dio por finalizado el análisis. El punto de equivalencia se determinó mediante el método de la primera derivada. Los valores obtenidos (µeq/g de sólido) correspondientes a dicha meseta representan la cantidad total de sitios ácidos presentes en el material.

III.2.4. Ensayos catalíticos

Las reacciones de acetalización se llevaron a cabo en reactores de vidrio batch con tapa a rosca, con una relación molar Glicerol:Acetona de 1:10 con 4 mmoles de Glicerol (G) y 40 mmoles de Acetona (AC). Para la síntesis de solketal (SK), una mezcla de G, AC y de catalizador contenido en un reactor de vidrio con tapa a rosca fue calentada en un baño termostatzado bajo agitación (600 RPM) durante 15-240 minutos a 45-65 °C. Al concluir cada experimento, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó para decantar el catalizador, para luego proceder al análisis del sobrenadante por Cromatografía de Gases (CG).

III.2.5. Análisis de las muestras

Las muestras de reacción fueron diluidas en metanol y analizadas en un cromatógrafo gaseoso (Agilent 6890N, USA) equipado con una columna capilar HP-5 (5% difenil y 95% dimetil polisiloxano, DF: 0.53 μm, ID: 0.5μm, L: 30 m), detector FID, e inyector split/splitless. Las muestras fueron inyectadas con un flujo bajo relación 1:20, utilizando N₂ como gas carrier. La temperatura inicial del horno fue de 70°C y se mantuvo esta temperatura durante 1 min, luego se calentó a 15°C/min hasta llegar a 280°C, y se mantuvo esta temperatura final por 1 min. Las temperaturas del inyector y el detector fueron de 250 y 280°C, respectivamente. El tiempo de análisis total fue de 16 min. La cantidad de G y de SK fueron determinadas utilizando hexadecano como estándar interno. Las conversiones de G fueron calculadas por medio de la expresión:

$$X_G(\%) = \left[\frac{\text{moles de G consumidos}}{\text{moles de G iniciales}} \right] \times 100 = \left[(C_G^0 - C_G^f) / C_G^0 \right] \times 100 \quad (\text{Ecuación III.1.})$$

donde C_G^0 es la concentración inicial de G y C_G^f es la concentración de G al tiempo de reacción t. La selectividad de SK (S_{SK}) y el rendimiento (Y_{SK}) fueron calculados teniendo en cuenta las expresiones:

$$S_{SK} (\%) = \left[\frac{\text{moles de SK}}{\text{moles de G reaccionados}} \right] \times 100 \quad (\text{Ecuación III.2.})$$

$$Y_{SK} (\%) = \left[\frac{\text{moles de SK}}{\text{moles de G consumidos}} \right] \times 100 \quad (\text{Ecuación III.3.})$$

En todos los casos, los ensayos fueron realizados por duplicado y analizados por triplicado. Los resultados son expresados como el promedio de las determinaciones.

III.3. Resultados y Discusión

III.3.1. Funcionalización de los óxidos

La **Figura III.5.** muestra el esquema de funcionalización de los óxidos de silicio (SiO_2) y aluminio (Al_2O_3), según los dos métodos utilizados en ambos casos.

Activación inicial: Exposición de los grupos $-\text{OH}$ superficiales.

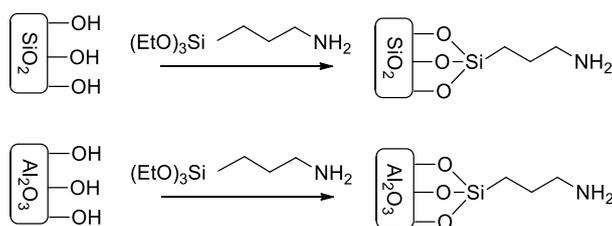


Funcionalización directa: Obtención de los óxidos $\text{SiO}_2\text{-S}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$.



Funcionalización indirecta: Obtención de los óxidos $\text{SiO}_2\text{-AS}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AS}$.

Derivatización con un reactivo sililante compuesto por una cadena hidrocarbonada que tiene en su extremo un grupo amina (obtención de los óxidos $\text{SiO}_2\text{-A}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$)



Reacción de los grupos amino terminales con ácido clorosulfónico.
(Obtención de los óxidos $\text{SiO}_2\text{-AS}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AS}$)

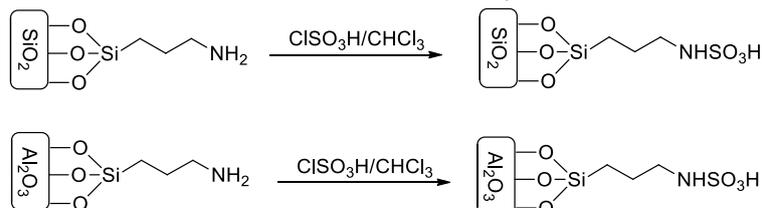


Figura III.5. Esquema de las etapas implicadas en la preparación de los materiales sulfonados a partir de los óxidos SiO_2 y Al_2O_3 .

El procedimiento experimental de funcionalización de cada óxido fue realizado por dos métodos: a) funcionalización directa, que consistió en tratar el óxido correspondiente con ácido sulfúrico; b) funcionalización indirecta, que consistió en una primera etapa en derivatizar con un reactivo sililante compuesto por una cadena hidrocarbonada que tiene en su extremo un grupo funcional amino, y posteriormente, en una segunda etapa, el grupo amino terminal se hace reaccionar con ácido clorosulfónico. En ambos casos, se requiere una etapa previa a la funcionalización, la cual implica una activación de los óxidos por hidrólisis ácida, de manera de obtener materiales donde los grupos –OH superficiales estén expuestos.

III.3.2. Caracterización fisicoquímica del catalizador

En la **Tabla III.1.** se presentan los resultados más relevantes obtenidos de las caracterizaciones de los materiales. En relación al análisis por sortometría, se puede observar que para el caso de SiO₂, la incorporación de grupos sulfónicos por ambos procedimientos no produce cambios sustanciales en las propiedades texturales de dicho óxido. Solo se observa un leve incremento en la superficie específica (SA) y en los valores del diámetro de poro medio (DP), lo cual puede ser atribuido a los leves cambios superficiales que sufrió dicho material durante los procesos de funcionalización. Además, se observa que el volumen de poro (VP) no sufre modificaciones con la funcionalización del material.

En cambio, para la Al₂O₃ sí se observan mayores cambios en sus propiedades texturales con la funcionalización. Se evidencia que la superficie específica (SA), el volumen de poro (VP) y el diámetro de poro medio (DP) de los materiales funcionalizados disminuyen drásticamente. Estos cambios son más significativos en el material obtenido por funcionalización directa (Al₂O₃-S), donde se ha producido un cambio sustancial en las propiedades texturales de Al₂O₃.

Tabla III.1. Caracterización de los catalizadores sólidos sintetizados.

Catalizador	AS (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DP (Å)	Fases estructurales detectadas DRX	Fuerza ácida, H ₀	Sitios ácidos (µeq/g)
SiO ₂	320	0.69	86	SiO ₂ amorfa	2.8 < H ₀ < 4.8	1
SiO ₂ -S	343	0.67	110	SiO ₂ amorfa	0.8 < H ₀ < 2.8	36
SiO ₂ -AS	364	0.62	93	SiO ₂ amorfa	0.8 < H ₀ < 2.8	26
Al ₂ O ₃	200	0.90	136	γ- Al ₂ O ₃ amorfa	2.8 < H ₀ < 4.8	3
Al ₂ O ₃ -S	2	0.01	64	γ- Al ₂ O ₃ amorfa – presente otra fase compuesta por Al	0.8 < H ₀ < 2.8	35
Al ₂ O ₃ -AS	69	0.09	54	γ- Al ₂ O ₃ amorfa	0.8 < H ₀ < 2.8	33

*valores obtenidos de trabajos previos realizados por el grupo de trabajo.

A través del análisis estructural realizado por DRX (**Figura III.6.**), fue posible evidenciar las mismas fases cristalinas de los óxidos iniciales. Sólo se observa la presencia de una nueva fase cristalina en la muestra de **Al₂O₃-S**, que podrían corresponder al sulfato de aluminio, según la coincidencia con los patrones reportados en literatura.³²

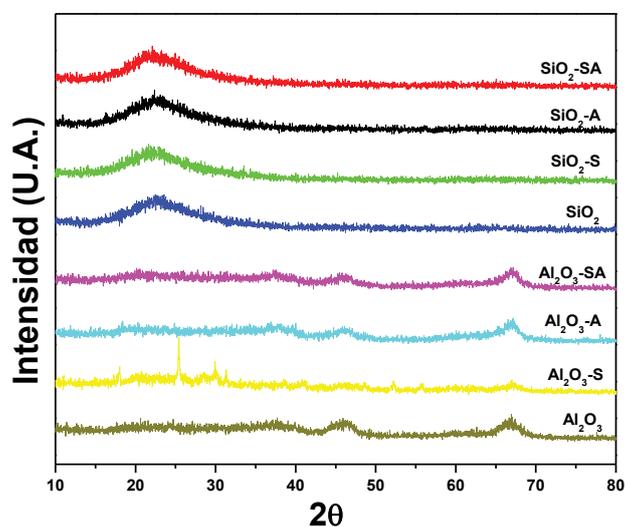


Figura III.6. Diffractogramas de los materiales sintetizados y sus óxidos precursores.

El análisis morfológico realizado por microscopía SEM (**Figura III.7.**) permite apreciar que para el caso de los materiales derivados de SiO₂, no existen cambios

³² Xia, Y., Chen, B., Jiao, X., & Chen, D. (2014). Large-scale synthesis and formation mechanism study of basic aluminium sulfate microcubic crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 5866-5874. doi:10.1039/C4CP00090K

apreciables con la funcionalización. Solo se observan sobre las superficies de las partículas pequeños cúmulos de material particulado, lo que correspondería a los lugares donde se produjo la funcionalización superficial del material.

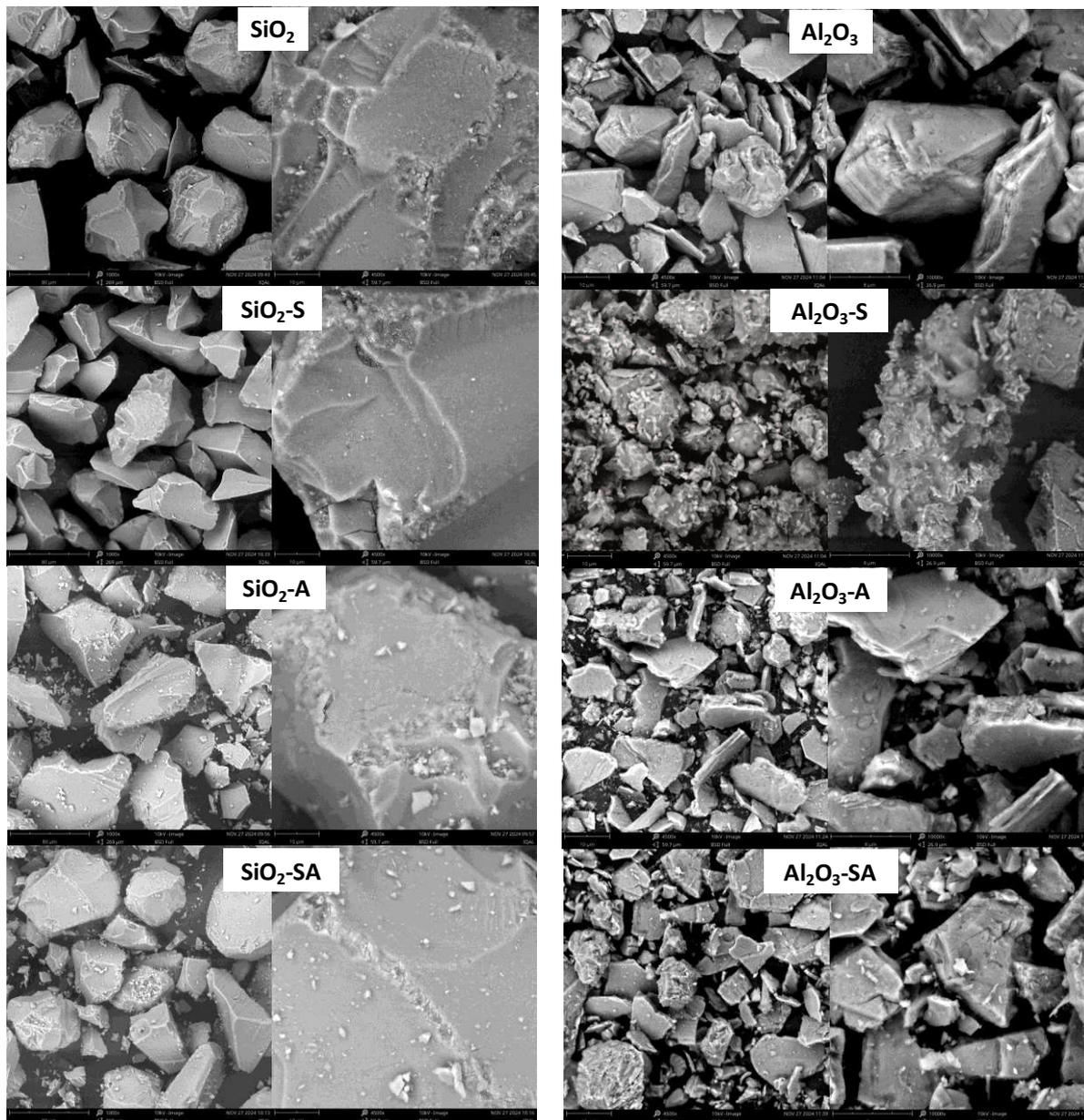


Figura III.7. Micrografías SEM de los materiales sintetizados y sus óxidos precursores.

Por otro lado, en el caso del material derivado de la Al₂O₃, como fue de esperar en base a los resultados previamente analizados, existe un cambio sustancial del material de partida, siendo en mayor medida para el caso de la funcionalización directa con grupos sulfónicos. Cabe señalar que las micrografías fueron adquiridas a diferentes escalas,

determinadas en función del tamaño de las partículas de los óxidos de partida. Dado que las partículas de SiO₂ presentan un tamaño superior al de las de Al₂O₃, las micrografías correspondientes a los materiales de SiO₂ se tomaron a escalas de 80 μm y 10 μm, mientras que para los materiales derivados de Al₂O₃ se emplearon escalas de 10 μm y 8 μm. Adicionalmente, se realizaron análisis de EDS en todas las muestras, mediante los cuales se confirmó la presencia del elemento nitrógeno en los óxidos funcionalizados por vía amino-sulfonada, y la presencia del elemento azufre en los cuatro materiales sulfonados, tanto por vía directa como indirecta.

El análisis FTIR de las muestras funcionalizadas (**Figura III.8.**) permitió evidenciar la presencia de los grupos funcionales característicos asociados a los enlaces Si-O y Al-O en las superficies de los materiales. En las muestras derivadas de SiO₂ se observan bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si y una disminución significativa en la intensidad de las bandas atribuidas a los grupos hidroxilo superficiales con respecto al óxido precursor, lo cual indica una reducción de grupos hidroxilo libres debido a la funcionalización del material. Para las muestras derivadas de Al₂O₃, la mayoría de los espectros presentan un perfil similar al del óxido precursor, manteniendo las bandas características de los enlaces Al-O y los grupos -OH superficiales. Sin embargo, **Al₂O₃-S** presenta diferencias notables: se registra una marcada disminución en la banda ancha centrada aproximadamente en 3400 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH, lo que refleja una modificación significativa en la composición superficial. Además, en esta muestra se detectan nuevas bandas en la región de 1300 a 1000 cm⁻¹, compatibles con modos vibracionales de especies sulfato, lo que coincide con la aparición de nuevas fases cristalinas observadas mediante DRX. Todos estos hallazgos sugieren que, además de la funcionalización de la Al₂O₃, se produjeron modificaciones importantes que alteraron la estructura inicial del material en **Al₂O₃-S**.

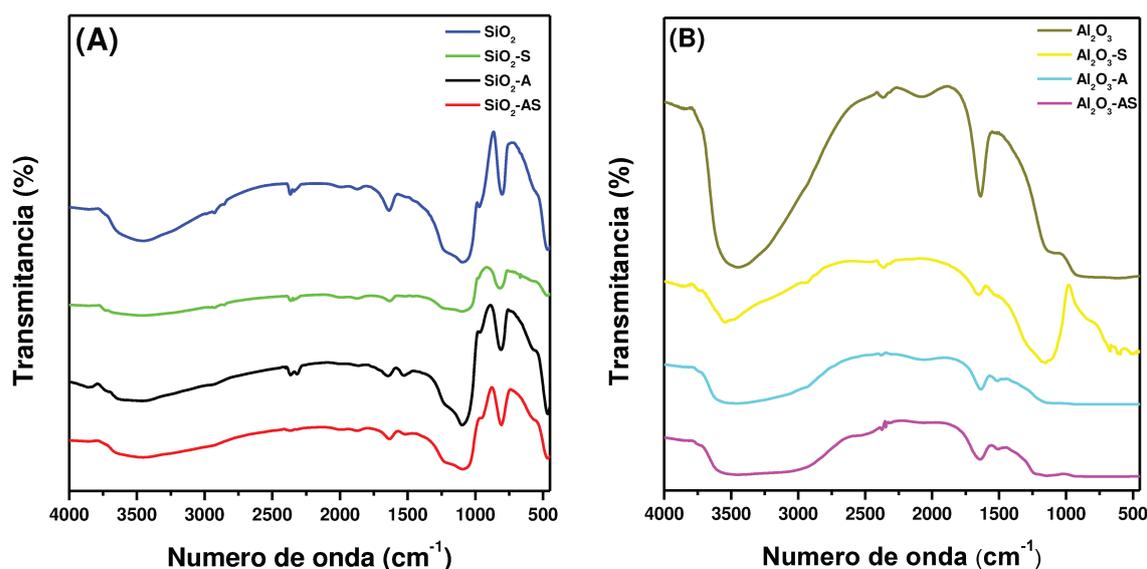


Figura III.8. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y sus óxidos precursores

Mediante el análisis termogravimétrico (Figura III.9.), en el rango de temperaturas por debajo de aproximadamente 150 °C, se observa una pérdida de masa atribuible a la eliminación de agua adsorbida, siendo esta pérdida más pronunciada en los materiales basados en Al₂O₃ en comparación con los de SiO₂, en concordancia con la mayor capacidad natural de retención de agua de la alúmina respecto de la sílice.³³

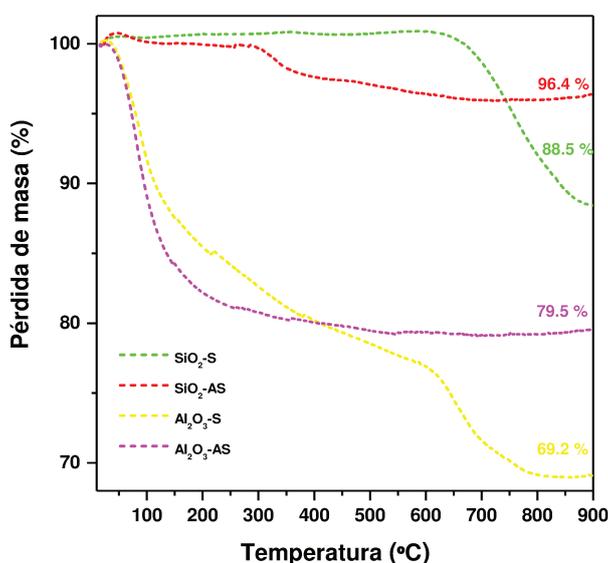


Figura III.9. Análisis termogravimétrico de los materiales sulfonados

³³ Prado, L. A., Sriyai, M., Ghislandi, M., Barros-Timmons, A., & Schulte, K. (2010). Surface Modification of Alumina Nanoparticles with Silane Coupling Agents. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21(12), 2238-2245. doi:10.1590/S0103-50532010001200010

El análisis de la fuerza ácida mediante el método de indicadores de Hammett permitió clasificar de forma general la fuerza ácida de los materiales evaluados. Como era de esperarse, los materiales funcionalizados presentaron una mayor acidez ($0,8 < H_0 < 2,8$) en comparación con los óxidos precursores, que exhibieron una fuerza ácida significativamente menor ($2,8 < H_0 < 4,8$), reflejando la incorporación efectiva de grupos ácidos en la superficie de los materiales funcionalizados. La acidez también fue evaluada mediante titulaciones potenciométricas, cuyos resultados se muestran en la **Figura III.10**.

El análisis de la acidez en medio orgánico (Sitios ácidos, **Tabla III.1**) permitió cuantificar la densidad de sitios ácidos de los materiales funcionalizados. Los valores obtenidos se encuentran en el rango de 26 a 36 $\mu\text{eq/g}$, lo que revela una acidez moderada^{34,35}, y de mayor medida que los obtenidos en los materiales de partida.

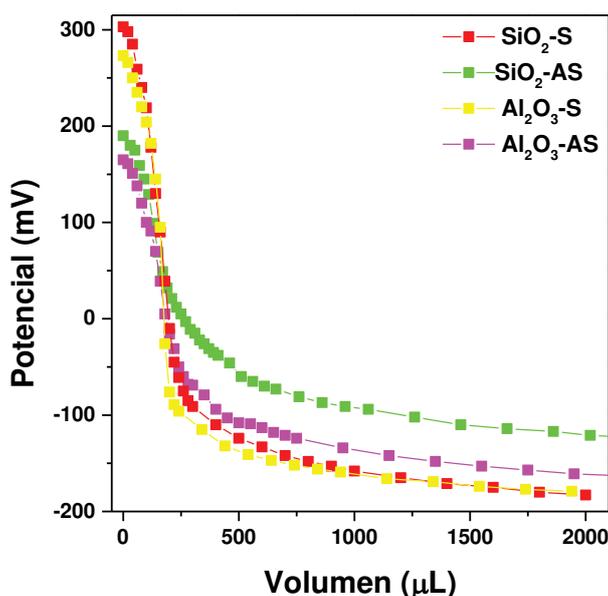


Figura III.10. Curvas de titulación potenciométrica de los materiales funcionalizados.

En la **Figura III.11**, se observan los espectros de FTIR de piridina adsorbida en los óxidos funcionalizados, adquiridos a 120 y 200 °C.

³⁴ Shcherban, N. D., Filonenko, S. M., Barakov, R. Y., Sergiienko, S. A., Yu, K., Heinmaa, I. & Murzin, D. Y. (2017). New insights in evaluation of acid sites in micro-mesoporous zeolite-like materials using potentiometric titration method. *Applied Catalysis A: General*, 543, 34-42. doi:10.1016/J.APCATA.2017.05.039

³⁵ Kitano, M., Arai, K., Kodama, A., Kousaka, T., Nakajima, K., Hayashi, S., & Hara, M. (2009). Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area. *Catalysis Letters*, 131(1-2), 242-249. doi:10.1007/s10562-009-0062-4

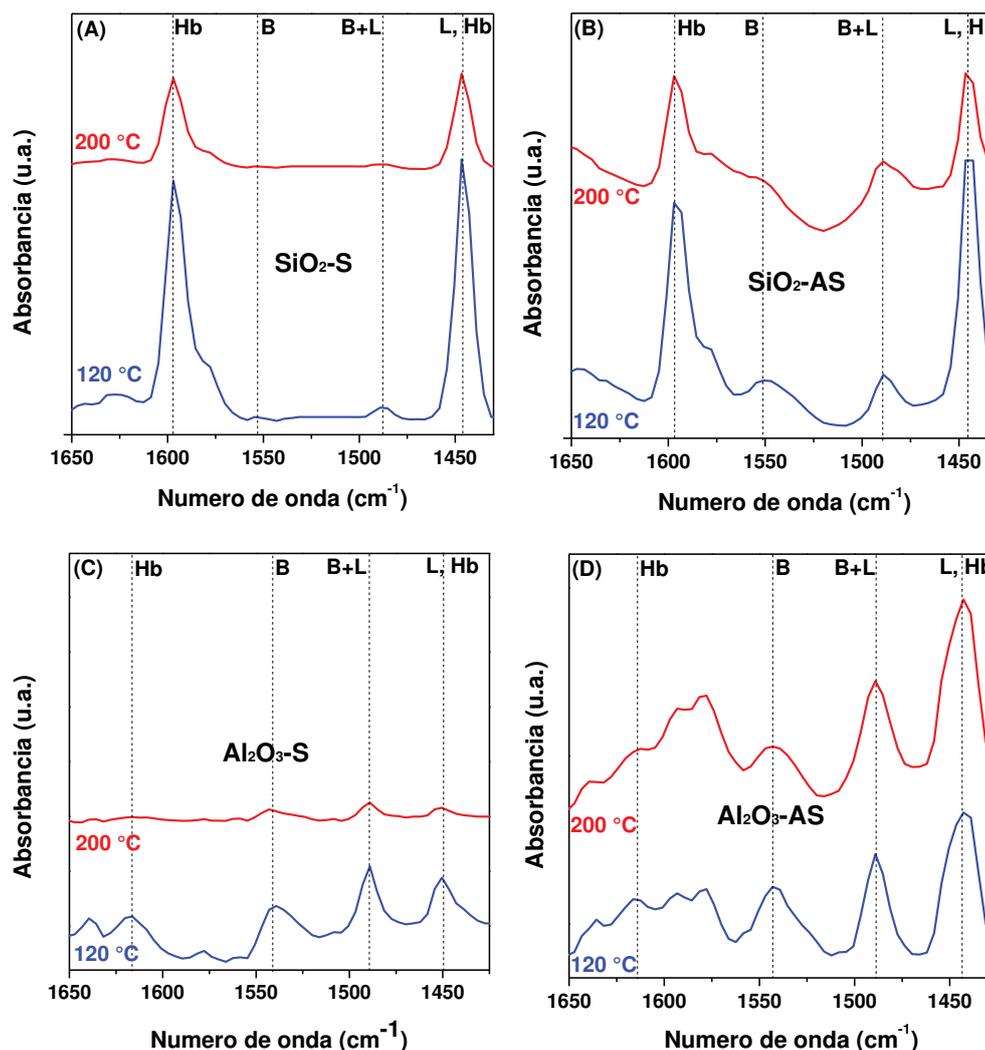


Figura III.11. Espectros FTIR de piridina adsorbida sobre los materiales sulfonados, adquiridos a 120°C y 200°C. L: sitios ácidos de Lewis, B: sitios ácidos de Brønsted, Hb: piridina fisisorbida.

Como puede observarse para **SiO₂-S** y **SiO₂-AS**, se observan dos bandas características: una banda a $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ asignada a la presencia de sitios ácidos de Brønsted, y otra banda a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ asignada a la presencia de sitios ácidos de Lewis.^{36,37} La bibliografía señala que los óxidos de partida solo presentan sitios ácidos de Lewis^{38,39},

³⁶ Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D., & Forni, L. (1996). Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(8), 1401-1407. doi:10.1039/FT9969201401

³⁷ Lercher, J. A., Gründling, C., & Eder-Mirth, G. (1996). Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, 27(3-4), 353-376. doi:10.1016/0920-5861(95)00248-0

³⁸ Gates, B. C. (1992). *Catalytic Chemistry*. New Jersey: Wiley.

³⁹ Farrauto, R., Dorazio, L., & Bartholomew, C. (2016). *Introduction to Catalysis and Industrial Catalytic Processes*. New Jersey: Wiley.

por lo que la presencia de la banda a $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ confirma que los sitios de Brønsted asignados a grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ fueron incorporados durante la funcionalización de la SiO_2 .

De igual manera que se realizó con los materiales funcionalizados con SiO_2 , se procedió con los de Al_2O_3 . En el caso de **$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$** , se observan señales débiles atribuibles a la adsorción de piridina sobre sitios ácidos de Brønsted y Lewis, lo que indica una baja concentración de sitios ácidos accesibles en la superficie. El material **$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AS}$** presentó de forma definida las bandas correspondientes a los sitios ácidos de Brønsted como a los sitios ácidos de Lewis,^{40,36} demostrando, al igual que con los materiales funcionalizados de SiO_2 , que los sitios de Brønsted correspondientes a los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ fueron incorporados durante la funcionalización del material. Esto es significativo ya que inicialmente en la alúmina solo se encuentran presentes sitios ácidos de Lewis.

Además, en estos materiales se observa que al aumentar la temperatura de desorción de $120\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$, se evidencia una disminución en la intensidad de ciertas señales. Este comportamiento puede atribuirse, por un lado, a la eliminación de piridina fisisorbida, presente a bajas temperaturas (H_b , picos en torno a 1440 y 1585 cm^{-1}), y por otro, a la desorción de piridina ligada a sitios ácidos de baja fuerza. Así, las señales que persisten tras el tratamiento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ corresponden a sitios de mayor fuerza ácida.

III.3.3. Evaluación catalítica de los materiales

III.3.3.1. Ensayos catalíticos preliminares

Se realizaron ensayos catalíticos iniciales tomando como referencia las condiciones establecidas por Ferreira et al.,⁴¹ con el objetivo de poner a punto las condiciones de reacción así como también evaluar la performance de los catalizadores.

⁴⁰ Mekhemer, G. A., Khalaf, H. A., Mansour, S. A., & Nohman, A. K. (2005). Sulfated Alumina Catalysts: Consequences of Sulfate Content and Source. *Monatshefte für Chemie*, 136, 2007-2016. doi:10.1007/s00706-005-0374-z

⁴¹ Ferreira, P., Fonseca, I., Ramos, A., Vital, J., & Castanheiro, J. E. (2010). Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1), 94-99. doi:10.1016/j.apcatb.2010.05.018

Los ensayos fueron evaluados por calentamiento térmico convencional a 55°C durante 120 minutos, con una velocidad de agitación de 600 RPM, una relación molar G:AC 1:10 y 5% p/p de catalizador respecto a la masa de glicerol. Inicialmente, se realizó un test preliminar bajo estas condiciones sin catalizador, y no se observó la conversión de G. Posteriormente, todos los materiales sintetizados fueron testeados. Los materiales **SiO₂**, **SiO₂-A**, **Al₂O₃** y **Al₂O₃-A**, mostraron una actividad catalítica nula o muy baja ($X_G < 5\%$), mientras que los más activos fueron los catalizadores ácidos funcionalizados **SiO₂-S**, **SiO₂-AS**, **Al₂O₃-S** y **Al₂O₃-AS**, cuyos resultados se presentan en la **Tabla III.2**.

De estos resultados fue posible seleccionar los catalizadores funcionalizados como los más activos para realizar la síntesis de solketal, lo cual sería de esperar ya que fueron los catalizadores que mayor acidez presentan en relación a sus óxidos precursores.

Tabla III.2. Ensayos catalíticos preliminares.

Catalizador	Conversión (%)		Selectividad (%)		Rendimiento (%)	
	G	AC	SK	Dioxano	SK	Dioxano
SiO₂-S	65	7	96	4	62	3
SiO₂-AS	88	9	96	4	85	3
Al₂O₃-S	91	10	98	2	89	2
Al₂O₃-AS	75	8	96	4	72	3

[T = 55°C, t = 2 h, (G:AC) relación molar =1:10; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 5 % p/p].

III.3.3.2. Optimización de las condiciones de reacción

Como paso siguiente y considerando su desempeño catalítico en los ensayos preliminares, se llevó a cabo la optimización de las condiciones de reacción para la síntesis de SK mediante la acetalización de glicerol utilizando **SiO₂-S**, **SiO₂-AS**, **Al₂O₃-S** y **Al₂O₃-AS** como catalizadores. Se realizaron una serie de pruebas catalíticas a 55 °C, con una relación molar G:AC de 1:10, 5.0 % p/p de catalizador respecto a la masa de G, a una velocidad de agitación de 600 RPM durante 15-120 minutos. Los resultados obtenidos de conversión de glicerol en diferentes tiempos de reacción se muestran en la **Figura III.12**.

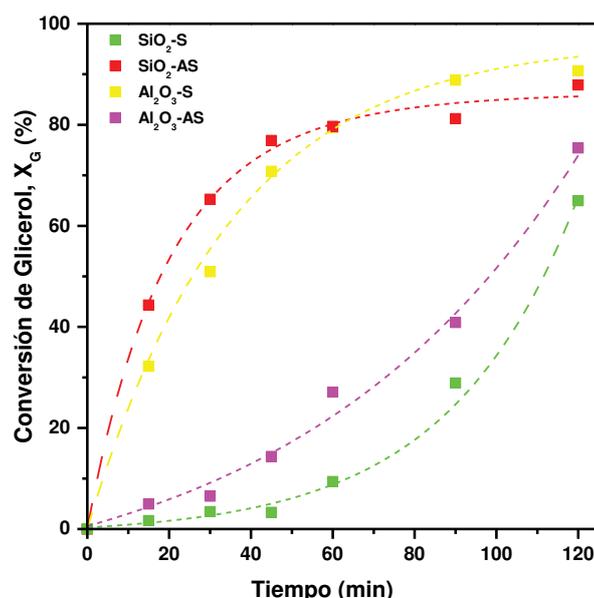


Figura III.12. Ensayo cinético de conversión de glicerol versus tiempo. [T = 55°C, (G:AC) relación molar = 1:10; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 5 % p/p].

Como puede observarse, los catalizadores **SiO₂-AS** y **Al₂O₃-S** lograron en 60 min de reacción, una conversión de glicerol de $\approx 80\%$, mientras que los catalizadores **SiO₂-S** y **Al₂O₃-AS** lograron conversiones de glicerol de $\approx 60\%$ solo a 120 min de reacción. Estos resultados indican que, si bien todos los catalizadores son activos para realizar la síntesis de SK, los catalizadores más activos serían **SiO₂-AS** y **Al₂O₃-S**. Resultados cinéticos realizados a mayor escala presentaron resultados similares.

A partir de los datos de X_G vs tiempo obtenidos en las pruebas catalíticas, se determinaron las velocidades iniciales de conversión de G (r_G^0) (**Figura III.13.**) de acuerdo con la expresión:

$$r_G^0 = n_G^0 / W_{cat} [dX_G/dt]_{t=0} \quad \text{(Ecuación III.4)}$$

donde n_G^0 son los moles iniciales de G, W_{cat} es el peso del catalizador y $[dX_G/dt]_{t=0}$ es la pendiente inicial de la curva $(n_G^0/W_{cat})X_G/t$ vs tiempo calculada para cada catalizador.

El análisis de las velocidades iniciales muestra marcadas diferencias entre los catalizadores. El catalizador **SiO₂-AS** presentó la velocidad inicial más alta ($462 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), seguido por **Al₂O₃-S** ($377 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). En contraste, **Al₂O₃-AS** y **SiO₂-S**

mostraron velocidades iniciales considerablemente menores, de $147 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y $130 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Estos resultados indican que, para cada tipo de óxido inorgánico, el método de funcionalización empleado influye en la actividad catalítica, siendo el tratamiento AS el más favorable para SiO_2 y el tratamiento S el más efectivo para Al_2O_3 .

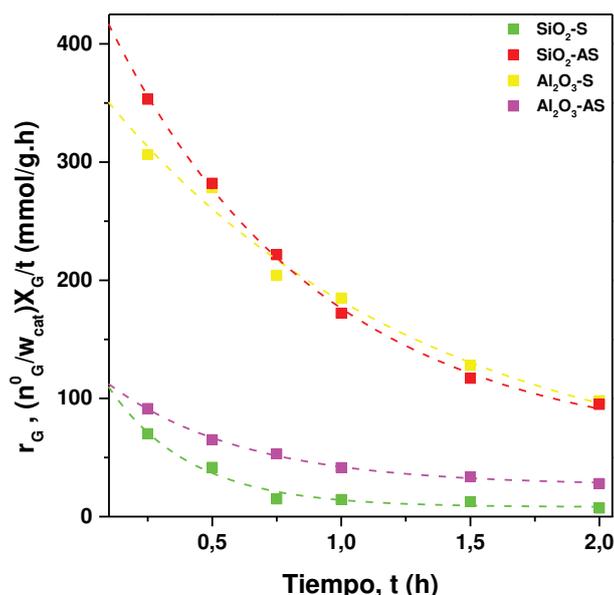


Figura III.13. Cálculos de las velocidades iniciales de conversión de G para cada catalizador. [T = 55°C, (G:AC) relación molar =1:10; velocidad de agitación: 600 RPM; % catalizador = 5 % p/p].

III.3.3.3. Evaluación de la carga de catalizador

Se evaluó el efecto de la carga de catalizador en el rendimiento de solketal ($Y_{SK}\%$) en la reacción de acetalización utilizando los diferentes materiales sulfonados como catalizadores. Se realizaron pruebas catalíticas a 55 °C, con una relación molar G:AC de 1:10 y una velocidad de agitación de 600 RPM, durante 2 horas. La cantidad de catalizador se varió de 2.5 a 10.0 % p/p respecto a la masa de G.

Como se presenta en la **Figura III.14.**, un aumento en la cantidad de catalizador mejoró sustancialmente el rendimiento de SK, de 30-70 % a 65-90 % en solo 2 horas de reacción. Es importante destacar que, en todos los experimentos, la selectividad respecto a SK fue del 96-99%, siendo el único subproducto el anillo de 6 miembros dioxano, sin detectarse por análisis de GC descomposición de los reactivos ni productos. Al duplicar

la carga inicial de los catalizadores (de 2,5 % a 5 % p/p), se obtuvieron incrementos importantes en el rendimiento de solketal (Y_{SK}), con mejoras que variaron entre un 26 % y un 106 % dependiendo del catalizador. Los catalizadores Al_2O_3 -AS y SiO_2 -S mostraron los mayores aumentos relativos, duplicando aproximadamente sus rendimientos iniciales, mientras que Al_2O_3 -S y SiO_2 -AS presentaron incrementos más moderados, entre un 25 y 40%, respectivamente.

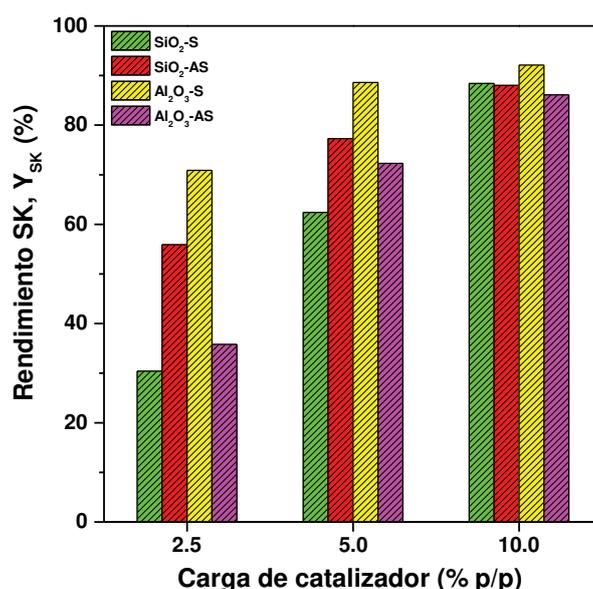


Figura III.14. Efecto de la carga catalítica de los materiales sulfonados en el rendimiento de SK. [T = 55°C, t = 2 h, (G:AC) relación molar =1:10; velocidad de agitación: 600 RPM].

Por otro lado, al incrementar la carga de catalizador al 10 % p/p, se observó que, para los catalizadores menos activos (SiO_2 -S y Al_2O_3 -AS), los rendimientos de SK continuaron aumentando de manera significativa (de 62 % a 88 % para SiO_2 -S y de 72 % a 86 % para Al_2O_3 -AS). En cambio, para los catalizadores más activos (SiO_2 -AS y Al_2O_3 -S), el aumento de carga solo produjo incrementos de menor magnitud en el rendimiento (de 77 % a 88 % y de 88 % a 92 %, respectivamente). Estos resultados indican que el aumento de la cantidad de catalizador resulta beneficioso principalmente en los sistemas menos activos, mientras que en los sistemas más activos una carga de 5 % p/p ya es suficiente para alcanzar rendimientos elevados.

III.3.3.4. Evaluación efecto de la temperatura de reacción

Para evaluar el efecto de la temperatura de reacción, se realizaron experimentos catalíticos a 35-55 °C utilizando los materiales sulfonados como catalizadores (5 % p/p), con una relación molar G:AC de 1:10 y una velocidad de agitación de 600 RPM. Se espera que un aumento en la temperatura de reacción mejore el rendimiento de SK; sin embargo, no se evaluaron temperaturas superiores a 55 °C debido a limitaciones operativas impuestas por el punto de ebullición de la acetona.

De acuerdo con los resultados obtenidos, **Figura III.15.**, el aumento de la temperatura de reacción en el rango de 35-55 °C mejoró de manera generalizada el rendimiento de la síntesis de SK para todos los catalizadores sulfonados evaluados. Los incrementos más notables se produjeron entre 35 °C y 45 °C, y un incremento adicional en los rendimientos al alcanzar 55 °C, temperatura que permitió obtener los valores más altos en todos los casos.

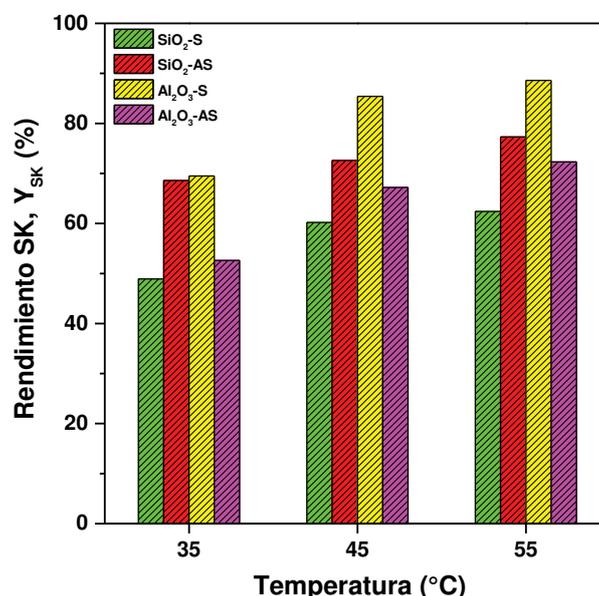


Figura III.15. Efecto de la temperatura de los materiales sulfonados en el rendimiento de SK. [t = 2 h, (G:AC) relación molar =1:10; velocidad de agitación: 600 RPM, % catalizador = 5% p/p].

Como síntesis de los resultados presentados, se observa que los rendimientos máximos de solketal para cada uno de los catalizadores se alcanzaron al emplear una carga catalítica de 10 % p/p y una temperatura de 55 °C. Bajo estas condiciones, se

obtuvieron valores de rendimiento del 88 % para **SiO₂-S**, 88 % para **SiO₂-AS**, 92 % para **Al₂O₃-S** y 86 % para **Al₂O₃-AS**, lo que representa el mayor desempeño observado para cada sistema catalítico evaluado.

III.3.3.5. Aplicación de los materiales sulfonados en la esterificación de ácido benzoico

Como aproximación preliminar a la evaluación del desempeño de los catalizadores en una reacción diferente, se realizó un estudio exploratorio mediante su aplicación en la esterificación de ácido benzoico (AB) con *n*-butanol (BuOH) para la obtención de benzoato de *n*-butilo (BB). Esta reacción se seleccionó como reacción modelo adicional con requerimientos ácido-catalíticos, complementaria a la síntesis de solketal previamente desarrollada y analizada. Para esta evaluación se utilizaron condiciones de reacción similares a las empleadas en la síntesis de solketal, con algunas modificaciones específicas detalladas en la **Tabla III.3**. Las condiciones cromatográficas utilizadas para la cuantificación del producto fueron las mismas que las empleadas en dicha síntesis. Además de los materiales sintetizados, se incluyó un catalizador ácido comercial (Amberlyst 36[®]) con el objetivo de contar con un valor de referencia para la comparación de los rendimientos obtenidos.

Tabla III.3. Esterificación de ácido benzoico con *n*-butanol utilizando distintos catalizadores ácidos.

Catalizador	X _{AB} (%)
SiO ₂	2
SiO ₂ -S	16
SiO ₂ -AS	29
Al ₂ O ₃	4
Al ₂ O ₃ -S	31
Al ₂ O ₃ -AS	19
Amberlyst 36 [®]	50

[T = 120 °C, t = 4 h, (AB:BuOH) relación molar = 1:15; velocidad de agitación: 600 RPM, % catalizador = 3 % p/p].

Los resultados obtenidos (**Tabla III.3.**) mostraron que los óxidos inorgánicos sin funcionalizar no promovieron de manera efectiva la conversión del ácido benzoico, mientras que aquellos que fueron funcionalizados sí presentaron actividad catalítica significativa en esta reacción modelo. En todos los casos y bajo las condiciones evaluadas, se detectó exclusivamente la formación de benzoato de *n*-butilo como producto, sin presencia de subproductos. Esto confirma que los materiales funcionalizados cumplen con los requerimientos ácido-catalíticos necesarios para este tipo de transformación. Si bien los valores de conversión obtenidos se situaron por debajo del 35%, varios de los catalizadores sintetizados alcanzaron rendimientos moderados en comparación con el catalizador comercial Amberlyst 36® (50%). Teniendo en cuenta que Amberlyst 36® presenta una acidez considerablemente mayor (5.4 mmol/g)⁴², los resultados obtenidos con los materiales funcionalizados sintetizados en este estudio son destacables, ya que lograron promover la conversión del ácido benzoico con rendimientos moderados. Esto sugiere que, aunque poseen una menor densidad de sitios ácidos, estos son lo suficientemente activos para catalizar esta y potencialmente otras reacciones catalizadas por ácidos de Brønsted.

III.4. Conclusiones parciales

Se logró la funcionalización exitosa de los óxidos inorgánicos (SiO_2 y Al_2O_3) mediante la incorporación de grupos sulfónicos, tanto por tratamiento directo con ácido sulfúrico (**$\text{SiO}_2\text{-S}$** y **$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$**) como por sililación previa con un grupo amino y posterior sulfonación con ácido clorosulfónico (**$\text{SiO}_2\text{-AS}$** y **$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AS}$**). La incorporación de estos grupos ácidos fue confirmada mediante diferentes técnicas de caracterización

⁴² Siril, P. F., Cross, H. E., & Brown, D. R. (2008). New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279(1), 63-68. doi:10.1016/j.molcata.2007.10.001

fisicoquímica y pruebas de acidez, incluyendo espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), espectroscopía FTIR con piridina como molécula sonda y titulaciones potenciométricas en solvente orgánico.

Desde el punto de vista catalítico, los cuatro materiales evaluados mostraron actividad en la reacción de acetalización entre glicerol y acetona para la síntesis de solketal, bajo condiciones suaves y sin necesidad de solventes adicionales. Bajo calentamiento convencional a 55 °C, con una relación molar G:AC de 1:10 y una carga catalítica del 5 % p/p, se lograron conversiones de glicerol entre el 65% y el 90% en un lapso de 2 horas. Además, los materiales funcionalizados demostraron ser activos en la esterificación de ácido benzoico con alcohol *n*-butílico. Estos resultados preliminares consolidan la versatilidad de los sólidos ácidos sintetizados y respaldan su aplicabilidad en diferentes tipos de reacciones que no requieran una acidez elevada, ampliando su potencial uso en procesos catalíticos heterogéneos de interés industrial.

**IV. MATERIALES CATALÍTICOS CON
PROPIEDADES REDOX EN REACCIONES
DE INTERÉS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA**

IV. Desarrollo y aplicación de materiales catalíticos con propiedades redox en reacciones de interés en la industria química

En este capítulo se detallará la preparación de materiales catalíticos basados en nanopartículas de Nb₂O₅ dispersas sobre carbón activado proveniente de residuos plásticos de PET para su aplicación ambiental en la degradación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales.

IV.1. Introducción

IV.1.1. Contaminantes de preocupación emergente

El agua es un recurso indispensable para los seres vivos. Sin embargo, ha sufrido un alarmante deterioro debido al vertimiento y eliminación de contaminantes de forma incontrolada. El progreso tecnológico e industrial ha posibilitado la producción de una amplia gama de compuestos químicos sintéticos con diversas aplicaciones, generando así un incremento considerable en la presencia de sustancias que plantean potenciales riesgos para el medio ambiente y las formas de vida que lo conforma.¹ Además de las innovadoras tecnologías para la producción de dichos compuestos, se ha observado un desarrollo paralelo de métodos de análisis más sofisticados y sensibles, lo que ha permitido detectar la presencia de estos contaminantes.² Dentro de esta categoría de contaminantes, se destacan los denominados *contaminantes emergentes*, cuyo estudio es de interés para la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Comisión Europea. Estos organismos los definen como sustancias

¹ Warren-Vega, W. M., Campos-Rodriguez, A., Zarate-Guzman, A. I., & Romero-Cano, L. A. (2023). A Current Review of Water Pollutants in American Continent: Trends and Perspectives in Detection, Health Risks, and Treatment Technologies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20, 4499-4517. doi:10.3390/ijerph20054499

² Bashir, M., & Mojiri, A. (2022). Recent Developments in Emerging Contaminants Determination and Treatment Technologies. *Separations*, 9(12), 434-439. doi:10.3390/separations9120434

previamente desconocidas o no identificadas como contaminantes, cuya presencia en el medio ambiente puede no ser reciente, pero cuya preocupación por sus posibles efectos es relativamente nueva.³ Los contaminantes emergentes comprenden una amplia variedad de productos, entre ellos medicamentos, productos de cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes, pesticidas y compuestos con potencial para alterar las funciones endocrinas.⁴ Estas sustancias suelen encontrarse en bajas concentraciones y, en su mayoría, carecen de regulación en numerosos países. La principal vía de ingreso al medio acuático son las aguas residuales, tanto de origen doméstico como industrial.⁵

IV.1.2. Contaminantes de preocupación emergente estudiados

Entre los elementos contaminantes emergentes, aquellos que suscitan mayor atención y análisis son los colorantes, los productos farmacéuticos y los pesticidas, los cuales se encuentran con una frecuencia notable en el entorno ambiental.

IV.1.2.1. Colorantes

Los colorantes son compuestos químicos utilizados en diversas industrias, como la alimentaria, textil, cosmética y farmacéutica, entre otras, para agregar color a productos finales. Una vez liberados al medio ambiente, algunos de estos colorantes, especialmente los empleados en la industria textil, pueden persistir en el entorno. A pesar de que los colorantes utilizados en la industria textil no son los que más contaminan en relación con otros sectores industriales, su liberación al medio ambiente aún representa una

³ Bell, K., Wells, M. J., Traexler, K. A., Pellegrin, M.-L., Morse, A., & Bandy, J. (2011). Emerging Pollutants. *Water Environment Research*, 83(10), 1906-1984. doi:10.2175/106143011X13075599870298

⁴ Li, X., Shen, X., Jiang, W., Xi, Y., & Li, S. (2024). Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 278, 116420-116439. doi:doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116420

⁵ Wang, F., Xiang, L., Leung, K. S.-Y., Elsner, M., Zhang, Y., Guo, Y. & Yu, G. (2024). Emerging contaminants: A One Health perspective. *The Innovation*, 5(42), 100612-100644. doi:10.1016/j.xinn.2024.100612

preocupación debido a los grandes volúmenes liberados y su capacidad para persistir y acumularse en los ecosistemas.⁶

IV.1.2.1.1. Azul de Metileno

El azul de metileno (**Figura IV.1.**) es un compuesto químico con propiedades colorantes que se utiliza en una variedad de aplicaciones. En medicina, se emplea como medicamento para tratar la metahemoglobinemia, una condición caracterizada por niveles anormalmente altos de metahemoglobina en la sangre. En laboratorios, se utiliza como colorante para teñir tejidos biológicos y mejorar la visibilidad bajo el microscopio. Además, se emplea en la industria textil y en la fotografía.⁷

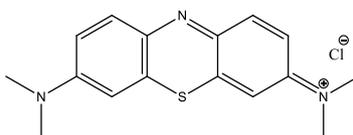


Figura IV.1. Estructura química del Azul de Metileno

IV.1.2.2. Pesticidas

Los pesticidas son productos químicos creados para controlar plagas como insectos, malezas y hongos, siendo utilizados ampliamente en la agricultura, jardinería y control de enfermedades transmitidas por vectores. Estos compuestos, junto con los subproductos que producen al descomponerse, se consideran contaminantes emergentes debido a su toxicidad, persistencia y bioacumulación.⁸

IV.1.2.2.1. Protioconazol

Protioconazol (**Figura IV.2.**) es un compuesto sintético que pertenece a la clase de compuestos triazólicos. Es un fungicida altamente efectivo para inhibir la enzima

⁶ Singh, J., Gupta, P., & Das, A. (2021). Dyes from Textile Industry Wastewater as Emerging Contaminants in Agricultural Fields. En V. Kumar Singh, R. Singh, & E. Lichtfouse, *Sustainable Agriculture Reviews 50*. Nueva Delhi: Springer.

⁷ Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678-100695. doi:10.1016/j.rineng.2022.100678

⁸ Hassaan, M. A., & Nemr, A. E. (2020). Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 46(3), 207-220. doi:10.1016/j.ejar.2020.08.007

CYP51A1 utilizada en la biosíntesis del ergosterol, un componente crítico en la membrana celular de los hongos. El protioconazol fue por primera vez introducido en el mercado en el año 2004 por Bayer CropScience y ha sido ampliamente utilizado globalmente debido a su amplio espectro de actividad contra numerosas enfermedades fúngicas de importantes cultivos como arroz y trigo.^{9,10}

A pesar de los beneficios económicos, se han asociado efectos negativos para la salud por el uso de protioconazol. Se ha demostrado que tanto el protioconazol como sus metabolitos producen una serie de trastornos hepáticos estructurales y funcionales en lagartijas macho.¹¹ Otro estudio reciente encontró que el protioconazol y su principal metabolito protioconazol-destio, perturbaron el eje hígado-intestino en ratones.¹² También afectaron el crecimiento y la reproducción de *Daphnia magna*, un intermediario significativo de la cadena biológica acuática.¹³

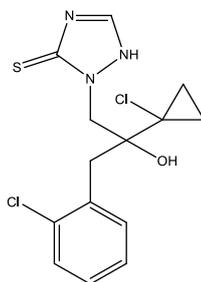


Figura IV.2. Estructura química del Protioconazol

⁹ Parker, J. E., Warrilow, A. G., Cools, H. J., Martel, C. M., Nes, W. D., Fraaije, B. A., Lucas, J. A., Kelly, D. E. & Kelly, S. L. (2011). Mechanism of Binding of Prothioconazole to *Mycosphaerella graminicola* CYP51 Differs from That of Other Azole Antifungals. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(4), 1460-1465. doi:10.1128/AEM.01332-10

¹⁰ Parker, J. E., Warrilow, A. G., Cools, H. J., Martel, C. M., Nes, W. D., Fraaije, B. A., Lucas, J. A., Kelly, D. E. & Kelly, S. L. (2013). Prothioconazole and Prothioconazole-Desthio Activities against *Candida albicans* Sterol 14- α -Demethylase. *Applied and Environmental Microbiology*, 79, 1639-1645. doi:10.1128/AEM.03246-12

¹¹ Zhang, Z., Xie, Y., Ye, Y., Yang, Y., Hua, R., & Wu, X. (2022). Toxication metabolism and treatment strategy of the chiral triazole fungicide prothioconazole in water. *Journal of Hazardous Materials*, 432, 128650-128660. doi:10.1016/j.jhazmat.2022.128650

¹² Hu, L., Wang, X., Bao, Z., Xu, Q., Qian, M., & Jin, Y. (2022). The fungicide prothioconazole and its metabolite prothioconazole-desthio disturbed the liver-gut axis in mice. *Chemosphere*, 307, 136141-136152. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136141

¹³ Xuehua, A., Xinju, L., Jinhua, J., Feidi, W., Lu, L., Gang, L., . . . Xueping, Z. (2022). Acute and chronic toxicities of prothioconazole and its metabolite prothioconazole-desthio in *Daphnia magna*. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 54467-54475. doi:10.1007/s11356-021-17863-y

IV.1.2.3. Compuestos provenientes de la Industria Química

La industria química es una fuente importante de contaminantes emergentes debido a la amplia gama de compuestos químicos que produce y utiliza en sus procesos. Entre estos compuestos se encuentran ftalatos, perfluoroalquilos, polifluoroalquilos, compuestos orgánicos volátiles y compuestos fenólicos.¹⁴

IV.1.2.3.1. Fenol

El fenol (**Figura IV.3.**) es un compuesto químico versátil que encuentra una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias. Su aplicación más útil radica en la industria química, donde se utiliza como materia prima para la síntesis de una variedad de productos, desde la producción de resinas fenólicas, así como en la elaboración de adhesivos y revestimientos resistentes al fuego. Al alcanzar ciertos niveles, la exposición al fenol a través del agua y los sedimentos puede representar una amenaza para el ecosistema acuático y la salud humana.¹⁵

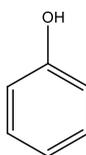


Figura IV.3. Estructura química del fenol

IV.1.2.4. Fármacos

Los fármacos, definidos como sustancias que se administran interna o externamente a un organismo animal con el propósito de prevenir, curar o aliviar enfermedades y sus secuelas, constituyen una categoría importante dentro de los productos farmacéuticos. Estos medicamentos, que se presentan principalmente en forma

¹⁴ Calvo-Flores, F. G., Isac-García, J., & Dobado, J. A. (2018). Industrial Chemicals as Emerging Pollutant. En F. G. Calvo-Flores, J. Isac-García, & J. A. Dobado, *Emerging Pollutants* (págs. 265-314). Weinheim: Wiley.

¹⁵ Babich, H., & Davis, L. (1981). Phenol: A Review of Environmental and Health Risks. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 1, 90-109. doi:10.1016/0273-2300(81)90071-4

de pastillas o líquidos, experimentan un proceso de eliminación parcial en el cuerpo humano y son excretados a través de la orina y las heces, lo que contribuye significativamente a la presencia de estos compuestos en las aguas residuales.¹⁶

IV.1.2.4.1. Ciprofloxacina

La ciprofloxacina (**Figura IV.4.**) es un antibiótico de amplio espectro que pertenece a la clase de las fluoroquinolonas. Se utiliza principalmente para tratar infecciones bacterianas, incluyendo las del tracto urinario, respiratorio, gastrointestinal, así como de la piel y tejidos blandos. Debido a su estabilidad estructural, la ciprofloxacina no puede ser completamente metabolizada por el organismo humano, lo que resulta en la liberación de residuos al medio ambiente.¹⁷ Además, la ciprofloxacina también se libera al entorno a partir de grandes cantidades de medicamentos no utilizados o vencidos que se eliminan directamente como desechos.¹⁸

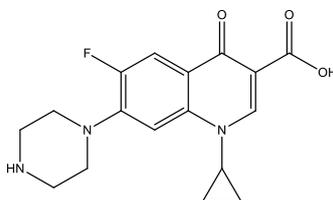


Figura IV.4. Estructura química de la Ciprofloxacina

IV.1.2.4.2. Tetraciclina

La tetraciclina (**Figura IV.5.**) es un tipo de antibiótico ampliamente utilizado para tratar una variedad de infecciones bacterianas. Se prescribe comúnmente para infecciones del tracto respiratorio, urinario, de la piel y tejidos blandos, así como para enfermedades

¹⁶ Samal, K., Mahapatra, S., & Ali, M. H. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, 100076-100094.

¹⁷ Gauba, P., & Saxena, A. (2023). Ciprofloxacin properties, impacts, and remediation. *CAB International Reviews*, 1-8. doi:10.1079/cabreviews.2023.0005

¹⁸ Al-Buriahi, A. K., Al-shaibani, M. M., Mohamed, R. M., Al-Gheethi, A. A., Sharma, A., & Ismail, N. (2022). Ciprofloxacin removal from non-clinical environment: A critical review of current methods and future trend prospects. *Journal of Water Process Engineering*, 102725.

transmitidas por garrapatas como la enfermedad de Lyme y la anaplasmosis. Al igual que la ciprofloxacina, la tetraciclina también presenta una alta estabilidad estructural que impide su completa metabolización y contribuye a la liberación de residuos al medio ambiente a partir de medicamentos no utilizados o vencidos, lo que provoca una difusión rápida en cuerpos de agua y acumulación en el suelo con efectos toxicológicos significativos.^{19,20}

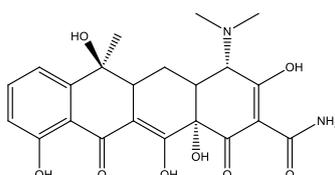


Figura IV.5. Estructura química de la Tetraciclina

IV.1.2.4.3. Paracetamol

El paracetamol (Figura IV.6.) es un medicamento analgésico y antipirético ampliamente utilizado para aliviar el dolor y reducir la fiebre. A causa de su consumo masivo, el paracetamol es considerado un contaminante emergente, siendo su presencia cada vez más frecuente en aguas residuales.^{21, 22}

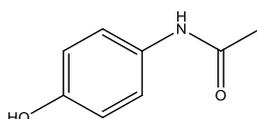


Figura IV.6. Estructura química del Paracetamol

¹⁹ Amangelsin, Y., Semenova, Y., Dadar, M., Aljofan, M., & Bjørklund, G. (2023). The Impact of Tetracycline Pollution on the Aquatic Environment and Removal Strategies. *Antibiotics*, 12, 440-452. doi:10.3390/antibiotics12030440

²⁰ Daghri, R., & Drogui, P. (2013). Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 11, 209-227. doi:10.1007/s10311-013-0404-8

²¹ Agarwal, N. (2022). Paracetamol - A Contaminant of High Concern: Existence in Environment and Adverse Effect. *Pharmaceutical Drug Regulatory Affairs Journal*, 5(1), 1-8. doi:10.23880/pdraj-16000128

²² Vieira, Y., Spode, J. E., Dotto, G. L., Georjina, J., Franco, D. S., dos Reis, G. S., & Lima, E. C. (2024). Paracetamol environmental remediation and ecotoxicology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 22, 2343-2373. doi:10.1007/s10311-024-01751-1

IV.1.3. Sistemas catalíticos basados en nanopartículas de óxido de niobio

En la búsqueda de sistemas catalíticos eficaces para la remoción de contaminantes emergentes y la mitigación de su impacto ambiental, los materiales basados en óxido de niobio han recibido especial atención en los últimos años, especialmente en procesos donde la tolerancia al agua es esencial. El óxido de niobio (Nb_2O_5), también denominado niobia, se destaca por su acidez y capacidad oxidante, lo que lo hace eficaz en reacciones de deshidratación, eterificación, hidrólisis, condensación, deshidrogenación, alquilación, polimerizaciones foto y electroquímicas, y oxidaciones.^{23,24,25} Su actividad catalítica se potencia cuando la Nb_2O_5 amorfa es tratada con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), generando especies activas superficiales de oxígeno que refuerzan su poder oxidante frente a contaminantes orgánicos en fase líquida (**Figura IV.7.**)^{26,27,28} Este efecto, junto con la naturaleza ambientalmente benigna del H_2O_2 , cuyos productos de descomposición son agua y oxígeno, hace que este sistema catalítico sea una alternativa eficiente y sostenible para la degradación de contaminantes emergentes.

A su vez, la actividad oxidante de este material puede mejorarse eficientemente mediante su dispersión sobre soportes de alta superficie específica. Un catalizador

²³ Heitmann, A. P., Patrício, P. S., Coura, I. R., Pedroso, E. F., Souza, P. P., Mansur, H. S., . . . Oliveira, L. A. (2016). Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 141-150. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.031

²⁴ do Prado, N. T., & Oliveira, L. A. (2017). Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 481-488. doi:10.1016/j.apcatb.2016.12.067

²⁵ Oliveira, L., Pereira, M., Heitman, A., Filho, J., Oliveira, C., & Ziolk, M. (2023). Niobium: The Focus on Catalytic Application in the Conversion of Biomass and Biomass Derivatives. *Molecules*, 28(4), 1-56. doi:doi.org/10.3390/molecules28041527

²⁶ Ziolk, M., Sobczak, I., Decyk, P., & Wolski, L. (2013). The ability of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. *Catalysis Communications*, 37, 85-91. doi:10.1016/j.catcom.2013.03.032

²⁷ Ziolk, M., Sobczak, I., Decyk, P., Sobanska, K., Pietrzyk, P., & Zojka, S. (2015). Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium(V) and tantalum(V) oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 288-296. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.024

²⁸ Maksimchuk, N., Maksimov, G., Evtushok, V., Ivanchikova, I., Chesalov, Y., Maksimovskaya, R., Kholdeeva, O., Solé-Daura, A., Poblet, J., & Carbó, J. (2018). Relevance of Protons in Heterolytic Activation of H_2O_2 over Nb(V): Insights from Model Studies on Nb-Substituted Polyoxometalates. *ACS Catalysis*, 8(10), 9722-9737. doi:10.1021/acscatal.8b02761

soportado facilita el flujo de los reactivos a través de los poros del soporte, aumentando la eficiencia del proceso catalítico. Uno de los soportes catalíticos más empleados es el carbón activado (CA), debido a su alta área superficial, su porosidad desarrollada y la presencia de grupos funcionales activos en su superficie, lo que permite su utilización como material adsorbente y catalizador en aplicaciones ambientales.^{29,30,31} De este modo, el soporte CA puede mejorar la actividad catalítica de partículas de Nb₂O₅ dispersas en su superficie, mediante la adsorción y concentración de los contaminantes cerca de la fase activa del óxido metálico.^{32,33}

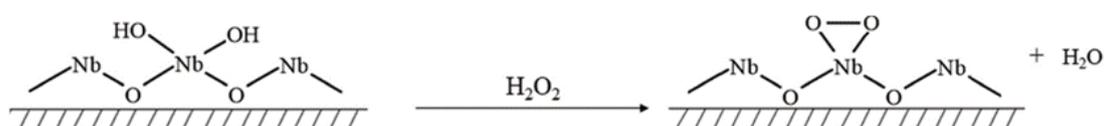


Figura IV.7. Formación de grupos peroxo en la superficie de niobia luego del tratamiento de H₂O₂.

IV.1.4. Valorización de residuos plásticos en la producción de CA

Tradicionalmente, el CA se ha obtenido a partir de una amplia variedad de precursores orgánicos, como madera y residuos agrícolas.³¹ No obstante, en los últimos años se ha demostrado que es posible sintetizarlo a partir de residuos plásticos obteniendo materiales con excelentes propiedades.³⁴ En particular, el polietilentereftalato (PET),

²⁹ Rodríguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36, 159-175. doi:10.1016/S0008-6223(97)00173-5

³⁰ Yang, C., Wang, Y., Fan, H., de Falco, G., Yang, S., Shangguang, J., & Bandosz, T. (2020). Bifunctional ZnO-MgO/activated carbon adsorbents boost H₂S room temperature adsorption and catalytic oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 266, 118674. doi:10.1016/j.apcatb.2020.118674

³¹ Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Amsterdam: Elsevier.

³² Velo-Gala, I., López-Peñalver, J., Sánchez-Polo, M., & Rivera-Utrilla, J. (2014). Role of activated carbon on micropollutants degradation by ionizing radiation. *Carbon*, 67, 288-299. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.091

³³ Guo, H., Raj, J., Wang, Z., Zhang, T., Wang, K., Lin, L., Hou, W., Zhang, J., Wu, M., Wu, J., & Wang, L. (2024). Synergistic Effects of Amine Functional Groups and Enriched-Atomic-Iron Sites in Carbon Dots for Industrial-Current-Density CO₂ Electroreduction. *Small*, 20, 1-12. doi:10.1002/sml.202311132

³⁴ Bhattacharya, R. (2023). A review on production and application of activated carbon from discarded plastics in the context of 'waste treats waste'. *Journal of Environmental Management*, 325, 116613. doi:10.1016/j.jenvman.2022.116613

que presenta un contenido de carbono de hasta el 63% y bajas impurezas, se destaca como un precursor favorable.³⁵ Si bien el PET es ampliamente reciclado mediante procesos mecánicos, estos generan un subproducto llamado “polvo de PET”, el cual no puede reincorporarse en el circuito de reciclaje convencional y, por lo tanto, carece de un destino específico. Sin embargo, este material al emplearse en la síntesis de **CA**, ofrecería una alternativa para su valorización.³⁶ Esta estrategia no solo permitiría obtener un material con aplicaciones en catálisis y remediación ambiental, sino que también constituye una alternativa viable para el aprovechamiento de uno de los residuos urbanos más problemáticos, en concordancia con los principios de la economía circular.

Teniendo en cuenta estos conceptos, el objetivo de este capítulo fue sintetizar materiales basados en nanopartículas de Nb₂O₅ dispersas sobre **CA** proveniente de PET, para ser empleados como catalizadores en la remoción de diferentes compuestos orgánicos emergentes presentes en aguas residuales.

IV.2. Experimental

IV.2.1. Síntesis de CA

El **CA** fue sintetizado a partir de desechos del proceso de molienda de botellas de PET para reciclaje. Este residuo fue provisto por M&G Chemicals (Poços de Caldas/MG, Brasil). La síntesis de **CA** fue realizada por activación química alcalina, utilizando K₂CO₃ como agente activante. El residuo de polvo PET fue impregnado con una solución de K₂CO₃ utilizando la relación de impregnación 1:1 (masa de residuo PET / masa de

³⁵ Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S., Tamon, H., Ariyadejwanich, P., & Tanthapanichakoon, W. (2004). Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Resources*, 38(7), 1791-1798. doi:10.1016/j.watres.2004.01.002

³⁶ Soares de Castro, C., Nagyidai Viau, L., Teixeira Andrade, J., Prado Mendonça, T., & Gonçalves, M. (2018). Mesoporous activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) waste: pollutant adsorption in aqueous solution. *New Journal of Chemistry*, 42, 14612-14619. doi:10.1039/C8NJ02715C

K₂CO₃). La mezcla generada fue calentada a 80 °C hasta sequedad, bajo agitación magnética.

Luego, el residuo PET impregnado fue colocado en un reactor vertical tubular de acero inoxidable, localizado dentro de un horno tubular. La activación ocurrió bajo atmósfera inerte utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 800°C, y esta temperatura fue mantenida por 2 horas. El carbón obtenido fue lavado con agua caliente hasta neutralización para eliminar el K₂CO₃ remanente de los poros del CA. Finalmente, las muestras obtenidas fueron secadas a 110°C durante 24 horas. La performance de la síntesis del CA fue expresada por % burn off utilizando la **Ecuación IV.1.**:

$$\text{Burn off (\%)} = \left[\frac{(W_0 - W_{AC})}{W_0} \right] * 100 \quad \text{(Ecuación IV.1.)}$$

En el cual w_0 es el peso inicial del polvo PET y w_{AC} es el peso final del carbón activado.

IV.2.2. Síntesis de los catalizadores NbCA

Los materiales compuestos de CA y niobio, NbCA, fueron preparados utilizando ácido nióbico comercial (HY-340, suministrado por Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM), dispersos sobre CA de PET. La síntesis fue realizada por mezcla mecánica del Nb₂O₅ y el CA, utilizando 2.5, 5.0 y 10.0 % p/p de Nb₂O₅.

Para generar las especies oxigenadas activas en la superficie del catalizador, los compositos NbCA fueron tratados con H₂O₂ (35% v/v – ACS Científica), bajo agitación magnética a temperatura ambiente. La suspensión obtenida fue secada en horno a 60°C durante 24 horas. De manera comparativa, la Nb₂O₅ comercial fue también tratada con peróxido de hidrógeno, bajo las mismas condiciones descritas para las compositos, y fue denotada como Nb.

IV.2.3. Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados fueron investigadas por isotermas de fisisorción de nitrógeno (N₂) A 77 °K utilizando un equipo Autosorb 1-C Quantachrome, registrando tanto la isoterma de adsorción como la de desorción. Las condiciones de pretratamiento utilizadas en el paso de desgasificación de las muestras fueron de 150°C durante 10 horas. El área superficial aparente fue determinada por la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), y el tamaño y distribución de tamaño de poro fue estimado por el método BJH. El volumen total de poro (V_t) fue determinado por los volúmenes de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.95. El volumen de microporo (V_{micro}) fue determinado por el método t, y el volumen de mesoporo (V_{meso}) fue calculado por la diferencia entre el volumen de poro total y el volumen de microporo.

Se determinó el valor de pH al punto de carga cero (pH_{PZC}) por el método de adición de sales.^{36,37} Para esto, el pH de 10 mL de una solución de 0.1 mol L⁻¹ de NaCl fue ajustada a 2, 4, 6, 8 y 10 (pH inicial), usando soluciones 0.1 mol L⁻¹ de NaOH o HCl. Luego, 20 mg de los catalizadores fueron agregados en cada solución de NaCl. Las suspensiones fueron agitadas a 100 rpm por 24 h antes de medir el pH final. El pH_{pzc} es el punto al cual pH_{inicial} – pH_{final} = 0.

Se obtuvo información cristalográfica a través de la difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker Advance ECO. Las mediciones fueron realizadas operando a 40 kV y 30 mA, step de 0.02 y con una velocidad de barrido de 2° min⁻¹. El equipo cuenta con un ánodo de cobre como fuente de rayos X con un monocromador para la banda Cu K α ($\lambda = 1.5442 \text{ \AA}$). La morfología de los materiales sintetizados fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio FEI Quanta 200 FEG,

³⁷ Ofomaja, A., & Ho, Y.-S. (2008). Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource Technology*, 99, 5411-5417. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.018

840A. La composición elemental fue determinada mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS) utilizando un microscopio Shimadzu (SSX-50).

Mediante análisis termogravimétrico se estudió la descomposición térmica de los catalizadores **NbCA**. Se empleó un equipo TA Instruments Thermal Analyzer con el programa Universal V4.5A, en el cual se cargaron aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de alúmina y se procedió a calentar con una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ desde 298 hasta 1173 K, bajo una atmósfera sintética de aire.

Para la evaluación de las especies oxigenadas activas mediante espectroscopía Raman, se utilizó un espectrómetro Bruker Senterra utilizando una fuente de excitación láser de 633 nm directa a la muestra utilizando una magnificación de 50X. Los espectros fueron adquiridos en el rango de 50-3500 cm⁻¹ con un tiempo de exposición de laser de 10 s a la máxima potencia de 10 mW, y 15 repeticiones.

Las interacciones de los grupos peróxido con óxido de niobio y carbón activado fueron investigadas utilizando espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) utilizando un espectrómetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-260). Los catalizadores en polvo fueron colocados en un portamuestra preparado con sulfato de bario y subsecuentemente analizados. La DRS está relacionada con el coeficiente de absorción a través de la función de Kubelka-Munk (F(R)), dada por la **Ecuación IV.2.**, y los cálculos fueron utilizados para convertir las medidas de reflectancia en espectros de absorción utilizando SPECTRALON® como material de referencia.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(Ecuación IV.2.)}$$

La composición química de la superficie de los catalizadores fue determinada utilizando espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). El espectro general fue adquirido utilizando radiación monocromática Al K α (1486.6 eV), y un analizador de

energía electrónica (Specs, Phoibos-150) que permite una resolución de alta energía y una excelente relación señal/ruido. El espectro general fue adquirido utilizando un salto de energía de 1 eV y un paso de energía de 100 eV, y el espectro de alta resolución fueron adquiridos utilizando un salto de 0.1 eV y un paso de energía de 20 eV. Un flujo de corriente de 0.1 μ A fue utilizado para compensar los efectos de carga de las muestras. La señal del carbono residual (C 1s a 284.6 eV) fue empleada como referencia en la calibración de las energías de enlace de los elementos detectados. El software CasaXPS fue utilizado para procesar y analizar los datos.

Se realizaron análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX) para obtener información acerca de la dispersión del Niobio en el material. Los catalizadores fueron analizados con un equipo benchtop Epsilon 1 (Malvern Panalytical), integrado con un espectrómetro de fluorescencia de Rayos-X, el cual cuenta con un tubo de rayos X con ánodo de plata de 50 kV y un detector de deriva de silicio (SDD10P). Las medidas fueron llevadas a cabo a presión atmosférica, utilizando una curva de calibrado de óxido de niobio comercial disperso en óxido de calcio en diferentes concentraciones (1-70 % p/p).

Se utilizó la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) para la detección de especies oxigenadas radicales, empleando un espectrómetro X-band Bruker EMX Plus (modelo HSW10819) equipado con una cavidad universal de alta sensibilidad.

IV.2.4. Evaluación de las propiedades oxidantes

Las propiedades oxidantes de los catalizadores a base de niobio se estudiaron mediante la evaluación del poder oxidante y la actividad oxidante. El poder oxidante se evaluó mediante el método de tiocianato ferroso.^{38,39} Para esto, se dispersó el catalizador

³⁸ Todd, G. (1955). Modification of Ferrous Thiocyanate Colorimetric Method for Determination of Some Atmospheric Oxidants. *Analytical Chemistry*, 27(9), 1490-1492. doi:10.1021/ac60105a041

³⁹ Wagner, C. D., Lawrence Clever, H., & Peters, E. D. (1947). Evaluation of Ferrous Thiocyanate Colorimetric Method. *Analytical Chemistry*, 19(12), 980-982. doi:10.1021/ac60012a011

(20 mg) en 2 mL de agua destilada y se sonicó durante 1 h a 25 °C. Luego, se añadieron 2 mL de solución reactiva de tiocianato ferroso y se realizó una sonicación adicional durante 5 min. Tras la centrifugación y filtración, se midió la absorbancia del sobrenadante a 457 nm mediante espectroscopía UV-Vis. Se preparó una curva estándar utilizando una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (1 mol libera 2 equivalentes de iones Fe^{3+}). Los resultados se expresan como el número de microequivalentes ($\mu\text{eq.}$) de iones férricos producidos por 22,4 L (1 mol) del gas.

Por otro lado, la actividad oxidante se evaluó a través de ensayos cinéticos de la oxidación de KI en solución ácida, inducida por las especies oxidantes del catalizador, tanto en ausencia como en presencia de H_2O_2 .^{40,41} Se preparó una mezcla de 3 mL de solución de KI 0,2 M y 1 mL de solución de HCl 0,05 M, a la que se añadió el catalizador (1-5 mg). Luego de mezclar durante 1 h a 25 °C, se monitoreó la concentración de triyoduro a lo largo del tiempo, midiendo la absorbancia a 351 nm mediante espectroscopía UV-Vis (absortividad molar: $2,76 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Se realizaron experimentos similares con concentraciones bajas de H_2O_2 (1,5 μM) para evaluar la capacidad de regeneración de las especies oxidantes. En estos experimentos, los resultados se expresaron en relación con la concentración inicial de yodo, como micromoles de yodo consumidos por gramo de catalizador.

IV.2.5. Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos fueron llevados a cabo utilizando cinco contaminantes emergentes diferentes que se encuentran presentes en las aguas residuales: Azul de metileno, fenol, protoconazol, tetraciclina y ciprofloxacina. Las reacciones ocurrieron en

⁴⁰ Milenković, M., & Stanisavljević, D. (2011). The kinetics of iodide oxidation by hydrogen peroxide in acid solution. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, 2279-2282. doi:10.1134/S0036024411130140

⁴¹ Klassen, N., Marchington, D., & McGowan, H. C. (1994). H_2O_2 Determination by the I₃⁻ Method and by KMnO_4 Titration. *Analytical Chemistry*, 66(18), 2921-2925. doi:10.1021/ac00090a020

reactores batch de color ámbar, utilizando 10 mg de catalizador, 0.1 mL de H₂O₂ (35% v/v), y 9.9 mL de una solución acuosa de uno de los contaminantes emergentes, de diferente concentración según el caso. Luego de la reacción, los catalizadores fueron removidos del medio de reacción por centrifugación. La remoción de los contaminantes emergentes en agua fue monitoreada a intervalos regulares de tiempo por espectroscopía UV-Vis en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 20, comparando la concentración de los contaminantes con soluciones estándar.

Los ensayos fotocatalíticos para la degradación de paracetamol (PRC) se llevaron a cabo a 25 °C, utilizando 10 mL de una solución de PRC (50 mg/L) y 10 mg de catalizador, agitándose a 600 RPM durante 24 horas. Se empleó una lámpara UV (vapor de mercurio = 254 nm) con una potencia de 15 W como fuente de luz, colocando las muestras a 5 cm de esta. La eficiencia de remoción se monitoreó a 254 nm mediante un espectrofotómetro UV-Vis, comparando las concentraciones con soluciones estándar.

La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en las muestras líquidas se llevó a cabo mediante el método dicromato, previa descomposición del H₂O₂ residual con MnO₂.⁴²

La evaluación de los productos de degradación se realizó mediante análisis por cromatografía líquida en un sistema UPLC con detector de espectrometría de masas (MS), Waters 3100. La remoción de los compuestos (C) se calculó según la **Ecuación IV.3.**:

$$R_C \% = \left[\frac{C_{C_0} - C_{C_f}}{C_{C_0}} \right] \times 100 \quad \text{(Ecuación IV.3.)}$$

donde C_{C₀} es la concentración inicial de C y C_{C_f} es la concentración de C en el tiempo de reacción t. Se utilizó una ecuación similar para calcular la remoción de la DQO (R_{DQO}%). Para el caso del protioconazol y paracetamol, se realizaron análisis de

⁴² Clesceri, L., Greenberg, A., & Eaton, A. (1998). *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (20th ed.). Washington, DC: American Public Health Association.

cromatografía líquida de alta performance (HPLC) utilizando un instrumento Shimadzu LC-2030 Plus, el cual está compuesto por una bomba cuaternaria, un desgasificador, un autosampler automático, y un compartimiento termostatzado para la columna. La separación de los analitos fue alcanzada en una columna Phenomenex® C18 (120 x 46 mm; 5 µm) con una columna Security Guard-C18 (4 x 2.0 mm; 5 µm; Phenomenex). La fase móvil consistió de una mezcla de acetonitrilo y agua ultrapura (85:15) en elución isocrática con una velocidad de flujo a 0.5 mL min⁻¹. La columna de la temperatura fue mantenida a 30°C y la temperatura del autosampler fue mantenida a 30°C con un volumen de inyección de 10 µL. La ionización electrospray con espectrometría de masas (ESI-MS, equipo Thermo LTQ-XL operado en modo positivo) fue utilizada para identificar las especies químicas intermedias de la reacción de oxidación de protioconazol y paracetamol. Las muestras de reacción fueron analizadas insertando alícuotas en la fuente de ESI con una bomba de jeringa con un caudal de 15 mL min⁻¹. Los espectros fueron calculados por 50 escaneos a 0.2 s cada uno y con las siguientes condiciones operativas: temperatura capilar de calentamiento de 210°C, gas seco (N₂) a un caudal de 20 L min⁻¹, un voltaje de spray de 4 kV, un voltaje capilar de 25 V y un voltaje de lente de tubo desplazada de 25 V.

IV.3. Resultados

IV.3.1. Caracterización de los materiales

En la **Figura IV.8.** se presenta una serie de imágenes que ilustran los diferentes materiales obtenidos y tratados durante el proceso experimental. En la **Figura IV.8A** se muestra el polvo residual de PET. En la **Figura IV.8B**, se observa el **CA** generado a partir del residuo de PET. La **Figura IV.8C** muestra los materiales compuestos de niobio y **CA** (**NbCA**), que se obtuvieron por combinación del óxido de niobio con el **CA**. Finalmente,

en la **Figura IV.8D** se presenta el óxido de niobio comercial que ha sido tratado con peróxido de hidrógeno (**Nb**).

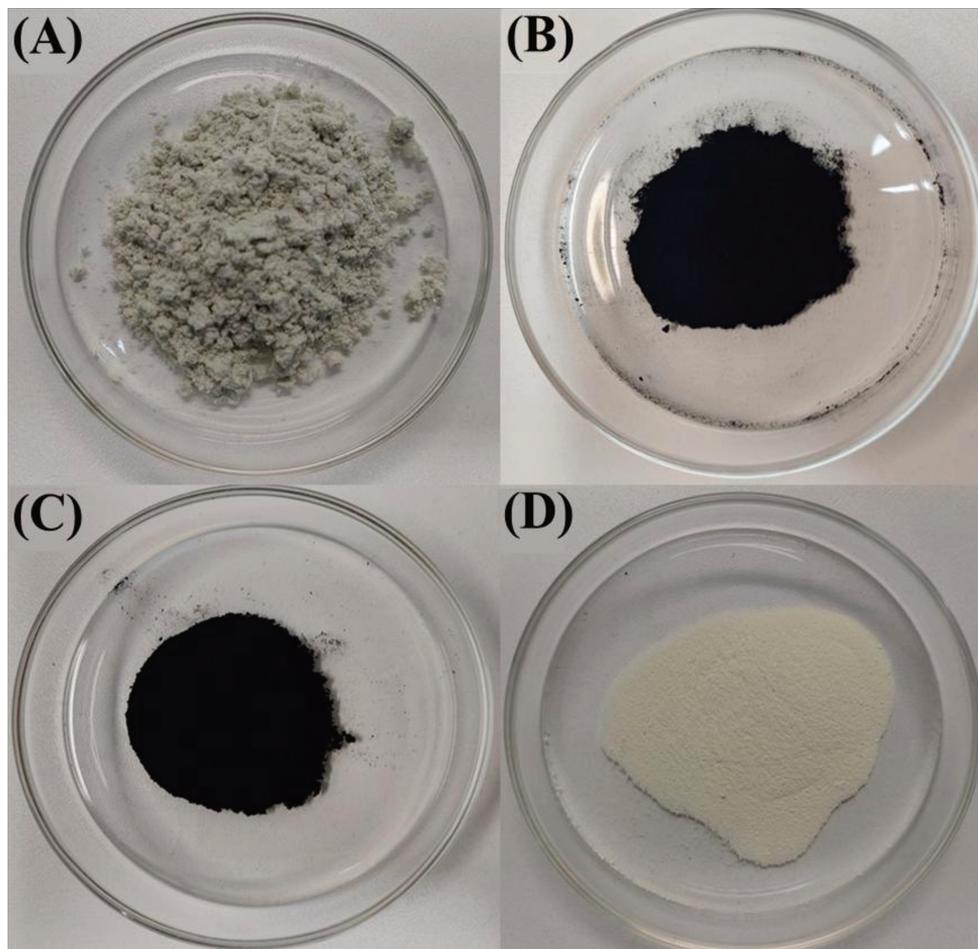


Figura IV.8. Imágenes de los diferentes materiales obtenidos y tratados durante el proceso experimental. **A.** Polvo de PET obtenido como residuo del proceso de molienda. **B.** Carbón activado a partir de residuo de PET. **C.** Materiales compuestos de niobio y carbón activado (**NbCA**). **D.** Ácido nióbico comercial tratado con H_2O_2 para generar las especies activas oxigenadas en la superficie de la niobia.

El rendimiento de la síntesis de **CA** se expresó mediante el % Burn-off, que representa la fracción de masa del material inicial removida durante el proceso de síntesis.²⁹ El **CA** de PET presentó un Burn-off de $\approx 82\%$, lo que refleja su estructura porosa.⁴³

⁴³ Bandosz, T. (2006). *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: The City of College of New York.

La estructura de los catalizadores fue investigada por difracción de rayos X (DRX), los difractogramas se muestran en la **Figura IV.9**. Los datos obtenidos confirmaron la naturaleza típicamente amorfa de ambos, tanto del CA de PET como de la Nb₂O₅. Como era de esperarse, los composites **NbCA** también presentaron una estructura amorfa debido a la baja cristalinidad de sus precursores. Hay dos picos de difracción en los materiales carbonosos centrados a 24° y 43° en los difractogramas, los cuales pueden ser asignarse a los planos (002) y (100) del carbón amorfo.⁴⁴ No se detectaron otras impurezas por DRX en las muestras.

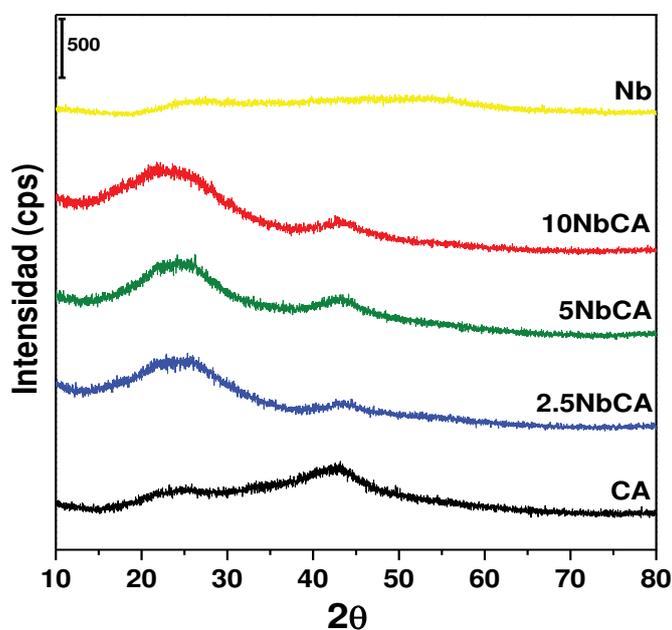


Figura IV.9. Difractogramas obtenidos para CA, los composites NbCA y Nb

La morfología de los catalizadores fue determinada por SEM y las micrografías son mostradas en la **Figura IV.10**. El CA presenta una topografía irregular, con una textura rugosa, y una superficie que exhibe forma de escamas (**Figura IV.10A**). En todos los casos de los materiales compuestos **NbCA** se observan agregados irregulares de

⁴⁴ Qiu, X., Wang, L., Zhu, H., Guan, Y., & Zhang, Q. (2017). Lightweight and efficient microwave absorbing materials based on walnut shell-derived nano-porous carbon. *Nanoscale*, 9, 7408-7418. doi:10.1039/C7NR02628E

partículas de varias formas y tamaños, lo que sugiere que la incorporación de niobio no altera significativamente la morfología de estos materiales. (Figura IV.10B, IV.10C y IV.10D). En el caso de Nb, exhibe una morfología comparable a la de los otros materiales, aunque se distinguen agregados de partículas más pequeñas, con formas ligeramente redondas y bordes irregulares (Figura IV.10E).

El análisis químico cualitativo de los materiales fue realizado por EDS (Figura IV.11) Para el CA (Figura IV.11A), además de C y de O, los cuales son los principales elementos presentes en la estructura del carbón activado, es posible observar la presencia de K parte del agente activante utilizado en la síntesis de CA. Asimismo, se identificó la presencia de Si, atribuida a una impureza presente en el residuo de PET. El análisis de los materiales compuestos NbCA confirmó la presencia de niobio, evidenciando un incremento en su proporción acorde con las cargas nominales en los catalizadores. En la Figura IV.11B se presenta el espectro EDS de 10NbCA, donde se verificó la presencia de niobio junto con los elementos característicos de CA. Asimismo, el mapeo químico correspondiente (Figura IV.11C) mostró una distribución homogénea de estos elementos en la superficie del material.

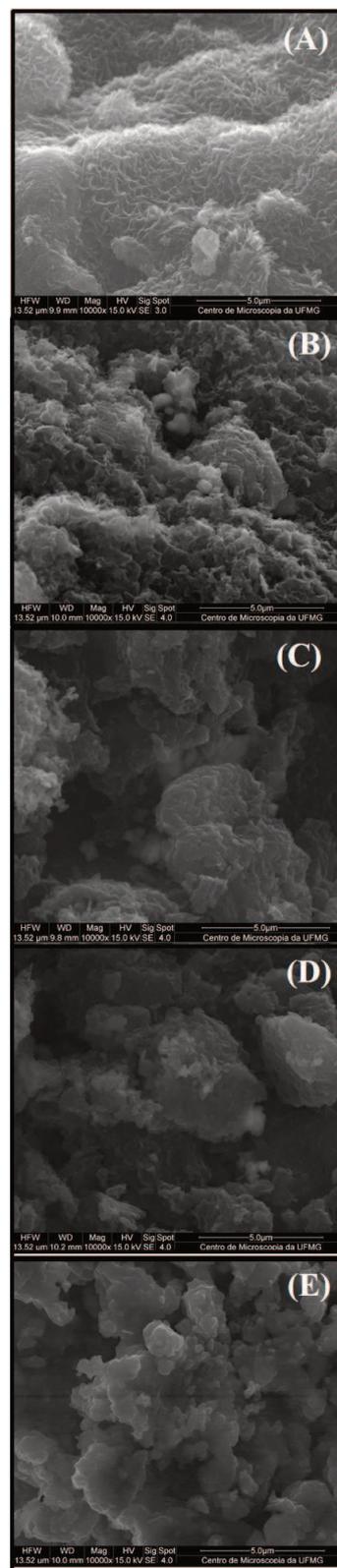


Figura IV.10. Micrografías SEM para CA (A), 2,5NbCA (B), 5NbCA (C), 10NbCA (D) y Nb (E).

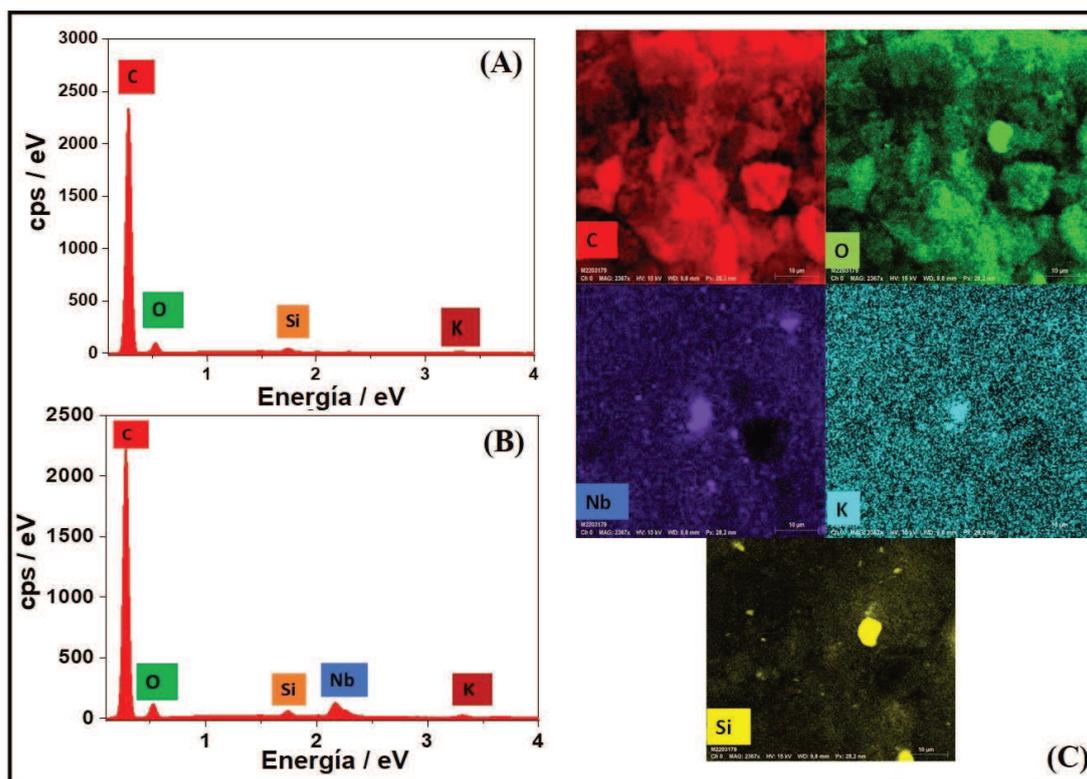


Figura IV.11 Espectros EDS para CA (A), 10NbCA (B), y el mapeo químico elemental para el material 10NbCA (C)

Con el objetivo de determinar el efecto de adición de niobio en CA, la fracción de cubrimiento de la monocapa (FCM) ocupada por Nb_2O_5 fue calculada para cada carga nominal del catalizador NbCA. Teniendo en cuenta que el área de CA es $989 \text{ m}^2/\text{g}$ y considerando el modelado teórico de las especies Nb_2O_5 como esferas, el porcentaje de masa de Nb_2O_5 necesario para cubrir una monocapa, $W_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$, fue obtenido a través de la **Ecuación IV.4.:**

$$w_{\text{Nb}_2\text{O}_5}(\% p/p) = \frac{S_g \cdot PM_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{a^2 \cdot N_0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación IV.4.})$$

Donde S_g es el área superficial específica de CA, $PM_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ es el peso molecular de Nb_2O_5 , N_0 es el número de Avogadro y a^2 es el área ocupada por una molécula de Nb_2O_5 en la monocapa (2.095×10^{-19}), la cual se obtiene de la **Ecuación IV.5.:**

$$a^2 (\text{m}^2 / \text{molécula}) = \left[\left(\sqrt[3]{\frac{PM_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{\rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} \cdot 10^{24}} \right) \cdot 10^{-10} \right]^2 \quad (\text{Ecuación IV.5.})$$

Donde $\rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ es la densidad de Nb_2O_5 . Se calculó la FCM para cada una de los materiales **NbCA** por medio de la **Ecuación IV.6.:**

$$FCM \left(\frac{\text{m}^2_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{\text{m}^2_{\text{CA}}}, \% \right) = \frac{S_{\text{CA}}}{S_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} \cdot 100 = \frac{a^2 \cdot W'_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \cdot N_0}{S_g \cdot PM_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación IV.6.})$$

Donde $S_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ es la superficie que ocupan las moléculas de Nb_2O_5 , S_{CA} es la superficie de CA, $W'_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ es el contenido % peso real de Nb_2O_5 en las muestras.

Como puede observarse, el contenido de Nb_2O_5 en las muestras **NbCA** (columna 4 de la **Tabla IV.1.**) en todos los casos es inferior al calculado para cubrir totalmente la superficie con una monocapa de Nb_2O_5 , resultando en valores de FCM entre 1.2 y 4.8%. El bajo cubrimiento calculado en los catalizadores de **NbCA** indica que Nb_2O_5 se encontraría altamente disperso sobre la matriz carbonosa.

El análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX) de los catalizadores evidenció (**Tabla IV.1.**) que la cantidad de Nb_2O_5 en el volumen de los materiales **NbCA** está en concordancia con las cargas nominales establecidas. Además, se verificó que para **Nb** el contenido de Nb_2O_5 fue superior al 90%.

Tabla IV.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales

Material	Nb ₂ O ₅ (% p/p)		FCM ^a (%)	BET (m ² /g)	V _{0.98} (cm ³ /g)	V _{micro} /V _{total} ^b (%)	V _{meso} /V _{total} ^c (%)	I _G /I _D ^d	pH _{PZC} ^e
	Nominal	Real							
CA	0	0	-	989	0.61	17	83	0.9	7.2
2.5NbCA	2.5	2.7	1.2	607	0.67	14	86	1.1	6.2
5NbCA	5.0	4.7	2.4	605	0.65	13	87	1.0	5.1
10NbCA	10.0	10.4	4.8	577	0.45	21	79	1.0	4.5
Nb	100	91.0	-	359	0.30	0	100	-	4.3

^aFracción de cubrimiento de la monocapa, ^bV_{micro} determinado por el método t, ^cV_{meso} calculado por la diferencia entre el volumen de poro total (V_{0.98}) y el volumen de microporo, ^dRelación de intensidad de picos (I_G/I_D), ^ePunto de carga zero.

Las propiedades texturales de los materiales se evaluaron mediante isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Las isothermas de los catalizadores derivados del carbono se clasifican como tipo IV-a con un bucle de histéresis, a excepción de la muestra **10NbCA**, que presenta una isoterma del tipo Ib. **Nb** mostró una isoterma tipo IV-a con un bucle de histéresis a P/P_0 de 0.7 (**Figura IV.12**). El área superficial BET, el volumen de poros y las contribuciones de los microporos y mesoporos en el volumen total se presentan en la **Tabla IV.1**. Con el aumento del contenido de niobio, el área superficial BET disminuyó de 989 a $577\text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen de poros y las contribuciones de los volúmenes de microporos y mesoporos no mostraron cambios con bajas cargas de Nb. Solo fueron afectados por la incorporación de Nb en la matriz de **CA** a altas cargas de niobio. La reducción en el área y volumen de poros en comparación con el **CA** se atribuye al bloqueo de poros causado por las especies de Nb generadas durante la preparación de los catalizadores. El área superficial BET y el volumen de poros del catalizador de **Nb** fueron significativamente más bajos que los obtenidos de los materiales **CA** y **NbCA**, lo que indica la baja porosidad de este material.

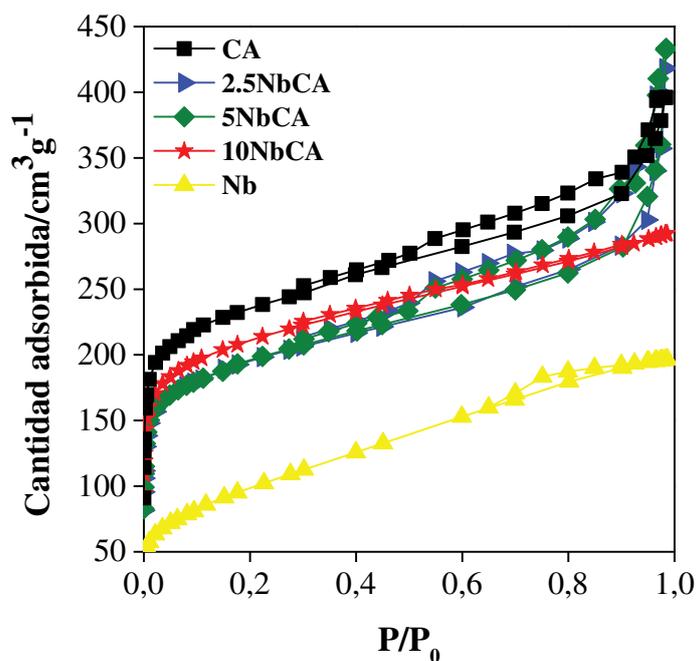


Figura IV.12. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de los materiales

La caracterización de los materiales también se llevó a cabo mediante diferentes técnicas espectroscópicas. La espectroscopía FTIR facilitó la identificación de las frecuencias vibracionales de las especies principales presentes en los materiales carbonosos (CA y NbCA) (Figura IV.13.; los espectros FTIR de 2.5NbCA y 5NbCA son similares a los de 10NbCA y no se muestran). Las bandas vibracionales observadas en el rango de 3600-3200 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento O-H, atribuida a los enlaces de hidrógeno. Las bandas en el rango de 3200-1450 cm^{-1} se asignaron a los grupos hidroxilo de los ácidos carboxílicos, mientras que las bandas entre 1950-1300 cm^{-1} se asociaron a grupos alquilo y las huellas características de los grupos carbonilo. Además, las bandas en la región de 1200-900 cm^{-1} se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento C-O de los grupos carboxílicos y fenólicos. Todas estas bandas son características de las frecuencias vibratorias asociadas con los grupos C-O y O-H presentes en el carbón activado.⁴⁵

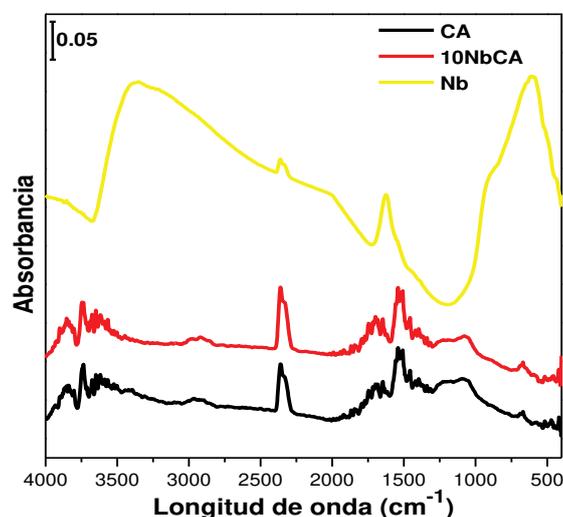


Figura IV.13. Espectros FTIR de CA, 10NbCA y Nb

Por otro lado, el espectro FTIR de Nb exhibe dos bandas anchas: una en 3600-3200 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones O-H de los enlaces de hidrógeno, y otra en

⁴⁵ Shi, K., Ren, M., & Zhitomirsky, I. (2014). Activated Carbon-Coated Carbon Nanotubes for Energy Storage in Supercapacitors and Capacitive Water Purification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 1289-1298. doi:10.1021/sc500118r

1705-1540 cm^{-1} asignada a las vibraciones C-O de las especies carbonato presentes en el catalizador. Se observaron otras bandas características: a 890 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-O de los grupos peróxido, y a 580 cm^{-1} , relacionada con la presencia de estiramiento asimétrico O-O unido al metal Nb.⁴⁶ Las dos últimas bandas características atribuidas a los grupos peróxidos están presentes con baja intensidad en el catalizador **NbCA**, lo que confirma su presencia en el material.

El grado de grafitización de los materiales **CA** y **NbCA** se analizó mediante espectroscopia Raman, como se muestra en la **Figura IV.14A**. En estos materiales se observaron las bandas típicas del carbono: la banda D, ubicada en aproximadamente 1600 cm^{-1} , corresponde a defectos y distorsiones en la red del carbono, mientras que la banda G, situada en torno a 1350 cm^{-1} , se asigna al centro de la zona de simetría de la red de carbono grafitico sp^2 .⁴⁷

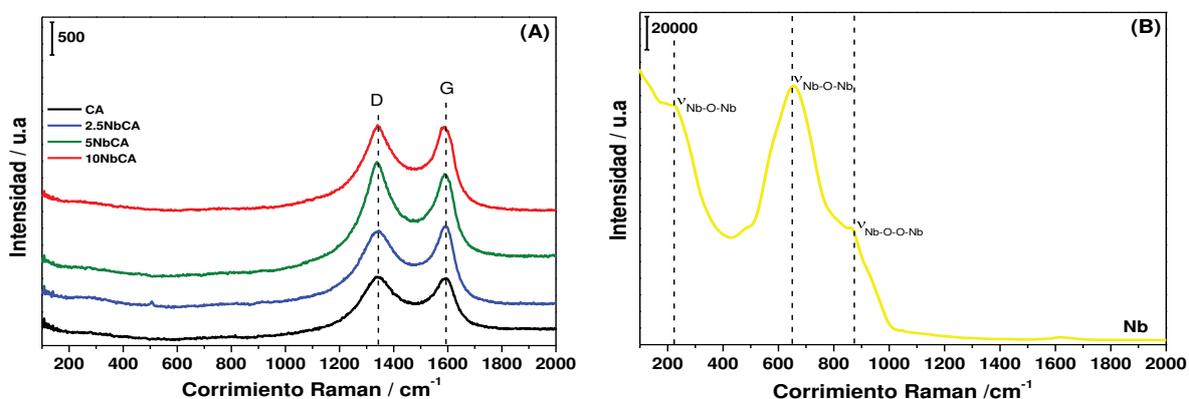


Figura IV.14. Espectros Raman de las muestras **CA** y **NbCA** (A); y de **Nb** (B)

Para determinar el grado de grafitización de los materiales carbonosos, se calculó la razón de intensidades de los picos (I_G/I_D), cuyos resultados se presentan en la **Tabla**

⁴⁶ Anpo, M., Che, M., Fubini, B., Garrone, E., Giamello, E., & Paganini, M. (1999). Generation of superoxide ions at oxide surfaces. *Topics in Catalysis*, 8, 189-198. doi:10.1023/A:1019117328935

⁴⁷ Shrestha, D., Maensiri, S., Wongpratut, U., Lee, S., & Nyachyon, A. (2019). Shorea robusta derived activated carbon decorated with manganese dioxide hybrid composite for improved capacitive behaviors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103227-103238. doi:10.1016/j.jece.2019.103227

IV.1. Los valores de I_G/I_D son de aproximadamente 0.9-1.0, lo que demuestra un mayor grado de grafitización del material, en concordancia con los patrones de DRX. La incorporación de niobio en los catalizadores **NbCA** no afecta el grado de grafitización de estos compuestos. No se observaron otras bandas en el espectro Raman de los catalizadores **NbCA**. En contraste, se observaron tres bandas características en el espectro Raman del catalizador **Nb** dentro del rango de 1000-100 cm^{-1} . La banda a 870 cm^{-1} se atribuyó al estiramiento simétrico del enlace O-O en el grupo peroxo, mientras que las bandas a 650 y 220 cm^{-1} se asociaron con los modos de estiramiento asimétrico de enlaces Nb-O-Nb.⁴⁸

La composición química superficial de los materiales se analizó mediante espectroscopía XPS. El análisis de los espectros de las muestras reveló la presencia de los elementos identificados por DRX, como se muestra en la **Figura IV.15**. La composición superficial se obtuvo integrando las áreas de los picos principales de cada elemento, corregidas por sus respectivos factores de sensibilidad relativa. La composición superficial de los catalizadores de **NbCA** indicó que la concentración atómica de Nb en la superficie era inferior al 1%, en comparación con las proporciones de impregnación de hasta 10% p/p, lo que sugiere que solo una baja concentración de Nb total está presente en la superficie del material, mientras que la mayor parte se encuentra en el volumen de los catalizadores. Se observaron resultados similares para el catalizador **Nb**, con una concentración atómica de Nb del 20,9%. Teniendo en cuenta los resultados de las concentraciones atómicas superficiales, es posible concluir que, con el aumento de la concentración nominal de Nb en el material, la concentración atómica de Nb aumenta proporcionalmente.

⁴⁸ Cubillos, J., Martínez, J. J., Rojas, H., & Marín-Astorga, N. (2019). Oxidación de geraniol utilizando niobia modificada con peróxido de hidrógeno. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 91, 106-112.

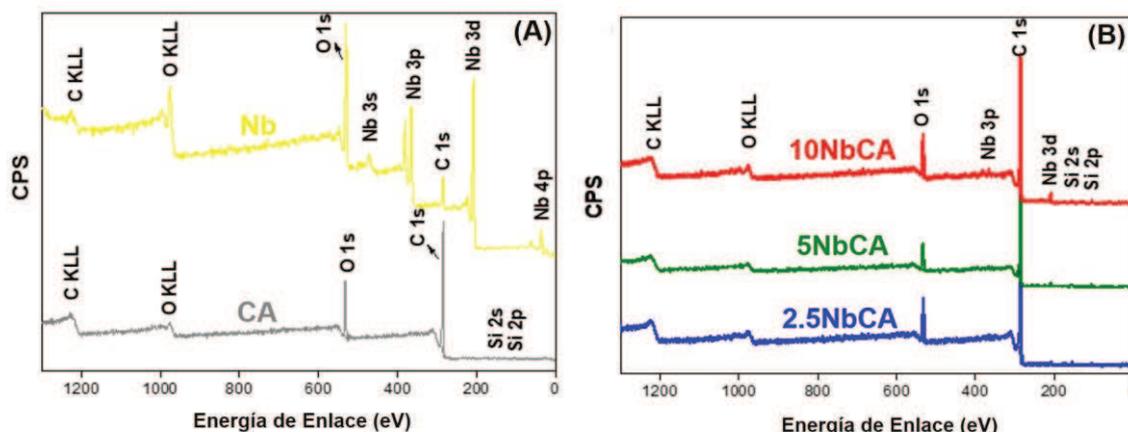


Figura IV.15. Espectros de XPS de barrido amplio (survey) para CA y Nb (A), y de los compuestos NbCA (B).

Al analizar los espectros de nivel fundamental de XPS de Nb 3d y O 1s de las muestras de NbCA y Nb, se pudieron evaluar los estados de oxidación y las especies de estos elementos presentes en la superficie del catalizador. Los espectros XPS de Nb 3d (**Figura IV.16A**) mostraron un doblete centrado en 207,5 eV ($3d_{5/2}$) y 210,3 eV ($3d_{3/2}$), correspondiente al estado de oxidación Nb⁵⁺.^{49,50,51}

Tras el análisis de deconvolución del pico O 1s en el rango de 538-525 eV, se observan características distintas entre las diferentes muestras (**Figura IV.16B**). Para la muestra Nb, se observa un pico a 532.1 eV, con menor intensidad en comparación con el pico de Nb–O a 530.1 eV. En contraste, la muestra 10NbCA presenta un pico notable e intenso a 532.3 eV, indicando la presencia de grupos peróxidos, y un pico más débil a 530.5 eV, asociado con enlaces Nb–O.⁵² Otros picos adicionales a 531.1 y 533.6 eV,

⁴⁹ Merkulov, A. A., Sychev, O. F., & Berdnikov, V. M. (1975). ESR spectra of the complexes of the O²⁻ radical ion with titanium, zirconium, niobium, and tungsten ions in the solid phase at 77°K. *16*, 169-174. doi:doi.org/10.1007/BF00747126

⁵⁰ Ziolk, M., Sobczak, I., Lewandowska, A., Nowak, I., Decyk, P., Renn, M., & Jankowska, B. (2001). Oxidative properties of niobium-containing mesoporous silica catalysts. *Catalysis Today*, *70*(1-3), 169-181. doi:10.1016/S0920-5861(01)00416-3

⁵¹ Ziolk, M., Sobczak, I., Nowak, I., Decyk, P., Lewandowska, A., & Kujawa, J. (2000). Nb-containing mesoporous molecular sieves — a possible application in the catalytic processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, *35-36*, 195-207. doi:10.1016/S1387-1811(99)00220-6

⁵² Hao, K., Zhang, L.-L., Song, L., & Li, C.-M. (2020). Effect of Nb on catalyst nanoparticle sizes and catalytic activities of H₂O₂-mediated oxidative dehydrogenation of C α -OH lignin model compounds. *Journal of Materials Science*, *78*, 10492-10504. doi:10.1007/s10853-020-04783-4

mostrados en la deconvolución del espectro O 1s de la muestra **10NbCA**, que indican especies de oxígeno unidas a átomos de carbono (C=O, C-OH/C-O-C).

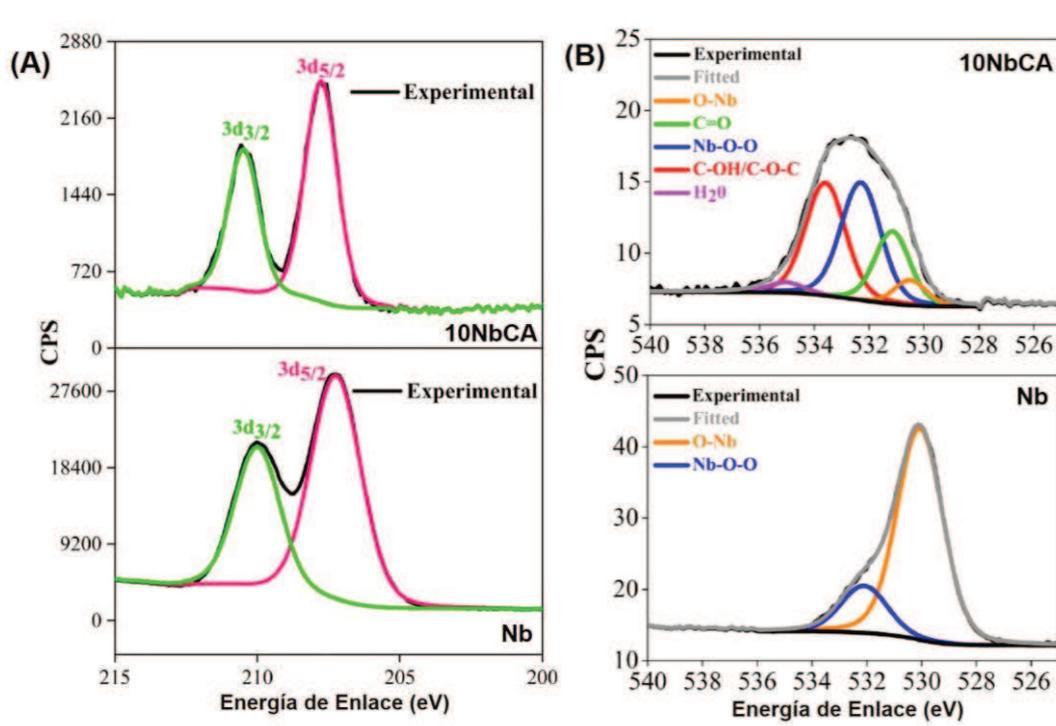


Figura IV.16. Espectros de XPS de los niveles de Nb 3d (a) y O 1s (b) de las muestras **10NbCA** y **Nb** [Espectros experimentales (color negro) y espectros deconvolucionados (coloreados)].

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) se utilizó para evaluar la presencia de especies oxidantes en el catalizador de **Nb**. El espectro UV-Vis DRS de **Nb** (**Figura IV.17**) presenta una banda pronunciada en la región UV, que se extiende hasta la región visible a longitudes de onda de hasta 500 nm, asociada con el color amarillo del material. Mediante la deconvolución de la banda, se puede identificar una banda centrada en 320 nm y

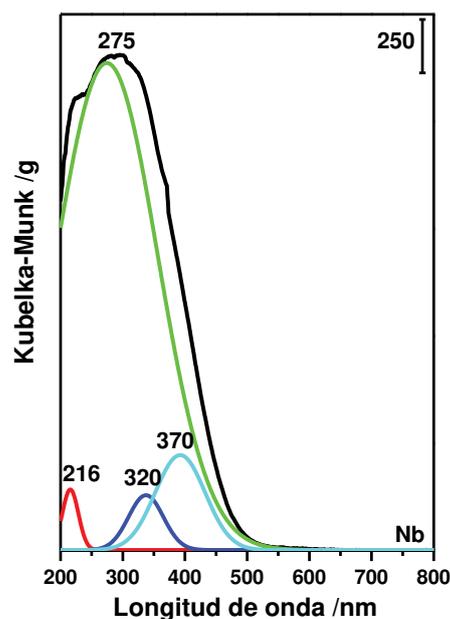


Figura IV.17. Espectro UV-Vis DRS de **Nb**

otra en 370 nm, atribuidas a especies de niobio superóxido y niobio peróxido, respectivamente.²⁷ La coloración negra intrínseca de los materiales basados en carbón activado (catalizadores **CA** y **NbCA**), que absorbe luz en los rangos ultravioleta y visible, imposibilitó la determinación de la presencia de grupos superóxido y peróxido en estos materiales.

La espectroscopía EPR se utilizó para evaluar la presencia de aniones radical superóxido en el catalizador. Como se muestra en la **Figura IV.18.**, los catalizadores **Nb** y **NbCA** exhibieron una señal EPR intensa ($g = 2.0025$), la cual se asignó a grupos peroxo asociados con Nb.⁵³ La intensidad de esta señal aumenta con el contenido de niobio en la muestra. En todas las muestras (catalizadores **Nb** y **NbCA**), los espectros EPR muestran una señal rómbica con una estructura hiperfina claramente resuelta, atribuida a ^{93}Nb ($I = 9/2, 100\%$)²⁷

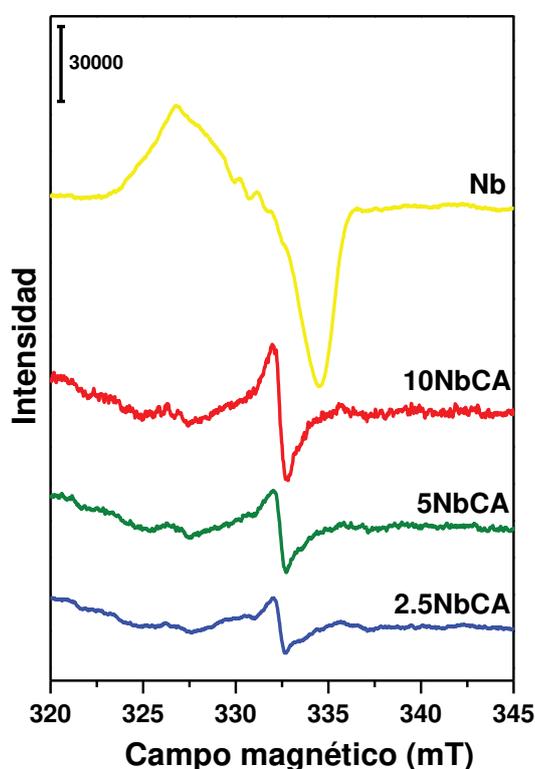


Figura IV.18. Espectros EPR de las muestras **Nb** y **NbCA**

⁵³ Pietrzyk, P., Podolska, K., Mazur, T., & Sojka, Z. (2011). Heterogeneous Binding of Dioxygen: EPR and DFT Evidence for Side-On Nickel(II)–Superoxo Adduct with Unprecedented Magnetic Structure Hosted in MFI Zeolite. *Journal of American Chemical Society*, 133(49), 19931-19943. doi:10.1021/ja208387q

Se realizaron otras caracterizaciones en las muestras con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica y la carga superficial de los materiales. La estabilidad térmica de los catalizadores se investigó mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de aire (**Figura IV.19.**). En el TGA de los materiales **CA** y **NbCA**, además de la pérdida de peso inicial a temperaturas inferiores a 200 °C, se observó una pérdida de peso abrupta (centrada alrededor de 450 °C), atribuida a la combustión del carbono en un ambiente oxidante,⁵⁴ lo que indica que todos los catalizadores **NbCA** presentan la misma estabilidad térmica que el material **CA**. Un hallazgo significativo fue que el contenido de cenizas más bajo se encontró en **CA**, y este contenido aumentó gradualmente con la cantidad creciente de niobio en los catalizadores.

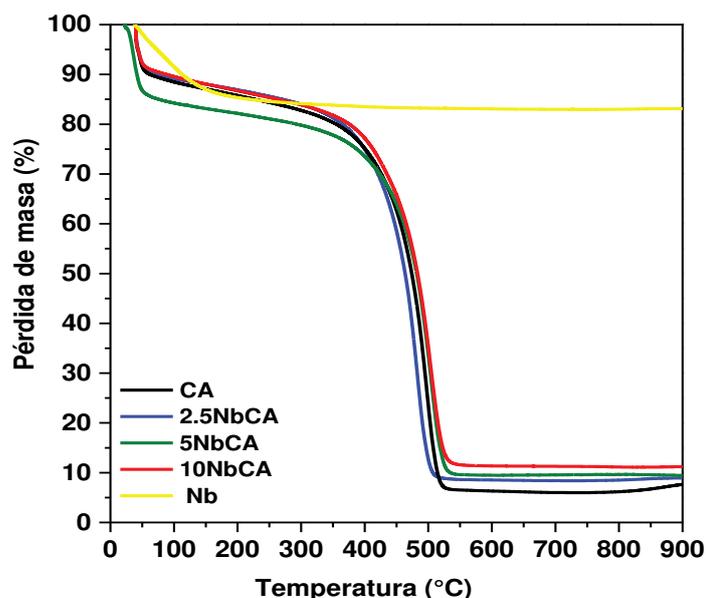


Figura IV.19. Curvas TGA de los catalizadores **CA**, **NbCA** y **Nb**

La curva TGA del catalizador **Nb** mostró un único evento de pérdida de peso a temperaturas inferiores a 200 °C, lo que se puede atribuir a la eliminación de agua estructural y especies activas presentes en la superficie del sólido, que se convierte

⁵⁴ Xu, H., Zhiyong, Z., Wang, Z., Wang, S., Liang, X., & Peng, L.-M. (2011). Quantum capacitance limited vertical scaling of graphene field-effect transistor. *ACS Nano*, 5(3), 2340-2347. doi:10.1021/nn200026e

completamente en Nb₂O₅ a temperaturas superiores a 300 °C.⁵⁵ Como era de esperar, el mayor contenido de cenizas se observó en este material.

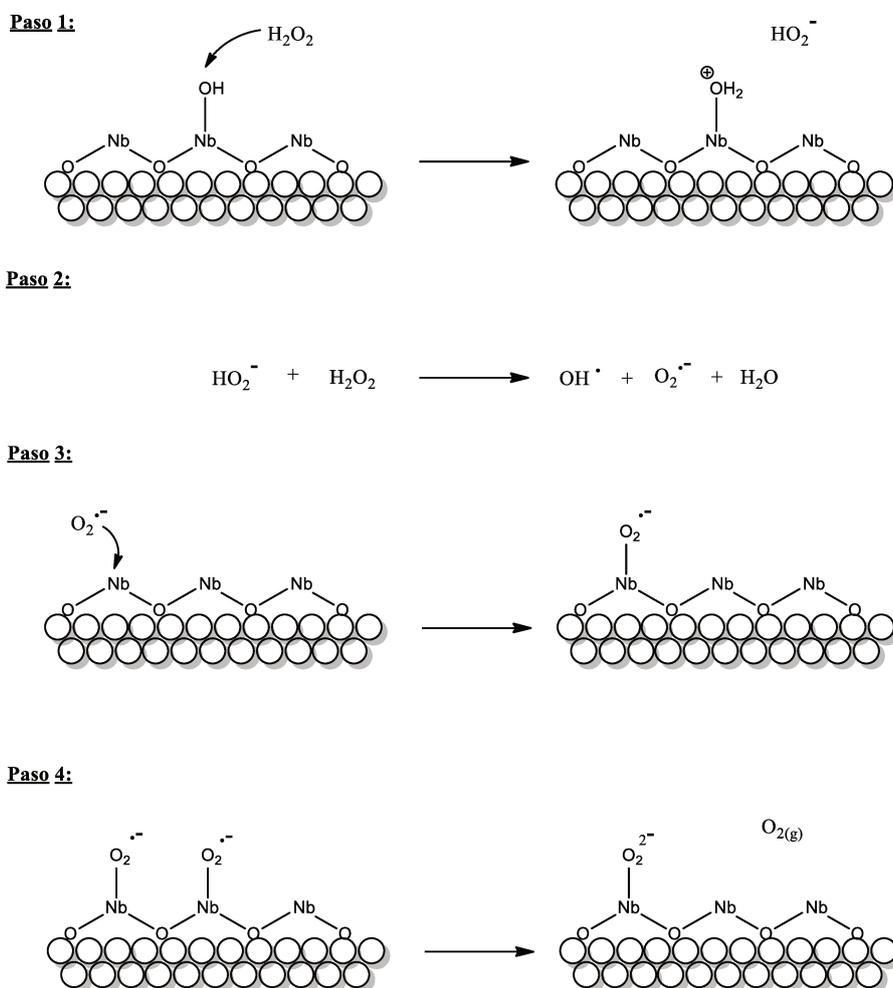
La carga superficial de los catalizadores se evaluó determinando el punto de carga cero (pH_{PZC}) mediante el método de adición sólida. El pH_{PZC} se define como el pH en el que la carga superficial neta de los materiales es cero. Como se muestra en la **Tabla IV.1.**, con el aumento del contenido de niobio, el pH_{PZC} disminuyó de 7.2 para **CA** a 4.5 para **10NbCA**, lo que indica que la incorporación de Nb en el carbono afecta considerablemente la carga superficial neta de los materiales, aumentando su acidez. A su vez, **Nb** mostró un valor bajo de pH_{PZC}, lo cual era esperable debido a la naturaleza ácida del precursor Nb₂O₅.⁵⁶

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales sintetizados, es posible concluir que la incorporación de niobio sobre carbón activado y su posterior tratamiento con H₂O₂ no produjo cambios significativos en la morfología y estabilidad térmica de los materiales. A través del mapeo químico, se observó una gran dispersión de Nb₂O₅ sobre el carbón activado, favorecida por su bajo nivel de cobertura superficial. La incorporación de Nb₂O₅ sobre carbón activado provoca una disminución en su área superficial, sin cambios significativos en los volúmenes de poro y la mesoporosidad. Esta incorporación también causa una disminución sustancial en la carga superficial neta del material. Además, mediante técnicas como XPS, FTIR y EPR, se pudo demostrar la presencia de grupos oxigenados correspondientes a grupos peroxo y superoxo en la superficie de los materiales, formados por su reacción con H₂O₂. Estos grupos están asociados al niobio, formando especies oxidadas que se encuentran dispersas en la superficie del material en una cantidad proporcional al contenido de niobio presente

⁵⁵ Hu, W., Zhang, S., Zhang, W., & Wang, M. (2020). Controllable synthesis of gossamer-like Nb₂O₅-RGO nanocomposite and its application to supercapacitor. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(3), 1-11. doi:10.1007/s11051-020-4779-8

⁵⁶ Nowak, I., & Ziolk, M. (1999). Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 99, 3603-3624. doi:10.1021/cr9800208

en los catalizadores. Por otro lado, el catalizador **Nb** se presenta como un material amorfo con un cierto grado de porosidad formando las especies oxidadas peroxo y superoxo identificadas mediante XPS, FTIR, Raman y EPR.



Esquema IV.1. Modelo de la formación de las especies oxidantes en Nb_2O_5 cuando es tratado con H_2O_2 .

La caracterización de estos materiales proporcionó información valiosa que permitió desarrollar un modelo para explicar la formación de especies oxidadas cuando el Nb_2O_5 es tratado con H_2O_2 , basado en el mecanismo electroprotónico descrito en la literatura (**Esquema IV.1.**)^{57,27} Inicialmente, el H_2O_2 reacciona con los grupos -OH

⁵⁷ Sobanska, K., Pietrzyk, P., & Sojka, Z. (2017). Generation of Reactive Oxygen Species via Electroprotic Interaction of H_2O_2 with ZrO_2 Gel: Ionic Sponge Effect and pH-Switchable Peroxidase- and Catalase-Like Activity. *ACS Catalysis*, 7(4), 2935-2947. doi:10.1021/acscatal.7b00189

superficiales presentes en el Nb₂O₅ disperso en una matriz de carbono (en los materiales **NbCA**) o en la superficie del Nb₂O₅ en bloque (en el material **Nb**), lo que conduce a la formación de grupos -OH₂⁺ y la liberación de iones HO₂⁻ en la fase líquida (paso 1). Los iones HO₂⁻ reaccionan en la fase líquida con H₂O₂, produciendo radicales hidroxilo (OH[•]), radicales superóxido (O₂^{•-}) y H₂O (paso 2). Los radicales O₂^{•-} interactúan con especies de niobio (V) presentes en la superficie a través de la reacción electroprotónica, dando lugar a especies superóxido superficiales (-O₂^{•-}) (paso 3). A su vez, las especies superóxido superficiales generan especies peróxido superficiales (-O₂²⁻) mediante reacciones de desproporción, liberando O₂ gaseoso a la fase líquida (paso 4).

IV.3.2. Caracterización oxidante de los materiales

Las propiedades oxidantes de los materiales fueron estudiadas adaptando diferentes procedimientos descritos en la bibliografía,^{58,59,60} con el objetivo de evaluar comparativamente la capacidad oxidante de los materiales sintetizados.

El poder oxidante de los catalizadores se determinó mediante el método espectrofotométrico del tiocianato férrico. Este método consiste en dispersar las muestras de los catalizadores en agua destilada y exponerlas a una solución de sal de Mohr (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) en medio ácido. Bajo estas condiciones, las especies activas presentes en los catalizadores oxidan Fe²⁺ a Fe³⁺. El Fe³⁺ generado se cuantifica a través del complejo rojo intenso que se forma con el anión tiocianato (SCN⁻) presente en el reactivo, cuya absorbancia se mide a 257 nm. La concentración de Fe³⁺ producido es

⁵⁸ Gray, J. I. (1978). Measurement of lipid oxidation: A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55, 539-546. doi:10.1007/BF02668066

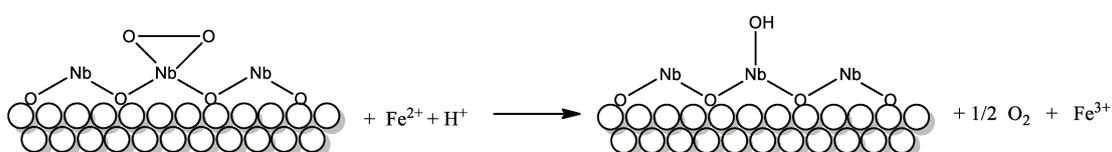
⁵⁹ Mehta, B. M., Darji, V., & Aparnathi, K. (2015). Comparison of five analytical methods for the determination of peroxide value in oxidized ghee. *Food Chemistry*, 185, 449-453. doi:10.1016/j.foodchem.2015.04.023

⁶⁰ Mihajević, B., Katušin-Ražem, B., & Ražem, D. (1996). The reevaluation of the ferric thiocyanate assay for lipid hydroperoxides with special considerations of the mechanistic aspects of the response. *Free Radical Biology and Medicine*, 21(1), 53-63. doi:10.1016/0891-5849(95)02224-4

proporcional a la concentración de las especies oxidantes predominantes, generalmente asociadas a los peróxidos presentes en la muestra.^{39,60}

De manera esquemática, considerando los grupos peroxo como especies activas en el proceso de oxidación y el grupo hidróxido asociado al niobio en la superficie como la especie reducida, la reacción de oxidación de Fe^{2+} puede representarse mediante el

Esquema IV.2.



Esquema IV.2. Reacción de oxidación de Fe^{2+}

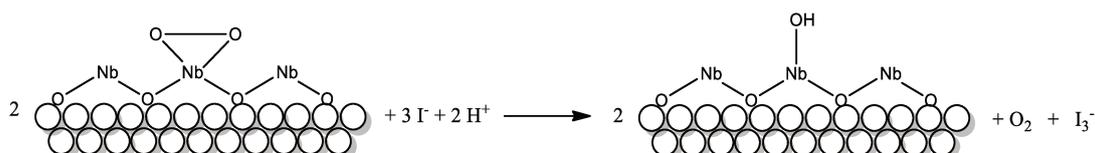
Los resultados (presentados en la **Tabla IV.2**) indican que el poder oxidante de los materiales **NbCA** es comparable y ligeramente superior al de **Nb**, aunque en términos generales no se observan diferencias significativas, con valores comprendidos entre 0.18 y $0.32 \mu\text{eq Fe}^{3+}/\text{m}^2$. Por otro lado, el carbón activado tratado con peróxido de hidrógeno (**CA**) no mostró actividad en la reacción estudiada.

Tabla IV.2. Caracterización de las propiedades oxidantes de los materiales

Material	Poder Oxidante ($\mu\text{eq Fe}^{3+}/\text{m}^2$)	Actividad Oxidante ($\mu\text{mol I}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	Actividad de Regeneración ($\mu\text{mol I}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)		
			Inicial	Residual	Final
CA	-	-	-	-	-
2.5NbCA	0.24	0.036	0.023	0.065	0.246
5NbCA	0.31	0.042	0.030	0.091	0.264
10NbCA	0.32	0.109	0.038	0.123	0.360
Nb	0.18	4.905	7.590	8.012	65.493

Además, la actividad oxidante se evaluó mediante la reacción de oxidación de KI en solución ácida. A través de esta reacción, se determinó la capacidad oxidante de las especies activas presentes en los materiales a lo largo del tiempo. Las especies activas

oxidan el ion I^- , generando I^{3-} , el cual es cuantificado *in situ* mediante espectrofotometría. La concentración de I^{3-} producida es proporcional a la concentración de todas las especies oxidantes presentes en la muestra.^{61,62,63} De manera análoga a la representación de la reacción evaluada en términos de poder oxidante, la reacción de oxidación de I^- se representa en el **Esquema IV.3**.



Esquema IV.3. Reacción de oxidación de I^-

El desempeño oxidante de los materiales se presenta en la **Figura IV.20**. En esta figura no se incluye el material **CA**, dado que no mostró actividad en comparación con los demás materiales. Como se observa claramente, la actividad oxidante de los materiales es proporcional a la cantidad de niobio presente en ellos. A partir de las curvas de concentración de yoduro por gramo en función del tiempo, se determinaron las velocidades iniciales de reacción $r_{I^-}^0$ de acuerdo con la **Ecuación IV.7.**:

$$r_{I^-}^0 = \frac{1}{W_{mat}} \left[\frac{dC_{I^-}}{dt} \right]_{t=0} \quad \text{(Ecuación IV.7.)}$$

donde $\left[\frac{dC_{I^-}}{dt} \right]_{t=0}$ corresponde a la pendiente inicial de la relación entre los moles consumidos de yoduro y el tiempo, calculada para cada material, y W_{mat} representa la masa del material. Estos valores se consideraron como actividad oxidante y se presentan

⁶¹ Shelor, C., & Dasgupta, P. (2011). Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices. *Analytica Chimica Acta*, 702(1), 16-36. doi:10.1016/j.aca.2011.05.039

⁶² Bray, W., & Liebafsky, H. (1931). Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. I. Introduction. *Journal of American Chemical Society*, 53(1), 38-44. doi:10.1021/ja01352a006

⁶³ Pan, H., Li, B., Yang, J., Liu, W., Luo, W., & Chen, B. (2023). Iodine revisited: If and how inorganic iodine species can be measured reliably and what cause their conversions in water? *Journal of Hazardous Materials*, 460, 132423-132438. doi:10.1016/j.jhazmat.2023.132423

en la **Tabla IV.2**. Los resultados indicarían que el **Nb** exhibe una mayor actividad oxidante en comparación con los materiales **NbCA**. Mientras tanto, los catalizadores **NbCA** con baja carga de niobio no presentan diferencias significativas en su actividad oxidante. El catalizador **10NbCA** exhibe una actividad oxidante superior a la de los demás catalizadores **NbCA**, aunque esta sigue siendo menor que la del catalizador **Nb**. Esto sugiere que el número de sitios activos oxidantes en estos catalizadores es relativamente bajo en comparación con los presentes en **Nb**.

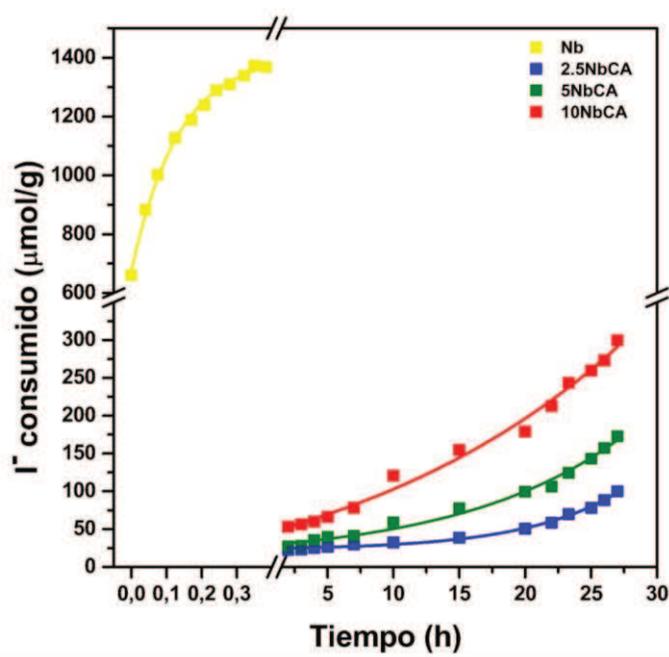


Figura IV.20. Actividad oxidante de los materiales evaluada a través de la reacción de oxidación de KI en medio ácido.

Para evaluar la regeneración de los sitios activos oxidantes en los materiales sintetizados, se realizaron pruebas en la reacción de oxidación de KI en presencia de H_2O_2 . Previo a estas pruebas, se determinaron las condiciones bajo las cuales los sitios activos oxidantes de los materiales se desactivan. Con este fin, las muestras de **Nb** fueron sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas entre 100 y 300 °C en atmósfera de aire durante 12 horas. Se evaluó el cambio de color y se analizaron las muestras mediante FTIR para estudiar la evolución de los grupos funcionales superficiales. Estas pruebas no

se realizaron en las muestras **NbCA**, ya que el color negro del carbono presente en ellas impide evaluar los cambios de color. Las muestras de **Nb** presentaron un cambio de color, pasando del amarillo inicial al blanco característico del Nb_2O_5 tras 12 horas de tratamiento térmico a temperaturas iguales o superiores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Este cambio de color ya era evidente tras 1 hora de tratamiento a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y después de 30 minutos a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Los espectros FTIR (**Figura IV.21**) muestran que, tras los tratamientos térmicos, las especies peróxido (bandas a 890 cm^{-1} y 580 cm^{-1}) desaparecen completamente solo cuando la temperatura supera los $250\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas inferiores, si bien estas bandas disminuyen en intensidad, siguen presentes. Este proceso está acompañado por la pérdida de grupos $-\text{OH}$ superficiales (banda en el rango $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) como consecuencia del tratamiento térmico. Estos resultados indican que los grupos peróxido oxidantes son especies estables, cuya pérdida solo ocurre por descomposición térmica a temperaturas elevadas, llevando a la formación de Nb_2O_5 .

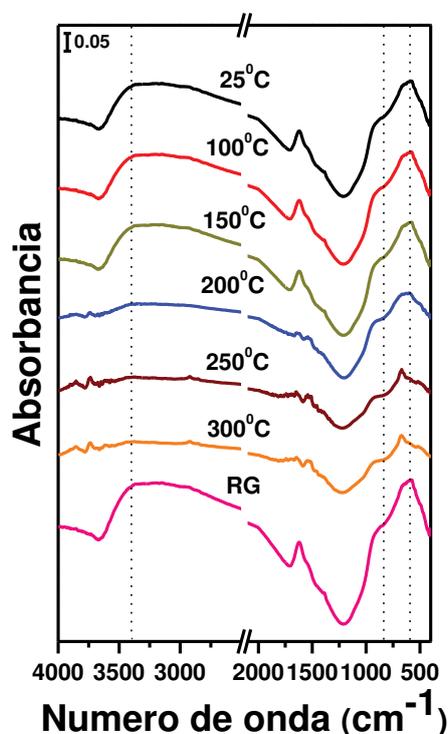


Figura IV.21. Espectros FTIR correspondientes a **Nb** tratado a diferentes temperaturas y su subsiguiente regeneración por tratamiento con H_2O_2

Resultados similares fueron observados por Cecchi et al. mediante espectroscopía Raman en Nb_2O_5 tratado con H_2O_2 tras un tratamiento térmico a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas.⁶⁴

La degradación térmica de los grupos oxidantes se verificó mediante estudios termogravimétricos de la muestra **Nb**, donde se observó una pérdida de masa de aproximadamente 18% a temperaturas cercanas a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Para verificar la posibilidad de regenerar los sitios activos oxidantes en Nb_2O_5 tratado a $250\text{ }^\circ\text{C}$, se realizó un nuevo tratamiento con H_2O_2 y se analizó por FTIR. Como se observa en el espectro FTIR de la muestra RG (Figura IV.21.), tras el tratamiento con H_2O_2 , reaparecen todas las bandas características presentes en **Nb** antes del tratamiento térmico, lo que sugiere que las especies oxidantes en **Nb** pueden regenerarse mediante tratamiento con H_2O_2 .

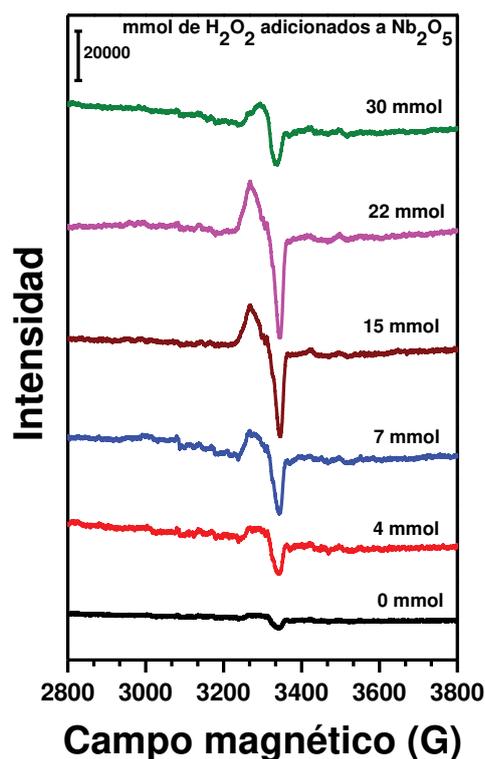


Figura IV.22. Regeneración de las especies peróxido de Nb_2O_5 por tratamiento *in situ* con H_2O_2 .

⁶⁴ Cecchi, C. P., Cesarin-Sobrino, D., Ferreira, A. B., & Netto-Ferreira, J. C. (2018). New Insights on the Oxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters Catalyzed by Niobium(V) Oxide. A Study of the Catalyst Surface Reactivity. *Catalysts*, 8(6), 1-21. doi:10.3390/catal8010006

Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de EPR para evaluar la cantidad de H₂O₂ requerida para regenerar las especies oxidantes activas de **Nb** tratado a 250 °C durante 12 h (**Figura IV.22.**). Se observó que la adición de 22 mmol de H₂O₂ permite la regeneración óptima de las especies peróxido (relación molar H₂O₂/Nb₂O₅ = 33), mientras que mayores cantidades conducen a la pérdida de estas especies por lixiviación a la fase líquida.^{26,65} Estos resultados demuestran que la generación de especies oxidantes en Nb₂O₅ es un proceso reversible.

Basándose en las pruebas realizadas previamente, se evaluó la capacidad de regeneración de todos los materiales que habían mostrado actividad en los experimentos anteriores. Inicialmente, se evaluó la actividad oxidante de los materiales mediante la reacción de oxidación de KI en medio ácido en presencia de H₂O₂.

En estas pruebas, se utilizó una menor cantidad de material en comparación con los experimentos previos, con el objetivo de evaluar la actividad oxidante en presencia de H₂O₂. Además, en estos ensayos, la concentración de H₂O₂ se ajustó a niveles adecuados para evaluar, en una etapa posterior, la regeneración de los sitios oxidantes después de un tratamiento térmico a 100 °C durante 24 h. Bajo las condiciones del ensayo, el ion I⁻ sería oxidado tanto por las especies oxidantes presentes en los materiales como por el H₂O₂ introducido en el medio de reacción. En estos experimentos, las reacciones involucradas en la prueba inicial de actividad oxidante son las indicadas en el **Esquema IV.3.** y la **Ecuación IV.8.**



Los resultados obtenidos durante el monitoreo del ensayo por 16 h se presentan en la **Figura IV.23A.** De manera similar a los experimentos previos, los resultados

⁶⁵ Oliveira, L. C., Portilho, M. F., Silva, A. C., Taroco, H. A., & Souza, P. P. (2012). Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118, 29-35. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.043

muestran que **Nb** exhibe una mayor actividad oxidante en comparación con los catalizadores **NbCA**. En cuanto a los catalizadores **NbCA**, se observan diferencias en sus actividades oxidantes para tiempos de reacción superiores a 9 horas, siendo estas diferencias proporcionales al contenido de Nb presente en los catalizadores. Si bien la actividad oxidante evaluada en estas pruebas se atribuiría tanto al H_2O_2 como a los sitios oxidantes presentes en los materiales, parte de esta actividad también podría deberse a los sitios Nb-OH regenerados *in situ* por el H_2O_2 durante el monitoreo de la reacción.^{66,48}

Después de las pruebas iniciales de oxidación previamente descritas, los materiales fueron recuperados del medio de reacción, lavados con agua destilada y etanol, secados a 100 °C durante 24 horas y luego sometidos nuevamente a la reacción de oxidación de KI en medio ácido en ausencia de H_2O_2 . En estas pruebas, los materiales mostraron actividad oxidante (**Figura IV.23B.**), con velocidades iniciales de reacción superiores a las observadas en los ensayos previos. En el caso del **Nb**, la velocidad inicial r_I^0 fue ligeramente mayor (aproximadamente un 5%), mientras que para los materiales **NbCA**, las velocidades iniciales de reacción fueron tres órdenes de magnitud superiores a la r_I^0 observada en los ensayos iniciales.

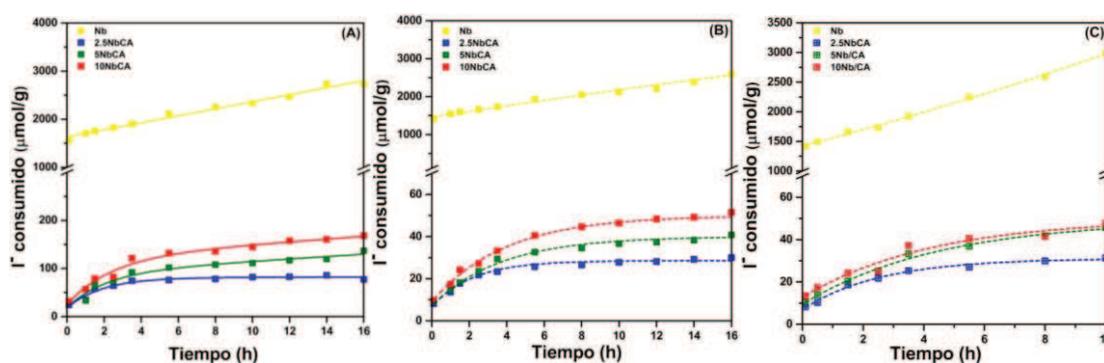
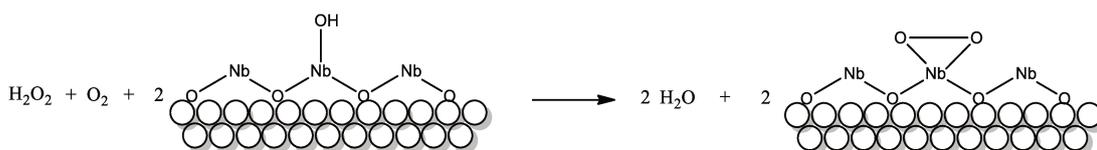


Figura IV.23. Evaluación de la actividad de regeneración de los materiales a través de la reacción de oxidación de KI en una solución ácida. A) Inicialmente con H_2O_2 ; b) Residual sin H_2O_2 ; C) Finalmente con H_2O_2 .

⁶⁶ Silva, A., Cepera, R., Pereira, M., Lima, D., Fabris, J., & Oliveira, L. (2011). Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 107(3-4), 237-244. doi:10.1016/j.apcatb.2011.07.017

Estas actividades oxidantes pueden atribuirse tanto a las especies oxidantes que permanecieron en la superficie de los catalizadores tras el pretratamiento térmico como a la presencia de H_2O_2 adsorbido en los materiales, que no se evaporó a la temperatura de secado de los mismos (punto de ebullición del $\text{H}_2\text{O}_2 = 150\text{ }^\circ\text{C}$).

Finalmente, los materiales fueron nuevamente separados del medio de reacción, lavados con agua destilada y etanol, secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas y sometidos nuevamente a la reacción de oxidación de KI en medio ácido en presencia de H_2O_2 , bajo las mismas condiciones que en la prueba inicial. En estos experimentos, además de oxidar I^- , el H_2O_2 regeneraría los sitios oxidantes de los materiales mediante la **Ecuación IV.8.** y el **Esquema IV.4.**



Esquema IV.4. Regeneración de los sitios oxidantes en los materiales sintetizados

Como se observa en la **Figura IV.23C**, la actividad oxidante de los materiales aumenta sustancialmente en comparación con la prueba anterior, siendo la actividad oxidante de **Nb** superior a la de los materiales **NbCA**. Al evaluar la velocidad inicial de reacción utilizando la **Ecuación IV.7.**, se puede concluir que las velocidades iniciales de reacción de todos los materiales aumentaron aproximadamente nueve veces (**Tabla IV.2.**) en comparación con los valores r_I^0 de los ensayos iniciales. De manera similar a las pruebas iniciales, los catalizadores **NbCA** mantienen la proporcionalidad de su actividad en relación con el contenido de niobio presente en ellos. Estos resultados indican que los sitios oxidantes se regeneran continuamente e *in situ* por el H_2O_2 , manteniendo y potenciando su actividad oxidante a lo largo de la reacción.

IV.3.3. Evaluación catalítica de los materiales

IV.3.3.1. Estudios de remoción de Azul de Metileno

Los catalizadores preparados fueron ensayados en base a su actividad oxidante, como materiales capaces de remover contaminantes emergentes presentes en aguas residuales. Inicialmente se utilizó azul de metileno (AM) como molécula orgánica modelo para evaluar las propiedades catalíticas de los materiales. En primer lugar, se investigó la actividad oxidante de los materiales frente a una solución de AM de concentración de 1500 mg/L durante un periodo de tiempo de 24 h, como test inicial de screening. La **Figura IV.24** muestra la eficiencia en la remoción de AM de los diferentes materiales. El **CA** presentó la menor capacidad de remoción de AM atribuido al fenómeno de adsorción superficial de AM sobre dicho material. Los demás catalizadores donde se encuentran presentes especies oxidantes de Nb, demostraron ser los más activos, mostrando una tendencia de mayor eficacia en la remoción del AM con el incremento de Nb existente en los catalizadores.

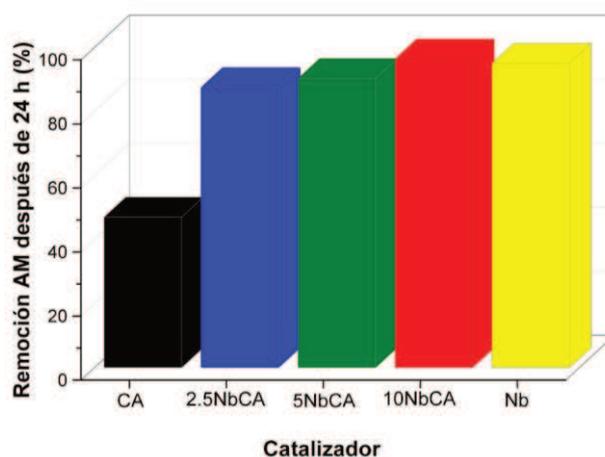


Figura IV.24. Remoción de AM después de 24 horas utilizando diferentes materiales [9.9 mL de solución de AM 350 mg/L, 0.1 mL de H₂O₂ al 35% v/v, 10 mg de catalizador, t= 24 h].

De manera de distinguir la actividad catalítica de los catalizadores a base de Nb, las reacciones también se realizaron en períodos cortos de tiempo, utilizando una

concentración más baja de AM, de 300 mg/L. Como puede observarse en la **Figura IV.25.**, se aprecia una abrupta disminución de la concentración de AM para todos los catalizadores, excepto para **Nb** que mostró una eliminación parcial del AM. Los resultados sugieren que la excelente capacidad de eliminación de AM por los catalizadores **CA** y **NbCA** se puede atribuir a procesos combinados de fenómenos de oxidación y adsorción, estando asociada la propiedad de adsorción principalmente al componente carbonáceo de los catalizadores.

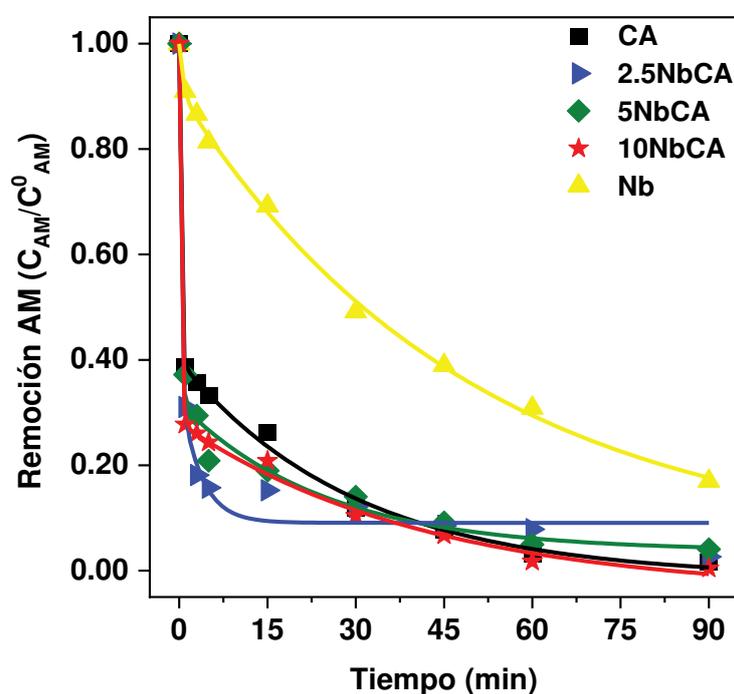


Figura IV.25. Experimentos cinéticos de eficiencia de remoción de AM utilizando diferentes materiales [9.9 mL de solución de AM 350 mg/L, 0.1 mL de H₂O₂ al 35% v/v, 10 mg de catalizador, t= 1.5 h].

De manera de evaluar los efectos de adsorción y oxidación presentada por estos materiales, se analizaron por espectroscopía UV-Vis (rango de 200-800 nm) de los medios de reacción, para evaluar cambios espectrales de la solución de AM después de 30 minutos de reacción. Del análisis de los espectros UV-Vis para **CA** y **Nb** (**Figura IV.26A**), se observaron dos bandas de absorción a $\lambda = 290$ nm y $\lambda = 665$ nm cuando fue empleado el material **CA**. Para **Nb**, es posible observar una nueva banda de absorción a

$\lambda = 790$ nm la cual se atribuye a compuestos de degradación de AM, lo que demuestra que la reacción de degradación se promueve cuando están presentes los sitios oxidantes activos presentes en los catalizadores con Nb. En la **Figura IV.26B** se presentan los espectros correspondientes a los materiales **CANb**, donde se observa que, a medida que aumenta la cantidad de Nb en los catalizadores, las bandas en $\lambda = 290$ nm y $\lambda = 665$ nm

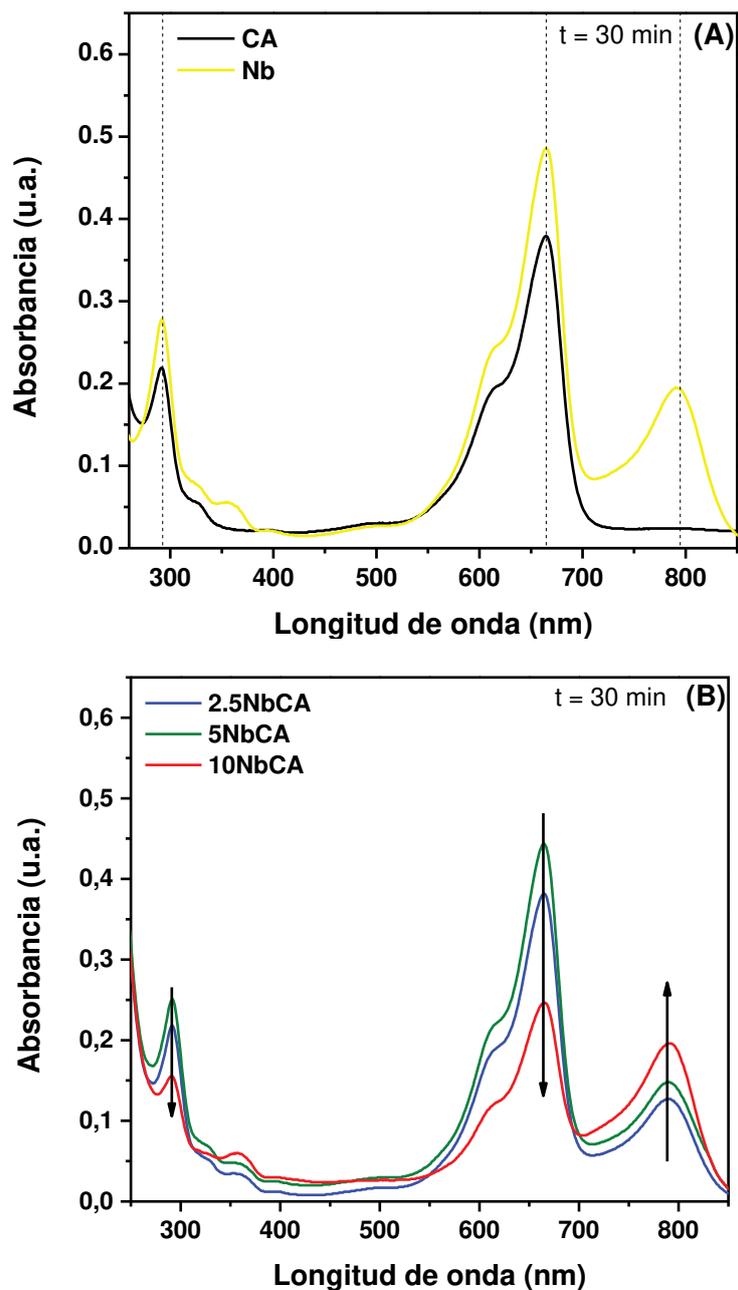


Figura IV.26. Espectro UV-Vis de la solución de AM luego de 30 min de reacción en presencia de (A) CA y Nb y (B) de los composites NbCA.

disminuyen, mientras que la banda en $\lambda = 790$ nm se incrementa. Este comportamiento sugiere que la presencia de mayores cantidades de Nb favorece la degradación del AM.

Por medio de estos resultados, es posible concluir que existen dos mecanismos de remoción en estos materiales, que son significativos para la eliminación de AM: la adsorción en superficie y la degradación catalítica. Estos dos fenómenos presentan un efecto sinérgico cuando coexisten en el mismo material, favoreciendo la eliminación del colorante AM. Al ser **CA** un material mesoporoso adsorbente, facilita la transferencia de masa de AM desde la fase acuosa a la superficie del material, lo que a su vez promueve la interacción del AM con los sitios oxidantes activos generados sobre las nanopartículas de Nb₂O₅ tratadas con H₂O₂ altamente dispersas sobre la matriz de **CA**, que concluyen en una degradación más rápida del colorante.

Con el objetivo de discriminar el fenómeno de adsorción del fenómeno de oxidación, se realizaron experiencias de adsorción y posterior oxidación del AM. En estas experiencias se sometieron los catalizadores a soluciones de AM a una concentración de 1500 mg/L bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 h. Después de 24 h, tiempo en el que se debería alcanzar el equilibrio de adsorción, se agregaron 0.1 mL del agente oxidante H₂O₂ (35% v/v) y se monitoreó la absorbancia a $\lambda = 665$ nm a intervalos regulares del medio de reacción, previa decantación del sólido por centrifugación. Como puede observarse en la **Figura IV.27**, después de 24 h, la concentración de AM disminuyó aproximadamente un 30% para todos los catalizadores con la excepción de **Nb**, lo que muestra la capacidad adsorbente de los compuestos carbonáceos y la casi nula adsorción del catalizador **Nb**. Después de la adición del agente oxidante H₂O₂, la concentración de AM se mantuvo casi sin cambios con los catalizadores **CA**. En contraste, los catalizadores con especies activas de niobio mostraron una marcada actividad de degradación de AM, siendo esta degradación proporcional a la presencia de

especies de Nb activas en los catalizadores. Como en los experimentos anteriores, el catalizador que mostró la mejor eficiencia de eliminación de AM fue **10NbCA**. A partir de los datos de concentración de AM versus tiempo para las etapas de oxidación, se determinaron las velocidades iniciales de degradación catalítica (r_{AM}^0) según la **Ecuación IV.9.**

$$r_{AM}^0 = \frac{n_{AM}^0}{w_{cat}} \left[\frac{dC_{AM}}{dt} \right]_{t=0} \quad \text{(Ecuación IV.9.)}$$

donde $[dC_{AM}/dt]_{(t=0)}$ es la pendiente inicial de C_{AM} versus tiempo calculada para cada catalizador, n_{AM} son los moles consumidos de AM y w_{cat} es el peso del catalizador. Como se esperaba, según los resultados presentados en la **Tabla IV.3.**, la tasa inicial de degradación de AM para **10NbCA** fue un 60-65% mayor en comparación con **2.5NbCA** y **5NbCA**, y un 83-88% mayor que los materiales carbonosos sin sitios activos de Nb.

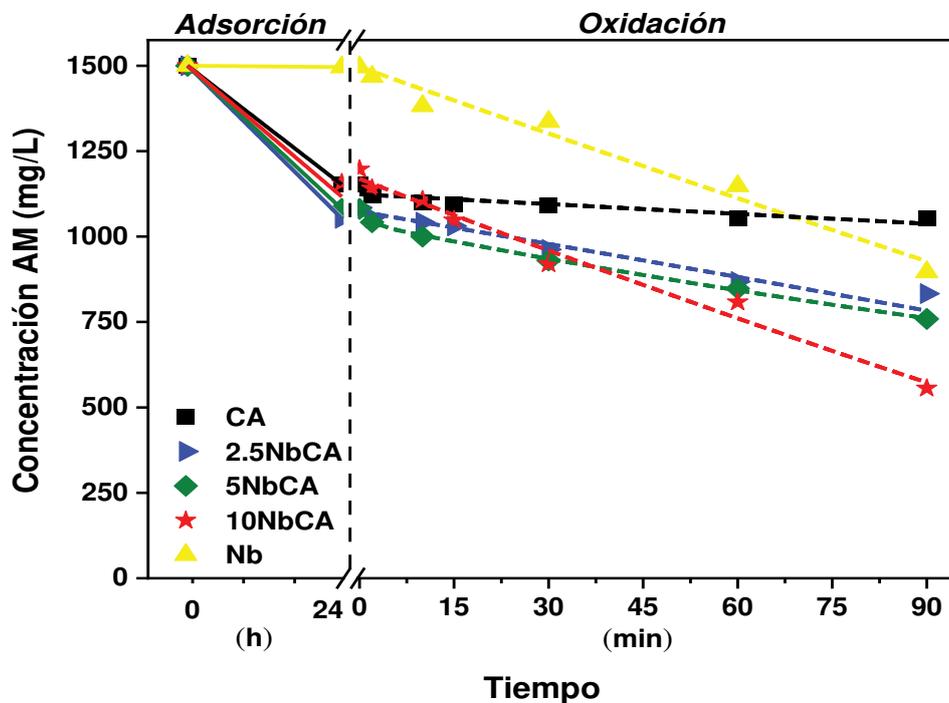


Figura IV.27. Evaluación de las etapas de adsorción y posterior oxidación del AM ensayadas con los materiales [9.9 mL de solución de AM 1500 mg/L, 10 mg de material, 0.1 mL de H₂O₂ al 35% v/v].

Además, la tasa inicial de degradación de AM para **Nb** fue prácticamente la misma que la del catalizador **10NbCA**, lo que indica que una cantidad excesiva de catalizador no conduciría a una mejor eficiencia de eliminación de AM.

Tabla IV.3. Velocidades iniciales de degradación r_{AM}^0 presentada para los catalizadores.

Material	r_{AM}^0 (mmol/g.L)
CA	3.5
2.5NbCA	4.0
5NbCA	4.5
10NbCA	6.6
Nb	6.5

IV.3.3.2. Estudios de remoción de Protioconazol

Se evaluaron los catalizadores para la eliminación del fungicida protioconazol (PCZ). Cabe mencionar que la solución de PCZ (50 mg/L) se preparó y analizó el mismo día para evitar la fotodegradación. Se logró una conversión completa de PCZ para todos los catalizadores después de 0.5 h de reacción (**Tabla IV.4.**). Sin embargo, se observó la aparición de un subproducto persistente (**Figura IV.28.**).

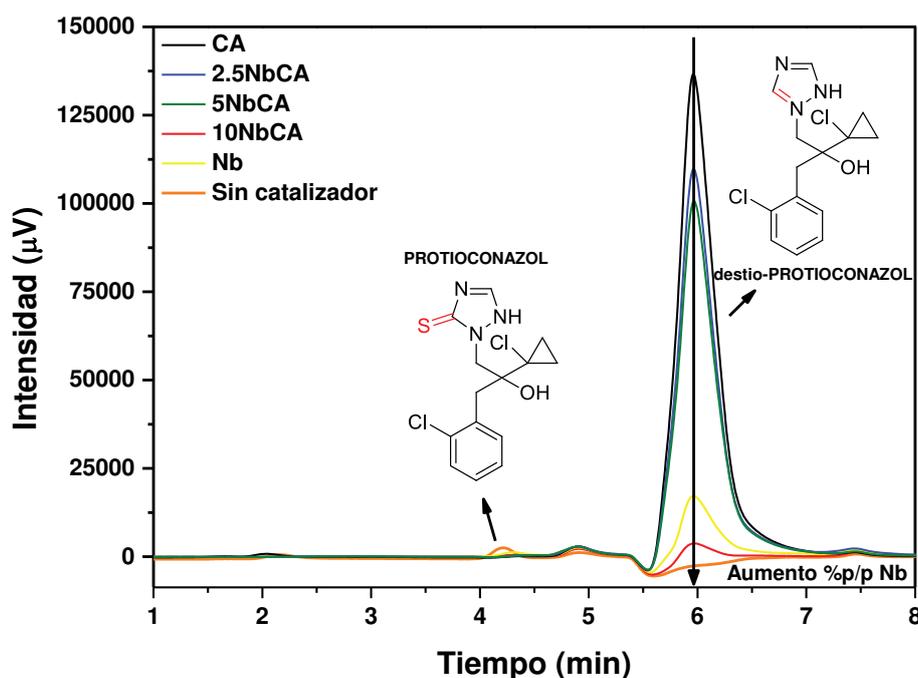


Figura IV.28. Cromatogramas de HPLC de remoción de protioconazol del agua luego de 0.5 h de reacción [9.9 mL de solución de PCZ 50 mg/L, 10 mg de material, 0.1 mL de H_2O_2 al 35% v/v]

Tabla IV.4. Conversión de protioconazol (PCZ) y del subproducto principal de PCZ al utilizar los diferentes catalizadores

Material	X_{PCZ} (%)	X_{Subproducto PCZ} (%)
CA	100	0.0
2.5NbCA	100	18.7
5NbCA	100	23.0
10NbCA	100	92.7
Nb	100	83.4

Para evaluar la oxidación del principal subproducto de PCZ, se calculó la conversión de este producto indeseado. Para ello, se consideró que no hay conversión del subproducto en presencia del **CA** puro. Por otro lado, se reveló que los catalizadores **NbCA** son muy activos para la conversión del subproducto de PCZ. Esto significa que los sitios activos de Nb pueden promover no sólo la conversión de PCZ, sino también la oxidación del subproducto de PCZ. Está claro en la **Tabla IV.4.** que la conversión del subproducto de PCZ dependió de la cantidad de Nb en los catalizadores. Curiosamente, **10NbCA** mostró la mayor conversión del subproducto de PCZ, siendo la actividad mayor que la encontrada para **Nb**. Esto se puede explicar por la dispersión de las especies activas de Nb sobre un soporte de alta superficie, lo que llevó a un catalizador considerablemente eficiente con propiedades combinadas de adsorción y oxidación. Estos hallazgos son consistentes con los obtenidos para la eliminación del colorante AM.

Se realizó un análisis del medio de reacción mediante ESI-MS para confirmar la ocurrencia de la oxidación de PCZ (**Figura IV.29.**). Para la solución de PCZ, se detectaron dos señales m/z: la señal en m/z = 344 [M + H⁺] relacionada con la molécula de PCZ, y en m/z = 366, que corresponde a un aducto de PCZ [M + Na⁺] (**Figura IV.29A**). Para CA, se observó una reducción de las señales de PCZ, además de la formación de un pico intenso en m/z = 312 [M + H⁺], relacionado con destio-protioconazol (d-PCZ) (**Figura IV.29B.**), siendo éste el principal producto detectado.

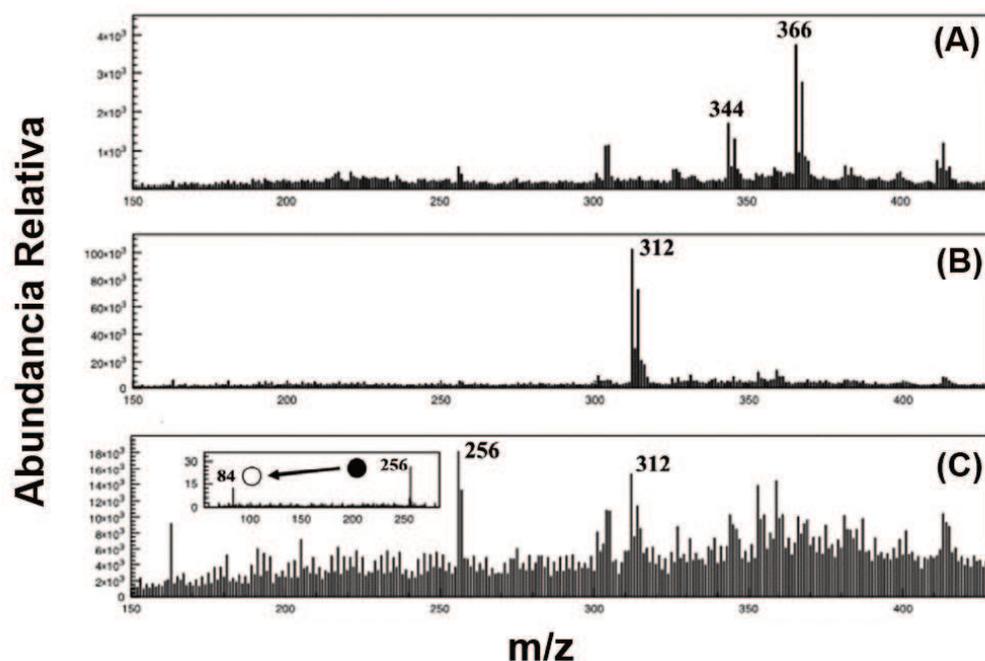


Figura IV.29. Espectros ESI-MS en modo positivo de la solución de PCZ (A) y luego de la interacción con los catalizadores CA (B) **10NbCA** (C) respectivamente.

Por otro lado, en presencia de los composites **NbCA**, en especial en **10NbCA**, se observa claramente la formación de productos adicionales de oxidación de PCZ, junto con la reducción de la señal en $m/z = 312$ $[M + H]^+$, lo que muestra la capacidad de este catalizador para oxidar tanto el PCZ como el d-PCZ (**Figura IV.29C**).

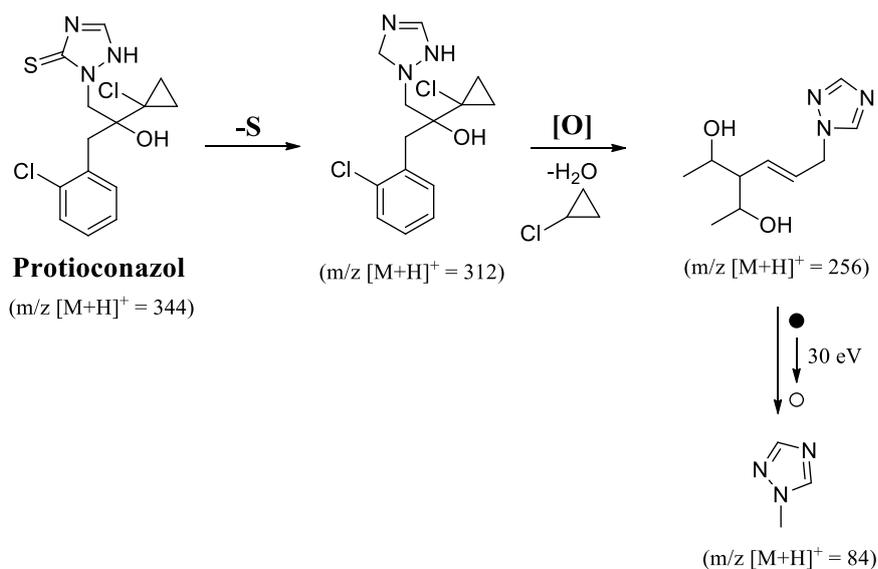


Figura IV.30. Esquema propuesto para las estructuras intermedias debido a la oxidación de protioconazol en presencia de los composites **10NbCA**.

Uno de los principales compuestos detectados, con $m/z = 256 [M + H^+]$, es un producto intermedio de oxidación de PCZ, posiblemente resultante de la hidroxilación del anillo aromático. En la **Figura IV.30**, se propone un camino de reacción de oxidación del PCZ en presencia del catalizador **10NbCA**.

IV.3.3.3. Estudios de remoción de fenol

La capacidad de remoción de fenol de los materiales se evaluó utilizando una solución acuosa de fenol a una concentración de 1000 mg/L, empleando una relación molar Fenol/H₂O₂ de 0.11 mol/mol y una concentración de material de 1 g/L. Considerando la capacidad de adsorción del carbono activado y la capacidad oxidante inherente del H₂O₂, también se realizaron pruebas con **CA** en ausencia de H₂O₂ (**S/H**) y con H₂O₂ sin ningún material (**S/M**). La evolución de la eliminación de fenol en las condiciones establecidas para los materiales evaluados se muestra en la **Figura IV.31A**.

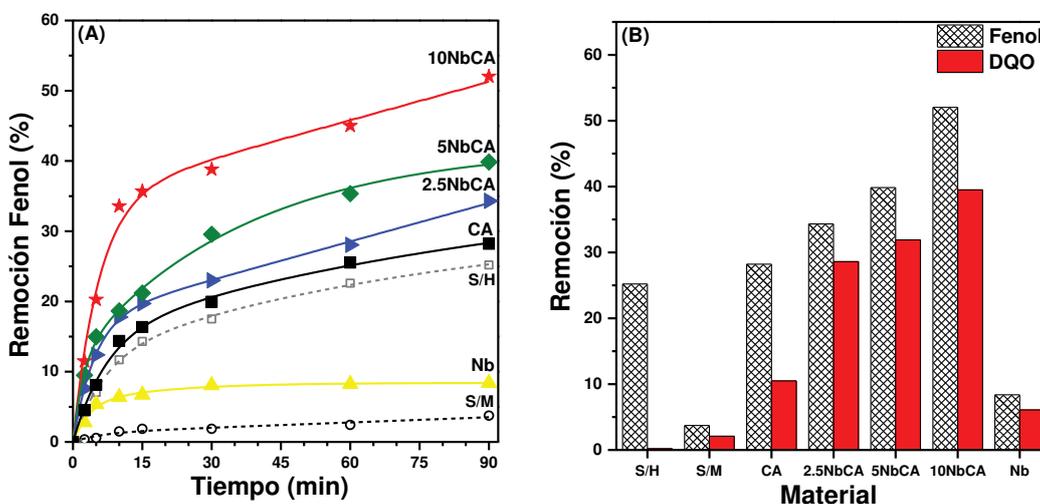


Figura IV.31. Evaluación catalítica de los materiales para la remoción de fenol en agua. A) Evolución de la remoción de fenol en función del tiempo; B) Remoción de Fenol y DQO a t = 90 min.

La capacidad oxidante del H₂O₂ solo fue inferior al 4%, lo que indica que la oxidación no catalítica es mínima. La remoción máxima de fenol lograda por **Nb** fue del 8%, alcanzando este valor dentro de los primeros 15 minutos de reacción y permaneciendo aproximadamente constante. La capacidad de adsorción de **CA** en

ausencia de H₂O₂ (**S/H**) alcanzó el 25% después de 90 minutos, un valor cercano a la concentración de equilibrio de adsorción del fenol en este material.^{67,68} En presencia de H₂O₂, después de 90 minutos, **CA** incrementó su capacidad de eliminación de fenol en un 12%. Este aumento en la capacidad oxidante del fenol por parte de **CA** se atribuye a la promoción de la descomposición del H₂O₂ en radicales hidroxilo (.OH) por parte del material, lo que da como resultado una mayor eliminación de fenol.⁶⁹

Además, los materiales **NbCA** mostraron un aumento significativo en la eliminación de fenol. Después de 90 minutos de reacción, la remoción varió entre un 35% y un 52%, incrementándose con el contenido de niobio en los materiales. El mejor desempeño de estos materiales en comparación con **CA** se atribuye a los sitios oxidantes presentes en sus superficies. Teniendo en cuenta la capacidad de adsorción inherente de los materiales basados en carbono, se estima que la eliminación oxidativa de fenol por estos materiales se encuentra entre un 10% y 27%, superando el valor alcanzado por **Nb**.

Para evaluar la capacidad oxidante de los materiales, se analizaron los medios de reacción de las pruebas de 90 minutos mediante la demanda química de oxígeno (DQO) (**Figura IV.31B**). Los valores de DQO para los materiales que contienen niobio (**Nb** y **NbCA**) fueron más altos y se correlacionaron con los porcentajes de eliminación de fenol observados.

IV.3.3.4. Estudios de remoción de tetraciclina

Siguiendo un procedimiento similar al utilizado para el fenol, se evaluó la capacidad de eliminación de tetraciclina. Estos experimentos se realizaron utilizando una

⁶⁷ Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorción de moléculas orgánicas de soluciones acuosas sobre materiales de carbono. *Carbon*, 42, 83-94. doi:10.1016/j.carbon.2003.09.022

⁶⁸ Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Ramón, M., & Carrasco-Marín, F. (1995). Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon*, 33(6), 845-851. doi:10.1016/0008-6223(94)00182-Y

⁶⁹ Rey, A., Zazo, J., Casas, J., Bahamonde, A., & Rodríguez, J. (2011). Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 402(1-2), 146-155. doi:10.1016/j.apcata.2011.05.040

solución acuosa de clorhidrato de tetraciclina (TC) a 250 mg/L, con una relación molar TC/H₂O₂ de 4.2x10⁻³ mol/mol y una concentración de material de 1 g/L. Además, para evaluar las contribuciones individuales de la oxidación por H₂O₂ y la adsorción sobre el carbono, se realizaron pruebas de control con H₂O₂ en ausencia de material (**S/M**) y con carbono en ausencia de H₂O₂ (**S/H**).

Como se muestra en la Figura **IV.32A**, la eliminación de TC ocurrió rápidamente en los primeros 5 minutos de reacción. La capacidad máxima de oxidación del H₂O₂ alcanzó el 10% después de 20 minutos y se mantuvo constante hasta el final del ensayo. El **Nb** presentó una capacidad máxima de eliminación de TC del 23%, mientras que los materiales **NbCA** lograron valores superiores al 50%. Dado que la capacidad de adsorción de TC sobre **CA** fue del 38% (**S/H**), el aumento en la eliminación de TC hasta el 50% al utilizar **CA** con H₂O₂ se atribuye a la oxidación de TC por radicales hidroxilo (.OH) generados a partir de la descomposición de H₂O₂ en la superficie del material. Estos resultados indican que, al final del experimento, la contribución oxidativa a la eliminación de TC por **CA** fue del 12%. La eliminación de TC con los materiales **NbCA** varió entre 62-70%, en correlación con el aumento del contenido de niobio en los materiales. Los sitios superficiales oxidantes presentes en estos materiales probablemente actúan como centros activos que promueven una mayor capacidad de eliminación de TC en comparación con el carbono activado (**CA**). Considerando la contribución de adsorción de los materiales carbonosos, la eliminación oxidativa de TC por estos materiales estaría en el rango del 24-32%. Teniendo en cuenta que la capacidad máxima de eliminación de **Nb** se atribuye exclusivamente a su componente oxidativo, solo los materiales **5NbCA** y **10NbCA** superarían a **Nb** en actividad oxidante.

Se observa un efecto distintivo en las curvas de eliminación de TC en función del tiempo. En todos los casos, se alcanzaron altos valores de eliminación de TC en tiempos

de reacción cortos, lo que podría indicar una mayor actividad de estos componentes. Las tasas de eliminación a 2.5 minutos para los materiales **NbCA** estuvieron en el orden de $50\text{-}55 \times 10^4$ mmol/g.h, mientras que para **CA** y **Nb** fueron aproximadamente el 60% y 17% de esos valores, respectivamente.

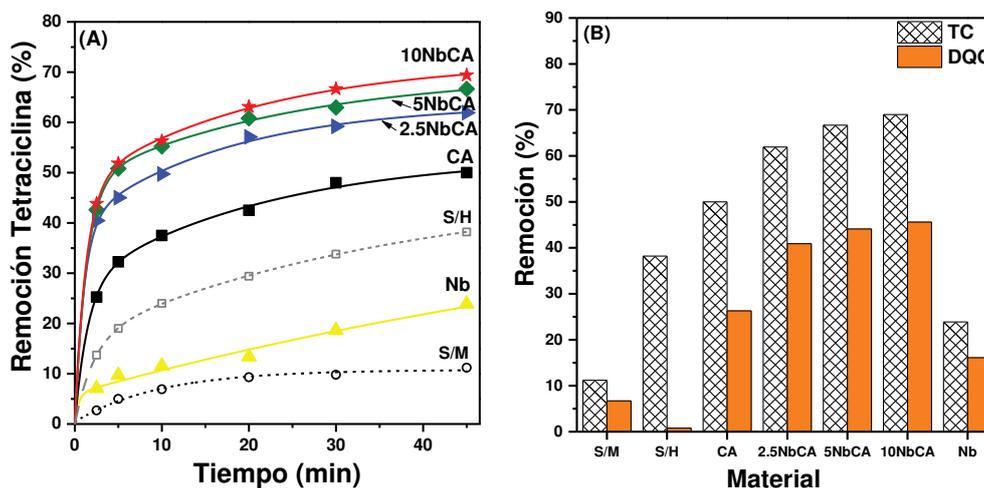


Figura IV.32. Evaluación catalítica de los materiales para la remoción de TC en agua. A) Evolución de la remoción de TC en función del tiempo; B) Remoción de TC y DQO a $t = 90$ min.

Los resultados de la eliminación de DQO con los materiales **NbCA** y **Nb** (**Figura IV.32B**) mostraron valores más elevados en comparación con los otros ensayos, en proporción al porcentaje de eliminación de TC, lo que demuestra que los sitios oxidantes presentes en estos materiales promueven la degradación de TC.

IV.3.3.5. Estudios de eliminación de ciprofloxacina

Otro agente antimicrobiano utilizado para evaluar la capacidad de eliminación de los materiales en medios acuosos fue la ciprofloxacina (CIP). En estos experimentos, se empleó una solución acuosa de CIP a 200 mg/L, con una relación molar TC/H₂O₂ de 6.1×10^{-3} mol/mol y una concentración de material de 1 g/L. Como en los experimentos previos, se realizaron pruebas con H₂O₂ en ausencia de material (**S/M**) y con carbono activado en ausencia de H₂O₂ (**S/H**). Los ensayos tuvieron una duración de 45 minutos, y los perfiles de eliminación de CIP en función del tiempo se presentan en la **Figura**

IV.33A. De manera similar a lo observado con TC, el H_2O_2 produjo una oxidación en fase líquida del 10%, que se alcanzó rápidamente después de 10 minutos de reacción. Con los materiales **Nb** y **NbCA**, se observaron diferencias significativas en la actividad de eliminación de CIP ya a los 2.5 minutos de reacción. El **Nb** mostró una capacidad de eliminación de CIP del 20% a los 5 minutos, duplicando ese valor tras 45 minutos.

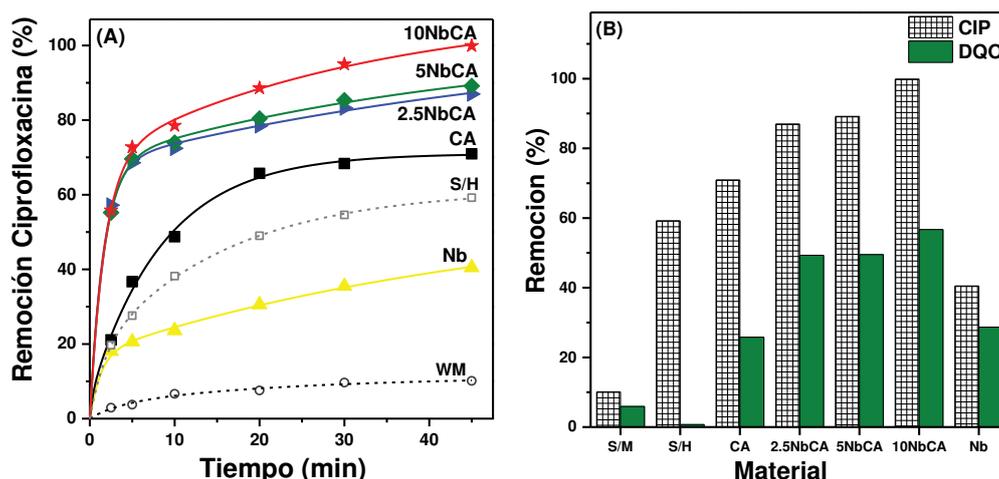


Figura IV.33. Evaluación catalítica de los materiales para la remoción de CIP en agua. A) Evolución de la remoción de CIP en función del tiempo; B) Remoción de CIP y DQO a t = 90 min.

Al comparar los resultados obtenidos para **CA** en diferentes condiciones, se determinó que la capacidad de adsorción de CIP es del 59%, mientras que, en presencia de H_2O_2 , su capacidad de eliminación aumenta en un 12%. Al evaluar ambos perfiles de eliminación de CIP en función del tiempo, se observa una tendencia similar, lo que indica que las contribuciones de la adsorción y la actividad oxidativa aumentan proporcionalmente a medida que avanza la reacción. La mayor capacidad de eliminación se observó con los materiales **NbCA**, donde, después de solo 5 minutos, se lograron porcentajes de eliminación de CIP del 68-72%. A tiempos de reacción cortos, no se evidenciaron diferencias significativas en la actividad entre estos materiales, con porcentajes de eliminación de CIP del 72-75%. Solo después de 45 minutos, la muestra con el mayor contenido de niobio (**10NbCA**) mostró una eliminación total de CIP,

mientras que las muestras **NbCA** con contenidos de niobio entre 2.5-5% presentaron actividades similares, alcanzando altos porcentajes de eliminación de CIP (85-89%) al cabo de 45 minutos. En estos materiales, la elevada capacidad de eliminación de CIP se atribuye a su capacidad oxidante. De manera similar a los experimentos con TC, los valores de eliminación de DQO para los materiales NC fueron más altos y proporcionales a los porcentajes de eliminación de CIP, lo que demuestra que los sitios oxidantes presentes en estos materiales promueven la degradación de CIP (**Figura IV.33B**).

Con el objetivo de profundizar en los procesos de transformación involucrados en la remoción de PH, TC y CIP, se realizaron estudios preliminares mediante UPLC-MS sobre los sobrenadantes de reacción recolectados a tiempo final de los experimentos presentados en las secciones correspondientes a estos contaminantes. Si bien se logró la remoción efectiva de los tres contaminantes y los cromatogramas obtenidos mostraron la presencia de productos de degradación, hasta el momento no se ha logrado identificar inequívocamente dichos compuestos, posiblemente debido a las condiciones actuales de configuración del equipo. No obstante, la detección de estos fragmentos constituye una evidencia clara de que los contaminantes fueron degradados, y brinda una base inicial para estudios orientados a la elucidación de los mecanismos de degradación involucrados.

IV.3.3.6. Estudios de remoción de paracetamol

Finalmente, se evaluó la eliminación de paracetamol (PRC, acetaminofén) en medio acuoso. En este caso, el objetivo fue realizar los experimentos en ausencia de H₂O₂ para evaluar las propiedades oxidantes de los sitios activos en los materiales bajo condiciones fotoquímicas. Para estos ensayos, se utilizó una solución acuosa de PRC a 250 mg/L y una concentración de material de 1 g/L. Los experimentos fotoquímicos se llevaron a cabo durante 24 horas, y los porcentajes de eliminación de PRC y DQO se presentan en la **Figura IV.34**. Como era de esperar, en ausencia de sitios oxidantes, no

se observó eliminación de PRC. De manera similar a lo observado anteriormente, el material **CA** mostró una eliminación del 60% de PRC, lo que se atribuye principalmente a su capacidad adsorbente, ya que el porcentaje de eliminación de DQO no indicó una contribución oxidante significativa en este material.⁶⁷ Se observó una clara diferencia con los materiales que contienen niobio, en particular con los materiales **NbCA**. El **Nb** mostró una eliminación del 14%, asociada a su capacidad oxidante (porcentaje de eliminación de DQO del 5%), mientras que la capacidad de eliminación de PRC de los materiales **NbCA** estuvo en el rango del 74-81%, proporcional al contenido de niobio, con porcentajes de eliminación de DQO del 51-60%. Estos resultados sugieren que, con estos materiales, la eliminación de PRC ocurre por un mecanismo oxidativo, es decir, los sitios oxidantes presentes en estos materiales son responsables de la oxidación de PRC a compuestos de menor masa molecular.

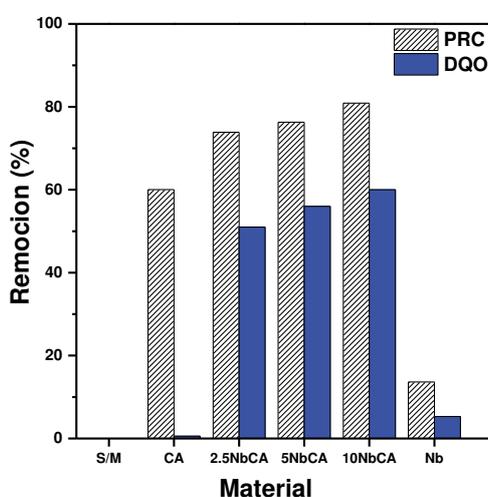


Figura IV.34. Resultados de remoción obtenidos de la degradación fotocatalítica de paracetamol.

Los medios de reacción fueron analizados por UPLC-MS. El análisis mostró que las muestras de los ensayos con **Nb** y **NbCA** contenían compuestos de menor masa molecular que el paracetamol, lo que se asocia con la degradación oxidativa de este compuesto. En estas muestras, los principales intermediarios identificados fueron acetamida ($m/z = 59$), hidroquinona ($m/z = 110$), acetofenona ($m/z = 120$), alcohol

bencílico ($m/z = 108$) y benzaldehído ($m/z = 106$). No se identificaron componentes con masas moleculares más bajas, lo que indica que la degradación oxidativa del paracetamol fue solo parcial. En estos casos, la ausencia de H_2O_2 en el medio de reacción y/o condiciones fotoquímicas más intensas serían necesarias para lograr la oxidación completa de PRC.

Sin embargo, es importante destacar que, incluso en ausencia de H_2O_2 , los sitios oxidantes presentes en estos materiales inducen una oxidación parcial del PRC bajo las condiciones establecidas de degradación fotoquímica. Nuestros resultados nos permiten proponer la siguiente ruta de degradación fotooxidativa para el paracetamol en ausencia de H_2O_2 , como se presenta en la **Figura IV.35**. Inicialmente, el PRC sufre clivaje oxidativo del grupo amida, lo que lleva a la formación de acetamida, mientras que, simultáneamente, la oxidación del PRC genera hidroquinona. Una serie de procesos oxidativos adicionales conduce luego a la formación de acetofenona, alcohol bencílico y benzaldehído.^{70,71}

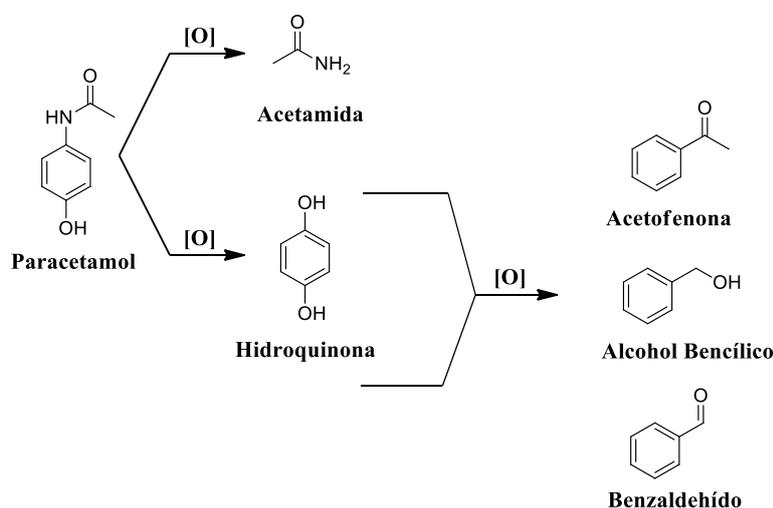


Figura IV.35. Ruta esquemática para la fotooxidación de paracetamol.

⁷⁰ Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 130-138. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.010

⁷¹ Dalmázio, I., Alves, T. M., & Augusti, R. (2008). An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 19(1), 81-88. doi:10.1590/S0103-50532008000100013

IV.3.4. Evaluación de la reutilización de los materiales

Basándose en los resultados de las pruebas catalíticas descritas anteriormente, los materiales **NbCA** parecen ser los catalizadores más adecuados para la eliminación oxidativa de contaminantes emergentes en medios acuosos. Para evaluar la reutilización de estos catalizadores, se seleccionó el catalizador **NbCA** con la mayor carga de niobio (**10NbCA**) y se probó en ciclos de reutilización para la eliminación oxidativa de ciprofloxacina. Las condiciones experimentales fueron las mismas que las descritas previamente, pero el tiempo de reacción se extendió a 30 minutos, determinándose el porcentaje de eliminación de CIP al final de cada ensayo. Después de cada ciclo, el catalizador se separó por filtración, se lavó con agua y etanol, y se secó en un horno a 80-100 °C. Los resultados obtenidos de seis ciclos de reutilización se presentan en la **Figura IV.36A**, que demuestra el excelente desempeño del catalizador. Solo se observó una disminución del 5 % en la actividad en el último ciclo, mientras que en los ciclos iniciales se obtuvo un porcentaje de eliminación de CIP superior al observado a los 30 minutos en las pruebas catalíticas iniciales (**Figura IV.36A**). Estos resultados pueden indicar que, durante los ciclos de reutilización, el H₂O₂ empleado en los ensayos regenera rápidamente los sitios oxidantes del catalizador, mejorando así su capacidad oxidativa, como se observó en las pruebas de evaluación de la actividad oxidante de estos materiales en la oxidación de I⁻ en medios ácidos.

Para evaluar esta hipótesis con mayor profundidad, se realizaron pruebas adicionales de eliminación de CIP, monitoreando el porcentaje de eliminación en función del tiempo durante 25 minutos. Para una mejor evaluación de los resultados, la eliminación de CIP se analizó en función de la relación C/C_0 frente al tiempo, donde C y C_0 son las concentraciones de CIP en cada instante y en el tiempo inicial, respectivamente. Como se muestra en la **Figura IV.36B**, en muchos casos se alcanza una capacidad

máxima de eliminación en tiempos de reacción menores a los esperados, lo que demuestra que, durante el ciclo de reacción, los sitios oxidantes se regeneran *in situ*. La menor actividad oxidante observada en los ciclos de reutilización posteriores podría atribuirse a cambios morfológicos en el material inducidos por el medio de reacción, lo que llevaría a una disminución en su capacidad de regeneración.⁷²

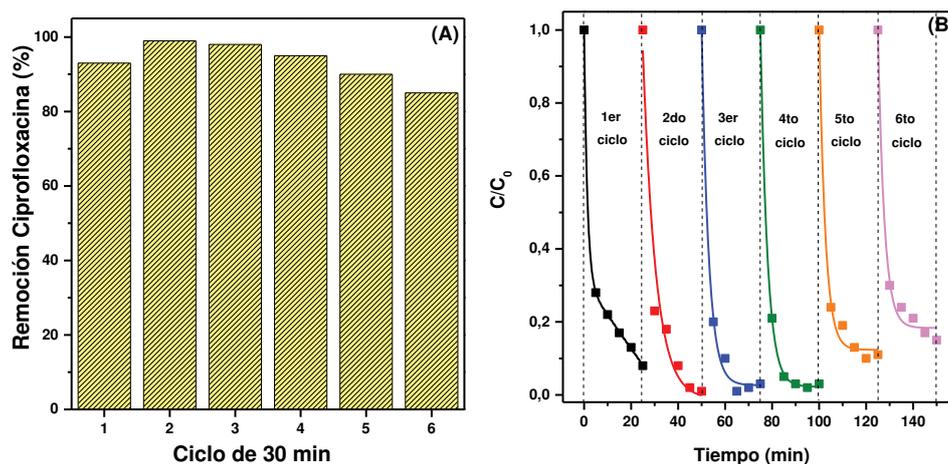


Figura IV.36. Resultados de la reutilización del material 10NbCA en la degradación de ciprofloxacina. A) Ciclos de 30 min, B) Evaluación en el tiempo durante ciclos de 25 min.

IV.4. Conclusiones parciales

Se prepararon satisfactoriamente catalizadores basados en nanopartículas de Nb_2O_5 dispersas sobre carbón activado proveniente del reciclado de botellas de PET (NbCA). Estos catalizadores presentaron excelentes propiedades catalíticas para la remoción de contaminantes emergentes de diferente naturaleza en agua. El potencial catalítico de la niobia, previamente tratada con H_2O_2 para aumentar las propiedades de oxidación (Nb), asociado con las propiedades adsorptivas del CA proveniente del PET, aumentaron la performance catalítica de los composites NbCA. El aumento de la cantidad de Nb dispersa sobre el carbón activado de PET aumentó la velocidad inicial de reacción

⁷² Wolski, L., Sobanska, K., Munko, M., Czemiak, A., & Pietrzyk, P. (2022). Unraveling the Origin of Enhanced Activity of the Nb_2O_5/H_2O_2 System in the Elimination of Ciprofloxacin: Insights into the Role of Reactive Oxygen Species in Interface Processes. *ACS applied materials & interfaces*, 14(28), 31824-31837. doi:10.1021/acsami.2c04743

para la remoción de los contaminantes emergentes, siendo el catalizador que contiene mayor cantidad de sitios activos (**10NbCA**) el que presentó la mejor performance catalítica para la remoción de contaminantes emergentes.

V. CONCLUSIONES Y TAREAS FUTURAS

V.1. Conclusiones Finales

En base a los resultados obtenidos del presente trabajo de tesis, fueron posible obtener las siguientes conclusiones finales:

1. Fue posible sintetizar y caracterizar diferentes materiales sólidos micro-nanoparticulados y/o mesoporosos funcionalizados a partir de precursores de origen orgánico e inorgánico, con propiedades ácidas, básicas y redox, los cuales fueron evaluados como catalizadores en la síntesis de diferentes compuestos de interés industrial.

2. En relación a la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales sólidos con propiedades básicas fue posible inferir:

a) En base al estudio de los requerimientos ácido-base necesarios para llevar a cabo la síntesis de salicilato de isoamilo, fue posible concluir que la reacción puede ser llevada a cabo por transesterificación de salicilato de metilo (SM) con alcohol isoamílico (AI), utilizando catalizadores sólidos de elevada basicidad, tales como Ca(OH)_2 , LiOH , Ba(OH)_2 . La síntesis de salicilato de isoamilo fue evaluada por calentamiento por convección y calentamiento asistido por microondas, obteniendo óptimos resultados cuando es utilizado LiOH como catalizador. Bajo irradiación de microondas a $120\text{ }^\circ\text{C}$, con una relación molar SM:AI de 1:4, 1 % p/p de catalizador y una agitación de 600 RPM, se logra una conversión del salicilato de metilo superior al 98 % en 4 horas empleando LiOH . Resultados similares se obtienen en 2 horas al incrementar la carga de LiOH en un 5 % p/p. Además, el catalizador LiOH no demostró contribución homogénea en la reacción, indicando que el proceso de síntesis fue llevado a cabo por catálisis heterogénea.

b) Considerando su buen desempeño como catalizador básico sólido, se sintetizó LiOH mediante precipitación doble a partir de Li_2SO_4 , prescindiendo del material comercial, y se evaluó en la síntesis de pseudoionona por condensación de citral con acetona. Este catalizador demostró una alta eficiencia en la reacción de condensación aldólica cruzada entre citral y acetona, alcanzando la conversión total de citral en 120 minutos bajo condiciones optimizadas: 55 °C, relación molar citral:acetona de 1:25, 2 % p/p de catalizador y 600 RPM de agitación. La técnica de RMN permitió seguir fácilmente la conversión del aldehído y el rendimiento hacia pseudoionona. Al evaluar la capacidad de reutilización del catalizador mediante su aplicación en 5 ciclos consecutivos de reacción, los resultados indicaron que el material mantiene su actividad catalítica logrando un rendimiento del 100 % hacia pseudoionona en cada ciclo, lo que demuestra su estabilidad, durabilidad y potencial de reutilización bajo las condiciones estudiadas. Además, se demostró que no existe contribución homogénea por parte del catalizador.

c) Con la intención de aportar a la revalorización de residuos, se desarrolló un catalizador básico sólido a partir de cáscaras de huevo, cuyo componente principal es CaO. Este material fue caracterizado y evaluado en la despolimerización química de policarbonato de bisfenol A (PC-BPA) mediante alcoholisis con propilenglicol. El catalizador mostró una actividad comparable al CaO comercial y al catalizador líquido trietilamina (TEA), alcanzando una conversión del 99 % de PC-BPA y un rendimiento del 89 % hacia carbonato de propileno a 90 °C de temperatura de reacción, luego de 5 h de reacción, utilizando DMF como solvente de reacción y propilenglicol como agente despolimerizante. El desempeño observado destaca el potencial del CaO derivado de cáscaras de huevo como una alternativa económica, eficiente y ambientalmente sostenible, que contribuye simultáneamente a la valorización de residuos agroindustriales y al reciclaje químico de plásticos.

3. En relación a la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales sólidos con propiedades ácidas fue posible:

a) Lograr la funcionalización exitosa de los óxidos inorgánicos (SiO_2 y Al_2O_3) mediante la incorporación de grupos sulfónicos, tanto por tratamiento directo con ácido sulfúrico ($\text{SiO}_2\text{-S}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$) como por sililación previa con grupo amino y posterior sulfonación con ácido clorosulfónico ($\text{SiO}_2\text{-AS}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AS}$).

b) Confirmar la incorporación de los grupos ácidos mediante técnicas de caracterización fisicoquímica y pruebas de acidez, incluyendo espectroscopía EDS, espectroscopía FTIR con piridina como molécula sonda y titulaciones potenciométricas en solvente orgánico.

c) Demostrar que los cuatro materiales funcionalizados presentan actividad catalítica en la reacción de acetalización entre glicerol y acetona para la síntesis de solketal, bajo condiciones suaves y sin uso de solventes adicionales, alcanzando conversiones de glicerol entre 65 % y 90 % en 2 horas a 55 °C, con una relación molar G:AC de 1:10 y una carga catalítica del 5 % p/p respecto a la masa de glicerol, siendo $\text{SiO}_2\text{-AS}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$ los catalizadores más activos.

d) Constatar, de manera exploratoria, la actividad de los materiales funcionalizados en la reacción de esterificación de ácido benzoico con alcohol *n*-butílico, con formación de benzoato de *n*-butilo como producto, consolidando su versatilidad y respaldando la aplicabilidad de estos materiales en procesos catalíticos heterogéneos de interés industrial.

4. En relación a la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales sólidos con propiedades redox fue posible:

- a) Preparar satisfactoriamente catalizadores basados en nanopartículas de Nb_2O_5 dispersas sobre carbón activado proveniente del reciclado de botellas de tereftalato de polietileno (**NbCA**), revalorizando un subproducto industrial de baja utilidad.
- b) La caracterización estructural y superficial de los materiales sintetizados reveló una morfología homogénea, alta área específica y distribución de poros adecuada para procesos de adsorción y reactividad superficial. Las técnicas de caracterización empleadas confirmaron la dispersión del óxido metálico en el material carbonoso, así como la presencia de grupos funcionales oxigenados clave para su desempeño catalítico.
- c) Los materiales **NbCA** presentan una propiedad oxidante intrínseca significativa, la cual se activa en presencia de H_2O_2 y facilita la generación de especies reactivas de oxígeno. El análisis de su capacidad oxidante demostró que el material es eficiente en la producción de estas especies, lo que respalda su aplicación potencial como agente catalítico en procesos avanzados de oxidación.
- d) Al evaluar los materiales **NbCA** frente a una serie de contaminantes emergentes, los resultados obtenidos indicaron una remoción eficiente bajo condiciones ambientales, destacándose su eficacia en la degradación de compuestos con estructuras aromáticas y funcionales resistentes. Entre los contaminantes degradados se incluyen fenol, paracetamol, tetraciclina, ciprofloxacina, azul de metileno y protioconazol. La versatilidad observada en los distintos sistemas modelo sugiere una amplia aplicabilidad del material como plataforma para tratamiento de efluentes complejos.
- e) El aumento de la cantidad de **Nb** dispersa sobre el carbón activado de PET aumentó la velocidad inicial de reacción para la remoción de los contaminantes emergentes, siendo el catalizador que contiene mayor cantidad de sitios activos (**10NbCA**) el que presentó la mejor performance catalítica para la remoción de contaminantes emergentes.

V.2. Tareas Futuras

Como continuidad de este trabajo de tesis doctoral, se propone realizar los siguientes estudios a futuro:

1. Una estrategia prometedora a futuro consiste en soportar la especie activa LiOH sobre el material obtenido a partir de cáscaras de huevo, dopándolo con diferentes proporciones de LiOH, con el fin de evaluar el impacto de esta dispersión en la actividad catalítica de los tres sistemas básicos estudiados. Esta aproximación permitiría mejorar la estabilidad, la reutilización y el desempeño de los catalizadores, así como explorar su comportamiento en condiciones más exigentes de operación.

2. Se propone profundizar en la comprensión de la funcionalización de los grupos sulfónicos sobre la superficie de los óxidos inorgánicos SiO₂ y Al₂O₃, mediante el uso de técnicas avanzadas de caracterización como la espectroscopía de RMN de sólidos. Este análisis permitiría dilucidar la distribución y la interacción de los sitios ácidos con la matriz del soporte, lo cual resulta fundamental para comprender mejor el sistema. Además, estos catalizadores podrían aplicarse en otras reacciones donde la acidez juegue un rol determinante, como reacciones de ciclación, alquilación de Friedel–Crafts o esterificaciones/transesterificaciones complejas ampliando así el campo de aplicación de los materiales desarrollados.

3. En relación con la aplicación ambiental de los materiales catalíticos **NbCA**, se plantea como proyección la evaluación de la remoción de contaminantes emergentes en matrices reales, tales como efluentes industriales o aguas residuales urbanas. Esta aproximación

permitiría validar el desempeño de los materiales en condiciones más complejas, donde pueden presentarse interferencias y competencia entre especies. Asimismo, se propone profundizar en el estudio de los mecanismos de oxidación involucrados para fenol, ciprofloxacina y tetraciclina, incluyendo la identificación y cuantificación de subproductos generados durante el tratamiento, con el fin de garantizar la seguridad ambiental del proceso. Este análisis resulta fundamental para una comprensión más profunda de los mecanismos involucrados, aunque actualmente se presentan inconvenientes asociados a la baja concentración de los fragmentos en fase acuosa, su baja detectabilidad y las limitaciones de los equipos disponibles, que dificultan la identificación de los picos de elución correspondientes.