



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



Efecto de la modificación superficial de la SBA-15 como soporte de nanopartículas de rutenio para aplicaciones catalíticas

por

Diego Ignacio Sanhueza Rosales

Memoria de Título para ser presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniería Civil Química

Profesora Guía:

Tatiana Bustamante B.

Profesora Co-Guía:

Cristian Campos

Marzo 2024

Concepción (Chile)

© 2024, Diego Sanhueza

© 2024, Diego Sanhueza

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de rutenio utilizando materiales basados en SiO₂. Se empleó SBA-15 y SiO₂ comercial cuyas superficies fueron modificadas por medio de la incorporación de grupos funcionales del tipo amina y ácido carboxílico para la preparación de los catalizadores. La funcionalización de los soportes se lleva a cabo a través de reacciones sucesivas del soporte con (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES) y posterior reacción con anhídrido succínico la que se genera entre el grupo funcional amina del APTES y la función anhídrida. Los catalizadores finales se preparan por impregnación húmeda de un precursor de rutenio. Los materiales se caracterizaron por medio de isothermas de adsorción-desorción con N₂ a 77K, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la totalidad de las muestras, mientras que el análisis termogravimétrico (TGA), sólo para los soportes.

La caracterización permitió comprobar una efectiva modificación superficial de soportes empleados con los grupos amino y ácido carboxílico, encontrando que esta modificaciones generan un efecto tanto en el tamaño y la dispersión del rutenio obteniéndose una disminución en el diámetro de partícula con una estrecha distribución de tamaño – con respecto a los soportes prístinos – particularmente en aquellas con ácido carboxílico generando partículas de rutenio de tamaño menor alcanzando valores de 5.3 nm, una dispersión de 26.2% para el caso del soporte SiO₂ mientras que se alcanzó un valor de 4.1 nm y una dispersión de 35.0% en el caso del soporte SBA-15.

Los resultados de esta investigación son útiles para desarrollar catalizadores de Ru con dispersión mejorada controlando el tamaño de las partículas de Ru y generando así, sistemas que resultan interesantes para aplicaciones catalíticas.

Abstract

Ruthenium catalysts were synthesized using SiO₂ based materials. SBA-15 and commercial SiO₂ whose surfaces were modified by the incorporation of amine and carboxylic acid functional groups were used for the preparation of the catalysts. The functionalization of the supports is carried out through successive reactions of the support with (3-aminopropyl)-triethoxysilane (APTES) and subsequent reaction with succinic anhydride which is generated between the amine functional group of APTES and the anhydride function. The final catalysts are prepared by wet impregnation of a ruthenium precursor. The materials were characterized by adsorption-desorption isotherms with N₂ at 77K, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) for all the samples, while thermogravimetric analysis (TGA) only for the supports.

The characterization allowed to verify an effective surface modification of supports used with amino and carboxylic acid groups, finding that these modifications generate an effect on both the size and dispersion of ruthenium obtaining a decrease in particle diameter with a narrow size distribution - with respect to pristine supports - particularly in those with carboxylic acid generates ruthenium particles of smaller size reaching values of 5.3 nm, a dispersion of 24.3% for the case of the SiO₂ support while a value of 4.1 nm and a dispersion of 31.5% was reached in the case of the SBA-15 support.

The results of this research are useful to develop Ru catalysts with improved dispersion by controlling the Ru particle size and thus generating systems that are interesting for catalytic applications.

Tabla de Contenido

Tabla de Contenido.....	4
1. Nomenclatura	6
2. Introducción.....	7
3. Hipótesis	10
4. Objetivos	10
a. Objetivo general.....	10
b. Objetivos específicos.....	10
5. Marco teórico.....	11
a. Soporte catalítico	11
b. Modificación superficial de un soporte.....	11
c. Preparación de la fase activa en un soporte	12
6. Materiales y métodos.	13
Preparación de los materiales.....	13
a. Síntesis de SBA-15	13
b. Funcionalización con grupo amina (-NH ₂).....	16
c. Funcionalización con grupo ácido carboxílico (-COOH).....	17
d. Impregnación en el catalizador	18
Caracterización.....	19
a. Análisis termogravimétrico (TGA)	19
b. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	19
c. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	20
d. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K (S _{BET})	21
e. Difracción rayos X (DRX).....	25

7. Resultados y discusión	26
a. Análisis termogravimétrico (TGA)	26
b. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	28
c. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	29
d. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77K (S_{BET})	32
e. Difracción rayos X (DRX).....	35
8. Conclusiones	37
9. Bibliografía	38
Anexo	41

1. Nomenclatura

Siglas	Nombre completo
SiO ₂	Sílice
SBA-15	Santa Barbara 15
-NH ₂	Grupo funcional amina
-COOH	Grupo funcional acido carboxílico
TGA	Análisis termogravimétrico
FTIR	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
S _{BET}	Área superficial específica
DRX	Difracción de rayos X

2. Introducción

Hidrogenación catalítica es una reacción química de gran importancia para la síntesis de sustancias orgánicas, principalmente, reducción de compuestos orgánicos insaturados los cuales incluyen compuestos alquinos, alquenos, aromáticos, entre otros [1].

Para llevar a cabo una reacción de hidrogenación se requiere del uso de catalizadores pues es una reacción que posee una elevada energía de activación. Los catalizadores son sustancias químicas que se emplean en relativamente bajas cantidades comparado con los reactivos y aumentan la velocidad de reacción al disminuir la energía de activación de la reacción [2]. Si bien es posible hidrogenar por medio de catálisis homogénea, la catálisis heterogénea sigue siendo el método preferido de reacción debido a la recuperabilidad del catalizador [3].

Dentro de las fases activas tradicionalmente utilizadas para reacciones de hidrogenación, destacan los metales nobles como platino (Pt), paladio (Pd) y rutenio (Ru), siendo este último, muy activo en reacciones de hidrogenación [4].

Un catalizador heterogéneo perteneciente al grupo Pt es una excelente elección para reacciones de hidrogenación, y en el caso de Ru, particularmente en compuestos aromáticos con aminas [5], sin embargo, todos los metales del grupo platino son costoso, donde en el caso de Ru este vale €15850 por kg a la fecha de octubre 2023 [6]. En línea con lo anterior, estos compuestos muestran baja estabilidad térmica y reducción en la velocidad de reacción, debido a la pérdida de superficie activa debido a procesos de sinterización. Para superar estas desventajas, se puede insertar Ru como fase activa en un soporte de alta área superficial [7].

Entre los soportes recomendables está SiO₂, que se puede obtener fácilmente en el mercado, pero si se desea mayor área superficial y consistente diámetro de poros se puede producir un soporte sintético en base a SiO₂ como lo es MCM-41 que es una excelente alternativa gracias a su alta superficie (~ 1000 – 1200 cm²/g), que consiste principalmente de mesoporos de diámetro de entre 2 y 3 nm o hasta 10 nm [8]. No obstante, el uso de poros de tal tamaño podría implicar que se manifieste control difusional durante el proceso de la catálisis heterogénea, limitando la cinética de la reacción [3]. En su lugar, otra alternativa atractiva es el empleo de soporte SBA-15, el cual es otro material mesoestructurado en base a SiO₂ que posee menor área superficial (~700 – 900 cm²/g) y

mesoporos alcanzan el tamaño de 30 nm lo que evitaría el control difusional durante la performance catalítica [9].

Sin embargo, se concluyó que, para mantener la alta actividad y selectividad de los catalizadores basados en Ru en reacciones de hidrogenación, se debe evitar la aglomeración del metal y optimizar su dispersión [10]. Una forma de mejorar la dispersión metálica y minimizar su aglomeración, es por medio del empleo de catalizadores híbridos organo-inorgánicos, en los cuales, los grupos orgánicos mejoran las propiedades fisicoquímicas de la fase activa [11].

Estos materiales se pueden obtener a partir de la modificación superficial de soportes por medio de funcionalización de la superficie expuesta. Los catalizadores híbridos proveen de propiedades únicas comparados a catalizadores puramente orgánicos e inorgánicos, dado que combinan las ventajas de inorgánicos sólidos (alta resistencia estructural, mecánica y térmica) con las ventajas de moléculas orgánicas (flexibilidad y presencia de grupos funcionales) [12].

Dentro de moléculas que se han utilizado recientemente para funcionalizar la superficie de los soportes empleados en catálisis heterogénea, destaca el 3-amino-propil-trietoxisilano (APTES), pues es capaz de reaccionar por condensación con los grupos Si-OH superficiales, para unirse covalentemente al soporte [13].

Adicionalmente, se sabe que otros grupos funcionales como -COOH o -SH son capaces de inducir estabilidad en los soportes en base a óxidos inorgánicos [14].

En este trabajo, se pretende estudiar el efecto de la naturaleza del grupo funcional en la dispersión de la fase activa, funcionalizando con grupos del tipo -NH₂ y -COOH la superficie del soporte [15].

Se plantea modificar la superficie de los soportes SiO₂ (como soporte control) y SBA-15 por medio de inserción de los grupos funcionales amina y ácido carboxílico para así, conocer los efectos causados por los grupos funcionales sobre la naturaleza de catalizadores de Ru.

Para obtener estos datos, se caracterizó por medio de análisis termogravimétrico (TGA), para obtener la cantidad de grupo funcional inmovilizado, isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, para obtener el área superficial y la distribución de diámetro de los poros, microscopía electrónica de barrido (TEM), para obtener imágenes a escala

nanométrica y poder conocer el tamaño de las partículas de Ru, espectroscopía infrarroja (FTIR), para demostrar los grupos funcionales deseados, son los que se encuentran anclados, difracción de rayos X (DRX), para analizar las estructuras cristalinas y verificar una reducción en el tamaño de cristal de rutenio debido a la presencia de grupos funcionales.

Cabe destacar, que el efecto que estas modificaciones tienen sobre la conversión y selectividad en reacciones de hidrogenación se encuentra más allá del objetivo de esta memoria de título, por lo tanto, no será considerada.

3. Hipótesis

La modificación superficial de materiales mesoestructurados a base de sílice con órgano-trialcoxilanos como agentes de funcionalización, generará sitios de anclaje específicos para nanopartículas de Ru, que proporcionarán una mejor dispersión de la fase activa para aplicaciones catalíticas.

4. Objetivos

a. Objetivo general

Evaluar el efecto causado por la modificación superficial de sílice comercial y SBA-15 en la dispersión de la fase activa de partículas de Ru para aplicaciones catalíticas.

b. Objetivos específicos

- Sintetizar sílice meso-estructurada del tipo SBA-15 por método solvotermal.
- Modificar con grupos funcionales amino y ácido carboxílico la superficie de los soportes SBA-15 y SiO₂ comercial, para preparar catalizadores de Ru utilizando los soportes prístinos y órgano-modificados.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos, por las técnicas TGA, FTIR, TEM, DRX y adsorción/desorción de N₂.

5. Marco teórico

a. Soporte catalítico

La catálisis heterogénea se encuentra basada en química de especies adsorbidas en superficies de sólidos, por lo cual, se desea maximizar la superficie expuesta del catalizador en un volumen limitado para mejorar el rendimiento, además, partículas de catalizador son propensas a sinterizarse. Para solucionar esto, la fase activa se puede unir químicamente a un soporte. Existen múltiples tipos de soportes, entre ellos, los más comunes están hechos a partir de aluminio sílice y carbón, con magnesio, titanio, zirconio, óxido de zinc, carburo de silicio y zeolitas para usos más específicos [16].

El tipo de soporte a usar depende principalmente de su área superficial, sin embargo, su estabilidad térmica y química también son importantes, junto con el tamaño de los poros de un soporte, los cuales pueden evitar el paso de moléculas de mayor tamaño a la fase activa, lo cual altera la selectividad de una reacción, lo cual puede ser deseable o algo a evitar [17].

b. Modificación superficial de un soporte

Entre los múltiples tipos de catálisis heterogénea, catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos proveen de combinaciones de propiedades únicas, comparados a catalizadores inorgánicos puros (ej.: zeolitas) y catalizadores orgánicos puros (ej.: resinas). Los catalizadores híbridos combinan las ventajas de sólidos inorgánicos (alta estabilidad térmica, mecánica y estructural) y moléculas y macromoléculas orgánicas (flexibilidad y funcionalidad).

Una forma de funcionalizar, es por medio de grafting (Figura 5.1), una modificación post-síntesis de la superficie de fases de sílice meso estructurada con grupos orgánicos. Esto se logra, por medio de reacciones de organosilanos del tipo $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ con los grupos silanos en la superficie de los poros [18].

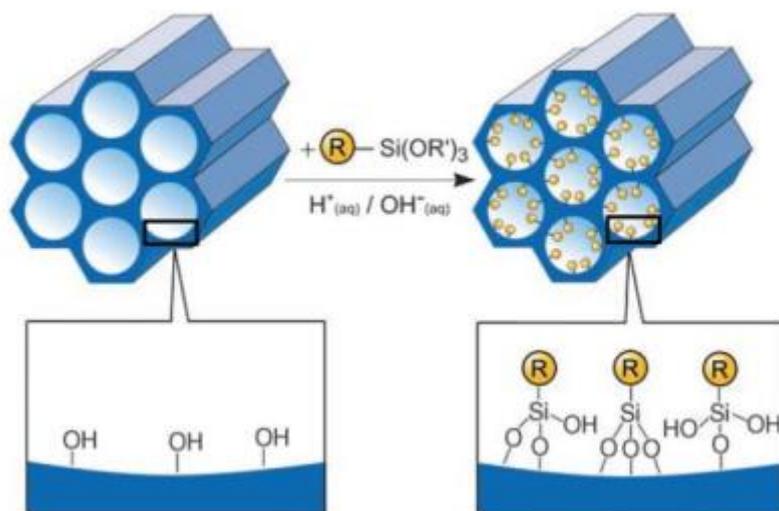


Figura 5.1. Grafting de un órgano-trialcoxisilano genérico $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ en las paredes de los poros de una sílice mesoporosa [18].

c. Preparación de la fase activa en un soporte

Existen 2 métodos comúnmente usados para incorporar la fase activa a un soporte [16]:

- Por coprecipitación de una mezcla con la fase activa y el soporte, para luego calcinar y reducir se obtiene un catalizador. Este proceso se utiliza cuando los materiales son baratos y obtener la cantidad óptima de actividad catalítica por volumen es la prioridad.
- Por impregnación se carga un soporte preexistente de estructura ya definida con la fase activa. Este es el método preferido cuando el precursor catalítico es caro.

6. Materiales y métodos.

Preparación de los materiales

El desarrollo experimental de esta memoria de título comenzó con la preparación del soporte SBA-15.

a. Síntesis de SBA-15

Para preparar la SBA-15 se siguió el procedimiento reportado previamente por Vélez-Peña y col. cuya secuencia se ilustra en la Figura 6.1. y que consideró 4 etapas importantes que se detallan a continuación [19]:



Figura 6.1. Diagrama de flujo para la síntesis de SBA-15

1. Agitación de 24 h

Se pesaron 6.0 g de surfactante Pluronic-123 (P-123). Para eso, se taró un matraz de 500 mL y se agregó directamente P-123. Se midió 200 mL de agua destilada, que se añadió al matraz con P-123. Luego, se midió 26 mL de HCl fumante 37% y se agregó al matraz y se agitó por un tiempo. Se sumergió el matraz en un baño de fluido amortiguador de calor (agua, glicerina, etc.), el cual se ubicó en una placa calefactora (figura 6.2). Se estableció la placa a 150 rpm para lentamente aumentara hasta llegar a 450 rpm y la temperatura de placa a 45°C, esperándose que el baño llegue a entre 36-40°C, además se tapó el baño y el matraz con papel aluminio para minimizar pérdidas de calor. Una vez que se alcanzó la temperatura, el baño se dejó a esa temperatura por 6 h para disolver el P-123 en la disolución de HCl.

Luego de 6 h, se agregaron 13.4 ml de tetraetil-orto-silicato (TEOS) al matraz por goteo lento continuo y se agitó el sistema por 24 h.

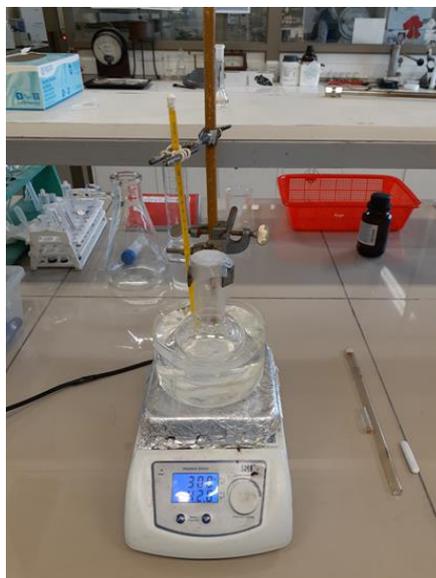


Figura 6.2. Placa calefactora con baño de agua

2. Tratamiento hidrotermal

Una vez terminada las 24 h, se apagó la placa y el matraz se retiró del baño. Luego, la solución resultante se agitó y se trasvasió del matraz a dos reactores de teflón revestidos con una camisa de acero inoxidable (figura 6.3). Posteriormente, los reactores se calentaron en un horno a 100°C por 24 h.



Figura 6.3. Reactores de acero inoxidable sellados

3. Filtración al vacío y secado

Después del tratamiento por 24 h en el horno se apagó el horno y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, para luego ser abiertos. Una vez fríos y abiertos se puso la solución

en un sistema de filtración al vacío (figura 6.4) para extraer el solvente y quede un sólido blanco.



Figura 6.4. Sistema de filtración de vacío, el lecho de arena entre la bomba y el matraz es por seguridad

Se agregó agua desionizada, hasta que el sólido deja de generar espuma y se dejó el material resultante en la estufa a 100°C hasta el día siguiente.

4. Calcinación

El día siguiente, se tomó la muestra para calcinar en una mufla con el siguiente programa de calentamiento:



Figura 6.5. Gráfico del perfil de temperatura de la muestra de SBA-15 a calcinar

El sólido resultante, el cual perdió alrededor de un 50% de su masa, debido a la pérdida del surfactante P-123, corresponde al soporte SBA-15.

b. Funcionalización con grupo amina (-NH₂)

Para reaccionar con APTES, se utilizó un método donde se dispersa el soporte en tolueno en una proporción de 100 mL de tolueno por 1 g de soporte [20].

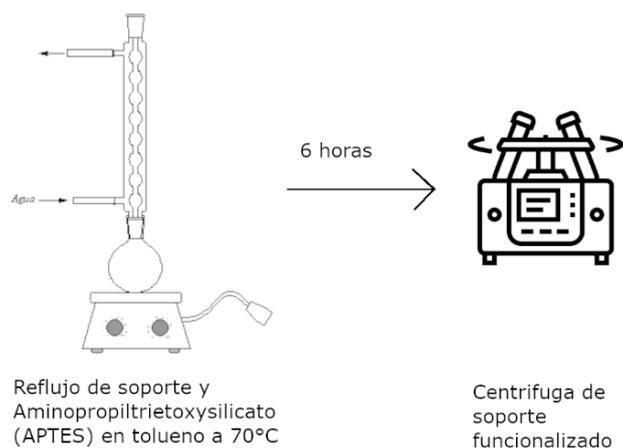


Figura 6.6. Diagrama de flujo de la funcionalización de grupo amino en un soporte

Se agregó el agente modificador en la proporción 1 mL de APTES por cada 230 m² de área superficial de soporte.

La solución se introdujo en un sistema de reflujo (Figura 6.7) por 6 h.



Figura 6.7. Sistema de reflujo, cubierto con papel de aluminio para contener el calor

La solución resultante, se centrifugó para decantar el soporte funcionalizado, el cual se le agregó tolueno y se lavó dos veces para finalmente, agregarle acetona y lavarlo una última vez.



Figura 6.8. Centrifuga usada para lavados

c. Funcionalización con grupo ácido carboxílico (-COOH)

La funcionalización con el grupo -COOH se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada por An y col. [21].

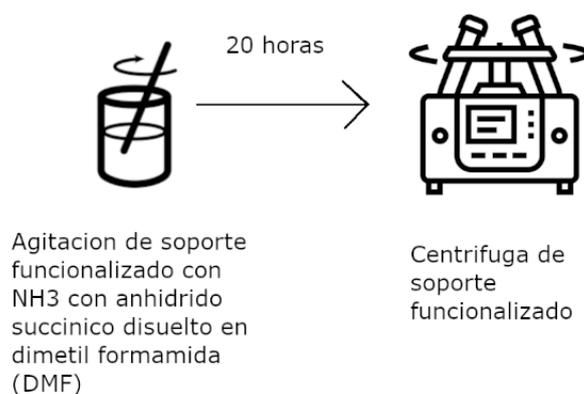


Figura 6.9. Diagrama de flujo de funcionalización de grupo ácido carboxílico en un soporte

Se preparó 100 mL de una disolución anhídrido succínico en N,N dimetil formamida (DMF) a 0.5 M.

Para 1.0 g de soporte funcionalizado previamente con APTES (sección anterior) se agregaron 17 mL de disolución 0.5 M de anhídrido succínico por goteo lento continuo a la solución de soporte disperso en DMF. Se agitó por 20 h debajo de una campana a

temperatura ambiente. El sólido obtenido, se centrifugó y lavó con etanol absoluto 3 veces.

d. Impregnación en el catalizador

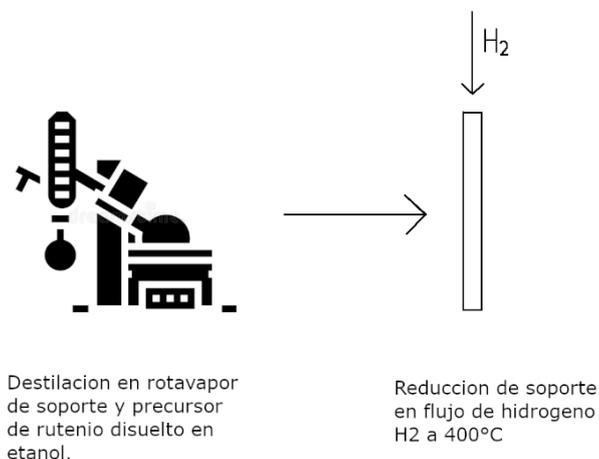


Figura 6.10. Diagrama de flujo para la impregnación de rutenio en un soporte

Se preparó una disolución de precursor de rutenio (acetilacetonato de rutenio, $Ru(acac)_3$) en etanol a 0.001 M, con suficiente rutenio para cubrir el soporte al 1% masa. Para la preparación, se disuelven 0.0398 g de precursor de Ru en 100 mL de etanol y posteriormente, se toman 49.5 mL de esta solución para mezclar 0.5 g de soporte que se desea impregnar (se obtuvo estos valores a partir de anexo 7 y 8).

Luego se llevó a cabo la impregnación en un rotavapor (Figura 6.11) a $60^\circ C$ a presión 260 mm Hg y a 120 rpm hasta que se vaporizó el líquido, lo que suele tomar 30 min, tras lo cual sólo quedó el soporte impregnado con Ru.



Figura 6.11. Rotavapor

Una vez obtenida la muestra impregnada el precursor se secó a 100°C por 12 h, tras lo cual, se debió eliminar la parte orgánica del precursor metálico mediante un tratamiento térmico. Lo anterior, se logró empleando reactor Redox por 2 h a 400°C, con un flujo de 30 mL/min de H₂. Para esto, se calentó a una rampa de 5°C/min hasta 400°C, donde permanece isotérmico por 2 h, tras lo cual se dejó enfriar por 90 min. Luego, se cambió el flujo de gas entrante de H₂ a N₂ por 30 min. Después, se extrajo el material del reactor y se obtiene el catalizador reducido. Cabe destacar, que esta temperatura de reducción se determinó a partir de un experimento de reducción térmica, programada con hidrogeno molecular (TPR-H₂). (ver anexo 1)

Caracterización

a. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para conocer la eficiencia de la modificación superficial de los soportes se hizo un análisis termogravimétrico, a través del cual, se monitoreó la masa del soporte a medida que se aumenta su temperatura, desde 25°C hasta 800 °C.

Los ensayos de termogravimetría para este experimento se realizaron en un NETZSCH modelo STA 409 PC. Los cálculos de pérdida se realizaron entre 150°C y 700°C, esto se debe a que la pérdida de masa antes de los 150°C se asume que es de agua fisisorbida y lo que se desea obtener, es la pérdida de masa por parte de los grupos funcionales inmovilizados.

b. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Para confirmar la presencia de grupos funcionales deseados en las muestras, se realizó medidas de espectroscopía en la región de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para las muestras de soporte sin impregnación de Ru.

Para eso, se prepararon pastillas de KBr con muestra de soporte en una proporción másica cercana a 80:1, las cuales, se midieron en un equipo Thermoscientific modelo Nicolet iS10 en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹.

La espectroscopía infrarroja provee información a partir vibraciones moleculares, las cuales, se pueden identificar a partir de cambios de estados energético de vibración, de manera que, se obtienen sometidos a radiación de excitación en regiones de espectro específicas.

De los espectros obtenidos, se puede obtener las bandas de absorción o de transmitancia en rangos de número de onda, donde se pueden estimar los tipos de enlaces químicos, y de ellos, los grupos funcionales basados en la siguiente tabla [22]:

Tabla 6.1. Números de onda generadas por enlaces químicos [22]

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración de su respectivo enlace químico	Grupo funcional
3570-3300	O-H estiramiento	Ácido carboxílico
3344-3324	N-H estiramiento	Amina primaria
1627-1590	N-H tijereteo	Amina primaria
2930-2860	-CH ₂ - estiramiento	propil
1465	-CH ₂ - doblado	propil
1800-1740	C=O estiramiento	Ácido carboxílico
1440-1395	O-H doblado	Ácido carboxílico

c. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para visualizar la morfología de los soportes y tamaños de partículas metálicas sintetizadas se realizó caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en los soportes y catalizadores, tanto prístinos, como modificados superficialmente.

Este análisis, se realizó con un equipo JEOL, con sistema JEM-1200 EXII, con muestras dispersadas en una mezcla de etanol: H₂O (1:1) para poder adherirse a la malla de soporte.

La dispersión, es la fracción de átomos de un material expuesta a la superficie. Para obtener el valor de la dispersión de partículas de Ru se usó la ecuación [23].

$$D = \frac{N_S}{N_T} = \frac{6 * V_M}{A_M * d_p}$$

Ecuación 6.1. Cálculo de dispersión de partículas de rutenio [24]

Donde $6 * V_M / A_M$ dependen del material, donde para rutenio posee el valor 1.29 nm.

d. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (S_{BET})

Para obtener el área superficial y el volumen de poros, se realiza mediciones de isotermas adsorción-desorción de N₂ a 77 K, donde se mide la cantidad de gas adsorbida respecto a la presión relativa del N₂. El área superficial, se calculó con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

El método BET, es descrito por la siguiente expresión matemática:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V * \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \left[\frac{C - 1}{V_M * C}\right] * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_M * C}$$

Ecuación 6.2. Cálculo de Volumen molecular a partir del método BET

Donde V es el volumen adsorbido a presión P, V_M es el volumen adsorbido en la monocapa, P₀ es la presión de saturación del gas adsorbido, en este caso, nitrógeno y C es una variable dependiente de la termodinámica de la adsorción.

Si se grafica $\frac{\frac{P}{P_0}}{V * \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$ respecto a $\frac{P}{P_0}$ obtiene los valores de C y V_M

Y para obtener el área superficial se usa [23]

$$A = V_M * (\text{Numero de Avogadro}) * (\text{Área de la molécula}(N_2))$$

Ecuación 6.3. Cálculo de área superficial

De este ensayo, también se obtuvo el tipo de isoterma de adsorción, que se genera al aumentar la presión relativa, y se puede confirmar el tamaño de los poros que posee el soporte. Las isotermas de fisisorción, se agruparon en 8 tipos [25] como se muestra en la Figura 6.12.

Donde las isotermas tipo I, son características de estructuras con microporos, donde la isoterma I(a) se genera con microporos de tamaño inferior a 1 nm y la isoterma I(b) con microporos de tamaño inferior a 2.5 nm.

La isoterma tipo II, se genera para estructuras macroporosos y no-porosos.

La isoterma tipo III, aparece en cuando no se genera una monocapa, debido a débil adsorción.

La isoterma tipo IV, son dadas para estructuras con mesoporos. El comportamiento de esta isoterma, se debe a condensación capilar adentro de los poros. En el caso de la isoterma tipo IV(a), donde la adsorción sigue un paso distinto a la desorción, la condensación capilar es acompañada con histéresis, lo cual ocurre cuando el diámetro del poro es mayor a un diámetro crítico, dependiente de la temperatura y el sistema de adsorción usada, los cuales para este experimento con N_2 a 77K, su diámetro crítico es de 4 nm. Para casos donde la estructura los mesoporos poseen un diámetro inferior al crítico, se genera una isoterma IV(b).

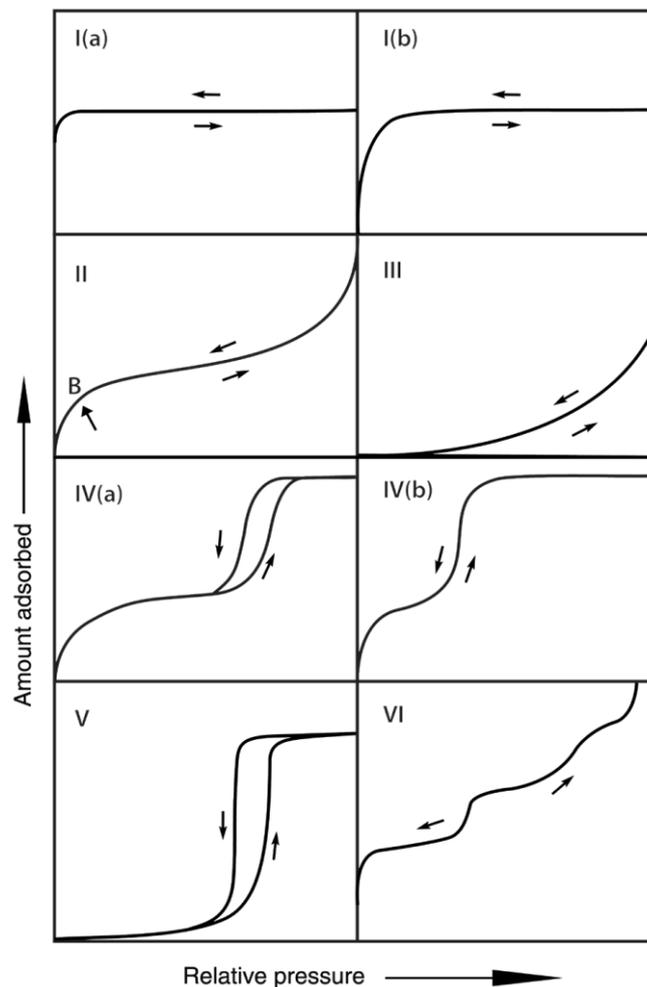


Figura 6.12. clasificación de isothermas de fisisorción[25].

La isoterma tipo V se genera cuando el sistema de adsorción usa agua para adsorbentes hidrofóbicos con microporos y mesoporos.

La isoterma tipo VI, se genera para estructuras extremadamente uniformes sin poros.

Histéresis en fisisorción

Los ciclos de histéresis permanentes y replicables que se encuentran en el rango multicapa de una isoterma, son generalmente asociadas con condensación capilar. Esta forma de histéresis sucede debido a la metaestabilidad de adsorción y efectos de red. En un poro abierto, por ejemplo, un poro cilíndrico, el retraso en la condensación se debe a la metaestabilidad de la multicapa adsorbida [25]

Hay múltiples tipos distintos de ciclos de histéresis, de los cuales los principales son[25]:

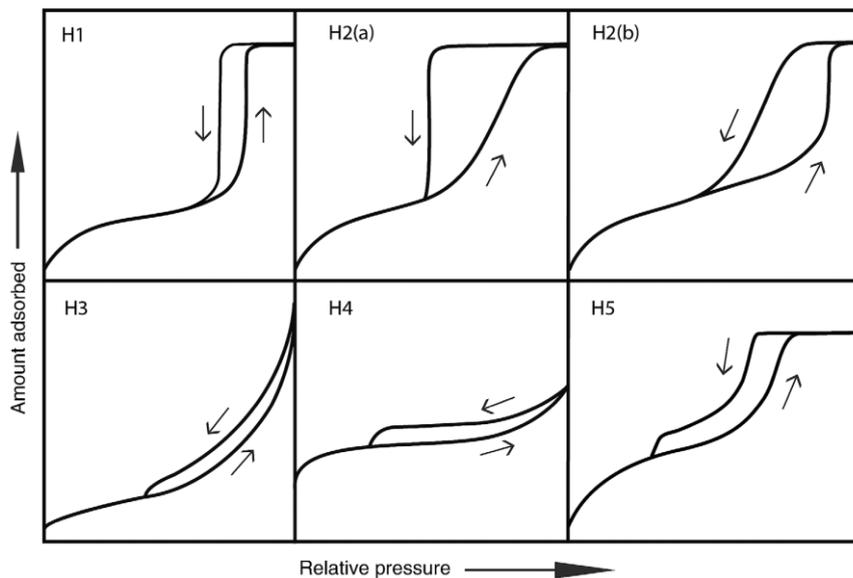


Figura 6.13. clasificación de ciclos de histéresis en isothermas de fisisorción[25].

El tipo de ciclo de histéresis H1 se encuentra en materiales con mesoporos uniformes.

El tipo de ciclo de histéresis H2 aparecen en estructuras de poro más compleja, donde los efectos de red son importantes. La caída fuerte de material adsorbido en la desorción en el ciclo H2(a) se puede atribuir a un bloqueo en un rango específico en el diámetro de poros o a evaporación inducida por cavitación. El tipo de ciclo de histéresis H2(b) también se asocia a un bloqueo en los poros, sin embargo, el rango específico en el diámetro de poros, es mucho más amplio.

El tipo de ciclo de histéresis H3 posee dos características distintivas, el paso de adsorción es similar a una isoterma II y el límite inferior de la desorción se encuentra normalmente en la presión relativa inducida por cavitación.

El tipo de ciclo de histéresis H4 es similar al ciclo H3, sin embargo, este posee un paso de adsorción que es un compuesto de las isothermas de tipo I y II.

El tipo de ciclo de histéresis H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen ambos mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

El modelo BJH es uno de los más difundidos para el cálculo de la distribución de tamaño de poros de materiales mesoporosos y se basa en la aplicación de la ecuación de Kelvin. A través del uso de los datos de los ensayos de adsorción-desorción de N₂, y utilizando las medidas del volumen de gas inyectado o evacuado (rama de adsorción o desorción, respectivamente) a varias presiones relativas, se puede realizar una estimación del volumen de poros en un cierto rango de tamaño. Por otra parte, este modelo realiza las siguientes suposiciones:

- La ecuación de Kelvin, es aplicable en todo el rango de análisis.
- La curvatura del menisco, es controlada por el tamaño y forma del poro.
- El ángulo de contacto θ , es cero.
- Los poros, son rígidos con paredes bien definidas.
- El llenado y vaciado de los poros, no depende de la localización.
- La adsorción en las paredes de los poros, tiene el mismo mecanismo que el correspondiente a una superficie abierta.

Debido a estas consideraciones y al tipo de ecuaciones que emplea, es conveniente utilizar la rama de desorción para aplicar este modelo, ya que se considera que está en equilibrio. Mediante el empleo de la ecuación de Kelvin, es posible calcular el radio de poro de Kelvin (r_k) y mediante la ecuación de Halsey (Halsey, 1948), estimar el cálculo para el espesor de la capa adsorbida (t). Posteriormente, el cálculo del radio de poro (r_p) se obtiene mediante la suma de r_k y t según las siguientes ecuaciones (en estas ecuaciones, r_k , t y r_p se expresan en nm). Una vez realizados los cálculos anteriores, se puede obtener una relación entre el volumen de gas adsorbido y el radio de poro y a partir de la derivada de la gráfica del V_{ads} vs r_p , graficando dV_{ads}/dr_p vs. r_p se obtiene la curva de distribución de tamaño de poro.

$$r_k = -\frac{9.62}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

$$t = -\sigma \cdot \left(\frac{5.00}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Ecuación 6.4. Cálculo de espesor de capa adsorbida

Donde σ es el espesor de la monocapa de moléculas de adsorbato, que para nitrógeno es 3.54 Å.

Distribución de tamaños de poros

La ecuación que gobierna la determinación de la distribución de tamaños de poros basados en condensación capilar usa la siguiente fórmula

$$V_s - V_a = \int_r^{\infty} (r - t)^2 \cdot L(r) dr$$

Ecuación 6.5. Cálculo de distribución de tamaño de poros

V_s = volumen de adsorbato a presión de saturación de vapor

V_a = volumen de adsorbato a presión de vapor intermedia p

$L(r)dr$ = largo total de poros con radio entre r y r + dr

r = radio de poro

t = grosor multicapa a presión p

La distribución del tamaño de poro se obtiene por medio de un gráfico de la derivada de la curva acumulativa volumen de poro-radio de poro vs radio de poros[26].

e. Difracción rayos X (DRX)

Para verificar la naturaleza metálica de la fase activa y confirmar la cristalinidad del Ru en el soporte, se realizó caracterización por difracción de rayos X (DRX).

El análisis se lleva a cabo en un espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700 que utiliza la radiación correspondiente a la línea $K\alpha_1$ del anticátodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ Cu $K\alpha$). La muestra en polvo, es montada por compactación sobre un porta-muestra, para luego ser sometida al barrido de radiación en el rango de interés a intervalos de 2° min^{-1} . La identificación de las fases cristalinas, se realiza mediante la comparación de las líneas de difracción, obtenidas con la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

7. Resultados y discusión

Caracterización de muestras de SiO₂ y SBA-15

a. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 7.1 se puede ver las muestras de SiO₂ y SBA-15 prístinas y funcionalizadas con grupo -NH₂ y -COOH.

Es posible comprobar la funcionalización sucesiva de los soportes, al observar la pérdida creciente de masa entre cada etapa de la preparación de los materiales. La pérdida de masa en las muestras prístinas entre 150°C y 700°C, son de 1% para SiO₂ y 4% para SBA-15. La pérdida de masa en las muestras modificadas con grupo amina entre 150°C y 700°C, son de 12% para SiO₂, 11% tomando en cuenta la pérdida de masa de SiO₂ sin modificar, y 23% para SBA-15, 20% considerando la pérdida de masa de SBA-15 sin modificar. La pérdida de masa en las muestras modificadas con grupo ácido carboxílico entre 150°C y 700°C, son de 24% para SiO₂, 14% tomando en cuenta la pérdida de masa de SiO₂-NH₂ y 28% para SBA-15, 6% contemplando la pérdida de masa de SBA-15-NH₂.

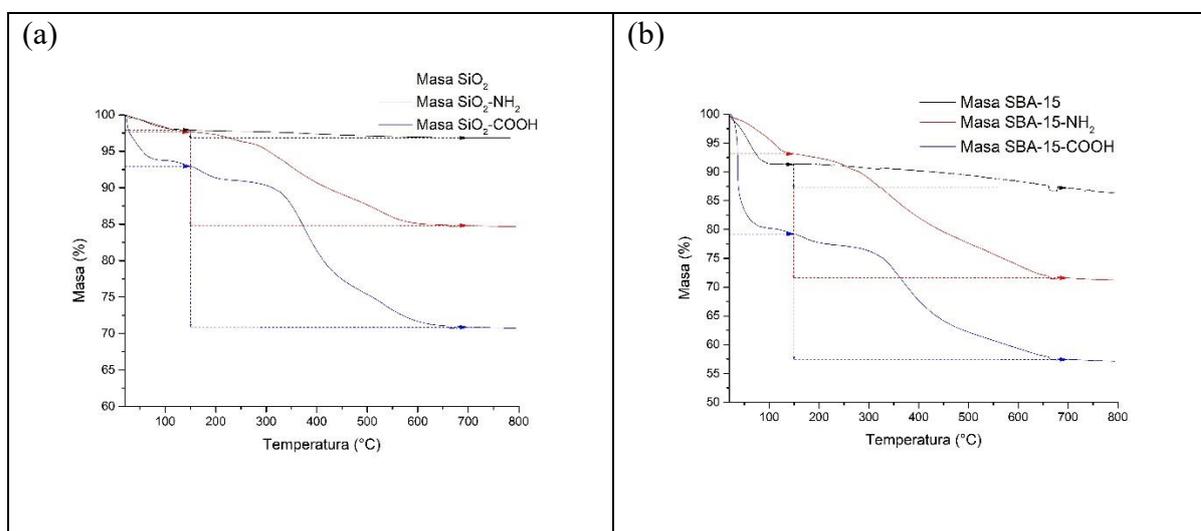


Figura 7.1. Análisis termogravimétrico de las muestras de (a) SiO₂ y (b) SBA-15 con pérdidas de masa vs la temperatura

Tabla 7.1 Porcentaje de pérdida de masa en las muestras de soporte entre 150°C y 700°C

Pérdida de masa	Soporte SiO ₂			Soporte SBA-15			
	Intervalo de temperatura	Entre 20°C y 150°C	Entre 150°C y 700°C	Total	Entre 20°C y 150°C	Entre 150°C y 700°C	Total
Prístino		2%	1%	3%	9%	4%	13%
Grupo amina (-NH ₂)		2%	12%	14%	7%	23%	30%
Grupo ácido carboxílico (-COOH)		7%	24%	31%	21%	28%	49%

Las pérdidas de masa a bajas temperaturas corresponden a agua fisisorbida, mientras que para los materiales funcionalizados, la pérdida de masa provocada a 200°C, puede atribuirse a disolventes de síntesis que quedaron del proceso de modificación del soporte. La mayor pérdida de masa observada en los TGA a temperaturas mayores de 250°C, se atribuye a la volatilización de la materia orgánica (APTES y APTES-anhídrido succínico) inmovilizada covalentemente al soporte.

Se menciona que antes de 100°C, rango en el cual se pierde principalmente agua, se pierde menos masa en las muestras funcionalizadas con grupo -NH₂ lo que ocurre debido a que el grupo funcional amina es hidrofóbica y, por ende, las muestras adsorbieron menos agua del ambiente. En tanto que las muestras funcionalizadas con ácido carboxílico pierden significativamente más masa en ese período, lo que sucede debido que el ácido carboxílico es hidrofílico y las muestras funcionalizadas adsorbieron más agua de antemano [27].

Se observa después de 150°C, temperatura a la cual toda el agua de las muestras se elimina, en los soportes no funcionalizados pierden una cantidad casi despreciable, similar a [13] con un 2% de pérdida de masa. Mientras tanto, en las muestras modificadas se observa una pérdida significativa de masa debido a la volatilización de los grupos funcionales, siendo más extrema en las muestras funcionalizadas con -COOH pues estos grupos se inmovilizaron por medio de la reacción de apertura de anhídrido para formar

una amida tal como se muestra en la figura 7.2. Todo en línea con [15] donde las pérdidas de masa en las muestras de SBA-15-NH₂ es 23% y SBA-15-AC es 28%.

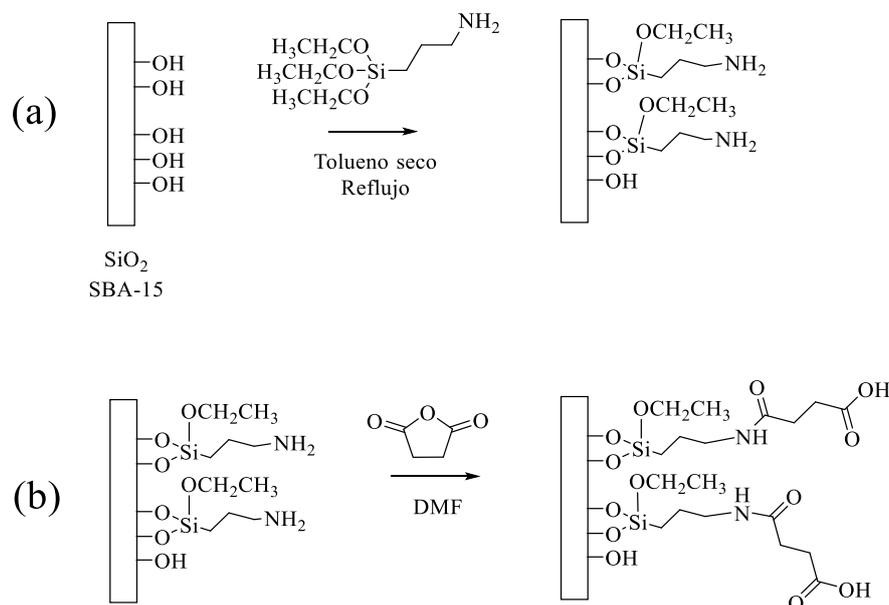


Figura 7.2. Esquema de funcionalización de los soportes SiO₂ y SBA-15 prístinos con (a) grupos -NH₂ y (b) grupos -COOH.

b. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

En la figura 7.3 se observa los espectros infrarrojos de las muestras de SiO₂ prístino y funcionalizada con grupos -NH₂ y -COOH y los respectivos catalizadores. La muestra SiO₂ forma una banda entre 3500-3300 cm⁻¹ característica del estiramiento del enlace O-H, la cual corresponde a los grupos Si-OH superficiales. En el caso del soporte SiO₂-NH₂, se observa un decrecimiento de la señal de los grupos Si-OH, la cual se atribuye a la inmovilización del APTES en la superficie del soporte. Además, se puede identificar una banda a 2930-2860 cm⁻¹ característica de los grupos -CH₂-, la cual atribuye a la fracción del grupo propil del APTES [28]. En el caso del soporte SiO₂-COOH, se observa un incremento de la banda entre 3500-3300 cm⁻¹ atribuida a la presencia de los grupos -OH de la función -COOH producido en consecuencia a la inmovilización del grupo -COOH. En virtud a lo anterior, se observa una banda entre 1800-1740 cm⁻¹ característica de una flexión un enlace C=O del grupo -COOH.

Los catalizadores muestran las mismas bandas que los soportes, sin embargo, estas son de menor intensidad, lo que se podría atribuir a que los grupos funcionales de las muestras se volatilizaron parcialmente durante el proceso de reducción.

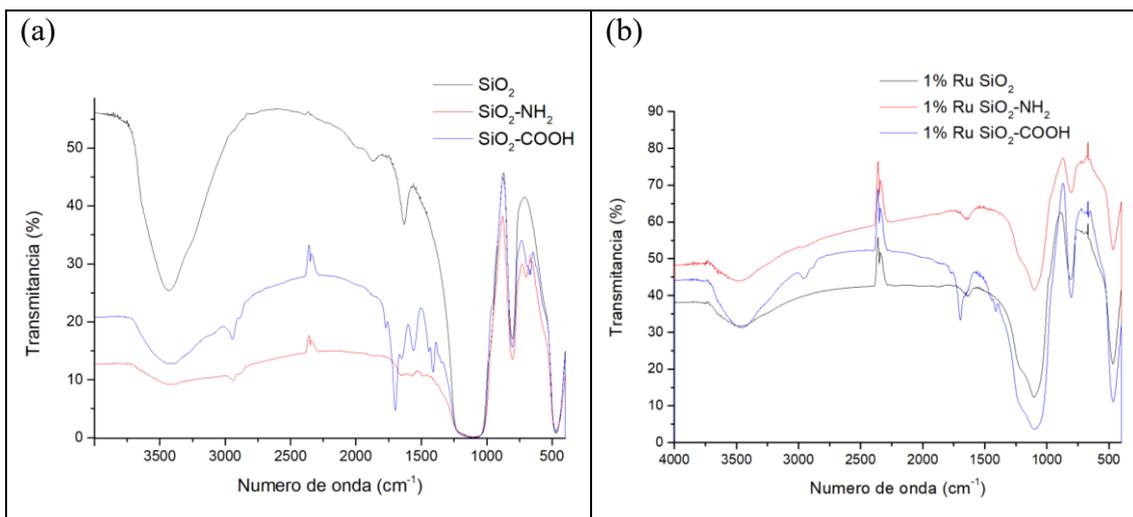


Figura 7.3. Espectros infrarrojos de (a) SiO₂ prístina y funcionalizada con -NH₂ y -COOH y (b) catalizadores de Ru soportados en SiO₂ prístina y funcionalizada.

En la figura 7.4 se observa las espectroscopías de las muestras de SBA-15 prístina y funcionalizada con grupos -NH₂ y -COOH y los respectivos catalizadores. Al igual que en las muestras de SiO₂, se generan bandas similares atribuidas a la presencia de los grupos Si-OH y aquellas características a los respectivos grupos funcionales: 2930-2860 cm⁻¹ para los grupos -CH₂- de la zona alifática de APTES y entre 1800-1740 cm⁻¹ para el grupo C=O en las muestras con grupo funcional -COOH.

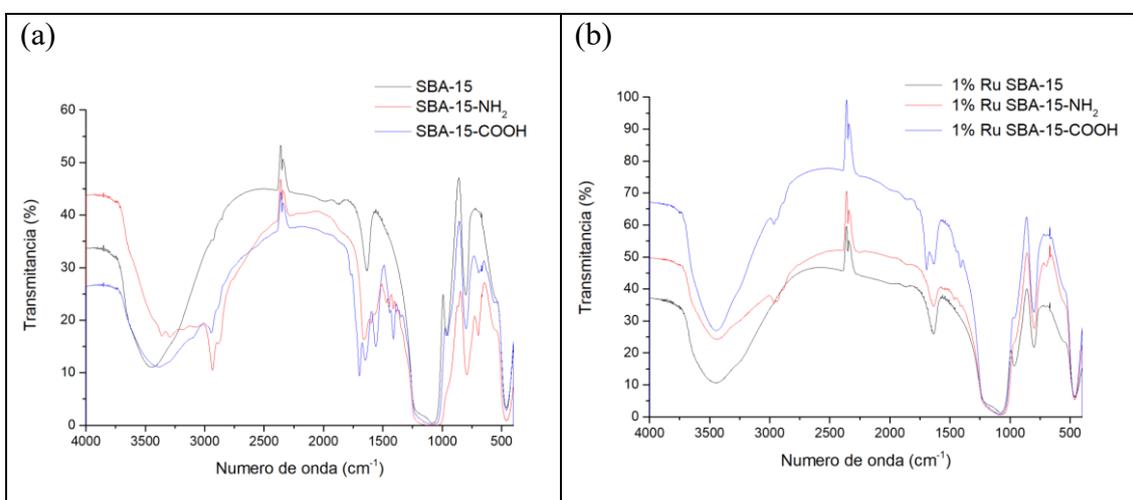


Figura 7.4. Espectros infrarrojos de (a) SBA-15 prístina y funcionalizada con -NH₂ y -COOH y (b) catalizadores de Ru soportados en SBA-15 prístina y funcionalizada.

c. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías de los soportes prístinos y los catalizadores con y sin funcionalización del soporte, son mostrados en las Figura 7.5 para las muestras de SiO₂ y en la Figura 7.6

para SBA-15. Al comparar las muestras de sílice comercial (figura 7.5 (a)) y del soporte mesoestructurado SBA-15 (figura 7.6 (a)), se observa que las muestras de sílice se ven como aglomeraciones de partículas, mientras que las de SBA-15 se ven como piezas sólidas de gran tamaño con porosidad bien marcada, evidenciando la efectiva formación de la mesoestructura [9].

Desde las micrografías se puede observar que, una vez se modifica la superficie del soporte agregando los grupos funcionales, las nanopartículas disminuyen de tamaño en comparación con aquellas depositadas en los soportes prístinos.

Esta observación se comprueba con la medición de la distribución de tamaño de partícula mostrada en la Figura 7.7. y la dispersión (Tabla 7.1) encontrando que, estas modificaciones generan un efecto tanto en el tamaño y la dispersión del rutenio, obteniéndose una disminución en el diámetro de partícula, con una estrecha distribución de tamaño – con respecto a los soportes prístinos – particularmente, en aquellas con ácido carboxílico, generando partículas de rutenio de tamaño menor alcanzando valores de 5.3 nm, una dispersión de 24.3% para el caso del soporte SiO₂ mientras que se alcanzó un valor de 4.1 nm y una dispersión de 31.5% en el caso del soporte SBA-15.

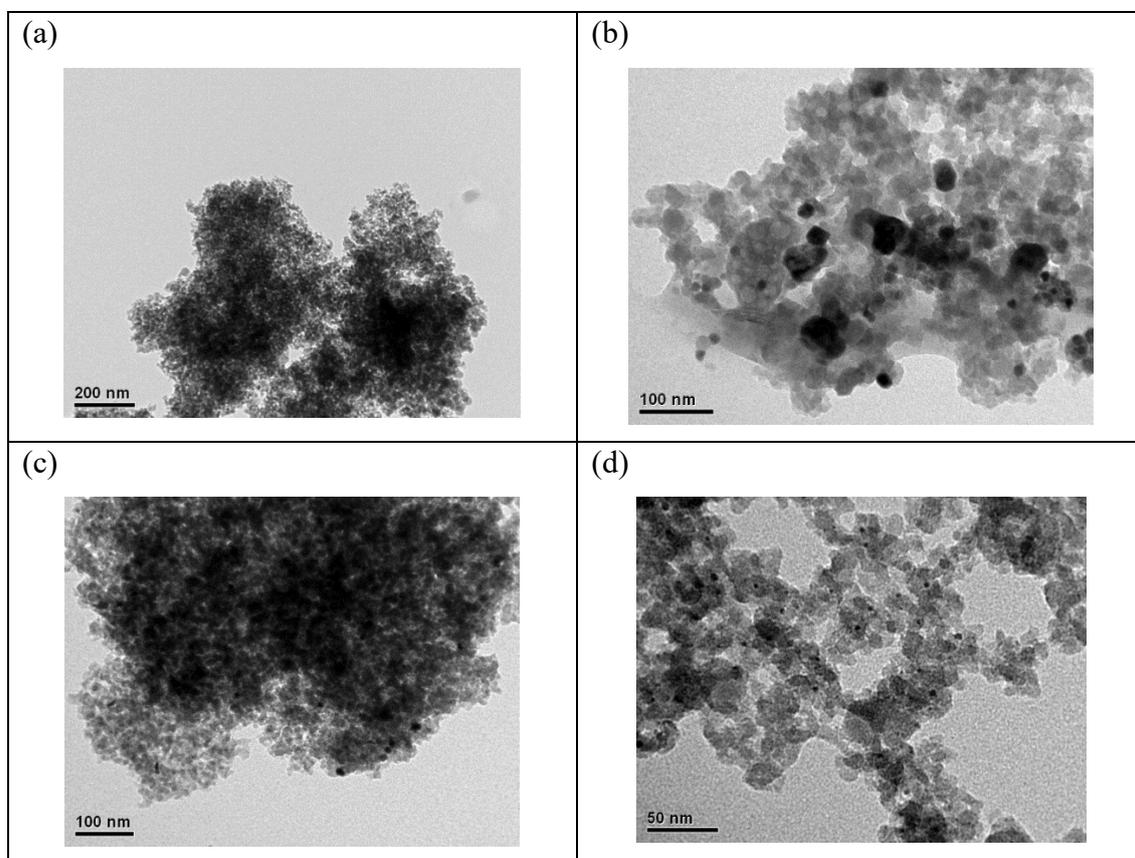


Figura 7.5. TEM de (a) SiO₂, (b) 1% Ru/ SiO₂, (c) 1% Ru/ SiO₂-NH₂, y (d) 1% Ru/ SiO₂-COOH

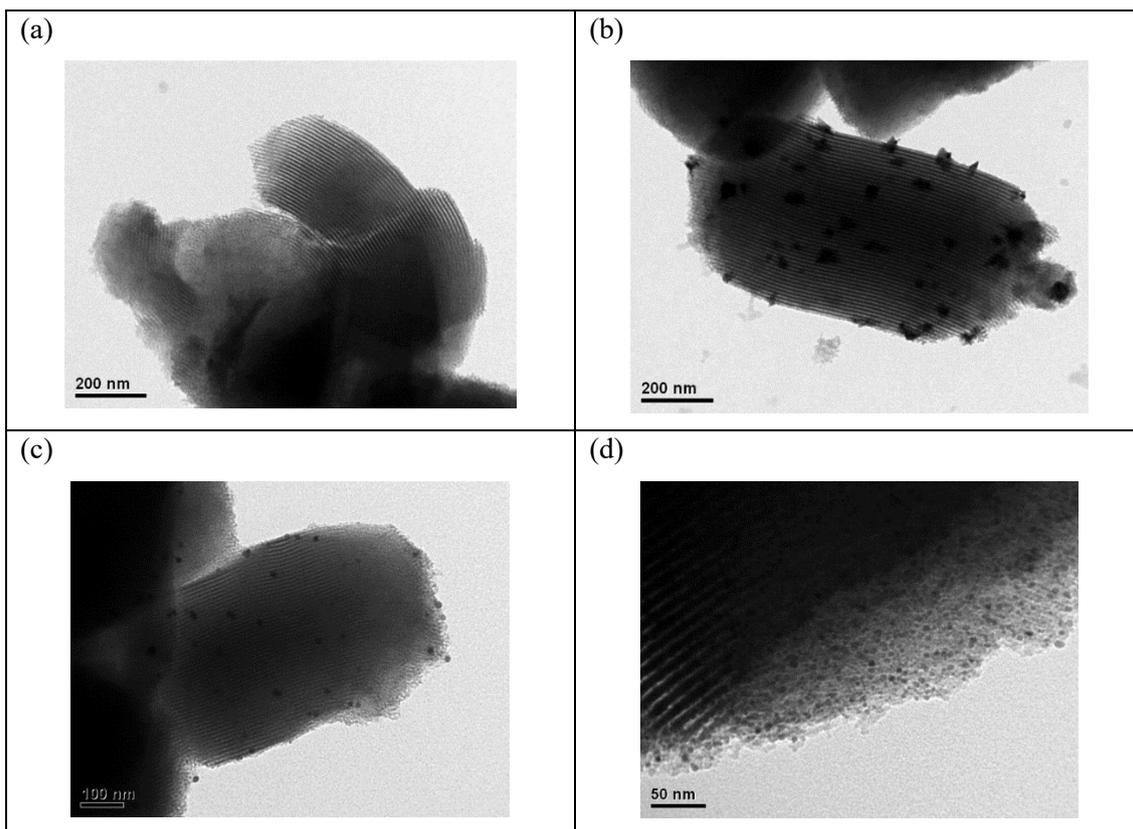


Figura 7.6. TEM de (a) SBA-15, (b) 1% Ru/ SBA-15, (c) 1% Ru/ SBA-15-NH₂, y (d) 1% Ru/ SBA-15-COOH.

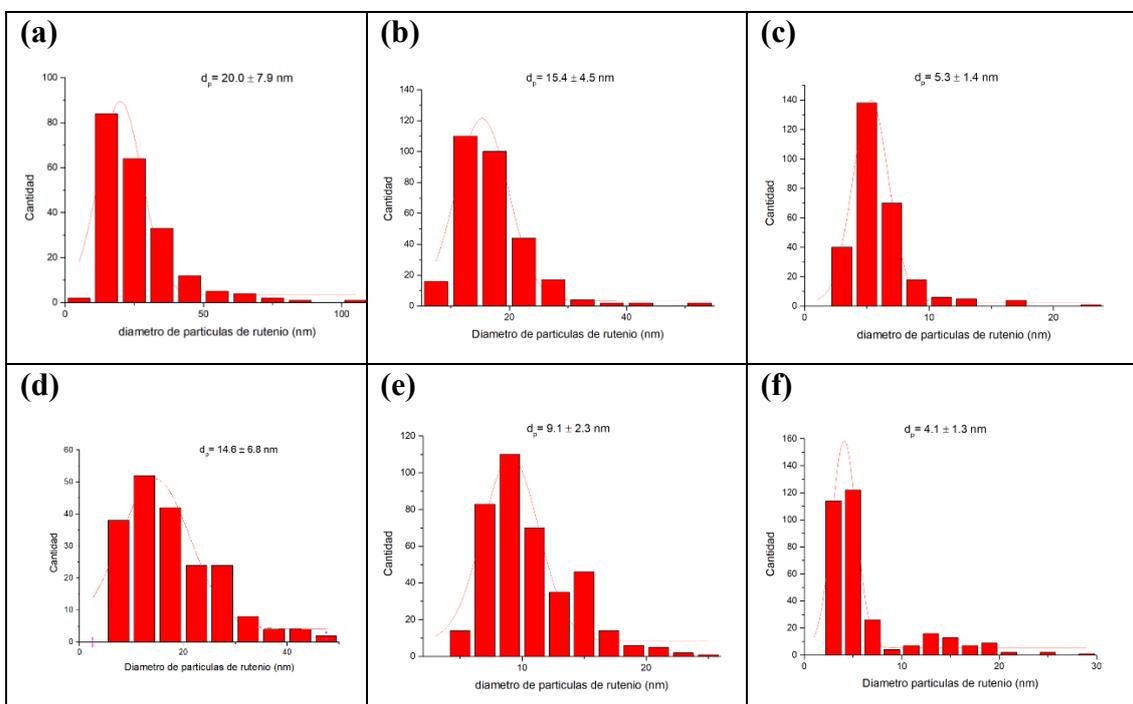


Figura 7.7. Histogramas de diámetro de nanopartículas de rutenio para los diferentes catalizadores preparados (a) 1% Ru/ SiO₂, (b) 1% Ru/ SiO₂-NH₂, (c) 1% Ru/ SiO₂-COOH, (d) 1% Ru/ SBA-15, (e) 1% Ru/ SBA-15-NH₂ y (f) 1% Ru/ SBA-15-COOH

Tabla 7.2. Diámetro y dispersión de partículas de rutenio en soportes

Muestra	Promedio diámetro nanopartículas Ru (nm)	Dispersión en catalizador (%)
1% Ru/ SiO ₂	20.0 ± 7.9	7.6 ± 3.0
1% Ru/ SiO ₂ -NH ₂	15.4 ± 4.5	9.2 ± 2.7
1% Ru/ SiO ₂ -COOH	5.3 ± 1.4	26.2 ± 6.9
1% Ru/ SBA-15	14.6 ± 6.8	11.3 ± 5.3
1% Ru/ SBA-15-NH ₂	9.1 ± 2.3	15.1 ± 3.8
1% Ru/ SBA-15-COOH	4.1 ± 1.3	35.0 ± 11.1

Estos resultados se pueden atribuir a una reducción en la aglomeración y un incremento de la dispersión de las nanopartículas de Ru al funcionalizar con el grupo -NH₂. La misma tendencia se observa en el caso de los soportes modificados con el grupo funcional -COOH, pero con un efecto más pronunciado; menor diámetro de partículas, menor aglomeración y mayor dispersión de partículas de rutenio. Para el comportamiento observado, en el caso de los soportes modificados con -COOH, se sugiere que la estabilización que confiere dicho grupo, durante la impregnación del precursor metálico, es mayor a la que confiere el grupo -NH₂ independiente de la naturaleza porosa del soporte [29][27].

Estos resultados son comparables con lo analizado por Srivastava y col. [30], quienes prepararon catalizadores de Ru/SBA-funcionalizado y encontraron que la presencia de grupos órgano-amina alrededor de las Ru, juega un papel importante para estabilizar las nanopartículas de Ru, seguido de una fuerte interacción metal-soporte molecular (entre Ru y SBA-15), generando actividades catalíticas mejoradas. Análogamente, Wang y col. [31]) prepararon un catalizador de SBA-15-Biimidazol-Ru el cual fue muy estable, sin pérdida de su actividad catalítica, durante los experimentos de reciclaje, lo que se debió a la fuerte interacción entre los grupos Ru³⁺ y Biimidazol en la superficie del SBA-15.

d. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K (SBET)

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K para el soporte SiO₂ y sus modificaciones con grupos -NH₂ y -COOH, se pueden observar en la figura 7.8(a), donde se advierte isotermas de tipo IV, característica de estructuras con mesoporos. Sin embargo, en el caso de los soportes modificados se observa un cambio significativo de la

forma y el ciclo de histéresis que es consecuente con la incorporación de la materia orgánica tal como se resume en la Tabla 7.2.

Tabla 7.3. Características superficiales de soportes y catalizadores

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (nm)
SiO ₂	231	0.925	13.9
1%Ru/SiO ₂	217	0.891	14.5
SiO ₂ -NH ₂	131	0.377	11.9
1%Ru/SiO ₂ -NH ₂	201	0.619	13.2
SiO ₂ -COOH	90	0.257	12.9
1%Ru/SiO ₂ -COOH	226	0.529	9.9
SBA-15	821	1.175	6.7
1%Ru/SBA-15	725	1.105	6.7
SBA-15-NH ₂	145	0.273	5.7
1%Ru/SBA-15-NH ₂	240	0.361	5.6
SBA-15-COOH	227	0.400	5.9
1%Ru/SBA-15-COOH	482	0.672	5.7

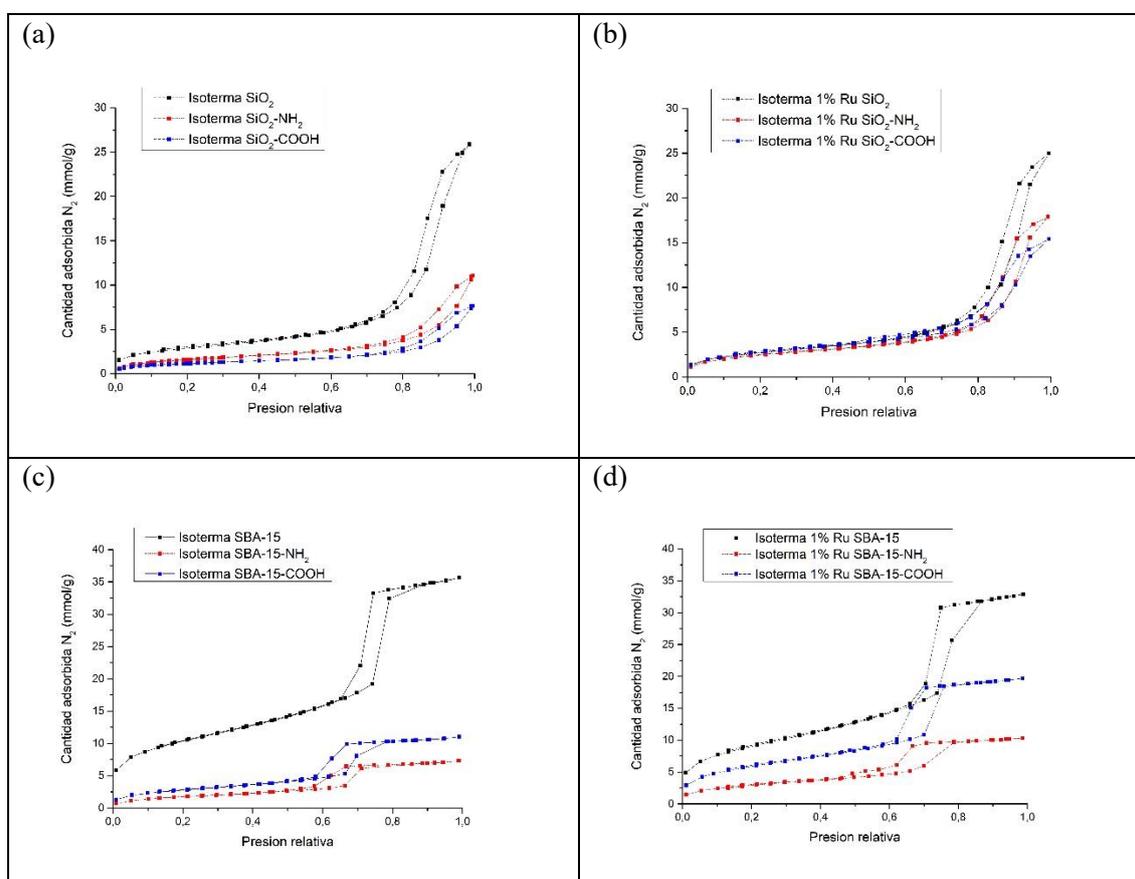


Figura 7.8. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K para muestras de (a) SiO₂ prístina y modificadas (b) 1% Ru/ SiO₂ prístinos y modificados (c) SBA-15 prístinos y modificados y (d) 1% Ru/ SBA-15 prístinos y modificados.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K para los catalizadores también generan perfiles del tipo IV (figura 7.7(b)). No obstante, en el caso de los catalizadores, se observa un cambio importante en la forma de la isoterma, la que se atribuye a la recuperación de la porosidad durante el proceso de reducción por parte de la volatilización de los grupos -NH₂ y -COOH.

SBA-15, está constituida por estructuras mesoporosas hexagonales con poros de tamaño modificables, según deseo (hasta 30 nm) [9].

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K para SBA-15 prístina y modificaciones con grupos funcionales -NH₂ y -COOH se pueden observar en la figura 7.8(c), donde se detectan perfiles del tipo IV(a), los cuales generan un ciclo de histéresis H1, característico de mesoporos uniformes, observada en la Figura 7.9. Se nota que la muestra modificada con grupo funcional -NH₂ adsorbe una menor cantidad de N₂ comparado a la otra muestra modificada con -COOH, lo que implica una menor área superficial en la muestra con -NH₂, contrario a las muestras modificadas de SiO₂, donde la muestra con -COOH posee menor área. Se asume que esto es consecuencia que en las muestras de SiO₂, se usó parte de la muestra modificada con -NH₂ para sintetizar la muestra con -COOH, mientras que con las muestras de SBA-15, se usó lotes distintos de muestras con -NH₂, y el sistema de reflujo usado en la funcionalización causa variaciones en sus productos resultantes, por lo cual se supone que la muestra SBA-15-NH₂ posee mesoporos parcialmente bloqueados. También es notorio que la presión relativa a la cual empieza el ciclo baja de P/P₀=0.6 a P/P₀=0.5 en las muestras funcionalizadas.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K para los catalizadores con Ru (figura 7.8(d)) también generan perfiles del mismo tipo que sus respectivos soportes, cambio similar al caso de los catalizadores de SiO₂, que se atribuye a una recuperación de la porosidad, durante el proceso de reducción por parte de la volatilización de los grupos -NH₂ y -COOH, dicho esto, el ciclo de histéresis de la muestra de 1% Ru SBA-15-NH₂ cambia a uno de tipo H5, el cual se genera cuando existen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados, lo que se estima sucedió por consecuencia de la reducción, la cual abrió algunos de los mesoporos, previamente bloqueados con agente funcionalizante.

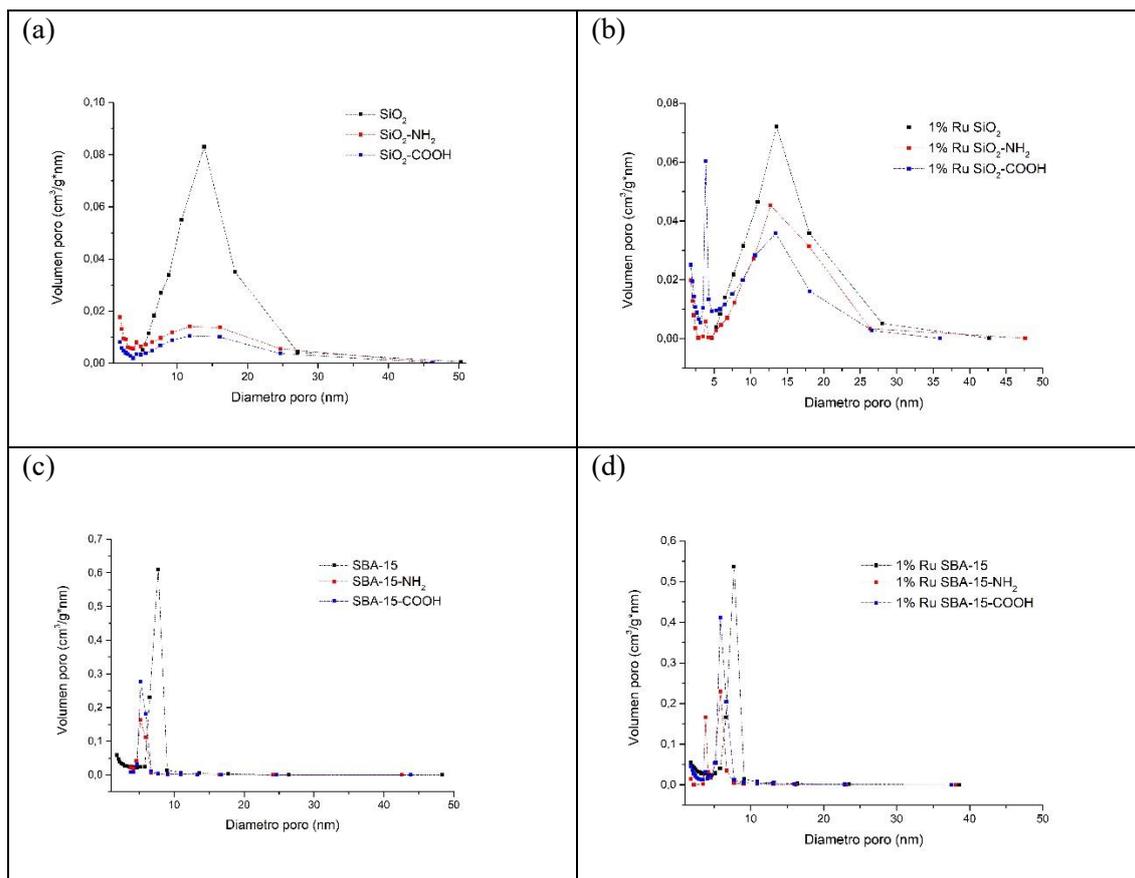


Figura 7.9. Histogramas de diámetro de poros para muestras de (a) SiO₂, (b) 1% Ru/ SiO₂, (c) 1% Ru/ SBA-15 y (d) 1% Ru/ SBA-15

Como se mencionó antes, el área superficial de las muestras de baja notablemente al funcionalizar, similar a otros documentos [13][20], y si bien el diámetro de poros también reduce, que sucede sobre todo por bloqueo parcial de mesoporos.

e. Difracción rayos X (DRX)

La figura 7.10 (a) muestra los perfiles de DRX de las 4 muestras basadas en SiO₂, donde todas poseen un pico principal en un ángulo de 22°, característico del soporte inorgánico. En el caso de las muestras impregnadas con rutenio, se observa otra señal de ángulo 44°, característica para Ru metálico sólo para el sistema 1%Ru/SiO₂. En el caso de los catalizadores 1%Ru/SiO₂-NH₂ y 1%Ru/SiO₂-COOH, no se logra observar la difracción típica del Ru, lo que se atribuye a que el metal se encuentra altamente disperso [32]. Lo anterior, en concordancia con los resultados de TEM.

La figura 7.10 (b) muestra los diagramas de DRX de las 4 muestras basadas en SBA-15, donde al igual que las muestras en base a SiO₂, se genera un pico principal de 22° [33] y en las muestras impregnadas con rutenio, se observa la difracción a $2\theta = 44^\circ$,

característico del rutenio hexagonal de plano (011) [32]. Esta tendencia se correlaciona con los resultados de TEM discutidos.

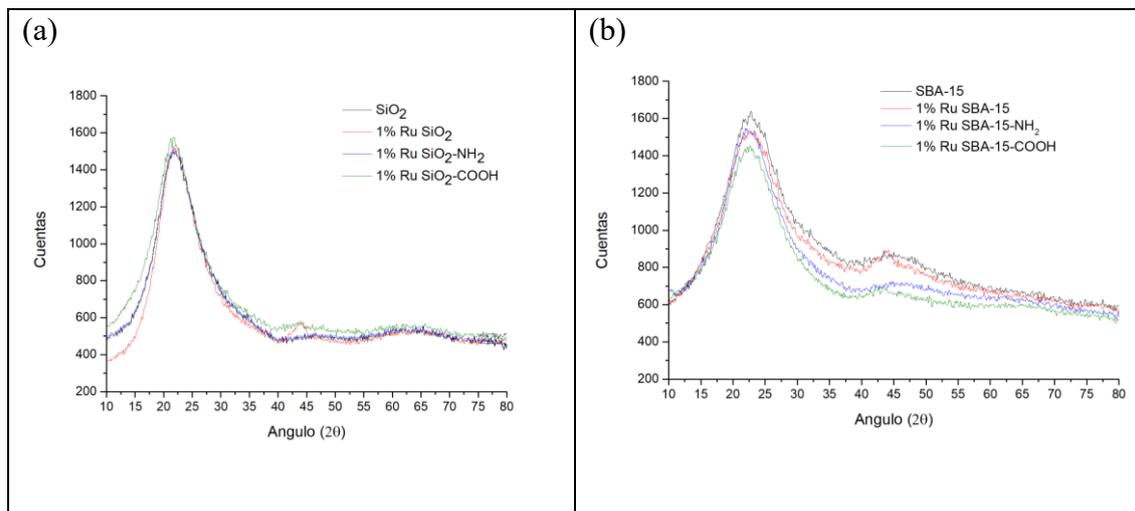


Figura 7.10. Patrón de difracción de rayos X de (a) 1% masa en rutenio en soporte de SiO₂, suavizado con el filtro FFT y (b) 1% masa en rutenio en soporte de SBA-15, suavizado con el filtro FFT.

8. Conclusiones

Es posible generar sílices meso estructuradas del tipo SBA-15 a través de pasos consecutivos de agitación, tratamiento hidrotérmico, secado y calcinación, generando soportes con una alta área superficial específica de 821 m²/g.

Los resultados de caracterización, demuestran la eficiente incorporación de los grupos funcionales del tipo amino y ácido carboxílico de acuerdo con sus respectivos procesos.

La funcionalización de grupo amino y ácido carboxílico mejora la dispersión de partículas de rutenio impregnadas en el soporte, lo cual se demuestra en los ensayos TEM y DRX, con una dispersión de 7.6% en las muestras de SiO₂ aumentando a 9.2% cuando se funcionaliza con amino y a 26.2% mediante modificaciones con ácido carboxílico, respectivamente. En el caso de los sistemas en base SBA-15, se logró una dispersión de 11.3% en las muestras de SBA-15 prístina aumentando a 15.1%, cuando se funcionaliza con amino y aún más a 35.0% mediante modificaciones posteriores con ácido carboxílico. Esto demuestra que la funcionalización con ácido carboxílico causa la mayor mejora en la dispersión de rutenio en ambos soportes.

El área superficial de los soportes se reduce significativamente con cada funcionalización, sin embargo, se descubrió que el área superficial aumenta hasta llegar cerca del valor del soporte puro después de la impregnación-reducción del rutenio, lo cual sugiere, que el tratamiento térmico elimina parcialmente los grupos funcionales remanentes del proceso de estabilización del metal recuperando parcialmente el área disponible por parte del soporte.

Los resultados de esta investigación son útiles para desarrollar catalizadores de Ru con dispersión mejorada controlando el tamaño de las partículas de Ru y generando así, sistemas que resultan interesantes para aplicaciones catalíticas.

9. Bibliografía

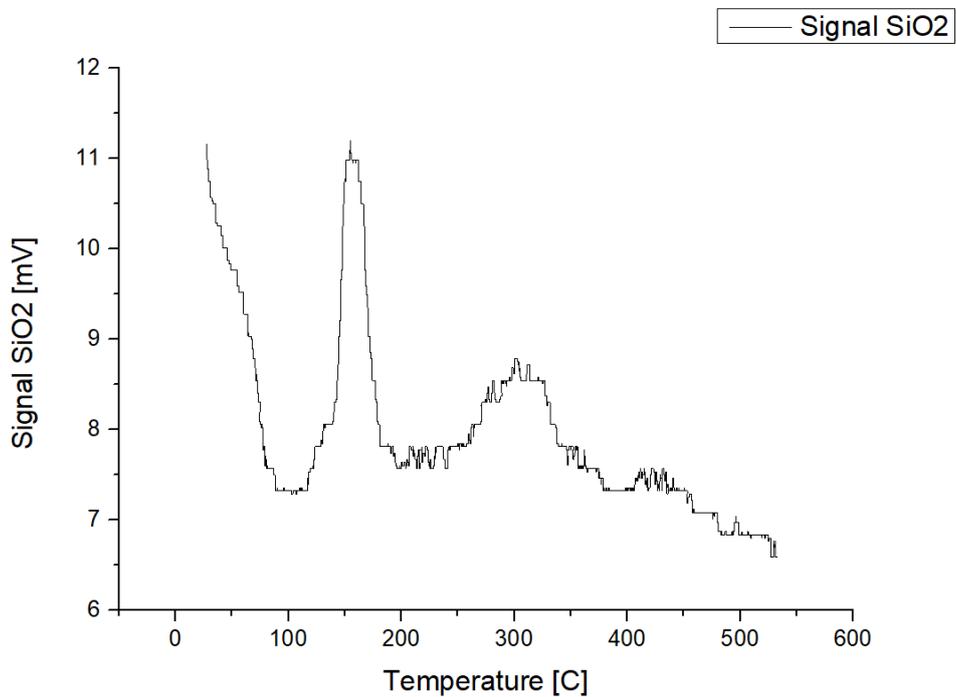
- [1] S. Nishimura, Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, J. Wiley, 2001.
- [2] R.A. Sheldon, Isabel. Arends, Ulf. Hanefeld, Green Chemistry and Catalysis, Wiley-VCH, 2007.
- [3] H.S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, 3ra ed., New Jersey, 2001.
- [4] Z. Jiang, Q. Pan, J. Xu, T. Fang, in: Int J Hydrogen Energy, Elsevier Ltd, 2014, pp. 17442–17451.
- [5] Hudlicky Milos, Reductions in organic chemistry (Chemical Science) (1984).
- [6] Ruthenium Price | Umicore Precious Metals Management. (s. f.). <https://pmm.umicore.com/en/prices/ruthenium/>.
- [7] K. Foger, Dispersed Metal Catalysts, (1984).
- [8] F. Habeche, M. Hachemaoui, A. Mokhtar, K. Chikh, F. Benali, A. Mekki, F. Zaoui, Z. Cherifi, B. Boukoussa. Recent Advances on the Preparation and Catalytic Applications of Metal Complexes Supported-Mesoporous Silica MCM-41. J Inorg Organomet Polym Mater 30 (2020) 4245–4268
- [9] Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. Science (1979) (1998)
- [10] K. Morawa Eblagon et al. Study of catalytic sites on ruthenium for hydrogenation of N-ethylcarbazole: implications of hydrogen storage via reversible catalytic hydrogenation. Physical Chemistry 114 (2010) 9720–9730.
- [11] A. Erigoni, U. Diaz. Porous silica-based organic-inorganic hybrid catalysts: A review. Catalysts 11 (2021) 1–39.
- [12] O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, M.L. Martínez, L.L. Belon. Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. J Colloid Interface Sci 315 (2007) 184–190.
- [13] Lady Johana Cárdenas Cuevas, Síntesis, Funcionalización y Caracterización de SBA-15 Para La Adsorción de Fenol, p-Nitrofenol y p-Clorofenol Desde Solución Acuosa, n.d.
- [14] Haghshenas, S., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., & Mohammadpoor-Baltork, I. (2018). Ruthenium Nanoparticles Immobilized on Nano-silica Functionalized with Thiol-Based Dendrimer: A Nanocomposite Material for Oxidation of Alcohols and Epoxidation of Alkenes. Catalysis Letters, 148(4), 1110-1123.

- [15] Z. Bahrami, A. Badiei, G.M. Ziarani. Carboxylic acid-functionalized SBA- 15 nanorods for gemcitabine delivery. *Journal of Nanoparticle Research* 17 (2015)..
- [16] R.J. (Ruud J.) Wijngaarden, A. Kronberg, K.R. Westerterp, *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*, Wiley-VCH, 1998.
- [17] Z. Ma, F. Zaera. *Heterogeneous Catalysis by Metals*. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Wiley, 2005.
- [18] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie – International Edition* 45 (2006) 3216–3251.
- [19] E. Vélez-Peña, R. Morales, C. Reyes-Escobar, C.C. Torres, M. Avello, K.P. Marrugo, J. Manzo-Merino, J.B. Alderete, C.H. Campos. Mesoporous mixed oxides prepared by hard template methodology as novel drug delivery carriers for methotrexate.. *J Drug Deliv Sci Technol* 73 (2022).
- [20] Pedro Pablo Martin, *Síntesis y Caracterización de Sílices Mesoporosas Híbridas Para Ser Utilizadas Como Nuevos Adsorbentes En La Remoción de Metales Pesados de Matrices Acuosas*, Universidad nacional de la plata, 2018.
- [21] Y. An, M. Chen, Q. Xue, W. Liu. Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica. *J Colloid Interface Sci* 311 (2007) 507–513.
- [22] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. (Professor) Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, 1991.
- [23] M.Albert. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer, 2005.
- [24] G. Bergeret, P. Gallezot, *Pore Size Distribution and Porosity of Solid Materials by Mercury Porosimetry and Gas Adsorption-Part 2: Analysis of Macropores by Mercury Porosimetry*, Elsevier, 1991.
- [25] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. RodriguezReinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069.
- [26] F. Porcheron, M. Thommes, R. Ahmad. Mercury porosimetry in mesoporous Glasses: A comparison of experiments with results from a molecular model. P.A. Monson, *Langmuir* 23 (2007) 3372–3380.
- [27] R.T. Morrison, R.N. Boyd. *Organic Chemistry*. 6th edition (2007).
- [28] T.M. Albayati, I.K. Salih, H.F. Alazzawi. Synthesis and characterization of a modified surface of SBA-15 mesoporous silica for a chloramphenicol drug delivery system. *Heliyon* 5 (2019).
- [29] F. Smith William, Hashemi Javad, *Fundamentos de La Ciencia e Ingeniería de Los Materiales*, 4ta ed., 2004.

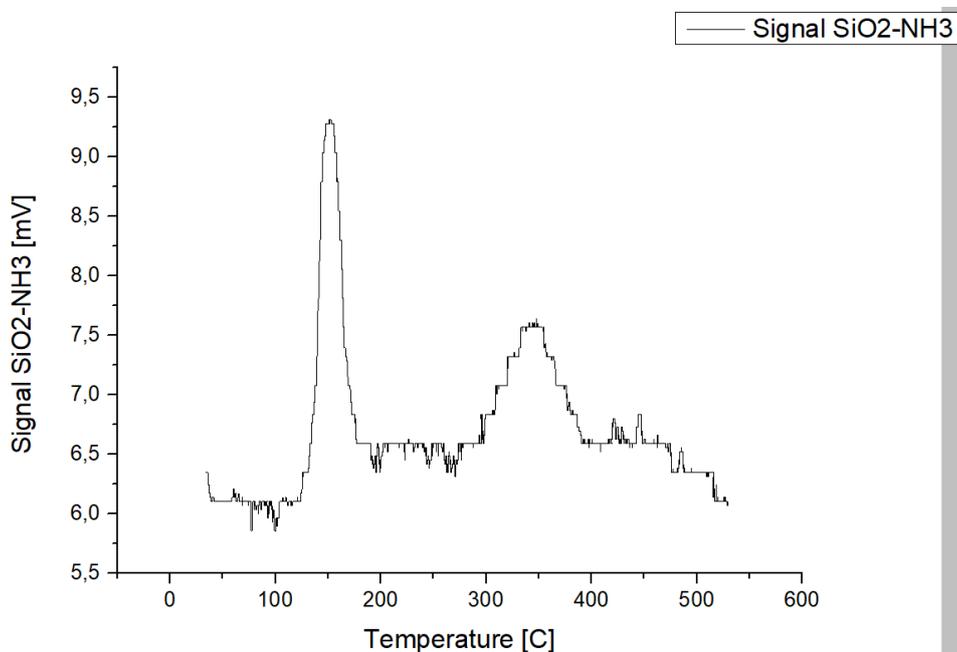
- [30] V. Srivastava, Amine-Functionalized SBA-15 Supported Ru Nanocatalyst for the Hydrogenation CO₂ to Formic Acid, *Catalysis Surveys from Asia* 25 (2021) 192–205.
- [31] F. Wang, L. Jiang, J. Wang, Z. Zhang, Catalytic Conversion of Fructose and 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Diformylfuran over SBA-15 Supported Ruthenium Catalysts *Energy and Fuels* 30 (2016) 5885–5892.
- [32] L. Ge, M. Qiu, Y. Zhu, S. Yang, W. Li, W. Li, Z. Jiang, X. Chen. Synergistic catalysis of Ru single-atoms and zeolite boosts high-efficiency hydrogen storage. *Appl Catal B* 319 (2022).
- [33] R. Thahir, A.W. Wahab, N. La Nafie, I. Raya. Synthesis of high surface area mesoporous silica SBA-15 by adjusting hydrothermal treatment time and the amount of polyvinyl alcohol. *Open Chem* 17 (2019) 963–971.

Anexos

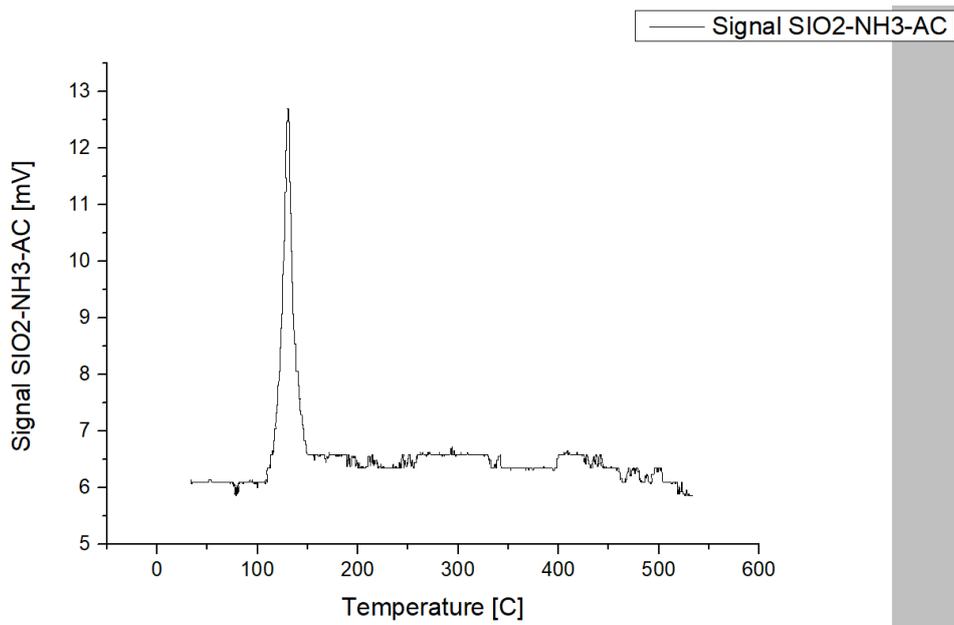
Reducción termoprogramada (TPR)



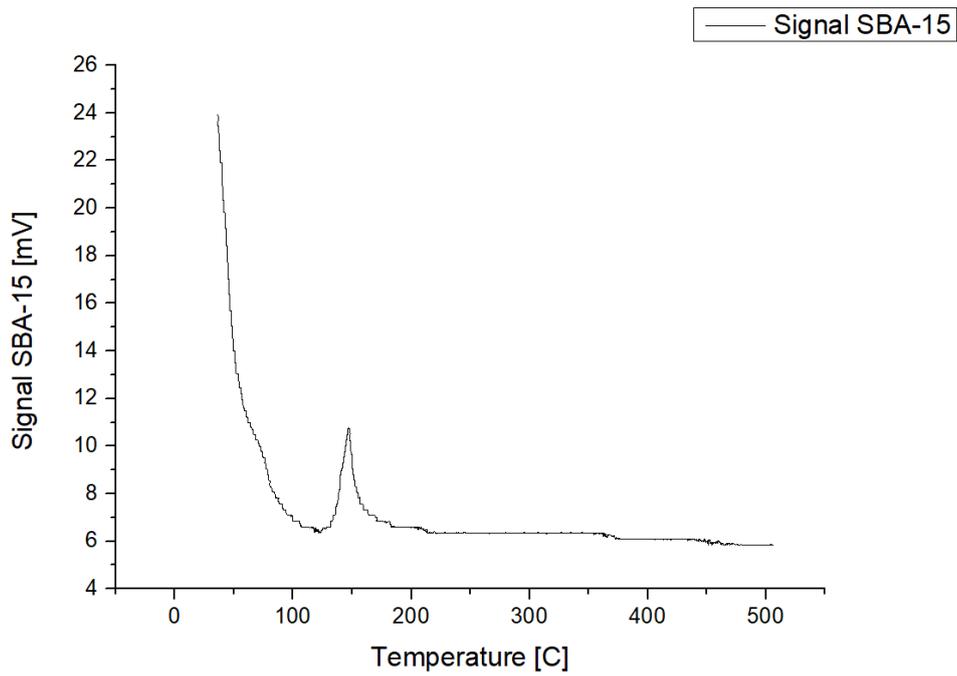
Anexo 1: Reducción termo programada de SiO₂



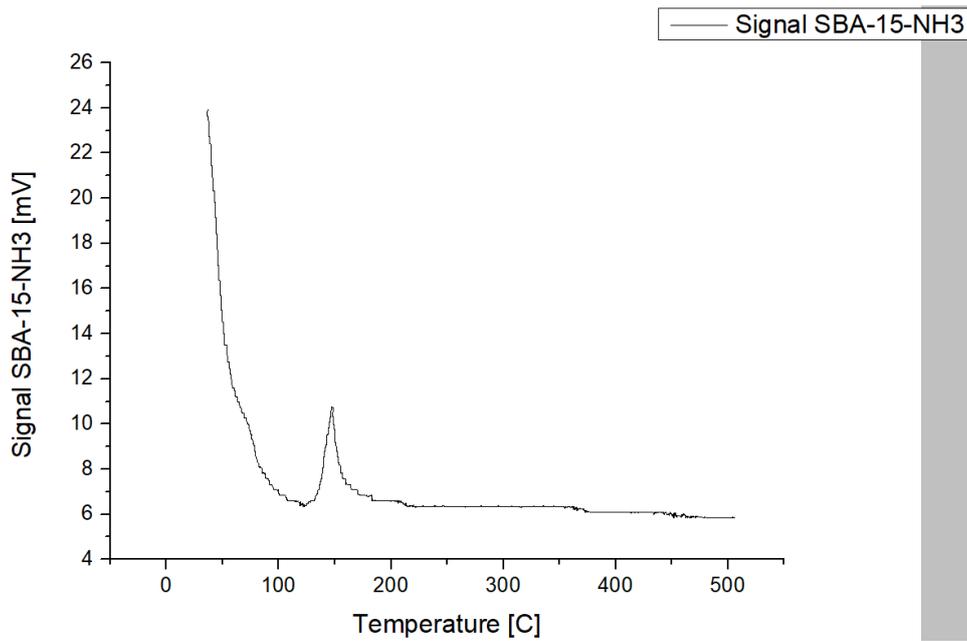
Anexo 2: Reducción termo programada de SiO₂-NH₂



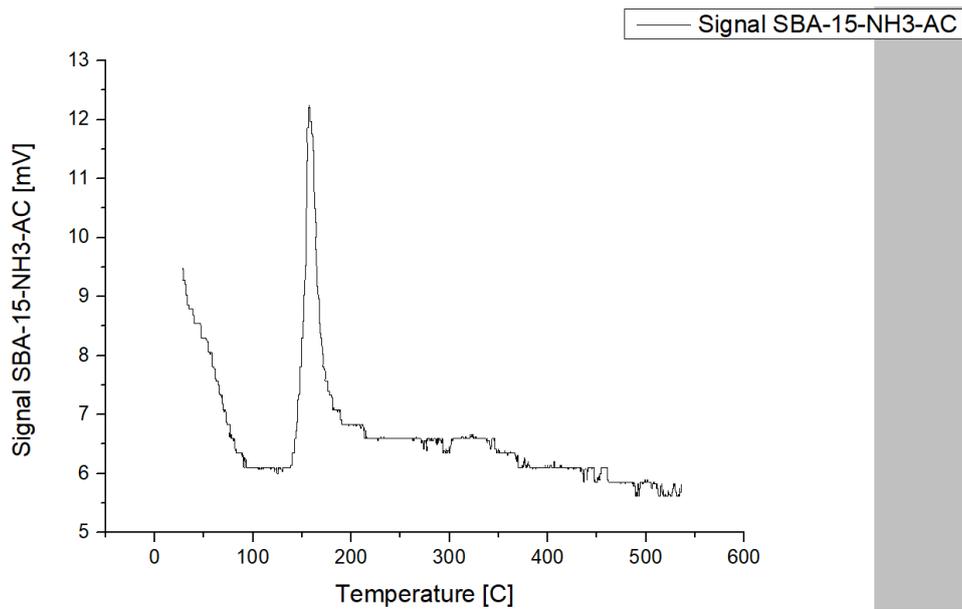
Anexo 3: Reducción termo programada de SiO₂-AC



Anexo 4: Reducción termo programada de SBA-15



Anexo 5: Reducción termo programada de SBA-15-NH₂



Anexo 6: Reducción termo programada de SBA-15-AC

$$\begin{aligned}
 \text{masa precursor Ru} &= \frac{\text{masa molar Ru}(\text{AcAc})}{\text{masa molar Ru}} * \text{masa soporte} * 0,01 \frac{(\text{g Rutenio})}{(\text{g soporte})} \\
 &= \frac{398,39}{101,07} * 0,01 \frac{\text{g Ru}}{\text{g sop.}} * \text{masa soporte} = 0,0394 * \text{masa soporte}
 \end{aligned}$$

Anexo 7. Cálculo de masa de precursor de rutenio para la disolución de precursor de rutenio

$$\begin{aligned} \text{Volumen alcohol etilico} &= \frac{\text{masa Ru(AcAc)}}{\text{Molaridad} * \text{masa molar Ru(AcAc)}} \\ &= 98,898 * \text{masa soporte} * (\text{ml/g}) \end{aligned}$$

Anexo 8 cálculo de volumen de alcohol etílico para la disolución de precursor de rutenio