



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA**

**DESHIDRATACIÓN DEL GLICEROL EN CATALIZADORES DE
Cu DISPERSADOS EN SBA-15 CONTENIENDO ESPECIES DE
ALUMINIO INCORPORADAS:**

Estudio de la variación de la relación molar Si/Al

**POR
JORGE ARNOLDO GAJARDO PARADA**

Tesis para ser presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad de Concepción para optar al grado académico de Magíster en
Ciencias con mención en Química

Profesor Guía: Dr. Ricardo José Chimentão
Profesor co-guía: Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz

Agosto 2022
Concepción, Chile

© Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo cita bibliográfica del documento.



AGRADECIMIENTOS

En el transcurso de este programa de magíster y formación profesional han cruzado diferentes personas a las que deseo transmitir una dedicatoria. Primero quiero transmitir a mi gratitud a mis profesores guías, Dra. Catherine Sepúlveda y Dr. Ricardo José Chimentão quienes han formado parte de mi formación profesional desde pregrado. Gracias por acogerme como estudiante por depositar su confianza en mi persona y por transmitirme sus conocimientos además de gratos momentos. Además agradecer a los integrantes de la comisión, a la Dra. Doris Ruiz, Dr. João Batista y Dr. Néstor Novoa por sus contribuciones a este trabajo. Reconocer a los docentes que fueron parte de mi formación durante estos años de pandemia a través de sus clases en modalidad en línea, sus clases fueron una enorme contribución en la formación profesional.

Tras este proceso de formación académica también quisiera agradecer a mis padres por su apoyo, cariño incondicional y su comprensión ante este distendido desafío que he forjado en este camino profesional. Agradecido de transmitirme sus conocimientos, sus reflexiones y enseñanzas para incentivar me a idear un camino con conciencia, que no es fácil de

materializar en nuestra sociedad actual. A ellos les dedico esta memoria de tesis, un reflejo de forma simbólica por el resultado de sus esfuerzos que han depositado en mí.

Un especial reconocimiento a mi grupo de amigos universitarios, los bachillers quienes han apoyado en buenos y malos momentos y han hecho amena mi estadía universitaria, parte de lo que soy y lo que he logrado es gracias a ustedes amigos. También a un nuevo reencuentro con mis amigos de colegio, me motivaron a seguir adelante en los últimos momentos de este proceso. No quiero dejar de mencionar a ese gran grupo de catalisis de distintas generaciones (Christian, Juan, Felipe, Edelmira, Karen, Ximena, Tatiana, Edgardo, Constanza, Mauricio, Carla, Malesela, Prof. Catherine, Prof. Rafael, Kathy Valdevenito) que compartimos gratos momentos junto a los profesores. Y a los nuevos que hemos compartido un nuevo vínculo que han hecho ameno estos meses de trabajo, a Julio por su amabilidad, disposición a enseñar y compartir este proceso en importantes labores con el profesor Ricardo, a Giancarlo y Silvia por compartir divertidos momentos, a Patricia, Juan Garcés y a John. Y también a las nuevas personas que han ingresado a mi vida.

Finalmente agradecer a todo el personal técnico que contribuyó con la adquisición de resultados, fueron parte fundamental de este trabajo.



TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO PRIMERO: INTRODUCCIÓN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Sustentabilidad energética y ambiental: Desafío para el futuro	2
1.2 Glicerol emerge como uno de los químicos renovables.....	3
1.3 La deshidratación de glicerol como una vía de valorización	9
1.4 Materiales catalíticos en la deshidratación de glicerol.....	11
1.5 Planteamiento del problema y conceptualización de la propuesta de trabajo.....	34
CAPÍTULO SEGUNDO: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	37
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE TRABAJO	38
2.1 Hipótesis	38
2.2 Objetivo General	39
2.3 Objetivos específicos.....	39
CAPÍTULO TERCERO: METODOLOGÍA.....	40
3. METODOLOGIA DE TRABAJO	41
3.1 Síntesis	41
3.1.1 Preparación de los soportes (SBA-15 y Al-SBA-15).....	41
3.1.2 Preparación del catalizador de cobre	45
3.2 Caracterización.....	47
3.2.1 Análisis de composición elemental	49
3.2.2 Propiedades Texturales: adsorción-desorción de N ₂ a 77 K	51
3.2.3 Difracción de rayos-X de polvo (DRX).....	56
3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61
3.2.5 Desorción térmica programada de NH ₃ (DTP-NH ₃).....	65

3.2.6	Temperatura programada de oxidación (TPO)	67
3.2.7	Reducción térmica programada (RTP-H ₂)	68
3.2.8	Pasivación por óxido nitroso N ₂ O acoplado a RTP-H ₂	70
3.2.9	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)	74
3.3.10	Espectroscopia Infrarrojo (región del IR medio y región del OH)	79
3.2.11	Espectroscopia FTIR de adsorción de CO (FTIR-CO)	81
3.2.12	Espectroscopia FTIR de adsorción de Piridina (FTIR-Py)	83
3.2.13	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (²⁷ Al-MAS-RMN)	85
3.2.14	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	85
3.3	Evaluación de la actividad catalítica	87
3.4	Reciclo del catalizador	92
3.5	Resumen de la metodología experimental	93
CAPÍTULO CUARTO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		94
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	95
4.1	Composición química elemental	95
4.2	Propiedades texturales	96
4.2.1	Adsorción-Desorción de nitrógeno	96
4.3	Propiedades Estructurales	104
4.3.1	Difracción de rayos-X	104
4.3.2	Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)	113
4.4	Técnicas de temperatura programada	120
4.4.1	Reducción térmica programada (RTP-H ₂)	120
4.4.2	Pasivación por N ₂ O acoplada a RTP-H ₂	128
4.5	Propiedades ácidas	131
4.5.1	Desorción térmica programada de amoníaco (DTP-NH ₃)	131
4.5.2	Espectroscopia FTIR de adsorción de piridina (FTIR-Py)	135
4.5.3	Espectroscopia FTIR	142
4.5.4	Espectroscopia FTIR en la región de grupos hidroxilos (-OH)	146
4.5.5	Espectroscopia FTIR de adsorción de CO (FTIR-CO)	151
4.6	Análisis espectroscópicos	155

4.6.1 Espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis (DRS UV-Vis)	155
4.6.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{27}Al -RMN).....	165
4.6.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	169
4.7. Medidas de actividad catalítica en la deshidratación de glicerol	182
4.7.1 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x	182
4.7.2 Post-reacción	202
4.7.3 Reciclo	218
4.7.4 Correlaciones entre actividad y las propiedades de los catalizadores	231
CAPÍTULO QUINTO: CONCLUSIONES.....	244
5. CONCLUSIONES	245
CAPÍTULO SEXTO: REFERENCIAS	249
6. REFERENCIAS.....	250
CAPÍTULO SÉPTIMO: MATERIAL SUPLEMENTARIO.....	258
7.1 ANEXOS	259
7.2 Participación en congresos nacionales e internacionales	287
7.3 Participación en congresos internacionales y publicaciones derivadas de colaboraciones ..	288
7.4 Colaboraciones.....	289

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Técnicas de caracterización consideradas en la presente investigación.	48
Tabla 2: Composición elemental de la serie de materiales.	96
Tabla 3: Propiedades físicoquímicas de los soportes y catalizadores sintéticos determinados por medidas de adsorción-desorción de nitrógeno y DRX.	106
Tabla 4: Caracterización de los catalizadores por RTP-H ₂ y por pasivación por N ₂ O. .	130
Tabla 5: Medidas de acidez por DTP-NH ₃ y FTIR-Py.	133
Tabla 6: Energías de ligadura y razón atómica superficial.	172
Tabla 7: Espectros XPS deconvolucionados.	172
Tabla 8: Caracterización vía XPS.	178
Tabla 9: Razones atómicas superficiales.	178
Tabla 10: Actividad catalítica de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x. .	184
Tabla 11: Velocidades de formación inicial de HA y 1,2-PDO.	193
Tabla 12: Composición química elemental de la serie de materiales frescos y usados. .	203
Tabla 13: Propiedades texturales de los catalizadores frescos y usados (lavados y secados).	205
Tabla 14: Cuantificación de NH ₃ del material fresco y O ₂ consumido del material usado.	212
Tabla 15: Composición elemental del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 fresco, y el catalizador resultante del 3° ciclo.	219
Tabla 16: Propiedades texturales y estructurales del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 (fresco, usado y post-reciclo 3).	224

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Transformación de un modelo lineal actual de la industria química en un modelo circular sostenible. Adaptado desde referencia [3].	3
Figura 2: Proceso de economía circular en producción de biodiesel.	5
Figura 3: Esquema general de la valorización del glicerol a través de diversas rutas catalíticas [25].	7
Figura 4: Esquema explicativo del rol de los sitios ácidos Brönsted y Lewis en la deshidratación de glicerol [49].	12
Figura 5: Representación esquemática de la superficie hidratada de un aluminosilicato amorfo desde izquierda a derecha: grupos hidroxilos puentes (Sitios ácidos Brönsted fuertes), grupos silanoles, Al injertado de grado creciente de aglomeración.	20
Figura 6: Vía de reacción propuesta en la deshidratación de glicerol en la que envuelve el rol de los sitios ácidos Brönsted y Lewis [28].	26
Figura 7: Fenómeno de difracción con interferencia constructiva en θ grados.	58
Figura 8: Esquema de la dispersión de la luz desde una muestra en polvo [118].	76
Figura 9: Representación esquemática de la metodología del trabajo.	93
Figura 10: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro a) soportes, b) catalizadores.	99
Figura 11: Perfiles de difracción de rayos-X en ángulos bajos de las muestras calcinadas: a) soportes b) catalizadores.	106
Figura 12: Perfiles de difracción de rayos-X en ángulos altos de las muestras calcinadas: a) soportes b) catalizadores.	112
Figura 13: Imágenes HAADF-STEM y HRTEM de los soportes: (a) y (b) SBA-15; (c) y (d) SBA-15 SiAl 10; (e) y (f) SBA-15 SiAl 2.	116
Figura 14: Imágenes HAADF-STEM y HRTEM de los catalizadores: a) y b) Cu/SBA-15; c) y d) Cu/SBA-15 SiAl 10; e) y f) Cu/SBA-15 SiAl 2.	120
Figura 15: Perfiles RTP- H_2 de catalizadores soportados y del patrón CuO.	126
Figura 16: Perfiles RTP- H_2 de catalizadores pasivados con N_2O	129
Figura 17: Perfiles de DTP- NH_3 : a) soportes; b) catalizadores.	132
Figura 18: Espectros FTIR de cada muestra en la región de OH antes de la adsorción de piridina en las muestras: a) serie de soportes; b) serie de catalizadores.	140
Figura 19: Espectros FTIR de las muestras SBA-15 y Al-SBA-15.	144
Figura 20: Espectros FTIR de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x.	145
Figura 21: Espectros FTIR en la región de OH de cada muestra después de tratamiento térmico a 150 °C en flujo de Ar.	148
Figura 22: Representación esquemática de la evolución en la interacción y conectividad de las especies con el incremento del contenido de Al. La población de grupos silanoles	

de la superficie de una típica sílice-alúmina amorfa, de izquierda a derecha: grupo puente hidroxilo.	149
Figura 23: Espectros FTIR de adsorción de CO a -196 °C de los soportes calcinados a) SBA-15; b) SBA-15 Si/Al 10 y c) SBA-15 Si/Al 2.	154
Figura 24: Espectros DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15.	156
Figura 25: Energías de borde determinadas por la función Kubelka-Munk para la serie de soportes.	158
Figura 26: Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x.	162
Figura 27: Energías de borde determinadas por la función Kubelka-Munk para la serie de catalizadores.	164
Figura 28: Espectro ²⁷ Al MAS RMN de las muestras Al-SBA-15.	168
Figura 29: Espectros XPS de los orbitales a) O 1s; b) Si 2p; c) Al 2p y d) Al 2s para la serie de soportes.	173
Figura 30: Espectros XPS de los orbitales a) O 1s; b) Si 2p; c) Al 2p y d) Cu 2p para la serie de catalizadores.	176
Figura 31: Perfiles de conversión de glicerol en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores.	184
Figura 32: Selectividad de productos y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO en función del tiempo de reacción para los catalizadores a) Cu/SBA-15; b) Cu/SBA-15 SiAl 15; c) Cu/SBA-15 SiAl 10; d) Cu/SBA-15 SiAl 2.	190
Figura 33: Distribución de productos y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO calculado a los 90 minutos de reacción para la serie de catalizadores.	192
Figura 34: Representación de las curvas de formación de HA para la serie de catalizadores.	194
Figura 35: Representación de las curvas de formación de 1,2-PDO para la serie de catalizadores.	194
Figura 36: Posibles vías de reacción del glicerol.	196
Figura 37: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro a) catalizadores frescos, b) catalizadores usados.	204
Figura 38: Perfiles DRX en el intervalo de ángulos bajos y ángulos altos: a) muestras frescas, b) muestras usadas.	210
Figura 39: Perfiles de TPO de los catalizadores usados (post-reacción).	213
Figura 40: Espectros FTIR de los catalizadores usados.	215
Figura 41: Reusabilidad del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15. Comparación en la conversión de glicerol entre el 1° y el 3° ciclo catalítico.	220
Figura 42: Perfil de selectividad y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO en función del tiempo de reacción obtenida en el 3° reciclo catalítico.	221

Figura 43: Comparación de la distribución de productos y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO calculado a los 90 minutos de reacción entre el 1° y 3° ciclo con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15.....	223
Figura 44: Comparación de las isothermas de adsorción-desorción de N ₂ a) y distribución de tamaño de poro b) del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 fresco, usado (post 1° ciclo) y post 3° ciclo.....	225
Figura 45: Comparación de perfiles DRX del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 (fresco, usado 1° ciclo y 3° ciclo) en el intervalo de ángulos bajos y ángulos altos.....	226
Figura 46: Comparación entre los espectros FTIR del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 fresco y post 3° ciclo.....	228
Figura 47: Dependencia de la velocidad inicial de consumo de glicerol con: a) Cantidad total de sitios ácidos de Lewis; b) Cantidad total de especies carbonosas depositadas en el catalizador post-reacción.....	234
Figura 48: Correlación entre la velocidad inicial de consumo de glicerol con: a) las energías de borde determinadas mediante espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis (DRS UV-Vis); b) Cantidad superficial de cobre determinada mediante espectroscopia fotoelectronica de rayos-X (XPS).....	237
Figura 49: Correlación entre la velocidad inicial de consumo de glicerol con: a) Razón superficial Al/Si en los soportes determinada mediante XPS; b) Razón superficial Cu/(Si+Al) determinada mediante XPS.....	239
Figura 50: Deshidratación del glicerol en sitios ácidos de Lewis [49].	241

RESUMEN

En este trabajo se plantea el estudio de la deshidratación catalítica del glicerol hacia hidroxiacetona en fase líquida con catalizadores a base de cobre soportados sobre materiales mesoporosos del tipo SBA-15 con aluminio insertado en su estructura. La variación de las relaciones molares Si/Al (∞ , 2, 10 y 15) en los catalizadores regularon las propiedades fisicoquímicas del sistema catalítico. La reacción se realizó en un reactor batch a 220 °C en atmósfera inerte (N₂) con una presión de 20 bar alimentado con una solución al 80% m/m de glicerol con agua y 300 mg de catalizador previamente reducido *ex-situ*, y una agitación de 800 rpm durante 5 h. La incorporación de Al en la estructura generó cambios en las propiedades texturales, estructurales, acidez y electrónicas en los catalizadores. Estos efectos fueron parámetros descriptores en la deshidratación selectiva del glicerol hacia la hidroxiacetona. El catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 fue el que exhibió el mejor desempeño catalítico, mostrando una velocidad inicial específica de consumo de glicerol de $6,3 \times 10^{-3}$ (mol_{glicerol} g_{cat}⁻¹ min⁻¹) y un porcentaje de selectividad hacia la hidroxiacetona de un 84%.

ABSTRACT

In this work it was proposed to study the catalytic dehydration of glycerol to hydroxyacetone in liquid phase with copper-based catalysts supported on mesoporous materials of the SBA-15 type with aluminum inserted in their structure. The variation of Si/Al molar ratios (∞ , 2, 10 and 15) in the catalysts regulated the physicochemical properties of the catalytic system. The reaction was carried out in a batch reactor at 220 °C in inert atmosphere (N_2) with a pressure of 20 bar fed with an 80% m/m solution of glycerol with water and 300 mg of catalyst previously reduced ex-situ, and an agitation of 800 rpm for 5 h. The incorporation of Al into the structure generated changes in the textural, structural, acidity and electronic properties of the catalysts. These effects were descriptor parameters in the selective dehydration of glycerol towards hydroxyacetone. The Cu/SBA-15 SiAl 15 catalyst exhibited the best catalytic performance, showing an initial specific glycerol consumption rate of $6,3 \times 10^{-3}$ ($\text{mol}_{\text{glycerol}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$) and a percentage selectivity towards hydroxyacetone of 84%.



CAPÍTULO PRIMERO: INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Sustentabilidad energética y ambiental: Desafío para el futuro

Históricamente la provisión energética destinada a cubrir las necesidades de los principales sectores energéticos procede de la explotación de los recursos fósiles. La industria química actual depende en gran medida de los recursos fósiles como materia prima, resultando en un modelo económico lineal basado en extraer-hacer-usar-descartar [1]. La demanda energética ha ido en aumento paralelamente al crecimiento de la población, la industrialización y al continuo avance en la producción de tecnologías [2]. En vista de ello, el agotamiento de los recursos y de las reservas energéticas está representando uno de los principales desafíos y preocupaciones para la humanidad. La economía circular, que apunta a un uso más sostenible de los materiales y recursos, tiene por objetivo construir un ciclo en el que los residuos se reutilicen como materia prima. La economía circular en la industria química se puede lograr integrando los bio-residuos en la cadena de suministro. Los bio-residuos podrían ser una materia prima prometedora para la química fina [3]. La transformación del

modelo lineal actual de la industria química en un modelo circular sostenible se ilustra en la Figura 1.

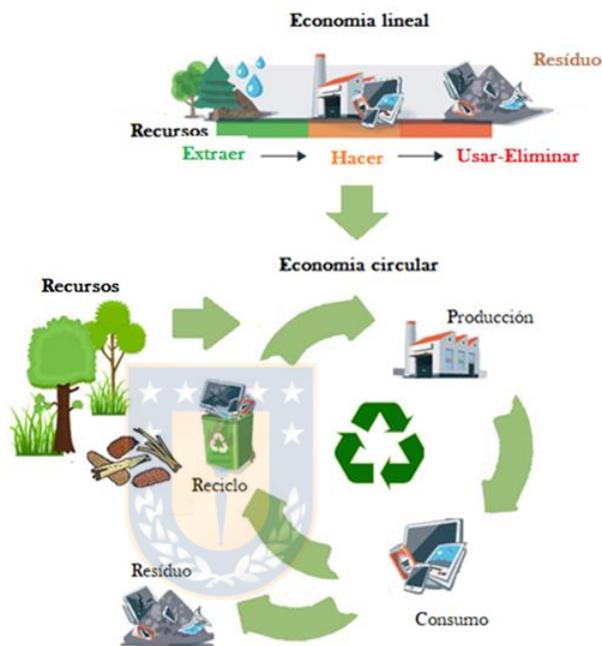


Figura 1: Transformación de un modelo lineal actual de la industria química en un modelo circular sostenible. Adaptado desde referencia [3].

1.2 Glicerol emerge como uno de los químicos renovables

En los últimos años ha devenido un sustantivo crecimiento en las nuevas fuentes de generación de energía y en las tecnologías de energías renovables [4]. La biomasa, que es un recurso natural, es apta de ser convertida en una serie de productos comercializables. La producción y uso

de biocombustibles a partir de la biomasa, constituye una de las vías para enfrentar la problemática ambiental [5, 6]. Uno de los procesos más sobresalientes es la producción de biodiesel puesto que ofrece varias ventajas en términos de los beneficios ambientales. En primer lugar, el biodiesel destaca por su disponibilidad como recurso renovable y biodegradable. Su compatibilidad con los motores de compresión-ignición, establece un balance neutral en las emisiones de CO₂; además por su bajo contenido de compuestos nocivos evita la emisión de gases de efecto invernadero [6, 7]. Su composición química le conceden estos atributos, pues se compone de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables presentes en la biomasa tales como las grasas de animales y los aceites de vegetales. Así se dispone de una vía para sustituir el diésel que se destina al sector del transporte reduciendo los impactos negativos sobre el medio ambiente. Este proceso de economía circular se ve representado en la Figura 2.



Figura 2: Proceso de economía circular en producción de biodiesel.

Estudios de la agencia de protección ambiental señalan que el biodiesel reduce la emisión de gases de efecto invernadero entre un 57 y 86% aproximadamente [8]. Esto incentivó a un considerable incremento de la producción anual de biodiesel en las dos últimas décadas en diferentes naciones. Por consecuencia, se ha generado un superávit de glicerol, que representa alrededor del 10% del total de biodiesel producido, pues, en la obtención de biodiesel por transesterificación se genera glicerol como subproducto [9]. De hecho, en el 2016 la producción global de biodiesel fue de 32,8 millones de toneladas, del cual resultó aproximadamente 3,28 millones de toneladas de glicerol y se estimó que la producción de glicerol

podría ser 6 veces más para el reciente año 2020 [10, 11]. Dado que varios países continúan diseñando planes para seguir aumentando gradualmente la producción del biodiesel, se anticipa un ininterrumpido crecimiento en la disponibilidad de glicerol en los próximos años. Como actualmente la industria del biodiesel se ha transformado en el principal productor de glicerol, su relevancia comercial ha incrementado y pasó a formar parte de un grupo de compuestos muy destacados, reconocidos bajo el pseudónimo de “moléculas plataformas”, aprovechadas como bloques de construcción de otros compuestos químicos secundarios de mayor valor económico.

El glicerol se caracteriza por ser un compuesto líquido, viscoso, incoloro e inodoro, es soluble en agua, no tóxico, biodegradable y altamente compatible con otros compuestos [12]. La presencia de dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario en su estructura, proporcionan al glicerol la capacidad de transformarlo en una variedad de productos muy cotizados por la industria química, pluralizándose su uso en diversas áreas [13]. Consecuentemente, el glicerol se ha convertido en un material bastante atractivo con un potencial de ser usado como un recurso de materia prima orgánica en biorrefinerías para la producción de los mismos compuestos químicos a base de petróleo [14]. Así lo demuestran múltiples

investigaciones reportadas desde hace más de una década, en la que se involucran procesos de todo tipo: reacciones de hidrogenólisis [15], oxidación [16], deshidratación [17, 18], deshidrogenación [19], reformado [20], carboxilación [21], oligomerización [22], eterificación [23] y esterificación [24]. Algunas de las rutas genéricas para la valorización del glicerol hacia diferentes moléculas objetivos son resumidas en la Figura 3.

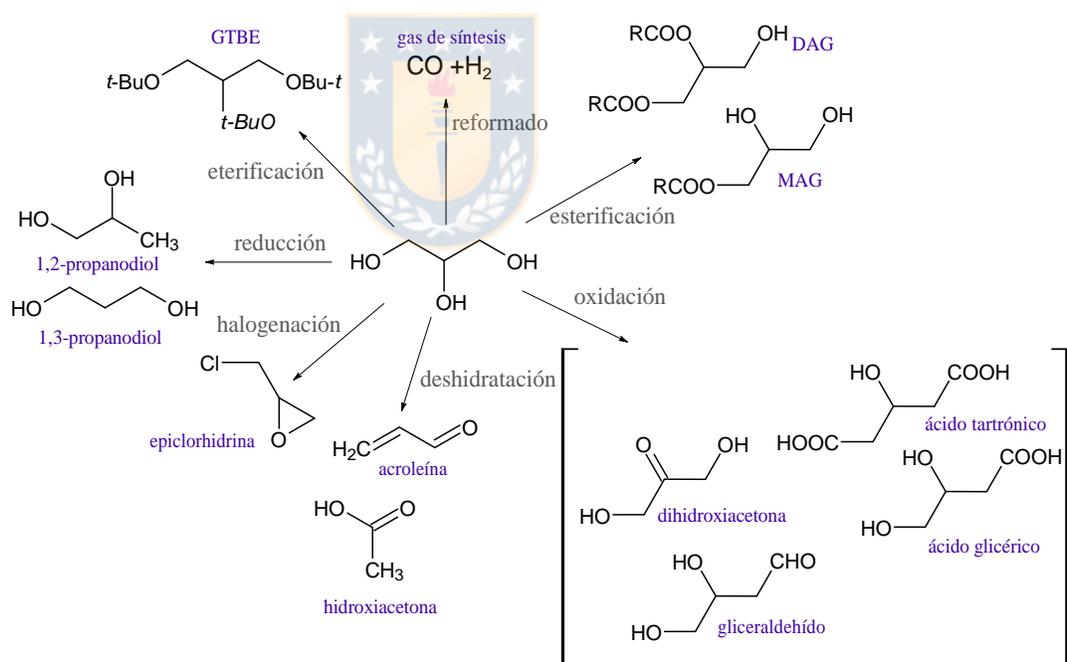


Figura 3: Esquema general de la valorización del glicerol a través de diversas rutas catalíticas [25].

Notablemente las transformaciones catalíticas del glicerol en extensa variedad y valiosos productos C3 (acroleína, 1,3-hidroxiacetona, y 1,3-propanodiol) proporcionan un enfoque muy oportuno para lograr este propósito. Esto es íntegramente positivo desde la perspectiva de la eficiencia del carbono en el proceso global e implicando una disminución de las etapas y los costos de producción [26]. Además, la transformación del glicerol en esta clase de productos estratégicos (compuestos C3) es totalmente plausible pues, como se precisó, el glicerol se trata de un compuesto de hidrocarburo oxigenado completamente saturado, siendo viable su conversión en estos compuestos mediante la remoción selectiva de sus grupos funcionales. Pero esto contempla el eminente desafío asociado al diseño de los catalizadores, de modo que estos sistemas tengan la habilidad de generar la escisión de los enlaces C-H, O-H y C-O por sobre la ruptura de los enlaces C-C [26]. Muchos son los esfuerzos que han estado focalizados a la aplicación de distintas familias de catalizadores, incluyendo zeolitas, sólidos heteropolíacidos, oxo-pirofosfatos y mezclas de óxidos metálicos [25, 27, 28], de los cuales se ha demostrado que los catalizadores heterogéneos son los más pertinentes puesto que evitan los inconvenientes problemas de separación que presentan los sistemas homogéneos al

aplicarlos a escala industrial, al igual que las desventajas de reciclaje, baja estabilidad y disposición luego de su uso que éstos representan [29, 30]. Por tanto, los sistemas catalíticos heterogéneos son mucho más convenientes de utilizar en términos prácticos en los procesos catalíticos.

1.3 La deshidratación de glicerol como una vía de valorización

Entre las reacciones asociadas a esta categoría de productos C3, la deshidratación del glicerol ha recibido interés en el último tiempo, pues se considera como una de las rutas más ecológicas en relación a los procesos tradicionales de craqueo del petróleo [31-35]. La deshidratación del glicerol conduce a la formación de compuestos químicos muy relevantes como lo son la hidroxiacetona (HA) y la acroleína, ambos obtenidos tradicionalmente como sub-productos derivados del petróleo, comercialmente valiosos en sí y que también pueden ser utilizados como moléculas plataformas de construcción. La acroleína es usada como materia prima para producir ácido acrílico y sus derivados, así como intermediario versátil para la industria química, mientras que la hidroxiacetona es utilizada como una especie intermediaria para la producción de propanodiolos, acroleína, propionaldehído y otros compuestos que

comúnmente son derivados desde el petróleo [29, 33, 35-37]. Normalmente la HA es transformada en estos y otros productos por medio de diferentes vías tales como la deshidratación, hidrogenación, oxidación y polimerización [32], logrando desplazar al petróleo como primera fuente y consolidando modelos de transformación más sustentables.

Convencionalmente la HA ha sido sintetizada por varios métodos [38-42]. Sin embargo, muchos de ellos envuelven múltiples etapas que los tornan inviables económicamente si se consideran los factores alternos que intervienen: bajos valores de rendimiento, el vasto uso de agentes reactantes de elevado precio y el costo de disposición de efluentes. Además, los estudios económicos respaldan que el precio de producción de la hidroxiacetona que envuelven los métodos tradicionales puede ser substancialmente reducido hasta diez veces usando la ruta directa de deshidratación de glicerol [43]. Estos antecedentes posibilitan que la manufactura de la hidroxiacetona intermediada por la deshidratación de glicerol sea una alternativa económicamente competitiva a futuro, pudiendo ser una importante vía para continuar impulsando la comercialización del biodiesel y potenciar así la transición hacia un sistema de desarrollo bio-sustentable que conseguiría beneficiar la protección del medioambiente.

1.4 Materiales catalíticos en la deshidratación de glicerol

La deshidratación de glicerol ha sido desarrollada tanto en fase líquida como en fase gaseosa y la mayor parte de estos reportes destacan el eminente rol que cumplen las propiedades ácidas del material catalítico, las cuales permiten obtener un mejor control de la reacción [44, 45]. Dependiendo de las condiciones de reacción y de la clase de catalizador, primordialmente en relación a la fuerza y el tipo de acidez que éste posea, es posible conducir la reacción hacia la formación de alguno de estos dos productos, hidroxiacetona o acroleína, mencionados con anterioridad [33, 36, 46]. Tomando de referencia la investigación de deshidratación de glicerol sobre catalizadores a base de cobre-soportado desarrollado por Sato y col. [47] es posible comprender de forma más clara la influencia de la acidez sobre la reacción. En su estudio, los soportes de óxido ácido tales como Al_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 y SiO_2 presentaron elevada selectividad hacia la HA mientras que los soportes básicos mostraron una menor selectividad hacia la HA. A su vez, investigaciones experimentales y teóricas indican que la selectividad hacia la hidroxiacetona está directamente relacionada con los sitios ácidos de Lewis que pueda poseer el material [48]. En tanto,

el estudio realizado por Alanash y col. [49] señala que la formación de hidroxiacetona tuvo lugar en ambos sitios, es decir en sitios ácidos y metálicos que tienen la capacidad de deshidratar/hidratar e hidrogenar/deshidrogenar respectivamente, mientras que la formación de acroleína vía 3-hidroxiopropanal fue favorecida bajo la presencia de centros ácidos fuertes del tipo Brönsted. El esquema que se muestra en la Figura 4 hace referencia a la alusión mencionada.

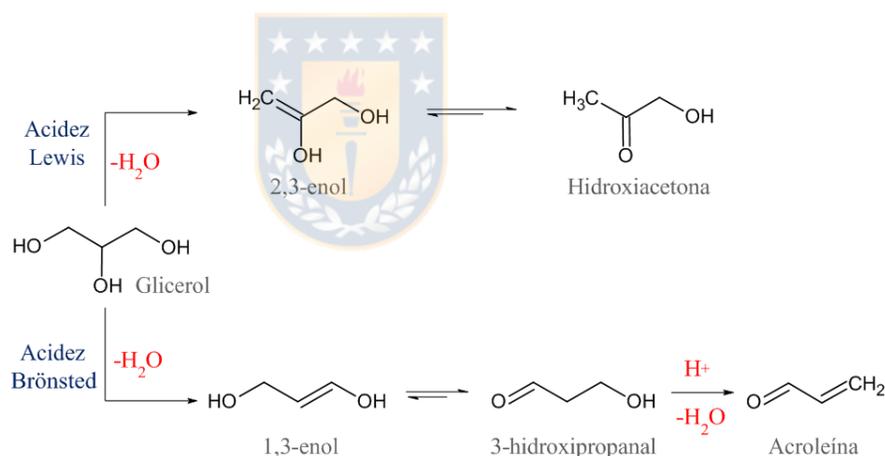


Figura 4: Esquema explicativo del rol de los sitios ácidos Brönsted y Lewis en la deshidratación de glicerol [49].

Igualmente, las propiedades texturales del catalizador tienen una influencia significativa en esta reacción [50, 51]. En el estudio liderado por Tsukuda [51], en el cual evaluaron una serie de heteropoliácidos soportados sobre un material de sílice de diferente tamaño de poros, evidenciaron

mejores resultados con aquellas sílices con un mayor diámetro de poro, demostrando que la textura del catalizador también es un aspecto relevante en el desempeño catalítico. En otro estudio, Choi y col. [52] reportaron el uso de diferentes materiales con estructuras de mesoporos jerarquizados en la deshidratación de glicerol hacia acroleína. Estos materiales consistieron de aluminosilicatos con distintos diámetros de poros y de distinta acidez. Evaluaron la actividad catalítica de un aluminosilicato ácido mesoporoso y nano-esferas de aluminosilicofosfato, ambos con estructuras mesoporosas similares pero cada uno con diferentes propiedades ácidas en términos de cantidad, tipo y fuerza. Compararon el desempeño de estos materiales con aluminosilicatos ácidos microporosos y mesoporosos del tipo HZSM-5 y AIMCM-41 respectivamente. Considerando las propiedades ácidas de los catalizadores, se esperaba que el material HZSM-5 presentara la superior actividad dado que dispone de un mayor número de sitios ácidos y una alta razón Brönsted/Lewis, sin embargo, demostró la conversión inicial más baja, lo que fue relacionado a su pequeño tamaño de microporos. Ello permitió entonces interpretar que la reacción de deshidratación estaba gobernada por la acción combinada de las propiedades texturales de los poros y los sitios ácidos del catalizador. Katryniok y col [25] conforme a la

extensa revisión de diversos estudios literarios, también concluye que la porosidad influye directamente en la selectividad de manera tal que la rápida desorción y difusión de productos se ve dificultada por los poros más estrechos, conduciendo al desarrollo de procesos de condensación y la desactivación por deposición de compuestos carbonosos. Entonces todos estos estudios demuestran lo importante que es comprender la relación entre la actividad con la estructura y la acidez del catalizador.

Bajo este contexto, una de las clases de materiales más pertinentes que ha ido adquiriendo relevancia en el último tiempo son los materiales mesoporosos [53]. Esta categoría de materiales provee significativas ventajas en numerosas aplicaciones energéticas debido a que reúnen ciertas características como proporcionar una mejorada accesibilidad, presentar una elevada área superficial o la capacidad de añadir diferentes funcionalidades químicas a la superficie [30]. Un tipo particular de estos materiales mesoporosos es la SBA-15, la cual reúne una serie de características que la hacen bastante conveniente en la aplicación como soporte para materiales catalíticos [54]. La sílice mesoporosa SBA-15 se distingue por su excelente estabilidad estructural, mostrando una elevada estabilidad térmica y permeabilidad; se destaca por presentar una red controlada de mesoporos

con diámetros de poros promedios elevados y por la elevada presencia de grupos silanoles en superficie que facilita la modificación y el control de la química superficial del material para soportar elevadas cargas de sitios uniformemente dispersos [54, 55]. Además el control de las condiciones de síntesis permite configurar sus características texturales del material, modelar las composiciones de las paredes estructurales y conseguir superficies altamente interconectadas [56-58]. Su estructura mesoporosa con altos diámetros de poros brinda una mayor superioridad en relación a los materiales microporosos como las zeolitas ya que éstos presentan fuertes limitaciones difusionales como consecuencia de la sola presencia de microporos en su estructura, como se indicó previamente, traduciéndose en la desactivación del material por efecto de la formación de depósitos carbonosos. La aseveración anterior es apoyada por el estudio que desarrollaron de Oliveira y col. [36] en el que evaluaron distintos tamices moleculares catalíticos en la reacción de deshidratación de glicerol en fase líquida. Ellos sintetizaron 5 materiales de distinta estructura y porosidad, concluyendo que la porosidad, estructura y la acidez afectan el desempeño catalítico y la selectividad hacia la acroleína y la hidroxiacetona. Observaron que si bien los materiales microporosos, disponían de sitios

ácidos débiles y fuertes, la estrecha estructura de sus canales contribuyó a la desactivación de los sólidos por deposición de coque. En tanto en los materiales mesoporosos como la SBA-15, la desactivación por envenenamiento de los sitios ácidos y por bloqueo de derivados pesados del glicerol fue más limitada como lo indicaron los estudios de reutilización por reciclo, debido a que permite una mejor accesibilidad al transporte de materia.

Prosiguiendo desde el punto de vista de la metodología de síntesis, el agente habitualmente usado en la síntesis encargado de configurar la estructura de la SBA-15, el Pluronic 123 es muy económico, no es tóxico y es biodegradable otorgando una mayor protección al medioambiente [54, 59]. La integración de todas estas características han convertido a la SBA-15 en un material versátil para diversas aplicaciones como en farmacología para la entrega y liberación de drogas, asimismo en la ciencia de adsorción y separación, en cromatografía, entre otras adicionales al de la catálisis [53]. Por ello mismo el material de sílice mesoporosa SBA-15 se ha empleado útilmente como soporte en la preparación de catalizadores de alta eficiencia en la reacción de deshidratación del glicerol a través de su modificación superficial por incorporación de metales en su estructura como Fe [60], Ti

[61], Ce [62], La [62], Zr [63], Ga [64], Al [65, 66], entre otros heterátomos [67] puesto que su red de mesoporos ordenada y elevada superficie específica proporciona elevadas cargas de grupos silanoles uniformemente dispersos que permiten regular su funcionalización, dado que estos materiales mesoporosos no presentan actividad intrínseca [55].

Considerando la necesidad de la presencia de sitios ácidos en el material para propiciar la deshidratación del glicerol, la inserción de aluminio en el material de SBA-15 constituye una vía para otorgar un carácter ácido al material, dado que se trata de un elemento trivalente que conduce a una desestabilidad electrónica de la red al sustituir los átomos de silicio, actuando entonces como posible sitio ácido de Lewis. Como lo han reflejado otros estudios con materiales a base de zeolitas, la modificación en la cantidad de Al en el material conduce a una variación en la densidad de sitios ácidos superficiales por efecto de la formación de grupos SiOH-Al [68]. Similarmente se ha observado el mismo efecto ante la inserción de aluminio en la estructura de la SBA-15, como lo indican varias investigaciones que han tenido la finalidad de modular las propiedades ácidas en este tipo de materiales [66, 69-73]. De acuerdo al trabajo llevado a cabo por Cecilia y col. [74], en una serie de materiales mesoporosos SBA-

15 injertados con Al, la presencia de Al contribuyó a la creación de acidez de los materiales. Un incremento proporcional en la concentración de sitios ácidos de Lewis con el aumento del contenido de aluminio fue observado. Además, sugieren que el ambiente de coordinación de las especies de aluminio influye en la naturaleza y en la fuerza de sitios ácidos que estas especies puedan proporcionar a la SBA-15, pues establecieron una relación lineal entre la razón de sitios ácidos Brønsted-Lewis (C_B/C_L) y la proporción de especies tetraédricas presentes en la estructura. Es importante enfatizar que diversos métodos o estrategias de síntesis han sido implementados para poder introducir las especies de Al en la SBA-15, entre ellos la síntesis directa, post-síntesis o el método de ajuste de pH. Debido a que la síntesis de la SBA-15 requiere de condiciones de pH ácido, la incorporación de las especies de Al en la mesoestructura de la sílice mesoporosa resulta dificultada. Desde que a pH~1 el aluminio está presente en su forma catiónica (Al^{3+}), su proceso de condensación con las especies silíceas en la interfase de la mesoestructura pre-formada Si-O-Al se ve impedida. Como consecuencia de las repulsiones electrostáticas entre los iones Al^{3+} y las especies de síliceas hidrolizadas el contacto entre ellas no es favorable, previniendo la formación de enlaces Si-O-Al [75, 76]. De las

estrategias más comunes reportadas, el método de ajuste de pH ha mostrado una mejor eficiencia en la incorporación de heteroátomos como el Al en condiciones de un medio fuertemente ácido. Este consiste en incorporar el precursor de Al en la mezcla de reacción cuando la estructura de la SBA-15 ya está pre-formada. Luego de finalizar una primera etapa de tratamiento hidrotermal, el pH del sistema es ajustado a un valor de 7,5 para continuar una segunda etapa de tratamiento hidrotermal, durante el cual una enorme cantidad de heteroátomos puede ser introducidos en la mesofase [75, 77].

Dentro de este orden de ideas, es clave igualmente enfatizar el positivo rol que puede representar este material mesoporoso en este campo de aplicación. Pero cabe considerar, que la acidez con la que puedan contribuir las especies de Al (cantidad, tipo y fuerza) introducidas en este tipo de estructura para la deshidratación selectiva de glicerol no es totalmente clara. Esto, por un lado, debido a la naturaleza amorfa de la SBA-15 y al entorno bastante heterogéneo de los sitios superficiales que conducen a diversas proximidades y conectividades entre las especies, lo que dificulta la definición de la naturaleza de su contribución, tal como lo ilustra una representación simplificada de la composición superficial de sitios activos en aluminosilicatos en la Figura 5. En ella podemos ver que en la medida

deshidratación de glicerol reportadas en literatura han tenido lugar en medio acuoso. En este sentido, los sitios ácidos presentes en los sistemas catalíticos no suelen ser tolerantes al agua; de acuerdo a la química fundamental, los típicos metales óxidos dan lugar a hidróxidos básicos superficiales como producto de la reacción con agua [80]. En un estudio reciente, evaluaron la tolerancia frente al agua de un grupo de materiales mesoporosos SBA-15 mediante espectroscopia FTIR de adsorción de piridina. La comparación de los espectros antes y después de agregar una cantidad equimolar de agua a cada material, demostraron que se produjo una transformación de los sitios ácidos de Lewis a sitios ácidos de Brønsted cuando se introdujo agua en el sistema [81]. En igual forma, la presencia de agua puede significativamente alterar como una molécula interactúa o se adsorbe a una superficie [82, 83]. Concretamente, de acuerdo con lo establecido en literatura, en el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el agua puede crear sitios altamente reactivos no nativos de este óxido metal seco [84, 85]. Por tanto, integrar este tipo de consideración es inminente para predecir el efecto que puede tener el solvente en el desempeño catalítico y optimizar así los procesos catalíticos en fase líquida que son promovidos por el catalizador sólido, por lo que sería trascendente ahondar un poco más en este campo.

En vista de que el glicerol producido en la industria de biodiesel es obtenido en solución acuosa, sería provechoso desarrollar sistemas catalíticos ácidos altamente tolerantes al agua, con la finalidad de facilitar la aplicación directa de este tipo de material a nivel industrial, lo que podría conllevar una reducción en los costos económicos. Además, la mayor parte de los reportes referidos a la deshidratación del glicerol se han efectuado en fase gaseosa a altas temperaturas, mostrando la formación de productos secundarios y la pérdida de actividad catalítica por desactivación del catalizador a causa de la extensa deposición de coque, por lo que resultaría interesante contribuir con más información acerca de cómo evoluciona esta reacción en fase líquida.

Por otra parte, en relación a los catalizadores soportados, existe un amplio número de estudios que reportan la utilización de diversas fases activas para la transformación de glicerol en una variedad de derivados por medio de los diferentes procesos de conversión posibles [26, 86, 87]. En el caso de la reacción de deshidratación de glicerol la situación no es diferente. Si bien los metales nobles representan una atractiva alternativa desde el punto de vista de que garantizan una alta estabilidad catalítica y elevadas conversiones, tienen la desventaja de presentar un bajo control en

el perfil de selectividad. Por ejemplo Furikado y col. [88] ha estudiado la hidrogenólisis de glicerol hacia la formación de 1,2-propanodiol sobre metales preciosos como Rh, Ru, Pt, Pd. Se conoce ampliamente que la formación de propanodiol ocurre vía deshidratación del glicerol como etapa intermedia. En este caso pudieron observar que, si bien estos metales promueven altas conversiones, se obtuvo una baja selectividad hacia el 1,2-propanodiol, lo cual fue atribuido a la promoción de la ruptura del enlace C-C por parte de estos metales. En cambio, distintivamente el cobre también ha mostrado un destacable desempeño en la conversión catalítica del glicerol hacia varios productos finos. El cobre ha adquirido un espacio prominente en el campo de la catálisis en virtud de su inherente habilidad para propiciar la ruptura de los enlaces C-O por sobre los enlaces C-C [89, 90]. Esto abre la posibilidad de mejorar la selectividad en la transformación del glicerol hacia determinados productos.

Particularmente, muchos grupos de trabajo [91-94] han empleado sistemas catalíticos a base de cobre en la reacción de hidrogenólisis de glicerol, los cuales han concluido que la reacción procede por dos etapas; la primera que envuelve la deshidratación de glicerol para la formación de hidroxiacetona o acroleína y la segunda etapa que involucra la

hidrogenación de los respectivos compuestos intermediarios. El grupo de investigación conformado por Mane y col. [28] fue el primero en reportar un estudio detallado acerca del mecanismo de deshidratación de glicerol a hidroxiacetona en fase líquida sobre catalizadores de Cu-soportados. Evaluaron el desempeño catalítico de este grupo de materiales a base de cobre modificados con distintos óxidos metálicos (Zr-Ba-Mg-Zn-Al-Cr). A partir de sus resultados, concluyeron que la conversión del glicerol en hidroxiacetona no solamente es catalizada por los sitios ácidos, sino que también por la fase de Cu metálico. Estos autores evidenciaron que aquellos catalizadores con mayor fuerza ácida y predominantemente acidez Brönsted dieron la mayor selectividad la hidroxiacetona en contraste a los catalizadores con baja acidez y propusieron 2 rutas catalíticas que explican el rol de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted en el mecanismo de reacción implicado en la deshidratación de glicerol a hidroxiacetona, el cual se especifica en la Figura 6.

En el esquema expuesto (Figura 6), Mane y col. proponen que los sitios ácidos Lewis intervienen por la vía de reacción A, donde ocurre primero la extracción de uno de los grupos hidroxilos (-OH) primarios del glicerol con la simultánea extracción de un protón correspondiente al átomo

de carbono adyacente mediante el establecimiento de un enlace puente con uno de los átomos de oxígeno del óxido metálico en superficie, conduciendo entonces a la formación del 2,3-enol con los sitios activos hidratados en la superficie catalítica. Posteriormente se produce la tautomerización del enol para dar la hidroxiacetona a través de la captación de un protón por parte del Cu metálico o por CuO junto con la simultánea protonación del carbono secundario. En cuanto al mecanismo concertado que involucra la participación de los sitios ácidos Brönsted, propusieron la vía de reacción B, en la que se produce la protonación de uno de los grupos hidroxilos primarios con la subsecuente captación de un protón del carbono secundario de la molécula por parte del Cu metálico en superficie, dando a la formación del enol, cuya tautomerización conduce a la formación de la hidroxiacetona.

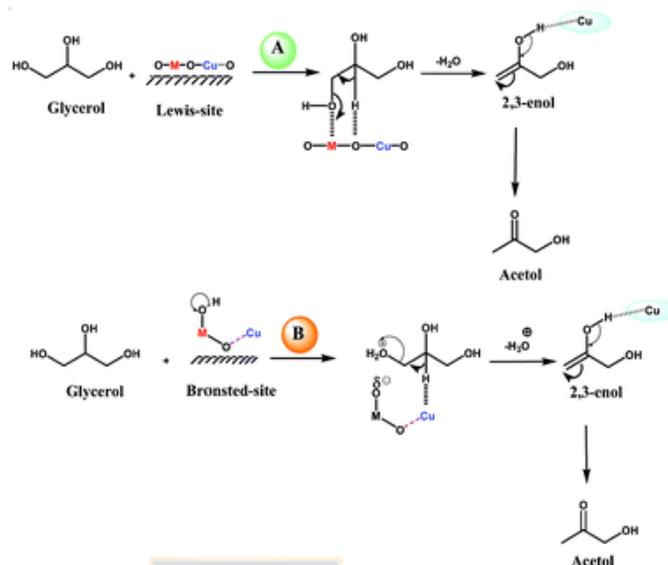


Figura 6: Vía de reacción propuesta en la deshidratación de glicerol en la que envuelve el rol de los sitios ácidos Brönsted y Lewis [28].

Por su parte el grupo de Yfanti y col. [95] investigó la reacción de dehidrogenación de glicerol por medio de la formación de hidrógeno *in-situ*, generado vía reformado de metanol en el mismo medio utilizando un catalizador de Cu:Zn:Al en ambiente inerte de N₂ de 3.5 MPa, a una temperatura de 250°C en una mezcla de alimentación de 9% v/v de metanol, 9% v/v de glicerol y agua. Los resultados del estudio revelaron que la presencia de Cu⁰ es fundamental para inducir la deshidratación del glicerol hacia la formación de hidroxiacetona pues, al probar separadamente un catalizador de ZnO/Al₂O₃, pudieron observar que solamente una

pequeña cantidad de glicerol fue convertido a hidroxiacetona. Atribuyeron entonces este desempeño a la capacidad que tiene el cobre de catalizar selectivamente la ruptura de los enlaces C-O como se ha reportado en los otros estudios.

El cobre metálico Cu^0 se reconoce como un sitio activo para la deshidratación de glicerol, de acuerdo con la información recopilada en literatura. Considerando el punto de vista económico, el cobre es bastante más barato en relación a otros metales y que Chile posicionado dentro de los principales productores de cobre, la aplicación de este metal en el campo de la catálisis podría potenciar la valorización de este recurso. No obstante, el cobre presenta ciertos inconvenientes como la dificultad de lograr una apropiada dispersión de las partículas por causa de su marcada tendencia a aglomerar. En la investigación realizada por Vasiliadou y col. [96], tanto el área superficial de Cu como el tamaño de partícula se ven afectados ligeramente por el método de síntesis utilizado. Siguiendo en esta línea, la correlación entre el tamaño de las partículas de cobre en el catalizador y su actividad catalítica en la conversión de glicerol también ha sido recalado por algunos autores en literatura [94, 97, 98]. Según estos estudios, para conseguir un mejor comportamiento catalítico, es necesario

mejorar la dispersión de las especies de Cu. De igual modo, Bienholz [94] en su estudio detalla que existe una correlación entre el área específica de cobre y la actividad para la deshidratación de glicerol, de acuerdo a lo sugerido por los resultados de los análisis de quimisorción de N_2O . Una interpretación similar fue dado en el estudio desarrollado por Wu y col [91], en el que probaron un catalizador de Cu/bohemita en la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propoanodiol. En relación al desempeño expuesto por otro conjunto de catalizadores a base de Cu, el catalizador Cu/bohemita mostró una mejor actividad y selectividad, la que fue atribuida a la alta dispersión de Cu lograda sobre este material. Una mayor dispersión, significa una mayor concentración superficial de sitios activos de Cu, resultando en una mayor conversión.

La dispersión de las partículas de cobre también se correlaciona con su comportamiento redox. Ciertas investigaciones sugieren que la dispersión de las especies de Cu se ve afectada por la interacción entre las especies de Cu con el soporte, lo que a su vez afecta la reducibilidad de estos agregados de especies de cobre [99, 100]. Zhou y col. [101] prepararon una serie de catalizadores Cu/Al_2O_3 modificados con Ag y estudiaron el efecto de la carga de Ag en la actividad catalítica para la

hidrogenólisis de glicerol. Basados en los resultados de caracterización por reducción térmica programada (RTP) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) ellos concluyeron que la adición de Ag mejora la dispersión de las especies de Cu y también promueve la reducción de estas especies de Cu, resultando en la generación de especies de Cu de menor valencia. Este aumento en la dispersión se tradujo en un incremento de la actividad catalítica. También muchos estudios hacen mención que la presencia de agua en el medio es un factor clave que promueve la disminución del área metálica activa [102-104], como en el estudio desarrollado por el grupo de Yfanti y col. [95] que se mencionó anteriormente, en el cual demostraron que la presencia de agua en la mezcla de reacción conduce a la aglomeración de las partículas de Cu en el catalizador de Cu:Zn:Al. De esto se concluye que la dispersión de las partículas de cobre en distintos soportes catalíticos parece ser un desafío clave en el ámbito de la catálisis heterogénea. Según lo reportado en literatura, se ha intentado mejorar la actividad del Cu ya sea mediante su dispersión en soportes ácidos, como lo son los nanotubos de carbono (CNTs), SiO₂, Al₂O₃, entre otros, o por medio de su combinación con uno o más metales de transición (Co, Cr, Zn, Mg y Ag) debido al efecto sinérgico que establecen con el Cu [105]. Por este

motivo la inmovilización de las partículas de cobre sobre la superficie de una determinada categoría de materiales que poseen una elevada densidad superficial y una estrecha distribución de poros como los que se señalaron anteriormente, pueden constituir una provechosa alternativa para hacer frente a este paradigma.

También hace algunos años se realizó un estudio acerca de la conversión del glicerol con catalizadores Cu/HZSM [106]. Una serie de zeolitas comerciales HZSM de distinta relación molar Si/Al (con valores de Si/Al = 25-117) fueron usadas como soportes para impregnar la fase activa de Cu. Los resultados por espectroscopia IR de adsorción de piridina revelaron que el dopaje con Cu condujo un cambio significativo en la razón de sitios ácidos de Lewis/Brönsted. Este antecedente parece indicar que el Cu tendría la capacidad de modelar la concentración y naturaleza de sitios ácidos.

De acuerdo con la información recapitulada desde las publicaciones científicas, este comportamiento dual que presenta el cobre, es decir su capacidad de deshidratar e hidrogenar, parece sugerir que sería un elemento bastante conveniente para considerar dentro de la composición de un material destinado para la deshidratación de glicerol.

En última instancia, considerando todo lo planteado, cabe subrayar dos aspectos generales relacionados a la química superficial de los sistemas catalíticos; por una parte, el relevante rol que desempeña la química superficial en términos de la disponibilidad de los sitios ácidos y por otro lado la naturaleza de las especies de cobre que pueda presentar el sistema catalítico, ya que en este último se encuentra vinculado al tamaño de partícula de la fase metálica soportada.

En referencia al primer punto, la distribución en la fuerza y primordialmente la naturaleza del sitio interviene marcadamente en la interacción que se establece entre el glicerol y la superficie catalítica, afectando las especies superficiales formadas por el glicerol. En el estudio realizado por Copeland y col [107] se ilustra claramente este aspecto. Copeland y col. investigaron las especies superficiales formadas por el glicerol sobre una serie de óxidos metálicos de diferentes propiedades ácido-base (CeO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 y MgO) mediante espectroscopia IR. El rango de propiedades superficiales provistas en estos materiales originó la formación de distintas especies de glicerol superficiales. Ellos evidenciaron que en todos los óxidos metálicos que contenían sitios ácidos fuertes, el glicerol se adsorbió disociativamente formando un enlace

alcóxido puente con un sitio ácido de Lewis desde uno de los grupos hidroxilos primarios y participando en una interacción no disociativa con otro sitio ácido de Lewis a través de su otro grupo hidroxilo primario. Mientras que, en los óxidos metálicos dotados de sitios básicos, el glicerol experimentó una débil interacción enlace-hidrógeno con la superficie. Estos resultados confirmaron que las propiedades ácido-base del sistema catalítico afectan la modalidad de adsorción y reacción del glicerol.

Por otro lado, la capacidad redox que pueda disponer un sistema catalítico está fuertemente relacionada con la dispersión de las especies activas. Como lo prueban muchos estudios en literatura, la actividad catalítica se ve afectada por el tamaño de partícula de la fase activa. En el caso de las propiedades superficiales del cobre, que es la fase metálica de interés en el presente estudio, estas son altamente dependientes de la dispersión [108]. La superficie específica cobre disponible contribuye al desempeño catalítico del sistema. En este sentido, en un estudio desarrollado por Yin y col. [109] hace algunos años se hizo especial énfasis a la inmovilización de las especies de cobre en un material de sílice mesoporosa, destacando la influencia que tiene la estructura porosa del soporte en la dispersión de estas especies. La mayor dispersión de estas

partículas de cobre fue correlacionada con su mejor reducibilidad, lo que implica un diferente comportamiento redox, el cual fue atribuido al establecimiento de una fuerte interacción entre las especies de cobre y la superficie de la sílice, la que dio origen a estructuras Cu-O-Si de acuerdo a lo corroborado por los resultados de espectroscopia FT-IR. De este modo la dispersión y el tamaño de partícula se relacionan con el estado de oxidación de la especie depositada sobre el soporte presente en la superficie, lo cual es responsable de su desempeño catalítico.



1.5 Planteamiento del problema y conceptualización de la propuesta de trabajo

La conversión catalítica de glicerol en productos químicos a través de procesos que favorezcan la escisión de enlaces C-O y omitan la apertura de enlaces C-C, representan una transformación estratégica y ecológica bastante eficiente que viabiliza una vía para remplazar algunos de los productos químicos derivables de los combustibles fósiles. La deshidratación catalítica del glicerol es una alternativa para desarrollar este desafío.

Teniendo en cuenta que la fase metálica de cobre destacase sobre todo por su alta selectividad hacia la ruptura de los enlaces C-O, la elección de Cu como fase activa resulta conveniente para estudiar la deshidratación del glicerol, así como también en orden de propiciar una mayor selectividad catalítica hacia la hidroxiacetona. Como se indicó antes, ha sido propuesto una ruta catalítica para destacar el rol de la acidez Brönsted y la acidez Lewis involucrados en catalizadores a base de Cu sobre la deshidratación de glicerol [28]. La fase metálica de Cu participa en la deshidratación de glicerol y en la hidrogenación de la hidroxiacetona, estableciéndose una

relación en términos de la actividad y selectividad catalítica y la superficie metálica activa de Cu [96, 110]. La actividad intrínseca y la selectividad de los sistemas catalíticos se correlacionan con su estructura y con los sitios activos disponibles en superficie.

Sobre el pretexto de que la naturaleza del soporte en conjunto con los sitios presentes en la interfase tienen un significativo y positivo rol en la actividad catalítica del material, el control y la optimización de los sitios ácidos es preponderante para potenciar la actividad y estabilidad catalítica en la reacción de deshidratación de glicerol, pues ellos repercuten en el control del perfil de conversión y en los fenómenos de desactivación del catalizador como consecuencia de la generación de productos de degradación y por efecto de la deposición de coque, respectivamente [36, 50, 111]. A esto se suman las propiedades texturales que pueda presentar el soporte las cuales pueden mejorar la dispersión de los sitios activos y facilitar el acceso de las especies involucradas en la reacción, superando así las limitaciones de transferencia de masa. Por los fundamentos anteriores, la sílice mesoporosa SBA-15 demuestra ser un material proporcionado para la reacción de deshidratación de glicerol, ya que contrapesa la mayor parte de los inconvenientes nombrados e incluso su estructura de mesoporos de

elevado grosor proporciona una alta estabilidad térmica e hidrotermal al material [81]. Si bien la SBA-15 es un material de carácter neutro sin funcionalidades ácidas en superficie, la inserción de Al es una alternativa para la generación de sitios ácidos superficiales debido a su pequeño tamaño y la alta densidad de carga, promoviendo la heterogeneidad superficial y la disposición de sitios activos [71]. La dotación de estos sitios contribuirá en la actividad catalítica del material.

En función de todos los antecedentes expuestos, en el presente estudio, con la finalidad de evaluar un material SBA-15 para la valorización de glicerol vía deshidratación selectiva hacia hidroxiacetona y profundizar acerca del rol que tienen los sitios ácidos sobre la actividad catalítica en esta reacción, se propone preparar una serie de catalizadores a base de cobre soportados en materiales de sílice mesoporosas con aluminio introducidos en su estructura mediante un método de ajuste de pH para ser utilizados como catalizadores en esta reacción.

CAPÍTULO SEGUNDO: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS



2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DE TRABAJO

2.1 Hipótesis

La presencia de diferentes relaciones molares Si/Al en catalizadores de cobre dispersados en una estructura mesoporosa de sílice (SBA-15) conteniendo especies de aluminio incorporadas, determinará las propiedades de acidez y redox del catalizador regulando el rendimiento de hidroxiacetona en la deshidratación de glicerol.



2.2 Objetivo General

Preparar catalizadores a base de cobre dispersados en una estructura mesoporosa de sílice conteniendo especies de aluminio incorporadas y evaluar estos materiales catalíticos en la deshidratación selectiva de glicerol hacia hidroxiacetona.

2.3 Objetivos específicos

1. Sintetizar una serie de materiales mesoporosos SBA-15 de distinta relación molar Si/Al ($\text{Si/Al} = \infty, 2, 10$ y 15) e incorporar cobre como fase metálica activa a través de un método de ajuste de pH y el método de evaporación de amoníaco, respectivamente.
2. Determinar la naturaleza y cantidad de sitios ácidos presentes en los materiales con la variación de la relación molar Si/Al y analizar su efecto en el rendimiento hacia hidroxiacetona de los catalizadores en la reacción de deshidratación de glicerol.
3. Determinar la dispersión del cobre vía pasivación de N_2O acoplado a reducción térmica programada (RTP- H_2) y las propiedades redox vía RTP- H_2 analizando su efecto en el rendimiento hacia la hidroxiacetona.
4. Estudiar la posibilidad de reutilización del catalizador más activo mediante recicló catalítico.



CAPÍTULO TERCERO: METODOLOGÍA

3. METODOLOGIA DE TRABAJO

3.1 Síntesis

En la síntesis de los materiales que fueron estudiados en el presente trabajo, se empleó una metodología adoptada a los reportes encontrados en literatura, donde en primera instancia se inicia por la síntesis del soporte SBA-15 modificada con diferentes cargas de aluminio a través del método de ajuste de pH y luego continuando con la incorporación de cobre por medio del método de evaporación de amoníaco [77, 112].

3.1.1 Preparación de los soportes (SBA-15 y Al-SBA-15)

Para la síntesis del soporte mesoporoso de sílice SBA-15 puro y de los materiales SBA-15 con especies de aluminio incorporadas en su estructura (SBA-15 SiAl x) fueron sintetizados a través de la preparación de un sol-gel, siguiendo el método de ajuste de pH reportado por Wu y col. [77] con algunas modificaciones. Las siguientes sustancias fueron requeridas para preparar estos materiales: un copolímero tribloque, Pluronic 123 como plantilla de tensioactivo, agua destilada, ácido clorhídrico HCl (37%, Sigma-Aldrich) y una solución de hidróxido de potasio KOH (5 mol

L⁻¹). Mientras que fueron utilizados tetraetilortosilicato (Si(OC₂H₅)₄ (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) y nitrato de aluminio Al(NO₃)₃·9H₂O (98%, Sigma-Aldrich) como sustancias precursoras de Si y Al respectivamente. Las diferencias respecto al procedimiento descrito por Wu fueron las siguientes: en lugar de usar Al₂(SO₄)₃·18H₂O como precursor del aluminio fue usado Al(NO₃)₃·9H₂O (98%, Sigma-Aldrich). También se acotó el periodo para la formación del gel, pues en la primera etapa de gelación, la suspensión fue agitada durante 2 h después de añadir el TEOS en lugar de 4 h; mientras que en la segunda etapa de gelación luego de la adición del precursor de Al fue reducida a 2 h en lugar de 20 h. También la temperatura a la cual la mezcla fue agitada durante las primeras etapas de síntesis fue 60 °C en lugar de 40 °C. Además, el pH de la mezcla de reacción fue ajustada por adición de una solución de KOH (5 mol L⁻¹) en lugar de una solución de hidróxido de amonio concentrado. Estas variables de síntesis fueron modificadas con el objetivo de optimizar los tiempos de preparación y mejorar las propiedades del material final. Estudios previos han reportado que un incremento en la temperatura de gelificación hasta 60 °C permite la formación de mesoporos más ordenados en la mesofase precursora, puesto que temperaturas más bajas no permiten la extensión de la plantilla

molecular, mientras que a altas temperaturas ocurre la ruptura de ésta [71, 113, 114]. Estudios también han señalado que basta de un periodo de 2 h de gelificación para que ocurra el ensamblaje de los silicatos con el surfactante [55, 114]. Por tanto, para efectos prácticos de optimizar los tiempos de síntesis se adoptó un periodo de tiempo de reacción de 2 h para la formación del gel.

En una primera etapa, 4,0 g de Pluronic fue disuelto en una mezcla de 100 g de agua desionizada y 12,5 mL de 2 mol L⁻¹ HCl (al 37%) previamente termostatzada a 60 °C en un reactor de vidrio. La mezcla se agitó en estas condiciones durante un par de horas hasta obtener una solución claramente tensoactiva. Luego, se agregaron 8,55 g del precursor de silicio tetraortosilicato (TEOS) a la solución surfactante por medio de una bureta bajo las mismas condiciones anteriores. La mezcla permaneció en agitación durante 2 h en las mismas condiciones de síntesis desde que se agrega el TEOS, lo que da origen a la formación de un gel.

Como última etapa, en el caso de la incorporación de aluminio en las muestras de SBA-15, fue utilizado el precursor nitrato de aluminio Al(NO₃)₃·9H₂O como recurso de aluminio. En orden de obtener la serie de

SBA-15 de distinta relación molar Si/Al (de valores 15, 10 y 2 específicamente), se prepararon disoluciones acuosas de equivalente concentración con las cantidades correspondientes de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para cada ensayo experimental. Estas disoluciones se añadieron paulatinamente gota a gota al gel, manteniendo la mezcla en agitación durante 2 h en un baño termostatzado a 60 °C del mismo modo que las etapas anteriores. La mezcla obtenida se sometió a una etapa de envejecimiento por tratamiento hidrotermal en un horno a 90 °C durante 48 h, en un reactor de vidrio sellado. Finalizado el tratamiento hidrotermal, se ajustó el pH de la suspensión a un valor aproximado de 7,5, agregando pequeñas cantidades de KOH de concentraciones 5, 2 y 1 mol L⁻¹. Luego, nuevamente el sistema fue sometido a un segundo tratamiento hidrotermal en las mismas condiciones conforme al procedimiento previamente establecido [77]. El material resultante se filtró al vacío a temperatura ambiente (TA), se lavó con aproximadamente 2 L de agua destilada, fue secado a 100 °C por 2 h y por último calcinado a 500 °C durante 5 h con una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹.

Para el caso de la síntesis del soporte puro de SBA-15, se repite el mismo procedimiento exceptuando las etapas posteriores al primer

tratamiento hidrotermal (descartando la última etapa). La suspensión obtenida fue filtrada, cuyo sólido resultante fue lavado, secado y calcinado bajo las mismas condiciones descritas para las muestras con Al incorporado.

Los soportes conteniendo especies de Al fueron etiquetados utilizando la siguiente nomenclatura: SBA-15 SiAl x, donde x representa la relación molar Si/Al ($x = 2, 10, 15$) mientras que el soporte sin la introducción de especies de aluminio fue etiquetado simplemente como SBA-15 representando una relación molar Si/Al = ∞ .

3.1.2 Preparación del catalizador de cobre

Los soportes conseguidos tras el procedimiento descrito anteriormente, fueron utilizados como soportes para dispersar la fase metálica de cobre. Para incorporar esta fase metálica de cobre se siguió un procedimiento similar al descrito en literatura [112, 115]. Una cantidad fija de nitrato de cobre $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) se agregó a un volumen de solución acuosa de amoníaco para obtener una solución de cobre amoniacal y para que todos los sistemas tengan la misma carga metálica de cobre (5% m/m referido a 1.000 g de soporte). A esta disolución se agregó una

cantidad fija de soporte SBA-15 y se mantuvo en agitación la mezcla inmersa en un baño termostático a 25 °C para promover su homogeneización. Luego la suspensión se calentó hasta una temperatura de 90 °C con el objetivo de evaporar todo el solvente y para promover deposición de las especies de cobre en la sílice. Entonces el material resultante se secó a 90 °C durante 2 h y a continuación se calcinó a 400 °C (2 °C min^{-1}) durante 4 h.

La nomenclatura de los catalizadores es la siguiente: Cu/SBA-15 SiAl x para los catalizadores preparados a partir de los soportes modificados con Al y Cu/SBA-15 para el catalizador preparado a partir de la SBA-15 pura.

3.2 Caracterización

Las técnicas de caracterización que se contemplan realizar tienen el objetivo de conocer y estudiar las propiedades de los materiales implicados en el estudio y con ello poder correlacionar e interpretar el comportamiento de cada uno de ellos en la reacción de deshidratación de glicerol. Las técnicas consideradas están listadas en la Tabla 1:



Tabla 1: Técnicas de caracterización consideradas en la presente investigación.

Técnica de caracterización	Información obtenida	Objetivo Especifico
Análisis elemental		
Espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)	Composición elemental	1
Propiedades de adsorción		
Adsorción-desorción de N ₂	Propiedades texturales	1
Pasivación óxido nitroso acoplada RTP-H ₂ (N ₂ O)	Dispersión del cobre	3
Temperaturas programadas		
Reducción térmica programada (RTP-H ₂)	Propiedad redox del cobre	3
Desorción térmica programada de NH ₃ (DTP-NH ₃)	Cantidad total de sitios ácidos	2
Oxidación térmica programada (TPO)	Especies carbonosas (post-reacción)	4
Propiedades de la estructura		
Difracción de rayos-X de polvo (DRX)	Fases cristalinas	1
Espectroscopia electrónica		
Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)	Composición superficial	3
Espectroscopía de electrones Auger (AES)	Caracterizar Cu y Cu ⁺	3
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (²⁷ Al-MAS RMN)	Coordinación de especies de Al	1 y 2
Espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (XRF)	Composición elemental	1
Microscopia		
Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)	Tamaño de partículas de cobre	3
Espectroscopia vibracional		
Espectroscopia FT-IR de adsorción de piridina (FTIR-Py)	Sitios ácidos de Brönsted y Lewis	2
Espectroscopia FT-IR de adsorción de monóxido de carbono (FTIR-CO)	Caracterización de sitios ácidos de Brönsted	2

Nota: Las colaboraciones para el desarrollo de los correspondientes análisis y técnicas de caracterización involucradas en esta tesis de Magíster son detalladas en la sección 7.4 de Anexos.

3.2.1 Análisis de composición elemental

Los análisis de composición elemental de la serie de materiales sintetizados en esta tesis fueron desarrollados por la vía de dos técnicas: espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) para determinar los contenidos de cobre presentes en las muestras. Mientras que fue utilizada la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (XRF) para determinar los contenidos de los elementos de silicio y aluminio.

La técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) se realizó en un sistema ICP-MS Thermo Fisher Scientific iCAP RQ. Antes del análisis, las muestras se digirieron en una mezcla de ácidos HF: HCl (3:7) en un equipo de microondas Milestone durante 15 minutos a 120 °C.

El espectrómetro de dispersión de energía Shimadzu EDX-720 se utilizó para realizar el análisis de fluorescencia de rayos-X. El equipo cuenta con un tubo de rayos-X con ánodo de rodio (Rh) que opera entre 5-50 kV y 1-1000 μ A. Esta técnica permite el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos con pesos atómicos entre sodio (Na) y uranio (U)

y se utilizó para determinar la cantidad real de metales de Si y Al en la muestra.



3.2.2 Propiedades Texturales: adsorción-desorción de N₂ a 77 K

La adsorción y desorción física a temperatura constante, constituye uno de los métodos fundamentales para la caracterización de las propiedades texturales de los materiales [116, 117]. La adsorción en este caso ocurre por una interacción física la especie adsorbible en la superficie catalítica por efecto de fuerzas no compensadas del tipo London o dipolo-dipolo presentes por la irregularidad superficial y cuyo contacto conduce a un equilibrio bifásico entre las moléculas adsorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa. Bajo este comportamiento, se representa la cantidad de nitrógeno adsorbido en el material en función de su presión parcial a temperatura constante, que corresponde a la temperatura de ebullición del adsorbato (molécula sonda N₂). Esta representación gráfica constituye lo que se conoce como isoterma de adsorción la que provee una descripción acerca de las características texturales del sistema como superficie específica, volumen de poro, distribución del tamaño de poros e información acerca de la morfología y estructura porosa del material [118]. De acuerdo con la IUPAC los poros son clasificados conforme a su tamaño bajo la siguiente categoría.

$$\text{Microporo} < 2 \text{ nm} < \text{Mesoporo} < 50 \text{ nm} < \text{Macroporo} \quad (\text{Ec.1})$$

De esta forma los materiales que tienen diferentes estructuras texturales, presentan diferentes procesos de adsorción lo que se refleja en diferentes formas de isothermas de adsorción.

Las medidas de fisisorción de N_2 se llevaron a cabo en un equipo automático Micromeritics TriStar II 3020 sometiendo las celdas que contienen las muestras en un baño de nitrógeno líquido para mantener la temperatura constante de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Para cada medición se empleó aproximadamente 100 mg de muestra, la que fue previamente sometida a un proceso de limpieza por desgasificación con un flujo de gas inerte a una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, con el objetivo de liberar de la superficie del sólido cualquier especie fisisorbida. Finalizada esta etapa las celdas fueron ubicadas en los puertos de análisis del equipo y fueron sumergidas en nitrógeno líquido para mantener la temperatura constante. Las celdas pasaron por un proceso de evacuación previo y fueron dosificadas con $\text{N}_{2(\text{g})}$ para calibrar el equipo. Cuando el análisis inició el equipo admitió de forma regularizada a través de pulsos determinadas cargas de gas para llenar el volumen confinado del tubo. De este modo se registra la cantidad de vapor de nitrógeno adsorbido por la muestra a través

del cambio de presión después del equilibrio. Estas mediciones se repiten a diferentes presiones para obtener la isoterma de adsorción punto por punto mediante la técnica de dosificación volumétrica. Con la colección de datos y aplicando el modelo desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET) se calcula la capacidad de la monocapa y la superficie específica del sólido aplicando la siguiente ecuación:

$$\frac{P/P_0}{X(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{C - 1}{CX_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{CX_m} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde P representa la presión de $N_{2(g)}$ en el equilibrio, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, X representa la cantidad de moles de $N_{2(g)}$ adsorbido por gramo de muestra a la presión de equilibrio (P), X_m corresponde a la cantidad de adsorbato por gramo de muestra requerida para una monocapa estadística sobre la superficie del sólido, mientras que C es una constante relacionada a la interacción adsorbato-adsorbente. La representación gráfica de $(P/P_0)/X(1 - P/P_0)$ en función de (P/P_0) se ajustan a una función lineal en un intervalo de presiones relativas de 0,05 a 0,35 para materiales mesoporosos y de 0,05 a 0,15 para materiales

microporosos, de modo que con la pendiente y el coeficiente de posición se puede determinar la capacidad de la monocapa:

$$X_m = \frac{1}{m + b} \quad (\text{Ec.3})$$

Este modelo asume que la adsorción se produce en multicapas en consecuencia de la heterogeneidad de la superficie. Luego se puede deducir la superficie específica del sólido según la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = X_m \times N_A \times A_m \quad (\text{Ec.4})$$

Donde S_{BET} corresponde a la superficie específica del sólido ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), N_A es el número de Avogadro, A_m es el área ocupada por la molécula de nitrógeno adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$).

Utilizando la misma data experimental, es posible determinar la distribución del tamaño de poros aplicando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) mediante el cálculo del grosor o espesor de la película adsorbida a partir del aumento/disminución de la presión relativa en la rama de adsorción/desorción, asumiendo que la cantidad adsorbida resulta de la

adsorción física y la condensación capilar y que los poros tienen forma cilíndrica [119].

Mediante la regla de Gurvitch es posible calcular el volumen de poro de forma aproximada con el dato de la cantidad de gas adsorbido a la presión relativa (P/P_0) de 0.95 usando la siguiente expresión:

$$V_p = \frac{X}{\rho_{N_2}} \times M_{N_2} \times 0,0114 \left[\text{mol} \frac{N_{2(g)}}{g} \right] \times \frac{28 [g N_{2(g)}]}{1 [mol N_{2(g)}]} \times \frac{1 [cm^3 N_{2(g)}]}{0,808 [g N_{2(g)}]} \quad (\text{Ec.5})$$

Donde V_p representa el volumen de poro total del sólido, M_{N_2} corresponde a la masa molar del $N_{2(g)}$ a 77 K (28 g mol^{-1}), ρ_{N_2} es la densidad del nitrógeno a la misma temperatura ($0,808 \text{ g mL}^{-1}$) y X es la cantidad de moles de $N_{2(g)}$ adsorbido por gramo de muestra a la presión relativa (P/P_0) de 0,95.

Utilizando el modelo de Dubinin-Radushkevich se puede determinar el volumen de microporos al tratar los datos para confeccionar una gráfica definida por la siguiente expresión:

$$\log X = \log X_0 - D \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{Ec.6})$$

La representación gráfica de $\log X$ en función de (P/P_0) se ajusta a una tendencia lineal en el intervalo de presiones relativas bajas. Con el valor del

coeficiente de posición se determina la cantidad de $N_{2(g)}$ adsorbido en los microporos (X_0), entonces con los datos de densidad y masa molar del nitrógeno se determina el volumen de microporos que posee el sólido (V_0). Finalmente, la diferencia entre el volumen de total de poros y el volumen de microporos da el volumen de mesoporos del sólido.

3.2.3 Difracción de rayos-X de polvo (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) es uno de los análisis fundamentales en la determinación de las características estructurales de un sólido. A partir de éste análisis es posible identificar las fases cristalinas presentes en una muestra asociada a la sustancia o cada una de las sustancias que puedan constituir un material sólido y sus respectivas proporciones (en caso de mezcla de sustancias), también se puede determinar el tamaño de cristalito y el espaciado interatómico [116].

El fundamento de la técnica se basa en el fenómeno óptico que resulta de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética de alta energía que corresponde a los rayos-X. Esta clase de radiación es coherente con la distribución periódica y el tamaño de los centros dispersores, es decir en otras palabras, que la longitud de onda de la

radiación incidente es del orden de magnitud de las dimensiones espaciales de los diferentes elementos que constituyen el sistema y de esta manera se reducen los procesos de pérdida de transmisión de luz por dispersión. La difracción es entonces un efecto amplificado del fenómeno de dispersión generada por los átomos del material. Los electrones de los átomos que conforman el material actúan como fuente de dispersión de los rayos incidentes, generándose una distribución en distintas direcciones de los haces reflejados por estas fuentes. Entonces considerando el carácter ondulatorio de la radiación electromagnética, como consecuencia del arreglo estructural o de la regularidad dimensional que puedan tener los átomos en el material, los haces resultantes de la dispersión podrán interferir de manera constructiva o destructiva derivando en reflexiones de intensidad no nula o de mínima intensidad respectivamente, los cuales son colectados por un detector electrónico del equipo que registra los patrones de difracción [117].

Según la ley de Bragg las ondas electromagnéticas reflejadas producirán una interferencia constructiva cuando el camino recorrido por dos haces difractados sea equivalente a un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Por tanto, en aquellos dominios del sólido cuyos

planos de átomos sucesivos muestran una cierta regularidad o simetría espacial y donde el distanciamiento entre ellos es del orden de magnitud de la longitud de onda del haz de rayos-X incidente, se podrá producir el fenómeno de difracción a determinados ángulos de incidencia de la radiación (Ec. 7):

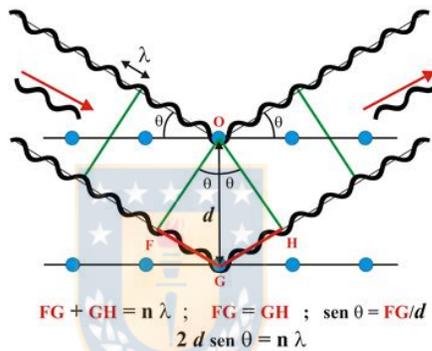


Figura 7: Fenómeno de difracción con interferencia constructiva en θ grados.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (\text{Ec.7})$$

Donde n corresponde al orden de difracción (número entero), “ λ ” es la longitud de onda incidente, “ d ” es la distancia interplanar y “ θ ” es el ángulo de difracción. Es así que dependiendo de la posición de las líneas (o máximos) de difracción en el difractograma es posible identificar fases cristalinas asociadas a una determinada especie, pues cada sustancia presente en una muestra da un mismo patrón independiente de los otros [120].

De esta manera la metodología convencional de polvo (Debye-Scherrer) consiste en irradiar la muestra pulverizada con un haz de rayos-X, realizando un barrido sobre la muestra en la que se registra la intensidad de la radiación en función del ángulo 2θ que se forma entre la radiación incidente y la radiación difractada.

Las mediciones de difracción de rayos-X (DRX) se realizaron utilizando un difractómetro Bruker-AXS D8-Advance con goniómetro vertical theta-theta, rendijas Soller de haz incidente y difractado de $2,5^\circ$, una rendija receptora fija de $0,5^\circ$ y una cuchilla automática de dispersión de aire en la superficie de la muestra. El rango bajo de 2θ estaba entre $0,5$ y 10° utilizando la opción de software Apertura Variable del Detector con un paso angular de $0,02^\circ$ a un paso/tiempo de 1,0s. El rango amplio de 2θ estuvo entre 5 y 80° con un paso angular de $0,02^\circ$ a un paso/tiempo de 0,5s. La radiación $\text{CuK}\alpha$ se obtuvo de un tubo de rayos-X de cobre operado a 40 kV y 40 mA. Los rayos-X difractados se detectaron con un detector PSD LynxEye-XE-T con un ángulo de apertura de $2,94^\circ$. Las muestras se depositaron sobre un soporte de bajo fondo (Si (510)). El análisis del perfil de los difractogramas se realizó con el software TOPAS considerando una celda hexagonal (método de Pawley) y refinando únicamente el parámetro a

y la anchura del pico. Para las mediciones realizadas en la región de ángulos altos fueron usadas las mismas condiciones de análisis. La identificación de las fases cristalinas fue realizada por comparación de las líneas de difracción obtenidas en los difractogramas con la base de datos ICDD.



3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es una técnica de caracterización que proporciona información acerca de la morfología, tamaño, cristalinidad, homogeneidad e información química de un material con una profundidad de 100 nm hasta 0,060 nm. Su principio se basa en la generación de un rayo finamente focalizado de electrones acelerados por una diferencia de potencial el cual impacta y atraviesa la muestra, formando una imagen que es proyectada en una pantalla fluorescente que permite su visualización. El patrón de electrones transmitidos dependerá del espesor y densidad local, la estructura cristalina y naturaleza química de la muestra. Por otro lado, al incidir el rayo sobre zonas con fases cristalinas, los electrones se dispersan y difractan, generando patrones de difracción que son registrados por detectores posicionados en las proximidades de la muestra. Otro importante fenómeno es la emisión de rayos-X a consecuencia de la interacción del rayo de electrones con la muestra. Al ser eyectado un electrón desde las capas internas del átomo, otro electrón desde un nivel electrónico superior llena la

vacancia electrónica generada, resultando en la emisión de un fotón de rayos-X. Este fenómeno es usado para adquirir información elemental acerca de la muestra (análisis de espectroscopia de rayos-X de dispersión de energía EDX) [121].

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es otra modalidad de la microscopia electrónica usada para el análisis y observación de la morfología y microestructura de los materiales. Los principios de la técnica son similares al HRTEM, con la diferencia que tiene una mayor profundidad de campo, lo cual permite enfocar una gran parte de la muestra a la vez, proporcionando un aspecto tridimensional de la muestra. La interacción del rayo de electrones con la muestra resulta en múltiples señales que permiten apreciar su estructura superficial. Igualmente caracterización química elemental puede ser obtenida por espectroscopia de dispersión de energía (EDS o EDX) [118].

La morfología y el mapeo elemental de los materiales fue observada por microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) y por microscopia electrónica de transmisión de barrido a campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) usando un microscopio FEI Tecnai F20 equipada con una

fuente de emisión de campo con una resolución punto a punto de 0,19 nm y una tensión de aceleración de 200 kV. El equipo cuenta con un accesorio de espectroscopia de rayos-X de dispersión de energía (EDX) Las suspensiones de las muestras fueron preparadas en metanol. En una gradilla recubierta de cobre fue depositada una gota de la suspensión y se dejó secar.

Los análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) para la determinación de la composición elemental de los soportes catalíticos mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se desarrollaron en un equipo ETEC Autoscan acoplado a un espectrómetro OXFORD de energía de rayos-X dispersiva. Un voltaje de 20 kV y una distancia de trabajo de 12 nm fueron usados en las mediciones de asignación elemental por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El detector fue calibrado con un estándar de cobre y la adquisición de la data fue colectada en 2810 canales para 500,000 cuentas. Una punta de espátula de la muestra a analizar fue espolvoreada sobre un porta-muestra de Al recubierto con una cinta de carbono. En estos casos no fue necesario metalizar la superficie de las muestras con una delgada capa metálica de Au puesto que el silicio y el aluminio son materiales semiconductores, logrando minimizar los

problemas de generación de carga o concentración de calor por el impacto de los electrones.



3.2.5 Desorción térmica programada de NH₃ (DTP-NH₃)

Las técnicas de temperatura programada miden la reactividad de un sólido como una función de la temperatura bajo condiciones controladas. En ella se mide la respuesta del sólido bajo estudio conforme cambia la temperatura. Es posible estimar la fuerza con la que determinadas especies (moléculas pruebas) reaccionan con la superficie o son desorbidas de ella, según la temperatura a la cual se producen los máximos en el perfil de temperatura programada, asociados al consumo o liberación de la especie química respectivamente. Estos métodos proporcionan información muy relevante acerca del tipo de enlace y los grupos funcionales presentes en la superficie del material [122].

Dentro de la variedad de esta clase de técnicas, la desorción térmica programada de amoníaco (DTP-NH₃) es uno de los métodos más populares empleado para la caracterización de la fuerza ácida de los sitios presentes en el material en la que el amoníaco establece algún tipo de interacción con estos sitios y se adsorbe. En ella, el catalizador es pre-tratado *in situ* y equilibrado con NH_{3(g)} bajo condiciones bien definidas y entonces sujeta a una rampa de temperatura. Por medio del intervalo de temperatura al cual se

produce la señal de desorción es posible clasificar los sitios según su fuerza y así establecer una distribución de la fuerza relativa de los sitios ácidos. Además, la cuantificación del número de moléculas básicas quimisorbidas en los sitios, podría dar una aproximación del número de sitios ácidos total en el material [123]. De esta forma, la posición de la señal es una medida de la fuerza, mientras que el ancho de la señal tiene que ver con la distribución de la fuerza, por lo que se pueden realizar comparaciones semicuantitativas entre los diferentes sistemas.

Las medidas fueron desarrolladas en un equipo Micromeritics Autochem II 2920 equipado con un detector de conductividad técnica (TCD). Se cargó alrededor 50 mg de muestra en un reactor de cuarzo. La muestra fue reducida en flujo de $\text{H}_{2(g)}$ 20 mL min^{-1} desde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta una temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 2 h. Luego el reactor fue enfriado hasta $40 \text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de Ar (20 mL min^{-1}). Posteriormente fue usado un caudal de 20 mL min^{-1} de $\text{NH}_{3(g)}$ para saturar la superficie de la muestra durante 10 min a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, promocionando la quimisorción. El exceso de $\text{NH}_{3(g)}$ fisisorbido se eliminó con un flujo de Ar (20 mL min^{-1}) elevando la temperatura a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Completado este proceso se inicia el programa de calentamiento desde 75 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)

usando Ar (20 mL min^{-1}) como gas portador para el registro del perfil de desorción térmica programada de amoníaco con el detector (TCD).

3.2.6 Temperatura programada de oxidación (TPO)

La oxidación térmica programada (TPO) a menudo es utilizada para evaluar los materiales recuperados post-reacción y determinar si sufre la formación de depósitos carbonosos en superficie durante el proceso catalítico y con ello estudiar este efecto sobre la estabilidad y el comportamiento catalítico del material.

Estas mediciones se desarrollaron en el equipo Micromeritics Autochem II 2920 ya mencionado. Los catalizadores al final de los ensayos catalíticos fueron recuperados desde la mezcla de reacción por centrifugación. Se lavaron repetidas veces con agua desionizada para remover las especies físicamente adsorbidas en la superficie y se secaron a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h. Para el análisis se usó alrededor de 50 mg de muestra. Se secó la muestra en un flujo de He (50 mL min^{-1}) durante 30 min a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego fue enfriada a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ usando el mismo gas. Se usó un flujo de 10% O_2 en He (50 mL min^{-1}). Una vez estabilizada la línea base, la muestra fue

calentada desde 30 a 900 °C (5 °C min^{-1}) y el TPO fue monitoreado mediante el detector de conductividad térmica (TCD).

3.2.7 Reducción térmica programada (RTP-H₂)

La reducción térmica programada (RTP-H₂) es otra de las técnicas de mayor prominencia en la caracterización de materiales. Esta técnica caracteriza las propiedades redox de los sistemas catalíticos soportados y másicos, obteniendo información de las especies reducibles presentes en el material, así como los cambios en sus estados de oxidación. También puede entregar información acerca del establecimiento de algún tipo de interacción entre los componentes que constituyen el material así como estudiar la reducibilidad de las especies reducibles, es decir, entrega una medida del grado de dificultad para reducir la especie a partir del intervalo representativo de temperatura a la cual se produce la señal obtenida [116].

El experimento consiste en someter la muestra de análisis, posicionada en un reactor de lecho fijo, a un flujo de una mezcla de gas reductora (5% H₂/Ar) y sujeta a una rampa lineal de temperatura, esto luego de una previa etapa de pre-acondicionamiento en la que se hace fluir He o Ar a temperatura para retirar agua adsorbida o algún residuo para

maximizar la relación señal/ruido de la señal TCD. La velocidad de reducción es seguida continuamente por medición de la concentración del gas efluente monitoreada con un detector de conductividad térmica (TCD), el cual compara la conductividad térmica de la mezcla antes y después de pasar por el reactor, cuyos cambios en la señal corresponden a consumos de $H_{2(g)}$ y por ende a cambios en el estado de oxidación de las especies reducibles. Mientras que simultáneamente con una termocupla se registra el cambio de temperatura de la muestra durante la rampa de calentamiento. Como resultado del experimento se obtiene un perfil de la señal TCD en función de la temperatura de calentamiento. Es posible calcular la cantidad de hidrógeno consumido en el proceso y establecer una estimación de la cantidad de especies reducibles presentes en el material [124].

Estos análisis se llevaron a cabo en el equipo Micromeritics Autochem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una trampa de condensación con una mezcla de agua-hielo y sal posicionado entre la salida del reactor de cuarzo que contiene la muestra y el detector, con el objetivo de retener agua y otros condensables retenidos en la superficie de los materiales o que se liberan producto del proceso de reducción. Se usó aproximadamente 50 mg de muestra fue usada para el

análisis. La muestra se oxidó con un flujo de O₂/Ar (10% m/m) a 400 °C durante 2 h. El reactor fue enfriado hasta 20 °C con un flujo de He (50 mL min⁻¹). El perfil de RTP fue monitoreado usando la mezcla reductora H₂/Ar al 10% (50 mL min⁻¹) y elevando la temperatura desde 50 a 900 °C con una rapidez de calentamiento de (5 °C min⁻¹).

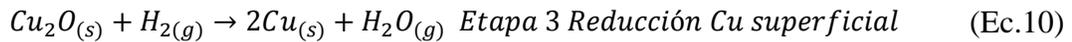
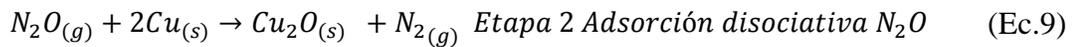
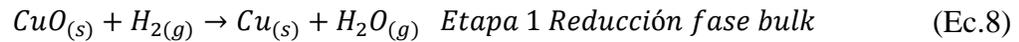
3.2.8 Pasivación por óxido nitroso N₂O acoplado a RTP-H₂

Desde el punto de vista del desempeño catalítico en catálisis heterogénea, el tamaño de partícula referente a la fase activa del sistema tiene un especial énfasis. La actividad intrínseca de los sitios superficiales se ven moduladas por las propiedades geométricas y electrónicas, las cuales tienen una drástica correlación con el tamaño de partícula y dispersión. Por ende, las propiedades de los catalizadores pueden estar influenciadas por la variación del tamaño de partícula de la fase activa y además ciertas reacciones pueden ser sensibles al arreglo dimensional de estas partículas.

Teniendo en consideración que la mayor parte de los sistemas catalíticos corresponden a metales soportados, la determinación de la dispersión y la superficie metálica constituyen unos de los parámetros cruciales para comprender el comportamiento y el rol intrínseco que cumple

la fase activa en la reacción bajo estudio. De esta forma se han desarrollado diferentes métodos para medir la dispersión de la fase activa con la finalidad de caracterizar al material y evaluar el rol que cumple la fase activa en el rendimiento catalítico que presenta el material, tal como es el caso de la técnica de quimisorción [116].

La quimisorción selectiva es la técnica más frecuentemente utilizada para caracterizar catalizadores metálicos. Esta técnica consiste en utilizar una molécula sonda que tenga la capacidad de quimisorberse selectivamente sobre determinados sitios activos formando una cobertura gradual de la monocapa superficial del material, cuya medición de la cantidad de gas adsorbido de forma irreversible nos proporciona una evaluación del área metálica superficial y de la dispersión metálica. Una dispersión homogénea del metal implica una mayor fracción de átomos de metal disponibles para la quimisorción de gases y por consiguiente una mayor cantidad de sitios activos expuestos para la reacción catalítica. La estimación del área metálica superficial de cobre en los catalizadores se basa en la quimisorción disociativa de óxido nitroso (N_2O) el cual se desarrolla en 3 etapas secuenciales:



El procedimiento consiste primero en la medición del consumo de hidrógeno luego de la oxidación completa del catalizador a través de un ensayo de reducción térmica programada (Etapa 1) y la posterior oxidación selectiva del cobre superficial a Cu₂O mediante la adsorción disociativa de N₂O sobre el catalizador reducido (Etapa 2). Entonces finalmente se efectúa un segundo ciclo de reducción térmica programada con la finalidad de reducir el Cu₂O superficial a Cu⁰ (Etapa 3). De esta forma, el consumo de hidrógeno después de la completa oxidación provee una medida de la cantidad total de cobre en el catalizador, mientras que el consumo de hidrógeno después de la oxidación superficial provee una medida del número de átomos de cobre superficial. Mediante la relación entre el consumo de hidrógeno en la última etapa y la cantidad de cobre determinado por la técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) y teniendo en cuenta la estequiometría entre el Cu y el H₂ es posible tener una estimación de la dispersión del Cu en los catalizadores.

El contenido de cobre superficial se determinó usando el equipo Micromeritics Autochem II 2920. Aproximadamente 50 mg de muestra fue usado para el análisis. Inicialmente las muestras fueron tratadas en un flujo de He a una temperatura de 90 °C con el fin de eliminar agua adsorbida. Luego la muestra se redujo en una mezcla de 5% H₂/He (20 mL min⁻¹) a 400 °C (5 °C min⁻¹) durante 2 h. El reactor fue enfriado a 50 °C con un flujo de He (50 mL min⁻¹). Luego, la oxidación selectiva de cobre superficial a Cu₂O por contacto con una mezcla N₂O/Ar (20 mL min⁻¹) a 50 °C durante 1 h. Finalmente se redujo el Cu₂O superficial con la mezcla 5% H₂/He (20 mL min⁻¹) desde 25 °C hasta 900 °C (5 °C min⁻¹). La dispersión metálica de Cu fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$D(\%) = \frac{M \times n_t \times v}{m \times w/100} \quad (\text{Ec.11})$$

Donde $D(\%)$ representa la dispersión metálica, M es la masa atómica del metal (g_{metal} mol⁻¹), n_t representa el número total de moles de la molécula sonda que es adsorbida en la monocapa de la superficie del sólido (mol gcat⁻¹), v es la estequiometría de adsorción entre la molécula sonda y los sitios activos del sólido ($n_{\text{metal}}/n_{\text{sonda}}$), m representa la masa de la muestra de

catalizador analizada en el experimento (g_{cat}) y w es el porcentaje en masa del metal presente en la muestra determinada por (ICP-AES) ($g_{\text{metal}} g_{\text{cat}}^{-1}$).

3.2.9 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

Las espectroscopias son otra de las técnicas de caracterización de materiales que proporcionan información relevante para comprender la relación propiedad-estructura de los materiales sólidos y con ello, en conjunto con la información proporcionada por las otras técnicas, interpretar cómo intervienen los sólidos en los procesos catalíticos. Un sistema sólido se puede visualizar como una agrupación de partículas de distintos tamaños orientadas en distintas direcciones que actúan como entes dispersores de la luz. El tamaño de estas partículas junto con la propia dinámica que tiene la red de la estructura, descrita por el concepto de fonones, afectan la intensidad de la radiación dispersada, definiendo así la calidad del espectro. En este aspecto, la espectroscopia de reflectancia difusa es una variante de la espectroscopia UV-Vis con una dispersión mejorada en la que las pérdidas de la transmisión de la luz son convenientemente bajas, lo que permite la medición de las propiedades de sólidos y polvos [116-118].

En este método de caracterización, la muestra es colocada en un porta-muestra de aluminio con un rebaje circular, siendo compactada con un cilindro de metacrilato (también conocido como polimetacrilato de metilo o acrílico). El frente de la superficie de la muestra es iluminado por luz difusa o por un rayo paralelo en un ángulo de incidencia fijo. Parte del haz es reflejado por la muestra y la otra parte penetra en el interior siendo temporalmente absorbida por los componentes que constituyen el material. Esta última da lugar a diferentes transiciones energéticas de distinta naturaleza y posteriormente es reemitida por procesos de relajación. De esta manera, la energía total reflejada por la muestra se encuentra integrada por 2 componentes, la reflexión especular y la reflexión difusa, siendo esta última la que posee información relacionada a la estructura electrónica, entorno químico de las especies que constituyen la muestra y tamaño de dominio de los metales óxidos de transición.

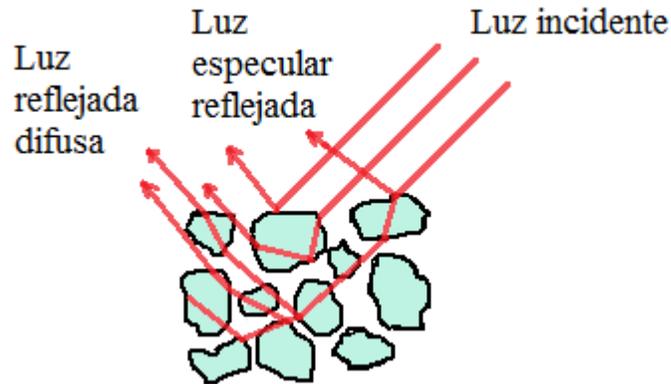


Figura 8: Esquema de la dispersión de la luz desde una muestra en polvo [118].

Por tanto, lo que se mide por esta técnica es reflectancia, la cual es definida como la relación de flujos hacia atrás y hacia delante en la superficie frontal iluminada. De este modo se obtiene un espectro de porcentaje de reflectancia (% R) en función de la longitud de onda del haz incidente (λ). Considerando que el grosor de las muestras es infinitesimal, las medidas de reflectancia de cada muestra pueden ser tratadas por la función Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$ usando una muestra de referencia para corregir las distorsiones espectrales (asociadas al coeficiente de penetración en la muestra) y linealizar los datos recopilados, convirtiendo el formato del espectro a un espectro similar al de absorción [118, 125, 126]. Esta función queda definida por la siguiente ecuación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R)^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (\text{Ec.12})$$

Esta expresión determina directamente la relación entre los coeficientes de absorción (α) y dispersión (S) y la relación de reflectancia entre la muestra objetivo y la muestra de referencia, medidas a una distancia de penetración infinita. Es decir, se mide la luz total reflejada por la muestra de estudio comparada con respecto a un material no absorbente. Graficando la función Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$ en función de la longitud de onda (λ) se puede identificar las especies presentes en el material según la posición de las bandas en el espectro. También es posible modificar la Función Kubelka-Munk para determinar valores de energía de borde de absorción óptica (E_b). Los valores de energía de borde (E_b) proporcionan información acerca de la estructura y coordinación de las especies que constituyen el material, puesto que esta corresponde a la energía mínima requerida de un fotón para promocionar una transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción del sistema. Estos valores de energía están sujetos a la redistribución de estados energéticos de las respectivas especies y, en consecuencia, de la composición y la estructura de la muestra. Por tanto, la posición del borde de absorción es sensitiva al enlace establecido entre

poliedros del óxido metálico posibilitando caracterizar el tamaño promedio de partícula de materiales aislantes nano-cristalinos o aislantes.

Entonces para semiconductores, la dependencia energética del coeficiente de absorción viene dada por:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_b)^\eta}{h\nu} \quad (\text{Ec.13})$$

Dado que el coeficiente de dispersión (S) depende débilmente de la energía, la función Kubelka-Munk puede admitirse proporcional al coeficiente de absorción (α) dentro del estrecho intervalo de energía que contiene los comportamientos de absorción de borde y entonces la expresión anterior queda expresada:

$$F(R_\infty) = \frac{(h\nu - E_b)^\eta}{h\nu} \quad (\text{Ec.14})$$

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/\eta} = h\nu - E_b \quad (\text{Ec.15})$$

Donde E_b es la energía de borde de absorción óptica ($E_b = \frac{hc}{\lambda}$), $h\nu$ es la energía del fotón que incide en la muestra y η es un coeficiente que depende del tipo de transición óptica causado por la absorción del fotón que toma los valores de 1/2, 3/2, 2 y 3 cuando las transiciones son directamente permitidas, directamente no permitidas, indirectamente permitidas e

indirectamente no permitidas respectivamente. La representación de la Función Kubelka-Munk modificada $(F(R_\infty)hv)^{1/\eta}$ en función de la energía del fotón incidente hv puede ser usada para determinar la energía de absorción de borde E_b trazando una recta en la región de baja energía y extrapolando hacia la intersección con el eje de las abscisas.

Los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis de las muestras en polvo fueron colectados con un espectrofotómetro Thermo Scientific (Model Evolution 300) equipado con una esfera integradora (Praying Mantis). Los espectros fueron registrados en el intervalo de 190-1100 nm (resolución nominal de 1 nm) usando un PTFE como material de referencia. Los resultados de reflectancia difusa fueron convertidos en absorbancia usando la ecuación Kubelka-Munk ya descrita.

3.3.10 Espectroscopia Infrarrojo (región del IR medio y región del OH)

La espectroscopia IR es una técnica versátil con múltiples aplicaciones que permite estudiar cualquier tipo de muestra independiente del estado en el que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos. En el caso de polvos, es utilizada para adquirir información fundamental acerca del arreglo estructural y las características superficiales de los sólidos. La

radiación infrarroja induce transiciones entre los niveles de estados vibracionales y rotacionales de una especie produciéndose la absorción de fotones con frecuencias correspondientes a esta región en aquellos modos vibracionales que impliquen un cambio en el momento dipolar. Como la frecuencia de oscilación son únicos y característicos para cada especie o tipo de enlace, es posible asociar la posición de las bandas de absorción de un espectro con la identidad de determinadas especies o enlaces y con ello adquirir información acerca de la estructura de la muestra.

La espectroscopia en la región del IR medio fue efectuada en un equipo Nicolet Magna IR 550 en condiciones atmosférica. Inicialmente la muestra fue sometida a un proceso de deshidratación, calentando la muestra en una estufa a 100 °C por 24 h. Luego se forma una pastilla preparada mediante la técnica de dilución de la muestra en KBr en una proporción aproximada 1:100, luego se dejó bajo lámpara para eliminar trazas de moléculas de agua, los espectros FT-IR fueron registrados en el intervalo desde 4000 a 400 cm^{-1} .

En el caso del registro de los espectros IR en la región del grupo hidroxilo éstas se desarrollaron en un espectrómetro infrarrojo Nicolet Nexus

preparando pastillas de KBr. Los materiales fueron sometidas previamente a un tratamiento termal de 150 °C en un flujo de Ar.

3.2.11 Espectroscopia FTIR de adsorción de CO (FTIR-CO)

La espectroscopia IR es otra de las técnicas analíticas utilizadas para estudiar la química superficial de los catalizadores heterogéneos, proporcionando información acerca del ambiente y la naturaleza de los átomos expuestos en superficie. La técnica de espectroscopia FTIR de adsorción de monóxido de carbono es empleada para estudiar la fuerza y la abundancia de los sitios ácidos que pueda tener un material. El principio de esta técnica se basa en el monitoreo del tipo de interacción intermolecular que se pueda establecer entre la superficie del sólido y el CO que es utilizado como molécula prueba, fundamentado en los efectos que provocan este tipo de interacciones en el comportamiento espectral de la molécula de CO adsorbida. Por tanto, el tipo de enlace y ambiente local en el que se encuentra inmersa la molécula adsorbida induce una perturbación de su estado normal, conduciendo así a la modificación de las energías de enlace y los modos normales de frecuencia. Esto permite caracterizar y discriminar entre varios tipos de centros superficiales a través de la identificación de las

frecuencias vibracionales del CO y los grupos superficiales. Entonces conforme a la posición en el espectro de la banda de absorción asociado al modo vibracional del monóxido de carbono $\nu(\text{CO})$ es posible identificar el tipo de sitio superficial cuando diferentes tipos de hidroxilos y sitios Lewis están envueltos [116, 127, 128].

Para los estudios de adsorción de CO a baja temperatura, las muestras posicionadas en el porta-muestra fueron desgasificadas de vacío y enfriados a 100K.

El FTIR del CO adsorbido se realizó en un espectrómetro Bruker Vertex 70 equipado con un detector MCT que opera a 4 cm^{-1} . La celda infrarroja *in-situ* utilizada en los experimentos era un cubo de acero inoxidable de $2\frac{3}{4}$ " equipado con ventanas IR de KBr. La celda estaba conectada a una estación de manipulación/bombeo de gases y, a través de válvulas de fuga y de compuerta, a un espectrómetro de masas cuadrupolar (UTI 100C). La muestra se presionó sobre una malla fina de tungsteno, que, a su vez, se montó en un conjunto de soporte de muestras de cobre unido a pasamuros de cerámica de 1,33" de brida. La temperatura de la muestra se controló mediante un termopar de cromo/aluminio (tipo K) soldado por puntos al centro superior de la malla de tungsteno. Antes de las mediciones,

la muestra se calentó a 773 K y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas para asegurar la eliminación de toda el agua del catalizador. A continuación, la muestra se redujo con H₂ a 773 K mediante dos ciclos. El primer ciclo fue de 30 minutos y el segundo de 10 minutos. La celda se evacuó después de cada ciclo de reducción. La presión base de la celda era inferior a 2×10^{-8} Torr. Por último, la muestra se enfrió a 100 K para las mediciones de adsorción de CO. Antes de la adquisición de cada serie espectral, se tomó un espectro de fondo de la muestra fresca. Para cada muestra, la adsorción de CO se realizó aumentando gradualmente la presión de equilibrio de CO en la celda hasta una presión final de alrededor de 0,350 Torr. Se registró un espectro FTIR del CO adsorbido tras la introducción de cada alícuota de CO. Después de las mediciones FTIR, cada muestra se recoció a 650 K y finalmente se enfrió a RT.

3.2.12 Espectroscopia FTIR de adsorción de Piridina (FTIR-Py)

La concentración de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) en los materiales se determinó por la técnica de espectroscopia Infraroja con Transformada de Fourier FTIR *in situ* con adsorción de piridina utilizando una celda de transmisión con ventanas de CaF₂ y un espectrómetro Bruker

(Vertex 70) equipado con un detector MCT. El background se realizó a 150 °C bajo atmósfera de argón (100 mL min⁻¹) después de 30 minutos de calentamiento. Para los análisis, una oblea auto-portante de la muestra de 12 mm fue pretratada a 350 °C bajo atmósfera de Ar (100 mL min⁻¹) durante 60 min. A continuación, el sistema se enfrió a 150 °C y se inyectó vapor de piridina hasta que la muestra quedó completamente saturada. El exceso y la piridina físicamente adsorbida se purgaron con Ar (100 mL min⁻¹). Los espectros FTIR se recogieron a 150 °C con una resolución de 4 cm⁻¹ en la región de 4000 a 1200 cm⁻¹. Se restaron los espectros de las muestras sin y con piridina adsorbida. Los espectros de las muestras con y sin piridina adsorbida se sustraen. Los sitios ácidos fueron cuantificados basados en la ecuación de Lambert-Beer:

$$A_i = \frac{\varepsilon_i W C_i}{S} \quad (\text{Ec.16})$$

Donde A_i (cm⁻¹) ε_i , (cm· μmol^{-1}), W (mg), C_i (mmol·g⁻¹), and S (cm²) son la absorbancia integrada, el coeficiente de extinción molar integrado, la masa de la muestra, la concentración de las i especies y el área de disco de la muestra respectivamente. Los ε_i valores para los iones piridinios enlazados a sitios ácidos Brønsted y Piridina coordinada a sitios ácidos Lewis fueron

$\varepsilon_{B.Py}(1545 \text{ cm}^{-1}) = 1,23 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ y $\varepsilon_{L.Py}(1450 \text{ cm}^{-1}) = 1,73 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, respectivamente [129].

3.2.13 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^{27}Al -MAS-RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) mide las señales emitida por los núcleos atómicos cuando son excitados por un pulso de radiofrecuencia en un campo magnético estático.

Los espectros ^{27}Al MAS NMR fueron registrados a 104.3 MHz en un espectrómetro Bruker 400 MHz equipado con una prueba de espín de ángulo mágico a temperatura ambiente. La velocidad de rotación del rotor usado fue 7 kHz. La calibración para el núcleo ^{27}Al fue realizado con un desacoplado de alta potencia (HPDEC). La muestra usada como referencia fue $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, con una velocidad de espín de 10 kHz, 100 escanes a 295,2 K y un tiempo de relajación entre cada pulso de 4 segundos.

3.2.14 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) es una técnica de análisis cuantitativa sensible a la superficie que se utiliza para identificar la

composición elemental, estado químico y estado electrónico de un elemento [130]. La técnica se fundamenta en el fenómeno del efecto fotoeléctrico, donde el haz de rayos-X que irradia la superficie de un material conduce a la fotoemisión de electrones de los átomos superficiales, generando un espectro de electrones con una energía cinética característica. El fenómeno es descrito por la Ec.17, donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente en la muestra, E_b y E_K son la energía de ligadura y la energía cinética residual del electrón y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro y parte de la energía que absorbe el material.

$$E_b = h\nu - E_K - \phi \quad (\text{Ec.17})$$

Cada elemento produce un conjunto de picos a energías de ligaduras características, las cuales dependen de la naturaleza del elemento, orbital y ambiente químico. Estos picos están referidos a la configuración electrónica dentro de los átomos y el número de electrones detectados está relacionado a la cantidad de átomos del elemento presente en el material. De esta manera, a partir de los valores de energía cinética del fotoelectrón emitido, se puede obtener información del entorno químico del elemento en cuestión, de su estado de oxidación y entonces conocer la composición

superficial del material. Como mecanismo de relajación al proceso de fotoemisión del electrón, un electrón externo llena el agujero central formado y la emisión de un electrón Auger equilibra la energía de transición.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) fue desarrollada en un espectrómetro Kratos Axis Ultr HAS con un analizador hemiesférico de fuente de radiación de rayos-X Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV) operado a 10 mA y 15 kV. Las energías de ligadura de los espectros XPS fueron referidos a C 1s (BE = 285.0 eV).



3.3 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad de los catalizadores fue estudiada en un reactor batch (Parr 5500) con capacidad de 500 mL adaptado a un controlador Parr 4848. Previo a los ensayos catalíticos, el catalizador fue reducido *ex-situ* en un reactor de cuarzo con un flujo de H₂ (20 mL min⁻¹) desde TA a 400 °C (5 °C min⁻¹) por 4 h. La alimentación de la reacción consistió de una solución acuosa de glicerol al 80% m/m y 300 mg de catalizador, correspondiente a una relación molar sustrato/fase activa (Glicerol)/(Cu nominal) = 2205. Las condiciones de reacción fue una temperatura de 220 °C con una velocidad

de agitación de 800 rpm, usando una presión de $N_{2(g)}$ de 20 bar de presión. Estas condiciones de reacción fueron definidas utilizando el criterio de Weisz-Prater (WP) para verificar la ausencia de limitaciones por difusión intra-partícula, mientras que el criterio de Mears fue usado para verificar la ausencia de limitaciones de difusión externa. Estas ecuaciones son presentadas en el Anexo 1.

Un típico ensayo de reacción fue conducido como sigue: el reactor fue cargado con el catalizador y la solución de glicerol. El blanco de cada reacción corresponde a una porción de la solución de glicerol antes de ser cargada en el reactor. La mezcla de reacción se purgó 10 veces con $N_{2(g)}$ y fue calentada hasta 220 °C manteniendo una agitación de 800 rpm, permitiendo alcanzar la presión autogénica y se dosificó $N_{2(g)}$ adicional para establecer una presión de trabajo de 20 bar. La reacción fue evaluada durante 5 h en las condiciones mencionadas y durante su transcurso se tomaron periódicamente muestras líquidas a diferentes tiempos. Finalizada la reacción el reactor se enfrió a TA bajo una agitación de 400 rpm y la mezcla de reacción fue recolectada junto al catalizador. Los catalizadores usados se separaron por centrifugación desde la mezcla de reacción final y fueron lavados con agua destilada reiteradamente repitiendo el proceso de

centrifugación. Finalmente fueron secados durante 48 h a 90 °C y luego almacenados.

Las alícuotas colectadas durante el transcurso de la reacción se filtraron (filtros de 0.20 μm) y se separaron en dos series; una serie fue analizada por cromatografía gaseosa (GC), mientras que la otra serie fue diluida usando un factor de dilución de 15 ($V_{\text{final}}/V_{\text{inicial}}$) y fue analizada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

La identificación y cuantificación de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer XL Autosystem equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Nukol (30 m de largo, 0,53 mm de diámetro interno y un espesor de película de 0,5 μm), usando un flujo de He (8 mL min^{-1}) como gas portador, H₂ (80 mL min^{-1}) y Aire sintético (800 mL min^{-1}). Se utilizaron estándares de compuestos puros para la calibración. El tiempo de cada cromatograma fue de 60 min, usando un método de gradiente de temperatura del horno como se describe a continuación: a) 40 °C durante 0 min, b) aumento de la temperatura desde 40 hasta 50 °C (1 °C min^{-1}) mantenida durante 6 min c) aumento de la temperatura desde 50 hasta 160 °C (5 °C min^{-1}), d) aumento de la temperatura desde 160 hasta 200 °C (10 °C min^{-1}) permaneciendo a

esta temperatura durante 18 min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 320 °C y 350 °C respectivamente. La concentración de glicerol en las muestras fue analizada en un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) YL9100 equipado con una columna IC Sep ICE-COREGEL 87H3 y detectores con arreglo de diodos (DAD-UV) y de índice de refracción (RID). Los análisis cromatográficos se desarrollaron usando un método isocrático con las siguientes condiciones: flujo 6 mL min⁻¹ de la fase móvil H₂SO₄ (0,05 mmol L⁻¹), volumen de inyección de 0,3 mL, temperatura de la columna de 40 °C y un tiempo de análisis de 20 min.

Desde el análisis cuantitativo por cromatografía líquida de las muestras recolectadas en el transcurso de la reacción, se representaron curvas de conversión en función del tiempo. La evaluación de la actividad catalítica fue expresada en términos de la velocidad inicial específica determinada a partir del perfil conversión de glicerol en función del tiempo, usando la data adquirida tras los primeros 90 min de reacción:

$$r_{glic}^0 \left(\frac{mol_{glic}}{g_{cat} \times min} \right) = \frac{n_{glic}^0 \times s}{m_{cat}} \quad (Ec.18)$$

Donde r_{glic}^0 representa la velocidad inicial específica de consumo de glicerol (mol_{glic} g_{cat}⁻¹ min⁻¹), n_{glic}^0 es la cantidad inicial de moles de glicerol,

s corresponde a la pendiente (min^{-1}) del ajuste lineal del conjunto de puntos de la curva de conversión de glicerol dentro de los 120 min de reacción y m_{cat} es la masa de catalizador (g_{cat}) empleada en la reacción.

Complementariamente fue determinada la selectividad de los diferentes productos y el rendimiento hacia HA y 1,2-PDO obtenida para cada ensayo catalítico. La cuantificación de parte de los productos se consiguió mediante la confección de curvas de calibración del sustrato y producto vía cromatografía. También se determinaron las velocidades de formación inicial específica de HA y 1,2-PDO.

$$r_{HA}^0 \left(\frac{\text{mol}_{HA}}{\text{g}_{cat} \times \text{min}} \right) = \frac{s}{m_{cat}} \quad (\text{Ec.19})$$

$$r_{1,2-PDO}^0 \left(\frac{\text{mol}_{1,2-PDO}}{\text{g}_{cat} \times \text{min}} \right) = \frac{s}{m_{cat}} \quad (\text{Ec.20})$$

Donde r_{HA}^0 y $r_{1,2-PDO}^0$ representan la velocidad inicial específica de formación de HA y 1,2-PDO ($\text{mol}_{HA} \text{g}_{cat}^{-1} \text{min}^{-1}$), ($\text{mol}_{1,2-PDO} \text{g}_{cat}^{-1} \text{min}^{-1}$) respectivamente, s corresponde a la pendiente (min^{-1}) del ajuste lineal del conjunto de puntos de la curva de conversión de glicerol dentro de los 120 min de reacción y m_{cat} es la masa de catalizador (g_{cat}) empleada en la reacción.

Estas velocidades fueron calculadas a partir de la pendiente inicial (min^{-1}) del ajuste lineal de la curva de formación (s) al cabo de los 120 minutos de reacción.

3.4 Reciclo del catalizador

Con el objetivo de estudiar la posibilidad de regeneración, estabilidad y eficiencia de los catalizadores, se evaluó la reusabilidad del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 a través de reciclos. Después de completar cada ciclo, el catalizador fue recuperado de la mezcla de reacción por centrifugación y lavado reiteradamente el con agua desionizada. Posteriormente el sólido se secó a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h y calcinó a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) por 4 h. Antes de siguiente ensayo catalítico, el catalizador se reactivó *ex-situ* en un flujo de H_2 (20 mL min^{-1}) a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) por 4 h. Los catalizadores fueron entonces evaluados en los siguientes ciclos sobre las mismas condiciones de reacción mencionadas anteriormente. El mismo procedimiento de separación, lavado y reactivación fue efectuado para reutilizar los catalizadores en el ciclo 3.

3.5 Resumen de la metodología experimental

En la presente investigación, la metodología de trabajo se desglosa en diferentes secciones de tareas como se muestra en la Figura 9. La metodología experimental que se abarca en esta investigación se rige bajo los siguientes puntos:

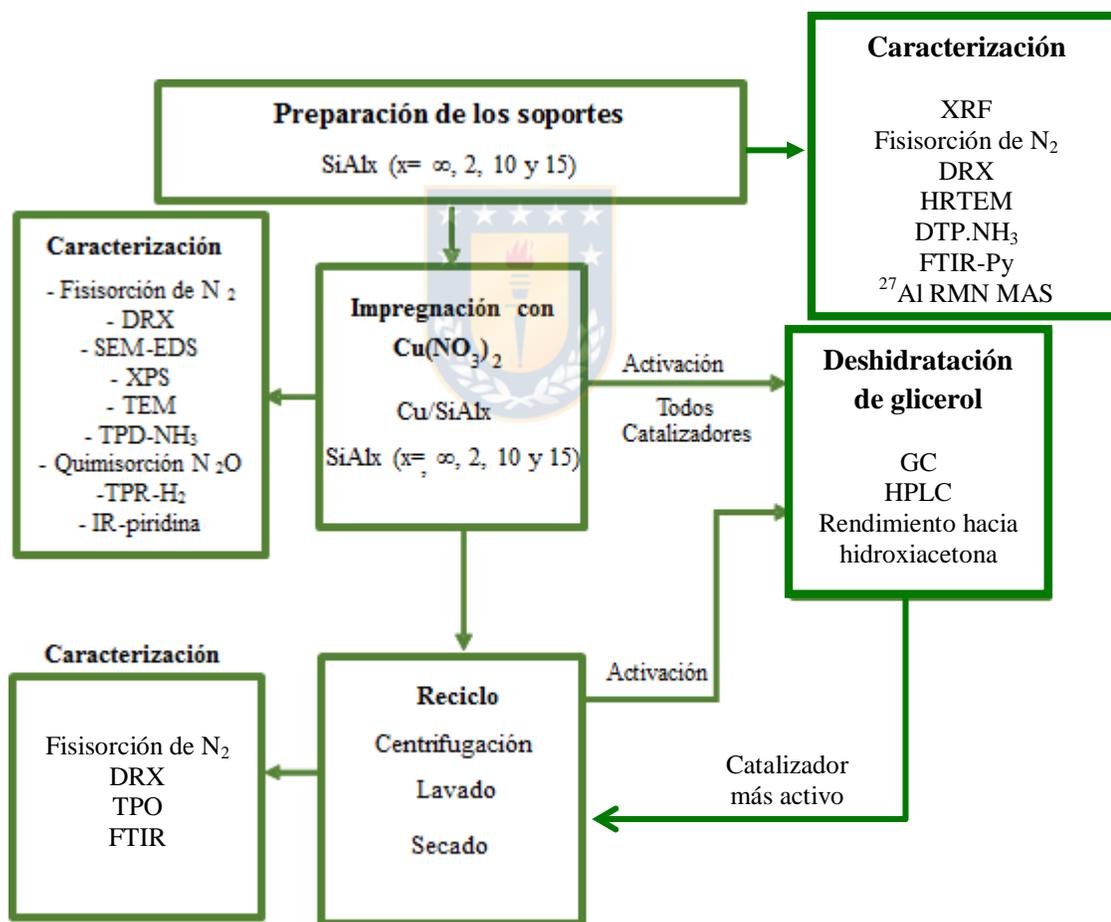


Figura 9: Representación esquemática de la metodología del trabajo.



CAPÍTULO CUARTO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación, se presenta un breve adelanto de los resultados preliminares que se han conseguido hasta el momento en cuanto a la caracterización de los materiales.

4.1 Composición química elemental

La composición elemental de cada uno de los materiales expresada en términos de porcentaje en peso de Cu (%m/m Cu) fue determinada por la técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES). La relación atómica Si/Al fue determinada mediante la técnica espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (XRF). Estos últimos resultados fueron confrontados con los análisis por microscopia electrónica de barrido acoplado a espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). La Tabla 2 expresa la composición química del material final. El razonamiento mediante la combinación de estas caracterizaciones conduce a una indicación de que las especies de Al incorporadas en la matriz de la SBA-15 se acercan al nominal y están homogéneamente distribuidas. Mientras que el contenido

de Cu detectado en el material final fue ligeramente decayendo conforme aumenta la carga de Al en la muestra. Los detalles de estos análisis son presentados en las Figuras S3 y S4 del capítulo del Anexo.

Tabla 2: Composición elemental de la serie de materiales.

Muestra	Si/Al nominal (gel)	Si/Al			% m/m Cu nominal (gel)	% m/m Cu (final)
		XRF	EDS	XPS		
SBA-15	∞	n.a	n.a	n.a	-	-
SBA-15 SiAl 15	15	11,4	15,1	11.5	-	-
SBA-15 SiAl 10	10	8,5	10,0	9.4	-	-
SBA-15 SiAl 2	2	2,5	2,1	2.1	-	-
Cu/SBA-15	∞	-	n.a	n.a	5,0	5,7
Cu/SBA-15 SiAl 15	15	11,4	n.d	64,6	5,0	5,0
Cu/SBA-15 SiAl 10	10	8,5	n.d	10,1	5,0	4,8
Cu/SBA-15 SiAl 2	2	2,5	n.d	3,2	5,0	4,7

n.a: no aplicable.

n.d: no determinado

4.2 Propiedades texturales

4.2.1 Adsorción-Desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales fueron estudiadas mediante fisisorción de nitrógeno. En la Tabla 3 se resumen los parámetros obtenidos por las técnicas de fisisorción y difracción de rayos-X.

En la Figura 10 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y las curvas de distribución de tamaño de poro de la serie de materiales calcinados. En términos generales, todo el conjunto de materiales exhibió una isoterma del tipo IV caracterizada por ciclos de histéresis en la región de altas presiones relativas, demostrando la presencia del carácter mesoestructurado de la SBA-15 aún tras la incorporación de ambos heteroátomos (Al y Cu) y sugiriendo la existencia de mesoporos uniformes donde toma lugar la condensación capilar [118].

Comenzando por el análisis de los soportes, se puede ver que la SBA-15 pura presenta un ciclo de histéresis del tipo H1 asociado a la presencia de poros cilíndricos, sugiriendo que el material se constituye de una estructura de poros uniforme y altamente ordenados [71, 131]. Ante la incorporación del aluminio y conforme su contenido aumenta, la inflexión de las ramas de adsorción-desorción se hace menos pronunciada y el ciclo de histéresis se deforma gradualmente adoptando un comportamiento del tipo H3 [132]. Esto revela una transición en la morfología de los poros que tal vez se pueda asociar a la formación de macroporos paralelos creados durante el proceso de ensamblaje del aluminio en la estructura y/o a la parcial destrucción de la estructura ordenada de la SBA-15 por la formación

de agregados de partículas cuando el contenido de Al es alto [133]. La baja captación de nitrógeno en todo el rango de presiones relativas por parte de los materiales que contienen aluminio (comparado a la SBA-15 pura), también sugiere a grandes rasgos que la incorporación del Al tiene una fuerte influencia en la textura del material lo que se puede traducir en una pérdida de la porosidad y uniformidad textural del material.

En contrapartida al efecto develado por la SBA-15 tras la incorporación del aluminio, las formas de las isothermas presentadas por los materiales que contienen cobre fueron similares al de sus correspondientes soportes, sugiriendo que la introducción del cobre no conduce a cambios significativos sobre la porosidad en el material.

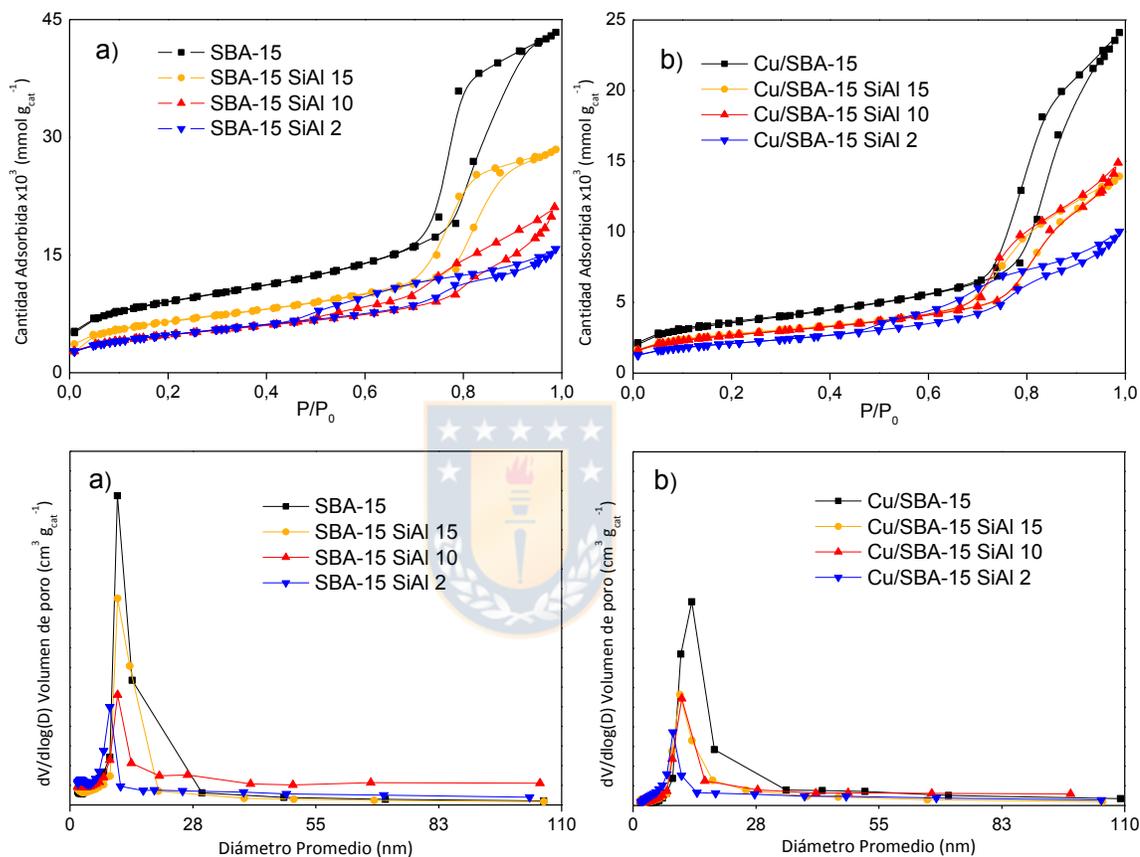


Figura 10: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro a) soportes, b) catalizadores.

Respecto a los parámetros texturales, después de la introducción de las especies de Al y Cu se observaron cambios en los valores de superficie específica, tamaño y volumen promedio de poro. Los análisis mostraron una reducción gradual de la superficie específica conforme fueron incorporados

ambas clases de heteroátomos. Una disminución del área específica fue observada tras la inicial incorporación del Al en la SBA-15 (desde 525 a 382 m² g⁻¹ para Si/Al = ∞ y 15 respectivamente). Posteriormente no se obtuvieron variaciones con el resto de las muestras de inferiores relaciones molares Si/Al. De acuerdo a lo descrito en literatura, esta caída inicial en el valor de la superficie se puede asociar a la incorporación de las especies de aluminio a lo largo de la red mesoporosa del material ya sea por la inserción de éstas en las profundidades de la estructura de la SBA-15 mediante sustitución de los iones Si⁴⁺ en la red o por deposición de las especies de aluminio en la superficie mesoporosa debida a interacciones con los grupos silanoles superficiales mediante procesos de condensación entre grupos silanoles (Si-OH) y aluminos (Al-OH) o bien ambas a la vez [74]. A su vez, las curvas de distribución de tamaño de poros (Figura 11 a) indican que a crecientes cargas de Al el diámetro de poro promedio disminuye (Tabla 3), consistente con el desplazamiento en el cierre del ciclo de histéresis hacia regiones de bajas presiones relativas. Estos resultados junto a la disminución en el valor del volumen de poro revelan que un estrechamiento de los poros toma lugar durante el proceso de aluminación debido al ensamblaje de las especies de aluminio con los grupos silanoles presentes

en superficie. Entonces es posible formular que durante la incorporación del aluminio ocurre simultáneamente una sustitución parcial de los átomos de Si por los átomos de Al acompañado por procesos de condensación de las oxo-hidroxo especies cuando el contenido de Al es bajo. Mientras que es más probable que se produzca la formación de especies de óxidos de aluminio (Al_xO_y) cuando los contenidos de aluminio son mayores en la muestra [66, 70]. Por su parte, el mantenimiento del valor de la superficie específica (en torno a los $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en el resto de las muestras debe tener relación con la evolución observada en la morfología de los poros con la creciente carga de Al, compensando el efecto producido por la deposición de éstas especies en la superficie del material. Adicionalmente, de acuerdo al reporte de Ryo y col. [134] en su estudio de los parámetros estructurales sobre muestras a base de SBA-15, es posible dilucidar la presencia de microporosidad en la estructuras de las SBA-15 empleando la data estructural de estos materiales mediante la relación dS/V , donde d , S y V corresponden al tamaño de poro, la superficie específica y el volumen de poro. De esta manera, materiales de poros uniformes con geometría circular o hexagonal exhiben valores teóricos de la relación dS/V cercanos a 4.0 o 4.2 respectivamente. Si las muestras exhiben razones dS/V superiores a

este valor teórico, es posible asignar la presencia de microporosidad en el material. En base a este modelo, se han calculado las razones dS/V para cada una de las muestras y sus valores se reportan en la Tabla 1. Se obtuvieron valores cercanos a 4.0 en línea con el modelo propuesto, con lo que se puede excluir la presencia de microporosidad en las muestras tal como lo sugerían los resultados anteriores.

Por otra parte, la disminución en la superficie específica que se produce cuando se introduce el cobre, sugiere que el cobre se estaría depositando adecuadamente en las paredes mesoporosas del material [135]. Ocurre también una disminución en el volumen de poros atribuido a una interacción entre las especies de Cu con el soporte. Sin embargo, el tamaño de poro muestra una tendencia opuesta, lo cual puede estar relacionado con el método de incorporación del cobre, que eventualmente puede conducir a la disolución o consumo gradual de la sílice para dar lugar a la formación de filosilicatos los que a su vez dan origen a especies de CuO cuando el material es calcinado [136-138]. En este sentido esto sugeriría que los iones de cobre puedan haber sido introducidos al interior de las paredes de la SBA-15, desencadenando una sustitución de los átomos de silicio por los de cobre, lo que a su vez generaría una ampliación del tamaño de poros debido

a la mayor longitud del enlace metal-oxígeno (radio de Pauling: Cu^{2+} : 70 pm y Si^{4+} : 41 pm). Otra posible explicación a este comportamiento podría ser que se origine el colapso de la estructura textural del material como resultado de la agregación de pequeñas partículas de cobre, posibilitando la reorganización y expansión de algunos mesoporos como consecuencia de dicho colapso o ruptura [109]. Estos cambios en las propiedades texturales podrían estar sugiriendo que ocurre la incorporación de iones de Cu al interior las paredes de los mesoporos de la estructura.



4.3 Propiedades Estructurales

4.3.1 Difracción de rayos-X

Fueron analizados tanto los soportes como los catalizadores calcinados mediante difracción de rayos-X en ambas regiones, ángulos bajos y altos, para revelar las características estructurales de los grupos espaciales que constituyen la SBA-15 y para identificar la presencia de alguna fase cristalina de las especies metálicas introducidas en la estructura silícea, respectivamente. Cabe indicar que en estudios previos con materiales de la similar naturaleza, los patrones de difracción de muestras reducidas son semejantes a los perfiles de las muestras calcinadas [139].

En la Figura 11 se muestran los perfiles de difracción para el intervalo de ángulos bajos. Los soportes muestran tres señales de difracción bien resueltas las que son adjudicadas a los planos de simetría característicos de la estructura mesoporosa hexagonal de la SBA-15, indicando que se obtuvieron materiales altamente ordenados de largo alcance y que el método de síntesis fue efectivo [71]. Sin embargo, una significativa disminución en la intensidad de estas líneas de difracción se evidenció al aumentar la proporción de aluminio en el material (relaciones

molares Si/Al bajas). Este comportamiento podría sugerir que existe algún tipo de interacción entre el aluminio y la sílice que conduce a una disminución del orden a corto y largo alcance de los mesoporos del material de modo que la introducción del aluminio pueda comprometer en cierto grado la simetría hexagonal de la SBA-15, dividiéndola en segmentos o dominios de menor tamaño dispuestos en distintas direcciones [70, 71]. También que se logra identificar un leve desplazamiento de estas señales de difracción hacia ángulos más bajos desde la SBA-15 al material de SBA-15 SiAl 15 y posteriormente éstas se desplazan ligeramente hacia ángulos más altos conforme la carga de Al se hace más alta. Estos desplazamientos son coherentes con la variación en los valores de celda unitaria a_0 (Tabla 3) los que son discutidos más abajo. El parámetro de celda unitaria incrementa desde 12,3 nm para la SBA-15 a 13,2 nm para la muestra SBA-15 SiAl 15. Luego esta tendencia es revertida cuando el nivel de Al introducido es superior, disminuyendo a 12,2 nm. Estos resultados de difracción son consistentes con la disminución en los valores del volumen y tamaño de poros promedio observado por los análisis de fisisorción de N_2 mencionados en la sección anterior, sugiriendo que ocurre un debilitamiento del orden estructural a largo alcance, de modo que las unidades repetitivas

perpendiculares al eje de los poros en las partículas del tipo SBA-15 que constituyen estas muestras son cada vez menores a mayores cargas de Al.

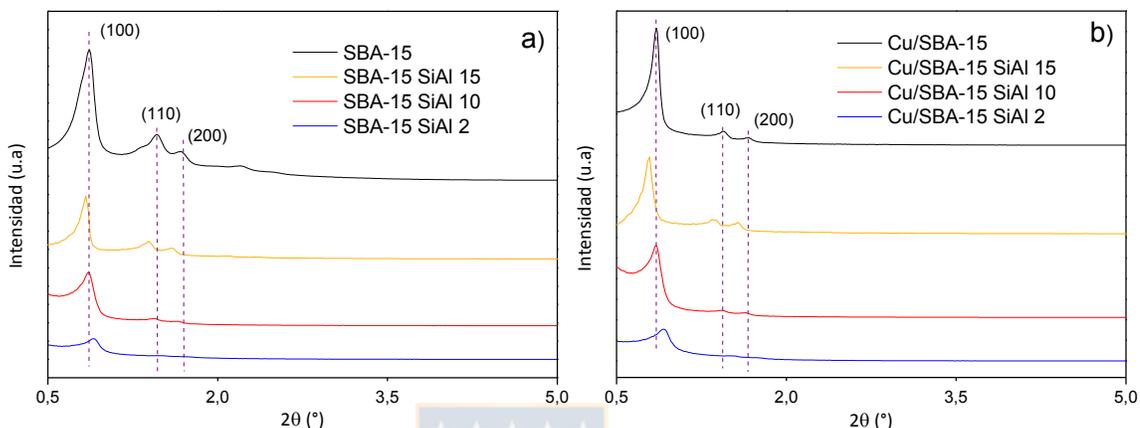


Figura 11: Perfiles de difracción de rayos-X en ángulos bajos de las muestras calcinadas: a) soportes b) catalizadores.

Tabla 3: Propiedades físicoquímicas de los soportes y catalizadores sintéticos determinados por medidas de adsorción-desorción de nitrógeno y DRX.

Material	S_{BET}^2 (m g^{-1})	V_{P}^3 (cm g^{-1})	d_p^a (nm)	d_{100}^b (nm)	a_0^c (nm)	w^d (nm)	dS/V
Cu/SBA-15	273	0,78	11,4	10,9	12,6	4,2	3,9
Cu/SBA-15 SiAl	208	0,44	8,5	11,4	13,2	4,7	4,0
Cu/SBA-15 SiAl	204	0,44	8,8	11,2	12,9	4,1	3,9
Cu/SBA-15 SiAl	163	0,30	7,3	10,6	12,2	4,9	3,9
SBA-15	525	1,10	8,4	10,8	12,3	3,9	4,0
SBA-15 SiAl 15	382	0,72	7,5	11,4	13,2	5,7	4,1
SBA-15 SiAl 10	374	0,61	6,6	11,3	13,0	6,4	4,1
SBA-15 SiAl 2	381	0,49	5,1	10,5	12,2	7,1	3,8

^a d_p : diámetro de poro.

^b d_{100} : distancia interplanar.

^c a_0 : parámetro de celda unitaria: $a_0 = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$.

^d w : espesor paredes de poro: $a_0 - d_p$.

Por otra parte, al comparar los perfiles de la serie de catalizadores con los perfiles de difracción de los soportes en esta región de ángulos bajos, no se aprecia un cambio significativo en los patrones. Los difractogramas registrados muestran un mantenimiento en la intensidad y resolución de las señales, concluyendo entonces que la simetría hexagonal de la estructura no se ve afectada ante la incorporación de la fase metálica de cobre, permaneciendo intacta y estable. Estas observaciones son sustentadas por los resultados de los parámetros estructurales presentados en la Tabla 3 y que se discuten a continuación.

Los parámetros de celda unitaria a_0 , presentados en la Tabla 3 fueron calculados usando la fórmula $a_0 = 2 \times d_{100}/\sqrt{3}$. Considerando el carácter amorfo y neutral de la SBA-15, es natural esperar que el parámetro de celda unitaria se vea afectado por la incorporación de heteroátomos como el Al o el Cu en la matriz. Comúnmente ha sido evidenciado que la incorporación de Al en la estructura de la SBA-15 incrementa el parámetro a_0 , debido a que el enlace Al-O es mucho más largo que el enlace Si-O. La sustitución parcial de iones Si^{4+} (radio iónico 0,26 Å) por los iones Al^{3+} (radio iónico 0,39 Å) ocasiona la contracción de las paredes [66, 69, 140-142]. Sin embargo, tendencias contrapuestas han sido encontradas en otros reportes

conforme varía la relación Si/Al [65, 142]. Wu y col. [77] reportan un decrecimiento en el espaciado d_{100} desde 1,6 a 9,9 nm cuando la relación Si/Al disminuye (desde 80 a 10); sin embargo, adicionales cargas en Al (Si/Al de 10 a 2) conducen a un aumento del espaciado de red. En nuestro caso, una mezcla de comportamiento fue observado, con un incremento del a_0 en las muestras con relación Si/Al 15 y 10 y una disminución para la muestra de relación Si/Al 2 a valores de la SBA-15. Ello revela que la incorporación inicial del Al conduce a una expansión de la celda unitaria hexagonal de la SBA-15 y que posteriormente a superiores cargas del heteroátomo se produce la contracción de la red mesoporosa. Considerando que el procedimiento de síntesis adoptado en el presente trabajo es similar al adoptado por Wu y col. (método de ajuste de pH), esto parece indicar que el procedimiento de síntesis se logró producir adecuadamente y la razón por la que observamos tendencias opuestas en a_0 conforme disminuye la relación Si/Al no es completamente clara y es un fenómeno que aún permanece en discusión [143]. Además, cabe señalar que los materiales que contienen aluminio poseen mayores espesores de pared de poro que la SBA-15 pura, aumentando este gradualmente con el contenido de Al. Por

consiguiente, se infiere que la incorporación de Al puede conferirle una mayor estabilidad hidrotérmica al material.

Por otro lado, una vez que se incorpora el cobre en el material, aparentemente no ocurre una alteración del carácter estructural de la SBA-15 a juzgar por la despreciable variación entre los valores de los parámetros de red de los catalizadores y los respectivos soportes en los que fue incorporado el cobre (similares valores de d_{100} y a_0). Tras los resultados de fisisorción, es posible proponer que el aumento del diámetro promedio de poro observado fue resultado de la penetración de las especies de Cu al interior de las paredes silíceas y la sustitución parcial de los iones Si^{4+} en la red. De acuerdo con los resultados de DRX, esta expansión de los mesoporos no tiene una implicación directa en el orden estructural de la SBA-15. Además, por la región del intervalo de ángulos altos, no se detectó la formación de especies de CuO que puedan estar presentes en los canales de la mesoestructura de modo que contribuyan a una eventual contracción de la red y contracción de los poros como se ha mencionado en otros estudios [137, 144]. Si bien los resultados de fisisorción sugieren que se produce una sustitución de átomos de Si por átomos de Cu, nosotros creemos que adicionalmente el ambiente químico del Al previamente

depositadas en la estructura de la SBA-15 promueve un tipo de interacción con las especies de cobre a modo de estabilizar y favorecer la dispersión de las partículas de cobre y a la vez ocasionando un cambio en el arreglo estructural del material que explique la variación del parámetro de celda. Es probable que las especies de aluminio ya integradas en la SBA-15 estén formando una delgada capa o recubrimiento de la superficie de los mesoporos y que las especies de Cu introducidas estén primeramente penetrando sobre esta capa de Al_xO_y más que la red silícea. Por su parte, se observa que el espesor de la pared de poro disminuye tras la impregnación del Cu en los soportes Al-SBA-15, lo cual se puede atribuir a una ligera disolución de las paredes de la sílice durante el proceso de impregnación del cobre por el método de evaporación de amoníaco.

Los perfiles de difracción de las muestras en el intervalo de ángulos altos son mostrados en la Figura 12. En estos perfiles sólo se distingue la señal de difracción centrada a $23,5^\circ$ asociada a la sílice amorfa [131], por lo que se descarta la formación de alguna fase cristalina de aluminio o de cobre en el material, sugiriendo entonces que se produjo una elevada dispersión de ambos elementos a lo largo de la matriz de la estructura mesoporosa o que ambos se encuentran en un estado amorfo. La ausencia

de picos de difracción a ángulos $2\theta = 35,4^\circ$ y $38,6^\circ$ en los patrones de DRX correspondiente a la serie de catalizadores, sugiere que la fase de cobre no existe en la forma de agregados de partículas del tipo CuO monoclinico (JCPDS-45-0937). Esto indica que no ocurrió la segregación del precursor de Cu en la superficie de los granos del soporte, revelando la alta estabilidad que alcanzan las especies de Cu debido a los sitios de anclaje disponibles en el soporte, ya sean los grupos silanoles o los grupos aluminosilanoles proporcionados por las especies de Al incorporadas. Esto es consistente con el estudio desarrollado por Boosa y col.[145] en el que reportaron que a bajos contenidos de cobre (5% Cu), las especies de Cu están presentes en un estado de alta dispersión en esta clase de materiales mesoporosos del tipo SBA-15.

En términos generales reuniendo los resultados de adsorción-desorción de N_2 y de DRX, tanto el Al como el Cu influyen en las propiedades texturales del sistema actuando en las correspondientes disminuciones de los valores de área específica y variaciones de los valores de tamaño y volumen promedio de poro. Mientras que, en términos estructurales, el Al es el principal responsable de los cambios del parámetro

de red y la distancia interplanar de la SBA-15, teniendo el Cu un papel menos preponderante en la alteración de la estructura del material.

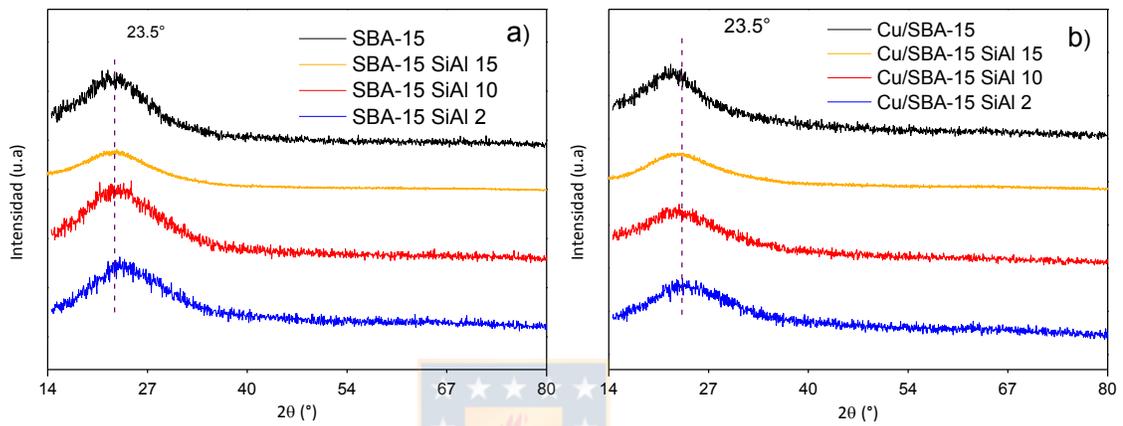


Figura 12: Perfiles de difracción de rayos-X en ángulos altos de las muestras calcinadas: a) soportes b) catalizadores.

4.3.2 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)

Con la finalidad de obtener información adicional acerca de la regularidad estructural y la arquitectura de poro de estos materiales, se realizaron análisis por microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM). En la Figura 13 se presentan algunas imágenes representativas de ambas series de muestras, soportes y catalizadores.

En el Anexo 6 se encuentran adjuntas imágenes representativas de los soportes a baja magnificación en la que se entrega una vista general de las muestras. En ellas se observa que las muestras son muy homogéneas y constituidas por estructuras tubulares de hasta 2 μm de longitud y de diámetros de 100-200 nm aproximadamente en el caso de la SBA-15 pura, mientras que en los materiales que contienen aluminio se aprecia un carácter más heterogéneo de la muestra que consisten en fragmentos.

De la Figura 13 (a) y (b) se puede ver claramente que la muestra SBA-15 presenta un arreglo ordenado de mesoporos bien definido, con una simetría hexagonal $P6m$ asociada a los canales característicos de la estructura mesoporosa los cuales se aprecian abiertos en ambos extremos, lo que concuerda con lo obtenido por fisisorción y DRX. Por otra parte, en las

micrografías de la muestra de relación molar Si/Al 10 (Figura 13 (c) y (d)) aún es posible observar la estructura canalizada de la SBA-15. Además, la imagen insertada correspondiente a la Transformada de Fourier (FT) obtenida desde la misma micrografía, confirma la presencia del arreglo ordenado de los canales individuales en esta muestra, presentando un espaciado reticular de 11.5 Å. Sin embargo, la micrografía también revela que la estructura de la muestra se encuentra organizada en dominios de menor tamaño en comparación a la SBA-15 pura, debido a que el material consiste en meso-canales con discontinuidades locales dentro de la misma partícula. Esto ilustra que bajo esta relación molar de Si/Al = 10, el Al comienza a comprometer la organización estructural de la SBA-15 dividiéndola en segmentos de menor tamaño. Por su parte, tal como lo señaló el resultado de DRX en el intervalo de ángulos altos, no es posible distinguir agregados de partículas o fases de Al₂O₃ bloqueando los poros de la SBA-15 ni tampoco en los exteriores, sugiriendo que las especies de Al se encuentran bien dispersas en los mesoporos. Por lo demás, el espectro de rayos-X de dispersión de energía (EDX) anexada también en esta imagen determinó una razón Si/Al de 9,9, bastante consistente con el valor nominal. Y este mismo valor fue obtenido sobre distintos granos de la sílice, lo que

sostiene la idea que los heteroátomos de aluminio fueron incorporados al interior de la mesoestructura de la SBA-15. Una imagen representativa en la modalidad HAADF-STEM de la muestra SBA-15 SiAl 2 (Anexo 6, Figura 1) contiene partículas mostrando la mesoestructura cristalizada de la SBA-15. Con relación a las otras dos muestras anteriores, un número considerable de dominios de inferior tamaño fue notado en la muestra SBA-15 SiAl 2 aunque se conservan la forma de los mesocanales. Estos dominios están constituidos de mesoporos distorsionados que están dirigidos en direcciones aleatorias entre sí. Esto parece indicar que una parte importante de la mesoestructura se encuentra fragmentada, resultando en una disminución del ordenamiento estructural. El pequeño tamaño de estos dominios (o cristalitos) con un ordenamiento de corto alcance explica el ensanchamiento de las señales de difracción observadas por DRX en el intervalo de ángulos bajos. Por tanto, es posible establecer que altas cantidades de Al conducen a un deterioro de la morfología y el ordenamiento estructural de la SBA-15.

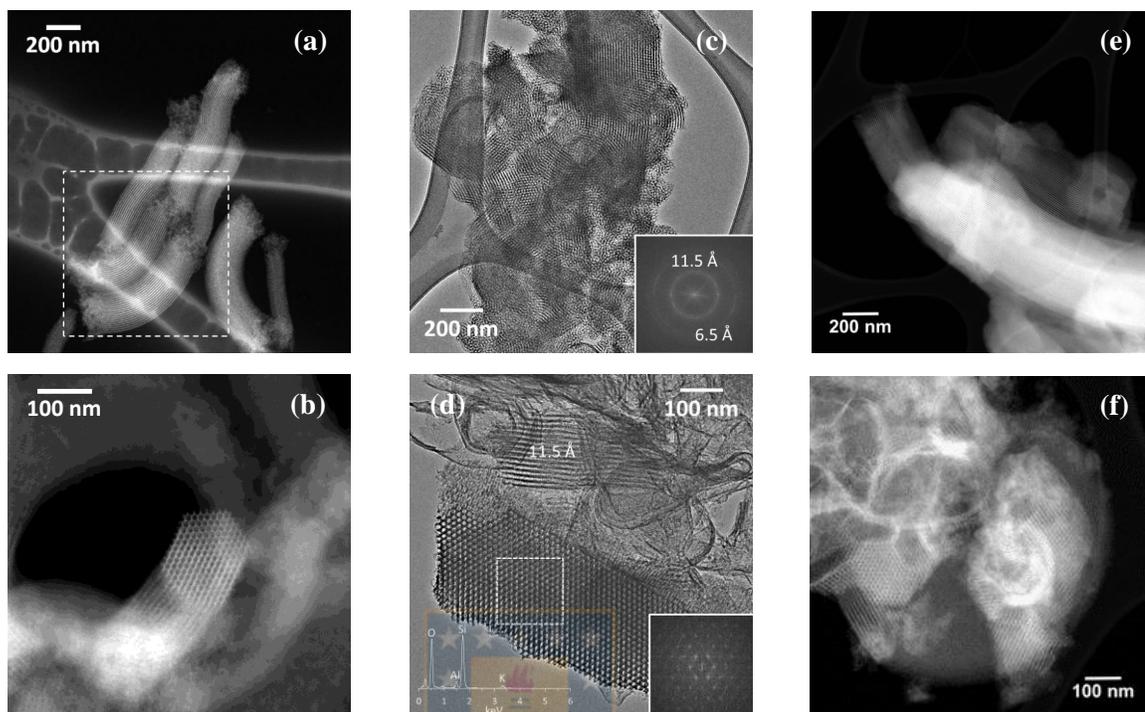


Figura 13: Imágenes HAADF-STEM y HRTEM de los soportes: (a) y (b) SBA-15; (c) y (d) SBA-15 SiAl 10; (e) y (f) SBA-15 SiAl 2.

En la Figura 14 se muestran las micrografías adquiridas por HRTEM y HAADF-STEM para los catalizadores reducidos. Los resultados de estos análisis muestran una buena relación con la data obtenida por fisisorción y DRX pues, en términos generales las muestras conservan el arreglo hexagonal de la mesoestructura de la SBA-15 al distinguirse a lo largo de las partículas los característicos canales tubulares. Por otra parte, al variar la relación molar Si/Al es notada la presencia de discontinuidades locales en

los mesocanales sugiriendo que la presencia del Al en la SBA-15 es el principal responsable de afectar la estructura. En efecto, como se puede ver en la Fig. 14 (b) el material Cu/SBA-15 exhibe una estructura tubular muy definida con un largo rango de ordenamiento de los mesoporos cilíndricos, donde las líneas claras y oscuras paralelas a la superficie de la muestra corresponden a los poros y a las paredes de los poros, respectivamente. Adicionalmente, la imagen de Transformada de Fourier insertada en la micrografía indica que la red dispone de un espaciado interplanar de 10,8 nm, teniendo correspondencia con el valor obtenido por DRX (Tabla 3) y confirmando que el material preserva las características estructurales de su material de partida SBA-15. En cambio, las imágenes HRTEM y HAADF-STEM de las muestras Cu/SBA-15 SiAl 10 y Cu/SBA-15 SiAl 2 (Fig. 14 (c) y (e)) revelan que estos materiales presentan un ordenamiento cada vez de menor alcance con relación al material Cu/SBA-15. El mismo deterioro en la uniformidad estructural fue evidenciado conforme se eleva el contenido de Al, fragmentándose el material en dominios cada vez de menor tamaño y orientados en distintas direcciones.

Por otro lado, se observa que las especies de cobre se están distribuidas uniformemente sobre el soporte SBA-15 y los soportes Al-

SBA-15. Normalmente la detección de partículas metálicas en los granos de la SBA-15 es difícil incluso en imágenes de alta resolución, debido al bajo contraste de la sílice [146]. Las imágenes HRTEM registradas a diferentes aumentos de las muestras Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl 10 (Fig. 14 b-c y Fig. E y F del Anexo 6) no permiten identificar especies de CuO en los canales debido a su alto estado de dispersión y la morfología de las muestras lucen bastante similar al de las muestras SBA-15 y SBA-15 SiAl 10 respectivamente. Una caracterización más detallada a alta resolución no es posible debido a que la estructura colapsa por el rayo electrónico [139]. Sin embargo, en las imágenes HAADF-STEM de las muestras (Fig.14 a, d, e y f), se identifican perfectamente las partículas de cobre como puntos brillantes las que se encuentran bien dispersas en toda la extensión de la estructura silícea. En estas imágenes a campo oscuro la morfología de las muestras aparentemente lucen completamente diferentes a las de sus precursores los soportes tras la adición del Cu, siendo difícil identificar los límites de los canales. Ello sugiere que la incorporación del cobre toma lugar homogéneamente en la estructura. Por tanto, se puede especular que un aumento en la proporción de Al en la muestra no tiene un efecto negativo en el tamaño y la dispersión de la fase de cobre, pues en la

imágenes colectadas no se lograron identificar largos agregados de partículas de Cu. La identificación de partículas a lo largo de los meso-canales cilíndricos de la estructura coincide con las determinaciones obtenidas de las pruebas de adsorción. También se aprecia la irrupción de zonas de alto contraste a lo largo de la estructura canalizada de la SBA-15 en ambos tipos de muestras, con aluminio y sin aluminio, que son atribuidas a la presencia de partículas de Cu en el interior de los mesoporos, destacándose la alta dispersión y el pequeño tamaño de éstas.

Por tanto, estas observaciones sugieren que el Al es el principal responsable de la pérdida de la organización en el material y del cambio en la morfología del material indicada por las isothermas de adsorción-desorción de N₂, mientras que la deposición del Cu tiene un efecto secundario, sin afectar de manera prominente la estructura. Cabe notar también que no se distingue la presencia de largos agregados o fases Al₂O₃ bloqueando los poros tal como lo sugirieron los perfiles de DRX a ángulos altos, por lo que aun a elevadas cargas de Al, estas especies parecen haber sido uniformemente dispersadas en la estructura de la SBA-15.

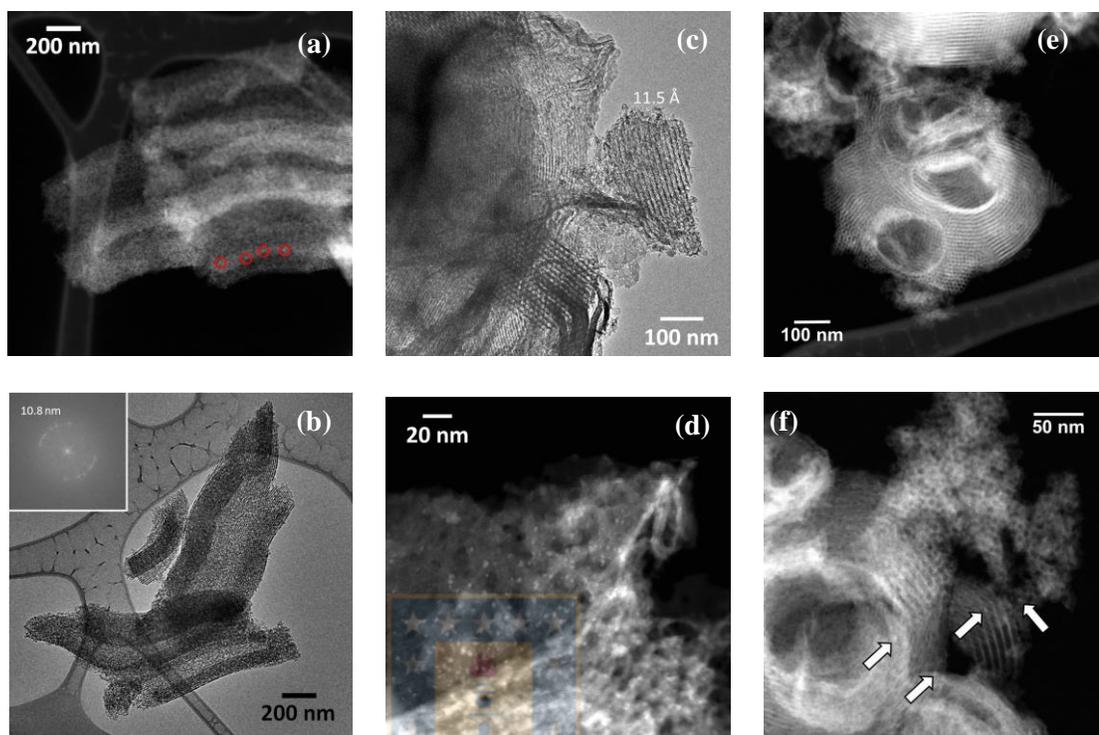


Figura 14: Imágenes HAADF-STEM y HRTEM de los catalizadores: a) y b) Cu/SBA-15; c) y d) Cu/SBA-15 SiAl 10; e) y f) Cu/SBA-15 SiAl 2.

4.4 Técnicas de temperatura programada

4.4.1 Reducción térmica programada (RTP-H₂)

Los perfiles de reducción térmica de los catalizadores son presentados en la Figura 15. Los cambios observados en los perfiles de reducción, sugieren una fuerte influencia de la introducción de aluminio en la reducibilidad de las especies de cobre.

Como se aprecia en la Figura 15, la muestra Cu/SBA-15 exhibe una señal muy pronunciada y casi simétrica centrada a 209 °C. De acuerdo a lo documentado en literatura, se asume que esta señal corresponde a la reducción de especies aisladas de Cu^{2+} y/o a nano-clusters $[\text{Cu}^{\delta+} \text{---} \text{O}^{\delta-} \text{---} \text{Cu}^{\delta+}]_n$ insertos en los poros de la SBA-15 [147] dado a que los análisis de DRX y TEM sugirieron una alta dispersión de la fase de cobre. Esto es razonable dado que en este tipo de sistemas y por el tipo de síntesis adoptado se obtiene la formación de fases de filosilicatos de cobre. Estas fases derivan en especies de CuO altamente dispersas cuando se descomponen durante el proceso de calcinación [136]. Los estudios realizados por Chen y col. [115] y Van der Grift y col. [148] reportan que la reducción de los filosilicatos de cobre cesan en Cu^+ debido a su fuerte interacción con el soporte, soliendo solapar con la señal asociada a la reducción de pequeñas partículas bien dispersadas de CuO a Cu^0 . Luego, la adicional reducción de este tipo de Cu^+ a Cu^0 requiere de temperaturas más altas, superiores a los 600°C [149]. En base a esto último, la ausencia de alguna otra etapa adicional de reducción en la región de altas temperaturas (>600 °C) que pueda ser vinculada a la reducción de Cu^+ a Cu^0 descarta la permanencia de especies de filosilicatos de cobre en el material calcinado

Cu/SBA-15. Además, como se indicó anteriormente, lo más probable es que las fases de filosilicatos que se puedan haber generado durante el proceso de síntesis, se hayan descompuesto en su totalidad durante la etapa de calcinación para generar especies de CuO altamente dispersas.

Conforme la relación molar Si/Al en los materiales disminuye, ocurre un desplazamiento de la señal de reducción hacia altas temperaturas, acompañado de un ensanchamiento y una disminución de su intensidad. El perfil de RTP del catalizador de relación Si/Al = 15 exhibe dos eventos muy marcados desplazados a mayor temperatura que podría corresponder preliminarmente a la reducción de la fase de Cu en dos etapas, de Cu²⁺ a Cu⁺ y de Cu⁺ a Cu⁰.

En tanto, un pequeño hombro de reducción en el lado de alta temperatura de la señal principal es evidenciado en el material de relación Si/Al = 10, el cual debería correlacionarse con el evento a 289 °C observado en el perfil del catalizador con la relación Si/Al = 15. En este caso, el perfil de reducción también sugiere la presencia de dos especies de Cu de distinto comportamiento redox [112]. Según lo evidenciado en sistemas de características similares, la señal que aparece a baja temperatura debe corresponder a la reducción de especies altamente dispersas de Cu²⁺,

mientras que el pequeño hombro que aparece a una temperatura superior podría estar asociado a la reducción de partículas de Cu^{2+} de mayor tamaño (cristalitos de CuO) [133, 145, 149].

La percepción general que se suele tener en los catalizadores a base de cobre es que estos suelen presentar dos etapas de reducción, la primera en la región de baja temperatura atribuida a especies de CuO altamente dispersadas o a especies de Cu^{2+} aisladas y la segunda en la región de alta temperatura, que se asocia a la reducción de la fase bulk de CuO . Sin embargo, esta noción general ha sido rebatida por Patel y col. [150] en su estudio de sistemas de $\text{CuO}/\text{m-Al}_2\text{O}_3$, donde evidenció un comportamiento opuesto. Observó que las especies de Cu-aluminato altamente dispersas generadas por la fuerte interacción del Cu con la alúmina resultaban en amplios perfiles de reducción con señales en zonas de alta temperatura, mientras que los conglomerados de especies de Cu de mayor tamaño se reducían a menores temperaturas. Por tanto, la ampliación de la señal y el desplazamiento hacia altos valores de temperatura que fue observado en los catalizadores $\text{Cu}/\text{SBA-15 SiAl 15}$ y $\text{Cu}/\text{SBA-15 SiAl 10}$ se puede atribuir a un aumento en la heterogeneidad del tamaño de las partículas de cobre como también a la reducción de especies de Cu en diferente interacción con

el soporte, los cuales se ven potenciado con el incremento de la cantidad de Al incorporado [139, 151, 152]. Este desplazamiento del máximo de temperatura en estos materiales parece sugerir el establecimiento de una mayor interacción entre la fase de Cu y las especies de Al formando enlaces Cu-O-Al.

Posteriormente, con el incremento en el contenido de Al en el material, la señal se hace menos pronunciada, más ancha y el máximo se desplaza hacia mayores temperaturas. Esto sugiere una amplia distribución en el tamaño de las partículas y que tiene a lugar la aparición de unos pocos cristalitas voluminosos de CuO. Considerando los resultados de Patel y col., el desplazamiento de las señales de consumo de H₂ a altas temperaturas parece sugerir que la reducción de fase de cobre es dificultada por la presencia de altas cantidades de Al. La ausencia de alguna otra señal adicional a temperaturas superiores a 500 °C descarta la presencia de especies aisladas de CuAlO₂, pues suelen representar la reducción de especies Cu⁺ a Cu⁰ [150]. Por tanto, se concluye que el incremento en la cantidad de Al incorporado en la SBA-15 podría estar afectando la dispersión de las especies de cobre.

Por su parte, la disminución en la intensidad de la señal parece indicar una disminución en la cantidad de especies de Cu disponibles. También se cuantificó el consumo de H₂ para todas las muestras (Tabla 4). Los dos materiales que destacan un mayor consumo de H₂ al consumo teórico son las muestras Cu/SBA-15 SiAl 15 y Cu/SBA-15 SiAl 10. El superior consumo evidenciado en estas muestras nuevamente sugiere una especie de interacción entre las especies de cobre y las especies de aluminio. Partículas pequeñas o aisladas de átomos de Cu en la interfase con el soporte de óxido metálico se torna cargado electropositivamente debido a la transferencia de carga electrónica del metal hacia el soporte [153]. Partículas bien dispersas de óxido de cobre no son fácilmente reducibles a especies metálicas debido a la presencia de vacancias de oxígeno generadas por las especies de Al que fueron introducidas, lo cual protege las especies de Cu⁺ en la interfase contra la reducción [152, 154]. Por consiguiente, esto se traduce en la necesidad de un superior consumo y disolución de H₂ referente al estequiométrico (Tabla 4).

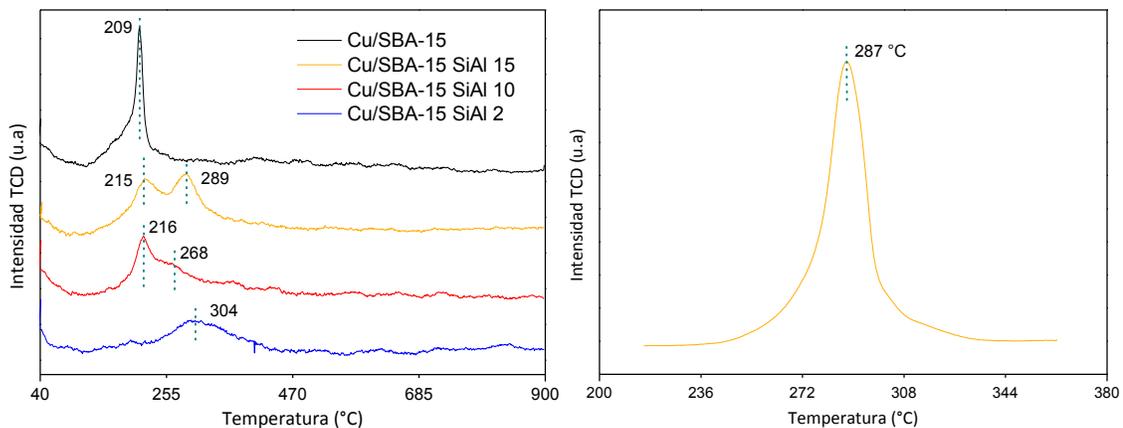


Figura 15: Perfiles RTP-H₂ de catalizadores soportados y del patrón CuO.

Sobre la base de estos resultados, se presume que al incorporar el cobre en los materiales SBA-15 y Al-SBA-15, éste se incorpora en diferentes ambientes cuando varía el contenido de aluminio en el material. En primera instancia, al incorporar el cobre sobre la SBA-15 pura, es más probable que éste se deposite al interior de las paredes mesoporosas y se disperse fácilmente a lo largo de la mesoestructura de la SBA-15 a través de la sustitución de los iones Si^{4+} en la matriz, según lo sugerido por la data extraída desde las técnicas de fisisorción y DRX. En esta condición el cobre se ve forzado a adoptar la estructura del soporte, dando lugar a la formación de filosilicatos de cobre que posteriormente se transforman en partículas CuO de reducido tamaño tras el proceso de calcinación de la muestra. Ello

puede explicar la aguda señal del perfil de RTP-H₂ de Cu/SBA-15. En cambio, en los soportes SBA-15 que contienen aluminio, el cobre se encuentra inmerso en un ambiente químico diferente, pues establece nuevos tipos de interacciones con los átomos de aluminio que previamente fueron incorporados en el material. A esto se suman las interacciones que pueda establecer propiamente con los grupos silanoles y la red de átomos de Si de la SBA-15, los cuales no alcanzaron a ser cubiertos por las especies de Al. Es decir, en la medida que la proporción de Al incrementa, un mayor nivel de recubrimiento de la superficie de la SBA-15 y llenado de los mesoporos es ocasionado por las especies de Al introducidas. En consecuencia el estado de distribución electrónica de la superficie mesoporosa cambia y una fracción de las especies de cobre introducidas no estará estrictamente forzada a adoptar la estructura del soporte dado que estas especies no tendrán la posibilidad de acceder a la matriz de la SBA-15 sino que establecerán una mayor interacción con las especies de aluminio presentes en la capa superficial del soporte que con los propios grupos silanoles disponibles, por lo que se puede presumir que el Cu está presente en la forma de agregados de CuO extraporosos de mayor tamaño. En definitiva, la complejación de los iones Cu²⁺ se produce en diferentes ambientes,

induciendo como resultado un cambio en la dispersión y en las características electrónicas de las partículas de cobre.

En este caso, cabe destacar estos resultados de RTP no pueden ser explicados sólo en términos de la dispersión del cobre. Una cercana comparación de estos resultados con los resultados de DRX y pasivación de N_2O acoplado a RTP- H_2 que se indican en la siguiente sección revelan que, en adición a la dispersión, otros factores incluyendo la cristalinidad de CuO y la interacción entre el cobre metálico y el soporte podrían afectar la reducibilidad de los materiales catalíticos.

4.4.2 Pasivación por N_2O acoplada a RTP- H_2

El área superficial metálica de cobre fue determinada por la adsorción disociativa de N_2O a temperatura controlada seguida por la reducción térmica programada (RTP- H_2) de las capas superficiales de Cu_2O formadas. Los perfiles muestran una señal entorno a la región de 100-180 °C consistente con la data reportada en literatura que suelen asignar las señales dentro de este intervalo de temperatura a la reducción especies Cu_2O superficiales [155]. El mismo comportamiento evidenciado en los perfiles de RTP- H_2 , fue observado en los perfiles de RTP- H_2 de las muestras

pasivadas con N_2O . Los perfiles mostraron un corrimiento de la señal de reducción hacia más altas temperaturas conforme disminuye la relación molar Si/Al. A la vez conforme aumenta el contenido de Al en la muestra, el porcentaje de dispersión del cobre ($\%D_{Cu}$) disminuye, traduciéndose en un aumento del tamaño de partícula. De estos resultados es posible sugerir que el Al estaría interaccionando y anclando las especies de Cu que fueron depositadas en el material promoviendo levemente la formación de conglomerados de partículas de mayor tamaño. Esto conduce a una ligera disminución de la dispersión del Cu y el consecuente desplazamiento de la señal de reducción hacia mayores temperaturas. Sin embargo, el incremento del tamaño no es considerable, aumentando desde un 1,03 a 3,32 nm, básicamente en línea con los resultados provistos por DRX y HRTEM.

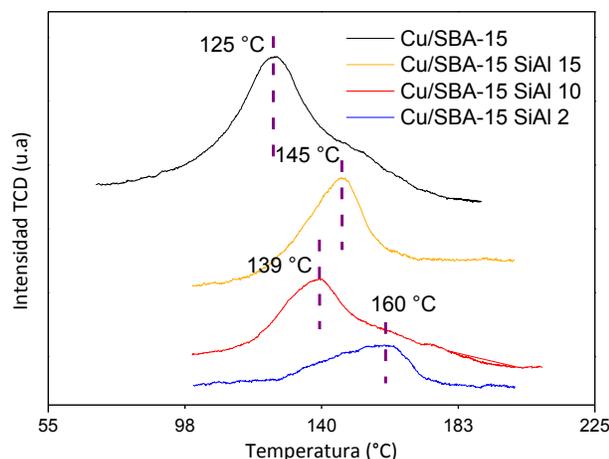


Figura 16: Perfiles RTP- H_2 de catalizadores pasivados con N_2O .

Tabla 4: Caracterización de los catalizadores por RTP-H₂ y por pasivación por N₂O.

Muestra	Consumo de H ₂ teórico ^a ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Consumo H ₂ experimental ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^b	H ₂ /N ₂ O consumido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Dispersión (%D)	d ^c (nm)
Cu/SBA-15	897	815	332	84,4	1,03
Cu/SBA-15 SiAl 15	793	1136	192	48,7	1,78
Cu/SBA-15 SiAl 10	755	918	201	51,0	1,70
Cu/SBA-15 SiAl 2	740	768	103	26,2	3,32

^a Calculado a partir de los datos de ICP-AES.

^b Calculado a partir del RTP-H₂.

^c d: Tamaño de partícula determinada por pasivación de N₂O acoplado a RTP-H₂.



4.5 Propiedades ácidas

4.5.1 Desorción térmica programada de amoníaco (DTP-NH₃)

La acidez total de todos los materiales sintetizados fue determinada mediante la técnica de desorción térmica programada de amoníaco. En la Tabla 5 se listan los valores de acidez total correspondiente a ambas series de muestras, determinadas a partir de la deconvolución las curvas de DTP-NH₃ mostradas en la Figura 17 dentro del intervalo de temperatura de 80-350 °C. Los perfiles de DTP-NH₃ de los sistemas Al-SBA-15 fueron bastante similares (Figura 17 a) con un débil pico de adsorción en el intervalo de temperatura entre los 85 a 350°C el cual se hace más evidente con el creciente contenido de Al en las muestras, sugiriendo que la creación de sitios ácidos de baja y mediana fuerza son asociadas a las especies de Al. Mientras que el perfil de la SBA-15 pura no muestra una distintiva señal de desorción como consecuencia de la sola presencia de grupos silanoles en superficie, según la literatura [156]. A su vez, los valores de acidez total obtenidos desde el análisis (Tabla 5) también corroboran que la acidez de las muestras está vinculada a la incorporación de las especies de Al, desde que la SBA-15 no tiene acidez considerable. Además, la población de sitios

ácidos incrementa al elevar la cantidad de aluminio en la muestra. Este aumento en el número de sitios ácidos es atribuido a las vacancias o los grupos hidroxilos generados por las especies de Al que fueron incorporadas por efecto de la sustitución isomórfica de los átomos de Si de la red y por los procesos de condensación con los grupos silanoles superficiales durante el proceso de síntesis, respectivamente. Sin embargo, cabe destacar que la muestra SBA-15 SiAl 10 escapa de esta tendencia, mostrando una caída en la cantidad de NH_3 desorbido.

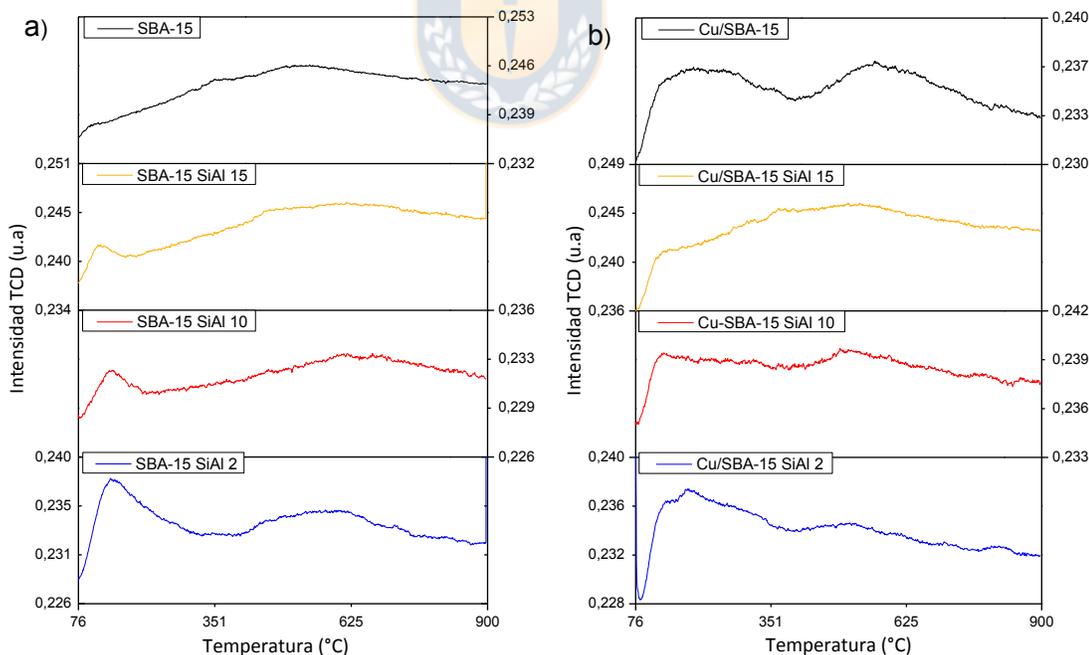


Figura 17: Perfiles de DTP- NH_3 : a) soportes; b) catalizadores.

Tabla 5: Medidas de acidez por DTP-NH₃ y FTIR-Py.

Muestra	Acidez total por DTP-NH ₃ (μmol g ⁻¹)	C _{Brönsted} ^a (μmol g ⁻¹)	C _{Lewis} ^b (μmol g ⁻¹)	C _{Brönsted/Lewis} ^c
SBA-15	253	0	0	0
SBA-15 SiAl 15	351	21	7	3,0
SBA-15 SiAl 10	202	1	3	0,3
SBA-15 SiAl 2	844	67	43	1,6
Cu/SBA-15	990	0	59	-
Cu/SBA-15 SiAl 15	772	0	79	-
Cu/SBA-15 SiAl 10	764	0	45	-
Cu/SBA-15 SiAl 2	1629	20	121	0,2

^a Concentración de sitios ácido de Brönsted.

^b Concentración de sitios ácidos de Lewis.

^c Razón entre los sitios ácidos de Lewis-Brönsted.

Por otra parte, la adición del cobre contribuyó a un incremento de la acidez total de los materiales. Los perfiles de los catalizadores exhibieron una señal de desorción mucho más amplia entre 80 y 350 °C. El análisis semi-cuantitativo de DTP-NH₃ (Tabla 5) realizado en este intervalo de temperatura reveló que en términos generales los valores de acidez total tuvieron un drástico crecimiento, sugiriendo que el cobre proporciona acidez a los soportes, atribuibles a las especies Cu²⁺. Estos valores de acidez total también evidencian el efecto de la carga de Al en la acidez. La acidez total muestra una positiva tendencia con la disminución de la relación molar Si/Al, similar a la de los soportes, a excepción del catalizador Cu/SBA-15 que presenta un valor superior. Esto último guarda relación con la

dispersión de la fase de cobre en la matriz de la SBA-15 y la disponibilidad de sitios de cobre superficial pues como lo indicó la medición de pasivación por N_2O acoplado a RTP- H_2 , fue notado un decrecimiento en la cantidad de especies de cobre superficial con la progresiva incorporación del Al. Esto quiere indicar que, si analizamos la contribución del cobre a la acidez del material desde la perspectiva de especies superficiales activas de Cu, ésta se ve disminuida con el aumento del contenido de aluminio. Sin embargo, desde el punto de vista de la interacción que establece el Cu con los sitios de Al^{3+} en dominios adyacentes, su contribución a la acidez se ve potenciada a más altas cargas de Al.

Esto quiere decir que la contribución del cobre a la acidez de los materiales no descende de tan sólo de las especies aisladas que puedan estar disponibles en superficie, sino más bien resulta de la interacción establecida con las especies de Al.

4.5.2 Espectroscopia FTIR de adsorción de piridina (FTIR-Py)

Para evaluar la naturaleza y la concentración de sitios ácidos presentes en la serie de materiales, se desarrollaron análisis de adsorción de piridina por espectroscopia FTIR. La piridina es reconocida como una molécula de carácter básico que puede interactuar por medio de su par de electrones libres con los sitios ácidos del material. A partir de las perturbaciones vibracionales que sufre la molécula cuando es adsorbida en la superficie del sólido es posible identificar el tipo de interacción y la clase de sitio interviniente en la interacción (Lewis o Brønsted). Cuando la piridina interactúa con sitios Brønsted superficiales, la presencia de iones Piridinios (PyH^+) es evidenciada por las bandas de absorción a ~ 1540 y $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la observación de bandas a ~ 1620 y $\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida a piridina enlazada coordinativamente a centros ácidos Lewis. La banda a $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ es asignada a piridina asociada con ambos sitios ácidos Brønsted y Lewis [141]. Las desviaciones en las posiciones de estas bandas están supeditadas a la fortaleza de los sitios ácidos en cuestión. Los espectros de todas las muestras son presentados en la Figura 18. En términos generales se evidenció un incremento en la acidez de los

materiales con la presencia del Al en la SBA-15. Observando la serie de espectros de los soportes (Figura 18 a), es posible notar que el espectro de la SBA-15 pura exhibe 2 bandas de absorción muy débiles (1444 y 1590 cm^{-1}) que fueron atribuidas a especies de piridina fisisorbida o piridina enlace-H (Py-Phy o Py-H) en la superficie del material formando enlace hidrógeno entre la piridina y los grupos silanoles superficiales (Py-HO-Si) [71, 156]. En tanto, los materiales Al-SBA-15 exhibieron bandas correspondientes a la piridina adsorbida en sitios ácidos Lewis (1453 y 1619 cm^{-1}), sitios ácidos Brönsted (1545 y 1637 cm^{-1}) y a piridina asociada con ambos sitios Lewis y Brönsted (1491 cm^{-1}). Esto indica la creación de mayores cantidades de sitios ácidos Lewis cuando se alcanzan altas cargas de Al. No obstante, aun así todos los soportes presentan una mayor concentración de sitios ácidos Brönsted que sitios ácidos Lewis. En términos generales, la intensidad de estas bandas incrementó gradualmente con el creciente contenido de Al en las muestras. Esto sugiere que la inserción de las especies de Al mejora la acidez de los materiales.

Las especies de Al son incorporadas en la matriz de la SBA-15 por sustitución isomórfica en dominios tetraédricos (AlO_4) junto con la generación de Al en ambiente octaédrico (extra-red AlO_6) [141]. La

sustitución isomorfica fue cercanamente alcanzada en la muestra SBA-15 SiAl 15, dando lugar a un menor número de grupos silanol libres, debido a la ausencia casi completa de piridina ligada a hidrógeno (Py-H) [71]. En este sentido, la muestra SBA-15 SiAl 15 presenta 21 y 7 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de $C_{\text{Brönsted}}$ y C_{Lewis} respectivamente (Tabla 5). Con un mayor aumento de la carga de Al y en lo que respecta a la muestra SBA-15 SiAl 10, se vuelven a visualizar grupos de silanol libres debido a la presencia de Py-H (1590 cm^{-1}). Tentativamente se puede sugerir que para esta muestra las especies de Al se incorporaron isomórficamente en la SBA-15 acompañada del crecimiento de una fracción de especies Al-extra-red. A este nivel pueden producirse pequeños agregados de especies Al_xO_y , como sugieren los resultados de espectroscopia de adsorción de CO comentado más adelante (Figura 23). De hecho, este resultado también coincide con el experimento de DTP- NH_3 . Esta característica puede estar asociada con los cambios en la regularidad de la estructura de poros promovidos por la presencia de una mayor carga de Al. En este sentido, comienza a aparecer de forma más marcada una fracción de contribución de orden de corto alcance, tal como lo evidencian los análisis de DRX y HRTEM. La aparición de los dominios de corto alcance puede producir la rotura de los canales generando nueva

porosidad y paredes de poro expuestas, dando lugar a grupos hidroxilo, que a su vez, pueden adsorber físicamente piridina unida por hidrógeno (Py-H) [71]. La acidez observada para la SBA-15 SiAl 10 puede atribuirse a la disminución del número de especies de Al aisladas y, en consecuencia, de la concentración de sitios ácidos y de la acidez del material en comparación con la SBA-15 SiAl 15.

En el caso de la muestra SBA-15 SiAl 2 las bandas aparecen ligeramente desplazadas hacia altos valores de número de onda comparado al resto de las muestras, indicando una mayor cantidad y fuerza de los sitios ácidos. Las intensidades de estas bandas de absorción incrementan considerablemente en la SBA-15 SiAl 2. Las bandas de absorción IR a 1453 cm^{-1} pueden interpretarse en términos de la superposición de dos bandas atribuida a la piridina unida por hidrógeno y al aducto del tipo Lewis [157]. Según Chanquía y col [157] la banda a 1590 cm^{-1} observada para bajas razones molares Si/Al se desplaza hacia 1619 cm^{-1} para altas relaciones molares Si/Al y puede ser asignada a piridina coordinada sitios ácidos débiles de Lewis. La mayor carga de Al introduce tanto acidez Lewis como la de Brönsted en la estructura de la SBA-15. Así mismo, para esta muestra, se observó una fuerte pérdida del orden de largo alcance y la aparición del

orden de corto alcance en la estructura. Esto podría generar también dominios de diferente acidez. A altos contenidos de Al, un crecimiento de los agregados Al_xO_y es posible. Por otra parte, las medidas de FTIR-Py también revelaron un cambio en la acidez superficial con el incremento de la cantidad de Al. La razón entre la concentración de sitios ácidos Brönsted y sitios ácidos Lewis depende del contenido de Al (Tabla 5). La razón Brönsted/Lewis (C_B/C_L) de la SBA-15 Si/Al 2 fue la más alta entre las muestras SBA-15 que contienen Al. Sin embargo, todas las muestras presentan una alta concentración de sitios ácidos Brönsted que de Lewis. Esto indica que los alúmino-silicatos mesoporosos con Si/Al menores a 10 resultan en materiales con altas cantidades de sitios ácidos Brönsted.

Además, la razón entre la concentración de sitios ácidos Brönsted y la concentración de sitios ácidos Lewis ($C_{Brönsted}/C_{Lewis}$) también muestra una dependencia con la composición de las muestras, disminuyendo los valores desde 3.0 a 1.6 cuando la razón Si/Al disminuye de 15 a 2.

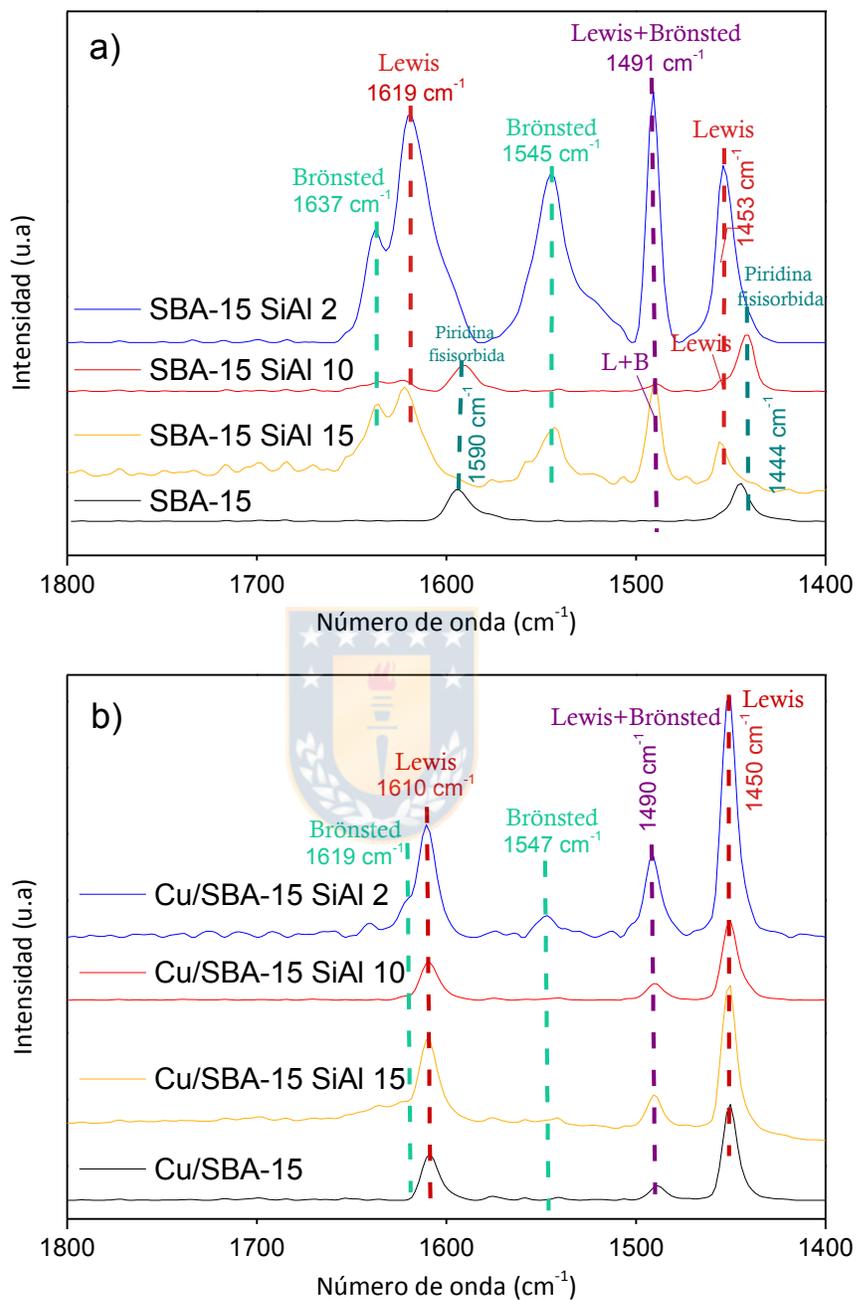


Figura 18: Espectros FTIR de cada muestra en la región de OH antes de la adsorción de piridina en las muestras: a) serie de soportes; b) serie de catalizadores.

En tanto, en la Figura 18 b) se presentan los espectros de la serie de catalizadores, donde se evidencia que la incorporación de la fase de cobre tiene un efecto en la naturaleza de la acidez de los soportes Al-SBA-15. La posición de las bandas de estos espectros fueron similares al de los soportes y evidentemente tras la introducción del cobre las bandas de absorción a 1450 y 1610 cm^{-1} correspondientes a la piridina enlazada coordinativamente a sitios ácidos Lewis, presentaron una mayor intensidad. Por el contrario, la intensidad de las bandas correspondientes a sitios ácidos Brönsted disminuyó. Estas diferencias en las contribuciones de las bandas de absorción indican que la incorporación del cobre en la estructura silícea de la SBA-15 genera sitios ácidos de Lewis superficiales y claramente las especies de Cu son distribuidas principalmente en los sitios ácidos Brönsted de los soportes Al-SBA-15. Estas observaciones son consistentes con la evolución de la acidez total como fue anteriormente discutida por DTP-NH₃. De acuerdo a lo descrito por Chanquía y col. en su trabajo de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Cu (Cu-MMS), el origen de estos sitios ácidos de Lewis se puede atribuir principalmente a especies de Cu posiblemente coordinadas con átomos de oxígenos en la red de la SBA-15.

4.5.3 Espectroscopia FTIR

Las muestras fueron analizadas por espectroscopia FTIR para obtener más información acerca de su estructura. En términos generales los espectros FTIR de los soportes (Figura 19) son bastante similares entre sí, exhibiendo las mismas bandas con ligeras variaciones. Primero, el espectro de la SBA-15 exhibe bandas a 3461 and 1632 cm^{-1} que son asignadas a los modos de vibración de estiramiento (ν) y de flexión (δ) de los enlaces -OH de los grupos silanoles y agua adsorbida respectivamente. También son visualizadas en esta muestra otras 4 bandas adicionales a 1073, 953, 795, 460 cm^{-1} siendo atribuidas a vibraciones de estiramientos (ν) de enlaces Si-O-Si , Si-OH , T-O ($\text{T} = \text{Si}$ o Al) y vibración de flexión (δ) del enlace Si-O-T [156]. El resto de los soportes silíceos modificados con aluminio presentan las mismas bandas de transmisión, pero en ellos se observa una leve variación en la posición y en la intensidad de éstas con la relación Si/Al . Cabe notar que en términos relativos la banda a 1073 cm^{-1} correspondiente al modo de estiramiento asimétrico (ν) del enlace Si-O-Si es mucho más pronunciada en la muestra SBA-15 SiAl 10 en comparación al resto de las muestras, lo que indica una mayor población de enlaces Si-O-Si . También

es posible notar una variación en la intensidad de las bandas a 3461 cm^{-1} y 1632 cm^{-1} ante la incorporación del Al en la SBA-15. Es posible que el aluminio al ser incorporado en la mesoestructura silícea interactúe con los grupos silanoles presentes en superficie, formando puentes de grupos hidroxilos y a la vez va generando una mayor población de centros ácidos que contribuyan a una mayor capacidad de adsorción de H_2O . Mientras que el desplazamiento de las bandas hacia menor número de onda conforme son introducidos los heteroátomos sugiere una fuerte interacción entre el aluminio y la sílice, involucrando la formación de enlaces Si-O-Al [137]. Esto es comprensible si se considera que en efecto que la longitud del enlace Al-O es mucho mayor que la del enlace Si-O, por lo cual ello conduce a una disminución de la constante de fuerza, disminuyendo la constante de fuerza y por consecuencia conduciendo a una disminución en la frecuencia vibracional del enlace, calculado desde la fórmula $\nu = (\frac{1}{2}\pi c)\sqrt{k/u}$ [137].

Adicionalmente, la disminución en intensidad de la banda a 953 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace (ν) Si-OH exhibida por la SBA-15 puede corroborar la incorporación del Al en la SBA-15. Esto significa el consumo progresivo de los grupos silanoles presentes en la SBA-15 por

reacciones de condensación con los átomos de Al durante el proceso de aluminación del material.

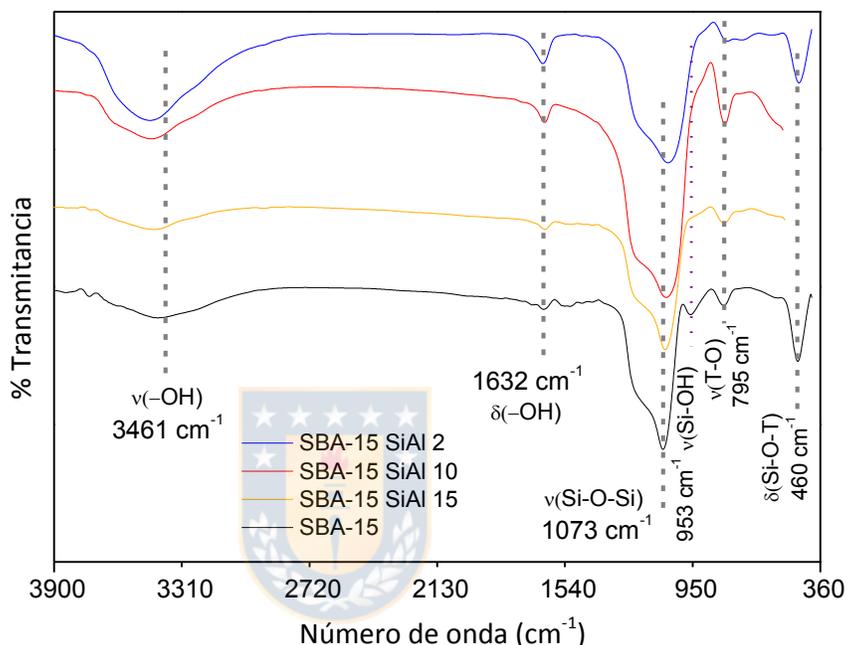


Figura 19: Espectros FTIR de las muestras SBA-15 y Al-SBA-15.

Por otro lado, en los espectros FTIR de los catalizadores (Figura 20), se logra observar las mismas bandas pero con un leve desplazamiento en su posición. La migración de las bandas de absorción hacia longitudes de ondas más altas puede ser atribuido a la incorporación de los átomos de Cu en el marco de la SBA-15. Sin embargo, es posible concluir que no existen cambios considerables en la estructura del material debido a la introducción de las especies de Cu.

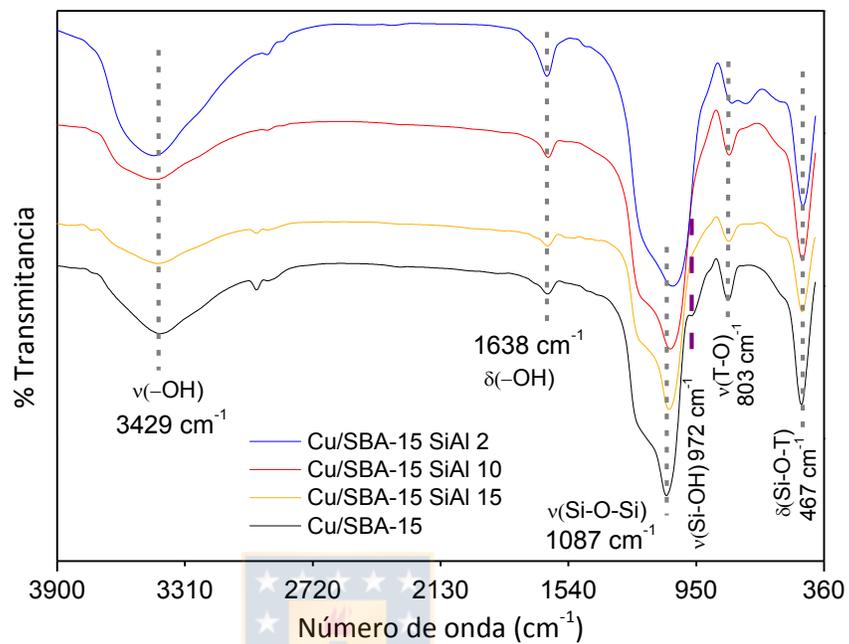


Figura 20: Espectros FTIR de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x.

4.5.4 Espectroscopia FTIR en la región de grupos hidroxilos (-OH)

Con la finalidad estudiar los cambios en la naturaleza y la distribución de los grupos hidroxilos en esta serie de materiales mesoestructurados y para reunir mayor información respecto a la formación los sitios ácidos superficiales, fueron realizados análisis por espectroscopia FTIR en la región de los grupos hidroxilos. En la Figura 21 se presentan los espectros correspondientes a esta región de esta serie de materiales calcinados, tanto de los soportes como de los catalizadores. El espectro IR de la sílice pura SBA-15 es dominada por una banda intensa bien definida a 3739 cm^{-1} con una cola ligeramente asimétrica hacia la región de baja frecuencia (3679 cm^{-1}), lo cual es típicamente observado en esta clase de material. Mientras que al comparar el espectro del resto de los soportes con el espectro de la SBA-15 pura, es posible observar una evidente alteración en la distribución de los grupos OH tras la variación del contenido de Al en el material. La intensidad de la banda a 3739 cm^{-1} en estos materiales disminuye y la cola de esta banda se torna mucho más evidente conforme disminuye la relación molar Si/Al. De acuerdo a lo reportado en literatura [55, 70, 158], la banda a 3739 cm^{-1} se atribuye a la vibración de

estiramiento de los grupos aislados de silanoles terminales $\nu(\text{O-H})$, mientras que la cola a baja frecuencia en torno a 3670 cm^{-1} es asignada a la interacción entre los grupos hidroxilos vecinales por enlaces puente hidrógeno (-H), siendo un indicativo de la perturbación de los sitios Si-OH [147]. Por tanto, la amplia distribución que aparece alrededor de $3680\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ en nuestras muestras que contienen Al podría ser atribuible a la formación de nidos de grupos silanoles vecinales como resultado de la perturbación generada por las especies de Al introducidas en el material, las que se ven involucradas en los procesos de condensación entre grupos silanoles y aluminosilanoles durante su inserción. Cabe destacar por lo demás que esta componente se ve mucho más pronunciada en el material de menor relación molar Si/Al (Si/Al 2) sugiriendo la presencia de grupos hidroxilos en especies de Al parcialmente segregadas al exterior de la matriz de la SBA-15. No obstante, estas especies Al-OH normalmente absorben en la región de $3700\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$ y se ven solapadas a las bandas correspondientes a los silanoles enlazados por puente hidrógeno, por lo cual ellas resultan muy difíciles de detectar.

En base a esta perturbación visualizada en los grupos silanoles, también es posible fundamentar la creación de los sitios ácidos en estos materiales

detectados por los análisis anteriores, pues apoyado en el estudio realizado por Hensen y col. [78] la sustitución de especies de Al en la SBA-15 va generando una perturbación del ambiente químico de la red silícea, potenciando la formación de sitios ácidos de distinta naturaleza a través de la formación de grupos puentes de hidroxilos con los sitios hidroxilos aislados que están presentes en alta abundancia en la superficie de la SBA-15.

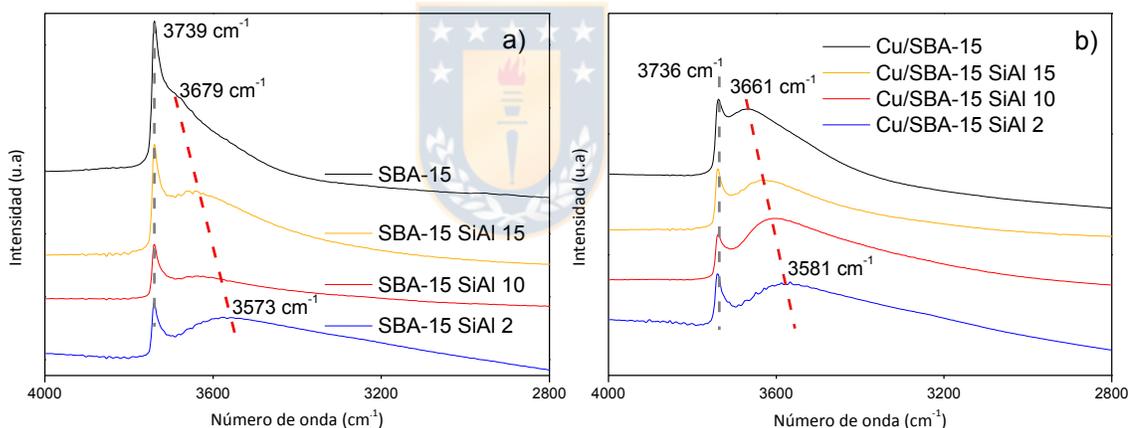


Figura 21: Espectros FTIR en la región de OH de cada muestra después de tratamiento térmico a 150 °C en flujo de Ar.

En la Figura 22 se muestra una representación reportado en el trabajo realizado por Hensen y col. que ilustra de forma más clara esta idea, indicando una representación simplificada de la superficie de las sílicas-alúminas amorfas y la manera en que se produce la perturbación de los grupos hidroxilos formando sitios de interacción puentes. La incorporación

de las especies de Al modifica la distribución de los grupos silanoles en superficie, promoviendo la condensación entre las especies hasta formar conglomerados aislados a bajas relaciones Si/Al. Estos autores enfatizan la naturaleza heterogénea de las sílicas-alúminas amorfas debido a que su naturaleza amorfa hace que estos sitios sean mucho menos definidos en relación a otros sistemas, como las zeolitas por ejemplo.

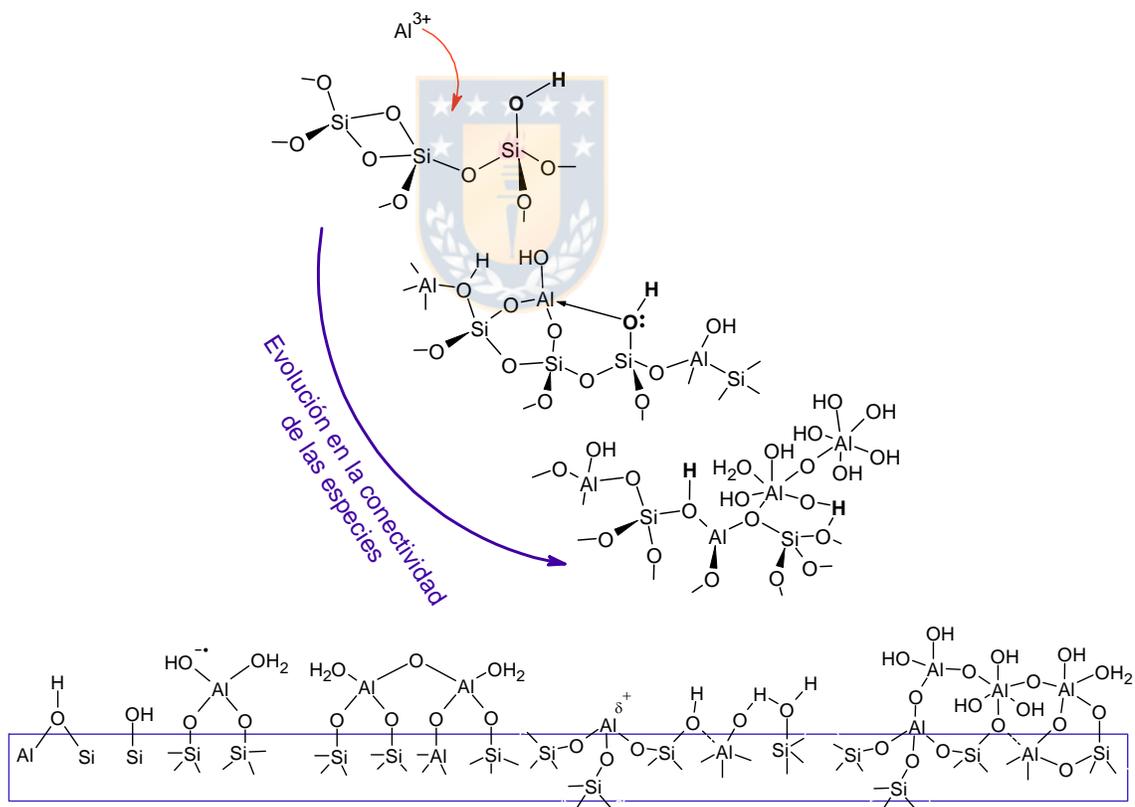


Figura 22: Representación esquemática de la evolución en la interacción y conectividad de las especies con el incremento del contenido de Al. La población de grupos silanoles de la superficie de una típica sílice-alúmina amorfa, de izquierda a derecha: grupo puente hidroxilo.

Por otra parte, respecto a los catalizadores es posible observar que los espectros están dominados por las mismas bandas de absorción, sin embargo, se obtuvo una significativa disminución de la banda a 3736 cm^{-1} y la ampliación de la contribución entre 3690 y 3540 cm^{-1} . La ampliación de esta banda se puede asignar a la interacción de grupos OH vecinales como grupos Si-OH, Al-OH y Cu-OH sugiriendo la inserción del Cu en la SBA-15 en la forma de átomos de Cu enlazados a 4 átomos de oxígeno.



4.5.5 Espectroscopia FTIR de adsorción de CO (FTIR-CO)

La fuerza y naturaleza de los sitios ácidos presentes en la superficie de los soportes fueron estudiadas a través de la técnica de espectroscopia FTIR de adsorción de CO. A bajas temperaturas (-196 °C), las moléculas de CO pueden formar enlace hidrógeno con los sitios ácidos Brönsted, causando la perturbación de las vibraciones O-H y también puede formar enlaces de coordinación con sitios ácidos Lewis. En la Figura 23 se presentan los espectros IR de CO para la serie de materiales en presencia de CO a presiones de equilibrio crecientes. El espectro de la SBA-15 exhibe dos bandas muy distinguidas. La banda centrada a 2138 cm^{-1} (atribuida a CO condensado en la superficie de la SBA-15) y la banda a 2158 cm^{-1} (atribuida al CO adsorbido en débiles grupos silanoles) [159, 160]. La débil banda que se aprecia a 2110 cm^{-1} con el incremento de la cobertura de CO, se deriva de la coordinación del monóxido de carbono al grupo silanol mediante su átomo de oxígeno. La ausencia de otra banda de absorción $>2180\text{ cm}^{-1}$, indica la ausencia de sitios ácidos Lewis en la SBA-15 [159].

En cambio, en los espectros de las muestras que contienen aluminio se observa el desplazamiento de la banda desde 2158 cm^{-1} a 2164 cm^{-1} a

Si/Al = 10 y a 2170 cm^{-1} a la razón Si/Al = 2. El desplazamiento hacia mayor número de onda de esta banda que es asociada a la interacción del CO con las especies Si-OH (2158 cm^{-1}), sugiere que el hecho de incorporar aluminio en la matriz de la SBA-15, se van generando sitios ácidos en la estructura de la sílice. Estos sitios son cada vez de mayor fuerza en la medida que el contenido de Al es mayor. En el espectro IR de la muestra SBA-15 (Figura 23 a) la posición de la banda de CO unido a hidrógeno es invariante de la presión de CO, destacando la acidez uniforme, aunque débil, de los grupos silanoles. En la serie de espectros de la SBA-15 SiAl 10, la componente del CO unido a hidrógeno aparece alrededor de 2170 cm^{-1} a bajas presiones parciales de CO (P_{CO}) y luego al incrementar la P_{CO} , esta componente se desplaza hacia menores longitudes de onda. Adicionalmente, esta componente llega a ser mucho más amplia a altas P_{CO} ya que los grupos silanoles también interactúan con el CO. En los estudios de P_{CO} más altos, el máximo de este pico se sitúa a 2164 cm^{-1} , cerca de los valores a 2158 cm^{-1} que fueron medidos para la muestra SBA-15 pura. Con la razón Si/Al = 2 este pico se desplaza incluso a números de ondas más altos a bajas presiones P_{CO} ($\sim 2176\text{ cm}^{-1}$) y esta componente permanece estrecho. A P_{CO} más altas, el pico se centra a 2170 cm^{-1} , mucho más alto

que 2158 cm^{-1} observado para la muestra SBA-15 (un hombro de muy baja intensidad puede también ser visto a alta P_{CO} indicando la presencia de una pequeña cantidad de grupos Si-OH en la muestra).

También se observa la aparición de dos bandas adicionales centradas a 2190 y a 2230 cm^{-1} las que son atribuidas a la coordinación del CO a sitios Al^{3+} aislados en superficie, señalando la presencia de sitios ácidos Lewis en la superficie de la SBA-15 Si/Al 2. La forma débil de estos sitios ácidos da lugar a la banda a 2190 cm^{-1} mientras que la forma fuerte da lugar a la absorción a 2230 cm^{-1} . La aparición de estas dos componentes adicionales indica que a estos altos contenidos no todos los iones Al^{3+} se incorporaron a la estructura de la SBA-15, sino que formaron clusters Al_xO_y en los mesoporos.

En el caso de la muestra con relación molar Si/Al = 10 existe sólo la componente a 2230 cm^{-1} , de baja intensidad, que puede asignarse a moléculas de CO enlazadas a Al^{3+} ácidos de Lewis. Sin embargo, a Si/Al = 2 (alto contenido de Al) una larga cantidad de iones Al^{3+} “extra-red” están presentes exhibiendo diferentes coordinaciones que son manifestados por las dos distintas frecuencias vibracionales a 2190 y 2230 cm^{-1} [161]. Por tanto, la disminución tanto de la concentración de sitios ácidos como de la

acidez total que evidencian los resultados de FTIR-Py y DTP-NH₃ para la relación Si/Al = 10 puede explicarse por la formación de pequeños agregados Al_xO_y producidos por la aparición de dominios de orden de corto alcance que pueden generar diferente acidez como lo sugiere la débil banda a 2230 cm⁻¹ obtenida en el espectro FTIR-Py.

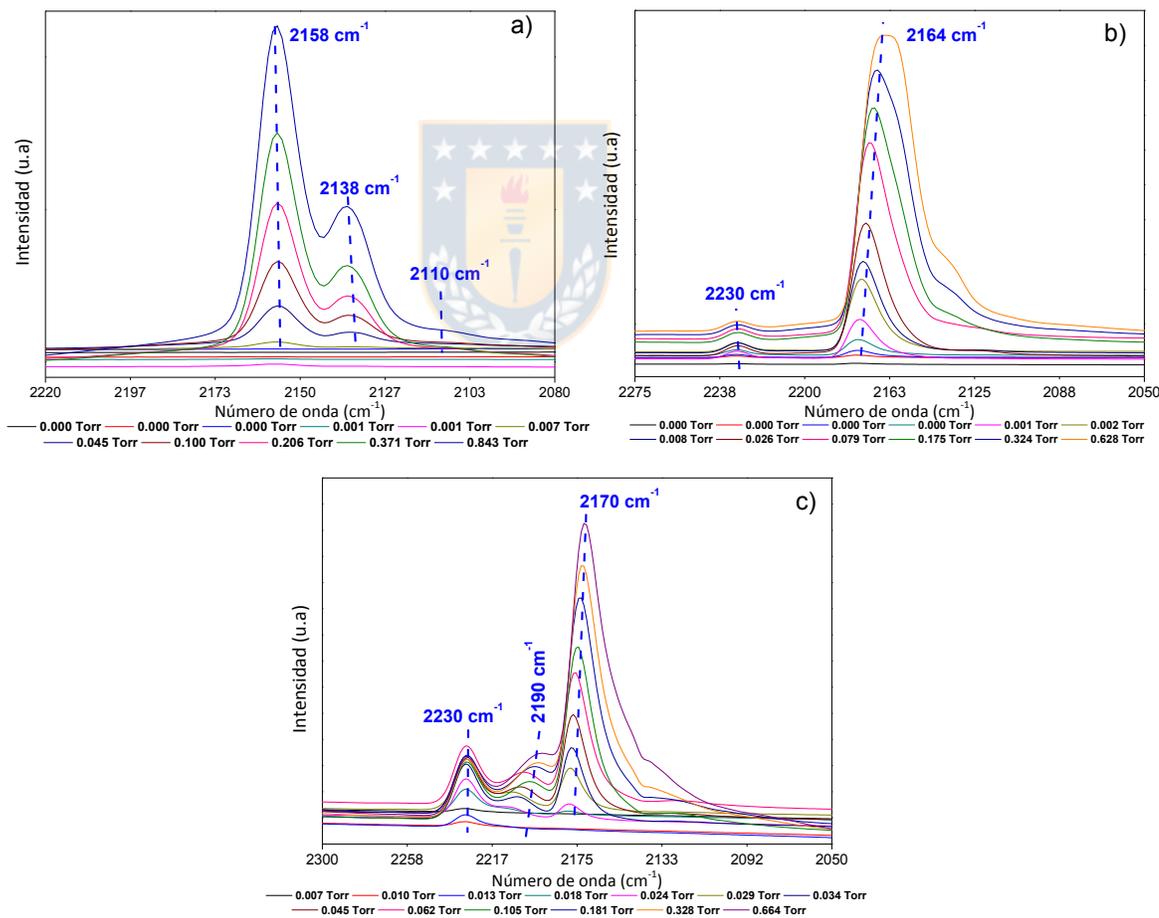


Figura 23: Espectros FTIR de adsorción de CO a -196 °C de los soportes calcinados a) SBA-15; b) SBA-15 Si/Al 10 y c) SBA-15 Si/Al 2.

4.6 Análisis espectroscópicos

4.6.1 Espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis (DRS UV-Vis)

En la presente sección se analizan los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis del espectro electromagnético para toda la serie de materiales. El análisis de estos espectros permitirá obtener información acerca del ambiente de coordinación de los centros metálicos presentes en las muestras, así como distinguir la localización de éstas según la forma y la posición de las bandas.



La técnica de espectroscopia DRS UV-Vis ha sido también utilizada para distinguir entre especies de aluminio intra-red y extra-red. En la Figura 24 se presentan los espectros DRS UV-Vis de los soportes. En el espectro DRS UV-Vis de la SBA-15 fue observada una banda de absorción a 205 nm. Esta señal es típicamente asignada a la estructura de la sílice que son sintetizadas en condiciones de pH de bajo valor [162]. Es posible que bajo estas condiciones de síntesis se produzcan leves distorsiones en el marco de la SBA-15 dando lugar a defectos de estructura y deslocalización de cargas que puedan ser responsables de estas absorciones en esta región del espectro UV-Vis [163]. Esta banda se amplía y desplaza levemente a 216

nm en los materiales Al-SBA-15 lo cual es asociado al enlace Al-O debida a las transiciones de transferencia de carga ligando-metal de aluminio tetra-coordinado, el cual es característico de las alúmina-sílicas. Adicionalmente un hombro es observado en el material de relación molar Si/Al = 2. Este hombro está posicionado a 270 nm y es atribuido a la formación de aluminio extra-red.

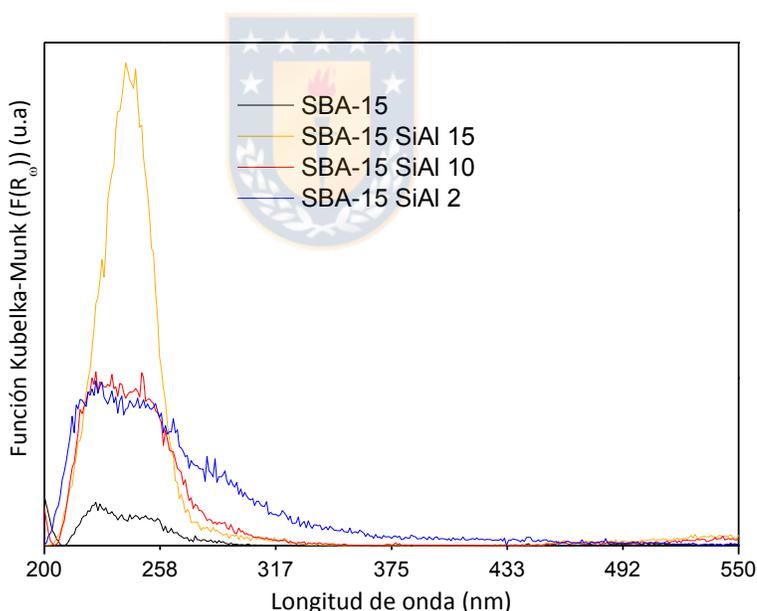


Figura 24: Espectros DRS UV-Vis de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15.

Por otra parte, en la Figura 25 son presentados las gráficas de la función Kubelka-Munk en función de la energía del fotón incidente para la serie de soportes SBA-15 y Al-SBA-15 para determinar la variación de la

energía de borde conforme varía la relación molar Si/Al en las muestras. Las energías de borde determinadas a partir de estas gráficas indican una disminución en su valor conforme disminuye la relación molar Si/Al, en correlación con el leve desplazamiento hacia mayor longitud de onda de las bandas observadas en los espectros DRS UV-Vis de la Figura 24. Esto permite proponer que las especies de Al inducen un mejoramiento en la movilidad electrónica de la SBA-15, disminuyendo el band-gap del material. Esto quiere decir que mejora las propiedades eléctricas y el carácter semiconductor del sistema [164]. Además, esto puede reflejar que las especies de Al tienden a volverse ligeramente más grande conforme aumenta la cantidad de Al en el material, es decir, tienden a establecer interacciones entre ellas mismas, formando partículas de mayor tamaño.

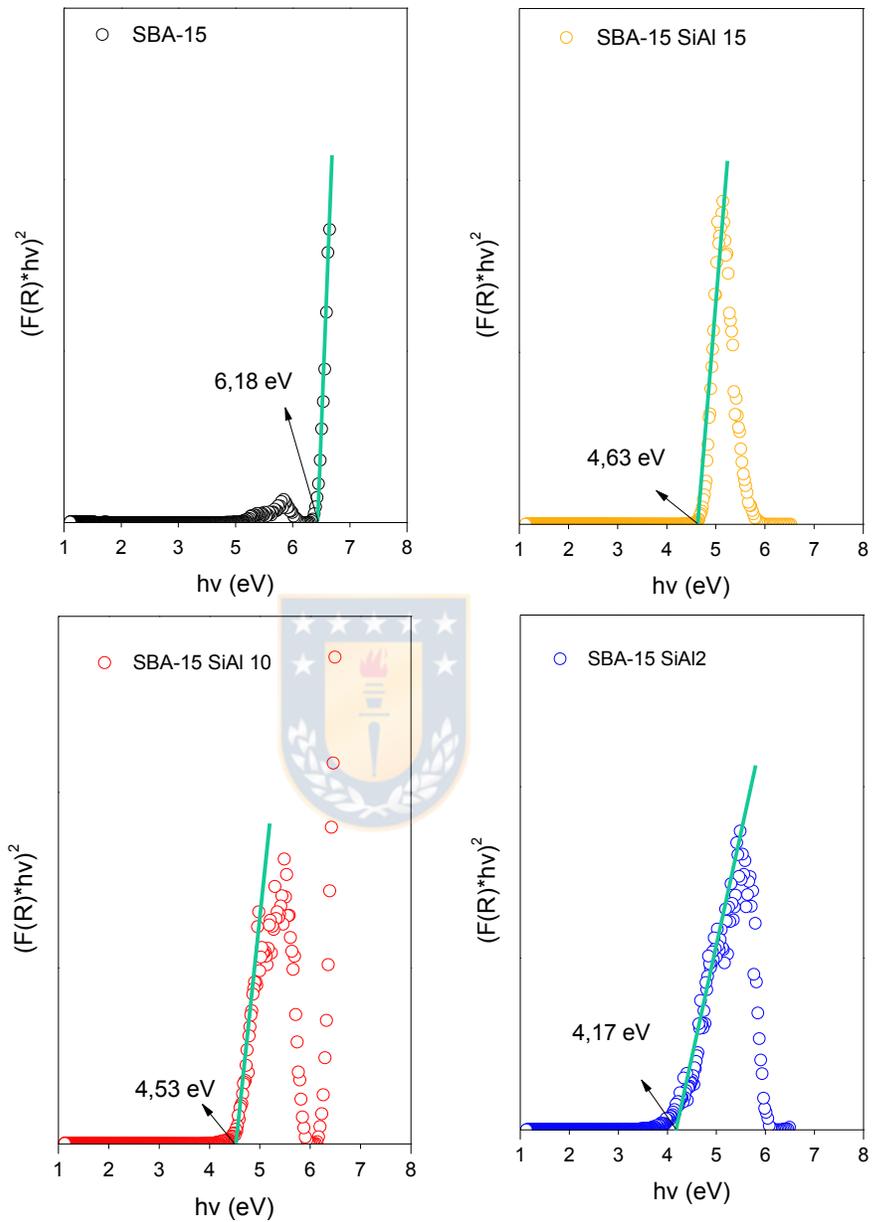


Figura 25: Energías de borde determinadas por la función Kubelka-Munk para la serie de soportes.

Estudios previos sobre materiales mesoporosos del tipo Cu-MMS y Cu/SBA-15 detallan las asignaciones de las diferentes especies de Cu a las

bandas según sus posiciones en los espectros DRS UV-Vis [137, 147, 157]. Esta técnica permite la identificación y caracterización de la coordinación del ion metálico y su existencia en posiciones intra-red y/o extra-red en este tipo de materiales. Según estos estudios, bandas en la región entre 200-400 nm (3.5-6.2 eV) pueden ser relacionadas a cationes $\text{Cu}^{\delta+}$ mononucleares en posible coordinación con los oxígenos de la red mesoporosa del material, las bandas correspondientes a la región 400-600 nm son asignadas a cadenas lineales de *nanoclusters* oligonucleares $[\text{Cu}^{\delta+} \text{---} \text{O}^{\delta-} \text{---} \text{Cu}^{\delta+}]_n$ insertados al interior de los canales mesoporos, en tanto especies segregadas tipo bulk de CuO en la estructura silícea están relacionadas con sub-bandas que aparecen entre 600-800 nm (1.5-2.1 eV). Estas últimas deben corresponder a transiciones *d-d* spin-permitidas ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ de iones Cu^{2+} en un ambiente octaédrico y ambiente octaédrico distorsionado.

Entonces, basado en estas asignaciones, es posible correlacionar la evolución en el carácter estructural de las especies de Cu en función de la variación de la razón Si/Al a partir de los espectros DRS UV-Vis presentados en la Figura 26. La presencia de una única banda centrada a 218 nm en el material Cu/SBA-15 puede ser atribuida a especies de $\text{Cu}^{\delta+}$ mononucleares implicadas en las transiciones de transferencia de carga

ligando-metal $O^{2-} \rightarrow Cu^{\delta+}$ donde el cobre ocuparía sitios aislados en el soporte en geometría tetraédrica $[CuO_4]$ o también se puede atribuir a transiciones electrónicas $d^{10}-d^9s^1$ de Cu^+ [100]. Esto sugiere que los iones Cu^{2+} tienen una fuerte interacción con los grupos Si-O de la red mesoporosa de la SBA-15 y que fueron incorporados al interior de la red, corroborando lo observado por RTP- H_2 . Además, la ausencia de alguna banda adicional en la región entre los 400-800 nm sugiere que este catalizador es libre de oligómeros de óxido de cobre o de especies agrupadas de cobre por lo que se infiere las especies de Cu fueron completamente dispersas en la sílice mesoporosa sin la formación de conglomerados de partículas. Además, esto señala la ausencia de alguna fase bulk de CuO y el descarte de la formación de especies de Cu con una configuración semejante a las especies espinelas. Similarmente, la misma banda centrada a 218 nm fue observada en las muestras Cu/SBA-15 SiAl 15 y Cu/SBA-15 SiAl 10, indicando que la mayor parte de los iones Cu^{2+} fueron incorporados al interior de la matriz de éstos soportes, aun conteniendo altos contenidos de Al. Cabe destacar que un hombro de absorción a 337 nm es notado en el material Cu/SBA-15 SiAl 15. Esta absorción fue atribuida a transiciones de transferencia de carga ligando-metal de O^{2-} a Cu^{2+} , característico de un incremento en el número

de vecinos poliédricos de CuO conectados vía Cu-O-Cu, que envuelven las especies $\text{Cu}^{2+}\text{—O}^{2-}\text{—Cu}^{2+}$ en un estado altamente dispersado [165]. Adicionalmente, una banda de absorción de muy baja intensidad a 613 nm es distinguida en estos dos materiales, la cual puede estar vinculada a transiciones d-d de iones Cu^{2+} en un ambiente ligando oxígeno pseudo-octaédrico.

De forma muy diferente, en el espectro de la muestra Cu/SBA-15 SiAl 2 aparece una amplia banda de absorción entre 500-790 nm con máximo a 613 nm, la cual es mucho más marcada que las bandas que aparecen longitudes de ondas más bajas. Esto indica que a elevadas cargas de Al se promueve la formación de especies de cobre en posiciones extra-red. Cabe destacar la posibilidad de que esta amplia banda pueda vincularse a iones Cu^{2+} en los sitios superficiales de la alúmina en sistemas a base de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [100, 165]. Es decir, las partículas de Cu pueden estar interaccionando con especies segregadas de Al formando una configuración similar a la espinela considerando por lo demás que se trata de la muestra con más alto contenido de Al y como lo sugirieron los resultados de fisisorción, bajo este nivel los mesoporos se encuentran cubiertos por una

capa de especies Al_xO_y así como algunos conglomerados segregados de éstas especies según lo revelado por FTIR de adsorción de CO.

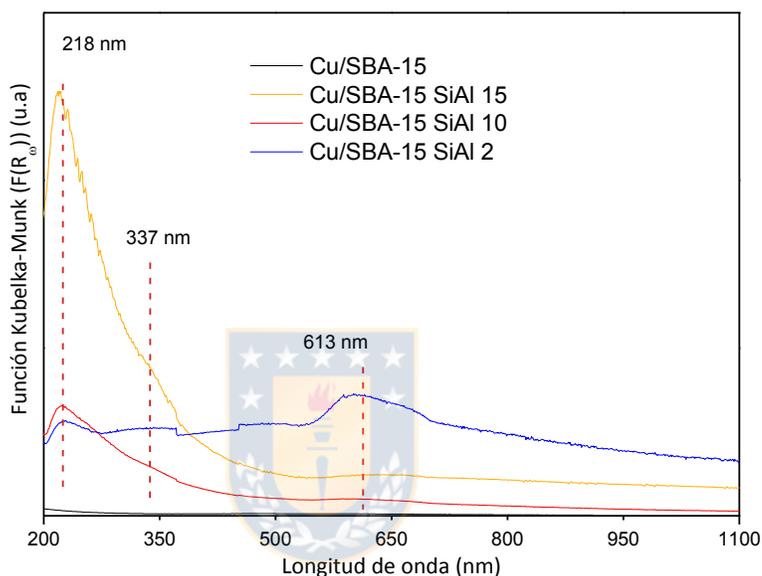


Figura 26: Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x.

Estas afirmaciones son corroboradas por las gráficas de la función Kubelka-Munk en función de la energía del fotón incidente (Figura 27). Como se puede observar de las gráficas, la posición de los bordes de absorción fueron desplazados hacia la región del visible conforme disminuye la relación molar Si/Al en las muestras. Este desplazamiento hacia bajas energías refleja los cambios en el tamaño de dominio de las especies de Cu [166], señalando que aumentan las interacciones Cu-Cu

conforme incrementa la cantidad de Al en la SBA-15. Estos efectos en la distorsión de las especies (incremento en la simetría octaédrica) vislumbra la formación de pequeños conglomerados de partículas de cobre debida a las interacciones laterales entre oligómeros. Además, esta disminución en la energía de borde claramente evidencia de que la incorporación de las partículas de cobre en el soporte mejora las propiedades eléctricas y el comportamiento semiconductor de los materiales [163].



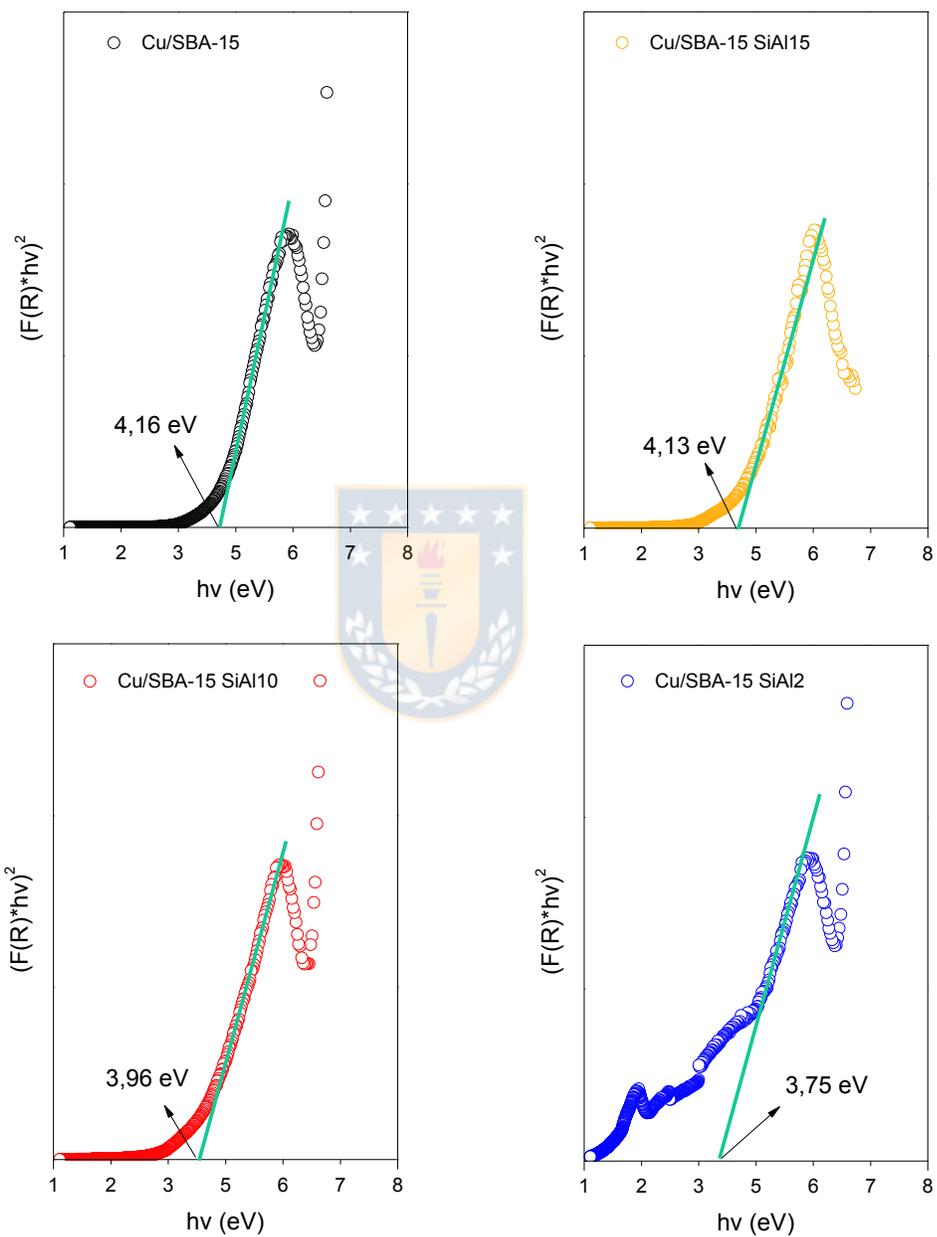


Figura 27: Energías de borde determinadas por la función Kubelka-Munk para la serie de catalizadores.

4.6.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{27}Al -RMN)

Se realizaron análisis por espectroscopia de resonancia magnética nuclear para evaluar los cambios del estado de coordinación de las especies de Al en la SBA-15 por efecto de la variación de la relación molar Si/Al y correlacionar estos cambios con las propiedades ya estudiadas. Los espectros de los soportes que contienen aluminio son presentados en la Figura 28. Las muestras SBA-15 SiAl 15 y SBA-15 SiAl 10 presentaron un marcado pico de resonancia a 53 ppm, el cual es asignado a especies de Al tetra-coordinadas en el marco de la SBA-15 (unidad estructural AlO_4) en posiciones intra-framework [167]. La ausencia de alguna otra señal en estos espectros indica que todo el Al que fue incorporado ingresó al interior de la mesoestructura de la SBA-15 en un ambiente de coordinación tetraédrica como consecuencia de la sustitución isomórfica de los cationes Si^{4+} . Luego tras incrementar el contenido de Al, surge la aparición de un nuevo desplazamiento de menor intensidad a 0 ppm en el espectro de la muestra SBA-15 SiAl 2. Esta línea de resonancia es atribuida a la formación de especies de Al hexacoordinadas (unidades AlO_6) en posiciones extra-

framework [141]. Según un estudio previo [76], estas unidades Al_{VI} pueden existir ya sea como dominios de alúmina segregados (aluminio extra-framework) o el Al_{VI} puede parcialmente formar parte de la estructura en posiciones superficiales, conteniendo moléculas de H_2O en su esfera de coordinación (aluminio extra-framework parcial). En vista de que el perfil DRX de esta muestra no detectó la presencia de fases de alúmina ni tampoco fueron observados largos agregados de partículas Al_2O_3 en las micrografías obtenidas por HRTEM, se infiere que las especies de Al_{VI} fueron bien distribuidas en el material y una gran parte de ellas insertadas en la estructura del SBA-15. Por otra parte, estudios previos [71, 168, 169] atribuyen que las especies Al-tetracoordinados contribuyen a la generación de sitios ácidos Brönsted y presentan una mayor contribución a la acidez, mientras que el Al en coordinación octaédrica provoca la exposición del ion Al con propiedades de aceptor de electrones, resultando en la generación de sitios ácidos del tipo Lewis. A juzgar el marcado incremento de acidez evidenciado por las mediciones de FTIR y DTP- NH_3 en la muestra de más alta carga de Al, es posible justificarlo por el cambio de coordinación del Al. Entonces a partir del cambio de coordinación que fue evidenciado en la

muestra de más alta carga de Al, es posible justificar en cierto grado el marcado incremento en la acidez indicado por DTP-NH₃ y FTIR-Py.

Estos resultados ilustraron claramente que el ambiente de coordinación del Al en estos materiales depende de la relación molar Si/Al e indirectamente guarda relación con la diferencia de acidez observada en estos materiales. Durante el proceso de aluminación la mayoría de las especies fueron incorporadas en estado de Al-tetracoordinado al interior de la estructura, los cuales generaron grupos hidroxilos puentes según los resultados de FTIR-Py; mientras que sólo un fragmento de ellas resultó en la formación de Al-hexacoordinado cuando se alcanzó la menor relación Si/Al, los cuales dieron origen a la creación de sitios ácidos del tipo Lewis. Por tanto, el método de ajuste de pH permitió que la mayor parte de los átomos de aluminio fuera incorporado y dispersado a lo largo de la estructura de la sílice, incluso a altas cargas de Al.

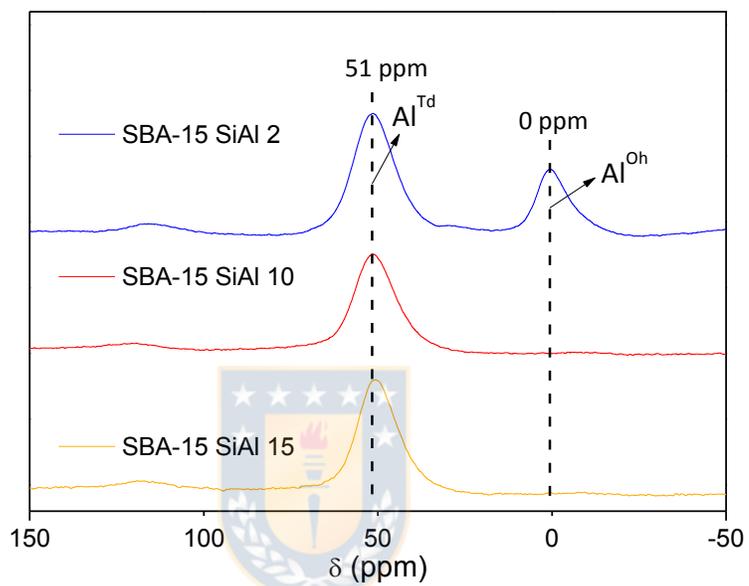


Figura 28: Espectro ^{27}Al MAS RMN de las muestras Al-SBA-15.

4.6.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Con la finalidad de estudiar la composición superficial de los materiales se realizaron espectros XPS a las muestras calcinadas. Los espectros XPS de exploración fueron reportados en la Figura S9 del Anexo 8. Los picos localizados a 100,7 y 158,8 eV fueron asignados a los característicos orbitales Si 2*p* y Si 2*s* encontrados en los materiales silíceos. La presencia de una fuerte línea espectral del orbital O 1*s* a ~530 eV y otra línea espectral débil a 22 eV muestran las formas de óxido metálico (SiO₂, Al_xO_y) [143]. Mientras que el pico a 117 eV observado en el material SBA-15 SiAl 2 (Figura S9) corresponde a la energía de ligadura del orbital Al 2*s*. Los espectros de barrido de alta resolución con las señales más representativas de cada elemento son representados en la Figura 29. En la Tabla 6 se resumen todos los valores de energía de ligadura (BE) obtenidos para Al 2*p*, Si 2*p*, y O 1*s* además de las razones atómicas Si/Al. El espectro O 1*s* de la muestra SBA-15 presenta una energía de ligadura que se aproxima al valor de energía de ligadura del SiO₂ puro [170]. Con la introducción de las especies de Al, esta señal se desplaza a valores de energía más bajos (Tabla 6). Esto sugiere que existe una movilidad de la

densidad electrónica desde las especies de Al hacia el oxígeno. Además, el desarrollo de un comportamiento en torno de 531,2 eV fue observado. La intensidad de este componente crece progresivamente con la introducción de las especies de Al desde el 7,6% para la muestra SBA-15 SiAl 15 hasta un 29,6% para la muestra SBA-15 SiAl 2 (Tabla 7). Esto podría sugerir alguna interacción entre el oxígeno con las especies de Al. Con respecto al espectro XPS del orbital Si 2*p*, también se evidenció una perturbación de la señal, desplazándose hacia bajas energías de ligadura conforme el Al fue incorporado en la sílice mesoporosa (Tabla 6). Este desplazamiento puede ser atribuido a la formación de enlaces Si-O-Al al interior de la estructura [156]. Cabe añadir, que no tan sólo el pico principal del Si 2*p* se desplaza a valores de energía de ligadura más bajo, sino que la relación de intensidad de las señales deconvolucionadas (Tabla 7) también cambia con el aumento de la carga de especies de Al. Por otro lado, el análisis de la región Al 2*p* muestra que la energía de ligadura del pico Al 2*p* aparece a 74,4 y 74,3 eV para los materiales SBA-15 SiAl 15 y SBA-15 SiAl 10 respectivamente. Mientras que el material SBA-15 SiAl 2 presentó una energía de ligadura ligeramente superior, con un valor de 74,8 eV. Atki y col. [143] usaron como referencia los valores de energía de ligadura reportados previamente

en un estudio de adsorción de O_2 en Al para identificar el ambiente de coordinación de la fase de Al en sus materiales. Estos valores de ligadura de 73,0; 74,5 y 75,4 eV son asociados a Al puro, Al_xO_y ($x/y = 3:1$ o $1:1$) y a Al_2O_3 respectivamente. Considerando que la energía de ligadura para el pico Al $2p$ en nuestras muestras están próximo a los 74,4 eV, es posible inferir que las especies de Al se encuentran en la forma de especies Al_xO_y en un estado de oxidación más bajo que el Al_2O_3 . Las unidades de Al ancladas al interior de los poros de la SBA-15 por reacción con los grupos silanoles fueron oxidadas durante la etapa de calcinación. Entonces las energías de ligadura encontradas en el presente estudio pueden ser asignadas a iones Al^{3+} localizados en sitios tetraédricos al interior de la matriz de la SBA-15 [171, 172]. Cabe mencionar también que el pico localizado a 117 eV correspondiente a la energía de ligadura del orbital Al $2s$ (Figura 29 d) incrementa en intensidad con el material SBA-15 SiAl 2. Este pico es asociado a iones Al^{3+} en sitios octaédricos [143].

Por otro lado, los valores de razón atómica superficial Si/Al fueron muy cercanos a los valores nominales y similares a las composiciones elementales estimadas a partir del mapeo elemental por EDS (Tabla 2), sugiriendo que el Al alcanzó una distribución homogénea en el material.

Esto es consistente considerando que el método de ajuste de pH implica que el precursor de Al es añadido a la mezcla de reacción, contemplando un co-ensamblaje y una condensación directa de la fase activa.

Tabla 6: Energías de ligadura y razón atómica superficial.

Muestra	Energía de ligadura (eV)			Si/Al razón atómica
	Al 2 <i>p</i>	Si 2 <i>p</i>	O 1 <i>s</i>	
SBA-15	-	103,5	532,8	-
SBA-15 SiAl 15	74,4	103,5	532,8	11,5
SBA-15 SiAl 10	74,3	103,2	532,6	9,4
SBA-15 SiAl 2	74,8	103,0	532,2	2,1

Tabla 7: Espectros XPS deconvolucionados.

Muestra	Energía de Ligadura (eV)		
	O 1 <i>s</i>	Si 2 <i>p</i>	Al 2 <i>p</i> _{3/2}
SBA-15	530,6 (1,8%)	103,5 (71,4%)	n.a. ^a
	532,8 (88,9%)		
	533,8 (9,3%)		
SBA-15 SiAl 15	531,2 (7,6%)	103,4 (76,4%)	74,7 (92,0%)
	532,8 (3,7%)	104,1 (23,6%)	76,4 (8,0%)
	532,9 (88,7%)		
SBA-15 SiAl 10	531,2 (14,8%)	103,1 (67,6%)	74,4 (93,5%)
	532,6 (83,2%)	103,6 (32,4%)	75,6 (6,5%)
	534,19 (2,0%)		
SBA-15 SiAl 2	531,4 (29,6%)	102,8 (58,8%)	74,6 (73,6%)
	532,4 (70,4%)	103,4 (41,2%)	75,2 (26,3%)

^a n.a. = no aplicable.

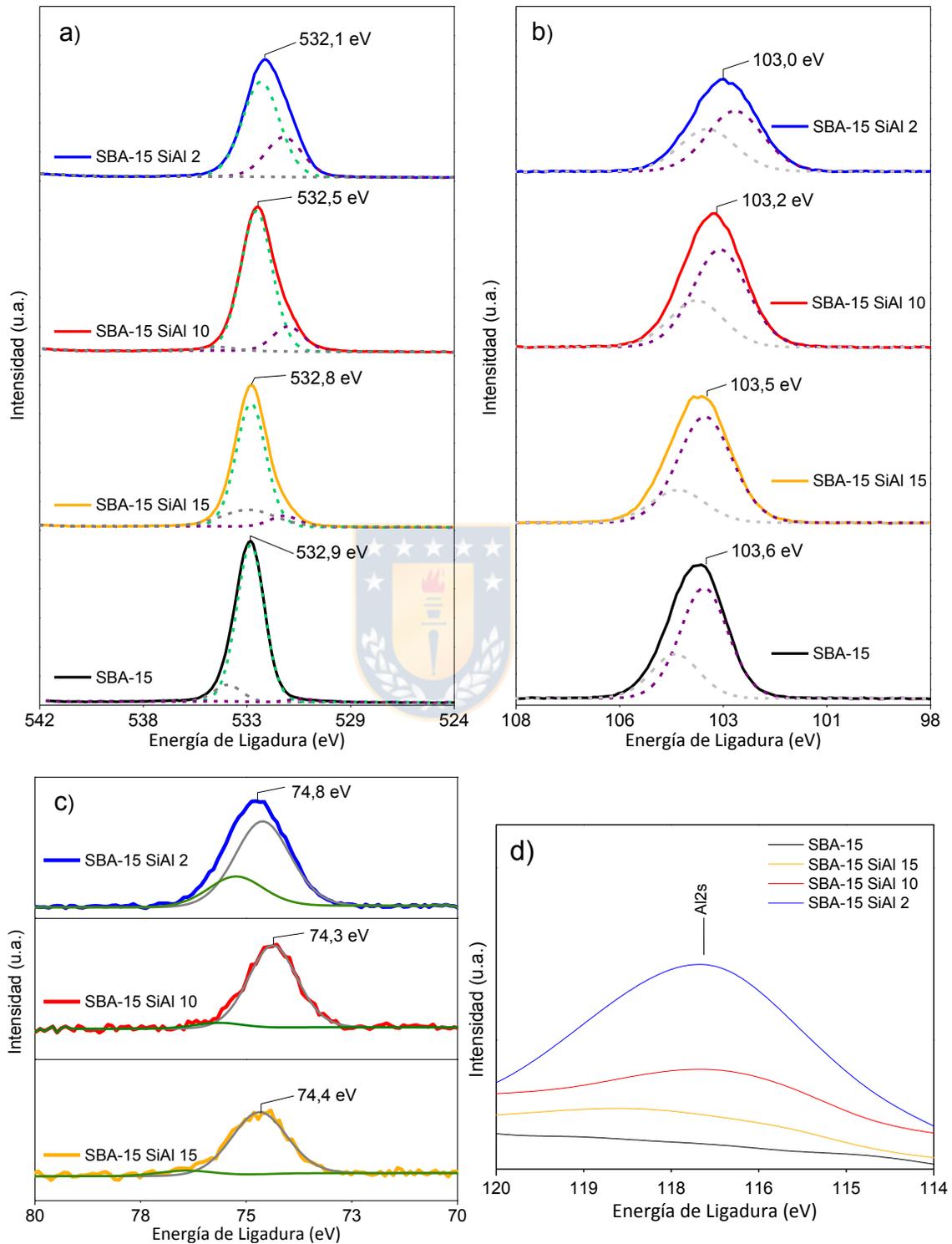
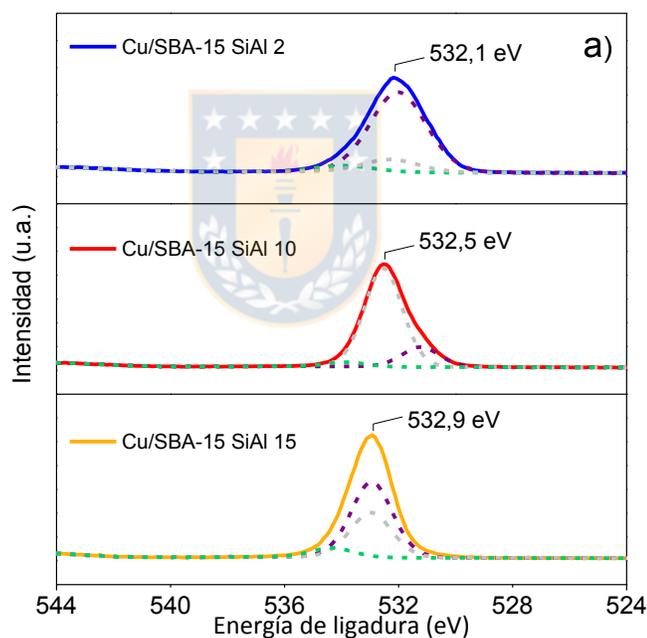
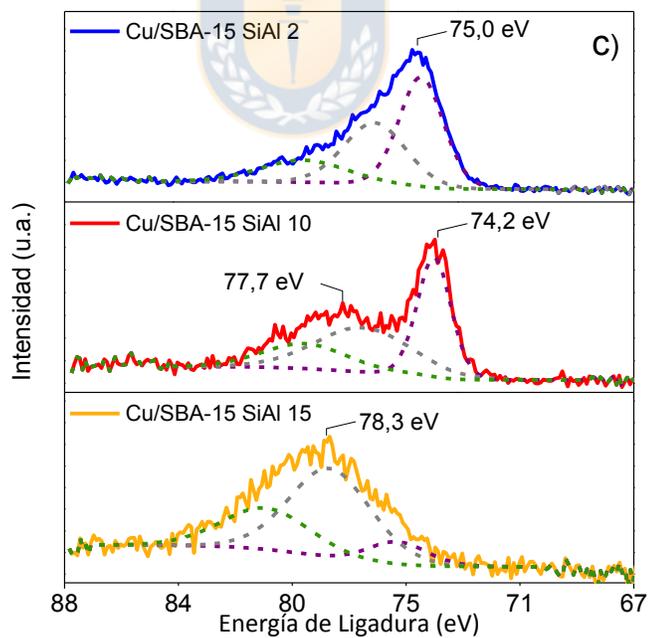
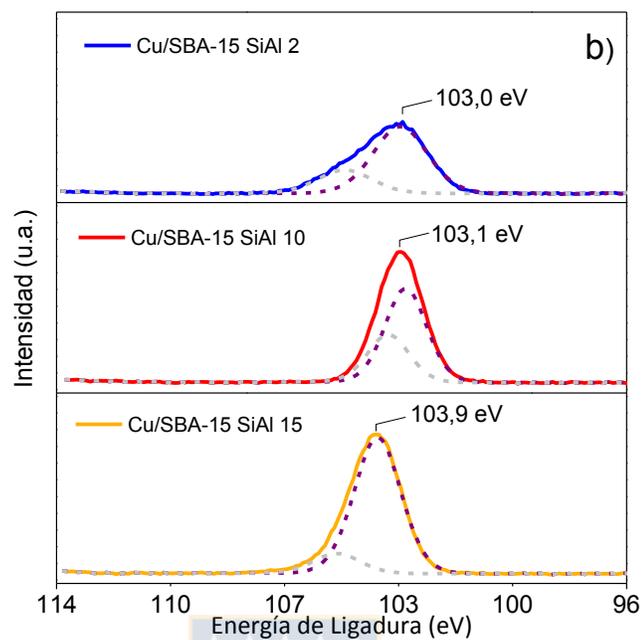


Figura 29: Espectros XPS de los orbitales a) O 1s; b) Si 2p; c) Al 2p y d) Al 2s para la serie de soportes.

Los catalizadores también fueron caracterizados por XPS para obtener más información acerca de la composición superficial catalítica en los materiales Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x. La data obtenida de estos análisis es resumida en las Tablas 8 y 9 mientras que el espectro XPS del nivel Cu 2p y los de los niveles Si 2p; O 1s y Al 2p son mostrados en la Figura 30.





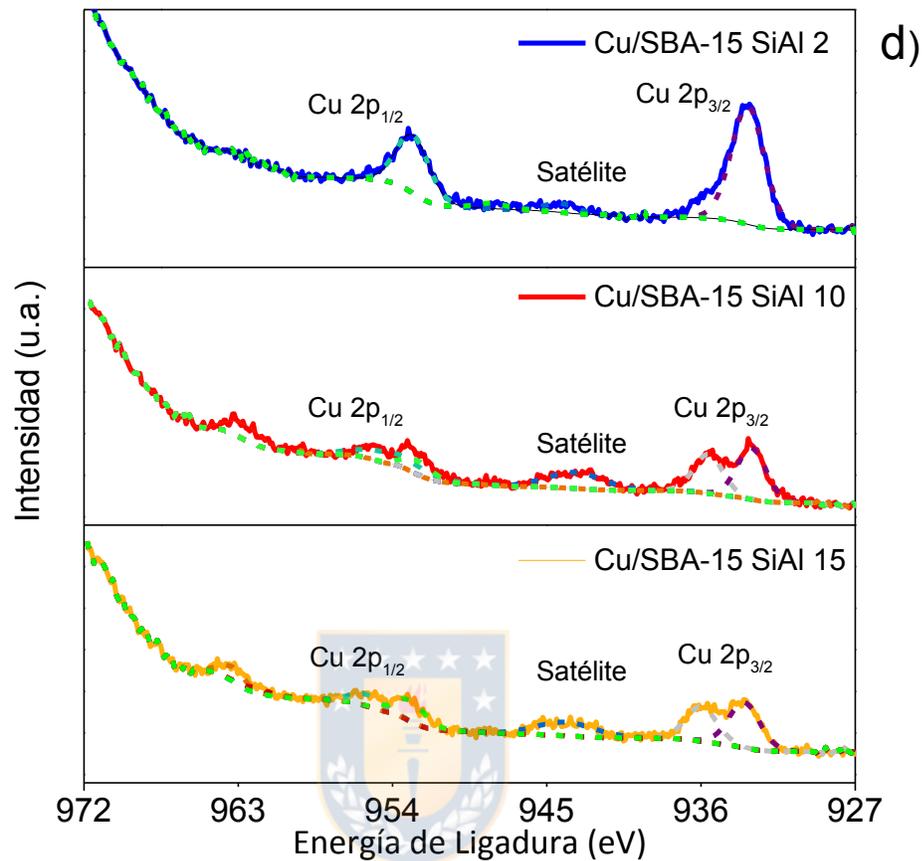


Figura 30: Espectros XPS de los orbitales a) O 1s; b) Si 2p; c) Al 2p y d) Cu 2p para la serie de catalizadores.

El espectro XPS del nivel Cu 2p (Figura 30 d) indica dos principales señales centradas a $\sim 933,3$ y $\sim 953,0$ eV atribuidas a los estados $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de las especies Cu^{2+} respectivamente con un desdoblamiento espín-orbita de $\sim 19,7$ eV. Además el hombro a 935,5-935,8 eV en el pico $2p_{3/2}$ sugiere una transferencia de carga desde los iones metálicos hacia el soporte, en el que el cobre establece una fuerte interacción con el soporte [139]. Las muestras examinadas no exhiben algún pico a valores de energía inferiores a 933 eV

característico de las especies de cobre reducidas. Esto se debe a que las muestras no fueron expuestas a una atmósfera reductora. Asimismo, la presencia de una señal satélite en estos materiales entorno a los valores de 943,6-944,0 eV también sugieren la presencia de especies de Cu^{2+} . Los resultados de XPS indican la existencia de Cu^{2+} en dos ambientes químicos diferentes. La contribución a 933,3 eV puede ser atribuida a CuO altamente disperso, mientras que el hombro a 935,4 eV puede ser asignado a especies de cobre en estado espinela. Los valores de energías de ligadura Cu $2p_{3/2}$ de las muestras son ligeramente inferiores al del CuO puro (~933,8 eV) reportado en literatura [139] y se desplaza hacia valores más bajos conforme disminuye la relación molar Si/Al. Es posible que una interacción entre el Cu y en especial con las especies de Al intra-red induzca a una transferencia de la densidad electrónica desde el Al al Cu, conduciendo a una disminución en la energía de ligadura del Cu $2p$. Además, se infiere que la interacción mutua del Al intra-red con las especies de cobre ocurren en dominios adyacentes. En su contraparte las energías de ligaduras registradas para el Al $2p$ son más altas en los catalizadores que las registradas en los correspondientes soportes (Figura 29 c), confirmando que los átomos de Al

se encuentran en un estado de oxidación más alto debido a la transferencia de su densidad electrónica hacia las especies de Cu.

Tabla 8: Caracterización vía XPS.

Muestra	Energía de ligadura (eV)				Cu LMM	α_{Cu}^a (Auger)
	Al 2p	Si 2p	O 1s	Cu 2p _{3/2}		
Cu/SBA-15	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Cu/SBA-15 SiAl 15	78,3	103,9	532,9	933,4	916,3	1849,7
Cu/SBA-15 SiAl 10	74,2	103,1	532,5	933,0	916,9	1849,9
Cu/SBA-15 SiAl 2	75,0	103,1	532,2	933,4	916,7	1850,0

^a Parámetro Auger α = energía de ligadura del Cu2p_{3/2} + energía cinética del Cu LMM.

Tabla 9: Razones atómicas superficiales.

Muestra	Energía de ligadura (eV)			
	Si/Al	Cu/Si	Cu/Al	Cu/(Si+Al)
Cu/SBA-15	n.d	n.d	n.d	n.d
Cu/SBA-15 SiAl 15	64,6	0,022	1,40	0,021
Cu/SBA-15 SiAl 10	10,1	0,030	0,30	0,027
Cu/SBA-15 SiAl 2	3,2	0,047	0,15	0,036

n.d: no determinado.

Complementariamente, el parámetro Cu LMM puede ser usado para diferenciar el estado de oxidación de las especies de cobre. En este aspecto, el análisis del parámetro Auger modificado (α) fue reportado por otros autores para evaluar esta diferencia de estado [173, 174]. Los valores de los

parámetros Auger modificados, α_{Cu} , de 1849,9 y 1849,7 eV obtenidos para los espectros de los catalizadores Cu/SBA-15 SiAl 15 y Cu/SBA-15 SiAl 10 respectivamente (Tabla 8), corresponden aproximadamente al valor de $1849,2 \pm 0,3$ eV el cual es atribuido a la especie Cu_2O [175]. Esto constata la existencia de interacción entre las especies de Cu y las especies de Al cuyas diferencias entre las diferencias entre las energías de ligaduras de los catalizadores se torna más prominente a altas relaciones molares Si/Al.

Por otra parte, los valores de razones atómicas superficiales $Cu/(Si+Al)$ (Tabla 9) sugieren una mayor cantidad de especies de cobre en la superficie del catalizador (Tabla 9). La razón $Cu/(Si+Al)$ se hace mayor cuanto mayor es la carga de aluminio. Un razonamiento implícito al examinar la mayor cantidad de cobre superficial puede ser sostenido por el grado de aglomeración y/o atrapamiento de las especies de cobre en el interior de los poros de la matriz mesoporosa de la SBA-15. El análisis de reducción térmica programada de H_2 de los catalizadores pasivados con N_2O (Figura 17) hace explícito el efecto de las especies de aluminio en la dispersión de las especies de cobre. En ese contexto, el catalizador de Cu/SBA-15 SiAl 2 posee la menor dispersión con el valor de 26,2% (Tabla 4). Complementariamente como anteriormente se señaló mediante la técnica de

espectroscopia DRS UV-Vis (Figuras 26 y 27), el aumento de la carga de las especies de aluminio posee una influencia directa en la formación progresiva de conglomerados de partículas de cobre. Las especies de cobre poseen mayor interacción con las especies de aluminio las cuales a su vez se acumulan de modo hexacoordinado en posiciones extra-red con el aumento de la carga de Al tal como demostrado mediante ^{27}Al NMR (Figura 28). Estos dominios hexacoordinados con más alto contenido de especies de Al atraparían las especies de cobre y estarían ocupando las capas más externas de los poros de la matriz del soporte mesoporoso SBA-15. Las capas más externas en el interior de los poros de la SBA-15 estarían enriquecidas por ambas especies de Al y Cu y conducirían a las mayores relaciones atómicas superficiales Cu/(Si+Al) observadas mediante XPS. No obstante, las especies de sílice harían parte de las capas más profundas y estarían ocluidas en el interior de la pared de la estructura de silicatos de la SBA-15 por debajo de las capas superficiales de conglomerados enriquecidos en especies de aluminio y cobre. Eso justificaría las más bajas relaciones atómicas superficiales observada para la razón Cu/Si cuando comparada con la razón atómica Cu/Al (Tabla 9). Por otro lado, una disminución de la carga de Al generaría una mayor dispersión de las

especies de cobre, ya que las especies de Al particularmente en el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 están incorporadas en estado tetracoordinado al interior de la estructura de la SBA-15 lo que conduciría en las menores relaciones atómicas superficiales Cu/(Si+Al) observadas para este material.



4.7. Medidas de actividad catalítica en la deshidratación de glicerol

4.7.1 Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x

Este trabajo de tesis tiene por finalidad la evaluación de los materiales Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x de distinta relación molar Si/Al en la conversión de glicerol en fase acuosa. La evaluación de la actividad catalítica fue estudiada bajo condiciones donde la reacción se encuentra bajo un régimen de control cinético y en ausencia de limitaciones intrapartícula. Para esto fue usado el criterio de Weiz-Prater (C_{WP}) donde se asumió que las partículas son esféricas y la consideración de una reacción de primer orden aparente.

Los perfiles de conversión del glicerol en función del tiempo de reacción para esta serie de catalizadores son presentados en la Figura 31. Fue notado un cambio en el desempeño catalítico de los catalizadores con la variación de la relación molar Si/Al. Un inicial incremento en la conversión del glicerol fue observado tras la adición de Al en el soporte. Un máximo de conversión (~40%) fue alcanzado con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 al cabo de las 5 h de reacción, un ~10% más alto en comparación al

catalizador Cu/SBA-15. Posteriormente, superiores cargas de Al en el soporte condujeron a una disminución de la conversión, obteniendo la más baja actividad (~12%) con la muestra de más alto contenido de Al (Cu/SBA-15 SiAl 2) a las 5 h de reacción.

Adicionalmente, se procedió a determinar la velocidad inicial específica para dar mayor fundamento a estos resultados usando la data de conversión de glicerol durante los primeros 120 minutos de reacción. La Tabla 10 resume la actividad catalítica de los catalizadores en términos de la velocidad inicial específica de consumo de glicerol (r_{glic}^0) expresada en moles de glicerol convertido por masa de catalizador por unidad de tiempo al cabo de 120 minutos de reacción. Efectivamente, el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 presentó la máxima velocidad inicial específica, con un valor de $6,3 \times 10^{-3}$ ($\text{mol}_{\text{glicerol}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$). Luego, es notado un decaimiento en la r_{glic}^0 con la disminución de la relación molar Si/Al. El catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2 mostró un valor de r_{glic}^0 de $1,7 \times 10^{-3}$ ($\text{mol}_{\text{glicerol}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$) como consecuencia de la alta carga de aluminio. Esto quiere decir que este parámetro cinético se ve incrementado con una baja carga de aluminio en la muestra.

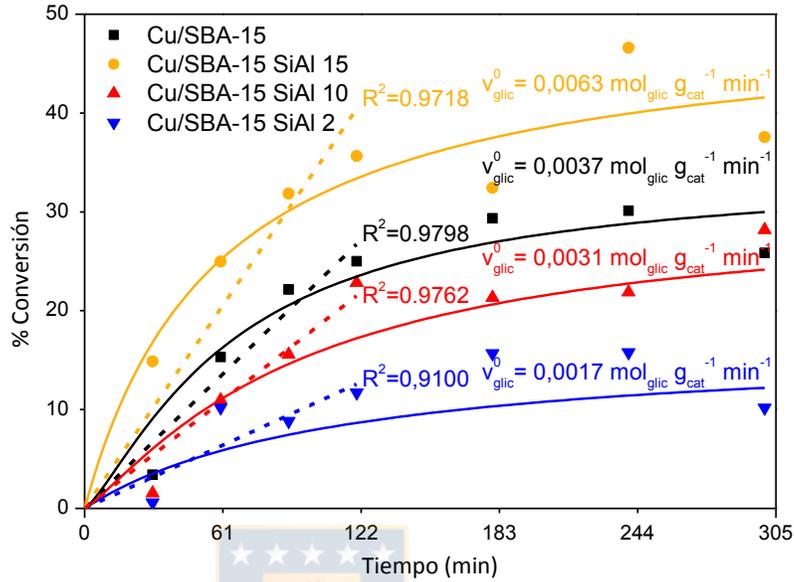


Figura 31: Perfiles de conversión de glicerol en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores.

Tabla 10: Actividad catalítica de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x.

Muestra	Velocidad inicial específica $r_{glic}^0 \times 10^{-3}$ (mol _{glicerol} g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹)
Cu/SBA-15	3,7
Cu/SBA-15 SiAl 15	6,3
Cu/SBA-15 SiAl 10	3,1
Cu/SBA-15 SiAl 2	1,7

Por otro lado, para propósitos comparativos se confrontaron los perfiles de distribución de productos y el rendimiento hacia HA y 1,2-PDO en función del tiempo de reacción de la serie de catalizadores (Figura 32).

En términos generales la HA fue el producto mayoritario de la reacción para todos los catalizadores, con selectividades superiores al 80% durante los primeros minutos de reacción. Igualmente, los compuestos que fueron identificados en altas proporciones fueron el 1,2-propanodiol (1,2-PDO) y el piruvaldehído; mientras que otro conjunto de productos como acetona, propionaldehído, etilenglicol, 1,4-dioxano, así como grupos de alcoholes (metanol, 1-propanol, 2-propanol) y de ácidos (ácido propiónico y ácido acrílico) fueron detectados en menores proporciones. Por último, se observó una serie de compuestos que no fueron identificados en la mezcla de reacción, los cuales fueron denominados como “Otros” y cuya selectividad se acrecienta a altos tiempos de reacción.

Conforme progresa la reacción, la selectividad de la HA disminuye, alcanzando valores entre 15 y 27% tras 5 h de reacción en el caso de los catalizadores de relación molar Si/Al > 2 y no logra superar el 5% de selectividad cuando la relación molar Si/Al es igual a 2. Esta disminución de la selectividad hacia la HA con la evolución de la reacción resulta en un cambio en la distribución de productos, favoreciéndose la selectividad hacia 1,2-PDO y hacia los productos no identificados, donde éstos últimos son posiblemente producidos por reacciones secundarias (deshidratación,

oligomerización y condensación) entre los compuestos de la mezcla de reacción. Por su parte, en términos generales los valores de rendimiento hacia HA y 1,2-PDO muestran una positiva tendencia durante los primeros minutos de reacción en todos los catalizadores. Sin embargo, los mayores porcentajes de rendimiento hacia HA fueron alcanzados con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15. Esto ratifica que la relación Si/Al = 15 es la óptima para promover una alta actividad catalítica y un alto rendimiento hacia la HA. Este comportamiento observado con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 podría ser explicado mediante al menos dos efectos complementarios:

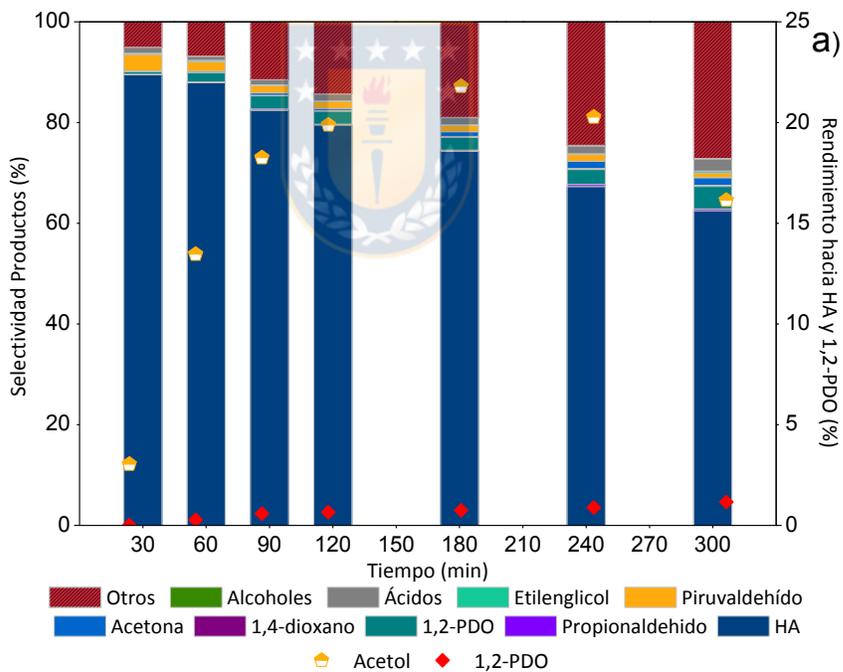
- ✓ El primero efecto estaría relacionado con la naturaleza de la fase de Cu el cual a su vez abarca tres aspectos, un primer aspecto es la interacción entre las especies de Cu con las especies de Al intra-red incorporadas en el soporte, la cual se vio reflejado en la disminución de la reducibilidad de la fase de Cu con el aumento de la carga de Al observado tanto en los ensayos de RTP como en la pasivación por N₂O-RTP. El segundo aspecto se refiere a la disponibilidad de superficie activa de cobre, la cual disminuye con el aumento de la carga de Al, según lo determinado por el método de pasivación por N₂O-RTP. El tercer aspecto se refiere a la presencia de especies Cu^{δ+}

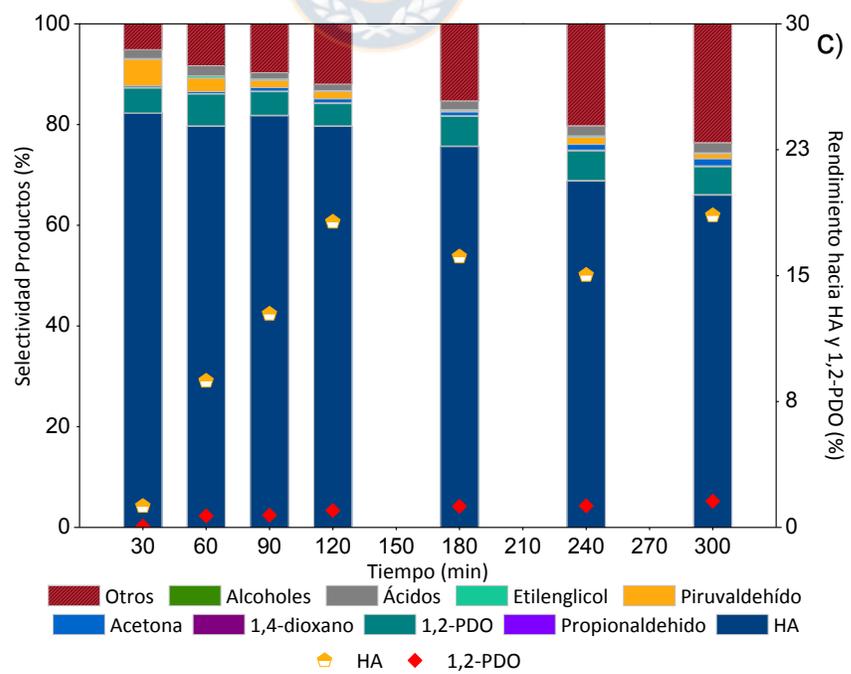
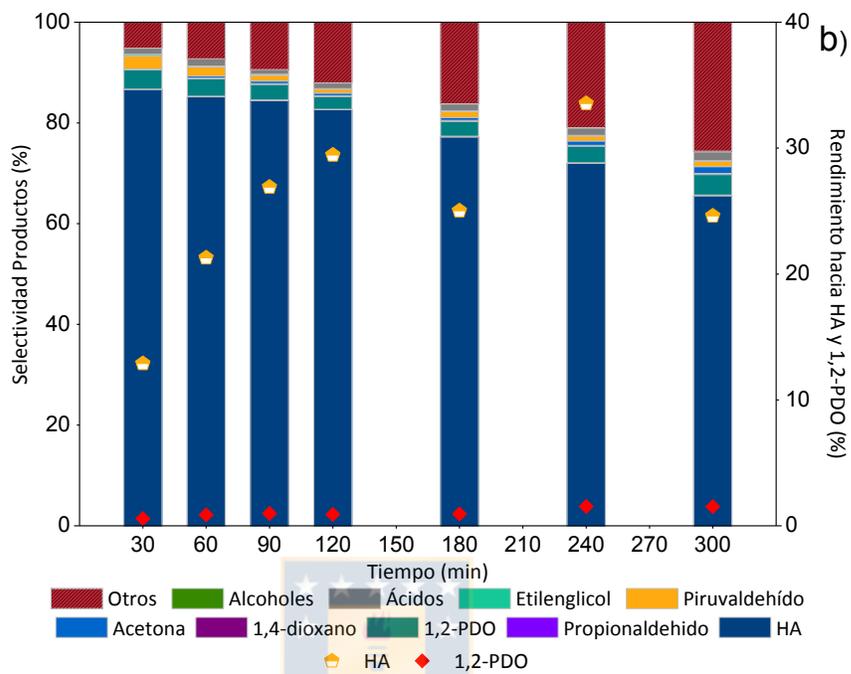
mononucleares que tiene relación con la geometría y coordinación de las especies de cobre observados por DRS UV-VIS.

- ✓ El segundo efecto estaría relacionado con la acidez del material, en la que la cantidad de sitios ácidos incrementó producto de la interacción de las especies de Cu con los sitios Al^{3+} adyacentes.

Contrariamente a la selectividad observada en el resto de los catalizadores, el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2 presenta marcadas diferencias. A cortos tiempos de reacción (90 minutos) una alta selectividad hacia piruvaldehído fue observada. Mientras que largos tiempos de reacción resulta en mayor selectividad hacia HA. Este perfil de selectividad indica que la presencia de altas cantidades de Al favorece la ruta de deshidrogenación del glicerol durante los primeros minutos de la reacción y luego favorece la ruta de deshidratación-hidrogenación. Posiblemente, al disponer de un mayor número de sitios ácidos que sitios de cobre, las moléculas de glicerol tienen más posibilidades de adsorberse en los centros ácidos y seguir una vía de deshidratación, generando HA como especie intermediaria. Posteriormente, debido a que la reacción se desarrolla en ausencia de un ambiente reductor, las moléculas de HA generadas se adsorben en los centros que están presentes en menor fracción para

reaccionar vía deshidrogenación y formar piruvaldehído. Adicionalmente se observan un ligero aumento en la selectividad a etilenglicol y alcoholes, por lo que también se beneficia la ruta de hidrogenólisis. Estos resultados sugieren que la interacción entre la fase activa de cobre y los soportes modificados con aluminio afecta la estabilidad de las especies de cobre conduciendo a diferencias en las rutas de transformación del glicerol.





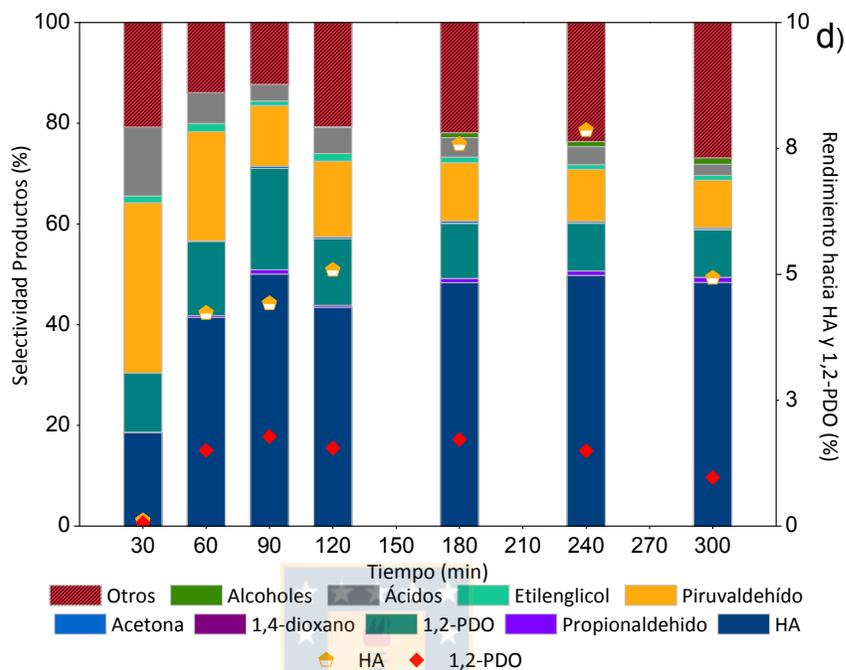


Figura 32: Selectividad de productos y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO en función del tiempo de reacción para los catalizadores a) Cu/SBA-15; b) Cu/SBA-15 SiAl 15; c) Cu/SBA-15 SiAl 10; d) Cu/SBA-15 SiAl 2.

En la Figura 33 se presenta la distribución de productos y el rendimiento hacia HA y 1,2-PDO para los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x calculados a los 90 minutos de reacción. De esta gráfica no es posible notar una clara tendencia con la variación en el contenido de Al. Sólo una muy ligera disminución en la selectividad hacia la HA fue evidenciada con el progresivo aumento en el contenido de Al, permaneciendo entorno al 80% para las relaciones Si/Al = ∞, 15 y 10 (84,

84 y 81% respectivamente). Pero esta disminución se hace mucho más evidente en el material de más alta carga de Al (~50% de selectividad). A su vez, en la misma línea se presencié un aumento en la selectividad hacia el 1,2-PDO, indicando que la adición de altas cantidades de Al promueve tanto la ruptura de enlaces C-O (deshidratación profunda y reacciones de oligomerización y condensación que acaban por desactivar en el catalizador vía deposición de especies de carbono tal como evidenciado por el análisis por TPO (Figura 39) del catalizador post-reacción) como la etapa de hidrogenación de la HA.

Basado en este hallazgo de la formación de 1,2-PDO, según la literatura han sido propuestos dos mecanismos en la transformación de glicerol a 1,2-PDO [11, 95]. La primera de ella involucra un mecanismo de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación, donde el glicerol es deshidratado a HA y subsecuentemente hidrogenado a 1,2-PDO. Es aceptado que la deshidratación procede en los sitios ácidos del soporte, mientras que el metal promueve la etapa de hidrogenación. En el segundo mecanismo (deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación) la deshidrogenación de glicerol conduce a la formación de gliceraldehído el cual seguidamente es deshidratado a piruvaldehído y su isómero 2-

hidroxiacroleína. Luego entonces el 1,2-PDO es formado por la hidrogenación de éste último. Por otro lado, también es posible la hidrogenólisis directa del glicerol, la que conduce a la formación de etilenglicol a través de la ruptura de un enlace C-C en una etapa de hidrogenación. Sin embargo, esta ruta no suele ser favorecida en los catalizadores a base de Cu debido a su habilidad intrínseca de romper selectivamente los enlaces C-O sin romper los enlaces C-C.

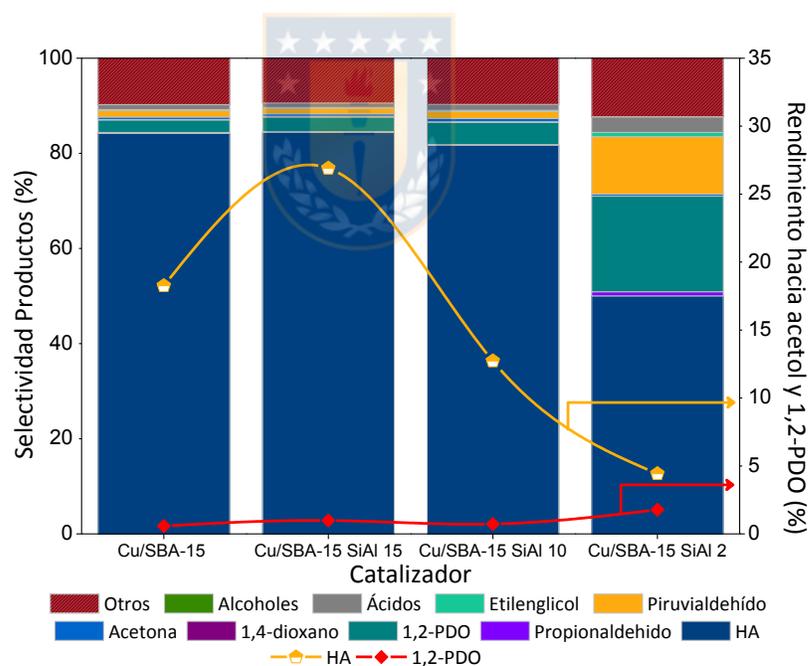


Figura 33: Distribución de productos y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO calculado a los 90 minutos de reacción para la serie de catalizadores.

En las Figuras 34 y 35 son presentadas las curvas de formación de HA y 1,2-PDO para la serie de catalizadores. En la Tabla 11 se presentan los

valores de las velocidades de formación inicial específica de HA y 1,2-PDO. Estas velocidades fueron calculadas a partir de la pendiente inicial de la curva de formación (s) al cabo de los 120 minutos de reacción.

$$r_{HA}^0 \left(\frac{mol_{HA}}{g_{cat} \times min} \right) = \frac{s}{m_{cat}} \quad (\text{Ec.19})$$

$$r_{1,2-PDO}^0 \left(\frac{mol_{1,2-PDO}}{g_{cat} \times min} \right) = \frac{s}{m_{cat}} \quad (\text{Ec.20})$$

De estas gráficas se observa que la velocidad de formación de la HA presenta un máximo con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15, luego sigue una tendencia a la disminución a superiores cargas de Al. Mientras que la velocidad de formación del 1,2-PDO presenta un máximo con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 10.

Tabla 11: Velocidades de formación inicial de HA y 1,2-PDO.

Catalizador	Velocidad de formación inicial HA $r_0 \times 10^{-4} (\text{mol}_{HA} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1})$	Velocidad de formación 1,2-PDO $r_0 \times 10^{-5}$ $(\text{mol}_{1,2-PDO} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1})$
Cu/SBA-15	3,88	1,21
Cu/SBA-15 SiAl 15	5,35	1,99
Cu/SBA-15 SiAl 10	3,36	4,68
Cu/SBA-15 SiAl 2	0,19	0,39

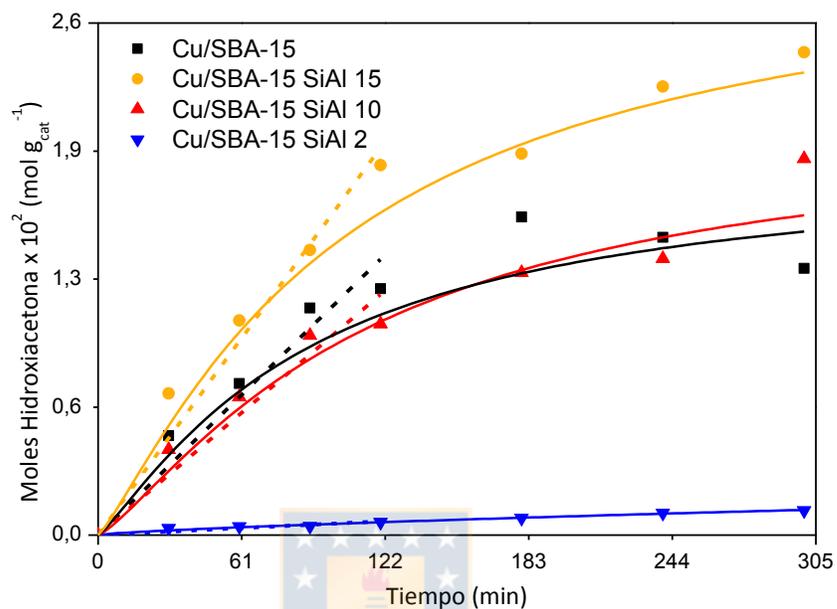


Figura 34: Representación de las curvas de formación de HA para la serie de catalizadores.

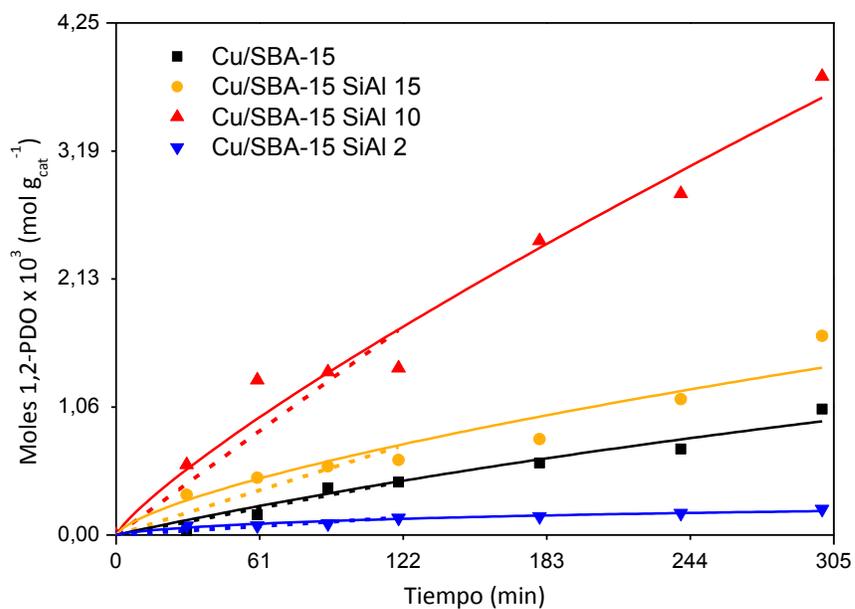


Figura 35: Representación de las curvas de formación de 1,2-PDO para la serie de catalizadores.

Dado que a relaciones molares Si/Al > 2 la selectividad hacia la HA permanece prácticamente constante, se puede inferir que en estos catalizadores la deshidratación del glicerol es inicialmente preferida por sobre las otras reacciones paralelas y consecutivas que pueda envolver el proceso catalítico. Mientras que a una relación molar Si/Al 2 sí se ven favorecidas otras rutas de reacción que conducen a la formación de otros productos. Como la selectividad hacia el 1,2-PDO y el piruvaldehído se ve favorecida con esta razón Si/Al, esto sugiere que el catalizador Cu/SBA-15 Si/Al 2 favorece una ruta involucrando una etapa de ruptura de enlaces C-O del glicerol seguida de una etapa de hidrogenación.

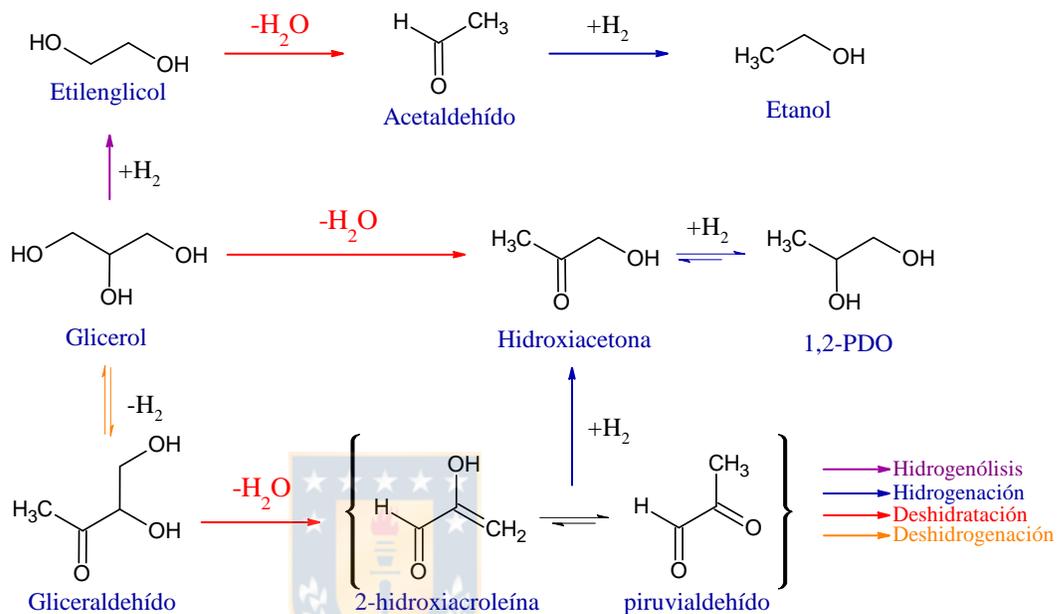


Figura 36: Posibles vías de reacción del glicerol.

Considerando las vías de reacción propuestas en literatura (Figura 36), se infiere entonces que el cobre puede servir como un sitio activo para las etapas de deshidrogenación/hidrogenación, dando origen a átomos de hidrógeno activos que puedan participar durante el proceso catalítico dado que las condiciones de reacción se realizan en un ambiente de N_2 sin suministro externo de H_2 . Esto podría explicar el origen de la formación de piruvaldehído y 1,2-propanediol. En el estudio de Yfanti y col. [95] relacionado con la formación de H_2 *in-situ* por reformado en fase acuosa de

metanol para la hidroxigenación de glicerol (HDO), observaron que cuando una solución al 9% v/v de glicerol es usado como alimentación en ausencia de metanol, el glicerol es convertido en un 88% a productos, de los cuales el 1,2-PDO fue identificado con una selectividad de un 30,4%. Estos resultados implican que cuando glicerol y agua son usados como alimentación, una parte del glicerol es consumido, formando hidrógeno y otra parte permanece disponible para las reacciones HDO. De esto se concluye que un propio balance entre los centros de hidro/deshidrogenación y centros de deshidratación son cruciales en orden de alcanzar una buena selectividad hacia 1,2-PDO.

El fundamento de estos resultados de actividad catalítica en función de las características de los catalizadores que fueron reveladas por las diferentes técnicas de caracterización, radica en lo siguiente: en términos estructurales y texturales ambas propiedades fueron comprometidas conforme mayores cantidades de Al fueron introducidas en el sistema. Tanto la morfología de los poros como la organización estructural de largo alcance de la SBA-15 fue alterada producto de la incorporación del Al, ambas presentando un deterioro progresivo en paralelo. Ello puede influenciar cambios en la selectividad y la desactivación del catalizador

debido a impedimentos en la rápida desorción y difusión de productos. Si bien esta degradación de la textura y estructura del material también tiene influencia en el desempeño catalítico de estos sistemas, esto en términos de la accesibilidad y transporte de las moléculas de reactante y productos durante la reacción catalítica, otros factores pueden tener mayor relevancia para poder explicar las diferencias en el comportamiento de actividad catalítica observado, como por ejemplo la acidez del material y la disponibilidad de sitios activos de Cu en superficie.

Se encontró que con la muestra de relación molar Si/Al = 15 se alcanzó el resultado superior de conversión y que luego la subsecuente disminución de la relación Si/Al resultó en una caída en la conversión y en la selectividad. Esto se debe a que conforme la carga de Al aumenta, la concentración de sitios ácidos Lewis y la acidez de Brønsted del material se ve acrecentada. Así, una mayor disponibilidad de estos sitios ácidos puede promover la formación de productos secundarios, reflejándose en un incremento de la distribución de productos, como así también una mayor acidez puede conducir a la formación de depósitos de carbono en la superficie catalítica inhabilitando los sitios activos en superficie durante los primeros intervalos de tiempo de la reacción, lo que implica como consecuencia una

disminución de la conversión. Sin embargo, la acidez por sí sola no es un parámetro suficiente para explicar el comportamiento catalítico de estos materiales en la reacción, también se debe relacionar el rol de la fase de cobre en el desempeño catalítico. Los cambios en el comportamiento catalítico también deben ser abarcados desde el punto de vista del rol que cumplen las especies de cobre en la transformación del glicerol. Las especies de cobre tienen su relevancia por su capacidad deshidratante e hidrogenante/deshidrogenante en la conversión del glicerol. De los resultados de la pasivación por N_2O acoplada a RTP- H_2 como una medida indirecta de la cantidad de especies de Cu disponible en superficie y de los análisis por RTP- H_2 , se puede inferir que la introducción del Al en la SBA-15 puede estabilizar las partículas de Cu depositadas en ella al establecer una interacción metal soporte. Como es conocido, la incorporación de Al en el marco de la sílice mesoporosa induce la creación de defectos estructurales, los cuales pueden actuar como sitios de anclaje para inmovilizar las partículas que se depositen en estos sitios [152].

Tentativamente es posible enunciar que la introducción de una relación molar (Si/Al=15) pudo favorecer a una interacción óptima debido a que la incorporación de especies de Al en la red de la sílice mesoporosa

podrían generar defectos estructurales. Los espectros de FTIR en la región del OH después del tratamiento térmico a 150 °C en flujo de Ar (Figura 22) indicaron una distorsión de nidos de grupos silanoles de la SBA-15 con la introducción de las especies de Al lo que generaría defectos estructurales. Estos defectos actuarían como sitios de anclajes de especies de cobre a través de vacancias generadas, lo que permitiría no tan sólo la estabilidad de las partículas de cobre y prevención de su sinterización, sino también la promoción de una mejor transferencia electrónica entre las especies activas de cobre y el soporte. En este contexto, es importante subrayar que este catalizador presentó una fracción mayoritaria de las especies de cobre distribuidas aisladamente junto con la aparición de una minoritaria fracción de especies oligoméricas, tal como evidenció la técnica de DRS UV-Vis (Figura 27). Eso indicaría una estabilidad promocionada por el fuerte anclaje de las especies de cobre con el soporte, particularmente para las especies de cobre con interacción en dominios adyacentes con las especies de aluminio intra-red. Asimismo, ^{27}Al -MAS-RMN (Figura 28) demostró la presencia exclusiva de especies de Al-tetraédricas incorporadas en el soporte de este catalizador. Igualmente se concibe que el análisis vía DRX (Figura 38) de este material post-reacción no reveló fases de cobre,

indicando estabilidad contra sinterización. La deposición de especies carbonosas en el material post-reacción fue dependiente de la carga de Al. Mediante el análisis de TPO (Figura 39), el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 presentó menor contenido de especies carbonosas depositadas, con relación a los demás catalizadores conteniendo Al. Además, la relación atómica superficial $\text{Cu}/(\text{Si}+\text{Al})$ sugirió una mayor fracción de átomos de cobre expuestos en la superficie de este catalizador comparado a los demás materiales que contienen aluminio. Estos factores conjugarían para el tentativo razonamiento de una interacción óptima entre las especies de cobre y aluminio, para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15. No obstante una carga excesiva de especies de aluminio podría resultar en una fuerte interacción con las especies de Cu, comprometiendo la reducibilidad del cobre, afectando la componente del metal e induciendo a una disminución de la superficie activa de cobre.

4.7.2 Post-reacción

Luego del ensayo catalítico los sólidos fueron recuperados por centrifugación desde la mezcla de reacción, lavados con agua desionizada, secados y caracterizados con la finalidad de conseguir más información de sus propiedades y poder correlacionar los cambios en sus propiedades con el desempeño catalítico observado en la reacción. Es necesario mencionar que estas caracterizaciones corresponden a los catalizadores recuperados post-reacción, lavados y secados y sin etapa de calcinación. En la Tabla 12 se resume la composición química de los materiales recuperados después del primer ensayo (post-reacción) medidas por ICP-AES. Los resultados de estos análisis revelaron una pérdida de carga de especies de cobre en los materiales post-reacción sugiriendo la ocurrencia de lixiviación de cobre como un otro factor adicional participante en la desactivación de los catalizadores. Varios mecanismos de desactivación son causados por la lixiviación. En presencia de agua algunos óxidos pueden formar el hidróxido correspondiente con mayor solubilidad en medio acuoso. Para materiales de aluminosilicatos en medio ácido es común que se produzca una hidrólisis de los enlaces Si-O-Al y éstos generen especies de Al extra-

red las cuales originan especies octaédricas de Al que acaban sufriendo más fácilmente una lixiviación que las especies de Al intra-red [176].

Tabla 12: Composición química elemental de la serie de materiales frescos y usados.

Muestra	% m/m Cu nominal (gel)	% m/m Cu catalizador fresco	% m/m Cu catalizador usado
Cu/SBA-15	5,0	5,7	3,3
Cu/SBA-15 SiAl 15	5,0	5,0	2,1
Cu/SBA-15 SiAl 10	5,0	4,8	1,8
Cu/SBA-15 SiAl 2	5,0	4,7	2,6

En la Figura 37 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y las curvas de distribución del tamaño de poro de las muestras frescas y las muestras usadas. Como se puede observar, los análisis no revelan una marcada diferencia en la forma de las isotermas en comparación a las isotermas de las muestras frescas, mostrando una conservación de los ciclos de histéresis lo cual parece sugerir que se preserva el carácter mesoestructurado de la SBA-15.

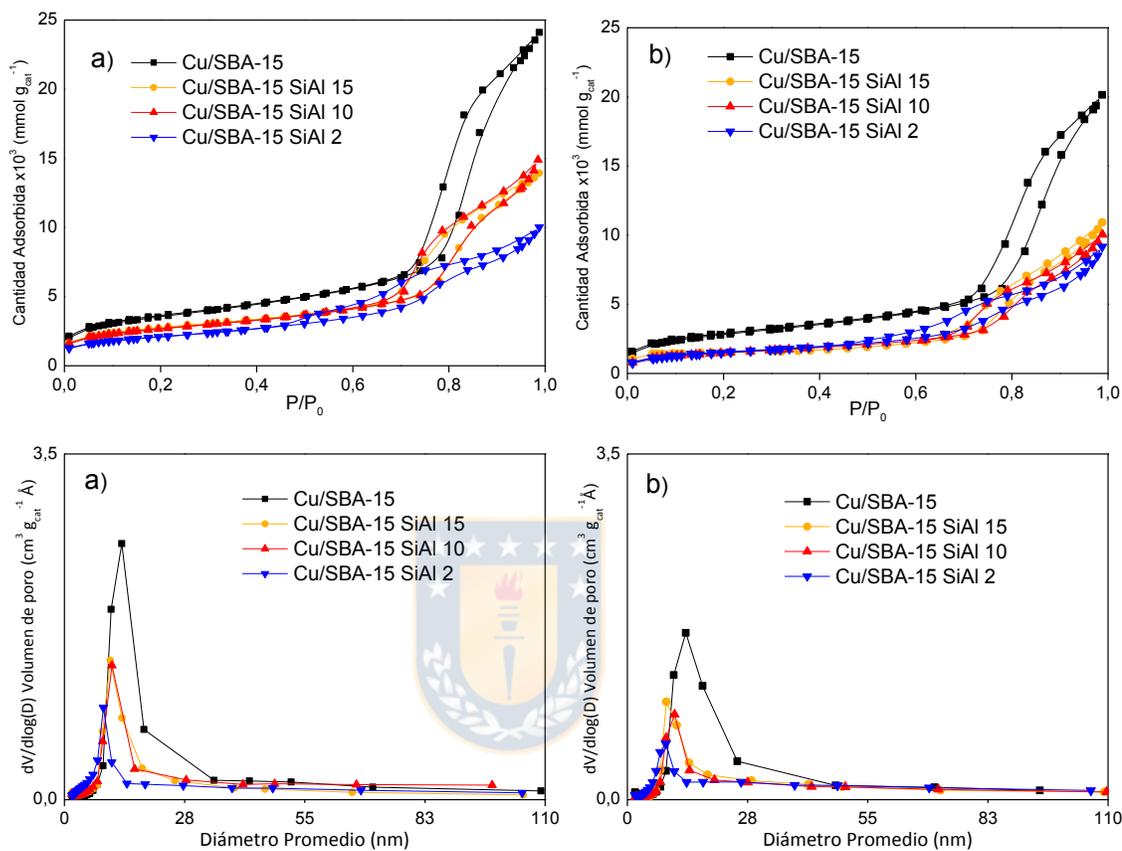


Figura 37: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro a) catalizadores frescos, b) catalizadores usados.

Tabla 13: Propiedades texturales de los catalizadores frescos y usados (lavados y secados).

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p^{a} (nm)	d_{100}^{b} (nm)	a_0^{c} (nm)	w^{d} (nm)	dS/V
Cu/SBA-15 fresco	273	0,78	11,4	10,9	12,6	4,2	3,9
Cu/SBA-15 SiAl 15 fresco	208	0,44	8,5	11,4	13,2	4,7	4,0
Cu/SBA-15 SiAl 10 fresco	204	0,44	8,8	11,2	12,9	4,1	3,9
Cu/SBA-15 SiAl 2 fresco	163	0,30	7,3	10,6	12,2	4,9	3,9
Cu/SBA-15 usado	219	0,33	11,6	10,9	12,6	4,2	7,7
Cu/SBA-15 SiAl 15 usado	103	0,33	12,6	11,4	13,2	4,7	3,9
Cu/SBA-15 SiAl 10 usado	115	0,30	10,3	11,0	12,7	2,4	3,9
Cu/SBA-15 SiAl 2 usado	119	0,26	8,6	9,9	11,4	2,8	3,9

^a d_p : diámetro de poro.

^b d_{100} : distancia interplanar.

^c a_0 : parámetro de celda unitaria: $a_0 = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$.

^d w : espesor paredes de poro: $a_0 - d_p$.

Los datos entregados en la Tabla 13 demuestran un cambio de los parámetros texturales de las muestras como consecuencia del ensayo catalítico. En términos generales, en cada una de las muestras post-reacción se notó una disminución de la superficie específica, la cual se puede atribuir

a la presencia de depósitos carbonosos en superficie una vez que las muestras fueron solamente lavadas, secadas y no calcinadas. Esta disminución parece ser menos acentuada en el material Cu/SBA-15 en relación al resto de las muestras que contienen aluminio. Tomando en consideración que la inserción de Al en la SBA-15 contribuye a la modificación de las propiedades ácidas del sistema, es razonable esperar que un aumento en la concentración de sitios ácidos superficiales pueda propiciar procesos de desactivación por formación de depósitos carbonosos en la superficie catalítica reflejándose en una disminución de la superficie específica. El mismo razonamiento puede explicar la disminución en el volumen promedio de poro, donde los depósitos carbonosos pueden bloquear parte de la red mesoporosa del material. Por otro lado, el diámetro de poro promedio presentó un aumento en sus valores los cuales fueron más considerables en las muestras que contienen aluminio (7,3-8,5 nm a 8,6-12,6 nm para las muestras frescas y usadas respectivamente) en comparación a la muestra que sólo contiene Cu (11,4 a 11,6 nm para la muestra fresca y usada respectivamente), la cual se puede tentativamente atribuir a la fusión de poros como resultado de un colapso parcial de la mesoestructura porosa del material.

En la Figura 38 se muestran los patrones de difracción a ángulos altos y ángulos bajos de los catalizadores post-reacción junto con los catalizadores frescos para efectos de comparación. En las Figuras S5 y S6 del Anexo se presentan los detalles del análisis en el intervalo de ángulos bajos de ambas series de muestras. Desde los patrones de difracción en la región de ángulos bajos indica que el carácter mesoestructurado de la SBA-15 es preservado, revelando los característicos picos asociados a las reflexiones de los planos cristalográficos de la simetría hexagonal del soporte. No se evidencian cambios considerables de los perfiles con relación a los catalizadores frescos, salvo una leve disminución en la intensidad de estas reflexiones. Los patrones de difracción a ángulos altos detectaron la presencia de picos de difracción algunos de ellos mayor intensidad y otros de baja intensidad. Por comparación de estos difractogramas con la base datos ICCD (Figura S7 en el capítulo del Anexo) usando el programa de análisis de datos de DRX (EVA), estos picos de difracción con ángulos 2θ a $29,6^\circ$; $36,4^\circ$; $42,2^\circ$; $61,4^\circ$ y $73,6^\circ$ corresponderían a fases cristalinas de cuprita (Cu_2O , PDF 05-0667) mientras que las señales de difracción con ángulos 2θ a $43,4^\circ$ y $50,5^\circ$ corresponderían a cobre metálico (Cu^0 , PDF 04-0836). En el caso de los

perfiles de los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl 2 las líneas de difracción asociadas a las especies cuprita Cu_2O fueron claramente evidentes. Esto indica que tras el proceso catalítico las especies de cobre se aglomeran y sufren oxidación declinando el desempeño catalítico especialmente para los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl 2. En cambio, en los perfiles de los catalizadores Cu/SBA-15 Si/Al 15 y Cu/SBA-15 Si/Al 10 se detectaron débiles difracciones característicos de Cu^0 . La posible presencia de Cu metálico y la ausencia de picos de alta intensidad en estas muestras sugieren que bajo estas relaciones molares la fase de cobre es estabilizada, alcanzando una configuración de más baja energía y manteniendo la dispersión. Cabe destacar también que los picos de difracción atribuido a Al_2O_3 no fueron identificadas. Es importante enfatizar que mediante análisis DRX de los catalizadores post reacción (Figura 38) no se observó ningún pico notable que representara especies carbonosas lo que implica que las especies carbonosas depositadas en los catalizadores se encuentran como especies amorfas.

Como se había mencionado anteriormente, el aluminio puede estabilizar las partículas de Cu depositadas en el soporte. Esta estabilización es atribuida a los defectos estructurales inducidos por la incorporación del Al en la

estructura, mientras que la formación de especies de Al segregado al exterior de la estructura puede resultar en la segregación de las especies de cobre [152]. De las mediciones por DRX mostradas aquí, se puede deducir que el aluminio contribuye a la dispersión del cobre estableciéndose una sinergia mucho más efectiva entre ambas especies bajo las relaciones molares $\text{Si/Al} = 10$ y 15 de modo que la segregación de la fase de Cu producto del desempeño catalítico se ve más inhibido bajo estas composiciones de aluminio.



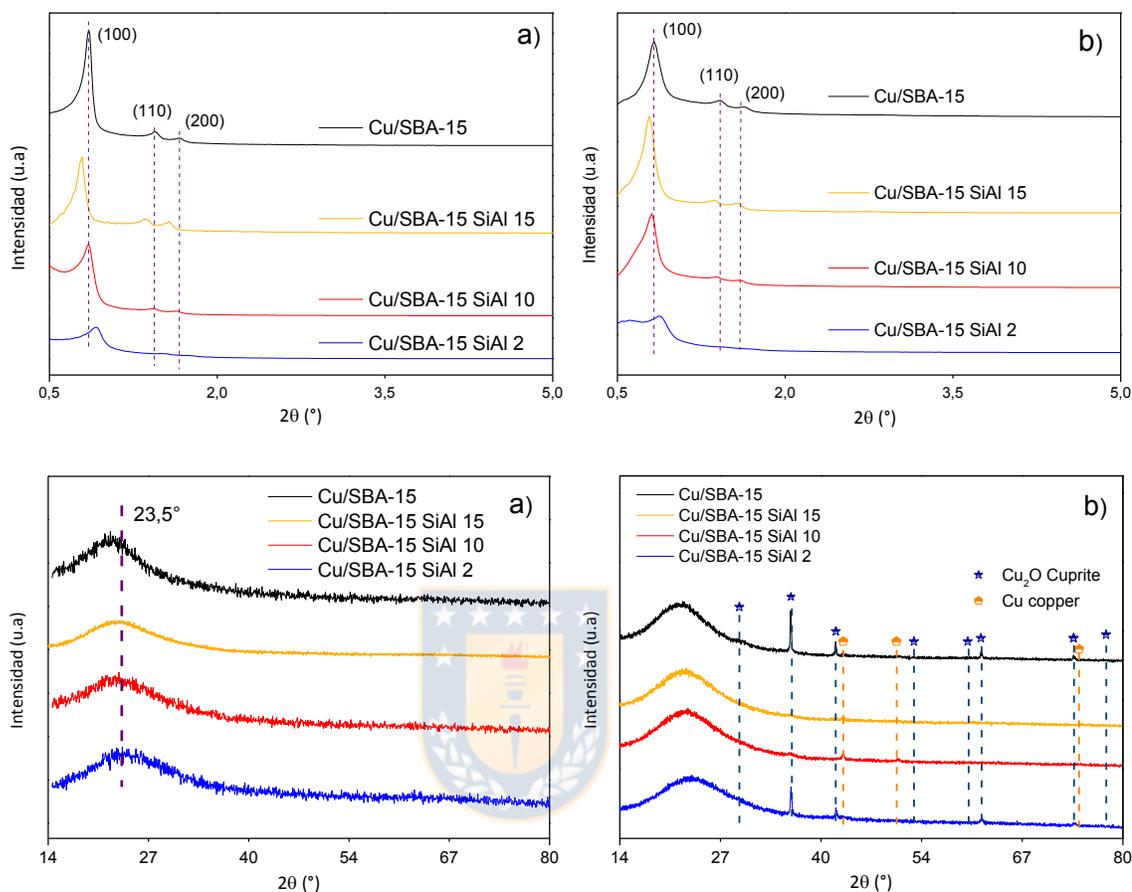


Figura 38: Perfiles DRX en el intervalo de ángulos bajos y ángulos altos: a) muestras frescas, b) muestras usadas.

Los análisis de temperatura programada de oxidación (TPO) han indicado la presencia de especies carbonosas acumuladas en la superficie durante la reacción. La formación de depósitos de carbono a partir de estos compuestos reduce el número de sitios activos disponibles en superficie, comprometiendo el desempeño catalítico de los catalizadores. En la Figura

39 se presentan los perfiles de TPO y en la Tabla 14 se resume la cuantificación de la cantidad total de NH_3 desorbido de los catalizadores frescos y el consumo de O_2 de los catalizadores post-reacción en el intervalo de temperatura entre 45-150 °C. Una señal de desorción es observada en todos los catalizadores dentro de este intervalo de temperatura, revelando la formación de depósitos carbonosos durante la reacción. La señal aumenta levemente en intensidad y se hace más amplia conforme incrementa la carga de Al en las muestras, revelando la formación de depósitos de especies carbonosas durante la reacción. El contenido de carbono determinado desde la integración bajo la curva corrobora lo anterior y lo cual debe tener relación con la cantidad de sitios ácidos disponibles en superficie. Esta tendencia es consistente con las diferencias de actividad catalítica, dónde el aumento de la proporción y fuerza de sitios ácidos favorece la deshidratación de glicerol bien como la generación de productos secundarios particularmente para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2. La acidez del catalizador juega un papel importante no sólo en su actividad y selectividad en la deshidratación de glicerol, sino también en su estabilidad o resistencia a la desactivación. Para fundamentar la mayor deposición de especies carbonosas en el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2 es

importante enfatizar que este material presento la mayor cantidad de centros ácidos de Brönsted ($20 \mu\text{mol g}^{-1}$) y Lewis ($121 \mu\text{mol g}^{-1}$) tal como expresa los datos de espectroscopia FTIR de adsorción de piridina en la Tabla 5. Los sitios ácidos muy fuertes, principalmente los sitios ácidos de Brönsted, promocionarían la formación de especies carbonosas induciendo la desactivación del catalizador principalmente por bloqueo de poros [177].

Tabla 14: Cuantificación de NH_3 del material fresco y O_2 consumido del material usado.

Muestra	DTP- NH_3 Cantidad de NH_3 desorbido [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	TPO Cantidad de O_2 consumido [$\mu\text{mol g}^{-1}$]
Cu/SBA-15	990	51
Cu/SBA-15 SiAl 15	772	65
Cu/SBA-15 SiAl 10	764	76
Cu/SBA-15 SiAl 2	1629	113

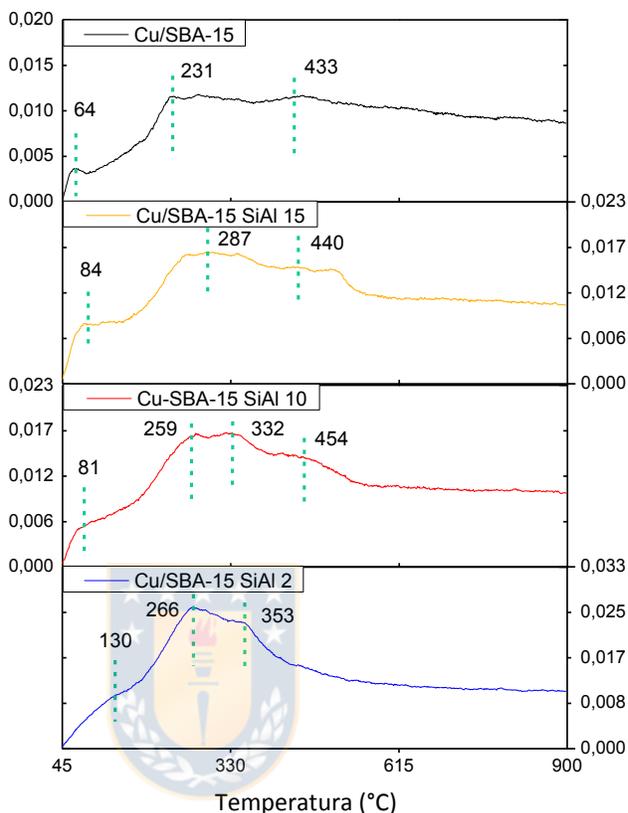


Figura 39: Perfiles de TPO de los catalizadores usados (post-reacción).

Adicionalmente, se registraron espectros FTIR de transmisión de los catalizadores usados para evaluar cambios en la estructura de las muestras como consecuencia de la reacción (Figura 40). En términos generales, se mantuvo la integridad estructural de las muestras indicando que ésta no fue dramáticamente afectada como consecuencia del ensayo catalítico. Es bien conocido que los materiales mesoporosos del tipo SBA-15 exhiben una alta estabilidad hidrotérmica, el cual es asociado a las paredes gruesas que

conforman su mesoestructura [178]. Adicionalmente la incorporación de heteroátomos metálicos también contribuyen a una mejor estabilidad del material, el cual es puede ser atribuido a la formación de una capa protectora por la deposición de éstas especies en la superficie de los canales mesoporosos [168]. Sólo cabe destacar que se aprecia un debilitamiento en la intensidad de las bandas correspondientes a los modos de vibracionales de estiramiento del enlace (ν) T-O (958 cm^{-1}) y de flexión del enlace (δ) Si-O-T (T = Si o Al) (806 cm^{-1}), en los materiales Cu/SBA-15 SiAl 10 y Cu/SBA-15 SiAl 2 en relación con los frescos. Esto posiblemente se pueda atribuir a una redistribución de los heteroátomos en la estructura, formando posiblemente pequeños conglomerados según lo sugerido por los resultados de DRX, lo que también podría explicar la disminución de la actividad catalítica obtenida con estos catalizadores.

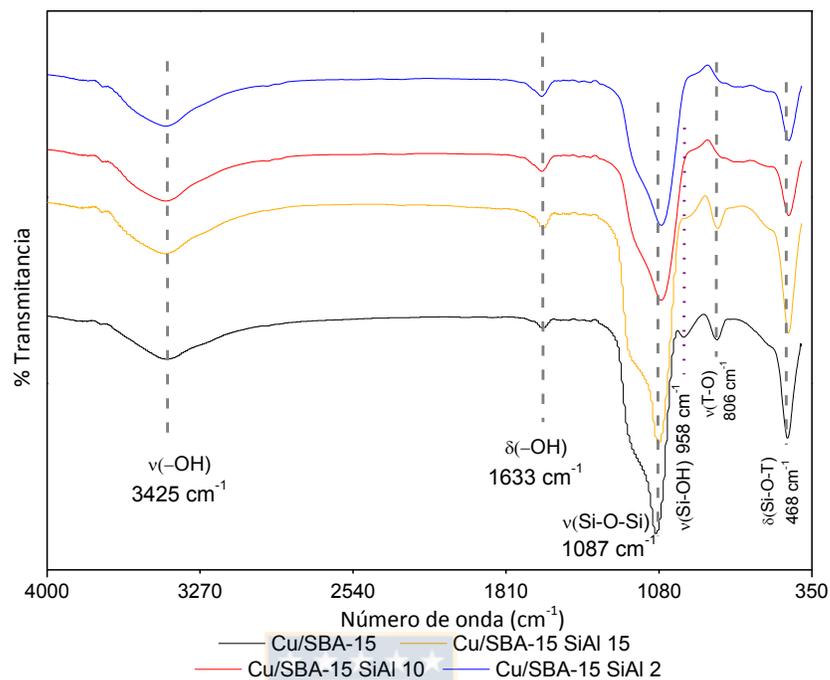


Figura 40: Espectros FTIR de los catalizadores usados.

A partir de estos resultados de caracterización de los catalizadores después de la reacción, es posible concluir que como consecuencia del desempeño catalítico las características estructurales de la SBA-15 en los materiales no se ven fuertemente afectadas. No obstante, los perfiles de difracción en el intervalo de ángulos altos revelan la sinterización de las especies de cobre por la aparición de fases de óxido de cobre y cobre metálico. La sinterización de las partículas de cobre después del ensayo catalítico puede ser uno de los factores que contribuyen a la desactivación y la tendencia de actividad catalítica observada. De hecho, la detección de

sólo la fase de cobre metálico en los catalizadores Cu/SBA-15 SiAl 15 y Cu/SBA-15 SiAl 10 indica que la fase metálica de cobre se resiste a una re-dispersión y permanece más estabilizada, sin sufrir una parcial oxidación, a diferencia de lo que ocurre en los catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl 2 en los cuales las especies de cobre sufrieron aglomeración y una parcial oxidación, formando especies de Cu_2O que son incluso observadas por DRX.

Una posible razón de la estabilidad de la fase de cobre presentada en los catalizadores Cu/SBA-15 SiAl 15 y Cu/SBA-15 SiAl 10 se deba a la interacción con las especies de aluminio como lo sugirieron los resultados de RTP- H_2 y pasivación por N_2O . Los defectos estructurales (vacancia de oxígeno) del soporte inducidos por la introducción de Al en la cantidad apropiada, pueden actuar como sitios de anclaje, reduciendo entonces la movilidad de las partículas de Cu, disponiendo así de un mayor número de centros metálicos activos en superficie [152]. Luego, en el caso del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2, la más alta carga de Al no se logra inhibir la segregación de las especies de cobre, lo que reduce la cantidad de sitios de Cu activos, disminuyendo su contribución en el desempeño catalítico de la reacción.

Si bien las características texturales también se ven afectadas, disminuyendo la superficie específica e incrementando el volumen de poro, este factor consideramos que no es tan determinante como las propiedades ácidas del material. Los resultados de TPO indican que la cantidad de especies carbonosas acumuladas en la superficie catalítica tiene relación directa con la evolución en la acidez de los materiales debida a la variación de la relación Si/Al. Por tanto, se podría concluir que el gradual decrecimiento en la conversión de glicerol con relaciones molares Si/Al < 15 es causado por la pérdida de sitios activos debido a la acumulación de especies de carbono en estas posiciones. Esto ocurre sobre todo en mayor dimensión con la muestra de más alta carga de Al, donde la mayor disponibilidad de centros ácidos favorece otras vías de transformación del glicerol que conducen a productos de fácil de descomposición.

4.7.3 Reciclo

En la presente sección se presenta el estudio la eficiencia catalítica del catalizador más activo de la serie Cu/SBA-15 SiAl 15 y ésta se evaluó mediante la realización de 3 ciclos consecutivos bajo las mismas condiciones de reacción manteniendo la misma relación molar sustrato/fase activa usado en el primer ensayo (Glicerol)/(Cu nominal) = 2205.

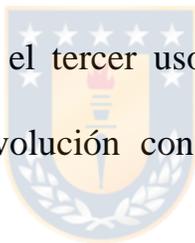
El catalizador recuperado desde la mezcla de reacción por centrifugación después de cada ciclo, fue lavado con abundante agua desionizada y centrifugado en reiteradas ocasiones. Luego se secó a 90 °C durante 48 horas y se calcinado a 400 °C (2 °C min⁻¹) durante 4 horas. Previo al siguiente ciclo, el catalizador fue activado en un proceso de reducción *ex-situ* en un flujo de H₂ de 20 mL min⁻¹ a 400 °C (5 °C min⁻¹) por 4 h. El material resultante del 3° ciclo fue calcinado a 400 °C (2 °C min⁻¹) por 4 h previo a los análisis.

En la Tabla 15 se presentan los resultados de los análisis por ICP-AES del catalizador recuperado tras el último ciclo. Estos resultados revelan una notable pérdida de la carga de cobre tras los consecutivos ensayos catalíticos.

Tabla 15: Composición elemental del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 fresco, y el catalizador resultante del 3° ciclo.

Muestra	% m/m Cu nominal (gel)	% m/m Cu catalizador fresco	% m/m Cu catalizador 3° ciclo (calcinado)
Cu/SBA-15 SiAl 15	5,0	5,0	0,3

En la Figura 41 se presenta la comparación de los resultados de conversión del glicerol en el estudio de reusabilidad entre el primer y el tercer ensayo. La conversión de glicerol disminuyó desde un 42% en el primer uso a un 6,4% en el tercer uso. En tanto que la distribución de productos presentó una evolución con el transcurso de la reacción vía procesos de lixiviación.



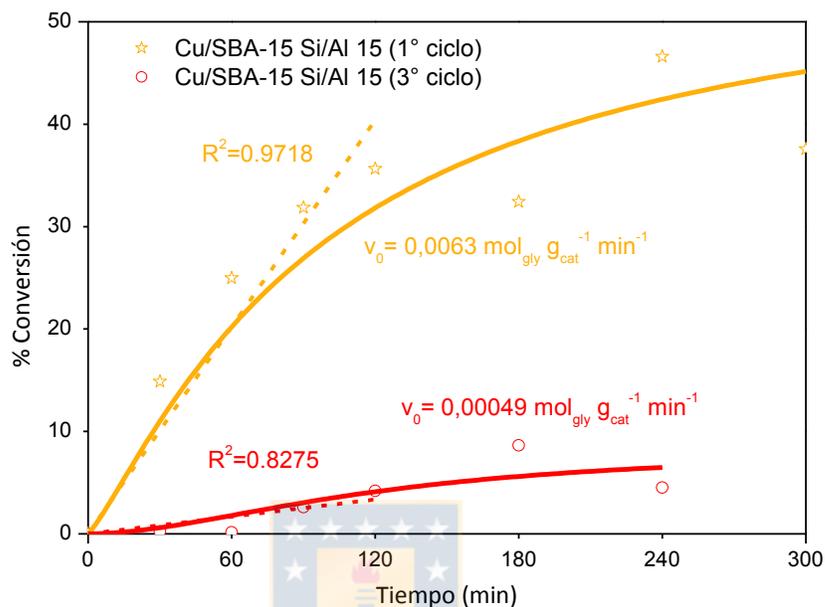


Figura 41: Reusabilidad del catalizador Cu/SBA-15 Si/Al 15. Comparación en la conversión de glicerol entre el 1º y el 3º ciclo catalítico.

La Figura 42 presenta la selectividad de productos que fue obtenida en el tercer ensayo. A tiempos iniciales de reacción (primeros 90 minutos) se observa que la selectividad hacia HA oscila entre 53-65%, la selectividad hacia piruvaldehído está entorno al 12%. Luego a mayores tiempos de reacción la selectividad hacia la HA incrementa alcanzando valores entre 67-85% mientras que la selectividad hacia piruvaldehído disminuye entre un 7-0%. Con relación al rendimiento hacia HA y 1,2-PDO éstas alcanzaron

un máximo a los 180 minutos de reacción con valores de 5,7 y 0,5% respectivamente.

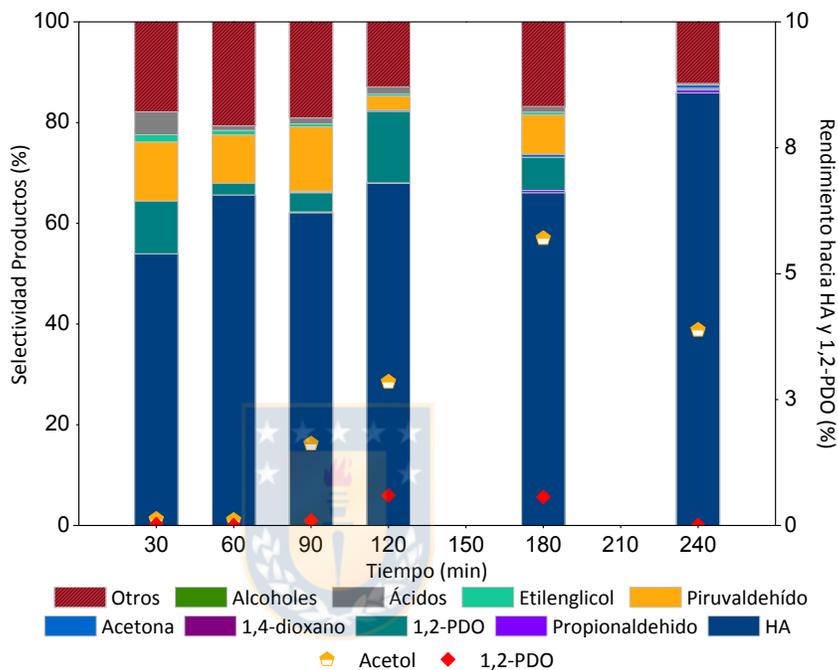


Figura 42: Perfil de selectividad y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO en función del tiempo de reacción obtenida en el 3° reciclo catalítico.

También se compararon los perfiles de distribución de producto y los rendimientos hacia HA y 1,2-PDO entre el primer y tercer ciclo calculados a los 90 minutos de reacción (Figura 43). Se puede observar que tras el tercer ensayo la selectividad hacia piruvaldehído y otros productos incrementa mientras que la selectividad hacia HA disminuye de un 84% a un 61%. También se observa un incremento en la formación de compuestos

que no fueron identificados y que fueron denotados como “Otros”. Igualmente el rendimiento a la HA y el 1,2-PDO decayeron drásticamente en la tercera reutilización. Considerando los resultados de ICP-AES entregados en la Tabla 15, esta caída en la conversión y el aumento en la selectividad hacia piruvaldehído y otros compuestos no identificados indica que existe una estrecha relación entre el desempeño catalítico con la disponibilidad de la fase de cobre en el sistema catalítico. La pérdida en el número de sitios de cobre compromete el desempeño catalítico del material y al disponer de una mayor proporción de centros ácidos que de centros metálicos de cobre, el glicerol reacciona vía deshidratación para formar HA como especie intermediaria y luego este intermediario es deshidrogenado hacia piruvaldehído en los pocos centros metálicos de cobre disponibles (Sección 5.7.1).

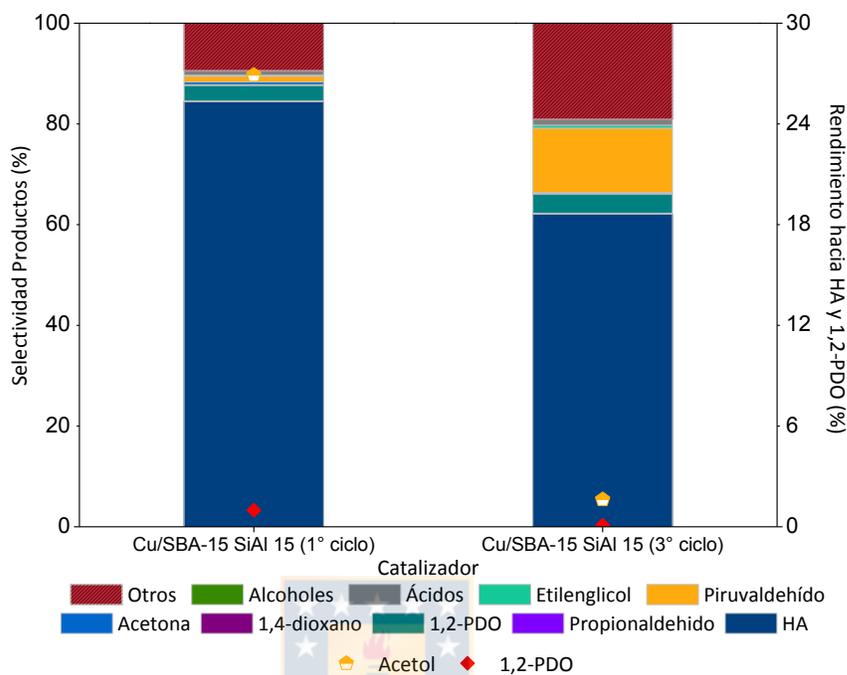


Figura 43: Comparación de la distribución de productos y rendimiento hacia HA y 1,2-PDO calculado a los 90 minutos de reacción entre el 1° y 3° ciclo con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15.

En orden de estudiar los cambios en las propiedades del catalizador que sufre como consecuencia de su reutilización en la reacción de deshidratación de glicerol, se caracterizó el material recuperado al final del tercer ciclo por fisisorción, DRX y FTIR. Para efectos comparativos, las propiedades de este material recuperado tras el tercer ensayo fueron comparadas con el catalizador original fresco y con el catalizador

recuperado después del primer ensayo catalítico. En la Tabla 16 se resumen las propiedades estructurales y texturales de estas muestras.

Tabla 16: Propiedades texturales y estructurales del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 (fresco, usado y reciclo 3).

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p^a (nm)	d_{100}^b (nm)	a_0^c (nm)	w^d (nm)	dS/V
Cu/SBA-15 SiAl 15 fresca	208	0,44	8,5	11,4	13,2	4,7	4,0
Cu/SBA-15 SiAl 15 usado	103	0,33	12,6	11,4	13,2	4,7	3,9
Cu/SBA-15 SiAl 15 reciclo 3	182	0,38	8,4	11,1	12,8	4,4	3,8

^a d_p : diámetro de poro. ^b d_{100} : distancia interplanar. ^c a_0 : parámetro de celda unitaria: $a_0 = 2 \times d_{100}/\sqrt{3}$. ^d w : espesor paredes de poro: $a_0 - d_p$.

El cambio de las propiedades texturales del material Cu/SBA-15 SiAl 15 fue apreciable tras el primer ensayo catalítico pues se observó una disminución de la superficie específica y un aumento en el diámetro de poro. Mientras que las propiedades del material final después del 3° ensayo fueron similares al material original fresco, esto se puede atribuir a que tras el proceso de calcinación se libera las especies carbonosas que se depositan en superficie. En la Figura 45 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución del tamaño de poro de este material.

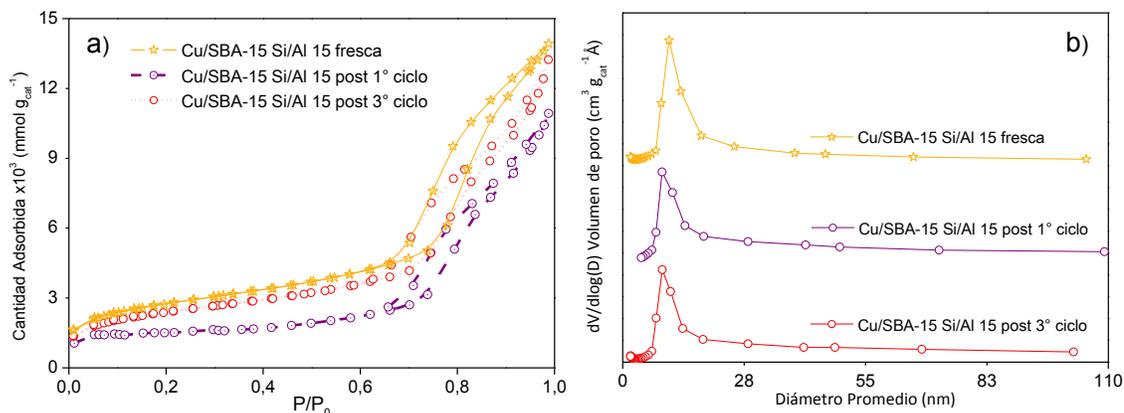


Figura 44: Comparación de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a) y distribución de tamaño de poro b) del catalizador Cu/SBA-15 Si/Al 15 fresco, usado (post 1° ciclo) y post 3° ciclo.

En términos estructurales claramente se ve un comprometimiento de la estructura de la SBA-15 con el 3° ciclo de reacción, pues las reflexiones características a los planos de simetría hexagonal del sistema SBA-15 no fueron detectadas en la región del intervalo de ángulos bajos. En tanto en el intervalo de ángulos altos, como fue discutido en la Sección 5.7.2 la fase de cobre sufre una ligera aglomeración tras el primer uso, lográndose distinguir la presencia de una débil señal correspondiente a Cu^0 . Luego, en el material recuperado después del tercer ciclo no se identificaron señales de difracción correspondientes a fase de cobre o alúmina, sólo se observa la presencia del pico de difracción correspondiente a la sílice amorfa. Este

resultado complementado con los resultados de ICP-AES sugiere que el Cu sufre una re-dispersión, posiblemente por los procesos de calcinación y de activación por reducción que induce la movilidad de las partículas de cobre, perdiendo la interacción con el soporte, siendo más susceptible de sufrir lixiviación.

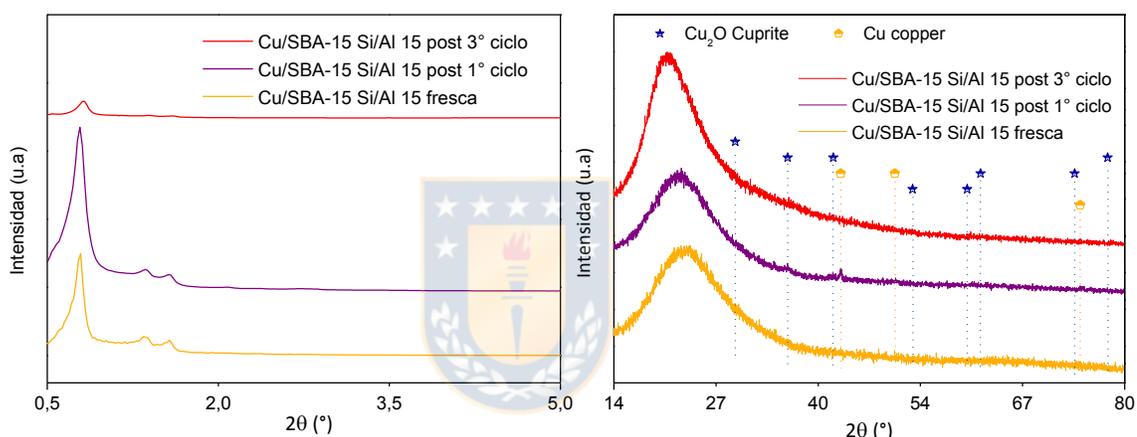
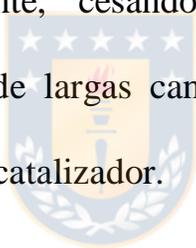


Figura 45: Comparación de perfiles DRX del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 (fresco, usado 1° ciclo y 3° ciclo) en el intervalo de ángulos bajos y ángulos altos.

En la Figura 46 se exhiben, para efectos comparativos, los espectros FTIR en la región del $360-4000\text{ cm}^{-1}$ del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 recuperado después del 1° ensayo (usado) y recuperado después del reciclo pero sin calcinar. En el espectro del material recuperado después del 3° reciclo se observaron marcadas bandas a 2941 y 2882 cm^{-1} correspondientes a la vibración de estiramiento de enlaces C-H del tipo carbono hibridación sp^3 , la banda a 1639 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de un

enlace C=C, mientras las bandas entre 1410-1460 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de enlaces C-H asociados a compuestos aromáticos. Estas bandas evidencian que la reacción sigue una vía de policondensación y/o ciclación debido a que una mayor fracción de los centros activos superficiales son centros ácidos en lugar de centros metálicos de cobre. La presencia de una mayor proporción de centros metálicos de cobre ayudaría a estabilizar la evolución de la reacción debido a su capacidad deshidrogenante/hidrogenante, cesando las rutas de condensación e impidiendo la formación de largas cantidades de compuestos pesados y depósitos de carbono en el catalizador.



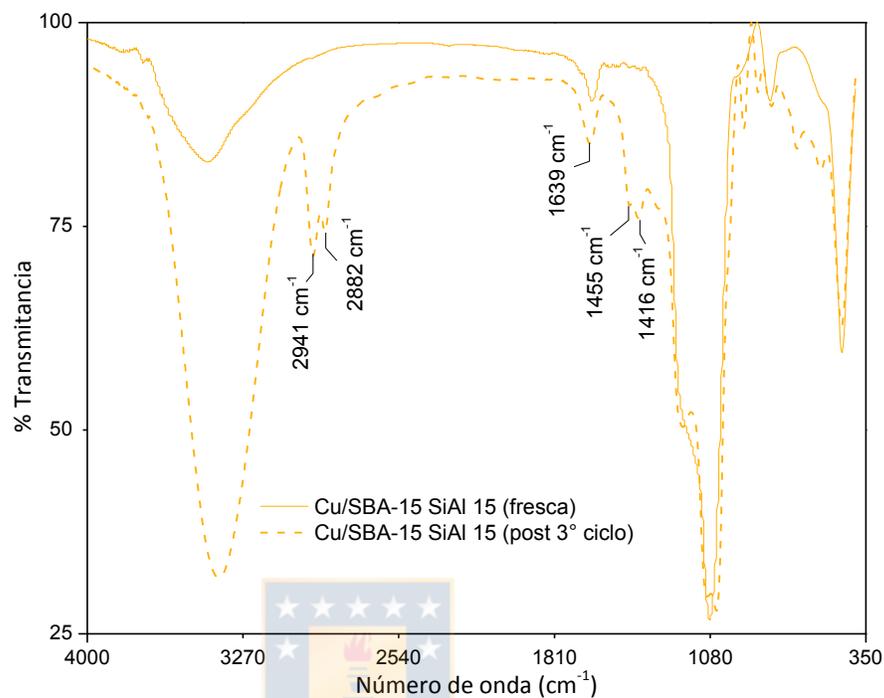


Figura 46: Comparación entre los espectros FTIR del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 fresco y post 3° reciclo.

De estos resultados se puede deducir que la pérdida de actividad catalítica observada en los ensayos catalíticos puede atribuirse a la combinación de dos efectos. 1. Por un lado interviene el efecto del tratamiento de regeneración del catalizador (calcinación y reducción *ex-situ*) empleado después de cada reciclo, el cual puede debilitar la interacción de las especies de cobre con el soporte, siendo la fase de cobre susceptible a sufrir lixiviación tras cada proceso catalítico. Además, este tratamiento

regenerativo también afecta la estabilidad de la estructura, como fue corroborado por el debilitamiento de las reflexiones asociadas a los planos de simetría de la SBA-15 observada por los patrones de DRX en el intervalo de ángulos bajos. 2. La desactivación catalítica como consecuencia de la formación de especies carbonosas durante la reacción catalítica que fue evidenciado por el espectro FTIR del material post-3° reciclo (Figura 46).

Por tanto, producto de los tratamientos térmicos aplicados para regenerar el catalizador es posible que se promueva la movilidad de las especies de cobre, perdiendo la interacción que tenían establecidas con el soporte y ocurriendo una pérdida de la fase de cobre en cada proceso catalítico en consecutivo. Esta disminución implica que exista una mayor proporción de centros ácidos en lugar de metálicos presentes en superficie, lo que conlleva a que la conversión del glicerol se desarrolle por vías de policondensación que generan productos secundarios y la deposición de especies carbonosas en superficie. Paralelamente estos tratamientos conducen a una pérdida de la organización estructural de la SBA-15 implicando que también predominen los procesos de condensación debido a dificultada desorción y

difusión de los productos y favoreciendo la formación de especies carbonosas.



4.7.4 Correlaciones entre actividad y las propiedades de los catalizadores

En base a la conceptualización señalada en el estado del arte con relación a los parámetros del sistema catalítico reguladores de la deshidratación selectiva del glicerol hacia hidroxiacetona, es importante enfatizar que la inserción de especies de Al en catalizadores a base de cobre dispersados en una estructura mesoporosa de sílice (SBA-15) interviene mediante la creación de sitios ácidos en el sistema catalítico. La variación de la relación molar Si/Al modificó las propiedades físico-químicas del catalizador mediante la regulación de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted, defectos en la estructura, estado de aglomeración de ambas especies de Al y Cu, reducibilidad de las especies de cobre y deposición de especies carbonosas. A partir del conjunto de resultados de caracterización y de actividad catalítica que se obtuvieron en esta investigación es posible enunciar los siguientes aspectos relevantes:

El progresivo aumento en la cantidad de sitios ácidos Lewis conforme aumenta la carga de aluminio corrobora la racionalización planteada con respecto al cambio observado en la actividad catalítica,

distribución de productos y deposición de especies carbonosas post-reacción. La conversión del glicerol y la selectividad hacia los productos fue dependiente de la acidez. Se ve muy claramente el rol de los sitios ácidos de Lewis determinados mediante espectroscopia FTIR-Py cuando los datos de velocidad inicial específica de consumo de glicerol (r_{glic}^0) expresada en $\text{mol}_{\text{glicerol}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ son representados en una gráfica en función de la cantidad de sitios ácidos de Lewis expresada en términos de $\mu\text{mol} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ tal como indica la Figura 47 a). Hay una estrecha correlación entre la r_{glic}^0 con la cantidad de sitios ácidos de Lewis. Un máximo en la r_{glic}^0 fue observada para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15. Por otro lado, el efecto de la acidez en la r_{glic}^0 resultó en una inhibición significativa particularmente para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2 el cual presentó una menor r_{glic}^0 con el valor de $1,7 \times 10^{-3} \text{mol}_{\text{glicerol}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ (Tabla 11). Además, este catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2 presentó la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis con el valor de $121 \mu\text{mol} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ junto con una mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted con el valor de $20 \mu\text{mol} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ (Tabla 5) comparado con los demás catalizadores. Para este catalizador la ruptura de los enlaces C-O junto con la etapa de hidrogenación para la formación de

piruvaldehído y 1,2-PDO prevalecieron. Igualmente, otros productos no identificados fueron observados en mayor proporci3n. Una mayor disponibilidad de sitios 1cidos llev3 a la formaci3n de productos secundarios en la reacci3n de deshidrataci3n del glicerol. De ese modo, los sitios 1cidos de Lewis y Br3nsted poseen un papel regulador en la cantidad de especies carbonosas depositadas en el catalizador las cuales inhiben la velocidad inicial de consumo de glicerol (Figura 47 b). As3 mismo, la alta carga de Al produjo un cambio en las propiedades texturales y estructurales del material Cu/SBA-15 SiAl 2 lo que generaría el mayor acúmulo de especies carbonosas especialmente en los dominios ocupados por especies de Cu interaccionando con especies de Al extra-red en las capas más externas de los poros de la SBA-15. Esto conllevaría a justificar los grupos funcionales insaturados de carbono identificados mediante FTIR mostrado en la Figura 46.

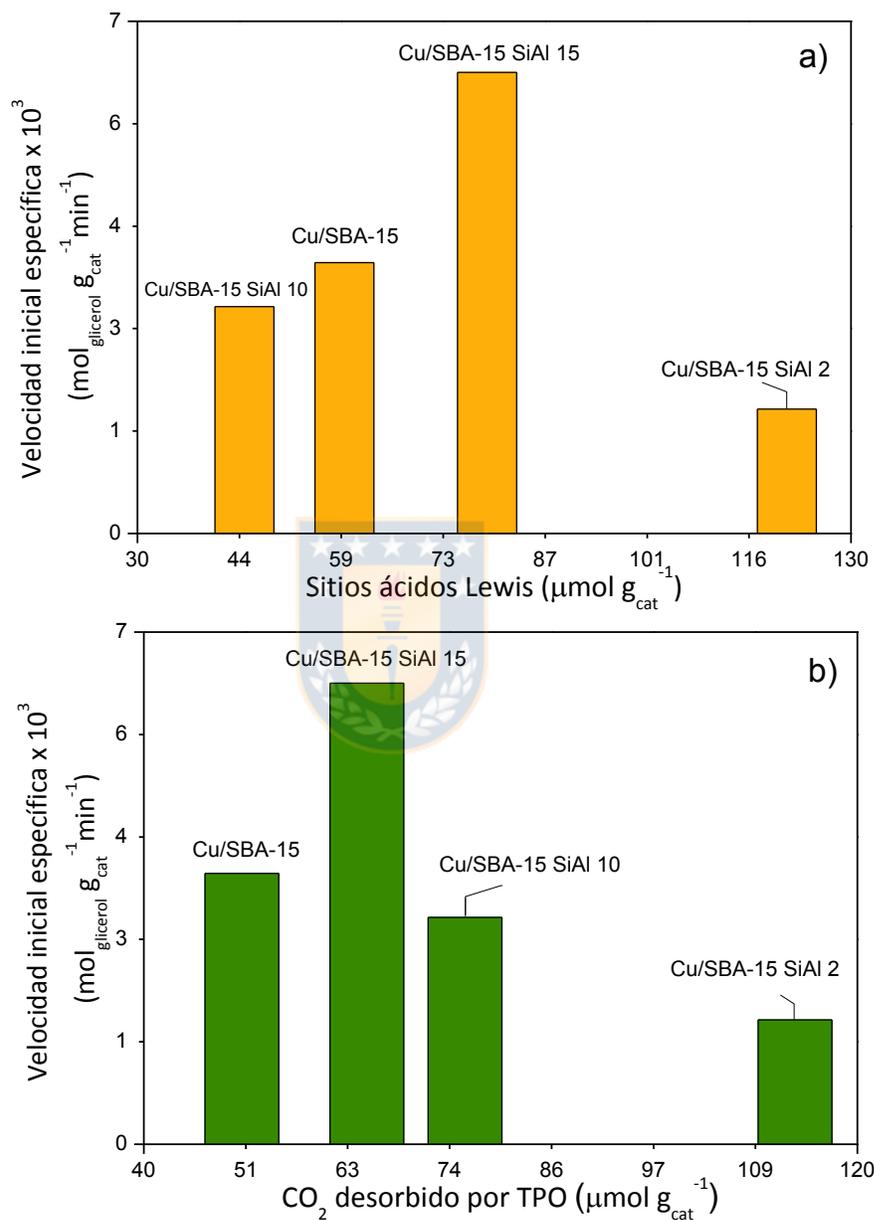


Figura 47: Dependencia de la velocidad inicial de consumo de glicerol con: a) Cantidad total de sitios ácidos de Lewis; b) Cantidad total de especies carbonosas depositadas en el catalizador post-reacción.

Todos los catalizadores conteniendo especies de Al (Cu/SBA-15 SiAl 15, Cu/SBA-15 SiAl 10 y Cu/SBA-15 SiAl 2) presentaron mediante análisis de TPO una mayor cantidad de especies carbonosas que la detectada para el catalizador Cu/SBA-15. Depósitos de especies carbonosas son formados principalmente en los sitios ácidos del catalizador mediante reacciones secundarias. En el caso de la reacción de deshidratación del glicerol, se ha confirmado que los compuestos carbonosos responsables de la desactivación del catalizador están formados principalmente por subproductos de reacciones de policondensación y ciclación de glicerol, formando poliglicoles y/o poliaromáticos, dependiendo de las condiciones de reacción y de las propiedades fisicoquímicas del catalizador [179]. Se concibe que, junto con los centros ácidos, las especies de cobre desempeñan igualmente un importante papel regulador tanto en la actividad catalítica como en la selectividad observada.

Una correlación entre las energías de borde determinadas por la función Kubelka-Munk para la serie de catalizadores mediante espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis (DRS UV-Vis) con la velocidad inicial de consumo de glicerol expresada en $\text{mol}_{\text{glicerol}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$

representada por la gráfica en la Figura 48 a) coincide con esa visión, similar al observado con la cantidad de sitios ácidos de Lewis. Este efecto es notable particularmente para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15. Tal como se indicó en un examen anterior (en la sección 5.6.2) para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 las especies de Al se incorporaron en localidades intra-red en la estructura de la SBA-15 conformando un anclaje y un estado altamente dispersado de las especies de cobre como resultado de las vacancias estructurales generadas por la perturbación de los nidos de grupos silanoles ante la introducción de especies Al tal como evidenció el análisis por FTIR-OH (Figura 21). La velocidad inicial de consumo de glicerol alcanzó un máximo para la muestra Cu/SBA-15 SiAl 15. De igual forma complementando los resultados de UV-Vis (DRS UV-Vis) con los resultados de XPS de los catalizadores Cu/SBA-15 SiAl 15, Cu/SBA-15 SiAl 10 y Cu/SBA-15 SiAl 2 queda de pie el hecho que la composición superficial de los materiales y en concreto de las especies de cobre pueden intervenir positivamente en la velocidad inicial de consumo del glicerol tal como expresa la Figura 48 b).

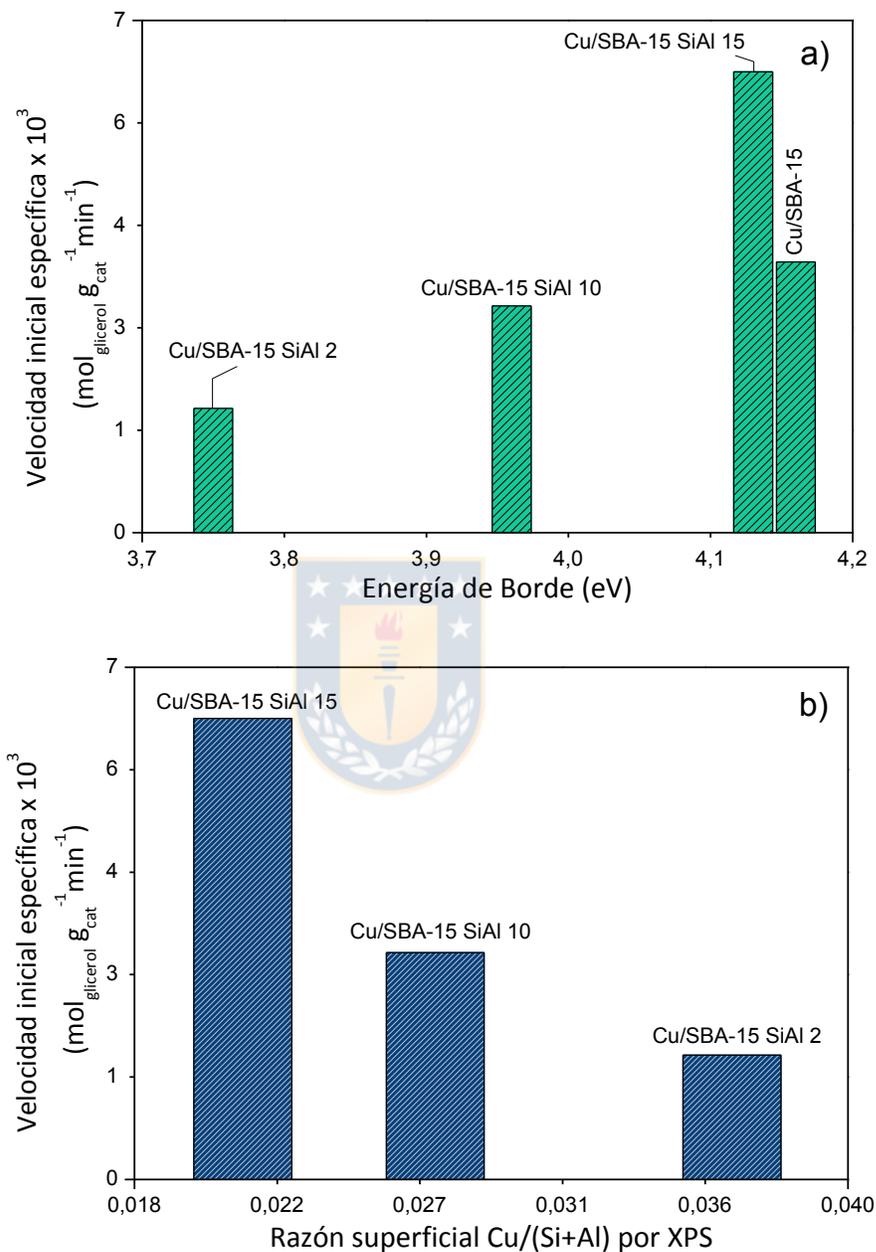


Figura 48: Correlación entre la velocidad inicial de consumo de glicerol con: a) las energías de borde determinadas mediante espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis (DRS UV-Vis); b) Cantidad superficial de cobre determinada mediante espectroscopia fotoelectronica de rayos-X (XPS).

Por consiguiente y por un razonamiento similar a lo anterior, la cantidad total de sitios ácidos expresada en términos de la relación superficial Al/Si en los soportes y la relación $\text{Cu}/(\text{Al}+\text{Si})$ en los catalizadores Cu/SBA-15 SiAl 15, Cu/SBA-15 SiAl 10 y Cu/SBA-15 SiAl 2 demuestran que tanto la acidez superficial así como la cantidad superficial de cobre poseen papel determinante en el rendimiento observado para la hidroxiacetona. Estos rasgos quedan ilustrados en la Figura 49.



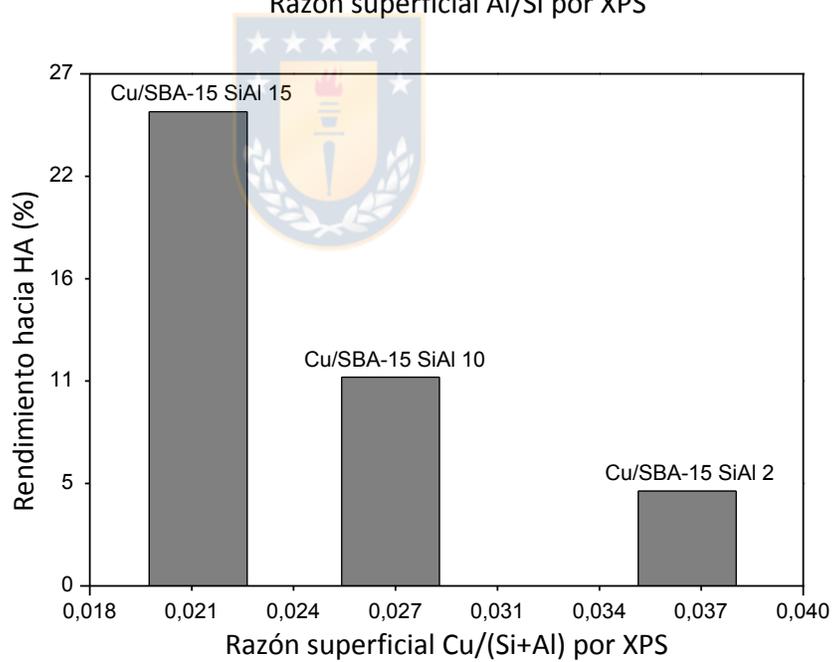
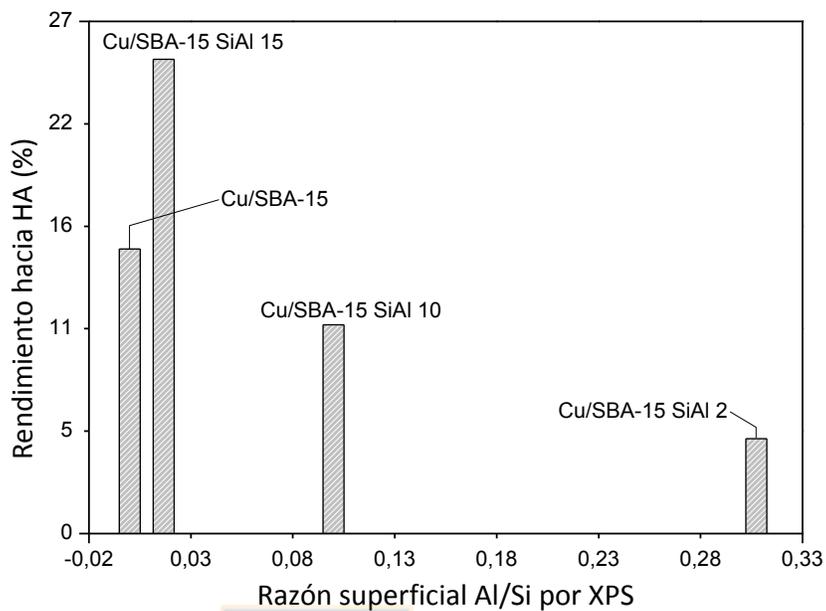


Figura 49: Correlación entre la velocidad inicial de consumo de glicerol con: a) Razón superficial Al/Si en los soportes determinada mediante XPS; b) Razón superficial Cu/(Si+Al) determinada mediante XPS.

El alto más alto rendimiento hacia HA observado para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 puede ser correlacionado directamente con la cantidad de sitios ácidos de Lewis junto con un estado altamente dispersado de las especies de cobre tal como evidenciado por el análisis DRS UV-Vis. Complementariamente a estos aspectos y en particular para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 se sumaría la posible estabilización de especies de Cu^+ en los defectos estructurales. Estos iones de cobre actuarían como un aceptor de electrones y proporcionarían centros ácidos de Lewis. En ese aspecto, fue evidenciado una disminución en la concentración de sitios ácidos de Brönsted con la introducción de las especies cobre (Tabla 5) mediante los resultados de espectroscopia FTIR-Py. Esto podría deberse a la transformación de los sitios ácidos de Brönsted a sitios ácidos de Lewis por interacción de las especies de cobre con la superficie del soporte mesoporoso de silicio conteniendo o no especies de aluminio.

La deshidratación del glicerol requiere necesariamente la presencia de especies de cobre. Mitta y col. [180] revelaron que una zeolita Y que tan sólo contenía sitios ácidos de Lewis y sin contener especies de cobre exhibieron una conversión de glicerol despreciable. Por lo tanto, tentativamente es posible plantear que la deshidratación del glicerol

necesariamente requiere la presencia de especies de cobre y sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, sitios constituidos por especies de Cu^{2+} no podrían ser directamente los responsables por la deshidratación observada ya que el catalizador en su condición inicial calcinada no presentó actividad tal como lo confirmaron los resultados experimentales que obtuvimos en el presente trabajo de Tesis.

Complementariamente, el estado de oxidación del cobre posee un papel importante. Xiao y col. [92] indicaron que no es posible afirmar si las especies de Cu^+ son activas por sí mismas o si se debe a sus propiedades ácidas de Lewis. La participación de los sitios ácidos de Lewis de Cu^+ se puede plantear según el mecanismo propuesto por Alhanash y col.[49]:

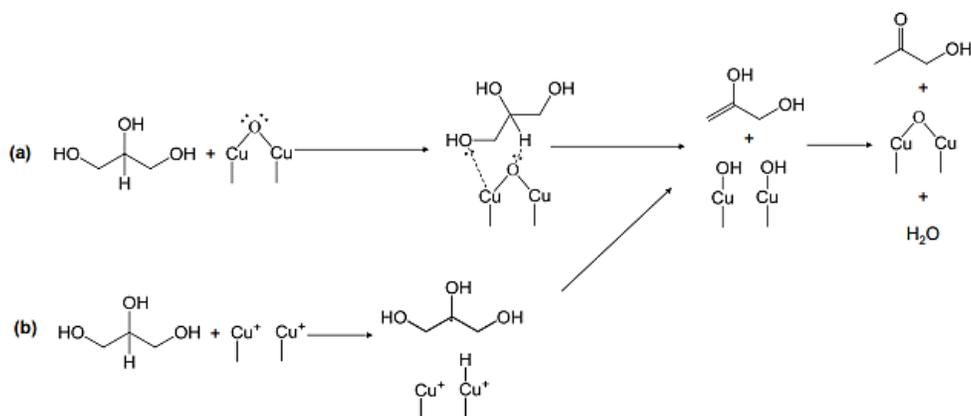


Figura 50: Deshidratación del glicerol en sitios ácidos de Lewis [49].

En la presente investigación de esta Tesis es más probable que el grupo $-\text{OH}$ terminal de glicerol interactúe con el sitio ácido de Lewis de

especies de cobre como se muestra en la Figura 50 a) donde dos puentes oxo de iones de cobre representarían el sitio ácido de Lewis en el catalizador. Una interacción electrónica del grupo OH terminal de la molécula del glicerol con las especies de cobre y una migración de especies de H^+ del átomo del carbono interno del glicerol al átomo de O puente del óxido de cobre proporcionaría la formación del intermediario 2,3-dihidroxiopropeno junto con el sitio activo de cobre hidroxilado. El 2,3-dihidroxiopropeno (enol) pronto pasaría por una tautomerización para formar la hidroxiacetona. El sitio ácido de Lewis entonces sería regenerado por deshidratación térmica retornando a las especies iniciales de sitios ácidos de Lewis. La ruta de deshidratación del glicerol para generar hidroxiacetona implica en la formación de un enol el cual pasa por una tautomerización ceto-enólica formando hidroxiacetona según lo propuesto por diferentes autores en investigaciones con catalizadores a base de cobre [25].

Junto con esta posible ruta (Figura 50 a) se sumaría la ruta de disociación heterolítica del enlace C-H del átomo del carbono interno (Figura 50 b) con la participación de especies metálicas de cobre particularmente localizadas en los dominios enriquecidos tanto por las especies de Al intra-red y Cu. En estos dominios predominarían sitios activos de especies de cobre asociados

a defectos generados particularmente por la presencia de las especies de Al intra-red en especial para el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15.

No obstante, cabe aludir que una disminución de Si/Al llevaría no tan sólo a una mayor concentración de defectos, pero también un aumento en la concentración de especies -OH en el soporte. Eso es exactamente lo que sucede con el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2 a juzgar por la presencia de los sitios ácidos de Brønsted (Tabla 5). En esta condición la deshidratación del glicerol sobre el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 2 conduciría al marcado desarrollo de reacciones secundarias dando lugar a productos como ácidos, aldehídos, compuestos aromáticos, oligómeros de glicerol reduciendo el rendimiento hacia hidroxiacetona. En ese contexto el exceso de especies de aluminio generaría especies de óxido de aluminio aglomeradas que a su vez llevarían a una disminución en la superficie expuesta del cobre tal como evidenciado por el análisis de RTP-H₂ de los catalizadores pasivados con N₂O (Tabla 4). En términos estructural y textural, ambas fueron comprometidas en forma correlativa conforme mayores cantidades de Al fueron incorporadas en el material, desfavoreciendo el desempeño catalítico.

The crest of the University of Chile, featuring a shield with a blue border, a yellow center containing a red torch, and a blue base with a white laurel wreath. The shield is surrounded by seven white stars.

CAPÍTULO QUINTO: CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis, se pueden enunciar los siguientes aspectos más relevantes:

La incorporación de especies de Al en la estructura de la sílice mesoporosa SBA-15 generó cambios en las propiedades texturales, estructurales, acidez, superficiales en los catalizadores a base de cobre. Estos efectos fueron parámetros descriptores en la deshidratación selectiva del glicerol hacia la hidroxiacetona.

En términos texturales y estructurales se evidenció un cambio en la morfología y un deterioro en la uniformidad y organización estructural de largo alcance de la SBA-15 con el aumento de la cantidad de Al en el material. Esto afectaría la rápida desorción y difusión de productos, siendo más predominantes los procesos de condensación que lleven a una menor selectividad a la hidroxiacetona (HA) y a la desactivación del catalizador vía deposición de especies carbonosas.

Las propiedades ácidas del sistema fueron modificadas por la carga de Al, afectando la conversión de glicerol y la distribución de productos. La interacción de estas especies con las especies de Cu promocionó la creación

de centros ácidos Lewis conduciendo a un aumento de la velocidad inicial específica de consumo de glicerol, observando el máximo con el catalizador Cu/SBA-15 Si/Al 15. Un aumento excesivo en la concentración de estos sitios afectó negativamente la actividad catalítica y la distribución de productos, atribuido a la formación de depósitos de carbono que inhabilitaron los centros activos del catalizador a consecuencia de la alta disponibilidad de sitios ácidos que promovieron la formación de subproductos por vías de reacciones secundarias.

La variación de la relación molar Si/Al afectó las características de la fase de cobre. Se encontró que el ambiente de coordinación de las especies de Al intercedió en el anclaje de las especies de cobre en el material, mediante la creación de defectos estructurales como lo sugirió la distorsión de los nidos de silanoles observada con la incorporación de Al en el material. También la interacción de las especies de Cu con las especies de Al produjo una disminución en la reducibilidad de la fase de cobre de acuerdo a las mediciones por RTP-H₂ y pasivación por N₂O acoplado a RTP-H₂. A su vez la presencia de especies de Cu^{δ+} mononucleares y oligonucleares que guarda relación con su ambiente de coordinación y su posición en la red mesoporosa, fue dependiente de la variación de la relación molar Si/Al,

siendo más favorecida la formación de conglomerados oligonucleares de cobre con el material de más alta carga de Al debido a la distorsión promovida por estas especies.

Los ensayos catalíticos demostraron que la hidroxiacetona (HA) fue el producto principal en la deshidratación catalítica del glicerol sobre catalizadores Cu/SBA-15 y Cu/SBA-15 SiAl x. Otros productos como 1,2-PDO y piruvaldehído también se obtuvieron en altas proporciones.

La alta actividad catalítica y el mayor rendimiento hacia HA observadas sobre el catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 se atribuyó a la conjugación entre las propiedades de acidez, estabilidad y efectos de interacción entre las especies de Cu con las especies de Al intra-red y a la disponibilidad de una fracción mayoritaria de especies de Cu aisladas. Estas características por este material fueron asociadas a los siguientes puntos: i) a que no existe un exceso en la concentración de sitios ácidos que acaban conduciendo la reacción por vías de oligomerización/condensación con la formación de depósitos carbono ii) y a los defectos estructurales generados por las especies de Al intra-red introducidas en la matriz de la SBA-15 que promocionan un efecto de transferencia electrónica del metal hacia el soporte y una mayor estabilidad de las especies de cobre.

Se evaluó la estabilidad del catalizador Cu/SBA-15 SiAl 15 en una serie de 3 ciclos. Se encontró que la conversión de glicerol disminuyó desde un 42% en el primer uso a un 6,4% en el tercer uso. Los resultados de caracterización del catalizador tras el tercer ensayo indicaron que la pérdida de actividad catalítica fue resultado de la lixiviación de la fase de cobre y a los cambios estructurales del material.





CAPÍTULO SEXTO: REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- [1] K. Ullah, V. Kumar Sharma, S. Dhingra, G. Braccio, M. Ahmad, S. Sofia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51 (2015) 682-698.
- [2] Iea, in, IEA, 2020.
- [3] Z. Guo, N. Yan, A.A. Lapkin, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 26 (2019) 148-156.
- [4] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, S. Kothari, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 1513-1524.
- [5] S.M. Zahraee, N. Shiwakoti, P. Stasinopoulos, *Biomass and Bioenergy*, 142 (2020) 105777.
- [6] X.E. Castells, *Biomasa y Bionergía: Energía, Agua, Medioambiente, territorialidad y Sostenibilidad*, Ediciones Díaz de Santos, 2012.
- [7] M. Athar, S. Zaidi, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104523.
- [8] in, 2020.
- [9] S.A.N.M. Rahim, C.S. Lee, F. Abnisa, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, P. Cognet, Y. Pérès, *Science of The Total Environment*, 705 (2020) 135137.
- [10] G.M. Lari, G. Pastore, M. Haus, Y. Ding, S. Papadokonstantakis, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 1012-1029.
- [11] H. Zhao, L. Zheng, X. Li, P. Chen, Z. Hou, *Catalysis Today*, 355 (2020) 84-95.
- [12] Chapter 1 Glycerol: Properties and Production, in: *The Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material*, The Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 1-17.
- [13] M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli, *Chemical Engineering Journal*, 295 (2016) 119-130.
- [14] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus, *Topics in Catalysis*, 52 (2009) 278-287.
- [15] Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 179-190.
- [16] J.C. Beltrán-Prieto, K. Kolomazník, J. Pecha, *Australian Journal of Chemistry*, 66 (2013) 511-521.
- [17] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, *Acs Catalysis*, 3 (2013) 1819-1834.
- [18] A. Martin, U. Armbruster, H. Atia, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114 (2012) 10-23.
- [19] C. Crotti, J. Kašpar, E. Farnetti, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1295-1300.
- [20] Y.-C. Lin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2678-2700.
- [21] P. Okoye, B. Hameed, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53 (2016) 558-574.
- [22] A. Martin, M. Richter, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (2011) 100-117.
- [23] X. Liu, H. Ma, Y. Wu, C. Wang, M. Yang, P. Yan, U. Welz-Biermann, *Green Chemistry*, 13 (2011) 697-701.
- [24] M. Trejda, K. Stawicka, A. Dubinska, M. Ziolek, *Catalysis Today*, 187 (2012) 129-134.

- [25] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chemistry*, 12 (2010).
- [26] Y. Wang, Y. Xiao, G. Xiao, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27 (2019) 1536-1542.
- [27] Chapter 5 Dehydration, in: *The Future of Glycerol (2)*, The Royal Society of Chemistry, 2010, pp. 70-86.
- [28] R.B. Mane, A. Yamaguchi, A. Malawadkar, M. Shirai, C.V. Rode, *RSC Advances*, 3 (2013).
- [29] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *ChemSusChem*, 2 (2009) 719-730.
- [30] S. De, S. Dutta, B. Saha, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 7364-7385.
- [31] T.Q. Silva, M.B. dos Santos, A.A.C. Santiago, D.O. Santana, F.T. Cruz, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas, *Catalysis Today*, 289 (2017) 38-46.
- [32] S. Célerier, S. Morisset, I. Batonneau-Gener, T. Belin, K. Younes, C. Batiot-Dupeyrat, *Applied Catalysis A: General*, 557 (2018) 135-144.
- [33] F. Zhang, X. Ren, H. Huang, J. Huang, M. Sudhakar, L. Liu, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26 (2018) 1031-1040.
- [34] Q. Xie, S. Li, R. Gong, G. Zheng, Y. Wang, P. Xu, Y. Duan, S. Yu, M. Lu, W. Ji, Y. Nie, J. Ji, *Applied Catalysis B: Environmental*, 243 (2019) 455-462.
- [35] M.H. Mohamad, R. Awang, W.M. Yunus, *American Journal of Applied Sciences*, 8 (2011) 1135.
- [36] A.S. de Oliveira, S.J.S. Vasconcelos, J.R. de Sousa, F.F. de Sousa, J.M. Filho, A.C. Oliveira, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 765-774.
- [37] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 (2014) 28-59.
- [38] P. Soucaille, F. Voelker, R. Figge, in, *Google Patents*, 2010.
- [39] P. Soucaille, I.M. Salles, F. Voelker, R. Figge, in, *Google Patents*, 2015.
- [40] J. Ko, I. Kim, S. Yoo, B. Min, K. Kim, C. Park, *Journal of Bacteriology*, 187 (2005) 5782-5789.
- [41] P. Levene, A. Walti, *Organic Syntheses, collect*, 2 (1943) 5-6.
- [42] R.S. Disselkamp, B.D. Harris, T.R. Hart, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2250-2252.
- [43] e.a.l. Mike Spear, (2020).
- [44] G. Srinivasa Rao, N. Pethan Rajan, M. Hari Sekhar, S. Ammaji, K.V.R. Chary, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395 (2014) 486-493.
- [45] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 309 (2009) 71-78.
- [46] S. Suganuma, T. Hisazumi, K. Taruya, E. Tsuji, N. Katada, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 5524-5531.
- [47] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General*, 347 (2008) 186-191.
- [48] G.S. Foo, D. Wei, D.S. Sholl, C. Sievers, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3180-3192.
- [49] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Applied Catalysis A: General*, 378 (2010) 11-18.

- [50] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (2011) 177-187.
- [51] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1349-1353.
- [52] Y. Choi, H. Park, Y.S. Yun, J. Yi, *ChemSusChem*, 8 (2015) 974-979.
- [53] N. Linares, A.M. Silvestre-Albero, E. Serrano, J. Silvestre-Albero, J. Garcia-Martinez, *Chem Soc Rev*, 43 (2014) 7681-7717.
- [54] S. Singh, R. Kumar, H.D. Setiabudi, S. Nanda, D.-V.N. Vo, *Applied Catalysis A: General*, 559 (2018) 57-74.
- [55] C. Pirez, J.-C. Morin, J.C. Manayil, A.F. Lee, K. Wilson, *Microporous and Mesoporous Materials*, 271 (2018) 196-202.
- [56] M. Kruk, L. Cao, *Langmuir*, 23 (2007) 7247-7254.
- [57] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 8723-8732.
- [58] R. Thahir, A. W. Wahab, N. L. Nafie, I. Raya, *Rasayan Journal of Chemistry*, 12 (2019) 1117-1126.
- [59] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs, *Applied Catalysis A: General*, 351 (2008) 82-87.
- [60] A. Vinu, D.P. Sawant, K. Ariga, K.Z. Hossain, S.B. Halligudi, M. Hartmann, M. Nomura, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5339-5345.
- [61] S.-Y. Chen, C.-Y. Tang, J.-F. Lee, L.-Y. Jang, T. Tatsumi, S. Cheng, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 2255-2265.
- [62] A. Carrero, A.J. Vizcaíno, J.A. Calles, L. García-Moreno, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (2017) 42-48.
- [63] D. J. Jones, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodríguez-Castellón, J. Rozière, *Chemical Communications*, (1997) 431-432.
- [64] M. Selvaraj, S. Kawi, D.-W. Park, C.-S. Ha, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 586-595.
- [65] A. Vinu, V. Murugesan, W. Böhlmann, M. Hartmann, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 11496-11505.
- [66] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 1130-1140.
- [67] R. Huirache-Acuna, R. Nava, C.L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Nuez, B. Pawelec, E.M. Rivera-Munoz, *Materials (Basel)*, 6 (2013) 4139-4167.
- [68] S. Zhao, W.D. Wang, L. Wang, W. Wang, J. Huang, *J. Catal.*, 389 (2020) 166-175.
- [69] G. Muthu Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114 (2008) 103-109.
- [70] A.J.J. Koekkoek, J.A.R. van Veen, P.B. Gerttisen, P. Giltay, P.C.M.M. Magusin, E.J.M. Hensen, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012) 34-43.
- [71] S. Xing, P. Lv, J. Fu, J. Wang, P. Fan, L. Yang, Z. Yuan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 239 (2017) 316-327.
- [72] Z. Wang, Y. Jiang, O. Lafon, J. Trebosc, K. Duk Kim, C. Stampfl, A. Baiker, J.P. Amoureux, J. Huang, *Nat Commun*, 7 (2016) 13820.

- [73] W. Hu, Q. Luo, Y. Su, L. Chen, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 22-30.
- [74] J.A. Cecilia, C. García-Sancho, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Infantes-Molina, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 83 (2017) 342-354.
- [75] M.S.M.d. Oliveira, L. Bieseki, A.E.V.d. Alencar, T.P. Braga, S.B.C. Pergher, *Materials Research*, 22 (2019).
- [76] A. Ungureanu, B. Dragoi, V. Hulea, T. Cacciaguerra, D. Meloni, V. Solinas, E. Dumitriu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 51-64.
- [77] S. Wu, Y. Han, Y.-C. Zou, J.-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu, F.-S. Xiao, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 486-492.
- [78] E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, V. Degirmenci, D.A.J.M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M.S. Rigutto, J.A.R.v. Veen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 21416-21429.
- [79] N.M. Bertero, A.F. Trasarti, M.C. Acevedo, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Molecular Catalysis*, 481 (2020).
- [80] G. Busca, A. Gervasini, *Solid acids, surface acidity and heterogeneous acid catalysis*, in, 2020, pp. 1-90.
- [81] M.V. Zakharova, F. Kleitz, F.G. Fontaine, *Dalton Trans*, 46 (2017) 3864-3876.
- [82] P. Bai, M. Tsapatsis, J.I. Siepmann, *Langmuir*, 28 (2012) 15566-15576.
- [83] R. Xiong, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 18659-18669.
- [84] R. Wischert, P. Laurent, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 14430-14449.
- [85] R. Wischert, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 3202-3205.
- [86] C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 527-549.
- [87] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chemistry*, 10 (2008) 13-30.
- [88] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chemistry*, 9 (2007) 582-588.
- [89] Y. Wang, J. Zhou, X. Guo, *RSC Advances*, 5 (2015) 74611-74628.
- [90] Y.S. Yun, D.S. Park, J. Yi, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 3191-3202.
- [91] Z. Wu, Y. Mao, M. Song, X. Yin, M. Zhang, *Catalysis Communications*, 32 (2013) 52-57.
- [92] Z. Xiao, X. Wang, J. Xiu, Y. Wang, C.T. Williams, C. Liang, *Catalysis Today*, 234 (2014) 200-207.
- [93] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Applied Catalysis A: General*, 367 (2009) 93-98.
- [94] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 153-157.
- [95] V.L. Yfanti, E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5415-5426.

- [96] E.S. Vasiliadou, V.L. Yfanti, A.A. Lemonidou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 258-266.
- [97] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters*, 126 (2008) 119-124.
- [98] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, C. Xia, *Applied Catalysis A: General*, 366 (2009) 288-298.
- [99] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 651-658.
- [100] N.K. Renuka, A.V. Shijina, A.K. Praveen, C.U. Aniz, *J Colloid Interface Sci*, 434 (2014) 195-200.
- [101] J. Zhou, L. Guo, X. Guo, J. Mao, S. Zhang, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1835-1843.
- [102] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, *J. Catal.*, 303 (2013) 70-79.
- [103] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chemistry*, 12 (2010) 290-295.
- [104] C. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Applied Catalysis A: General*, 121 (1995) 231-244.
- [105] R.B. Mane, C.V. Rode, *Green Chemistry*, 14 (2012).
- [106] Y. Zhang, X. Yan, B. Niu, J. Zhao, *Green Chemistry*, 18 (2016) 3139-3151.
- [107] J.R. Copeland, I.A. Santillan, S.M. Schimming, J.L. Ewbank, C. Sievers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 21413-21425.
- [108] D. Jean, B. Nohair, J.-Y. Bergeron, S. Kaliaguine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 18740-18749.
- [109] A. Yin, X. Guo, W.-L. Dai, K. Fan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 11003-11013.
- [110] V.L. Yfanti, D. Ipsakis, A.A. Lemonidou, *Reaction Chemistry & Engineering*, 3 (2018) 559-571.
- [111] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chemistry*, 9 (2007) 1130-1136.
- [112] T. Ding, H. Tian, J. Liu, W. Wu, J. Yu, *Chinese Journal of Catalysis*, 37 (2016) 484-493.
- [113] A.Z. Abdullah, H. Abdullah, S. Bhatia, *Materials Chemistry and Physics*, 103 (2007) 375-384.
- [114] T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi, J. Aracil, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93 (2006) 331-343.
- [115] L. Chen, P. Guo, M. Qiao, S. Yan, H. Li, W. Shen, H. Xu, K. Fan, *J. Catal.*, 257 (2008) 172-180.
- [116] J.M. Thomas, *Handbook Of Heterogeneous Catalysis. 2.*, completely revised and enlarged Edition. Vol. 1-8. Edited by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp, 2009.
- [117] M. Faraldos, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales (2a. ed.)*, Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [118] S. Yurdakal, C. Garlisi, L. Özcan, M. Bellardita, G. Palmisano, Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM,

- FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations, in: G. Marcì, L. Palmisano (Eds.) *Heterogeneous Photocatalysis*, Elsevier, 2019, pp. 87-152.
- [119] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97 (2019) 2781-2791.
- [120] H. Khan, A.S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T.L. Alford, D.C. Boffito, G.S. Patience, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (2020) 1255-1266.
- [121] N. Braidy, A. Béchu, J.C. Souza Terra, G.S. Patience, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (2020) 628-641.
- [122] J.M. Jehng, I.E. Wachs, G.S. Patience, Y.M. Dai, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99 (2021) 423-434.
- [123] M. Niwa, N. Katada, *Chem Rec*, 13 (2013) 432-455.
- [124] C. Pirola, F. Galli, G.S. Patience, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96 (2018) 2317-2320.
- [125] R.S. Weber, *J. Catal.*, 151 (1995) 470-474.
- [126] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 630-640.
- [127] M.O. Guerrero-Pérez, G.S. Patience, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (2019) 25-33.
- [128] F. Zaera, *ChemCatChem*, 4 (2012) 1525-1533.
- [129] M. Tamura, K.-i. Shimizu, A. Satsuma, *Applied Catalysis A: General*, 433-434 (2012) 135-145.
- [130] J. Lefebvre, F. Galli, C.L. Bianchi, G.S. Patience, D.C. Boffito, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97 (2019) 2588-2593.
- [131] E. Yuan, C. Wu, G. Liu, G. Li, L. Wang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66 (2018) 158-167.
- [132] B. Zhang, S. Hui, S. Zhang, Y. Ji, W. Li, D. Fang, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (2012) 563-570.
- [133] L.-F. Chen, P.-J. Guo, L.-J. Zhu, M.-H. Qiao, W. Shen, H.-L. Xu, K.-N. Fan, *Applied Catalysis A: General*, 356 (2009) 129-136.
- [134] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 11465-11471.
- [135] V. Subbaramaiah, V.C. Srivastava, I.D. Mall, *AIChE Journal*, 59 (2013) 2577-2586.
- [136] X. Dong, X. Ma, H. Xu, Q. Ge, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 4151-4158.
- [137] H. Zhang, C. Tang, Y. Lv, C. Sun, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *J Colloid Interface Sci*, 380 (2012) 16-24.
- [138] K.-k. Miao, X.-l. Luo, W. Wang, J.-l. Guo, S.-f. Guo, F.-j. Cao, Y.-q. Hu, P.-m. Chang, G.-d. Feng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 289 (2019).
- [139] A. Ungureanu, A. Chiriac, C. Ciotonea, I. Mazilu, C. Catrinescu, S. Petit, E. Marceau, S. Royer, E. Dumitriu, *Applied Catalysis A: General*, 598 (2020) 117615.
- [140] S.T. Pham, M.B. Nguyen, G.H. Le, T.T.T. Pham, T.T.T. Quan, T.D. Nguyen, T.L. Son, T.A. Vu, *Journal of Chemistry*, 2019 (2019) 5785621.

- [141] M. Fedyna, M. Śliwa, K. Jaroszewska, L. Kępiński, J. Trawczyński, *Microporous and Mesoporous Materials*, 292 (2020).
- [142] G.-S. He, L.-B. Sun, X.-L. Song, X.-Q. Liu, Y. Yin, Y.-C. Wang, *Energy Fuels*, 25 (2011) 3506-3513.
- [143] F. Akti, *Microporous and Mesoporous Materials*, 294 (2020).
- [144] P. Srinivasu, C. Anand, S. Alam, K. Ariga, S.B. Halligudi, V.V. Balasubramanian, A. Vinu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 10130-10140.
- [145] V. Boosa, V. Bilakanti, V.K. Velisoju, N. Gutta, S. Inkollu, V. Akula, *Molecular Catalysis*, 445 (2018) 43-51.
- [146] A. Chirieac, B. Dragoi, A. Ungureanu, C. Ciotonea, I. Mazilu, S. Royer, A.S. Mamede, E. Rombi, I. Ferino, E. Dumitriu, *J. Catal.*, 339 (2016) 270-283.
- [147] C.M. Chanquía, L. Andrini, J.D. Fernández, M.E. Crivello, F.G. Requejo, E.R. Herrero, G.A. Eimer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 12221-12229.
- [148] C.J.G. Van Der Grift, P.A. Elberse, A. Mulder, J.W. Geus, *Applied Catalysis*, 59 (1990) 275-289.
- [149] G. Saidulu, N. Anand, K.S.R. Rao, A. Burri, S.-E. Park, D.R. Burri, *Catalysis Letters*, 141 (2011) 1865-1871.
- [150] A. Patel, P. Shukla, J. Chen, T.E. Rufford, S. Wang, V. Rudolph, Z. Zhu, *Chemical Engineering Research and Design*, 101 (2015) 27-43.
- [151] G. Shanbhag, T. Joseph, S. Halligudi, *J. Catal.*, 250 (2007) 274-282.
- [152] A. Yin, X. Guo, W.-L. Dai, K. Fan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 8523-8532.
- [153] M. Rønning, F. Huber, H. Meland, H. Venvik, D. Chen, A. Holmen, *Catalysis Today*, 100 (2005) 249-254.
- [154] W.-P. Dow, T.-J. Huang, *J. Catal.*, 160 (1996) 171-182.
- [155] Z. Boukha, J.L. Ayastuy, A. Iglesias-González, B. Pereda-Ayo, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161 (2014) 629-640.
- [156] I. Rakngam, N. Osakoo, J. Wittayakun, N. Chanlek, A. Pengsawang, N. Sosa, T. Butburee, K. Faungnawakij, P. Khemthong, *Microporous and Mesoporous Materials*, 317 (2021) 110999.
- [157] C.M. Chanquía, A.L. Cánepa, J. Bazán-Aguirre, K. Sapag, E. Rodríguez-Castellón, P. Reyes, E.R. Herrero, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012) 2-12.
- [158] E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, D.A.J.M. Ligthart, J.A.R. van Veen, M.S. Rigutto, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 8363-8374.
- [159] X. Chen, G. Clet, K. Thomas, M. Houalla, *J. Catal.*, 273 (2010) 236-244.
- [160] V. Degirmenci, D. Uner, B. Cinlar, B.H. Shanks, A. Yilmaz, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, *Catalysis Letters*, 141 (2010) 33-42.
- [161] J.M. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, *Langmuir*, 26 (2010) 5791-5800.
- [162] F. Akti, S. Balci, T. Dogu, *Materials Chemistry and Physics*, 236 (2019) 121776.
- [163] N. Bouazizi, S. Louhichi, R. Ouargli, R. Bargougui, J. Vieillard, F.L. Derf, A. Azzouz, *Applied Surface Science*, 404 (2017) 146-153.

- [164] R. Ouargli, N. Bouazizi, M. Khelil, S. Nousir, R. Benslama, S. Ammar, A. Azzouz, *Chemical Physics Letters*, 673 (2017) 30-37.
- [165] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca, *J. Catal.*, 228 (2004) 43-55.
- [166] J.J. Bravo-Suárez, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 18207-18221.
- [167] H. Yu, X. Jia, P. Wang, Y. Xiong, W. Shan, C. Zhang, Z. Song, *Microporous and Mesoporous Materials*, 327 (2021).
- [168] Q. Li, Z. Wu, B. Tu, S.S. Park, C.-S. Ha, D. Zhao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 135 (2010) 95-104.
- [169] J. Socci, A. Osatiashtiani, G. Kyriakou, T. Bridgwater, *Applied Catalysis A: General*, 570 (2019) 218-227.
- [170] H.J.M. Bosman, A.P. Pijpers, A.W.M.A. Jaspers, *J. Catal.*, 161 (1996) 551-559.
- [171] Z. Zhu, Q. Zhao, X. Li, H. Li, M. Tade, S. Liu, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 788-796.
- [172] C.M.A. Parlett, L.J. Durndell, A. Machado, G. Cibin, D.W. Bruce, N.S. Hondow, K. Wilson, A.F. Lee, *Catalysis Today*, 229 (2014) 46-55.
- [173] I. Beinik, M. Hellstrom, T.N. Jensen, P. Broqvist, J.V. Lauritsen, *Nat Commun*, 6 (2015) 8845.
- [174] X. Chang, A.F. Liu, B. Cai, J.Y. Luo, H. Pan, Y.B. Huang, *ChemSusChem*, 9 (2016) 3330-3337.
- [175] M.C. Biesinger, *Surface and Interface Analysis*, 49 (2017) 1325-1334.
- [176] I. Sádaba, M. López Granados, A. Riisager, E. Taarning, *Green Chemistry*, 17 (2015) 4133-4145.
- [177] P. Lauriol-Garbey, G. Postole, S. Loridant, A. Auroux, V. Belliere-Baca, P. Rey, J.M.M. Millet, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2011).
- [178] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, H. Yamashita, *Nanoscale*, 12 (2020) 11333-11363.
- [179] X.C. Jiang, C.H. Zhou, R. Tesser, M. Di Serio, D.S. Tong, J.R. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 10736-10753.
- [180] H. Mitta, P.K. Seelam, S. Ojala, R.L. Keiski, P. Balla, *Applied Catalysis A: General*, 550 (2018) 308-319.

The crest of the University of the Republic of Chile, featuring a shield with a blue field containing five white stars, a central yellow field with a red flame, and a blue base with a white laurel wreath.

CAPÍTULO SÉPTIMO: MATERIAL SUPLEMENTARIO

7.1 ANEXOS

Anexo 1 Criterio de Weisz-Prater y criterio de Mears para la evaluación de limitación de difusión interna y externa.

Fue usado el criterio de Weisz-Prater¹ con la finalidad de verificar la ausencia de efectos de difusión interna, este queda descrito por la siguiente ecuación:

$$WP(\varphi) = \frac{-r_{obs}\rho_c R_p^2}{D_e C_{AS}} < 0,3 \quad (\text{Ec.S1})$$

Donde, $-r_{obs}$ ($\text{mol g}_{cat}^{-1} \text{s}^{-1}$) es la velocidad de reacción observada, $\rho_c = 2,08 \text{ g cm}^{-3}$ es la densidad del catalizador sólido, $R_p = 0,0025 \text{ cm}$ es el radio de la partícula del catalizador, $C_{AS} = 0,00013 \text{ mol cm}^{-3}$ es la concentración de glicerol en la superficie del catalizador, D_e ($2,11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) es la difusividad efectiva del glicerol en agua.

$$D_e = \frac{D_{AB}\phi\sigma}{\tau} \quad (\text{Ec.S2})$$

Donde, $D_{AB} = 1,85 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ es el coeficiente de difusión del glicerol en el agua a 250°C ; $\phi = 0,42$ es la porosidad del pellet; $\sigma = 0,8$ es el factor de constricción; $\tau = 3$ es la tortuosidad.

$$D_{AB} = \frac{1,73 \times 10^{-13} (\psi M_B)^{0,5} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (\text{Ec.S2})$$

¹ Weisz, P., Prater, C., 1954. Interpretation of measurements in experimental catalysis. In: Frankenburg, W., Komarewsky, V., Rideal, E. (Eds.), Advances in catalysis. Academic Press, New York, pp. 143–196.

Donde $M_B = 18,0 \text{ g mol}^{-1}$ es la masa molar del disolvente B (agua); $\mu = 0,00089 \text{ Kg cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es la viscosidad del disolvente B (agua); $V_A = 42 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ es el volumen molar del soluto (glicerol) en el punto de ebullición y $\psi = 2,6$ es el parámetro de asociación del agua². Ya que los valores encontrados para los ensayos fueron $WP(\varphi) \ll 0,3$ (Figura S1) se asume la ausencia de resistencia interna de difusión.

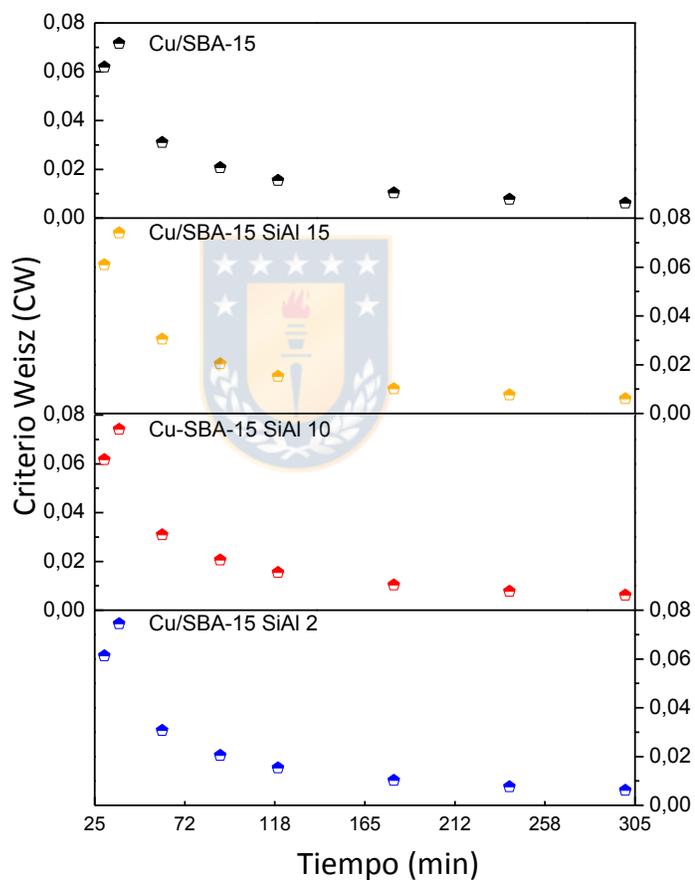


Figura S1: Representación gráfica del criterio Weisz-Prater.

² Fogler, H., 2006. Elements of chemical reaction engineering. Pearson Education Inc, Upper Saddle River

Fue usado el criterio de Mears³⁻⁴ para verificar la ausencia de limitaciones de difusión interna, descrita por la siguiente ecuación:

$$C_{Mears} = \frac{-r_{obs} \rho_{bulk gly} R \times n}{K_C C_{A,S}} < 0.15 \quad (\text{Ec.S3})$$

Esta ecuación es a su vez definida por la siguientes ecuaciones:

$$K_C = \frac{S_h D_{AB}}{d_p} \quad (\text{Ec.S4})$$

$$S_h = 2 + 0,6 * Re^{0,5} Sc^{1/3} \quad (\text{Ec.S5})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (\text{Ec.S6})$$

$$Re = \frac{ND^2 \rho}{\mu_B} \quad (\text{Ec.S7})$$

Donde, K_C es el coeficiente de transferencia en masa del glicerol en agua (m/s); S_h es la constante de Sherwood, donde Sc es la constante de Shmit; $\nu = 0,00136$ (cm²/s) es la viscosidad cinemática del agua a 250 °C K y $D_{AB} = 1,85 \times 10^{-4}$ (cm² s⁻¹) es el coeficiente de difusión del glicerol en el agua a 250°C; $N = 13,3333333$ s⁻¹ es la

³ Fogler, H., 2006. Elements of chemical reaction engineering. Pearson Education Inc, Upper Saddle River

⁴ P.N. Dwivedi, S.N. Upadhyay, Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 16 (1977) 157–165.

rotación por minuto del agitador; $D = 0,01$ m es el diámetro del agitador; $\rho = 813$ (kg m^{-3}) es la densidad del agua a 513 K, $\mu_B = 0.00046$ (m Pa s) es la viscosidad dinámica del agua.

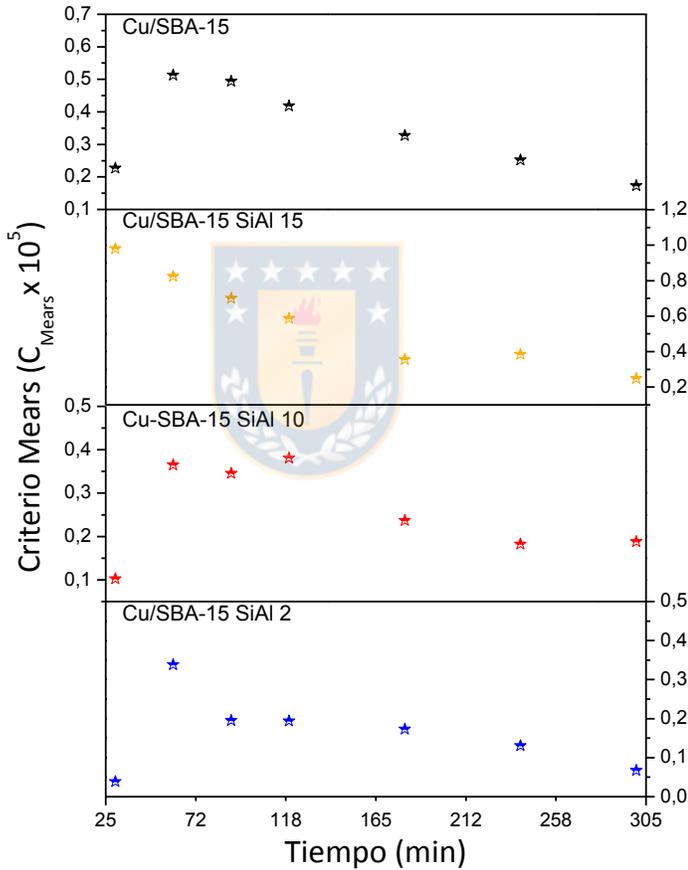
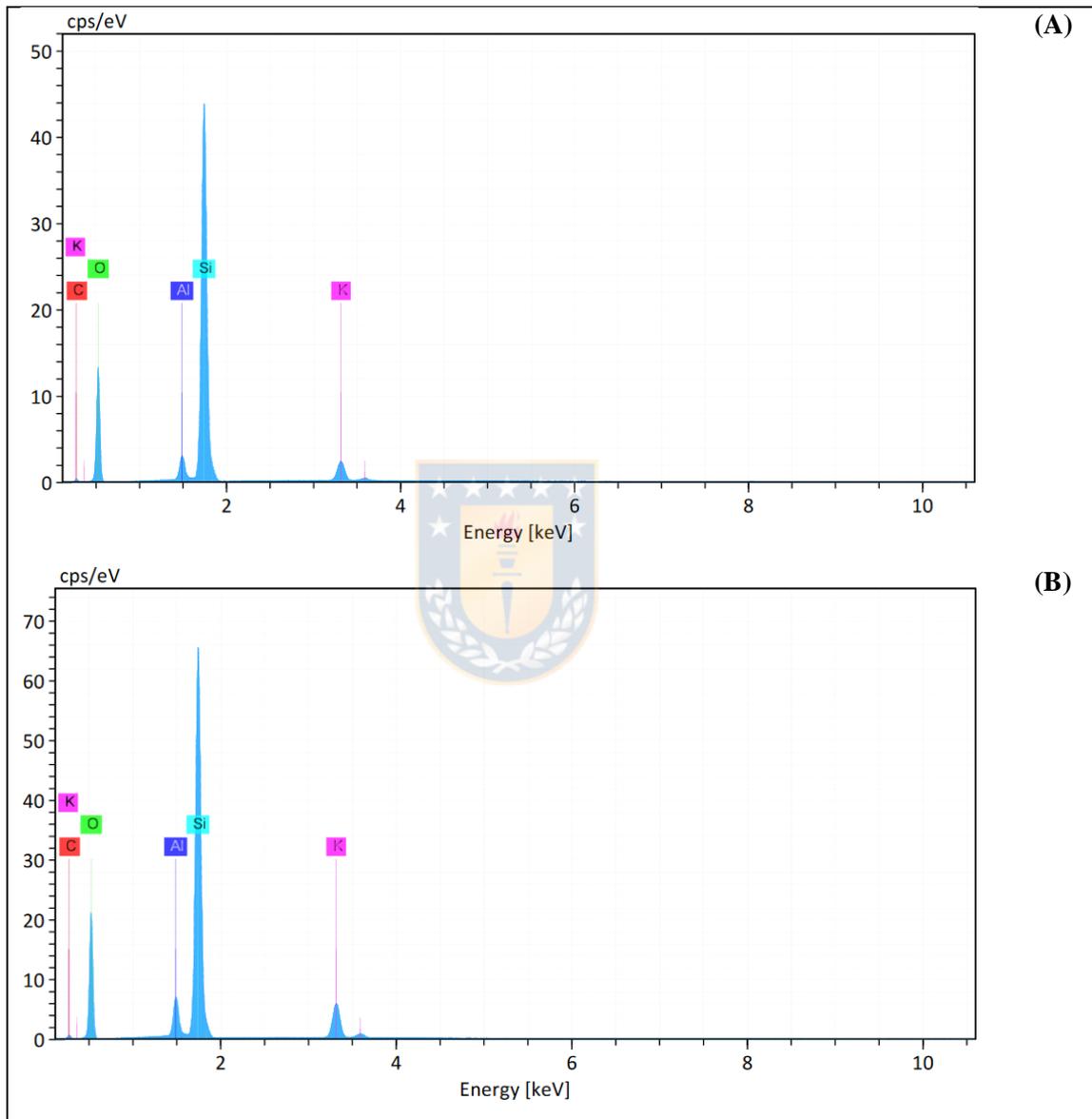


Figura S2: Representación gráfica del criterio Mears.

Anexo 2 Análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de los soportes



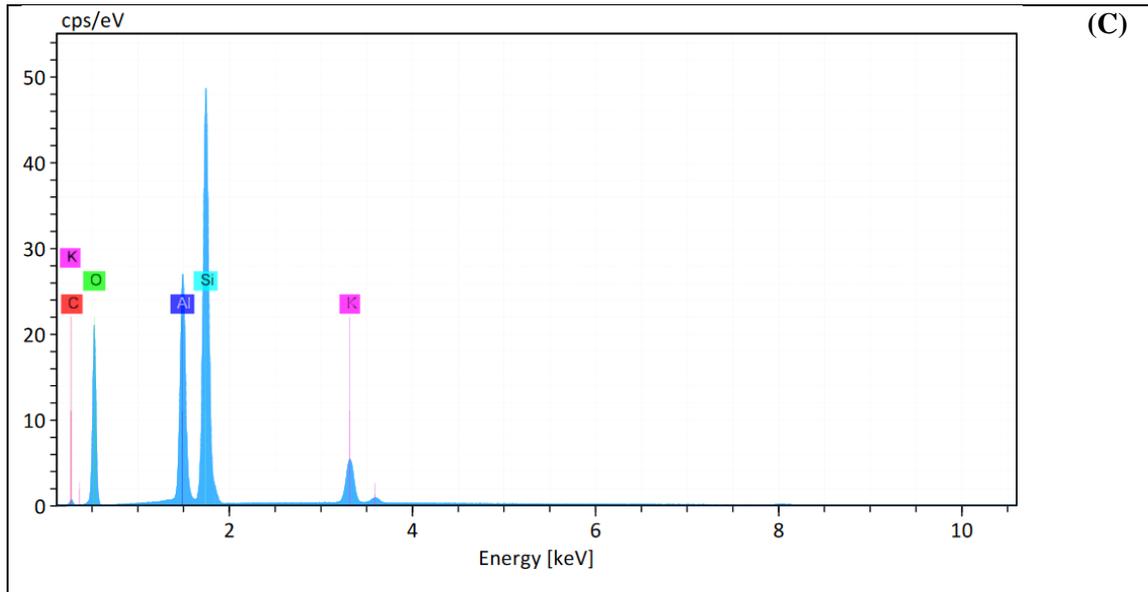
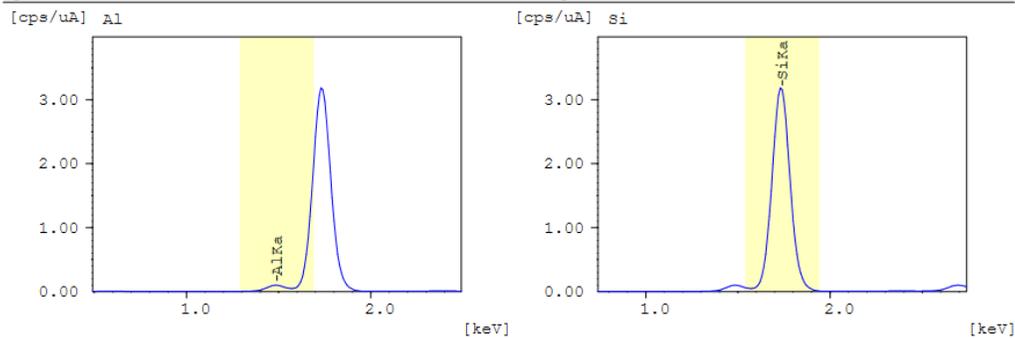


Figura S3: Espectros EDS de los soportes Al-SBA-15: (A) SBA-15 SiAl 15; (B) SBA-15 SiAl 10; SBA-15 SiAl 2.

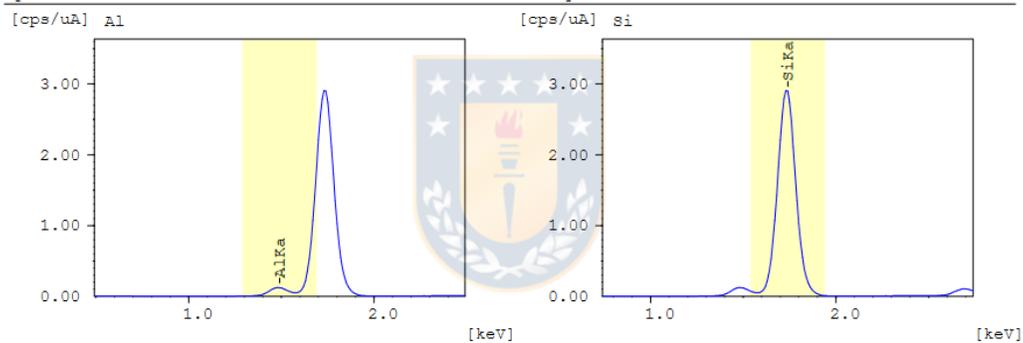


Anexo 3 Análisis espectroscopia de fluorescencia de rayos-X (XRF)

Sample : JPG 2 Group : Si Al Date : 2022-06-20 22:44:32 (A)
Operator: Comment : José Henrique 01/01



Sample : JPG 3 Group : Si Al Date : 2022-06-20 22:53:48 (B)
Operator: Comment : José Henrique 01/01



Sample : JPG 4 Group : Si Al Date : 2022-06-20 22:57:09 (C)
Operator: Comment : José Henrique 01/01

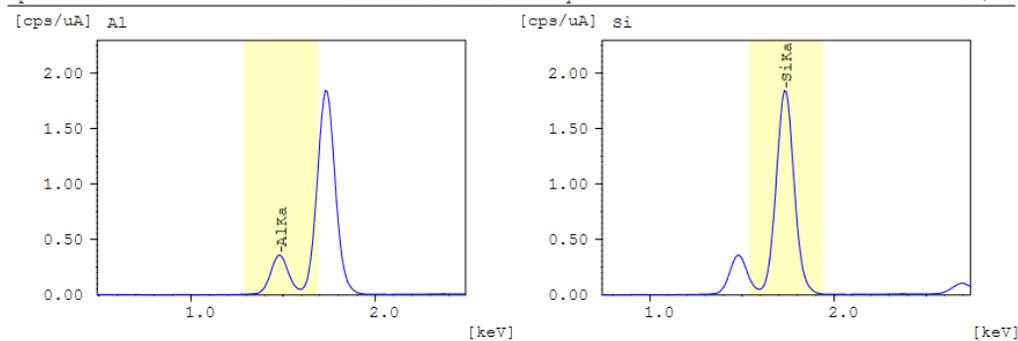


Figura S4: Espectros XRF de los soportes Al-SBA-15: (A) SBA-15 SiAl 15; (B) SBA-15 SiAl 10; SBA-15 SiAl 2.

Tabla S1: Información de los análisis por XRF

Muestra: SBA-15 SiAl 15							
Sample : JPG 2							
Operator:							
Comment : José Henrique							
Group : Si Al							
Date : 2022-06-20 22:44:32							
Measurement Condition							

Instrument: EDX-720 Atmosphere: Vac. Collimator: 10(mm) Sample Cup:Polypropylene							

Analyte	TG	kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time(sec) DT(%)

Al Rh	15	454	Auto	----	0 - 20	1.29- 1.69	Live- 100 40
Si Rh	15	454	Auto	----	0 - 20	1.54- 1.94	Live- 100 40
Qualitative Result							

Element: Al, Si							
Peak List							

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)				

Al	AlKa	1.49	1.1600 QF				

Si	SiKa	1.74	36.0861 QF				

Quantitative Result							

Analyte Result [3-sigma] Proc.-Calc. Line Int. (cps/uA)							

Al	8.062 %	[0.091]	Quan-FP AlKa 1.1600				
Si	91.938 %	[0.215]	Quan-FP SiKa 36.0861				

Muestra: SBA-15 SiAl 10

Sample : JPG 3
Operator:
Comment : José Henrique
Group : Si Al
Date : 2022-06-20 22:53:48
Measurement Condition

Instrument: EDX-720 Atmosphere: Vac. Collimator: 10(mm) Sample Cup:Polypropylene

Analyte TG kV uA FI Acq.(keV) Anal.(keV) Time(sec) DT(%)

Al Rh 15 428-Auto ---- 0 - 20 1.29- 1.69 Live- 100 39

Si Rh 15 428-Auto ---- 0 - 20 1.54- 1.94 Live- 100 39

Qualitative Result

Element: Al, Si

Peak List

Channel Line keV Net Int.(cps/uA)

Al AlKa 1.49 1.4722 QF

Si SiKa 1.74 33.0888 QF

Quantitative Result

Analyte Result [3-sigma] Proc.-Calc. Line Int.(cps/uA)

Al 10.498 % [0.113] Quan-FP AlKa 1.4722

Si 89.502 % [0.226] Quan-FP SiKa 33.0888

Muestra: SBA-15 SiAl 2

Sample : JPG 4
Operator:
Comment : José Henrique
Group : Si Al
Date : 2022-06-20 22:57:09
Measurement Condition

Instrument: EDX-720 Atmosphere: Vac. Collimator: 10(mm) Sample Cup:Polypropylene

Analyte TG kV uA FI Acq.(keV) Anal.(keV) Time(sec) DT(%)

Al Rh 15 538-Auto ---- 0 - 20 1.29- 1.69 Live- 100 40

Si Rh 15 538-Auto ---- 0 - 20 1.54- 1.94 Live- 100 40

Qualitative Result

Element: Al, Si

Peak List

Channel Line keV Net Int.(cps/uA)

Al AlKa 1.49 3.9710 QF

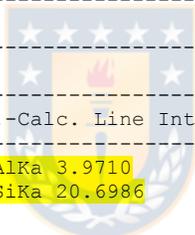
Si SiKa 1.74 20.6986 QF

Quantitative Result

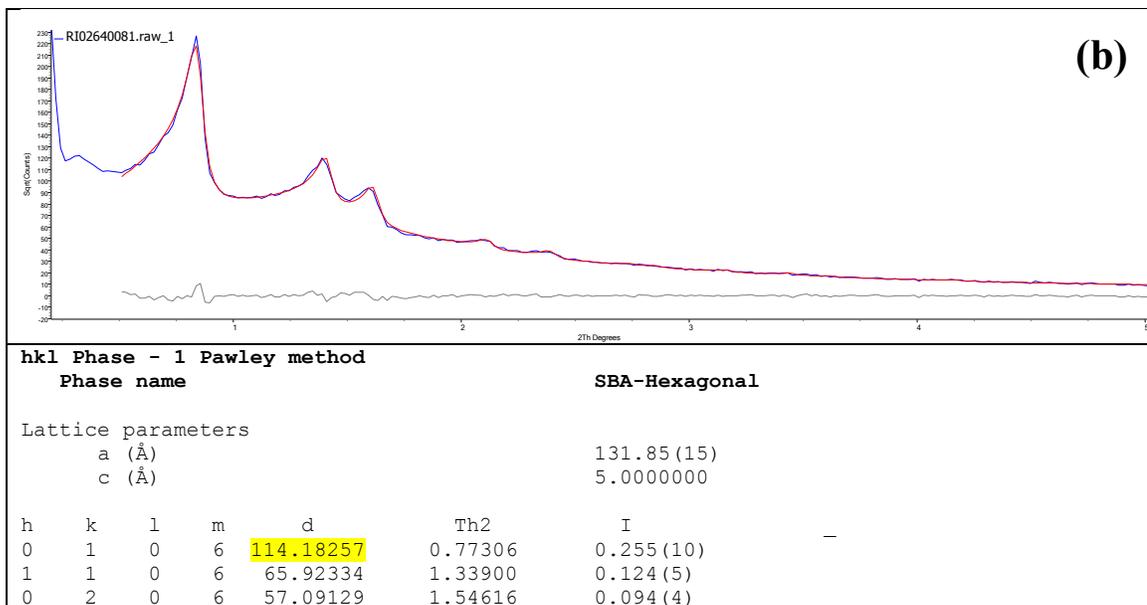
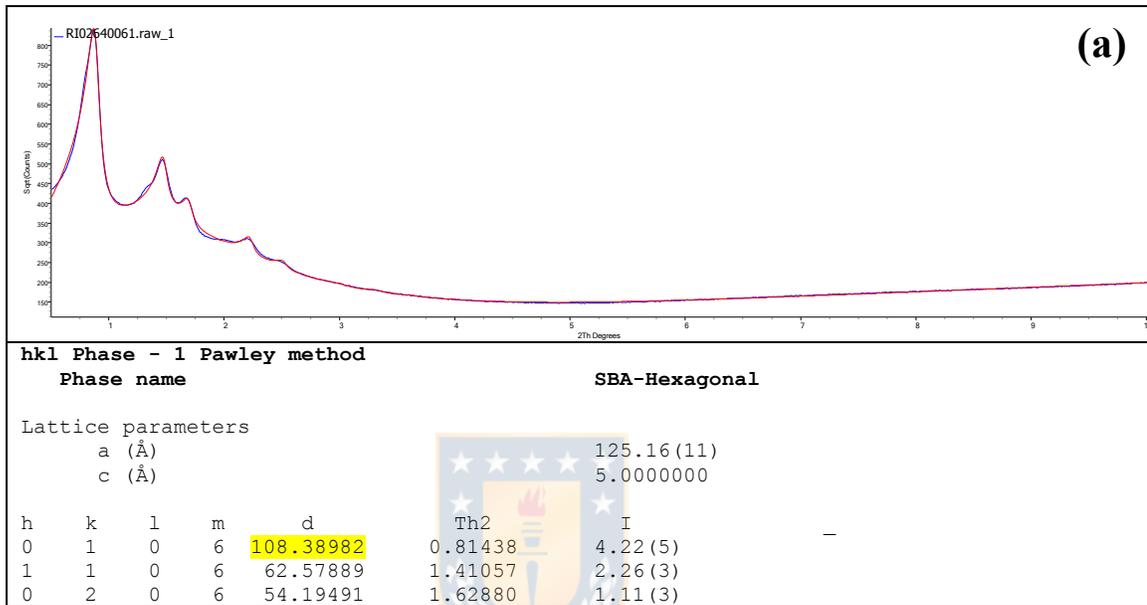
Analyte Result [3-sigma] Proc.-Calc. Line Int.(cps/uA)

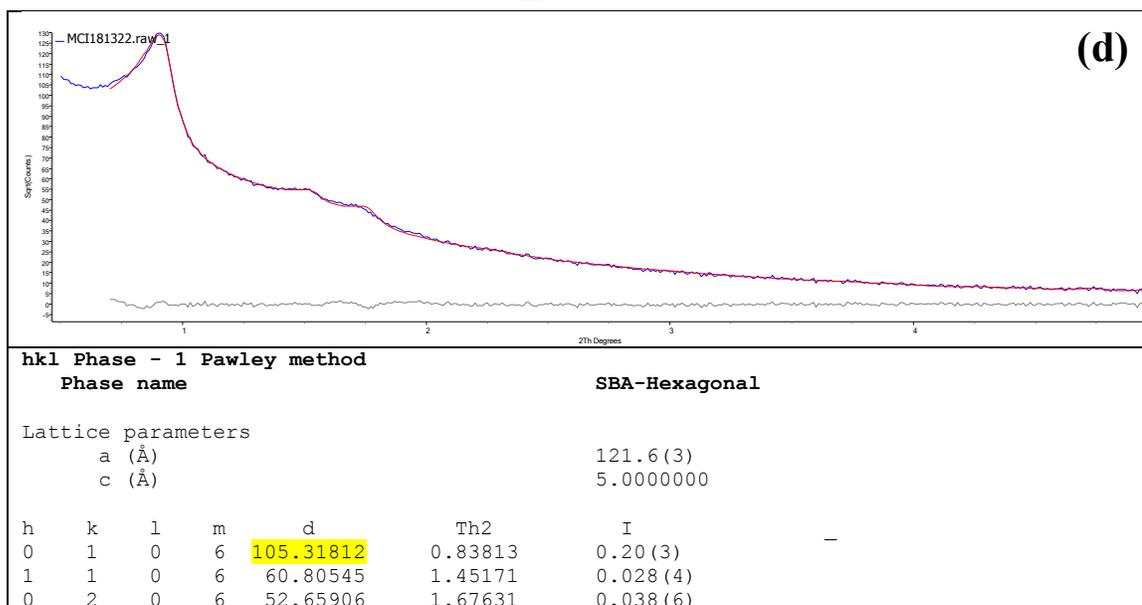
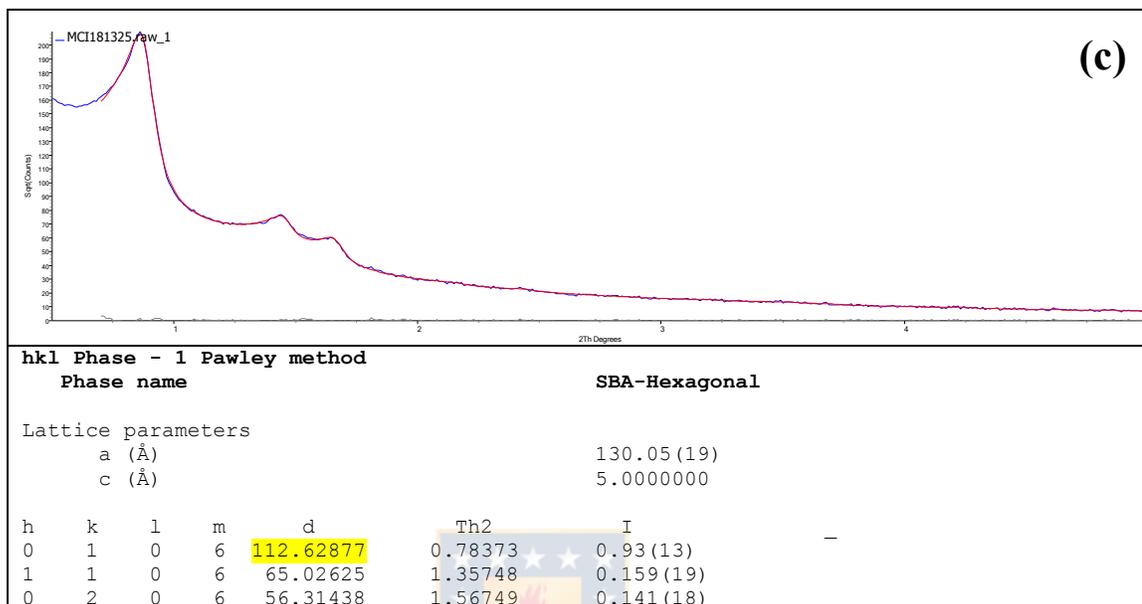
Al 28.471 % [0.182] Quan-FP AlKa 3.9710

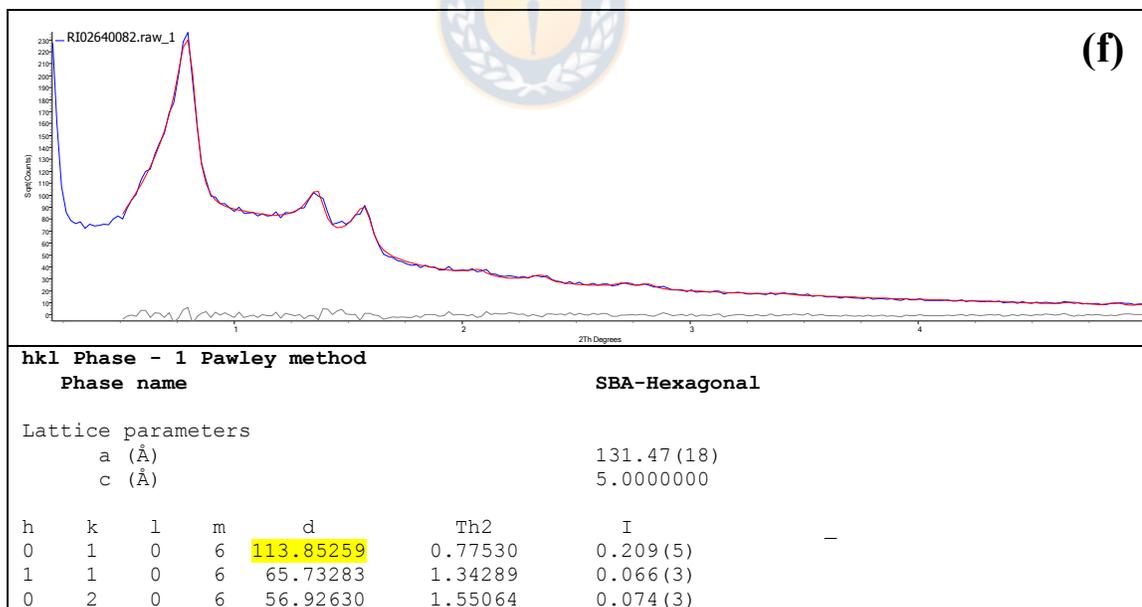
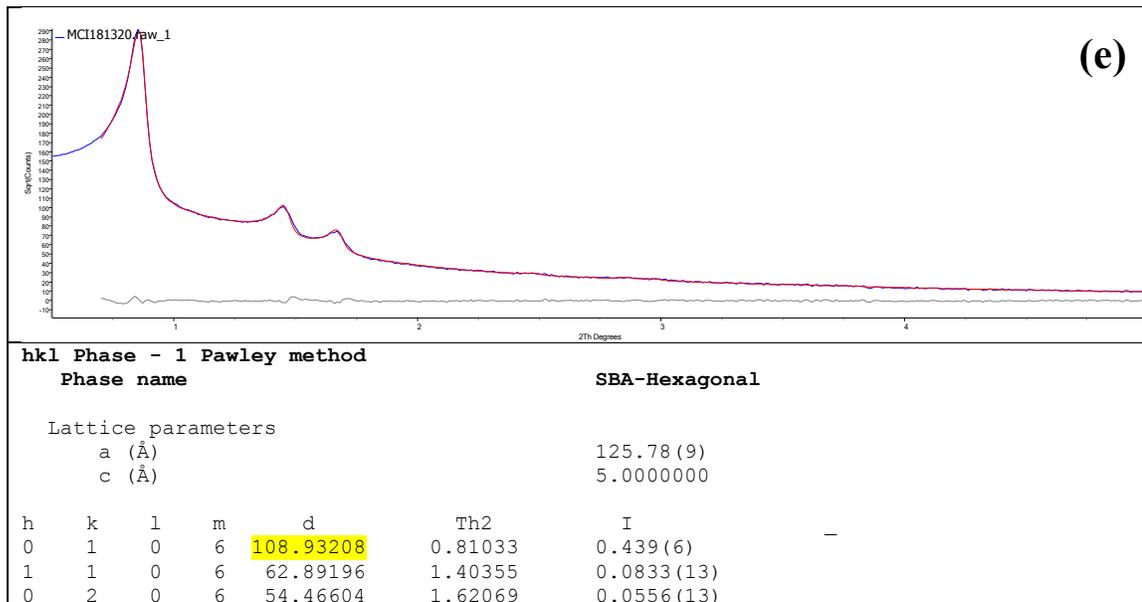
Si 71.529 % [0.203] Quan-FP SiKa 20.6986



Anexo 4 Información de los análisis por DRX correspondientes en la región del intervalo de ángulos bajos del conjunto de muestras frescas y usadas.







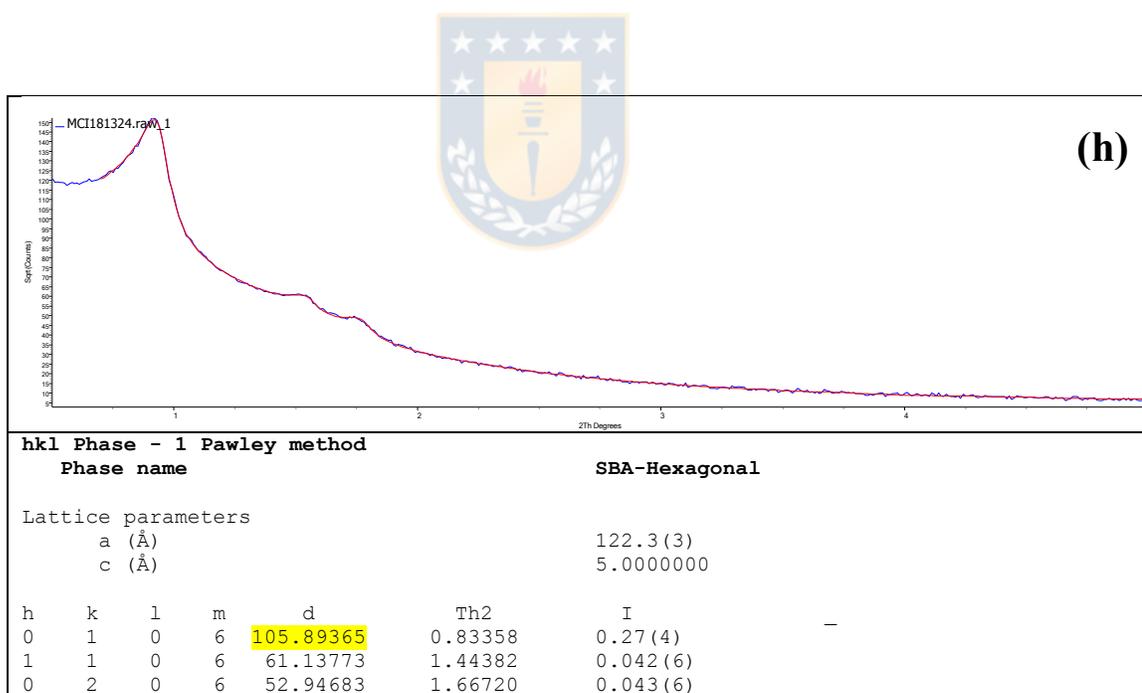
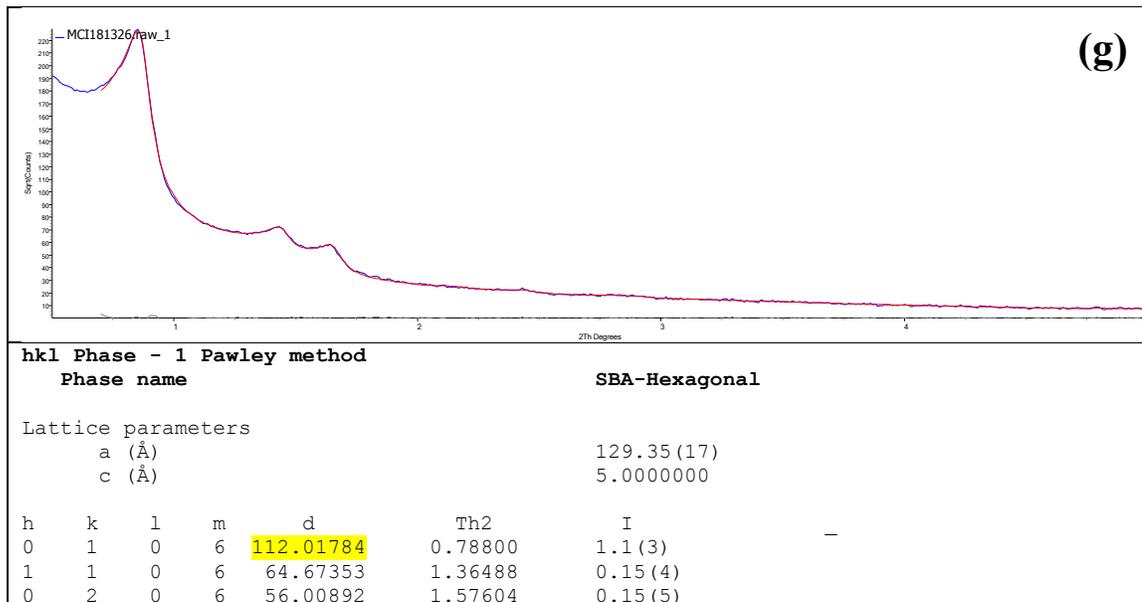
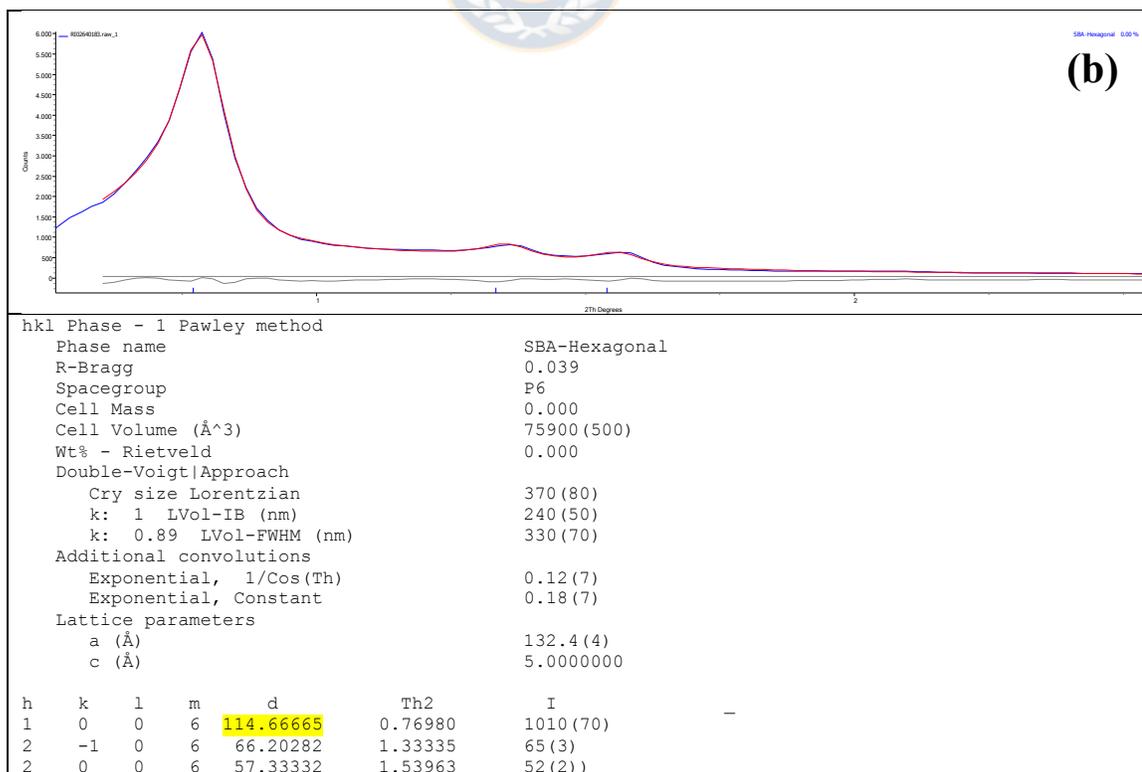
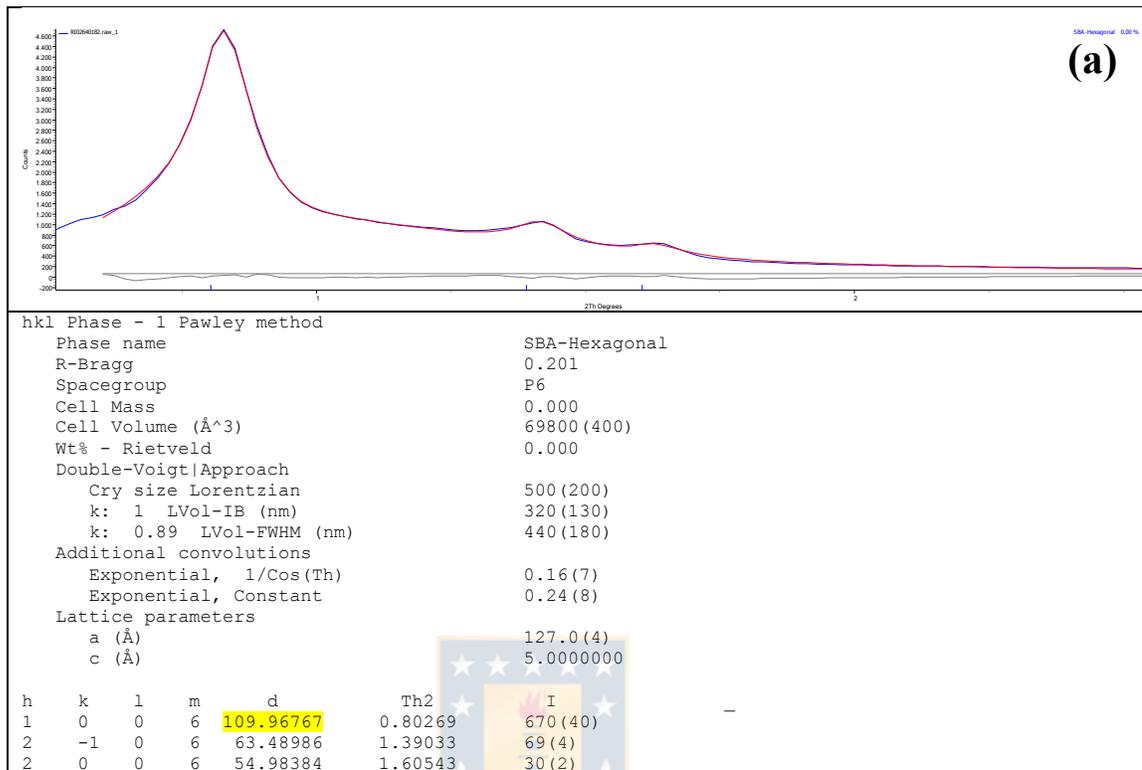
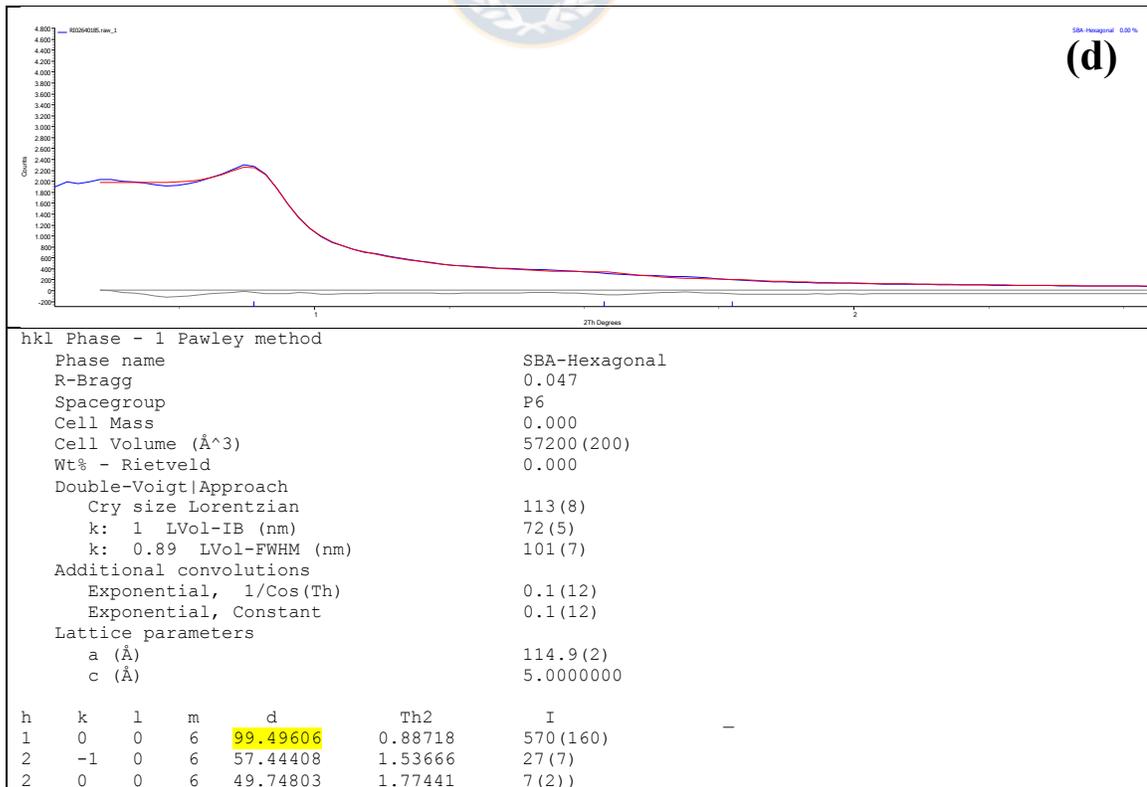
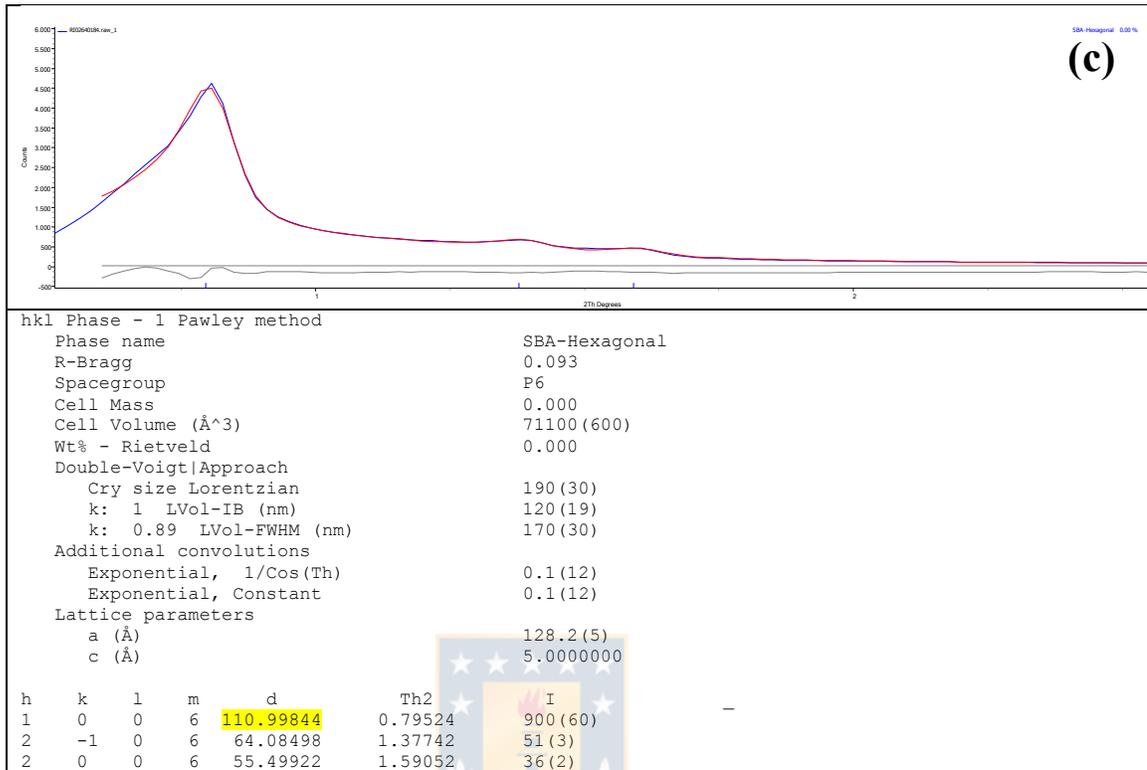


Figura S5: Difractogramas de los materiales frescos en el intervalo de ángulo bajos. Soportes: (a) SBA-15; (b) SBA-15 SiAl 15; (c) SBA-15 SiAl 10; (d) SBA-15 SiAl 2. Catalizadores: (e) Cu/SBA-15; (f) Cu/SBA-15 SiAl 15; (g) Cu/SBA-15 SiAl 10; (h) Cu/SBA-15 SiAl 2.





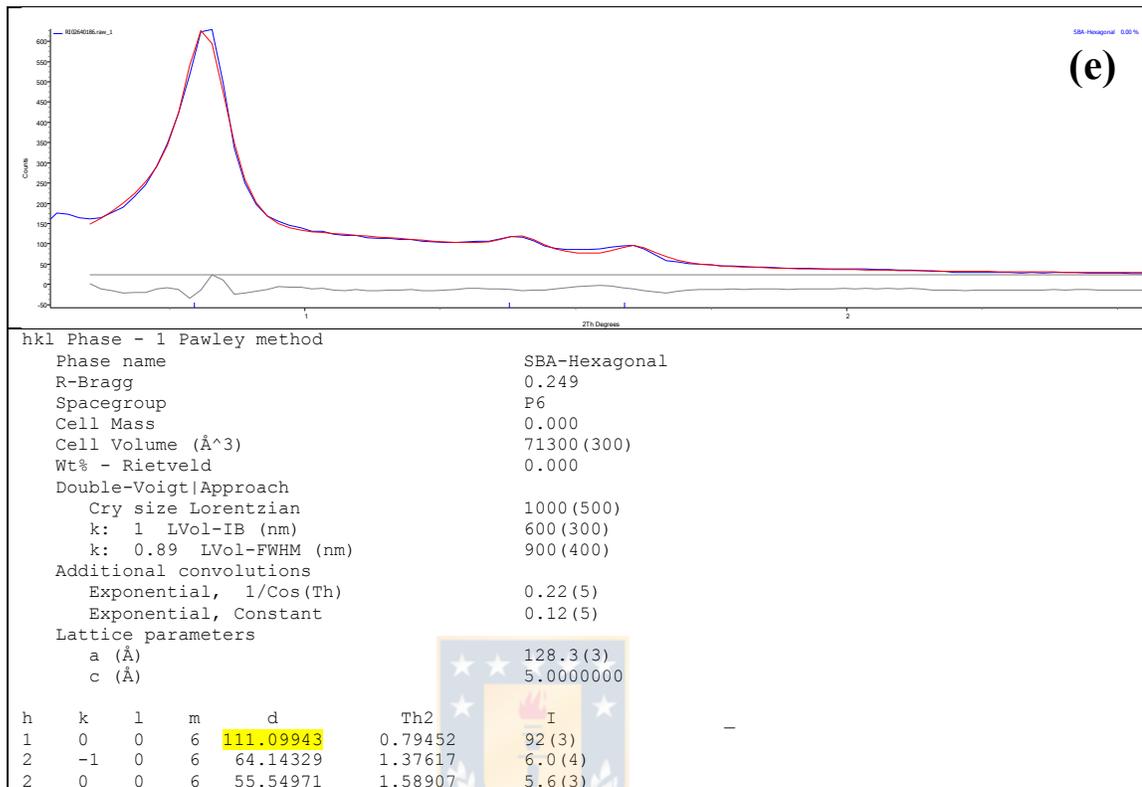


Figura S6: Difractogramas de los materiales usados en el intervalo de ángulo bajos de los catalizadores usados post-reacción y reciclo: (a) Cu/SBA-15; (b) Cu/SBA-15 SiAl 15; (c) Cu/SBA-15 SiAl 10; (d) Cu/SBA-15 SiAl 2 y (e) Cu/SBA-15 SiAl 15 (Reciclo).

Anexo 5 Comparación del perfil de difracción del material usado Cu/SBA-15 SiAl 2 con la base de datos ICCD.

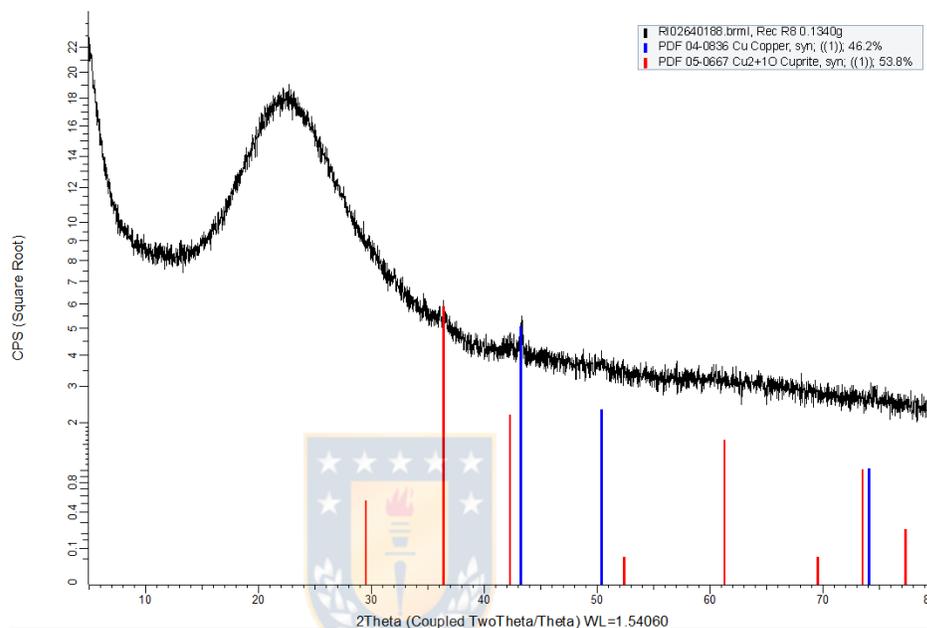
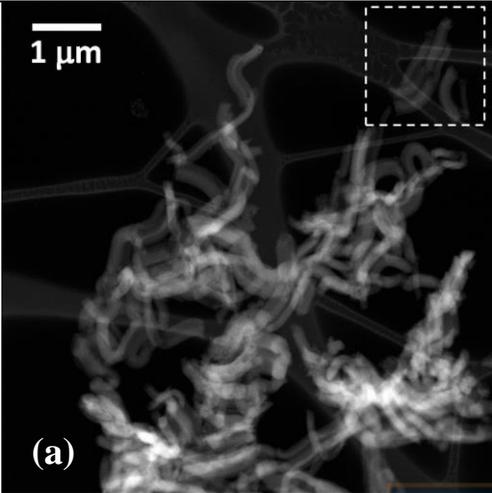
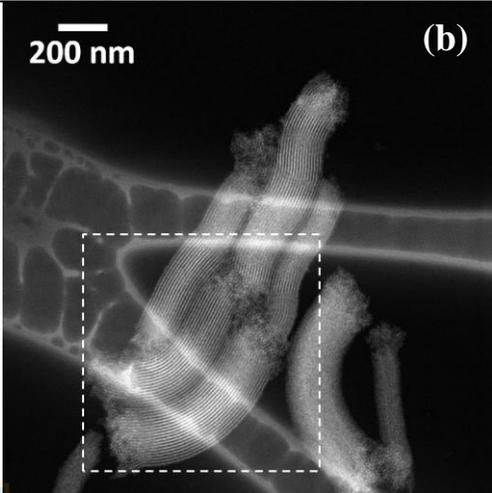
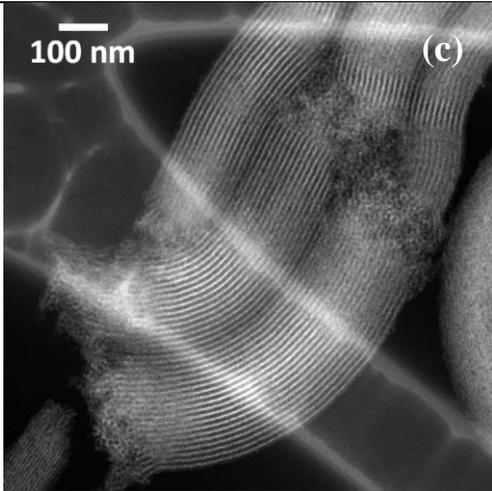
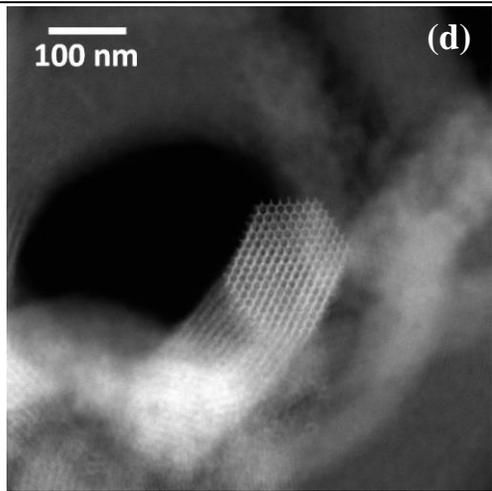
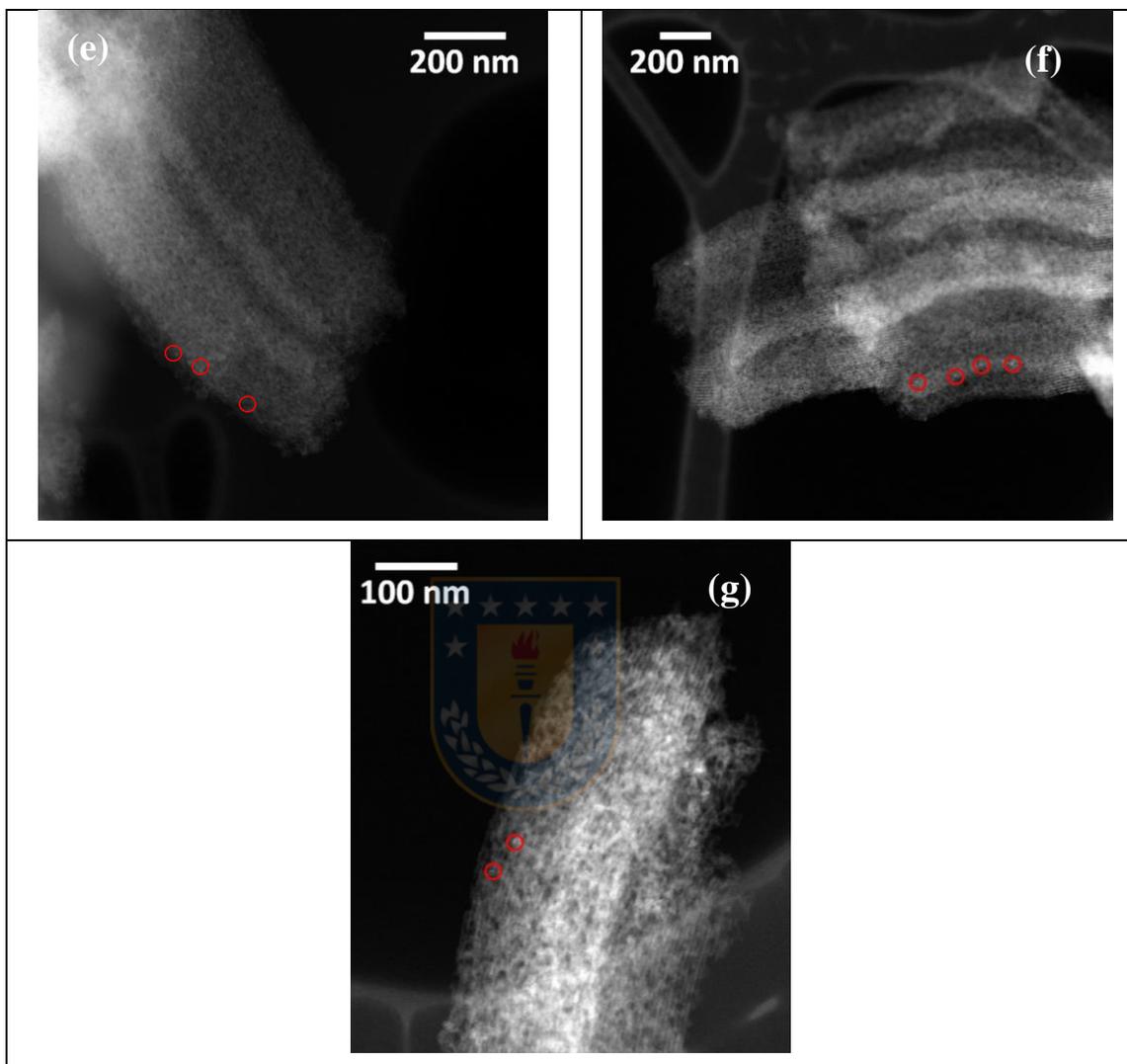


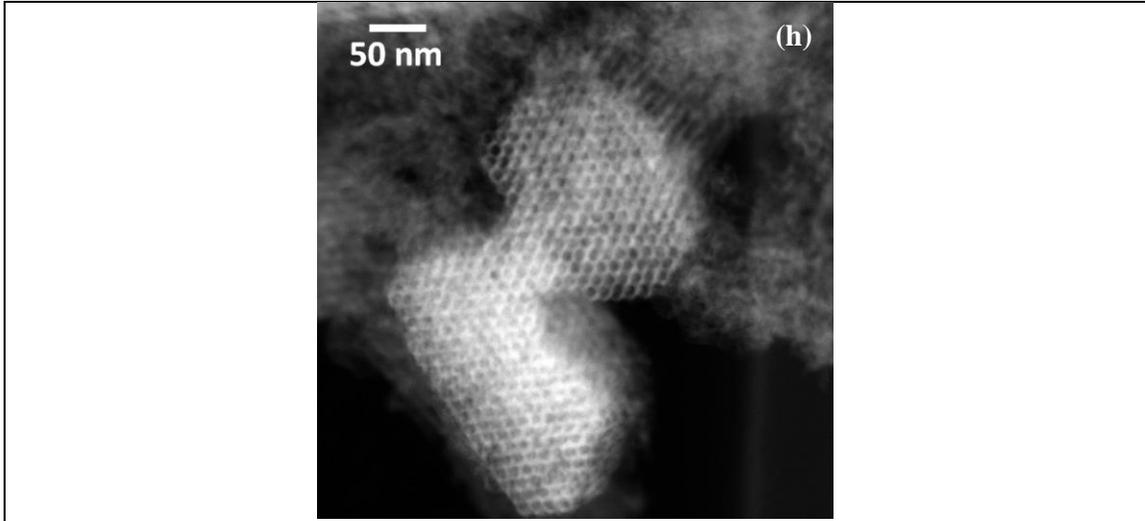
Figura S7: Comparación del patrón de difracción material usado Cu/SBA-15 SiAl 2 con las líneas de difracción del característico de la fase cristalina de cuprita (Cu₂O, PDF 05-0667) y fase cristalina de cobre metálico (Cu, PDF 04-0836) registrada en la base de datos ICCD.

Anexo 6 Información de las micrografías obtenidas por HRTEM y HAADF-STEM para la serie de muestras.

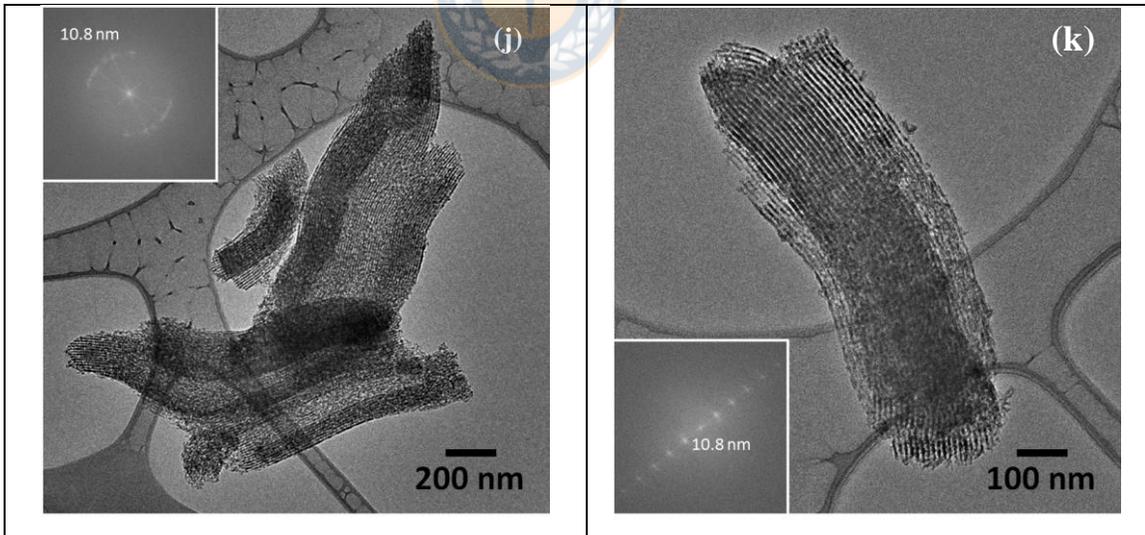
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
<p>En la Figura (a) se muestra una imagen HAADF-STEM grabada a bajo aumento correspondiente a la SBA-15. En ella se observa que la muestra es muy homogénea y está constituida por estructuras tubulares de hasta 2μm de longitud y de alrededor 100-200 nm de diámetro.</p>	<p>En la Figura (b) se muestra un aumento local de la zona encerrada en el recuadro blanco de la imagen anterior. En ella se puede apreciar los canales característicos de la estructura mesoporosa de la SBA-15.</p>
 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>
<p>La Figura (c) muestra el área encerrada en el cuadrado blanco de la figura anterior con un mayor aumento o magnificación de la imagen. Los tubos son curvos y los canales corren paralelos a la superficie. Ellos están abiertos en ambos extremos de la estructura tubular.</p>	<p>La Figura (d) muestra una vista transversal de uno de los tubos, demostrando el característico arreglo hexagonal de los canales cilíndricos en la SBA-15.</p>



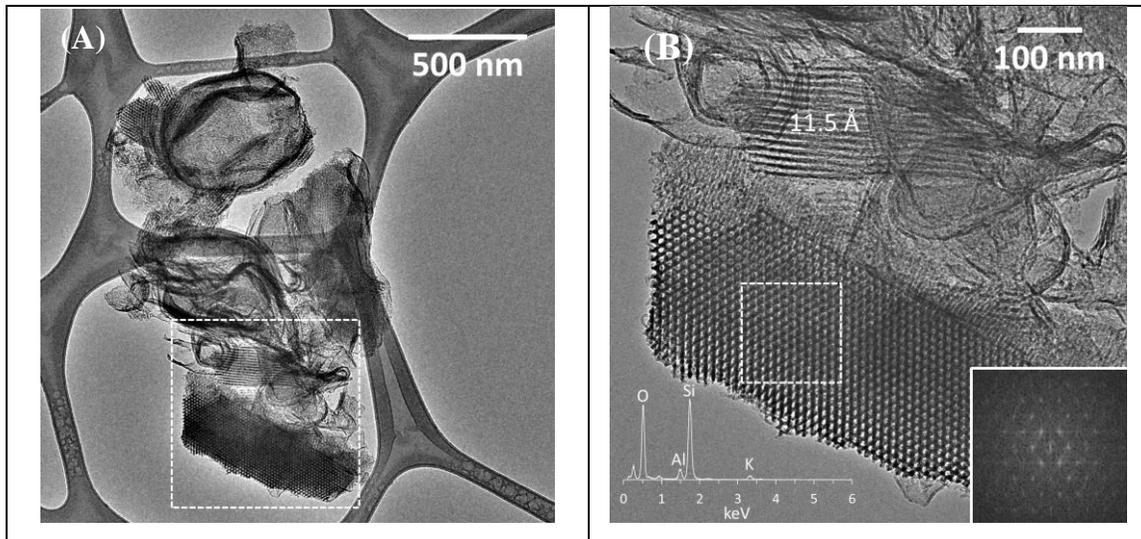
La morfología de las muestras después de la adición de Cu, es completamente diferente con respecto a la SBA-15 desnuda. Las Figuras (e), (f) y (g) corresponden a las imágenes HAADF-STEM de esta muestra Cu/SBA-15. En contraste a la SBA-15, los límites de los canales no fueron identificados, sugiriendo que la incorporación toma lugar homogéneamente. Algunas nanopartículas brillantes que miden unos pocos nm y corresponden a la fase de Cu son claramente identificadas en la imágenes (marcados en círculos rojos).



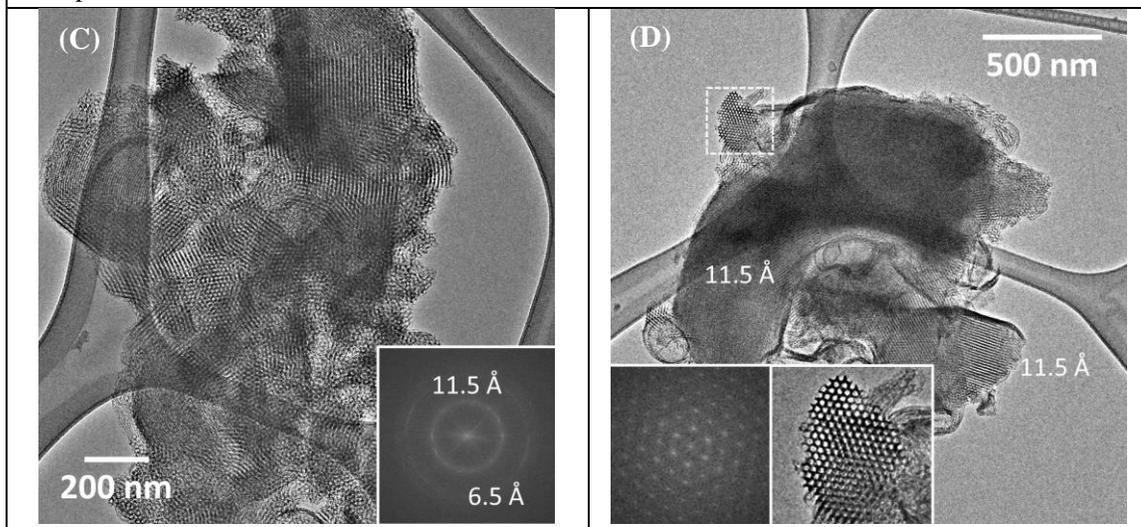
Una vista transversal de los canales son mostrados en la Figura (h). Comparado a la vista similar de la SBA-15 mostrada en la Figura (d), en la muestra Cu/SBA-15 los canales aparecen llenos, sugiriendo nuevamente la incorporación del Cu al interior de los canales.



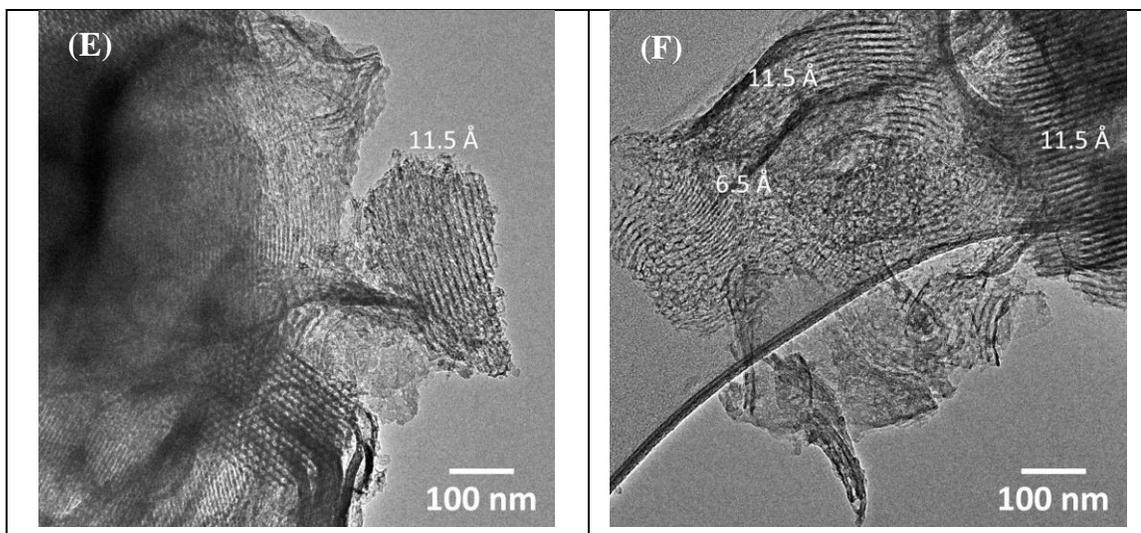
Las imágenes HRTEM grabadas con aumentos diferentes de la muestra Cu/SBA-15 son mostradas en estas figuras. Una distribución homogénea de la fase de Cu es observada. Las imágenes insertadas corresponden a las imágenes FT las que muestran un espaciado reticular a 10.8 nm, el cual tiene correspondencia con el valor obtenido por DRX y con el tamaño de los canales de la estructura. Una caracterización microestructural más detallada por HRTEM no es posible debido al colapso de la estructura por el daño del haz de electrones.



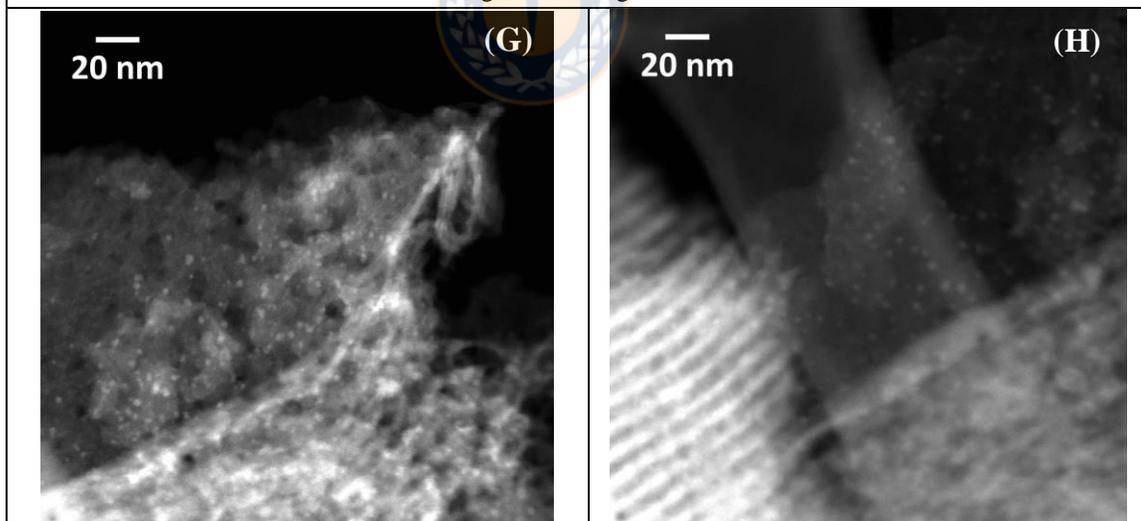
En estas figuras (A y B) se muestran las micrografías TEM de baja resolución a campo brillante para la muestra SBA-15 SiAl 10. En la Figura A se presenta una imagen representativa de la muestra. La zona encerrada en un cuadrado blanco es mostrada en la Figura B a alta magnificación en el modo de HRTEM. Se observa claramente la estructura canalizada de la muestra, con un ordenado arreglo de canales individuales de alrededor de 11.5 Å de diámetro. La imagen de Transformada de Fourier muestra el típico enrejado hexagonal de los canales de la SBA-15. En tanto que el espectro EDX muestra la presencia de Si, Al, O y K. La razón Si/Al fue 9.9, el cual es concordante con el valor nominal de Si/Al = 10. La misma razón fue obtenida sobre diferentes partículas, lo que sostiene la idea de que el Al es incorporado en la estructura de la SBA-15.



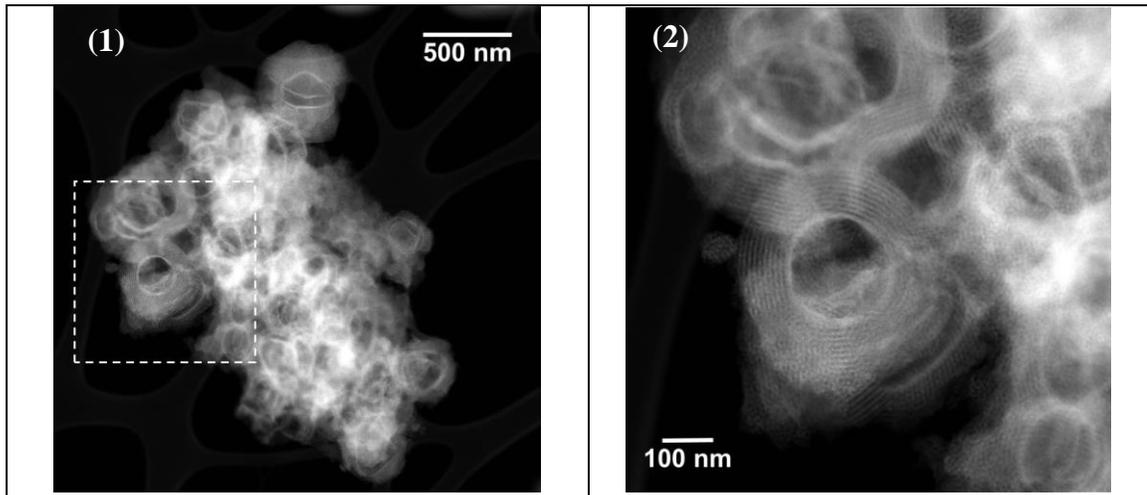
La Figura C muestra una imagen a lo largo de la muestra junto con su imagen de Transformada de Fourier. Anillos de alrededor de 11.5 y 6.5 Å son observados. La Figura D corresponde a otra imagen HRTEM, nuevamente canales de alrededor de 11.5 Å son identificadas a lo largo de toda la muestra.



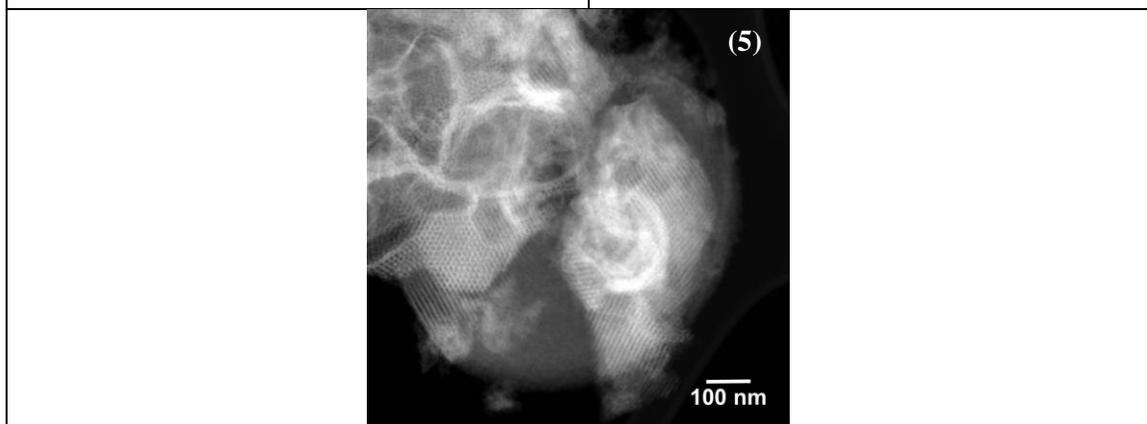
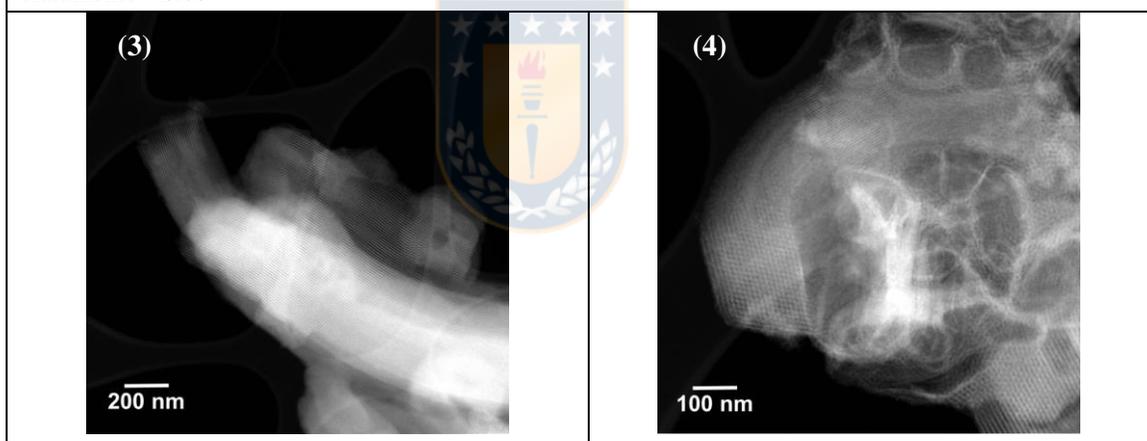
Las Figuras E y F corresponden a las imágenes de HRTEM de las muestras con Cu/SBA-15 SiAl 10. La morfología de esta muestra es similar a la del correspondiente soporte SBA-15 SiAl 10. La única diferencia es la presencia de pequeñas nanopartículas de cobre, las cuales están muy bien dispersadas sobre el soporte. Estas nanopartículas miden entre 2-4 nm y son perfectamente identificadas usando HAADF-STEM como se muestran en las siguientes imágenes.



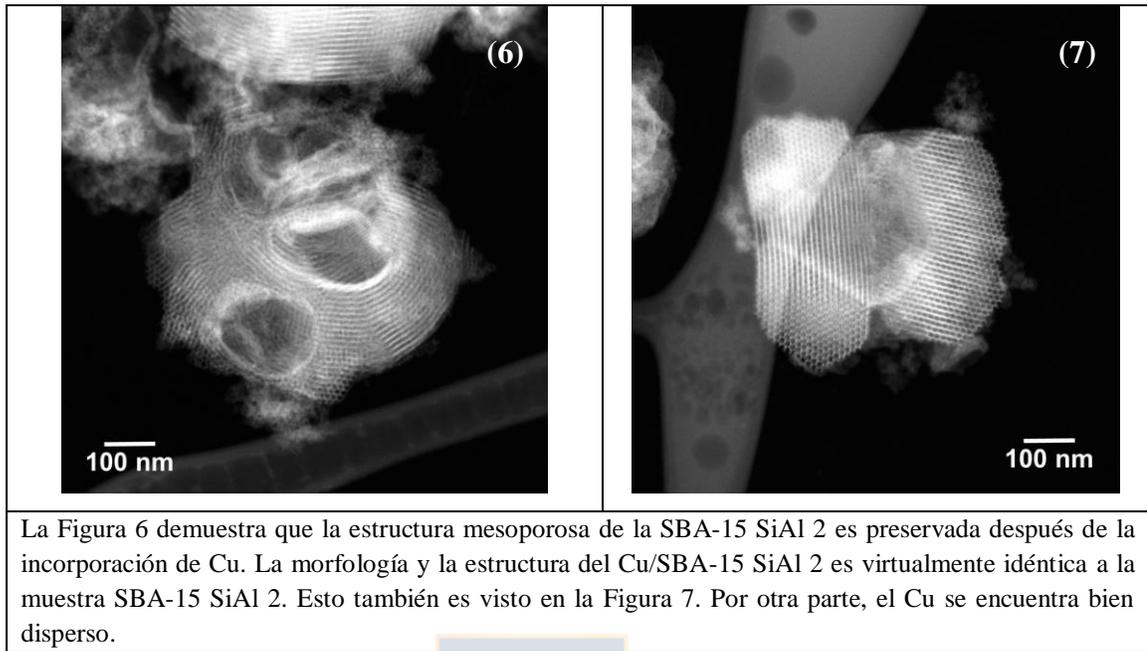
En las imágenes HAADF-STEM de esta muestra, las nanopartículas de Cu aparecen como puntos brillantes debido al elevado valor del número atómico del Cu con respecto a los de Si y Al. La alta dispersión y el pequeño tamaño de las nanopartículas es notable.

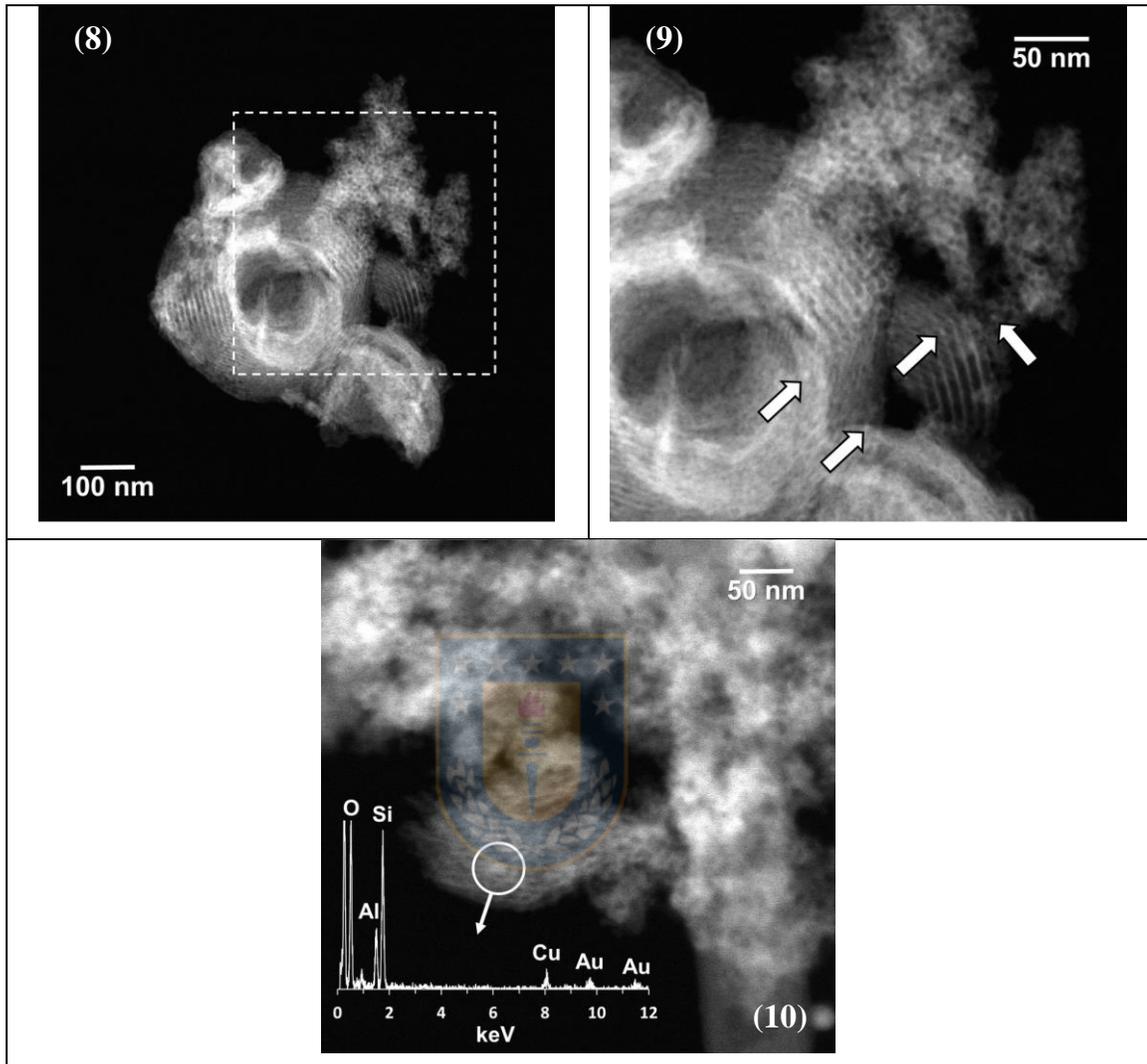


En la Figura 1 se tiene una imagen representativa HAADF-STEM de la muestra SBA-15 SiAl 2. Esta contiene partículas que muestran la mesoestructura nanocristalizada. El área encerrada por el cuadro blanco es mostrada a alta magnificación en la Figura 2, donde los canales mesoestructurados son claramente vistos.



La Figura 3 es otra imagen general de la SBA-15 SiAl 2. La naturaleza cristalizada y mesoporosa de la muestra es evidente. Una magnificación adicional HAADF-STEM es mostrada en la Figura 4 y 5.





La Figura 8 es otra imagen general HAADF-STEM del Cu/SBA-15 SiAl 2. El área encerrada por el cuadrado en blanco es mostrado a mayor magnificación en la Figura 9. Nanopartículas de Cu brillantes son marcadas con flechas. Ellos miden alrededor de 2 nm de tamaño. Otra imagen se presenta en la Figura 10. El espectro EDX corresponde al área encerrada por el círculo blanco; este muestra la presencia de O, Al, Si y Cu (Au origina desde la grilla TEM usada). La razón Al:Si es alrededor de 1:2. No son visibles largos agregados de partículas de Cu en la muestra.

Anexo 7 Espectros FTIR de adsorción de CO de los materiales en el proceso de evacuación.

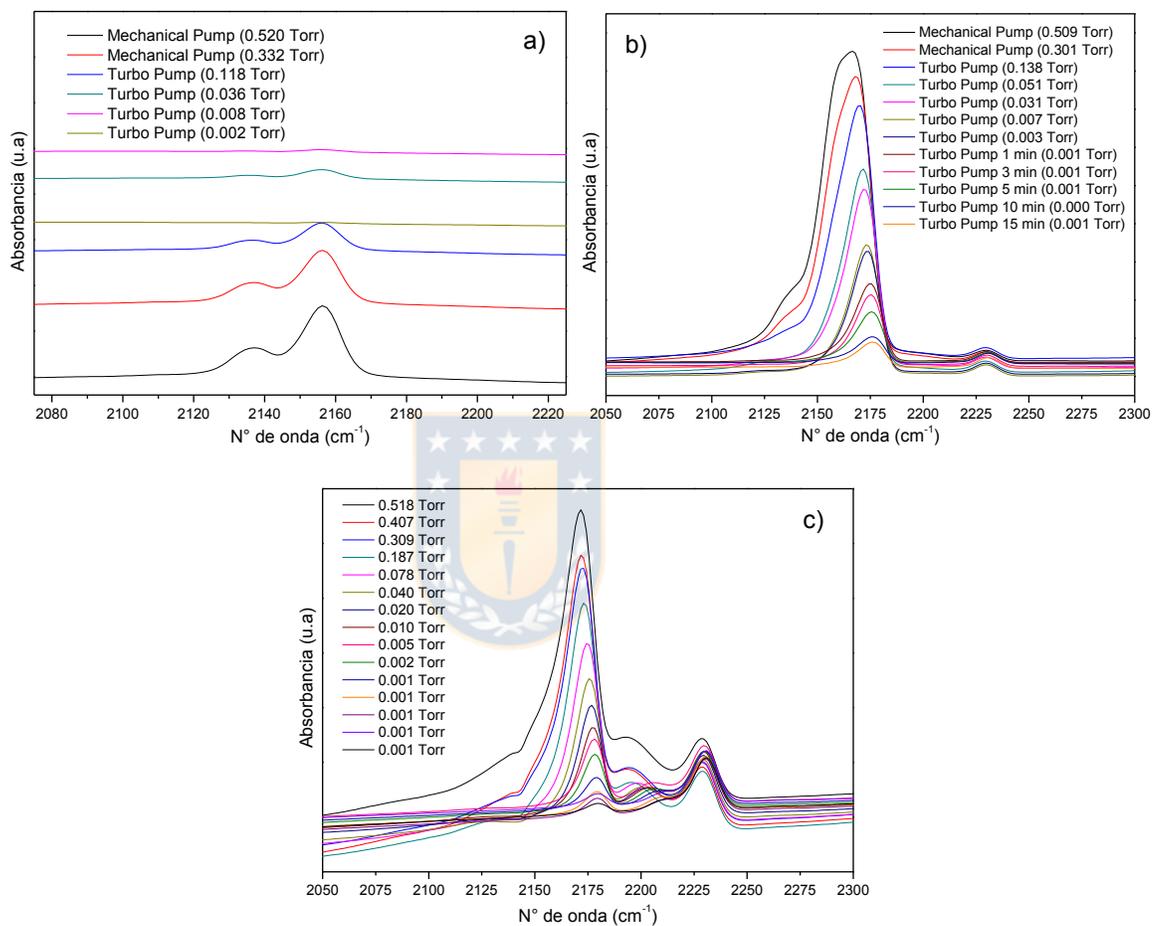


Figura S8: Espectros FTIR de adsorción de CO a) SBA-15; b) SiAl 10; c) SiAl 2.

Anexo 8 Espectros XPS de exploración de la serie de materiales

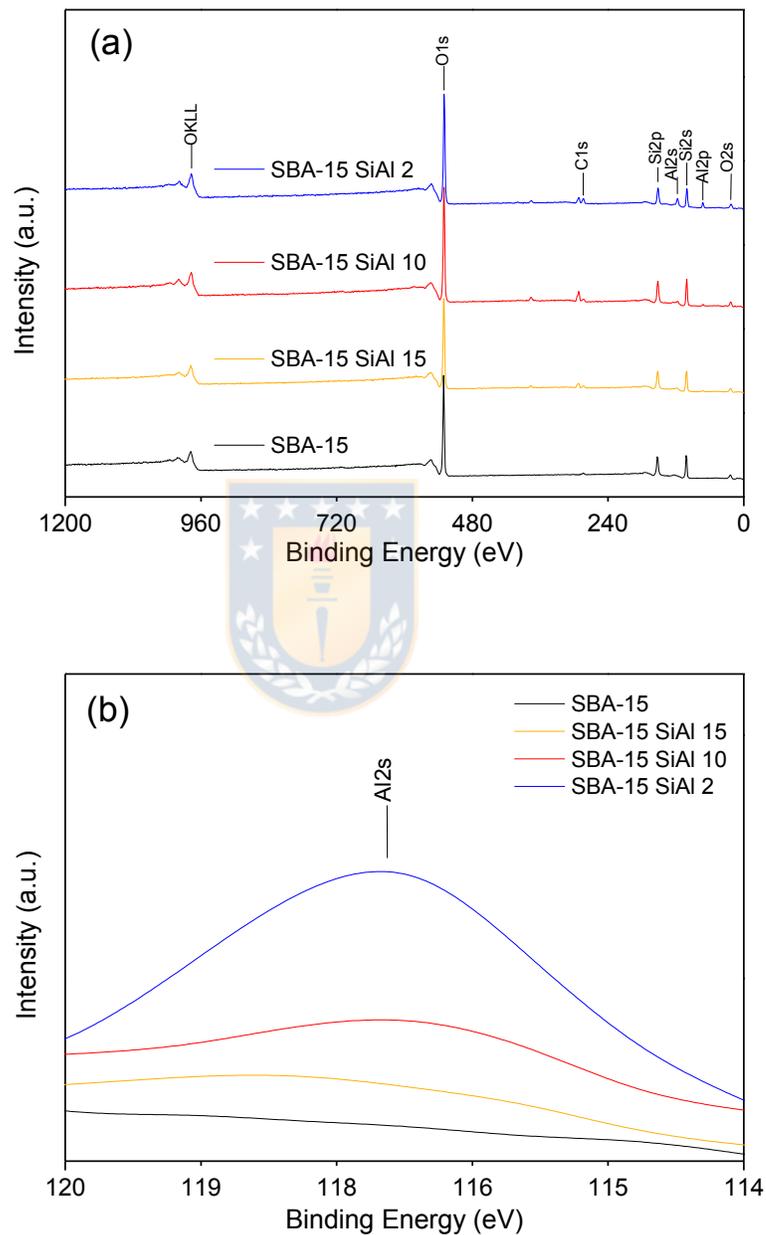


Figura S9: Espectros XPS de exploración (a) y espectro Al 2s (b) de los materiales SBA-15 y SBA-15 SiAl x.

7.2 Participación en congresos nacionales e internacionales

XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. (JCATAD) 25 al 26 de noviembre de 2021

Presentación oral:

Incorporación de Al en la estructura de SBA-15: Rol del Al en la acidez

XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción. (JCATAD) 25 al 26 de noviembre de 2021

Presentación oral:

Deshidratación del glicerol en catalizadores de Cu soportados en SBA-15 con distinta relación Si/Al

The 26th Canadian Symposium on Catalyst 2022

Presentación oral:

DESHIDRATACIÓN DEL GLICEROL EN CATALIZADORES DE Cu
SOPORTADOS EN SBA-15 CON DISTINTA RELACIÓN Si/Al



7.3 Participación en congresos internacionales y publicaciones derivadas de colaboraciones

XIII Congreso Venezolano de Catálisis, Sociedad Venezolana de Catálisis

Presentación oral:

Deshidratación de glicerol sobre un catalizador Cu/ZrO₂: Efecto de la masa de catalizador

Artículo Publicado:

High zirconium loads in Zr-SBA-15 mesoporous material prepared by direct-synthesis and pH-adjusting approaches. *Journal of solid state Chemistry*, 312 (2022), 123296.



7.4 Colaboraciones

La espectroscopia Infrarroja (FTIR) de adsorción de CO se realizó en colaboración con Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) en el Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) Richland, USA. La espectroscopia Infrarroja de adsorción de piridina (FTIR-Py), DRS UV-VIS, espectroscopia de fluorescencia de rayos-X fueron realizadas en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos, Brazil. La Difracción de rayos-X de polvo (DRX) fue realizada en el Servei de Recursos Científics, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España. Análisis complementarios de Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) fueron realizados en colaboración con el Instituto de Tecnologías en Energía del Departamento de Ingeniería Química y del Centro de Investigación de Ciencias Multiescalar e Ingeniería de la Universidad Politècnica de Catalunya (EEBE) en Barcelona, España. Los análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) fueron realizados en el Laboratorio de Análisis de Superficies (LAS) perteneciente al Centro de Materiales de la Universidad de Porto

(CEMUP), Portugal. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear

²⁷Al-NMR-MAS fue realizado en el centro CESMII.

