



Universidad de Concepción

Facultad de Ciencias Químicas

Doctorado en Ciencias con Mención en Química

CATALIZADORES EN BASE A METALES NOBLES SOPORTADOS EN
NANOTUBOS DE HALOISITA PARA HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS Y
VALORIZACIÓN DE FURFURAL

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

Por:

SANTIAGO BEDOYA CASTAÑO

Profesora Guía: Dra. Gina Pecchi Sánchez

Profesor Co-Guía: Dr. Cristian H. Campos Figueroa

Concepción, 2025

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

*Dedicado a mi madre y padre,
y a todas las personas bonitas que conocí durante el camino.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer, en primer lugar, a mi padre, mi mayor fan quien no alcanzó a verme culminar esta etapa. A mi madre, siempre presente, que me motiva a intentar cosas nuevas y que me recuerda mi valor, aunque me guste llevarle la contraria. A mi hermano, pendiente de mis necesidades y de alegrarse de mis logros. En este camino, tuve el apoyo de personas a quienes aprecio profundamente: Juli, Tefa y Alex. Además, conocí a personas espectaculares como Carlos, Ibis, Henry, Javi y Lucía. Por algún motivo asombroso todos me dieron su amor y compañía. Aunque soy una persona pesimista, sarcástica y poco dada a los sentimientos, nunca dudé de su sinceridad. Una mención especial para Danito: fue gracias a ella que inicié esta aventura. Y Capi, un ser de luz que me acogió y tuvo presente desde el primer momento en que nos conocimos.

Quiero destacar también un cariño especial para Ceci, por su paciencia, locura y alegría contagiosa; y finalmente para la persona que más me ayudó a crecer durante estos 4 años, Cristian (alias "Profi"), quien ha sido una inspiración tanto personal como académica, siempre cariñoso, efusivo y protector.

Por último, agradezco a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo de Chile (ANID) por el financiamiento otorgado mediante el proyecto FONDECYT 1231352; así como a la Universidad de Concepción por la formación brindada y el apoyo mediante el proyecto DIUC-VRID 2022000509INV.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 NANOTUBOS DE HALOISITA	1
1.2 METALES NOBLES EN PROCESOS DE HIDROGENACIÓN	4
1.3 HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS PARA LA PRODUCCIÓN DE AMINAS AROMÁTICAS	7
1.4 VALORIZACIÓN DE FURFURAL	9
1.5 INVESTIGACIÓN REALIZADA.....	10
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	12
2.1 HIPÓTESIS.....	12
2.2 OBJETIVO GENERAL	13
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. METODOLOGÍA.....	14
3.1 REACTIVOS	14
3.2 PREPARACION DE CATALIZADORES.....	14

3.2.1 Haloisita órgano-modificada (HNT-NH ₂).....	14
3.2.2 Deposición del metal.....	15
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	16
3.3.1 Espectrometría de plasma inducido acoplado a espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES).....	16
3.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).....	17
3.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	17
3.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	18
3.3.5 Medidas de movilidad electrocinética (MEC)	19
3.3.6 Adsorción-desorción N ₂ a -196°C.....	19
3.3.7 Análisis elemental (AE)	20
3.3.8 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	20
3.3.9 Difracción de rayos X (XRD).....	21
3.3.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	22
3.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES.....	26
4.2 CATALIZADORES DE Pd.....	34

4.2.1 Caracterización.....	34
4.2.2 Actividad catalítica	42
4.3 CATALIZADORES DE Au.....	60
4.3.1 Caracterización.....	60
4.3.2 Actividad catalítica	68
5. CONCLUSIONES.....	87
6. PRODUCTIVIDAD.....	89
6.1 PARTICIPACIÓN EN PUBLICACIONES	89
6.2 PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS	90
7. BIBLIOGRAFÍA.....	91
8. ANEXOS	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición y nomenclatura de los catalizadores basados en NPs de Pd y Au.	16
Tabla 2. Masa de catalizador y relación molar sustrato empleados en los ensayos de actividad catalítica.	24
Tabla 3. Área superficial (S_{BET}), diámetro de poro (d_{poro}), volumen de poro (V_{poro}) y análisis elemental de los soportes.	31
Tabla 4. Porcentaje de análisis elemental y carga metálica de los catalizadores de Pd.	35
Tabla 5. Propiedades superficiales y diámetro de los catalizadores de Pd a diferentes cargas metálicas.	35
Tabla 6. Energías de ligadura, porcentaje de metal y relación superficial de elementos para HNT, HNT-NH ₂ y 0.50Pd/HNT-NH ₂ determinado por XPS.	41
Tabla 7. Porcentaje de análisis elemental y carga metálica de los catalizadores de Au a diferentes cargas metálicas.	60
Tabla 8. Propiedades texturales y diámetro de los catalizadores de Au a diferentes cargas metálicas.	61
Tabla 9. Energía de ligadura, porcentaje de metal y relación superficial para HNT, HNT-NH ₂ y 0.10Au/HNT-NH ₂ determinados por XPS.	67
Tabla 10. Datos cinéticos para la hidrogenación de FUR para los catalizadores Au/HNT-NH ₂	71

Tabla 11. Datos cinéticos para la hidrogenación de FUR para los catalizadores	
Au/HNT-NH ₂	75

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Diagrama esquemático de los nanotubos de haloisita [8].	2
Figura 2. Esquema de modificación superficial de HNT con alcóxidos.	6
Figura 3. Rutas de reacción para la hidrogenación de nitrobenzénico a anilina. ...	8
Figura 4. Rutas de reacción propuestas para la hidrogenación de FUR	10
Figura 5. (a) Espectros ATR-FTIR de los soportes, (b) absorbancia HNT, (c) absorbancia HNT-Pyr (d) absorbancia HNT-NH ₂	27
Figura 6. Caracterización de los soportes.....	29
Figura 7. Micrografías TEM. HNT(a), HNT-NH ₂ (b). distribución de largo y diámetro externo HNT (c-d).	33
Figura 8. Perfiles de difracción de rayos X de los soportes.....	34
Figura 9. Difractogramas de los catalizadores con Pd-NPs a diferentes cargas metálicas.	36
Figura 10. Micrografías TEM y distribución de tamaño de Pd-NPs. (a) 0.10Pd/HNT-NH ₂ , (b) 0.25Pd/HNT-NH ₂ y (c) 0.50Pd/HNT-NH ₂	37
Figura 11. Resultados catalíticos para las diferentes condiciones operacionales de la hidrogenación de FUR.	44
Figura 12. Estudios de reciclaje para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH ₂ y 0.50Pd/HNT para la hidrogenación de FUR.....	50
Figura 13. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH ₂ y 0.50Pd/HNT reciclados en la hidrogenación de FUR.	52

Figura 14. Resultados catalíticos para las diferentes condiciones operacionales de la hidrogenación de NB.....	54
Figura 15. Estudios de reciclado para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH ₂ y 0.50Pd/HNT para la hidrogenación de NB.	56
Figura 16. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH ₂ y 0.50Pd/HNT reciclados en la hidrogenación de FUR.....	58
Figura 17. Espectro UV-VIS DRS del soporte HNT-NH ₂ y los catalizadores de Au a diferentes cargas metálicas.	62
Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con Au-NPs a diferentes cargas metálicas.	63
Figura 19. Micrografías TEM y distribución de tamaño de NPs.....	64
Figura 20. Caracterización por XPS para el catalizador 0.10Au/HNT-NH ₂	66
Figura 21. Resultados catalíticos para catalizadores Au/HNT-NH ₂ para la hidrogenación de FUR.....	69
Figura 22. Efecto de la temperatura de reacción para el catalizador 0.10Au/HNT-NH ₂ para la hidrogenación de FUR.....	73
Figura 23. Efecto de la presión de H ₂ para el catalizador 0.10/Au/HNT-NH ₂ para la hidrogenación de FUR.	74
Figura 24. Estudios de reciclado para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH ₂ y 0.10Au/HNT para la hidrogenación de FUR.....	77
Figura 25. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH ₂ y 0.10Au/HNT reciclados en la hidrogenación de FUR.	79

Figura 26. Resultados catalíticos para las diferentes condiciones operacionales para la hidrogenación de NB.	81
Figura 27. Estudios de reciclado para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH ₂ y 0.10Au/HNT para la hidrogenación de NB.	83
Figura 28. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH ₂ y 0.10Au/HNT reciclados en la hidrogenación de NB.	85

LISTA DE ABREVIATURAS

NPs	Nanopartículas
Al-OH	Grupo aluminol
Si-OH	Grupo silanol
HNT	Nanotubo de Haloisita
MNs	Metales nobles
TMSCI	Clorotrimetilsilano
APTMS	(3-Aminopropil)trimetoxisilano
NB	Nitrobenceno
NBO	Nitrosobenceno
NBOH	N-(fenil)-hidroxilamina
AN	Anilina
AZOX	Azoxibenceno
AZO	Azobenceno
HAZO	Hidrazobenceno
FUR	Furfural
FOL	Alcohol furfurílico

THFOL	Alcohol tetrahidrofurfurílico
2MFUR	2-Metil-furano
2MTHF	2-Metiltetrahidrofurano
TEA	Trietilamina
BET	Brunauer, Emmet y Teller
BJH	Barret, Joyner y Halenda
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
$D_{\text{metálica}}$	Dispersión metálica
V_m	Volumen ocupado por un átomo en el metal,
a_m	Área ocupada por un átomo de la superficie,
d_p	Tamaño promedio de las nanopartículas medido por TEM
BE	Energía de ligadura
ZPC	Punto de carga cero
BE	Energía de Ligadura
HDO	Hidrodeoxigenación

RESUMEN

Esta tesis reporta la preparación de catalizadores en base a nanotubos de haloisita (HNT) órgano-modificados en el lumen donde se depositaron nanopartículas (NPs) de Pd y Au (%=0.0; 0.10; 0.25; 0.50) empleando un método asistido por amino-silano. Las NPs metálicas se inmovilizaron de forma uniforme dentro del lumen del soporte. Un aumento en la carga de metal (0.10 a 0.50% en masa) muestra para los catalizadores de Pd una distribución de 1.5–2.2 nm y para los de Au se encuentran NPs de 1.5–6.5 nm. Los catalizadores se evaluaron en la hidrogenación de furfural (FUR) y de nitrobeneno (NB), en condiciones de reacción optimizadas, los resultados muestran que los catalizadores Pd son sensibles a la distribución de tamaño de las NPs mientras que Los catalizadores de Au no muestran esta dependencia. El catalizador 0.50% Pd alcanza el máximo de conversión y selectividad para producir alcohol tetrahidrofurfurílico (THFOH) y anilina (AN), con una reciclabilidad moderada, desactivándose en el décimo ciclo en la hidrogenación de FUR y en el quinto ciclo en la hidrogenación de NB. El catalizador al 0.10% Au exhibe una destacada estabilidad y reciclabilidad, conservando su actividad catalítica en 10 ciclos consecutivos para ambas reacciones de hidrogenación. El método propuesto ofrece una ruta innovadora para sintetizar catalizadores de metales soportados en HNT órgano-modificada que sean eficientes y reciclables para su potencial uso en reacciones de hidrogenación catalítica.

ABSTRACT

Pd- and Au-loaded organo-modified halloysite nanotube (HNT) lumens were synthesized via an amine-silane-assisted method. The Pd and Au nanoparticles (NPs) were uniformly distributed within the HNT lumens. An increase in metal loading (from 0.10 to 0.50 wt%) resulted in similar metal NP distribution for the Pd-based catalyst while a broader metal NP size distribution for the Au-based catalysts was detected. The catalysts were evaluated for both furfural (FUR) and nitrobenzene (NB) hydrogenation under optimized reaction conditions to assess their performance and reusability. Results indicate that the Pd-based catalysts are sensitive to the variations of metal NP size (1.5–2.2 nm) whereas Au-based catalysts are no-sensitive to variations in the metal NP size (1.5–6.5 nm). The 0.50Pd wt% demonstrated superior catalytic performance for both substrates exceeding 98% selectivity to produce tetrahydrofurfuryl alcohol (THFOH) and aniline (AN), respectively. However, the recyclability studies displayed that the catalyst was deactivated at the 10 catalytic cycles during the hydrogenation of FUR, whereas, in the hydrogenation of NB, 5 catalytic cycles were achieved with maximum conversion and selectivity. For the Au-based catalyst, 0.10 wt% Au exhibited exceptional stability and recyclability, retaining its catalytic activity with minimal loss over at least 10 consecutive reuse cycles for both hydrogenation reactions. The proposed method offers an innovative route for synthesizing efficient and reusable metal-loaded organo-modified HNT catalysts for use in hydrogenation reactions and demonstrates significant potential.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 NANOTUBOS DE HALOISITA

La nanotecnología se define como el desarrollo, síntesis, caracterización y aplicación de materiales a nanoescala [1]. La principal motivación en el uso de nanomateriales comparados con los materiales a escala superior ($> 1.0 \mu\text{m}$), radica en las diferentes propiedades fisicoquímicas que presentan debido a su tamaño reducido [2, 3]. Esta diferencia en las propiedades se debe a la relación área superficial-volumen, lo que incrementa el porcentaje de átomos expuestos permitiendo que la interface manifieste nuevas propiedades [4]. De manera genérica se denominan nanopartículas (NPs) y pueden adoptar diversas formas, como esferas, varillas, entre otras [5]. De ellas, los nanotubos destacan por sus múltiples aplicaciones, ya que una geometría cilíndrica les confiere una baja densidad, alta porosidad y una mayor área superficial en relación con su masa. Estas características los hacen útiles en aplicaciones como materiales catalíticos, nanotransporte de fármacos, aditivos anticorrosivos, entre otros [6].

Entre los distintos tipos de nanotubos, existe un mineral de aluminosilicatos llamado haloisita ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, HNT) que presenta una morfología de nanotubo en forma natural, con tamaños que van desde $1.2 \mu\text{m}$ hasta por debajo de 100 nm , un diámetro externo de $50\text{-}70 \text{ nm}$ y un diámetro interno entre $10\text{-}30 \text{ nm}$ [7]. Esta nanoarcilla es abundante en la naturaleza, lo que la convierte en un

material económico, con elevada biocompatibilidad, estable químicamente en un amplio rango de pH (3-10) y una excelente resistencia térmica, entre otras [8].

HNT posee dos componentes fundamentales: una capa externa compuesta por tetraedros de óxido de silicio y una superficie interna compuesta por octaedros de óxido de aluminio. La superficie interna, también denominada lumen, se encuentra compuesta por grupos aluminol (Al–OH), mientras que la superficie externa contiene grupos silanol (Si–OH) [9].

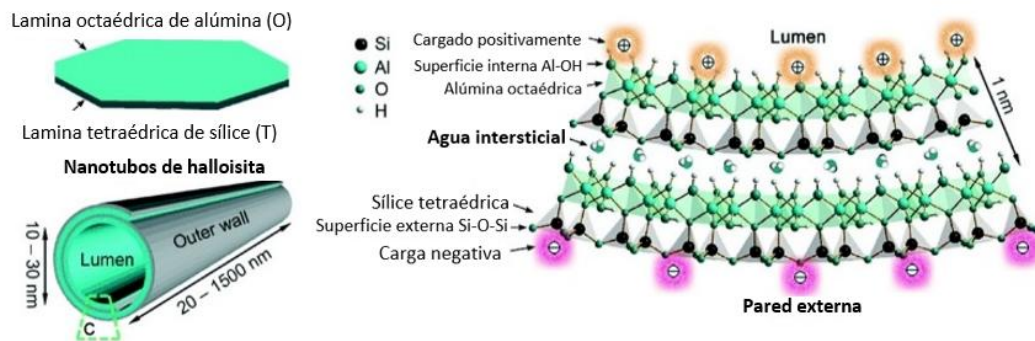


Figura 1. Diagrama esquemático de los nanotubos de halloisita [8].

Aprovechando las diferencias químicas entre la superficie interna y externa, este material puede modificarse mediante funcionalización covalente o no covalente con grupos orgánicos e inorgánicos y tratamientos térmicos, ácidos o básicos [10]. Los HNTs han demostrado utilidad en diversas aplicaciones, donde el empleo como soporte de catalizadores metálicos ha sido de especial interés en el desarrollo de esta investigación [11-15].

Alguna de las ventajas de los HNT como soporte de catalizadores en comparación con los materiales mesoporosos empleados de forma tradicional en catálisis heterogénea es la geometría tubular uniforme, que permite que se maximice el efecto confinamiento generando los denominados nanoreactores [16, 17]. Los efectos de nanoconfinamiento en materiales nanotubulares se pueden explicar por las siguientes razones:

a) Restricción espacial, donde las nanopartículas pueden dispersarse de forma homogénea y con un tamaño uniforme.

b) Enriquecimiento de moléculas: cuando el nanocanal presenta propiedades hidrofóbicas, las moléculas de esta naturaleza tiendan a adsorberse y acumularse dentro de los canales.

c) Difusión facilitada: cuando el diámetro de los poros se reduce a un tamaño comparable al diámetro dinámico de las moléculas confinadas, el comportamiento de transporte de las moléculas cambia significativamente.

Debido a estas características, se propone utilizar HNT como soporte para generar catalizadores heterogéneos eficientes y reciclables para ser utilizados en procesos de hidrogenación de moléculas de interés en química fina y en procesos de valorización de derivados de la biomasa.

1.2 METALES NOBLES EN PROCESOS DE HIDROGENACIÓN

Los catalizadores heterogéneos en base a metales nobles (MNs) – en estado elemental – son eficientes en reacciones de hidrogenación debido a la baja energía de activación para la quimisorción disociativa de H_2 en la superficie del metal [18]. En las MN-NPs a medida que aumenta la relación superficie-volumen, disminuye el tamaño y aumenta la actividad catalítica. Este efecto también disminuye la estabilidad, ya que a menor tamaño aumenta la cohesión para formar agregados de mayor tamaño por efecto Ostwald [19]. Desde un punto de vista industrial, el uso de MN-NPs en catálisis aún está obstaculizado por dos importantes inconvenientes: la estabilidad de las partículas y la recuperación/reciclabilidad del catalizador [20]. Para superar estos problemas, se han desarrollado diversos enfoques, como el diseño de agentes estabilizantes adecuados o la inmovilización de nanopartículas en un soporte adecuado.

Trabajos relacionados con nanocatalizadores en base a MNs soportados en HNT para reacciones de hidrogenación [21-24] no muestran un consenso en torno a la evaluación de la reciclabilidad del catalizador. Campos y colaboradores [25] han demostrado que la órgano-funcionalización del soporte de HNT incrementa la estabilidad operacional en reacciones de hidrogenación en comparación con aquellos donde se emplea HNT prístino, y reportan que el diseño del nanocatalizador debe incluir un lumen que proporcione un entorno óptimo para estabilizar las MN-NPs durante los ciclos catalíticos consecutivos evitando la desactivación por lixiviación de la fase activa al medio líquido [8]. Este

desprendimiento de las NM-NPs representa un desafío en el diseño, que no pierdan su ventaja en la separación y reciclado catalítico debido a la formación de una dispersión de NM-NPs muy solvatadas, y que las NM-NPs lixiviadas pueden actuar también como un pseudo-sitio activo homogéneo en la reacción [26]. Si ocurre lixiviación, se hace imposible investigar la relación de la actividad estructural de un sistema mixto que contiene un catalizador heterogéneo y pseudo-homogéneo. Por esta razón, aumentar la estabilidad de la NM-NPs en la superficie interna de las HNTs es clave para reducir la lixiviación del metal.

La deposición de MN-NPs en el lumen órgano-funcionalizado de HNT es el objetivo de esta tesis, un gran desafío debido a que es un espacio a escala nanométrica. En los últimos años, los avances en las técnicas de funcionalización del lumen de los nanotubos de haloisita [27-32], han permitido optimizar sus propiedades, lo que ha diversificado su aplicación en campos de la ciencia de los nanomateriales.

1.3 MODIFICACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE LA HALOISITA

HNT al presentar un lumen de Al–OH y una superficie externa de Si–OH permite la modificación selectiva de sus grupos funcionales. Las estrategias de funcionalización superficial se pueden clasificar en adsorción física, adsorción química y formación de enlaces covalentes. Para el anclaje covalente mediante agentes derivados de trialcoxi-propil-silano se destaca su eficacia por poseer un extremo con grupos funcionales orgánicos (–NH₂, –SH, –CN, –Cl, entre otros) y

el extremo opuesto un grupo trialcoxido ($-\text{OCH}_3$ o $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) tal como se muestra en la Figura 1 [10, 33]. Esta característica permite que se pueda diseñar una modificación selectiva de los grupos Si-OH o Al-OH en HNT.

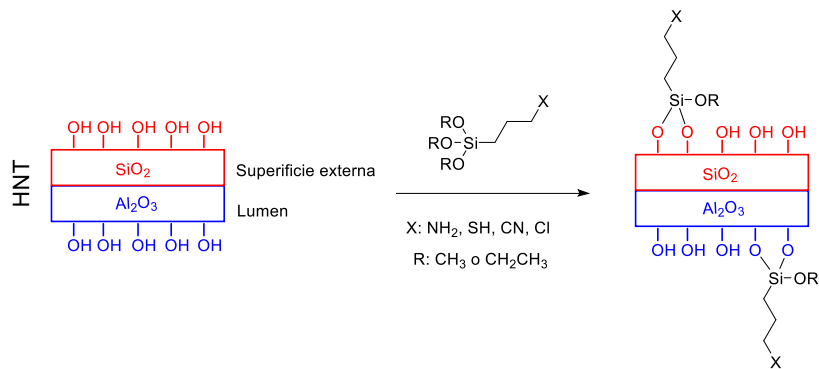


Figura 2. Esquema de modificación superficial de HNT con alcoxisilanos.

Al utilizar agentes de trialcoxi-propil-silano, la cinética y termodinámica del proceso se ve favorecida en modificar la superficie externa versus la modificación del lumen [27, 34, 35], por lo tanto, se hace necesario diseñar una ruta de modificación que permita anclar de forma selectiva los agentes de órgano-modificadores en el lumen de HNT. Una estrategia de modificación selectiva de grupos Si-OH en HNT es su hidrofobización formando silil éteres del tipo Si-O-SiR_3 . Slavov y colaboradores [36] han explorado la hidrofobización de materiales del tipo SiO_2 , Al_2O_3 y aluminosilicatos empleando clorotrimetilsilano (TMSCl) demostrando que existe una elevada afinidad termodinámica respecto de la modificación de los grupos Si-OH en comparación con Al-OH . La funcionalización orgánica del lumen redefine sus propiedades químicas. El injerto de aminosilanos introduce grupos $-\text{NH}_2$ en la superficie interna que los habilita

para actuar como estabilizadores de NPs metálicas mediante interacciones electrostáticas o enlaces de coordinación [25, 37-39]. Este enfoque, conocido como síntesis amino-asistida, permite la preparación controlada de catalizadores metálicos soportados en óxidos. En esta tesis se propone una inmovilización selectiva de (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) en el lumen de HNT para generar un ambiente órgano-funcionalizado con grupos $-NH_2$, optimizando la dispersión homogénea y estabilización de nanopartículas de Pd y Au. Este procedimiento permitirá combinar alta eficiencia catalítica con estabilidad operativa en reacciones de hidrogenación, aprovechando la versatilidad de Pd y Au en procesos como oxidación, reducción e hidrogenólisis. Investigaciones recientes priorizan el empleo de metales no nobles (Ni, Co, Fe) como fase activa para procesos de hidrogenación, sin embargo, la excepcional actividad y selectividad de Pd y Au en reacciones de hidrogenación justifican su un diseño en soportes que minimicen la lixiviación y permitan una operación continua [18, 19].

1.3 HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS PARA LA PRODUCCIÓN DE AMINAS AROMÁTICAS

La hidrogenación catalítica de nitroarenos constituye un paso esencial en la síntesis de aminas aromáticas, consideradas *building blocks* claves en la producción de pesticidas, colorantes y fármacos [40]. Los métodos tradicionales de preparación en general producen residuos contaminantes e intermediarios no deseados, lo que ha impulsado el desarrollo de procesos catalíticos

heterogéneos más sostenibles [41]. La hidrogenación catalítica del grupo $-\text{NO}_2$ es un proceso complejo de múltiples etapas, que involucra 2 rutas principales, tal como se muestra de forma esquemática para nitrobenceno (NB) en la Figura 3.

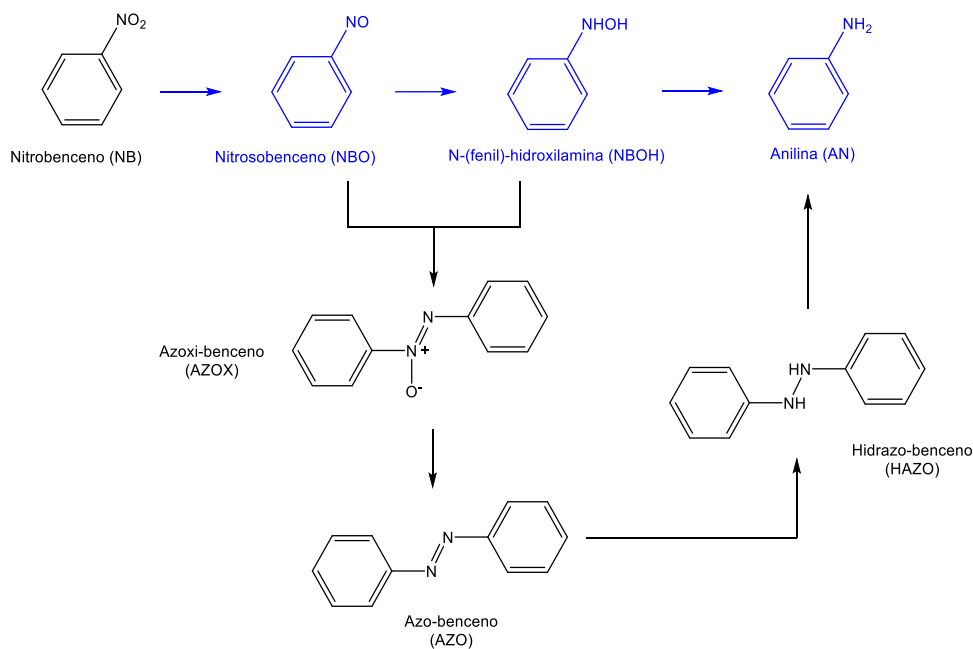


Figura 3. Rutas de reacción para la hidrogenación de nitrobenceno a anilina [25].

La ruta directa considera la formación consecutiva de los intermediarios nitrosobenceno (NBO) y N-(fenil)-hidroxilamina (NBOH) para dar anilina como producto final y la ruta de condensación considera la recombinación de los intermediarios NBO y NBOH para formar como productos derivados de azoxi-benceno (AZOX), azo-benceno (AZO) y/o hidrazo-benceno (HAZO). La selectividad hacia anilina depende de la naturaleza del catalizador, y

catalizadores de Pd-NPs y Au-NPs han mostrado alto rendimiento y reciclabilidad al minimizar la formación de subproductos [25, 38, 42-44]. Por lo tanto, desarrollar sistemas catalíticos basados en Pd y Au representa una estrategia clave para optimizar la producción sostenible de aminas aromáticas.

1.4 VALORIZACIÓN DE FURFURAL

El furfural (FUR), derivado del tratamiento de la lignocelulosa, es un intermediario clave para la obtención de más de 100 productos de mayor valor agregado mediante reacciones como oxidación, hidrogenación e isomerización [45-50]. Entre los compuestos que se producen por rutas de hidrogenación se encuentra: alcohol furfurílico (FOL) utilizado en la producción de resinas, como solvente industrial e intermediario farmacéutico para vitamina C y lisina [51, 52], alcohol tetrahydrofurfurílico (THFOL) empleado como solvente verde e intermediario para dioles [53], 2-metilfurano (2MFUR) con potencial como combustible renovable e intermediario en medicamentos y pesticidas [54, 55] y 2-metiltetrahydrofurano (2MTHF) con aplicaciones en organometálica como disolvente, como aditivo de combustible y material de partida para síntesis químicas [56-58]. En la Figura 4 se muestran las rutas de reacción más comunes para la hidrogenación catalítica de FUR empleando catalizadores de MN soportados. El primer paso involucra la hidrogenación selectiva del enlace C=O para producir el correspondiente alcohol FOL, que luego puede producir 2MTHF mediante reacciones en cascada que involucran rutas de hidrogenación/hidrogenólisis: (1) hidrogenación del anillo aromático del FOL para producir THFOL, seguido de una hidrogenólisis del

enlace C-O para producir 2MTHF o (2) una hidrogenólisis del enlace C-O del FOL para producir 2MFUR como intermediario, el cual puede ser hidrogenado para producir 2MTHF.

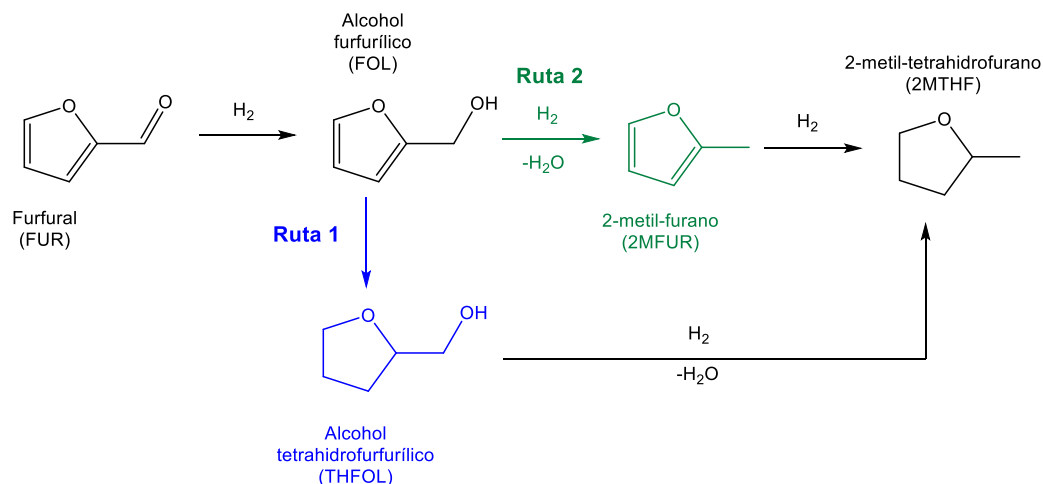


Figura 4. Rutas de reacción propuestas para la hidrogenación de FUR [45].

El principal desafío para la producción de THFOL o 2MFUR considera la formación selectiva de THFOL en catalizadores que sean capaces de ser altamente hidrogenantes y eviten reacciones laterales como la polimerización de FOL. En este contexto, los catalizadores basados en Pd y Au presentan un efecto crucial en el rendimiento catalítico, ya que estudios previos demuestran su superioridad en la producción selectiva de THFOL y 2MFUR [45, 59].

1.5 INVESTIGACIÓN REALIZADA

En este trabajo de tesis se evaluó la modificación superficial de nanotubos de haloisita (HNT) para el confinamiento controlado de nanopartículas metálicas de

Pd y Au a diferentes cargas metálicas (0.0, 0.1, 0.25 y 0.5% m/m%), desarrollando catalizadores eficientes y operacionalmente estables en varios ciclos catalíticos continuos de reacción, para la hidrogenación de NB y la valorización de FUR. El diseño racional consistió en un pretratamiento térmico de pirólisis de HNT para la deshidratación de su estructura, seguido de una modificación superficial externa con TMSCI, formando una capa protectora bloqueando grupos hidroxilos no deseados, permitiendo una posterior funcionalización selectiva del lumen mediante APTMS mediante la formación de enlaces covalentes (HNT-NH₂). A través de impregnación húmeda, se logró una deposición uniforme y controlada de las NPs de Pd y Au en el interior del nanotubo, mostrando un significativo incremento en la actividad catalítica y reciclabilidad de los catalizadores de Pd/HNT-NH₂ y Au/HNT-NH₂ en comparación con catalizadores sobre HNT prístino (Pd/HNT y Au/HNT). La caracterización fisicoquímica de los catalizadores permitió correlacionar las propiedades estructurales con la actividad catalítica.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

La modificación del lumen de nanotubos de haloisita con (3-aminopropil)trimetoxisilano permitirá confinar nanopartículas metálicas de Pd y Au produciendo catalizadores heterogéneos que serán eficientes y estables operacionalmente en reacciones de hidrogenación de sustratos orgánicos como nitrobenceno y furfural. El control de las condiciones de síntesis durante la preparación de los catalizadores permitirá controlar el tamaño-forma de las nanopartículas metálicas y sus propiedades catalíticas.

2.2 OBJETIVO GENERAL

Obtener Pd-NPs y Au-NPs inmovilizadas en la superficie interna de HNT organo-funcionalizada con (3-aminopropil)trimetoxisilano como catalizadores heterogéneos para emplearlos como sistemas eficientes y reciclables en la hidrogenación catalítica de sustratos test como nitrobenzono y furfural.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las propiedades morfológicas, estructurales y superficiales de HNT modificadas con TMSCI y APTMS.
- Evaluar el efecto de la funcionalización de las estructuras de HNT, distribución de tamaño, y forma de Pd-NPs y Au-NPs metálicas formadas dentro de los nanosportes a diferentes cargas metálicas.
- Caracterizar las Pd-NPs y Au-NPs soportadas en haloisita prístina.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos en los procesos de hidrogenación de nitrobenzono y furfural en condiciones optimizadas de reacción.
- Evaluar la estabilidad operacional mediante recuperación y caracterización de los mejores sistemas catalíticos durante la reacción hidrogenación de furfural hasta en 10 ciclos consecutivos.

3. METODOLOGÍA

3.1 REACTIVOS

Los materiales utilizados para la preparación de los catalizadores y la evaluación catalítica incluyen: HNT, APTMS, cloruro de paladio (II) (PdCl_2) y n-dodecano, obtenidos de Sigma-Aldrich®. Tolueno, TMSCl, trietilamina (TEA), etanol absoluto, acetona, ácido tetracloroaurico (III) trihidratado ($\text{AuCl}_4\text{H}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$); FUR y NB fueron adquiridos de Merck®. Los gases empleados fueron proveídos por la empresa Linde S.A, Chile. Tolueno fue secado previamente para eliminar las trazas de agua mediante reflujo con sodio metálico en ambiente libre de humedad por un período de 24h.

3.2 PREPARACION DE CATALIZADORES

3.2.1 Haloisita órgano-modificada (HNT-NH₂)

La funcionalización del soporte se realizó a partir de haloisita comercial. Inicialmente, el material se sometió a un pretratamiento térmico bajo flujo de N_2 (30 mL/min), con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 400°C , temperatura que se mantuvo durante 6 h. Posteriormente, el sistema se enfrió a temperatura ambiente en atmósfera inerte de N_2 . El sólido obtenido se transfirió a un balón de fondo redondo, donde se añadió tolueno seco (como medio de reacción) y trietilamina en exceso. La mezcla se sonicó durante 15 min, seguido de la adición de TMSCl en una relación 5% masa respecto al soporte, y se mantuvo con agitación magnética durante 2 h. Finalizado ese tiempo, se

centrifugó, se eliminó la fase líquida y el material se lavó repetidamente con etanol y una vez con acetona. Este producto se secó en estufa a 50 °C durante 12 h, y se designa como HNT-Pyr. El soporte seco (HNT-Pyr) se pirolizó bajo flujo de N₂ (30 mL/min), aplicando una rampa de 5 °C/min hasta 400 °C, manteniéndose esta temperatura durante 4 h. Después de enfriar bajo atmósfera inerte de N₂, el material se mezcló con tolueno seco en un balón de fondo redondo, y se añadió APTMS en una relación 1% en masa respecto al soporte. La reacción se llevó a cabo bajo reflujo durante 24 h. Finalizado el proceso, el producto se lavó repetidamente con tolueno y un lavado final con acetona, seguido de secado en estufa a 50 °C durante 12 h. El soporte funcionalizado final se denominó HNT-NH₂.

3.2.2 Deposición del metal

Se utilizó el soporte funcionalizado HNT-NH₂ para la deposición de nanopartículas de Pd y Au. Las soluciones precursoras se prepararon disolviendo PdCl₂ y AuCl₄H·3H₂O en metanol, ambas a una concentración de 8×10^{-4} mol/L. El soporte se mezcló con el volumen de disolución precursora para alcanzar cargas metálicas de 0.1, 0.25 y 0.5% en relación metal/soporte. La dispersión se homogenizó mediante sonicación durante 15 min, seguido de una agitación durante 2 h. Los catalizadores obtenidos fueron secados a 50°C durante 12 h en estufa, y posteriormente reducidos bajo flujo de H₂ (30 mL/min), aplicando una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 200 °C, la temperatura fue mantenida

durante 1 h. Adicionalmente se prepararon catalizadores de control, los cuales fueron preparados con la misma metodología usando HNT con la finalidad de evaluar el impacto del soporte modificado durante la actividad catalítica. obteniéndose las siguientes familias de catalizadores que se pueden observar en la Tabla 1:

Tabla 1. Composición y nomenclatura de los catalizadores basados en NPs de Pd y Au.

Catalizadores de Pd-NPs	Catalizadores de Au-NPs
0.10Pd/HNT-NH ₂	0.10Au/HNT-NH ₂
0.25Pd/HNT-NH ₂	0.25Au/HNT-NH ₂
0.50Pd/HNT-NH ₂	0.50Au/HNT-NH ₂
0.50Pd/HNT*	0.10Au/HNT*

*Catalizador control

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Espectrometría de plasma inducido acoplado a espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES)

El contenido de Pd y Au en los catalizadores se determinó por espectrometría de Plasma Inducido (en inglés, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES). La cuantificación fue realizada en un equipo ICP-OES Varian 715-ES. Cada muestra (30-50 mg) es disuelta previamente en una mezcla de HNO₃:HCl:HF=1:1:1 y diluida con agua destilada hasta obtener una concentración dentro del rango de detección del equipo. La muestra se bombea al nebulizador mediante una bomba peristáltica, generando una neblina de

aerosol, mientras que se inyecta una corriente de gas argón en la cámara junto con la muestra. Las partículas de niebla más grandes se depositan, mientras que las partículas más finas (1-2%) se transfieren posteriormente al soplete. Se forma un plasma de Ar generado por radiofrecuencia, que provoca la excitación de los electrones, que al regresar a su estado basal emiten luz con una longitud de onda característica. La intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos del elemento presente, y es cuantificada por un espectrofotómetro de emisión óptico (OES). Esta técnica analítica permite una rápida identificación y detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

3.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (en inglés, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) se utilizó como técnica de análisis para detectar grupos funcionales característicos en los soportes a medida que se fueron funcionalizando. Estas medidas se realizaron en un instrumento FT/IR-4X Spectrometer, JASCO en un rango de $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, el cual se encuentra equipado con un accesorio atenuador de reflectancia total (en inglés, attenuated total reflectance ATR) que contiene un cristal de Ge, el cual posee una penetración aproximada de $0.65\text{ }\mu\text{m}$.

3.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

El efecto de plasmón de resonancia de las nanopartículas de Au fue determinado mediante la Espectroscopia de reflectancia difusa (en inglés, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, UV-Vis DRS) [60] utilizando un espectrofotómetro Evolution 260 UV-VIS de Thermo Scientific, equipado con una lámpara flash de xenón y una esfera de integradora de 60 nm con un recubrimiento de Spectralon®, en el rango de 200 a 800 nm.

3.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para conocer la estabilidad térmica de los materiales se realizó Análisis Termogravimétrico (en inglés, Thermal Gravimetric Analysis, TGA). El TGA se basa en la pérdida de masa que sufre una muestra frente a la evolución de temperatura en un rango deseado y de forma controlada. A cada pérdida de masa se le puede asociar una transformación, descomposición o volatilización de uno o más componentes de la muestra. La pérdida de componentes fisisorbidos se presenta a temperatura más baja que los componentes unidos químicamente. También se puede detectar disminución de masa por variación de la estructura de la muestra, y ser asociado el proceso a una temperatura definida. Los análisis se llevaron a cabo en una termobalanza marca Mettler Toledo® TGA/SDTA 851. El procedimiento experimental consistió en colocar ~3.0 mg de muestra sobre un crisol de alúmina, que luego se ingresó a la termobalanza. Se configuró una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 800 °C, a una velocidad de 10°min⁻¹ y un flujo de aire sintético.

3.3.5 Medidas de movilidad electrocinética (MEC)

El potencial zeta (en inglés, zeta potential) de los soportes preparados se estima mediante mediciones de potencial de flujo realizadas con una celda de separación ajustable en un sistema SurPASS 3 (Anton Paar®). El potencial zeta se calculó con base en un informe previo [61]. El electrolito para todas las mediciones fue una disolución acuosa de KCl 0.01 mol/L. El pH se ajustó mediante dos bombas de jeringa que dispensaban reactivos de titulación (HCl 0.05 mol/L y KOH 0.05 mol/L). Cada punto de medición del potencial zeta se calculó repitiendo la medición tres veces y se analizaron dos muestras diferentes para cada material evaluado.

3.3.6 Adsorción-desorción N₂ a -196°C

El estudio textural de los materiales se realizó mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. Las medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics TriStar II 3020. Previamente, las muestras se someten a un tratamiento de limpieza superficial por un proceso de desgasificación con flujo de N₂ a 120°C durante 3 h. Luego de esto, los tubos son llevados a temperatura ambiente y enfriados a la temperatura de evaporación del nitrógeno líquido (-196°C). Debido al proceso de adsorción de N₂ en la superficie de la muestra se genera una diferencia de presión respecto al tubo de referencia, la cual es registrada por el equipo, y permite detectar los cambios de presión y el volumen adsorbido. Utilizando el modelo de adsorción desarrollado por Brunauer, Emmet

y Teller (BET) [62], se obtiene la capacidad de la monocapa, y la superficie específica del material. La variación del volumen de poros en función del tamaño se obtiene utilizando el método B.J.H. (Barret, Joyner y Halenda) [63], que considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o la desorción capilar. Los métodos empleados poseen restricciones de aplicación los cuales son procesados por el software y entregados directamente por el equipo.

3.3.7 Análisis elemental (AE)

La determinación de los porcentajes en masa de la composición orgánica (C, N y H) de los soportes y de los catalizadores fue verificada mediante análisis elemental (en inglés, elemental analysis, EA). Las medidas mediante la combustión de 10 mg de muestras utilizando un analizador elemental Fisons® EA1108CHNS-O.

3.3.8 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El estudio morfológico de los materiales se realizó empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). La técnica consiste en un haz de electrones que es transmitido a una muestra a medida que pasa a través de ella. Una imagen es formada a partir de la transmisión de electrones que atraviesa la muestra, magnificada y enfocada por una lente objetivo brindando la imagen de la muestra [64]. Las medidas se realizaron utilizando un microscopio JEOL con sistema JEM-1200 EXII. Las muestras en polvo fueron

dispersadas en una disolución alcohólica que se recupera en una grilla de Cu cubierta de celulosa para su posterior medición. Se contaron hasta 300 partículas metálicas individuales para cada catalizador y se calculó el diámetro medio metálico ponderado por el área de superficie empleando el software ImageJ. Estos valores se utilizaron para calcular la dispersión metálica ($D_{\text{metálica}}$, Ecuación 1) en acuerdo con reportes previos [65]. Para NPs metálicas se tiene que:

$$D_{\text{metálica}} = \frac{6 \times (V_m/a_m)}{d_p} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde D es la dispersión del metal, V_m es el volumen ocupado por un átomo en el metal, a_m es el área ocupada por un átomo de la superficie, d_p es el tamaño promedio de las nanopartículas y el número 6 asume nanopartículas hemisféricas. Considerando que V_m (Pd) = 1.47×10^{-23} cm³/at, a_m (Pd) = 12.7 at/nm², V_m (Au) = 1.69×10^{-23} cm³/at y a_m (Au) = 12.1 at/nm² la ecuación queda como:

$$D_{\text{metálica}} = \frac{0.9 \text{ (Pd) o } 1.1 \text{ (Au)}}{d_p(\text{TEM}, \text{nm})} \quad \text{Ecuación 2}$$

3.3.9 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los materiales se estudia por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). El análisis se realiza en un espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700 E, utilizando la radiación correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$ del

anticátodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ Cu K_{α}), para ángulos altos y en un PANalytical Cubix equipado con un detector PANalytical X-Celerator, utilizando radiación Cu K_{α} . El sólido se dispone sobre un porta-muestra por compactación, donde es sometido a un barrido de radiación en el rango $8^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ en intervalos de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$. 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*). Esta técnica no destructiva proporciona información detallada sobre la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas del material [66].

3.3.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La superficie de los materiales se analiza por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés). Los espectros se registraron utilizando un espectrómetro SPECS® con un analizador de energía hemisférica PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular (<0.5 grados), equipado con una fuente de rayos-X de Al ($h\nu$ 1486 eV) y un monocromador μ -FOCUS 500. Para proteger las muestras reducidas del contacto con el aire, se mantuvieron bajo atmósfera de Ar antes de ser transferidas a una cámara móvil y finalmente al equipo XPS. Las muestras se desgasificaron a 10^{-5} mbar en la cámara de pretratamiento antes de ser transferidas a la cámara de análisis, donde la presión residual se mantuvo por debajo de 7×10^{-9} mbar durante la adquisición de datos. Se hace incidir radiación monocromática a la muestra, donde los fotones de rayos

X interactúan con los elementos de la superficie, los electrones se mueven a bandas de energía internas y, en consecuencia, emiten una energía característica. Los electrones emitidos son detectados por un espectrómetro que se encuentra a la salida del instrumento. A partir de la energía de la radiación incidente empleada y de la energía cinética de los electrones obtenida a partir de los espectros se determina la energía de unión del electrón, B.E. (del inglés *binding energy*), la cual se referencia al pico de C 1s (284.8 eV) para tener en cuenta los efectos de carga. Se obtiene información cuantitativa y cualitativa sobre las especies químicas en la superficie del catalizador.

3.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrogenación de FUR y NB como reacciones test. Las medidas se llevaron a cabo en un reactor tipo Parr de acero inoxidable con agitación magnética. Previamente, se hicieron estudios de masa de catalizador y velocidad de agitación para descartar el control difusional. Previo a la evaluación catalítica, el catalizador es reducido térmicamente en un flujo de 30 mL min⁻¹ de H₂ con un incremento de 5°C min⁻¹ hasta 200°C durante 1 h. Se utilizaron masas de catalizador y una relación molar sustrato/catalizador que se resumen en la Tabla 1. Como solvente se empleó etanol en NB y n-dodecano para la reacción con FUR. La temperatura y presión se modificaron para conocer los parámetros de energía de activación y orden con respecto a la presión de H₂. Periódicamente se recolectaron muestras que fueron analizadas

por cromatografía de gases en un instrumento Nexis 2030 equipado con un detector de ionización de llama (GC-FID) y una columna Rtx-5.

Tabla 2. Masa de catalizador y relación molar sustrato empleados en los ensayos de actividad catalítica.

Catalizador	Masa (g)	Relación molar (mol metal/mol sustrato)	
		FUR	NB
0.10Pd/HNT-NH ₂	0.025	250	1000
0.25Pd/HNT-NH ₂	0.025	250	1000
0.50Pd/HNT-NH ₂	0.025	250	1000
0.50Pd/HNT ^a	0.025	250	1000
0.10Au/HNT-NH ₂	0.050	100	250
0.25Au/HNT-NH ₂	0.050	100	250
0.50Au/HNT-NH ₂	0.050	100	250
0.10Au/HNT ^a	0.050	100	250

^aCatalizador control

Para determinar la variación en la concentración en el tiempo de los reactivos y productos se realizaron curvas de calibración con los patrones de cada uno de los compuestos y los respectivos productos de reacción. Posteriormente, la conversión (X, ecuación 3) y selectividad (S, ecuación 4) se obtienen:

$$X_{\text{sustrato}}(\%) = \frac{[\text{sustrato}]_i - [\text{sustrato}]_t}{[\text{sustrato}]_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$S_{\text{producto}}(\%) = \frac{[\text{producto}]_t}{[\text{sustrato}]_i - [\text{sustrato}]_t} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Para conocer la actividad por sitio se calculó el número total de recambio o de sus siglas en inglés Turnover Frequency (TOF, Ecuación 5):

$$TOF(\%) = \frac{k' \times C_{ao}}{\text{moles de metal en superficie}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde se utilizó la constante de velocidad aparente (k') de pseudo-primer orden, la concentración inicial del reactante (C_{ao}) y para determinar la carga metálica superficial efectiva en los catalizadores se estimó por medidas de ICP-OES el contenido real de metal y la carga superficial empleando medidas de $D_{\text{metálica}}$ a partir de las medidas de TEM. Las curvas de actividad catalítica se expresaron en relación con la $X_{\text{substrato}}$ en función del tiempo. En condiciones de alta presión de H_2 las reacciones de hidrogenación de FUR y NB se asume un pseudo-primer orden respecto del consumo del reactante [67-69]. Detalles del modelo se incluyen en el Anexo A1.1. Los estudios de reciclabilidad se realizaron empleando los mejores catalizadores de la familia de Pd y Au y fueron comparados con los respectivos catalizador control. En cada ensayo catalítico se recuperó el sólido desde el medio líquido mediante centrifugación y se lavó con el solvente de reacción. Luego, el material recuperado se empleó en un siguiente ensayo manteniendo constante las condiciones de cantidad de substrato, velocidad de agitación, temperatura, presión y volumen de solvente. Finalmente, el material obtenido se caracterizó con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas posterior al uso.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

La Figura 5 muestra los espectros ATR-FTIR de los soportes HNT, HNT-Pyr y HNT-NH₂. En el espectro de HNT, se observa una señal doble en 3691 y 3622 cm⁻¹, atribuida a la vibración de tensión de los grupos hidroxilos del lumen (OH_L) e intercapas superficiales (OH_I), respectivamente. Los picos a 1033 cm⁻¹ corresponden a grupos Si-O, mientras que los ubicados a 465 541 y 915 cm⁻¹ se relacionan con deformación a los enlaces Si-O-Si, Al-O-Si y -OH de los grupos hidroxilos [70, 71]. Para el soporte HNT-Pyr, se observa una disminución en la intensidad del pico a 3622 cm⁻¹, sugiriendo la disminución de los grupos OH_I presentes entre las capas tetraédricas y octaédricas durante la modificación. El pico a 3694 cm⁻¹ no presenta cambios, debido a que los grupos OH_L superficiales del lumen son menos reactivos con el TMSCl. En el caso de HNT-NH₂, se observa un cambio en la intensidad de las bandas OH_I y OH_L, y se identifican nuevas bandas de vibración en 2898-2973 cm⁻¹ asociadas a la vibración de tensión de los grupos -CH₂ por la inmovilización de APTMS en el soporte [72, 73].

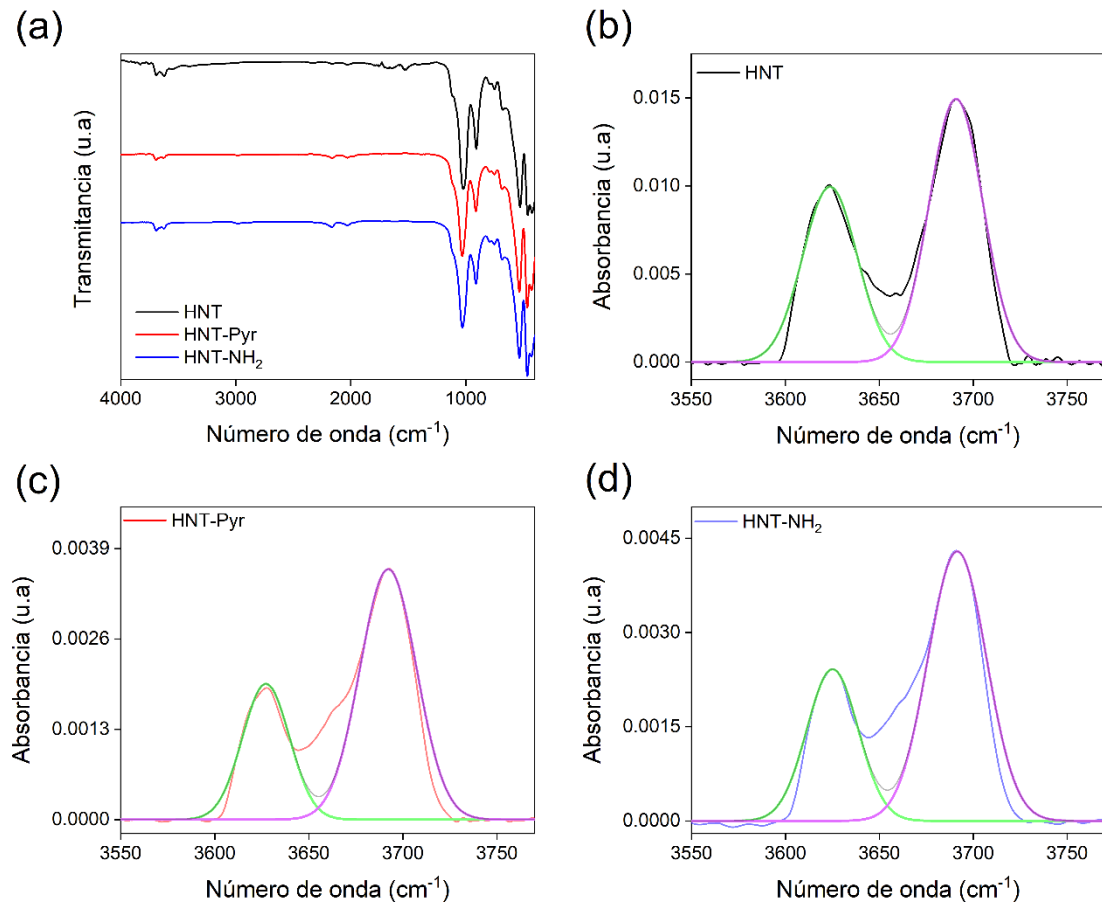


Figura 5. (a) Espectros ATR-FTIR de los soportes, (b) absorbancia HNT, (c) absorbancia HNT-Pyr (d) absorbancia HNT-NH₂.

Para confirmar este comportamiento, se analizaron las bandas de OH_I y OH_L mediante los perfiles de absorbancia en la Figura 5b-d. Para HNT se observa una relación $A_{OH_I}/A_{OH_L} = 0.68$, que luego del tratamiento con TMSCl y pirólisis, para HNT-Pyr disminuye a $A_{OH_I}/A_{OH_L} = 0.45$. El cambio observado se atribuye a la modificación superficial de los grupos funciones OH_I. El posterior incremento de la relación $A_{OH_I}/A_{OH_L} = 0.49$, para HNT-NH₂ se correlaciona a la modificación

superficial de los grupos Al-OH del lumen, lo cual es una evidencia de la inmovilización selectiva del APTMS en la superficie interna de HNT-Pyr. Los picos característicos de HNT, la vibración de tensión a 1033 cm^{-1} y vibración simétrica de tensión de los grupos Si-O o Al-O bajo 1033 cm^{-1} , se mantienen indicando que la modificación fue selectiva en la superficie interna de los nanotubos.

La Figura 6a muestra los espectros UV-Vis DRS de los soportes HNT, HNT-Pyr y HNT-NH₂. La banda a 268 nm de HNT se asigna a la absorción atribuidas a las capas coordinadas de especies tetraédricas SiO₂ y octaédricas de Al₂O₃ [74]. Para HNT-Pyr la banda se mantiene con una absorción continua en el rango 200-300 nm, lo que se correlaciona con la modificación del sólido con TMSCl y el posterior tratamiento de pirólisis, que produce un cambio de color del soporte a un color grisáceo como se muestra en la Figura 6a (inset). Para HNT-NH₂ no se observa un cambio en el perfil de absorción en comparación a HNT-Pyr, lo que confirma que la modificación con APTMS no altera significativamente sus propiedades ópticas.

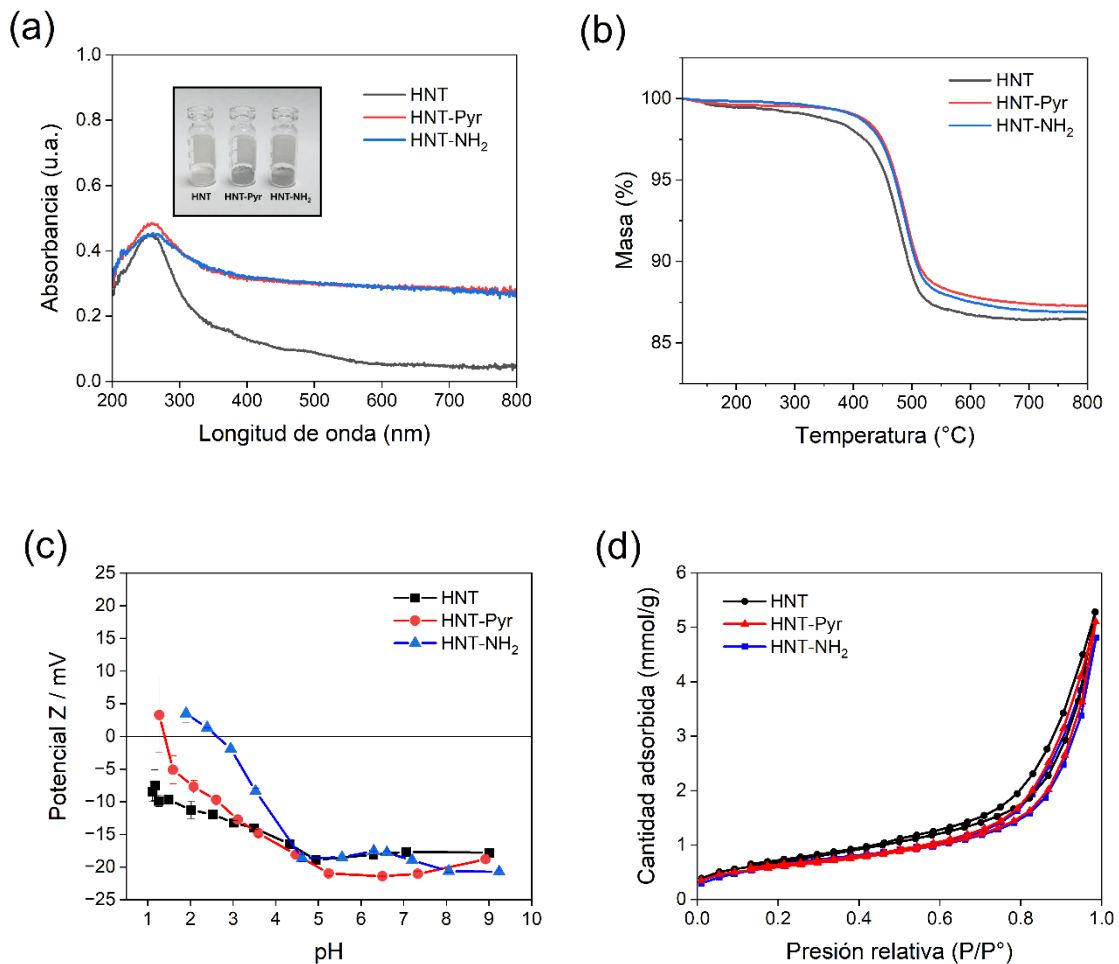


Figura 6. Caracterización de los soportes. (a) espectro UV-VIS DRS en estado sólido, (b) análisis termogravimétrico, (c) curvas de potencial zeta, (d) isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C.

La Figura 6b muestra el análisis termogravimétrico de los soportes HNT, HNT-Pyr y HNT-NH₂. Debido al agua fisisorbida, el TGA fue normalizado a una partida inicial de masa a 120°C. Para HNT se observa una pérdida de masa entre 350-550 °C, atribuida a la deshidroxilación de los grupos Si-OH y Al-OH presentes en la superficie interna, intersticial y externa. A mayor temperatura, no se observa

pérdida significativa de masa hasta los 800 °C [71, 75, 76]. Para HNT-Pyr, se observa una pérdida en masa prácticamente invariante hasta 350°C, lo que se atribuye a que el material modificado cambia la capacidad de fisorber agua en comparación con HNT. La pérdida de masa entre 350-550°C fue menos pronunciada demostrando que la modificación con TMSCl y posterior tratamiento térmico reduce la densidad de grupos hidroxilos superficiales, incrementando su estabilidad térmica, hasta llegar a un 1% en masa mayor que HNT. Para el soporte HNT-NH₂, se observa una disminución gradual de masa entre 350-800 °C, más acentuada que HNT-Pyr. Esta diferencia se asocia a la presencia del anclaje de APTMS en el lumen, confirmando su incorporación en el nanotubo. A partir de los datos de la Figura 6b, se puede estimar que la fracción de masa correspondiente al APTMS presente en HNT-NH₂ es de un 0.4%

Las curvas de potencial zeta de HNT, HNT-Pyr y HNT-NH₂ en el rango de pH 1-10 se presentan en la Figura 6c. Para HNT se muestra una carga superficial neta negativa incluso a pH bajo, comportamiento atribuido a las propiedades electrocinéticas de la superficie externa, análogas a las de la sílice debido a su capa superficial de SiO₂ en configuración tetraédrica [77-79]. Para HNT-Pyr se observa un perfil diferente mostrando valores positivos a bajos valores de pH y alcanzando un punto de carga cero (en inglés ZPC) a un valor de pH = 1.39. Este resultado confirma la modificación de los grupos hidroxilos de la superficie externa de SiO₂ en función de su protonación en medio acuoso. Para HNT-NH₂ se observa un mayor potencial zeta alcanzando un ZPC a pH = 2.62. Este

incremento se atribuye a la introducción de grupos amino provenientes de la inmovilización de APTMS en el lumen del soporte lo que genera un desplazamiento del equilibrio ácido-base desde la forma neutra del $-NH_2$ a la forma protonada $-NH_3^+$.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de HNT, HNT-Pyr y HNT- NH_2 se muestran en la Figura 6d). Se observan isothermas tipo IV según la clasificación IUPAC, características de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H1 indicando la presencia de poros cilíndricos [79]. El soporte prístino (HNT) muestra una S_{BET} de $53\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ con un diámetro de poro de 12.7 nm y un volumen de poro de $0.18\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Los soportes HNT-Pyr y HNT- NH_2 presentan una disminución de sus propiedades texturales, tal como se observa en la Tabla 3. Esta disminución se atribuye al bloqueo parcial de poros por especies generadas durante la modificación superficial y a la ocupación del lumen por TMSCI, reduciendo la superficie disponible.

Tabla 3. Área superficial (S_{BET}), diámetro de poro (d_{poro}), volumen de poro (V_{poro}) y análisis elemental de los soportes.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	d_{poro} (nm)	V_{poro} ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	Análisis elemental		
				%N	%C	%H
HNT	53	12.7	0.16	0.00	0.02	1.74
HNT-Pyr	50	12.4	0.15	0.00	0.23	1.51
HNT- NH_2	48	11.7	0.14	0.13	0.86	1.58

La Tabla 3 resume los resultados del análisis elemental de los soportes HNT, HNT-Pyr, HNT- NH_2 , donde se observa que HNT no muestra contribución

asociada a materia orgánica derivada de C o N, y en los soportes modificados se observa aparición de C y modificación del contenido de H asociado a la inmovilización de TMSCl y al posterior tratamiento pirolítico. Para HNT-NH₂ se observa contribución de N asociada a la inmovilización de APTMS en la superficie interna del nanotubo, en línea con los resultados de ATR-FTIR y TGA.

La morfología de HNT y HNT-NH₂ fueron confirmadas mediante TEM como se observa en la Figura 7. Se observan estructuras tubulares huecas definidas, con una mediana de longitud de 91 y 95 nm y un diámetro externo de 42 y 44 nm respectivamente. Este resultado confirma que la órgano-funcionalización no cambia las dimensiones y morfología de HNT.

Los difractogramas de HNT, HNT-Pyr y HNT-NH₂ se muestran en la Figura 8. Para HNT prístino, los picos característicos a $2\theta = 12.1^\circ$, 20.1° , 24.6° y 35.0° , confirman la estructura cristalina monocíclica de la haloisita (JCPDS No. 29-1487) [72, 80]. Posterior a la funcionalización, para HNT-Pyr y HNT-NH₂, se mantienen las señales características y sólo se observa un agudizado asociado a procesos de reordenación de los átomos inducidos por el tratamiento térmico a 400°C.

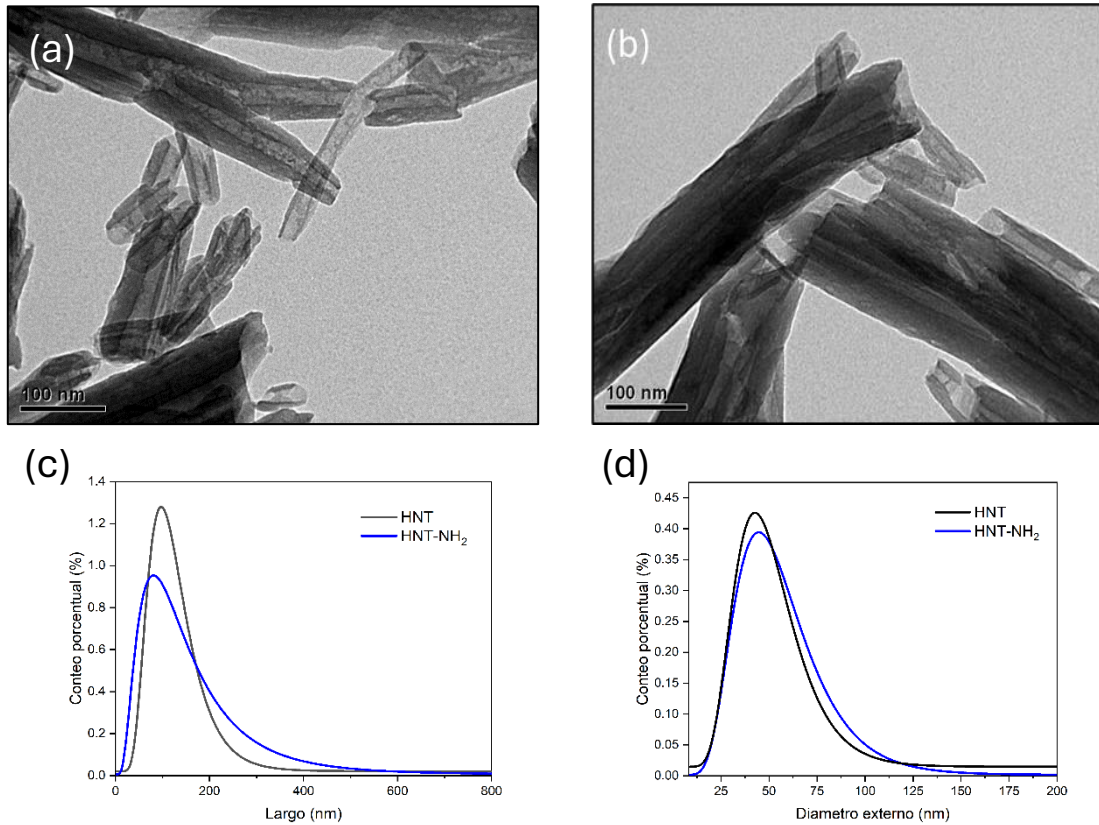


Figura 7. Micrografías TEM. HNT(a), HNT-NH₂ (b). distribución de largo y diámetro externo HNT (c-d).

Este incremento en la cristalinidad se atribuye a la eliminación de agua intersticial [81]. Estos resultados confirman que las modificaciones preservan la integridad estructural de HNT, presentando un leve reordenamiento de su estructura cristalina sin pérdida de su geometría cilíndrica.

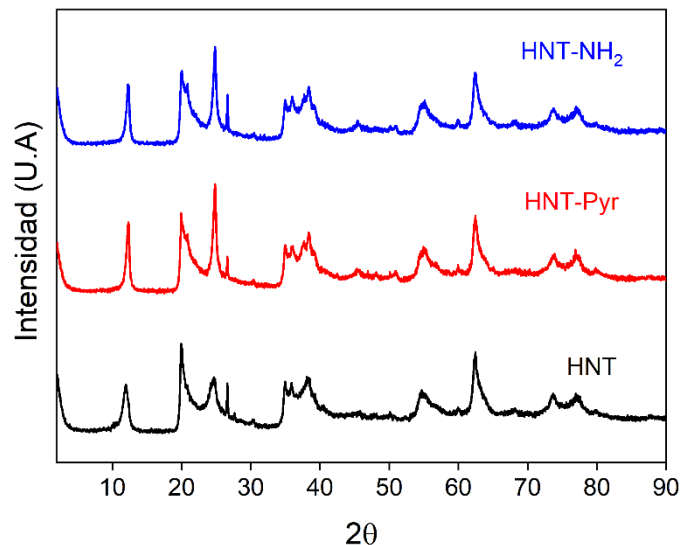


Figura 8. Perfiles de difracción de rayos X de los soportes.

4.2 CATALIZADORES DE Pd

4.2.1 Caracterización

El contenido de Pd en los catalizadores fue determinado mediante ICP-OES, cuyos resultados se resumen en la Tabla 4. Los valores obtenidos representan un contenido > 90% del valor nominal, lo que indica que el metal no se adsorbe durante el proceso de impregnación.

Los porcentajes de N, C e H en los catalizadores se determinan mediante análisis elemental, y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4. Para todos los catalizadores con carga metálica, el contenido de N es constante lo que confirma que la contribución en N en el soporte HNT-NH₂ permanece tras el tratamiento térmico de reducción.

Tabla 4. Porcentaje de análisis elemental y carga metálica de los catalizadores de Pd.

Material	ICP-OES (Pd%)	Análisis elemental		
		%N	%C	%H
HNT	---	0.00	0.02	1.74
HNT-NH ₂	---	0.14	0.86	1.58
0.10Pd/HNT-NH ₂	0.08	0.13	0.82	1.52
0.25Pd/HNT-NH ₂	0.23	0.14	0.81	1.55
0.50Pd/HNT-NH ₂	0.46	0.14	0.96	1.58
0.50Pd/HNT*	0.41	0.00	0.02	1.71

*Catalizador control

Las propiedades texturales fueron determinadas mediante isothermas adsorción-desorción N₂ a -196°C las que se muestran en la Tabla 5. Se observa una leve disminución de S_{BET} y d_{poro}, del soporte con la adición de Pd la que se atribuye a la deposición de Pd-NPs, lo que reduce el área superficial disponible.

Tabla 5. Propiedades superficiales y diámetro de los catalizadores de Pd a diferentes cargas metálicas.

Material	S _{BET} (m ² /g)	d _{poro} (nm)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	d _{TEM}	D _{Pd}
HNT	53	12.7	0.16	---	---
HNT-NH ₂	48	11.7	0.14	---	---
0.10Pd/HNT-NH ₂	42	11.4	0.14	1.5 ± 0.6	0.60
0.25Pd/HNT-NH ₂	43	11.5	0.15	1.8 ± 1.6	0.50
0.50Pd/HNT-NH ₂	42	11.5	0.14	2.2 ± 0.4	0.41

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores a diferentes cargas metálicas se presentan en la Figura 9. Todos los difractogramas muestran un

perfil similar al del soporte HNT-NH₂ lo que demuestra que el tratamiento de impregnación del precursor metálico y posterior reducción térmica a 200°C por el período de 1h no modifica la naturaleza cristalina del soporte. Además, no se observó ninguna difracción atribuida a la contribución de cristales de Pd metálico lo que indica que el tamaño del cristal de la fase activa debe ser menor al de límite de detección de 5 nm que posee esta técnica analítica [82].

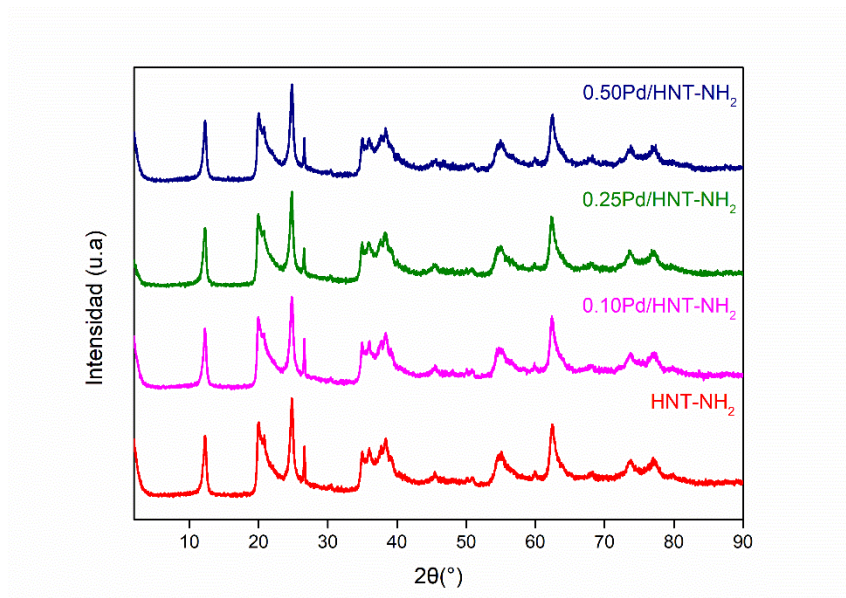


Figura 9. Difractogramas de los catalizadores con Pd-NPs a diferentes cargas metálicas.

La Figura 10 muestra las micrografías TEM de los catalizadores de Pd. Se observa una morfología esférica distribuidas de forma uniforme principalmente en el lumen de los nanotubos con un tamaño de partícula similar para todas las cargas metálicas, lo que indica que la modificación con APTMS permite controlar el tamaño de Pd-NPs.

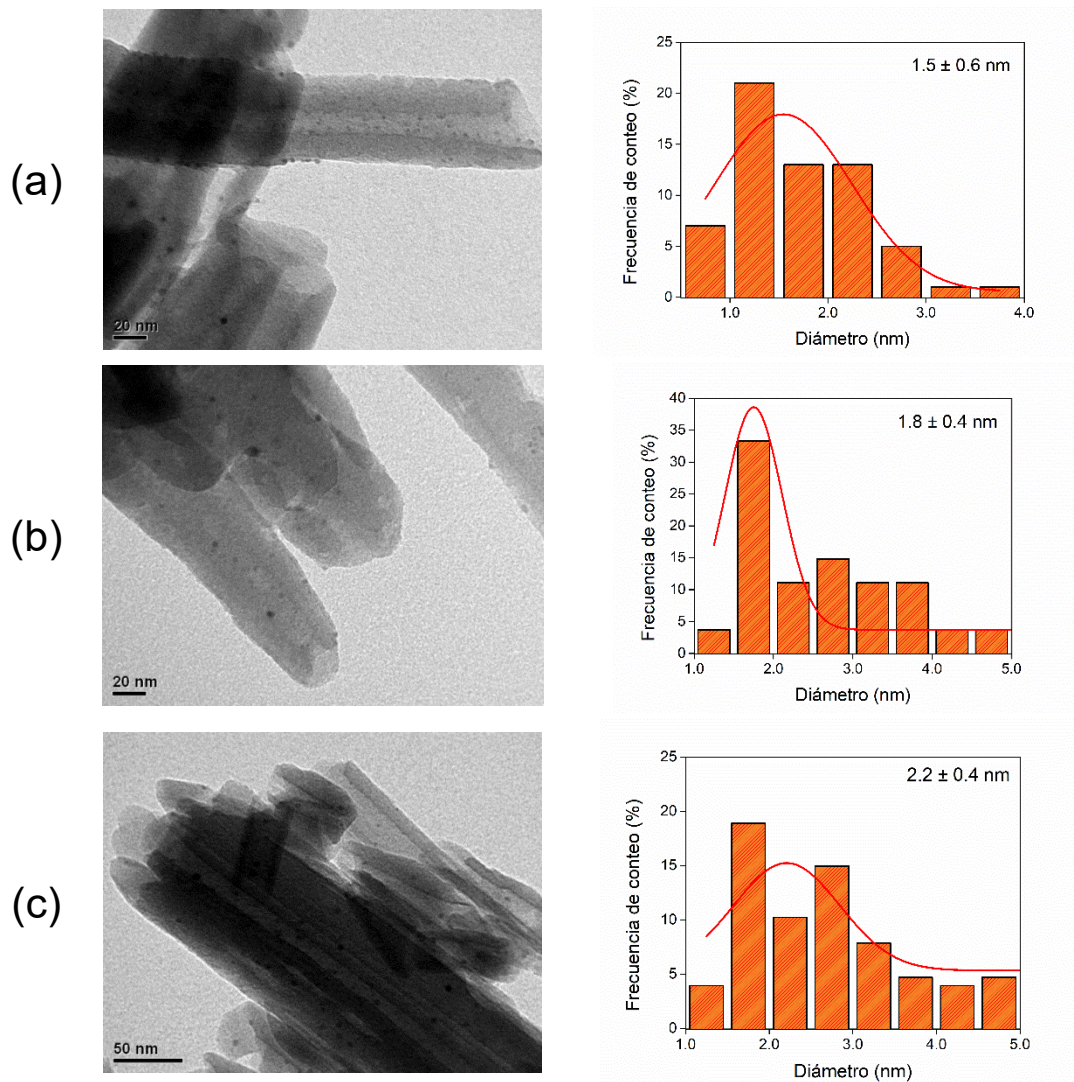


Figura 10. Micrografías TEM y distribución de tamaño de Pd-NPs. (a) 0.10Pd/HNT-NH₂, (b) 0.25Pd/HNT-NH₂ y (c) 0.50Pd/HNT-NH₂.

La caracterización por XPS se muestra en la Figura 11. En este caso, sólo se mostrará el resultado para el sistema 0.50Pd/HNT-NH₂ que fue el que mostrar los mejores resultados de actividad como se discutirá en la sección 4.2.2. El espectro survey de XPS (survey de sus siglas en inglés) de la Figura 11a muestra la

contribución superficial de las especies de Si, Al, C, N y Pd lo que confirma los resultados de caracterización discutidos previamente. La ausencia de especies de Cl indica que el método de preparación permite eliminar este elemento durante el proceso de síntesis de Pd-NPs a partir del precursor $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$. Para fines comparativos, se realizó el análisis XPS para el soporte HNT y HNT-NH₂ los que se muestran en el Anexo 2. Las energías de ligadura (BE de su sigla en inglés) se resumen en la Tabla 6. El soporte prístino HNT muestra una señal de Si 2p con dos componentes a BE de 103.2 eV y 101.8 eV asociadas las especies Si-OH de la capa externa y Si-O de la intercapa, respectivamente [83]. Luego de la modificación para obtener HNT-NH₂ se observa que la señal asociada a Si-OH se desplaza a valores de BE 103.7 eV como consecuencia del cambio del ambiente químico al modificar la superficie externa de HNT con TMSCl y posterior tratamiento pirolítico en la superficie externa. Además, se detecta una disminución abrupta de la relación superficial Si-OH/Si-O asociada a la sililación de la superficie disminuyendo la densidad de grupos Si-OH, lo que se correlaciona con los resultados obtenidos por medidas de movilidad electroforética. Para 0.50Pd/HNT-NH₂ no se observan diferencias en las señales a Si 2p con HNT-NH₂, lo que indica que la deposición de Pd-NPs ocurre en el lumen de HNT-NH₂.

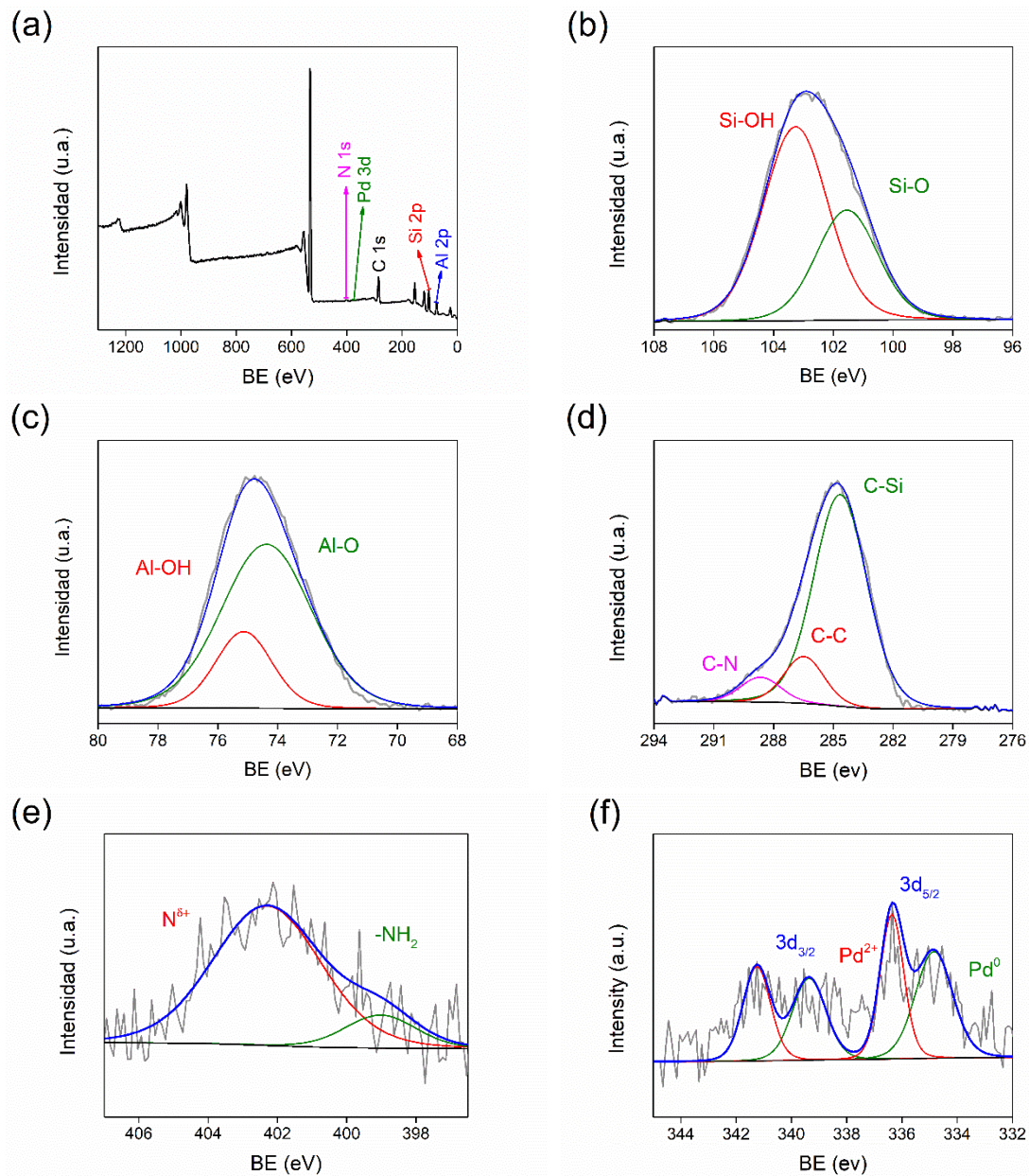


Figura 11. Caracterización por XPS para el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂. (a) survey, (b) Si 2p, (c) Al 2p, (d) C 1s, (e) N 1s y (f) Pd 3d

Para Al 2p se observan señales a 75.2 eV y 74.6 eV para el soporte HNT que se atribuyen a especies de Al-OH del lumen y Al-O de la intercapa de HNT [83].

Luego de la órgano-modificación del soporte HNT, no se observan cambios significativos en las BE para Al 2p, sin embargo, la relación superficial Al-OH/Al-O disminuye debido a la modificación de las especies Al-OH para formar enlaces Al-O-Si atribuidos a la inmovilización de ATPMS en el lumen (Tabla 6), y está en línea con los resultados de caracterización por ATR-FITR. Para HNT-NH₂ se observan tres contribuciones para C 1s: enlaces C-Si a 284.5 eV provenientes de la modificación externa, enlaces C-C a 285.8 eV y enlaces C-N de APTMS inmovilizado en el lumen a 288.3 eV (Anexo 2). De ellas, la contribución de especies C-Si es la más importante debido a la modificación de la superficie externa con TMSCl y posterior tratamiento de pirolisis realizado al soporte previo a la inmovilización de APTMS. Para el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂ se encuentra que la señal C-Si se mantiene constante y las señales de C-C y C-N sufren un desplazamiento a valores de BE superiores como consecuencia de la deposición de las Pd-NPs sobre HNT-NH₂ (Figura 11d). Este incremento en la BE se atribuye a la retrodonación de densidad electrónica de ATPMS a la fase activa debido a su efecto estabilizante.

Tabla 6. Energías de ligadura, porcentaje de metal y relación superficial de elementos para HNT, HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT-NH₂ determinado por XPS.

Material	Energía de Ligadura (eV)						Relación superficial				
	Si 2p	Al 2p	C 1s	N 1s	Pd 3d _{3/2}	Pd 3d _{5/2}	$\frac{\text{SiOH}}{\text{SiO}}$	$\frac{\text{AlOH}}{\text{AlO}}$	$\frac{\text{C-C}}{\text{C-N}}$	$\frac{\text{N}}{\text{N}^{\delta+}}$	$\frac{\text{Pd}^0}{\text{Pd}^{2+}}$
HNT	103.2 (94)	75.2 (40)	--	--	--	--	16	0.7	--	--	--
	101.8 (6)	74.6 (60)									
HNT-NH ₂	103.7 (77)	75.2 (28)	288.3 (8)	402.7 (58)	--	--	3.3	0.4	0.3	0.7	--
	101.6 (23)	74.4 (72)	285.8 (32)	399.1 (42)							
0.50Pd/HNT-NH ₂	103.7 (79)	75.1 (23)	288.6 (7)	402.5 (87)	341.3 (25)	336.4 (25)	3.8	0.3	0.2	0.1	1.0
	101.6 (21)	74.4 (77)	285.9 (31)	399.0 (13)	339.4 (25)	336.2 (25)					

El análisis de N 1s muestra para HNT-NH₂ contribución de dos señales a BE de 402.7 eV y 399.1 eV, respectivamente, las que se asignan a especies de N en dos posibles configuraciones: grupos -NH₂ libres (399.1 eV) y grupos -NH₂ en fuerte interacción con el soporte formando especies N^{δ+} (402.7 eV). Para 0.50Pd/HNT-NH₂ se observa que el valor de las BE no varía de forma significativa, sin embargo, cambia la contribución de las especies -NH₂ y N^{δ+} tal como se observa en la Figura 11e y en la Tabla 6. La relación N/N^{δ+} decrece desde 0.7 (en el soporte) a 0.1 indicando que la coordinación de las especies -NH₂ con Pd-NPs incrementa la contribución de las especies N^{δ+}. Para las señales de Pd 3d se observan dos contribuciones correspondientes a Pd 3d_{5/2} y Pd 3d_{3/2} en estado de Pd⁰ a BE 339.4 eV y 336.2 eV, respectivamente, como se muestra en la Figura 11f y la Tabla 6 [83]. La presencia de especies de Pd²⁺ a BE 341.3 eV y 336.4 eV se atribuyen a la reducción incompleta del precursor PdL_{4-x}(HNT-NH₂)_x durante la síntesis del catalizador. La relación superficial de Pd⁰/Pd²⁺ = 1.0 corrobora que en el catalizador presenta especies de Pd⁰ en la superficie. Esto permite sugerir que la presencia de especies parcialmente oxidadas de Pd²⁺ generan un incremento en la contribución de especies N^{δ+} al estar en íntimo contacto con Pd-NPs.

4.2.2 Actividad catalítica

Los catalizadores de Pd se evalúan en la hidrogenación de FUR y NB en régimen cinético, y se estudia el efecto de: (a) carga metálica, (b) temperatura de reacción,

(c) presión de hidrógeno, (d) reciclabilidad para el mejor catalizador. Los experimentos de control en ausencia de catalizador y empleando los soportes de HNT-Pyr y HNT-NH₂ indican que, en las condiciones de reacción utilizadas, la barrera cinética para la hidrogenación de ambos sustratos requiere de un centro metálico (Anexo 3).

4.2.2.1 Hidrogenación de furfural

La Figura 11a muestra la conversión de FUR para los catalizadores Pd/HNT-NH₂. Todas las curvas de conversión en función del tiempo se ajustan a un modelo cinético de pseudo-primer orden, y muestran un tiempo de inducción de 10 min. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de especies de Pd^{δ+} detectadas por XPS para todos los sistemas 0.50Pd/HNT-NH₂, y extrapoladas para los otros catalizadores. El tiempo de inducción se atribuye a que en las condiciones de reacción (120 °C y 30 bar de presión de H₂), la fracción de Pd⁰ puede quimisorber H₂ y ayudar a la reducción de las especies superficiales de Pd oxidadas activando el proceso luego de 10 min de iniciada la reacción. La Figura 11b muestra el ajuste cinético con una tendencia para los valores de la pseudo-constante de primer orden (k') de 0.10Pd/HNT-NH₂ (0.0089 min⁻¹) < 0.25Pd/HNT-NH₂ (0.0140 min⁻¹) < 0.50Pd/HNT-NH₂ (0.0149 min⁻¹).

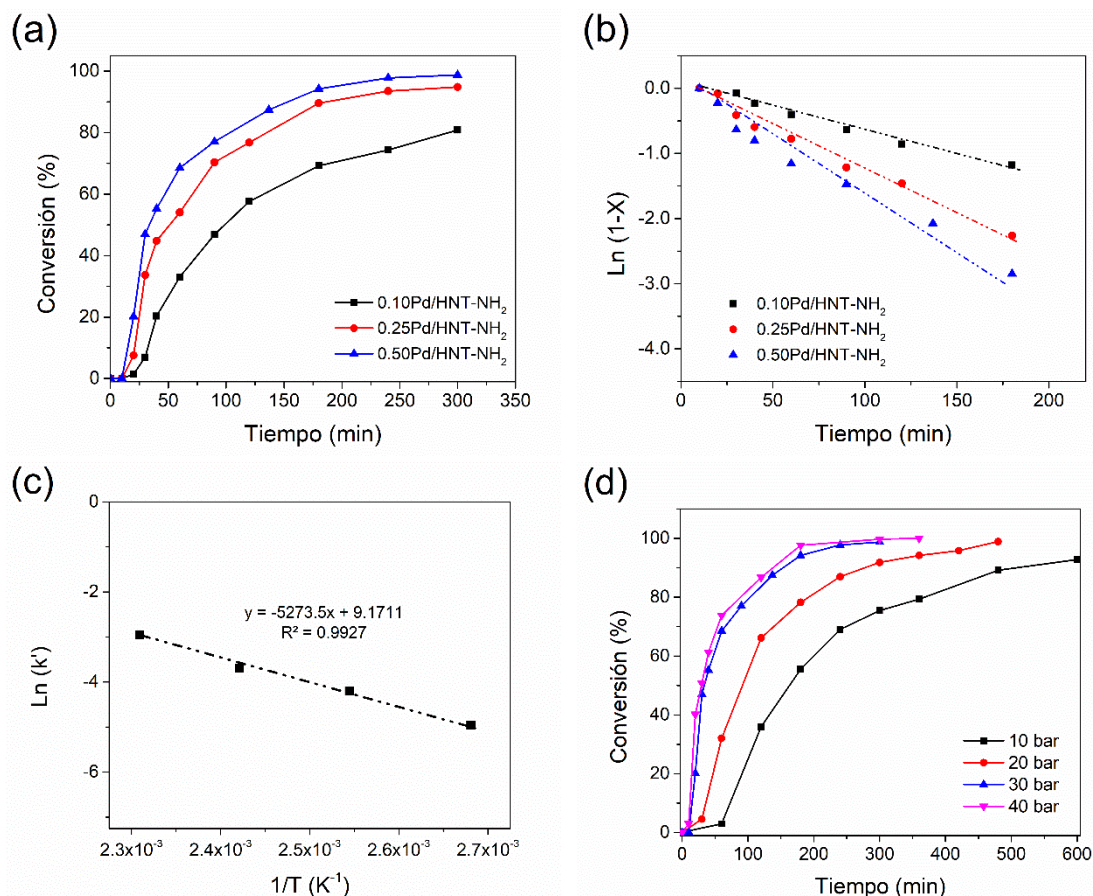


Figura 11. Resultados catalíticos para las diferentes condiciones operacionales de la hidrogenación de FUR. (a) conversión en función del tiempo, (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden, (c) energía de activación aparente para 0.50Pd/HNT-NH₂ y (d) efecto de la presión para 0.50Pd/HNT-NH₂.

Los valores de TOF de 28 min⁻¹ para 0.10Pd/HNT-NH₂, 62 min⁻¹ para 0.25Pd/HNT-NH₂ y 83 min⁻¹ para 0.50Pd/HNT-NH₂ muestran para la hidrogenación de FUR, en el rango de Pd-NPs estudiado, que la reacción es sensible a la estructura. Lo anterior está en línea con lo reportado en literatura con en relación con el efecto del tamaño de las Pd-NPs en la hidrogenación de

FUR [84, 85]. Las Pd-NPs con un rango de tamaño de < 3.0 nm exhiben una mayor actividad catalítica la hidrogenación de FUR debido a que la óptima relación superficie-volumen facilita la adsorción de los sustratos [84]. Para la serie de catalizadores Pd/HNT-NH₂ se observa un comportamiento opuesto, ya que la actividad catalítica decrece a medida que disminuye el tamaño de partícula de Pd-NPs. Este resultado se correlaciona con lo reportado por Rogers y col. [86] en que la disminución en el tamaño de Pd-NPs disminuye la actividad catalítica como consecuencia de la estabilización de los dominios metálicos por parte de agentes estabilizantes como poli-[vinilalcohol] (PVA). Por lo tanto, los resultados obtenidos indican que la presencia del agente estabilizante disminuye el tamaño de partícula de Pd y la superficie metálica disponible como sitio activo para la hidrogenación de FUR. Los catalizadores 0.10Pd/HNT-NH₂ y 0.25Pd/HNT-NH₂ al presentar tamaño de partícula menor, la cobertura por APTMS inmovilizado disminuye la disponibilidad del centro metálico en la reacción de hidrogenación.

La selectividad hacia FOL como producto de la hidrogenación de FUR también muestra una dependencia en relación con el tamaño de partícula de Pd como se muestra en el Anexo 4.1. La hidrogenación de FUR produce FOL en catalizadores basados en Pd [40], por lo que, en los sistemas estudiados, la acumulación de FOL produce solo la hidrogenación del anillo de furano para producir THFOH (Ruta 1 esquema Figura 4). Estos resultados son consistentes con lo reportado por Mironenko y col. [87] para la hidrogenación de FUR empleando un catalizador Pd/C, en que la capacidad de hidrogenación de catalizadores de Pd depende de

la distribución del tamaño de las NPs metálicas. Los catalizadores de Pd/HNT-NH₂, muestran una distribución de tamaño de Pd-NPs < 3.0 nm lo que promueve la ruta de hidrogenación del grupo C=O como primera etapa y consecutivamente la hidrogenación del anillo de furano para dar paso a la formación del producto THFOH evitando la vía de reacción de hidrodesoxigenación (HDO) o apertura de anillo.

Debido a su superior rendimiento catalítico, se selecciona el sistema 0.50Pd/HNT-NH₂ para un estudio dependiente de la temperatura y determinar la energía de activación aparente (E_{aa}) de la hidrogenación de FUR mediante la ecuación de Arrhenius (Anexo A1.2) a un rango de temperatura entre 100°C – 160°C. La Figura 11c muestra una dependencia directa de la temperatura, con $k'_{160^{\circ}\text{C}} > k'_{140^{\circ}\text{C}} > k'_{120^{\circ}\text{C}} > k'_{100^{\circ}\text{C}}$ y una E_{aa} de 43.0 kJ mol⁻¹. La distribución del producto muestra la misma tendencia a todas las temperaturas evaluadas como se muestra en el Anexo 4.2. Este resultado indica que el aumento de la temperatura de reacción desde 120 a 160 °C no proporciona suficiente energía para iniciar la hidrodesoxigenación (HDO) del enlace C-OH en FOL para producir 2MFUR o en el producto THFOH para producir 2MTHF, así como tampoco la ruptura del enlace C-O en el anillo de tetrahidrofurano para producir los respectivos alcoholes lineales. Shanmugaraj y col. [88] reportan una $E_{aa} = 55.6$ kJ mol⁻¹ para Pd-NP soportadas en nanoláminas de TiO₂ depositando el metal con un método similar al reportado en esta tesis, utilizando APTMS como catalizador para la hidrogenación de FUR bajo condiciones de reacción similares

(20 bar de presión de H₂, 140°C de temperatura y n-dodecano como solvente). En esta tesis, el catalizador de 0.50Pd/HNT-NH₂ muestra una actividad superior o comparable al lograr una mayor conversión de FUR (~100%) y selectividad hacia THFOH (> 99%) en condiciones de reacción moderadas, temperatura de reacción de 120°C y bajo contenido de Pd (0.5 % en masa).

En la Figura 11d se muestra la influencia de la presión de H₂. Un aumento en la presión de H₂ de 10 bar a 40 bar incrementa significativamente la velocidad de hidrogenación del FUR a THFOH y disminuye el tiempo de inducción. El FUR se hidrogena completamente y se convierte selectivamente en THFOH a todas las presiones evaluadas, incluso a 40 bar de presión de H₂. No se detectan cambios en la distribución del producto durante la hidrogenación, lo que indica que la presión de H₂ influye en la velocidad de reacción, pero no en la distribución del producto (Anexo 4.3). Este resultado concuerda con lo reportado por Byun y col. [89] para la hidrogenación de FUR utilizando catalizadores de Pd, que reportan mayor formación de THFOH y reducción del tiempo de inducción como consecuencia del incremento de la disponibilidad de H₂ en la fase líquida lo que ayuda a la activación del catalizador de Pd.

Para verificar la proyección del catalizador se estudió la reciclabilidad para la hidrogenación de FUR. El procedimiento consistió en pruebas de ciclos consecutivos para el catalizador bajo las mismas condiciones de reacción. Tras cada ciclo de reacción, el catalizador se recuperó mediante filtración y se evaluó

su rendimiento catalítico, composición química y propiedades fisicoquímicas. La conversión de FUR y la selectividad para THFOH en función del número de experimentos se muestra en la Figura 12a. El catalizador de 0.50Pd/HNT-NH₂ muestra una estabilidad moderada sin cambios significativos durante 10 ciclos, con una actividad catalítica mayor al 84% de conversión de FUR y una selectividad mayor al 99% para THFOH después de 360 min en cada ciclo de reacción. Para un conocimiento más profundo del fenómeno, se estudia la estabilidad en función de la constante cinética de pseudo primer orden k' para cada ciclo expresando la estabilidad como una función de k_{app} :

$$k_{app}(\%) = \frac{k'_{ciclo,n}}{k'_{ciclo,1}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

donde k_{app} es índice porcentual comparativo empleando el catalizador fresco y el reciclado, $k'_{ciclo,n}$ corresponde a la pseudo-constante de velocidad determinada en el ciclo n y $k'_{ciclo,1}$ a la pseudo-constante de velocidad determinada para el catalizador fresco. Se encuentra que el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂ muestra una estabilidad moderada durante los 360 min de reacción, con una disminución permanente del valor de k_{app} llegando a un 32% en el décimo ciclo de reacción, lo que evidencia que el catalizador se desactiva de forma continua con los ciclos consecutivos de reacción. Como forma de contrastar el efecto de la estabilidad del catalizador 0.5Pd/HNT-NH₂, se evaluó la actividad catalítica y reciclabilidad para un catalizador 0.5Pd/HNT preparado al mismo contenido metálico nominal sobre HNT prístino. Su caracterización se

adjunta en el Anexo 4.4. Para los catalizadores frescos, el consumo de FUR a lo largo del tiempo se ajustó a un modelo cinético de pseudo-primer orden con un valor k' de 0.0109 min^{-1} para 0.50Pd/HNT y de 0.0149 min^{-1} para 0.50Pd/HNT-NH₂ (Anexo 4.4 Figura A4.4.2). Los valores de TOF fueron 74 min^{-1} para 0.50Pd/HNT y 83 min^{-1} para 0.50Pd/HNT-NH₂, lo que indica una eficiencia catalítica comparable para ambos catalizadores en la hidrogenación de FUR. Lo anterior se correlaciona con las características del catalizador pues poseen tamaños de Pd-NPs similares (Anexo 4.4, Figura A4.4.1c-d). La conversión de FUR y la selectividad para THFOH en función del número de experimentos se muestran en la Figura 12b. Se observa que las pruebas de reciclabilidad del catalizador 0.50Pd/HNT muestran una baja estabilidad, con una caída continua hasta el sexto ciclo de operación alcanzando una conversión de FUR de 50% y una selectividad de THFOL de 80% con acumulación de FOL como producto intermediario. Se encuentra una drástica disminución en la k_{app} a lo largo de los ciclos catalíticos llegando a un valor de 17% en el último ciclo de operación, lo que confirma la desactivación continua del catalizador durante los estudios de reciclabilidad.

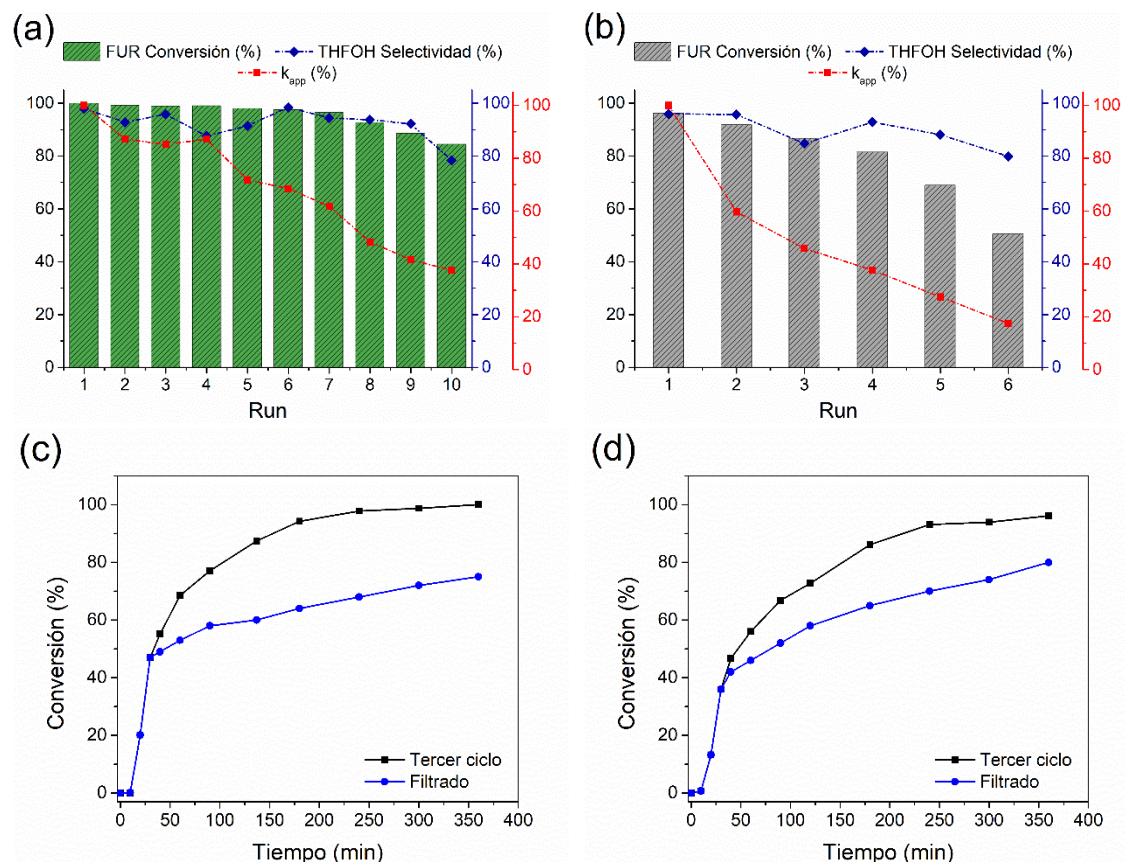


Figura 12. Estudios de reciclo para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT para la hidrogenación de FUR. (a) reciclo 0.50Pd/HNT-NH₂ (b) reciclo 0.50Pd/HNT, (c) filtrado post- tercer ciclo 0.50Pd/HNT-NH₂ y (d) filtrado post- tercer ciclo 0.50Pd/HNT.

Para evaluar el mecanismo de desactivación, se realizó caracterización post-reacción para los catalizadores recuperados tras el último ciclo de reacción. La lixiviación de Pd-NPs se confirmó mediante ICP-OES donde se detecta una disminución del 0.46% a 0.35% para 0.50Pd/HNT-NH₂ y de 0.41% a 0.19% en masa para 0.50Pd/HNT. Además, se realizaron pruebas de filtrado en caliente después del tercer ciclo que se muestra en la Figura 12c-d. Luego de la separación del catalizador del medio de reacción, se observa conversión de FUR

en el medio líquido donde la tendencia es $0.50\text{Pd}/\text{HNT} > 0.50\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$, lo que indica que uno de los mecanismos de desactivación del catalizador es por lixiviación de Pd-NPs al medio líquido. La caracterización por TEM de los catalizadores recuperados muestra evidencia de incremento del tamaño de Pd-NPs de 3.4 ± 1.2 nm después del ciclo final (Figura 13a y 13c), lo que indica que el catalizador de $0.50\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$ experimentó una sinterización de la fase activa. Este fenómeno también se observa para el catalizador de $0.50\text{Pd}/\text{HNT}$ donde se observa un tamaño de Pd-NPs de 4.5 ± 2.1 nm posterior al último ciclo de operación

A partir de los resultados obtenidos se plantea como posible mecanismo de desactivación del catalizador, la acumulación de THFOH durante los ciclos de reacción. En las condiciones de operación (120 °C y 30 bar de presión de H_2), el THFOH puede actuar como un nucleófilo promoviendo reacciones solvotérmicas con la superficie del soporte disminuyendo la estabilización de las Pd-NPs. La mayor estabilidad a la reciclabilidad del catalizador de $0.50\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$ se atribuye a la interacción metal-amina entre las Pd-NPs encapsuladas en el lumen órgano-funcionalizado, así como a los efectos de confinamiento de Pd-NPs depositadas en la superficie interna de HNT-NH_2 .

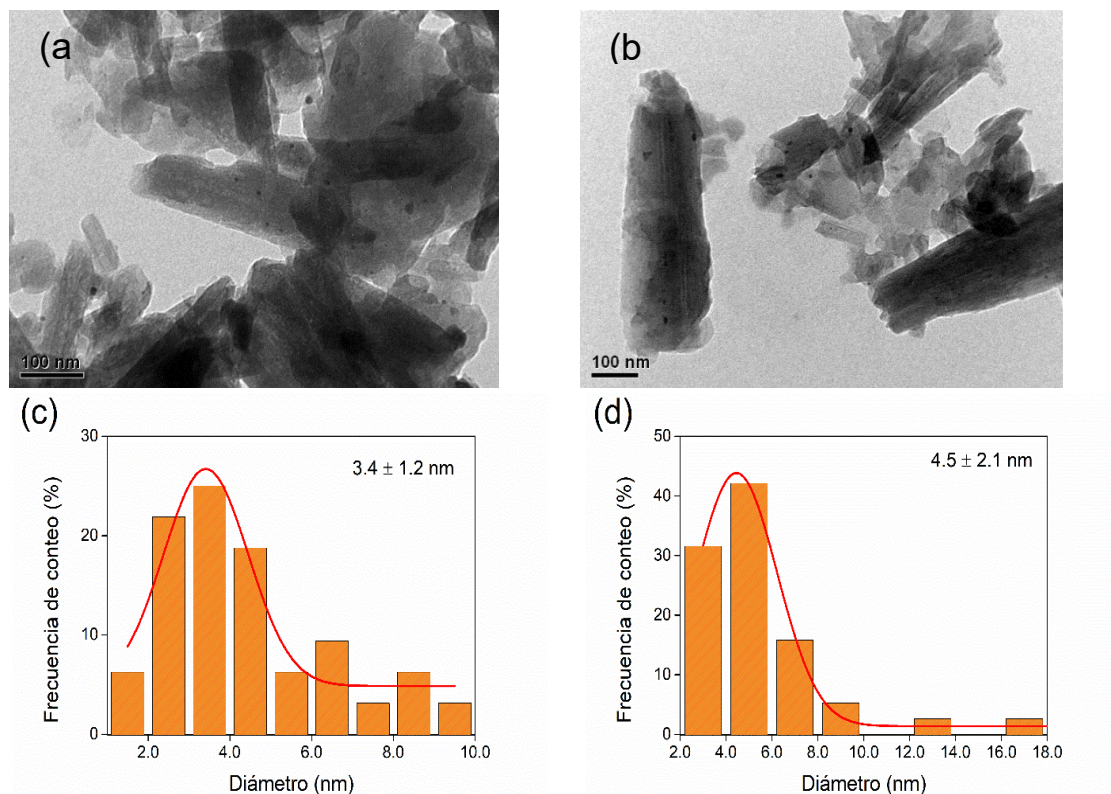


Figura 13. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT reciclados en la hidrogenación de FUR. (a) Imagen de TEM para 0.50Pd/HNT-NH₂ (b) imagen de TEM para 0.50Pd/HNT, (c) distribución de Pd-NPs para 0.50Pd/HNT-NH₂ y (d) distribución de Pd-NPs para 0.50Pd/HNT.

4.2.2.2 Hidrogenación de nitrobeneno

La hidrogenación de nitrobeneno se empleó como reacción test para estudiar la capacidad de los catalizadores Pd/HNT-NH₂ para producir aminas aromáticas. Los experimentos de control realizados en ausencia del catalizador mostraron un comportamiento similar al observado en la hidrogenación FUR (Anexo 3). La molécula de NB no se hidrogena en ausencia de Pd-NPs. La Figura 14a muestra la conversión de NB utilizando los catalizadores de Pd/HNT-NH₂. El consumo de

NB en función del tiempo se ajusta a un modelo cinético de pseudo-primer orden con un tiempo de inducción de 30 min. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de $\text{Pd}^{\delta+}$ tal como se discute en la sección de hidrogenación de FUR. El mayor tiempo de inducción para la hidrogenación de nitrobenzono (30 min) en comparación hidrogenación FUR (10 min) se atribuye a las condiciones de reacción utilizadas de 30 °C y 10 bar de presión de H_2 . A estas condiciones, la reducción de las especies de oxidadas de Pd en la superficie de los catalizadores es más lenta en comparación lo que retarda el inicio de la reacción. Las curvas de conversión versus tiempo también muestran una tendencia diferente a la hidrogenación de FUR con el orden de k' de $0.10\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$ (0.0025 min^{-1}) < $0.25\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$ (0.0104 min^{-1}) < $0.5\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$ (0.0262 min^{-1}) tal como se muestra en la Figura 15b. Los valores de TOF de 186 min^{-1} para $0.10\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$, 986 min^{-1} para $0.25\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$ y 2911 min^{-1} para $0.50\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$, indica una mayor eficiencia catalítica para la hidrogenación de NB con el catalizador de $0.50\text{Pd}/\text{HNT-NH}_2$. La selectividad muestra que el producto principal es la anilina (AN), con solo una pequeña cantidad de nitrosobenceno (NBO) y N-fenil-hidroxilamina (NBOH) como intermediarios. Se ha reportado que la hidrogenación catalítica de NB está controlada por el ataque nucleofílico en el grupo $-\text{NO}_2$ producido por el hidrógeno quimisorbido en el centro metálico [44] y puede seguir dos rutas, tal como se muestra en la Figura 3.

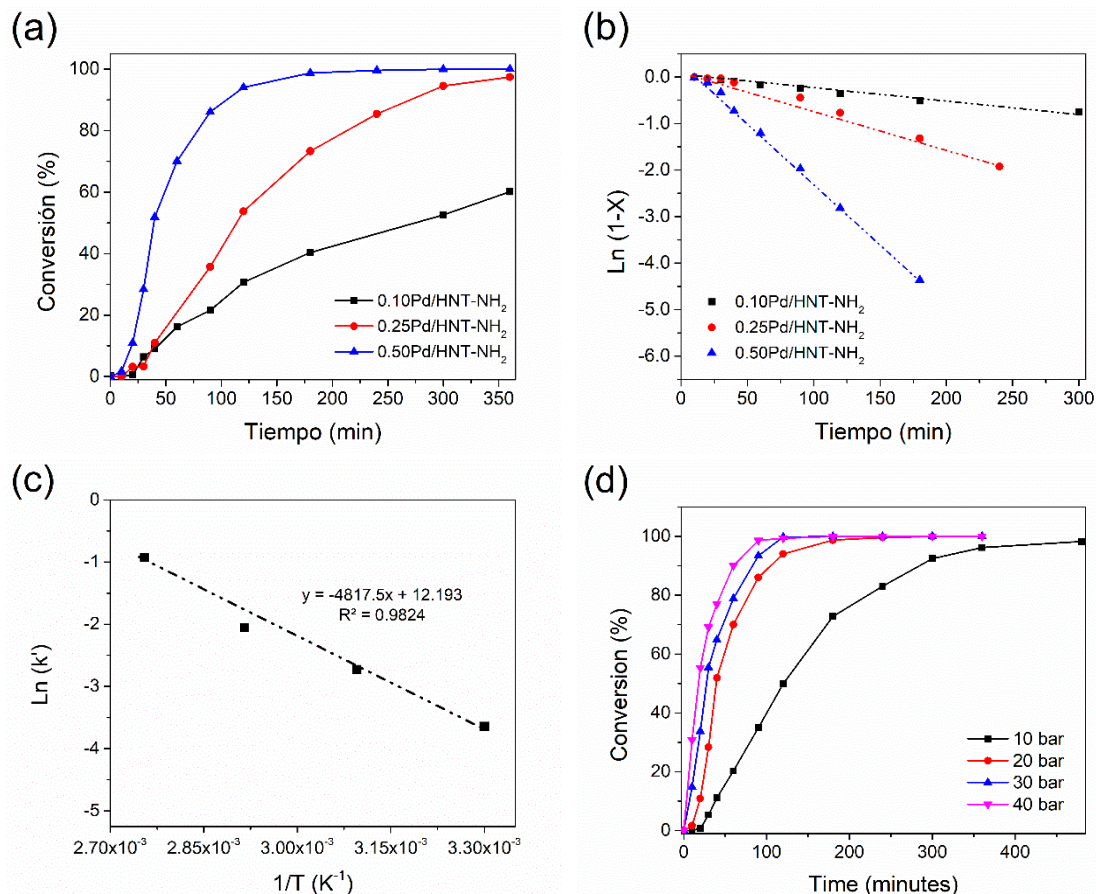


Figura 14. Resultados catalíticos para las diferentes condiciones operacionales de la hidrogenación de NB. (a) conversión en función del tiempo y (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden, (c) energía de activación aparente para el sistema 0.50Pd/HNT-NH₂ y (d) efecto de la presión para el sistema 0.50Pd/HNT-NH₂.

En este contexto, los catalizadores Pd/HNT-NH₂ muestran una ruta directa con una acumulación despreciable de los intermediarios NBO y NBOH (Anexo 4.5). El catalizador 0.5Pd/HNT-NH₂ se selecciona para estudiar el efecto de la temperatura, presión de hidrogeno y reciclabilidad. El efecto de la temperatura se estudia entre 30°C – 90°C manteniendo constante las otras variables operacionales. La Figura 14c muestra la dependencia directa de la temperatura

con un modelo de Arrhenius ajustado con $E_{aa} = 40.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, un valor de energía menor que la reportada de 46.3 kJ mol^{-1} para Pd-NPs soportadas en nanotubos de titanato modificados con catalizadores APTMS, reportada por Shanmugaraj y col. [42]. La distribución del producto muestra la misma tendencia a todas las temperaturas evaluadas (Anexo 4.6), lo que sugiere que la aparición de productos secundarios es independiente de la temperatura de las condiciones estudiadas. La Figura 14d muestra la influencia de la presión de H_2 en la hidrogenación catalítica de NB. Se observa que un aumento de la presión de H_2 de 5 bar a 20 bar incrementa significativamente la velocidad de hidrogenación y reduce el tiempo de inducción. El NB se hidrogena completamente y se convierte selectivamente en AN a todas las presiones de H_2 , de forma similar a la hidrogenación de FUR (Anexo 4.7). Esta evidencia indica un efecto similar del H_2 sobre la solubilidad en fase líquida, que mejora la actividad catalítica como la velocidad de reducción de las especies residuales de $\text{Pd}^{\delta+}$ en el sistema 0.50Pd/HNT-NH₂.

El estudio de la reciclabilidad del catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂ para la hidrogenación de NB se muestra en la Figura 15a. El catalizador Pd/HNT-NH₂ muestra una estabilidad reducida alcanzando como máximo 5 ciclos de reacción continuos con una conversión de NB de 71% y una selectividad de AN > 96%. Se observa una continua y significativa disminución de k_{app} durante los ciclos catalíticos llegando a un valor de 14%. Estos resultados confirman la desactivación del catalizador, más drástica que la observada durante la

hidrogenación de FUR. Se utiliza como control el catalizador de 0.50Pd/HNT para comparar la eficiencia del proceso de modificación del soporte.

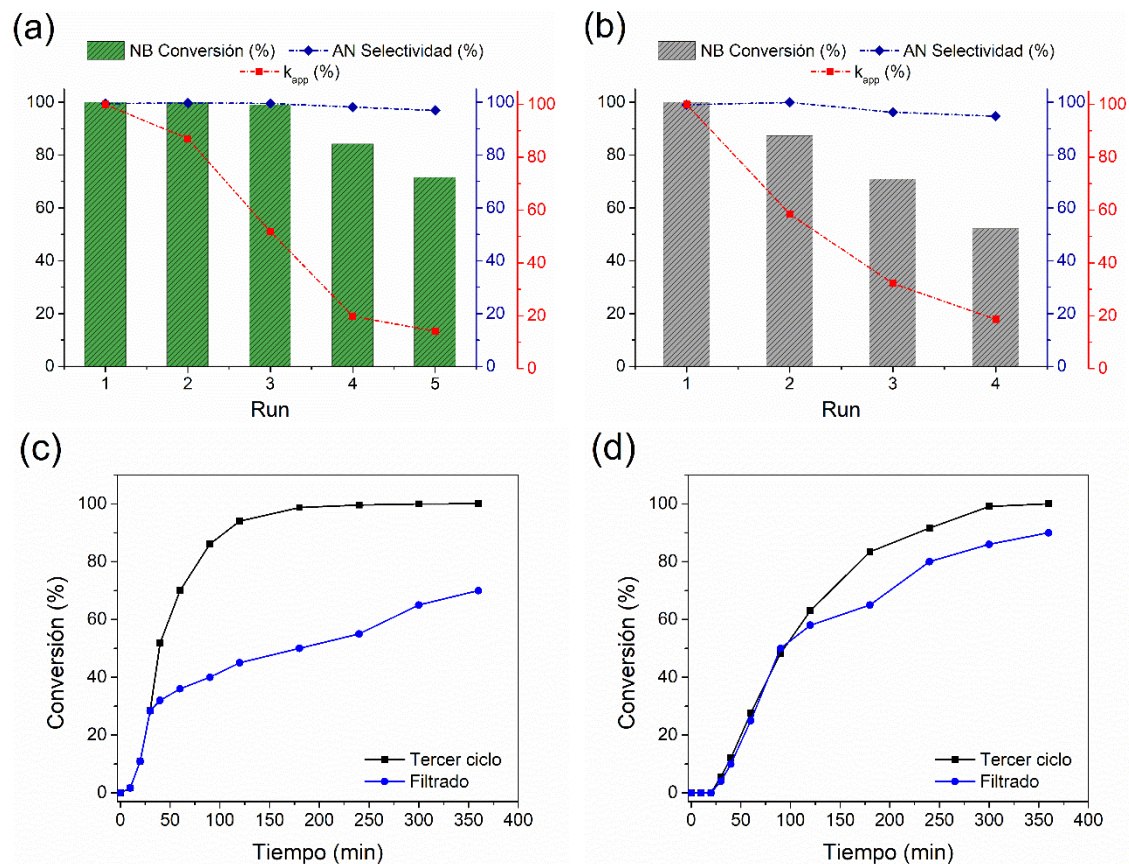
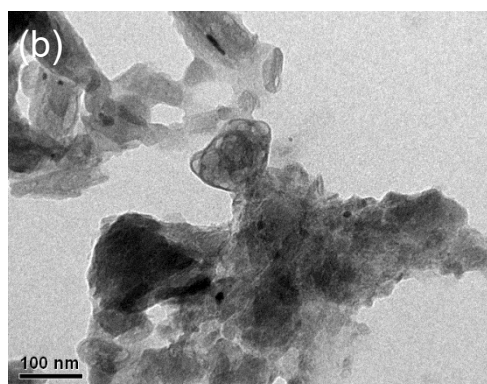
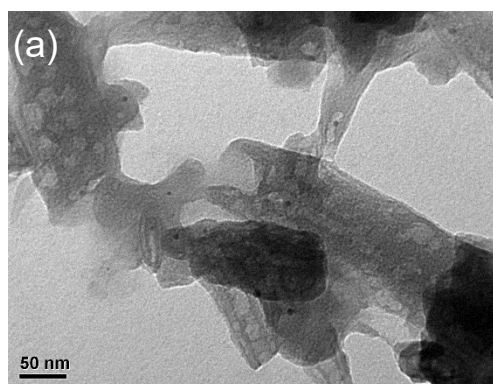


Figura 15. Estudios de reciclado para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT para la hidrogenación de NB. (a) reciclado 0.50Pd/HNT-NH₂ (b) reciclado 0.50Pd/HNT, (c) filtrado post- tercer ciclo 0.50Pd/HNT-NH₂ y (d) filtrado post- tercer ciclo 0.50Pd/HNT.

Para los catalizadores frescos, el consumo de NB se ajusta a un modelo cinético de pseudo-primer orden con un valor k' de 0.0118 min⁻¹ para 0.50Pd/HNT y de 0.0262 min⁻¹ para 0.50Pd/HNT-NH₂. Los valores de TOF de 1539 min⁻¹ para 0.50Pd/HNT y 2911 min⁻¹ para 0.50Pd/HNT-NH₂, indica una eficiencia superior del catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂ (Anexo 4.4 Figura A4.4.3). En los estudios de

reciclabilidad, el catalizador 0.50Pd/HNT muestra una estabilidad significativamente menor en comparación con 0.50Pd/HNT-NH₂, alcanzando 4 ciclos continuos con una conversión máxima de NB de 52% y una selectividad a AN > 97 % (Figura 15b) y una disminución de k_{app} del 14%.

Para explicar el proceso de desactivación, se realizaron caracterizaciones post-reacción para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT. La lixiviación de la fase activa se confirma mediante un análisis ICP-OES donde se encuentra una disminución desde 0.46% a 0.20% para 0.50Pd/HNT-NH₂ y desde 0.41% a 0.12% para 0.50Pd/HNT. Los ensayos de filtrado en caliente ratifican lixiviación a la fase líquida tal como se observa en la Figura 15c-d. Posterior al tercer ciclo catalítico, el filtrado de ambos catalizadores muestra un incremento de la conversión de NB con una tendencia 0.50Pd/HNT >> 0.50Pd/HNT-NH₂.



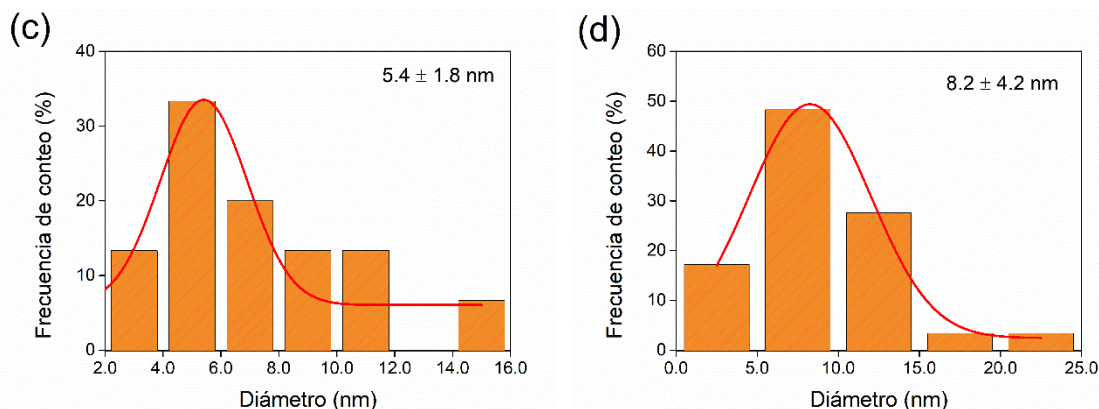


Figura 16. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT reciclados en la hidrogenación de FUR. (a) Imagen de TEM para 0.50Pd/HNT-NH₂ (b) imagen de TEM para 0.50Pd/HNT, (c) distribución de Pd-NPs para 0.50Pd/HNT-NH₂ y (d) distribución de Pd-NPs para 0.50Pd/HNT.

La caracterización por TEM de los catalizadores post-reacción muestra una sinterización evidente de Pd-NPs después del último ciclo (Fig. 16a-d) alcanzando valores de distribución de tamaño de Pd-NPs de 5.4 ± 1.8 nm para 0.50Pd/HNT-NH₂ y de 8.2 ± 4.2 nm para 0.50Pd/HNT. Estos resultados confirman desactivación por lixiviación de la fase activa y sinterización de las Pd-NPs. Este comportamiento se atribuye a la formación de H₂O como coproducto durante el proceso de hidrogenación de NB. A la temperatura de 30°C y una presión moderada de H₂ de 10 bar, la adsorción de H₂O en la superficie del HNT puede inducir la lixiviación y sinterización de las Pd-NPs en HNT y HNT-NH₂.

Estos resultados permiten concluir que la estabilidad de las Pd-NPs en los catalizadores de Pd/HNT y Pd/HNT-NH₂ en las reacciones de hidrogenación estudiadas es moderada, ya que la desactivación de los catalizadores en ciclos

de operación en continuo son consecuencia de los productos de reacción que se acumulan entre ciclos de operación. La mayor estabilidad del catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂ en la reacción de hidrogenación de FUR se atribuye a la interacción metal-nitrógeno en el soporte modificado que permite mejorar la eficiencia y reciclabilidad. La menor estabilidad del catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂, en la reacción hidrogenación de NB se atribuye a la formación de agua en el medio de reacción.

4.3 CATALIZADORES DE Au

4.3.1 Caracterización

El contenido de Au en los catalizadores se determina mediante ICP-OES, cuyos resultados se resumen en la Tabla 7. Los valores obtenidos se encuentran entre el 92-95% del valor nominal esperado, lo cual puede ser explicado debido a que el precursor metálico no se adsorbió por completo durante la preparación del catalizador.

Tabla 7. Porcentaje de análisis elemental y carga metálica de los catalizadores de Au a diferentes cargas metálicas.

Material	ICP-OES (Au%)	Análisis elemental		
		%N	%C	%H
HNT	---	0.00	0.02	1.74
HNT-NH ₂	---	0.14	0.86	1.58
0.10Au/HNT-NH ₂	0.095	0.13	0.85	1.54
0.25Au/HNT-NH ₂	0.230	0.13	0.85	1.53
0.50Au/HNT-NH ₂	0.460	0.13	0.84	1.54
0.50Au/HNT*	0.091	0.00	0.01	1.72

*Catalizador control

Los porcentajes de N, C e H determinados por análisis elemental se muestran en la Tabla 7. Los contenidos de N y de C prácticamente constantes, indican que la impregnación del precursor metálico (HAuCl₄) y posterior tratamiento térmico de reducción mantiene los componentes del soporte modificado (HNT-NH₂)

Las propiedades texturales determinadas mediante adsorción-desorción N₂ a -196°C se resumen en la Tabla 8. Se encuentran valores de S_{BET}, d_{poro} y V_{poro} para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ muy similares a HNT-NH₂ y la disminución

en el área superficial, diámetro y tamaño de poro para los catalizadores 0.25Au/HNT-NH₂ y 0.50Au/HNT-NH₂ al aumento de la carga metálica y Au-NPS de mayor tamaño detectadas por TEM.

Tabla 8. Propiedades texturales y diámetro de los catalizadores de Au a diferentes cargas metálicas.

Material	S_{BET} (m² g⁻¹)	d_{poro} (nm)	V_{poro} (cm³ g⁻¹)	d_{TEM} (nm)	D_{Au}
HNT	53	12.7	0.16	---	---
HNT-NH ₂	48	11.7	0.14	---	---
0.10Au/HNT-NH ₂	45	11.4	0.16	1.7 ± 0.5	0.65
0.25Au/HNT-NH ₂	35	10.5	0.15	4.6 ± 2.1	0.24
0.50Au/HNT-NH ₂	35	10.1	0.14	6.4 ± 1.8	0.17

Debido a la naturaleza fotoactiva de las Au-NPs, se procede a realizar un análisis de DRS UV-Vis para determinar su comportamiento óptico en función de sus propiedades fisicoquímicas y tamaño de partícula. La capacidad de absorción es evaluada en el rango visible de 500-600 nm y se muestra en la Figura 17. Se observa el pico característico asociado a la resonancia de plasmón superficial (SPR) de las Au-NPs a 550 nm [90] que indica que mayoritariamente las Au-NPs son esféricas. Los cambios en la intensidad de la señal se asocian a mayor tamaño de las Au-NPs con la carga metálica.

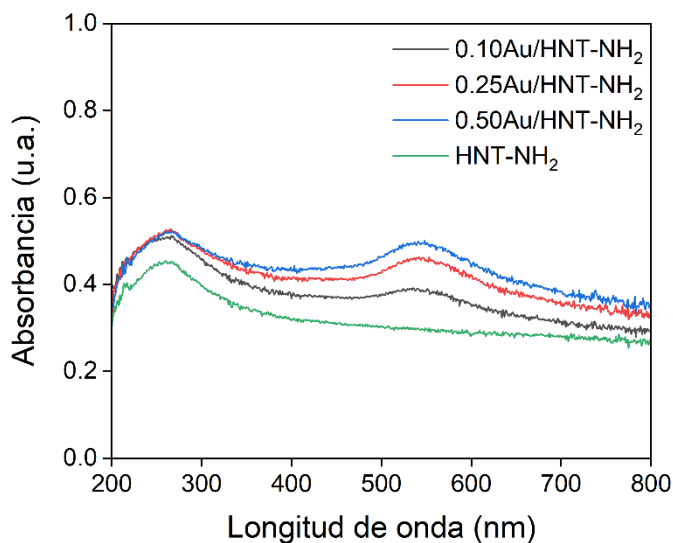


Figura 17. Espectro UV-VIS DRS del soporte HNT-NH₂ y los catalizadores de Au a diferentes cargas metálicas.

Los difractogramas en la Figura 18 muestran un patrón similar con diferencias solo en los picos característicos de Au. Para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ no se detectan picos característicos de Au, lo que indica que las Au-NPs están inmovilizadas en el soporte y poseen un diámetro < 5 nm que es el límite de detección de la técnica. Los catalizadores de 0.25Au/HNT-NH₂ y 0.50Au/HNT-NH₂ presentan un pico que se solapa con el soporte a $2\theta = 38.2^\circ$ y dos picos relativamente débiles a $2\theta = 44.4^\circ$ y 64.6° , que corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220) del Au característicos de una estructura cúbica centrada en las caras (JCPDS No. 4748) [91]. Este resultado indica presencia de Au-NPs de mayor tamaño en los catalizadores 0.25Au/HNT-NH₂ y 0.50Au/HNT-NH₂.

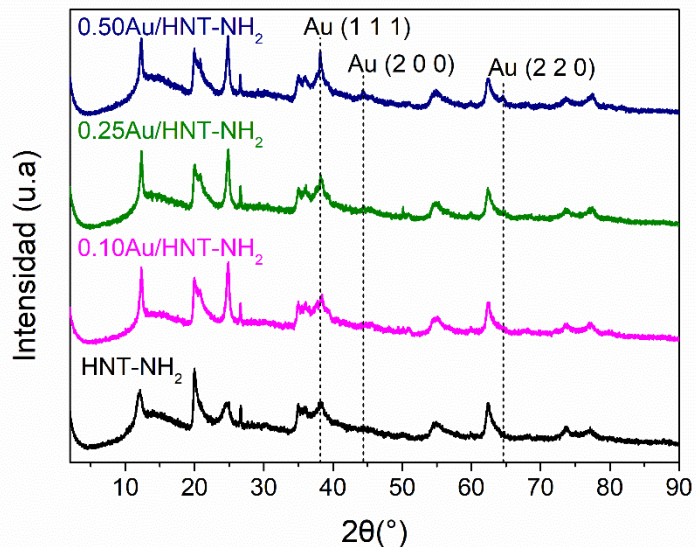


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con Au-NPs a diferentes cargas metálicas.

En la Figura 19, las micrografías TEM muestran Au-NPs con una morfología esférica y distribuidas de forma uniforme principalmente en el lumen de los nanotubos. La distribución de tamaño de partículas (d_{TEM}) se muestra en la Tabla 5 con una tendencia $0.10\text{Au}/\text{HNT-NH}_2 < 0.25\text{Au}/\text{HNT-NH}_2 < 0.50\text{Au}/\text{HNT-NH}_2$, coincidente con los resultados de XRD y UV-Vis DRS. La modificación del lumen con APTMS provee un efecto combinado de la protonación de los grupos $-\text{NH}_2$ para formar $-\text{NH}_3^+[\text{AuCl}_4]^-$ y el intercambio del ligando del precursor HAuCl_4 para producir especies $(\text{HNT-NH}_2)_x\text{H}[\text{AuCl}_{4-x}]$, las cuales son posteriormente reducidas por calentamiento bajo flujo de H_2 . Estos resultados indican que la carga metálica controla el tamaño de las Au-NPs y que la incorporación de

APTMS en el lumen de HNT mejora la deposición preferencial dentro de la superficie interna de HNT-NH₂.

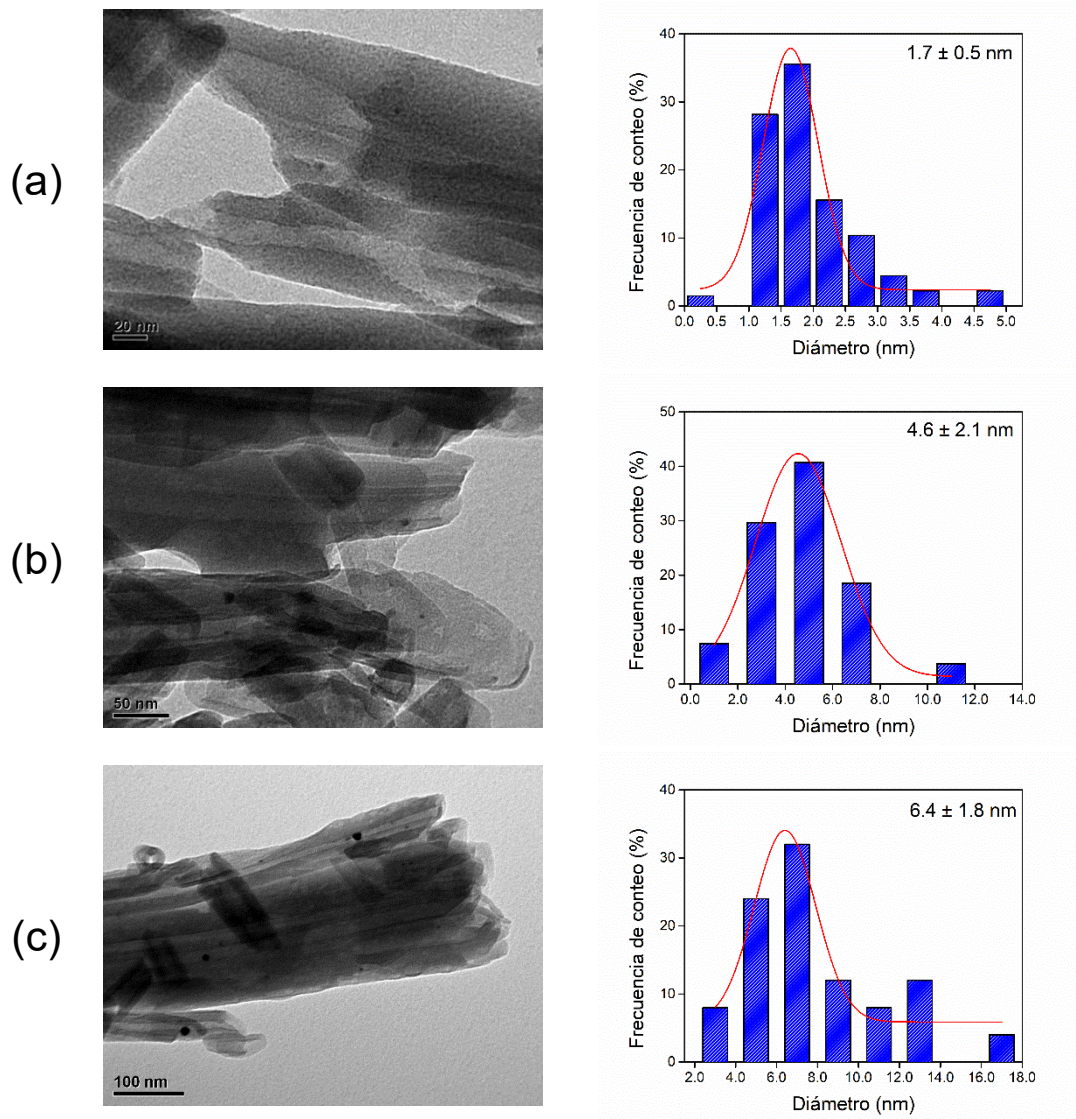


Figura 19. Micrografías TEM y distribución de tamaño de NPs. (a) 0.10Au/HNT-NH₂, (b) 0.25Au/HNT-NH₂ y (c) 0.50Au/HNT-NH₂.

La caracterización por XPS se muestra en la Figura 20. En este caso, sólo se mostrará el resultado para el sistema 0.10Au/HNT-NH₂ pues fue el sistema más eficiente tal como se discutirá en la sección 4.3.2. El espectro survey de XPS de la Figura 20a muestra la contribución de las especies de Si, Al, C, N y sin presencia de Au en la zona de Au 4f. Este resultado es relevante, ya que ICP-OES (Tabla 7) muestra un contenido de metal 0.095%, e indica que las Au-NPs se encuentran dispersas mayoritariamente en la superficie interna del soporte NT-NH₂. Al igual que en el caso del catalizador de 0.50Pd/HNT-NH₂, en el espectro no se detecta la presencia de especies de Cl lo que permite afirmar que el método de preparación permitió eliminar este elemento durante el proceso de síntesis del catalizador desde el precursor HAuCl₄. En el caso de las señales de Si 2p y Al 2p (Figura 22b-c) no se observan cambios significativos en las BEs (Tabla 9). En la Figura 20d muestra las contribuciones para C 1s donde a BE 287.9 eV para C-N, 285.7 eV que corresponde a C-C y 284.6 eV atribuida a las especies Si-C, de las cuales sólo se desplaza a menores BE (comparada con el soporte HNT-NH₂) la señal asociada a las especies C-N debido a la deposición de Au-NPs en el lumen que retrozona densidad electrónica desde el metal a las especies de N en el soporte.

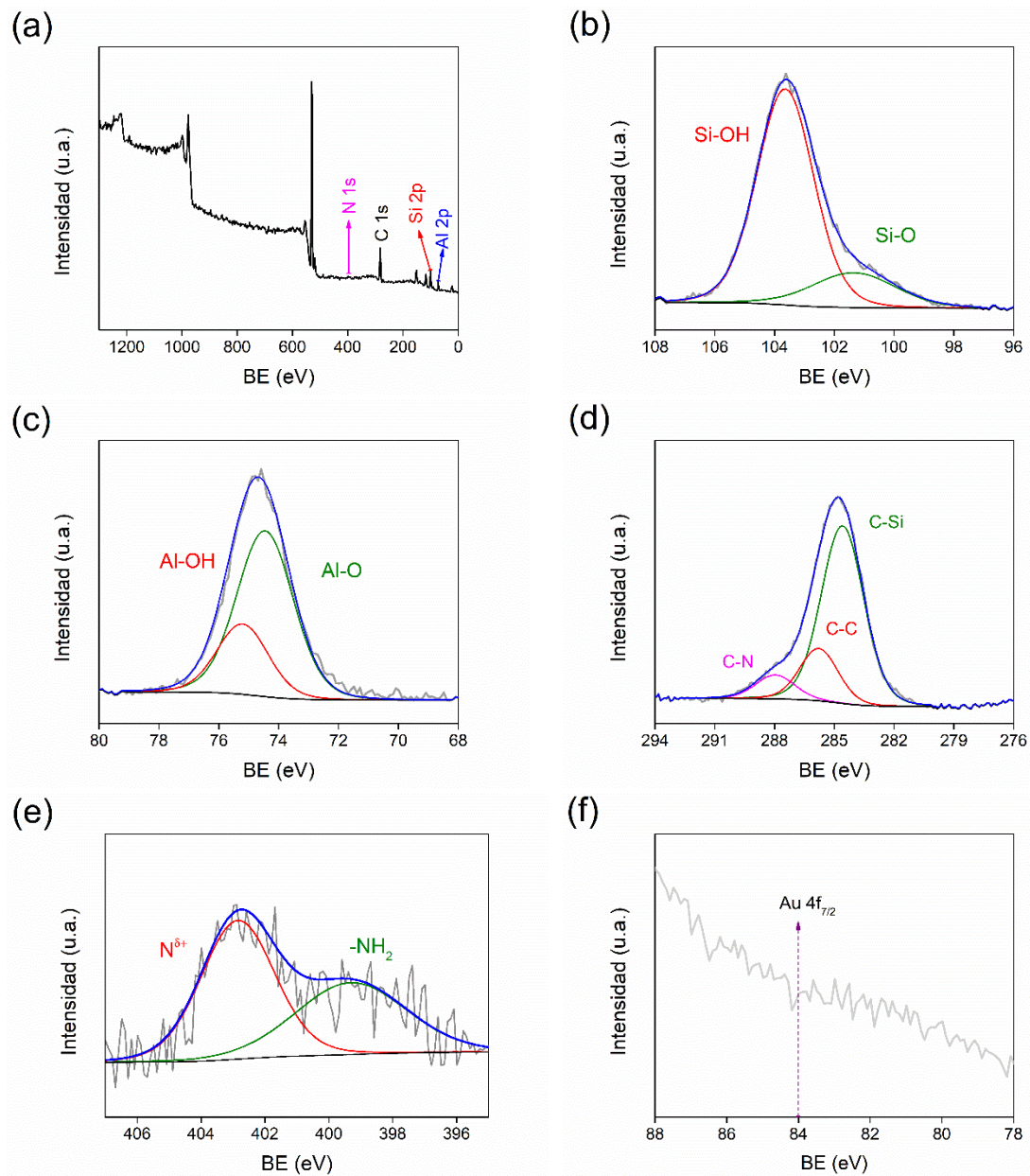


Figura 20. Caracterización por XPS para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂. (a) survey, (b) Si 2p, (c) Al 2p, (d) C 1s, (e) N 1s y (f) Au 4f

Tabla 9. Energía de ligadura, porcentaje de metal y relación superficial para HNT, HNT-NH₂ y 0.10Au/HNT-NH₂ determinados por XPS.

Material	Energía de Ligadura (eV)				Relación superficial			
	Si 2p	Al 2p	C 1s	N 1s	$\frac{\text{SiOH}}{\text{SiO}}$	$\frac{\text{AlOH}}{\text{AlO}}$	$\frac{\text{C-N}}{\text{C-C}}$	$\frac{\text{N}}{\text{N}^{\delta+}}$
HNT	103.1 (94)	75.2 (40)	--	--	16	0.7	--	--
	101.7 (6)	74.6 (60)						
HNT-NH ₂	103.7 (77)	75.2 (28)	288.3 (8)	399.1 (42)	3.3	0.4	0.3	0.7
	101.6 (23)	74.5 (72)	285.8 (32)	402.7 (58)				
0.10Pd/HNT-NH ₂	103.6 (79)	75.0 (28)	287.9 (9)	399.3 (46)	3.7	0.4	0.4	0.9
	101.4 (21)	74.2 (72)	285.7 (26)	402.9 (54)				

En la Figura 20e el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ muestra la señal asociada a N 1s donde las BE de 402.9 eV y 399.3 eV corresponden a especies N^{δ+} y -NH₂. Las especies de N detectadas muestran un desplazamiento en las BE ligeramente inferiores ($\Delta\text{BE} = 0.2$ eV) como consecuencia de la retrodonación de densidad electrónica desde las especies de Au-NPs al N. La relación N/N^{δ+} presenta un leve incremento debido a que el aumento a la retrodonación hacia el N disminuye la población de especies N^{δ+} superficiales. Los resultados XPS sobre

la retrodonación de densidad electrónica observada para C y N permiten suponer que las Au-NPs deberían estar en estado Au^0 . Es ampliamente conocido que las especies de Au, luego de tratamientos térmicos y que forman Au-NPs < 2.0 nm se encuentran en estado Au^0 [92]. Esto reafirma la retrodonación de densidad electrónica observada para los elementos C y N en las medidas de XPS analizadas. En el caso de la zona de Au 4f (Figura 20f) no se detectan contribuciones por parte del metal tal como se había comentado previamente.

4.3.2 Actividad catalítica

Los catalizadores de Au se evalúan en régimen cinético, y se estudia el efecto de: (a) carga metálica, (b) temperatura de reacción, (c) presión de hidrógeno, (d) reciclabilidad para el mejor sistema catalítico.

4.3.2.1 Hidrogenación de furfural

La Figura 21a muestra la conversión de FUR donde se observa un tiempo de inducción de 30 min para los catalizadores 0.25Au/HNT-NH₂ y 0.50Au/HNT-NH₂ mientras que en el sistema 0.10Au/HNT-NH₂ no se detecta este fenómeno. Lo anterior se puede atribuir al mayor tamaño de las Au-NPs determinadas por TEM para los catalizadores de mayor contenido metálico. El tamaño de las Au-NPs afecta significativamente su reactividad en reacciones de hidrogenación [93].

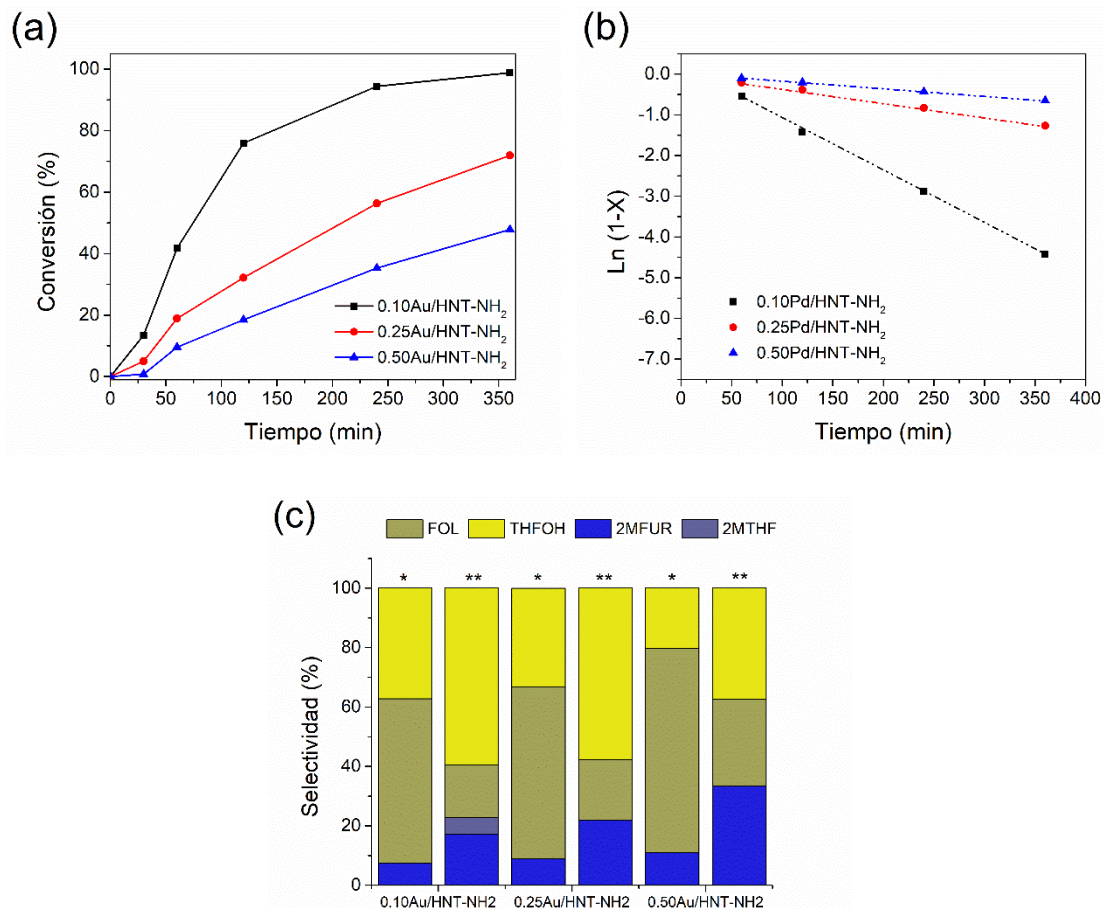


Figura 21. Resultados catalíticos para catalizadores Au/HNT-NH₂ para la hidrogenación de FUR. (a) conversión en función del tiempo, (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden y (c) distribución de selectividad para conversión del 10% (*) y el máximo de conversión (**) a los 360 min de reacción.

En el rango de 2.0 a 5.0 nm se ha observado una mayor actividad catalítica para la reacción de hidrogenación, la cual se atribuye a una mayor relación superficie/volumen que genera sitios más reactivos y a un mayor contacto con el sustrato durante la reacción catalítica. El catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ es el sistema con el menor tamaño de partícula (Tabla 8) lo que podría explicar que tenga un tamaño óptimo que evita la inducción al inicio del proceso de

hidrogenación de FUR. Las curvas de conversión ajustadas a un modelo cinético de pseudo-primer orden muestran una tendencia en los valores de k' de $0.10\text{Au/HNT-NH}_2 > 0.25\text{Au/HNT-NH}_2 > 0.50\text{Au/HNT-NH}_2$ como se muestra en la Figura 21b. Los valores de TOF similares en todos los catalizadores se muestra en la Tabla 10. Este resultado indica que la actividad catalítica no se ve afectada significativamente por la distribución de tamaño de las Au-NPs. Con relación a la distribución de los productos de la reacción, se observa en la Figura 21c que los catalizadores producen FOL para luego dar paso a la formación de los productos 2MFUR y THFOL mediante reacciones de hidrogenación (ruta 1) y HDO (ruta 2). A baja conversión se observa que el producto de reacción que se acumula es el FOL, que se produce por hidrogenación directa del grupo C=O. En las condiciones estudiadas todos los catalizadores, muestran formación de 2MFUR y THFOL y a la mayor conversión de FUR se sigue formando 2MFUR y THFOL y sólo el catalizador 0.10Au/HNT-NH_2 forma 2MTHF como consecuencia de la hidrogenación de 2MFUR (Anexo 5.1). Para comprender mejor la cinética, se calcula la pseudo-constante de velocidad asumiendo un comportamiento de pseudo-primer orden y que el consumo de FOL es una reacción consecutiva que genera dos productos en etapas paralelas irreversibles (ruta 1 hidrogenación y ruta 2 HDO). A partir de las curvas de distribución de productos (Anexo 5.1) y utilizando el modelo cinético de reacciones consecutivas irreversibles válido para reacciones de orden 0 u orden 1, se determinan las pseudo-constantes cinéticas para la formación de THFOL (k'_{THFOL}) siguiendo la Ruta 1 y 2MFUR ($k'_{2\text{MFUR}}$)

siguiendo la Ruta 2 [94]. A partir de la distribución de productos se estiman los valores de $C_{FOL,m\acute{a}x}$ y $t_{FOL,m\acute{a}x}$ (Anexo 1.3), y en la Tabla 10 se resumen los valores obtenidos.

Tabla 10. Datos cinéticos para la hidrogenación de FUR para los catalizadores Au/HNT-NH₂

Material	k' (min ⁻¹)	TOF (min ⁻¹)	k'_{THFOL} (min ⁻¹)	k'_{2MFUR} (min ⁻¹)
0.10Au/HNT-NH ₂	0.0128	87	0.0052	0.0015
0.25Au/HNT-NH ₂	0.0061	61	0.0055	0.0020
0.50Au/HNT-NH ₂	0.0037	46	0.0037	0.0038

Para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ se observa que los valores de las k'_{THFOL} y k'_{2MFUR} de las etapas consecutivas son menores que la k' de hidrogenación de FUR, lo que permite explicar la acumulación de FOL durante la reacción. Para las reacciones consecutivas en paralelo, se encuentra un valor de $k'_{THFOL} > k'_{2MFUR}$ lo que indica que el sistema posee una mayor capacidad hidrogenante en comparación con el proceso de HDO de FOL. Este comportamiento está en línea con la aparición de 2MTHF como consecuencia de una tercera etapa consecutiva de hidrogenación del anillo de furano de 2MFUR. Para el catalizador 0.25Au/HNT-NH₂, los valores de $k' \sim k'_{THFOL} > k'_{2MFUR}$ indican que no se genera un cambio importante en las rutas de reacción, lo que permite inferir que el proceso de hidrogenación sigue siendo el más favorecido desde el punto de vista cinético. Para el catalizador 0.50Au/HNT-NH₂ la tendencia cambia, se observa

que $k' \sim k'_{\text{THFOL}} \sim k'_{2\text{MFUR}}$ lo que indica que, en las condiciones operacionales estudiadas, tamaños de Au-NPs > 5.0 nm favorecen los procesos en simultaneo, hidrogenación de FUR para producir FOL con la consecuente reacciones en cascada de hidrogenación y HDO para producir THFOL y 2MFUR.

De acuerdo con los resultados obtenidos, procede a estudiar el efecto de la temperatura de reacción, presión de H₂ y reciclabilidad para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ ya que posee menor contenido metálico – considerado la naturaleza de metal noble de la fase activa – y no mostró diferencias significativas en relación de la actividad por sitio en comparación con los sistemas 0.25Au/HNT-NH₂ y 0.50Au/HNT-NH₂, respectivamente. El efecto de la temperatura de reacción en el intervalo de 120 – 180°C se muestra en la Figura 22a con una E_{aa} de 39.0 kJ mol⁻¹. En línea con lo anterior, Chen y col. [95] reportan para el sistema Au/Al₂O₃ para la hidrogenación de FUR en condiciones de reacción similares (presión de H₂ de 10 bar, 140°C e isopropanol como solvente) una E_{aa} = 55.6 kJ mol⁻¹, lo que demuestra que 0.10Au/HNT-NH₂ más activo en el proceso de hidrogenación. El aumento en la conversión de FUR y en la formación de 2MTHF a los 360 min con la temperatura de reacción (Figura 21b), indica que el aumento de la temperatura proporciona suficiente energía para iniciar los procesos consecutivos de: (a) HDO del enlace C-OH en FOL para producir 2MFUR y la hidrogenación del anillo de furano para generar 2MTHF y (b) la hidrogenación de FOL para generar THFOL y posterior HDO del enlace C-OH para generar 2MTHF. Para los 180°C se evidencia formación de 2MTHF como consecuencia del

consumo de 2MFUR lo que permite sugerir que este producto se forma siguiendo la ruta 2. Esta evidencia cinética indica que las Au-NPs como fase activa favorece procesos de hidrogenación a baja temperatura ($T < 160^{\circ}\text{C}$) con una elevada selectividad al producto FOL y THFOL y a mayor temperatura ($T > 160^{\circ}\text{C}$) se observan la hidrogenación de FOL para dar THFOL y HDO de FOL para dar 2MFUR y la consecuente hidrogenación para generar 2MTHF.

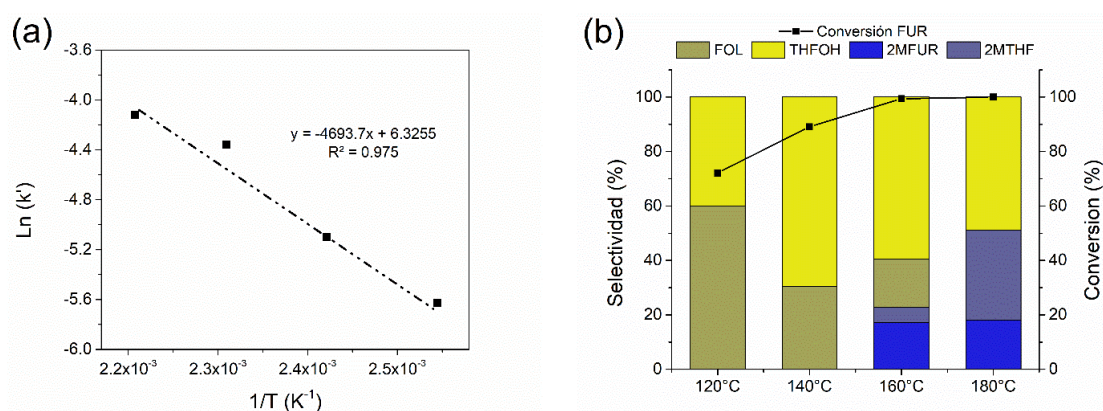


Figura 22. Efecto de la temperatura de reacción para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ para la hidrogenación de FUR. (a) energía de activación aparente y (b) distribución de selectividad y conversión al máximo de conversión alcanzado a los 360 min de reacción.

En la Figura 23a se muestra el efecto de la presión de H₂ donde se observa que un aumento de 20 bar a 50 bar no genera un cambio en las curvas de conversión, sin embargo, se observan modificaciones notables en la selectividad de los productos tal como se muestra en la Figura 23b. Al máximo de conversión se observa que a una presión de 20 bar sólo se detecta la formación de FOL y THFOL. No obstante, a presiones superiores a 30 bar se detecta un incremento

en la formación de 2MTHF alcanzando una selectividad del 30% a 50 bar de presión de H₂.

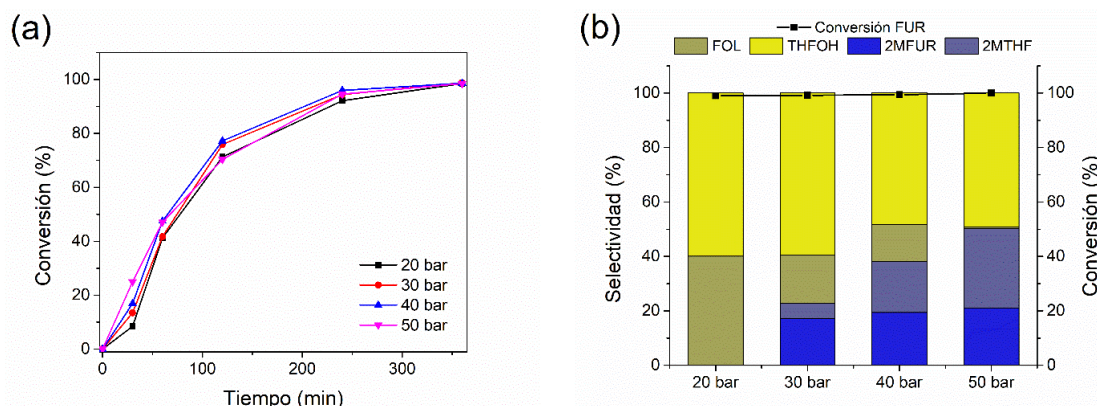


Figura 23. Efecto de la presión de H₂ para el catalizador 0.10/Au/HNT-NH₂ para la hidrogenación de FUR. (a) conversión en función del tiempo y (b) distribución de selectividad y conversión al máximo de conversión alcanzado a los 360 min de reacción.

Los datos cinéticos de k'_{THFOL} y k'_{2MFUR} se resumen en la Tabla 11. Los valores de las constantes de velocidad k' para la hidrogenación de FUR se mantienen dentro del mismo orden de magnitud, lo que se correlaciona con las curvas de conversión observadas en la Figura 21a. No obstante, el incremento de la presión genera un incremento continuo de k'_{THFOL} y k'_{2MFUR} siendo relevante a 50 bar que alcanza valores 3.7 veces mayor para k'_{THFOL} y 5.5 veces superior para k'_{2MFUR} en comparación con el valor encontrado a 30 bar. Estos resultados permiten evidenciar que el incremento de la presión favorece las etapas consecutivas en etapas paralelas de hidrogenación y HDO de FOL para producir THFOL y 2MFUR. A 50 bar, las rutas de hidrogenación invierten la magnitud de la pseudo-constante velocidad, con $k' < k'_{\text{THFOL}}$ lo que indica que la etapa de hidrogenación

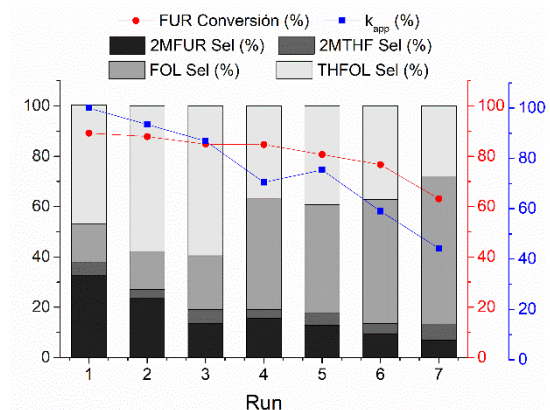
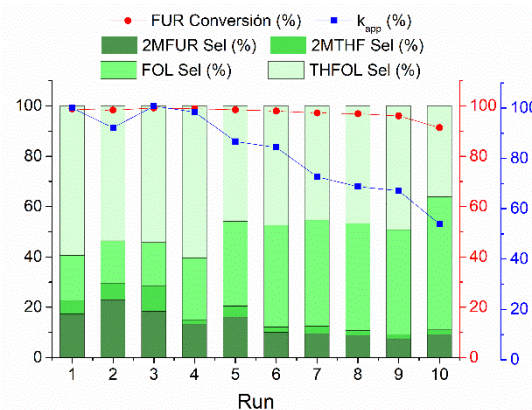
de FOL es 1.7 veces más rápida que la de FUR. De acuerdo con la curva de distribución de productos para las presiones de H₂ estudiadas (Anexo 5.3), se observa que un consumo de 2MFUR incrementa la formación de 2MTHF lo que permite sugerir que este producto es una consecuencia de la hidrogenación del anillo de furano de 2MFUR validando la capacidad hidrogenantes del catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ en esas condiciones de reacción.

Tabla 11. Datos cinéticos para la hidrogenación de FUR para los catalizadores Au/HNT-NH₂

Presión (bar)	k' (min ⁻¹)	k' _{THFOL} (min ⁻¹)	k' _{2MFUR} (min ⁻¹)
20	0.0121	-	-
30	0.0128	0.0052	0.0015
40	0.0126	0.0081	0.0031
50	0.0116	0.0193	0.0082

La reciclabilidad del catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ para la hidrogenación de FUR se muestra en la Figura 24a. Se observa una importante estabilidad, sin cambio en la conversión durante 8 ciclos, con una actividad catalítica superior al 97% de conversión. Sin embargo, la selectividad muestra cambios importantes con los ciclos de operación manteniéndose constante hasta el cuarto ciclo y posteriormente se observa acumulación de FOL aumentado de 18% desde el primer ciclo hasta un 52% de selectividad en el último ciclo de operación. Comparando la performance en relación con la pseudo-constante de velocidad k', se determinó el valor de k_{app} (Ecuación 6) donde se observan valores que

decrecen de forma sistemática desde el ciclo 4 hasta el ciclo 10 en que disminuye hasta un 53% del valor de k_{app} . Los cambios en la selectividad de los productos y de k_{app} a partir del ciclo 4 evidencian que el catalizador sufre procesos de desactivación. Para conocer la naturaleza del proceso de desactivación, se realizaron estudios sistemáticos que involucraron evaluar un sistema control empleando el soporte prístino y la misma carga nominal de Au (0.10Au/HNT) y caracterizaciones post-reacción. La caracterización del catalizador control se adjunta en el Anexo 5.4. Para los catalizadores frescos, el consumo de FUR se ajusta a un modelo cinético de pseudo-primer orden con un valor k' de 0.0128 min^{-1} para 0.10Au/HNT-NH₂ y de 0.0058 min^{-1} para 0.10Au/HNT. Los valores de TOF de 87 min^{-1} para 0.10Au/HNT-NH₂ y 78 min^{-1} para 0.10Au/HNT, indican una actividad catalítica comparable, que se correlaciona con los resultados de caracterización. (Anexo 5.4 y Figura A5.4.1.). A pesar de que el catalizador 0.10Au/HNT muestra una k' significativamente menor que 0.10Au/HNT-NH₂, la diferencia en los tamaños de las Au-NPs (Tabla 8) concluyen que la actividad por sitio (TOF) para ambos catalizadores es similar.



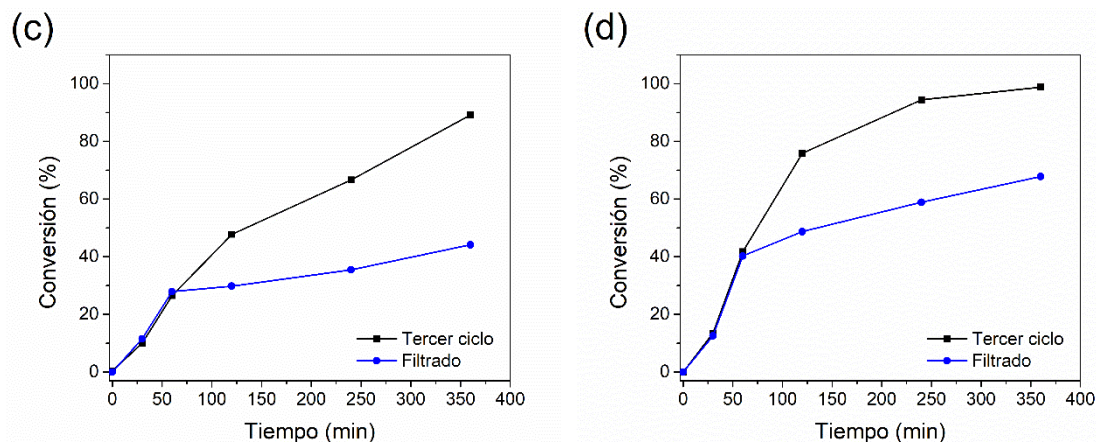


Figura 24. Estudios de reciclaje para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH₂ y 0.10Au/HNT para la hidrogenación de FUR. (a) reciclaje 0.10Au/HNT-NH₂, (b) reciclaje 0.10Au/HNT, (c) filtrado post-tercer ciclo 0.10Au/HNT-NH₂, (d) filtrado post-tercer ciclo 0.10Au/HNT.

La conversión de FUR y la selectividad en función del número de experimentos se muestran en la Figura 24b. Las pruebas de reciclabilidad del catalizador 0.10Au/HNT muestran una baja estabilidad, con una caída continua de la conversión y k_{app} hasta el sexto ciclo de operación; encontrando una conversión de FUR de un 50% y selectividad de FOL de 80%. Este resultado confirma la desactivación drástica del catalizador 0.10Au/HNT. El estudio de lixiviación de Au-NPs es determinada por ICP-OES posterior al último ciclo de operación. Se encuentra una disminución de 0.095% a 0.078% en masa para 0.10Au/HNT-NH₂ y de 0.091% a 0.037% en masa para 0.10Au/HNT. Además, los resultados del ensayo de filtración en caliente realizado después del tercer ciclo (Figura 24c-d) muestran que, tras la separación del medio de reacción, los líquidos incrementan de forma moderada los niveles de conversión; el efecto es más pronunciado para

0.10Au/HNT, lo que indica que existe lixiviación de las Au-NPs más importante en comparación con 0.10Au/HNT-NH₂. La caracterización por TEM de los catalizadores reciclados muestra evidencia de sinterización de las Au-NPs después del ciclo final (Fig. 25a-b). Por lo tanto, se puede concluir que, durante los ciclos de reacción consecutivos, el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ experimenta sinterización alcanzando un tamaño de Au-NPs de 3.0 ± 0.8 nm significativamente inferior a la observada en el caso del sistema menor al catalizador 0.10Au/HNT donde se alcanzan valores de Au-NPs de 5.5 ± 1.1 nm.

Análogo al catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂, del catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ se detecta un efecto combinado de desactivación por lixiviado y sinterización. Para la hidrogenación de FUR, se postula un mecanismo de desactivación por acumulación de THFOH y H₂O durante los ciclos de reacción como consecuencia de la hidrogenación de FOL para generar THFOH y la acumulación de H₂O como co-producto de HDO de FOL para generar 2MFUR. En las condiciones de operación (160 °C y 30 bar de presión de H₂), THFOH y H₂O actúan como nucleófilos promoviendo reacciones solvo/hidrotérmicas disminuyendo la estabilización de las Au-NPs en la superficie del soporte. La mayor reciclabilidad del catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ se atribuye a la interacción metal-amina de las Au-NPs encapsuladas en el soporte órgano-funcionalizado (HNT-NH₂), así como a los efectos de confinamiento de las Au-NPs depositadas en la superficie interna de HNT-NH₂.

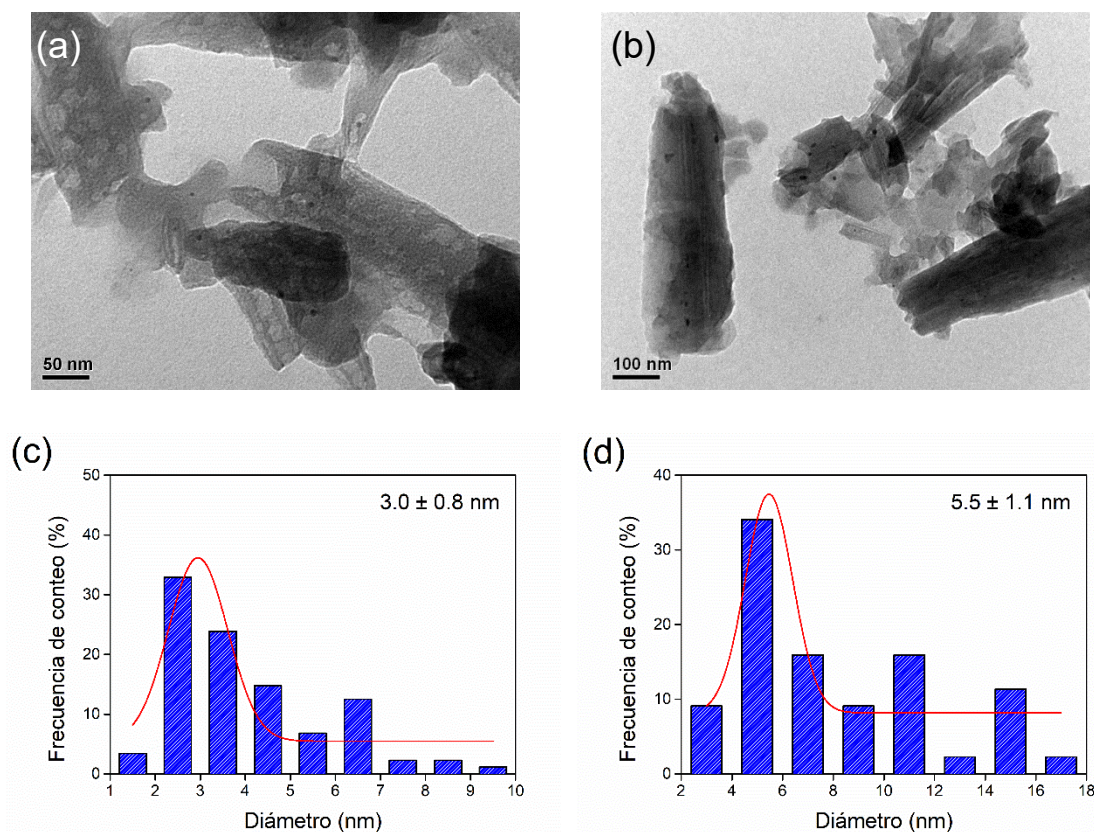


Figura 25. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH₂ y 0.10Au/HNT reciclados en la hidrogenación de FUR. (a) imagen de TEM para 0.10Au/HNT-NH₂, (b) imagen de TEM para 0.10Au/HNT, (c) distribución de Au-NPs para 0.10Au/HNT-NH₂, y (d) distribución de Au-NPs para 0.10Au/HNT.

4.3.3.2 Hidrogenación de nitrobeneno

La evaluación catalítica de los catalizadores de Au/HNT-NH₂ en la hidrogenación de NB para la obtención de la respectiva anilina se muestran en la Figura 26a, y el consumo de NB en función del tiempo ajustado a un modelo cinético de pseudo-primer orden en la Figura 26b. El orden de los valores de k' es 0.10Au/HNT-NH₂ (0.0119 min⁻¹) > 0.25Au/HNT-NH₂ (0.0046 min⁻¹) >

0.50Au/HNT-NH₂ (0.0019 min⁻¹), y los valores de TOF de 202, 228 y 129 min⁻¹ para los sistemas 0.10Au/HNT-NH₂, 0.25Au/HNT-NH₂ y 0.50Au/HNT-NH₂. Este resultado, indica que la hidrogenación de NB no es sensible a la estructura [96], en línea con los obtenidos para la reacción de hidrogenación de FUR (sección 4.3.3.1), donde se observa un comportamiento análogo en términos de la actividad por sitio (TOF). Adicionalmente, los resultados de selectividad indican que el producto principal es AN, con menor proporción de NBO y de NBOH (Anexo 5.5). Estos resultados demuestran la efectividad de las Au-NPs para la producción de aminas aromáticas mediante la hidrogenación del grupo -NO₂ en condiciones moderadas de reacción.

Alineándose con el objetivo de desarrollar sistemas eficientes y económicos basados en metales nobles, el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ fue seleccionado para un estudio cinético detallado. La Figura 26c muestra el ajuste Arrhenius del efecto de la temperatura de reacción (30 °C, 50 °C, 75°C y 100 °C) en la hidrogenación de NB con una $E_{aa} = 34.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

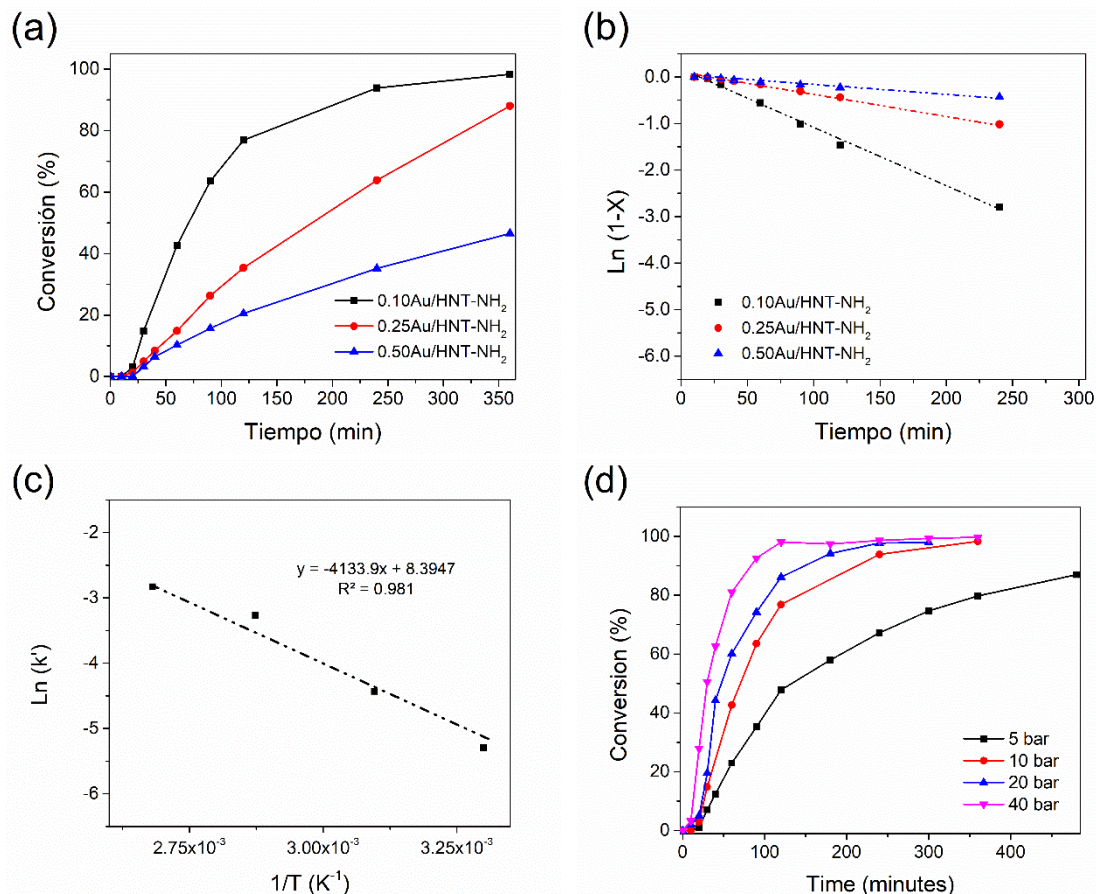


Figura 26. Resultados catalíticos para las diferentes condiciones operacionales para la hidrogenación de NB. (a) conversión en función del tiempo y (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden, (c) energía de activación aparente para el sistema 0.10Au/HNT-NH₂ y (d) efecto de la presión para el sistema 0.10Au/HNT-NH₂.

Este valor es significativamente inferior al reportado por Gómez y col. [97] quienes reportan una E_{aa} de 67.2 kJ mol⁻¹ para la hidrogenación de NB en fase líquida usando un catalizador 1.0%Au/ZrO₂, a temperatura de 30°C, 40 bar de H₂ y empleando etanol como disolvente. La distribución de productos no muestra grandes diferencias con la temperatura de reacción (Anexo 5.6), lo que indica que la formación de productos secundarios es independiente de la temperatura,

y destacan el potencial del catalizador 0.1Au/HNT-NH₂ para la reducción de NB en condiciones moderadas de reacción. La Figura 26d muestra que el incremento de la presión de H₂ desde 5 hasta 40 bar produce un aumento significativo de la velocidad de hidrogenación. Este resultado se correlaciona con el incremento de la solubilidad de H₂ en la fase líquida, mejorando la actividad catalítica sin modificar la distribución de los productos de reacción (Anexo 5.7).

Estudios de reciclabilidad del catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ se realizaron de manera análoga a los discutidos en secciones anterior utilizando el catalizador control 0.10Au/HNT para fines comparativos. El consumo de NB con el tiempo para los catalizadores frescos fue ajustado a un modelo cinético de pseudo-primer orden (Anexo 5.4 Figura A5.4.3.), y los valores de k' de 0.0119 min⁻¹ para 0.10Au/HNT-NH₂ y 0.0107 min⁻¹ para el 0.10Au/HNT y valores de TOF de 525 min⁻¹ y 182 min⁻¹, indican una actividad catalítica superior para el sistema amino. La conversión de NB y selectividad hacia AN en función de los ciclos operacionales se muestran en la Figura 27 donde el sistema 0.10Au/HNT-NH₂ muestra una elevada estabilidad operacional alcanzando 10 ciclos de hidrogenación sin cambio de conversión, selectividad o del valor de k_{app} incluso hasta en el último ciclo de operación. Para 0.10Au/HNT se detecta una mayor desactivación ya que posterior al segundo ciclo de hidrogenación se observa una disminución importante de los valores de conversión y k_{app} .

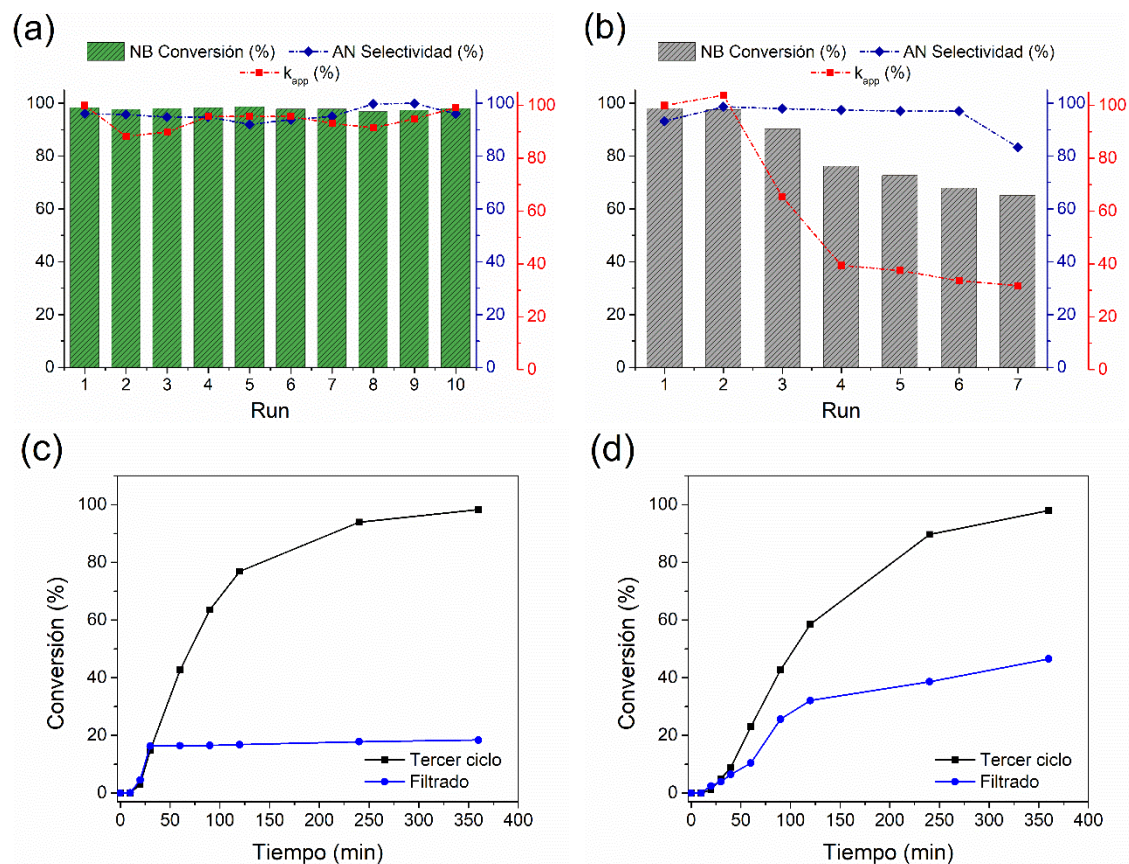


Figura 27. Estudios de reciclo para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH₂ y 0.10Au/HNT para la hidrogenación de NB. (a) reciclo 0.10Au/HNT-NH₂, (b) reciclo 0.10Au/HNT, (c) filtrado tercer ciclo 0.10Pd/HNT-NH₂, y (d) filtrado tercer ciclo 0.10Au/HNT.

Para determinar la naturaleza del proceso de desactivación, estudios de lixiviación de Au se realizan mediante la prueba de filtrado en caliente después del tercer ciclo de reacción como se muestra en la Figura 27c-d. Se observa que posterior a la separación del catalizador del medio de reacción, en el filtrado no genera conversión para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂, a diferencia del filtrado del catalizador 0.10Au/HNT que muestra un incremento de la conversión. El

contenido de Au post-reacción determinado por ICP-OES muestra una disminución de 0.091 a 0.059% en masa confirmando lixiviación de Au solo para el catalizador control 0.1Au/HNT. Para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂, la variación de 0.095% a 0.089% en masa después de 10 ciclos de operación indica una elevada estabilidad de la fase activa en HNT-NH₂. Las micrográficas TEM de los catalizadores recuperados, muestran un aumento moderado en la distribución de tamaño de Au-NPs para 0.10Au/HNT-NH₂ (Figura 28a), comparado con el catalizador control 0.10Au/HNT (Figura 28b), confirmando que el catalizador 0.10Au/HNT presenta desactivación debido al efecto de sinterización de las Au-NPs. Los resultados de caracterización post-reacción y pruebas de filtrado en caliente demuestran que el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂ muestra una mayor reciclabilidad en comparación con el sistema 0.10Au/HNT, el cual se desactiva por la vía de lixiviación y sinterización. Al igual como se discutió previamente, los sistemas catalíticos obtenidos mediante este método de preparación son susceptibles al medio líquido y a los subproductos que se generan en el medio.

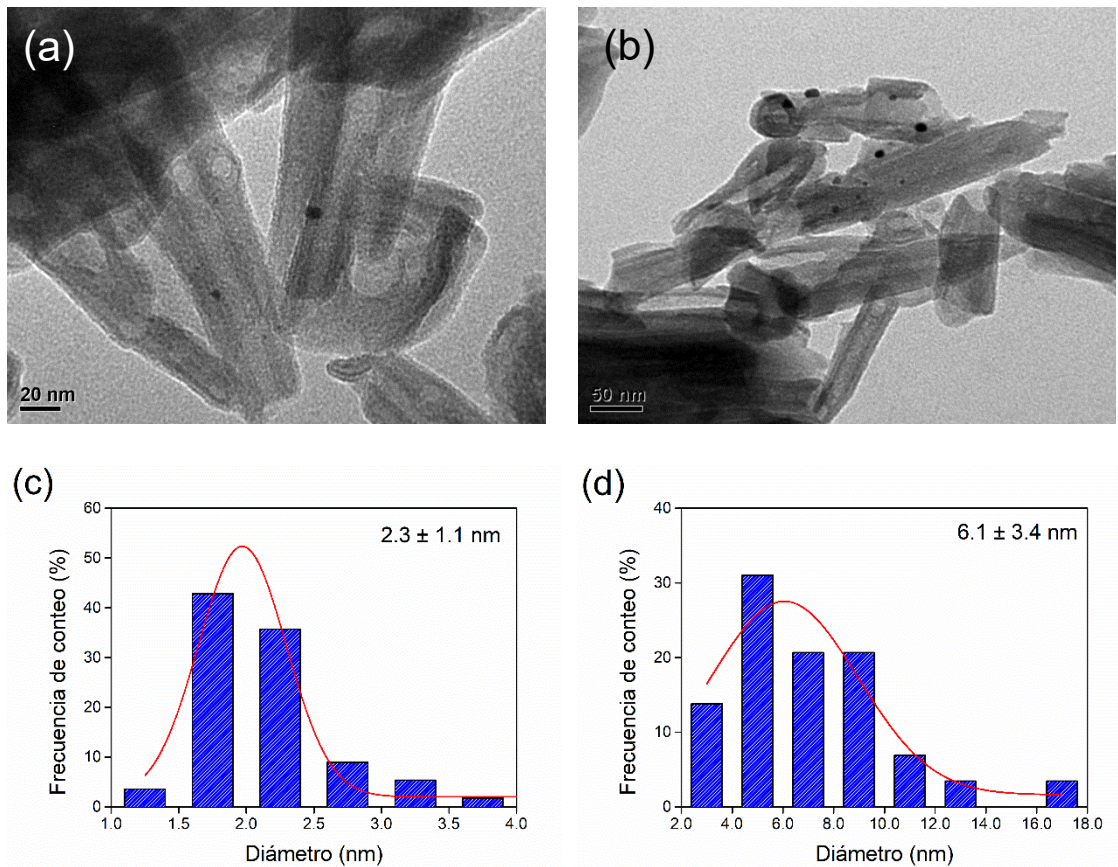


Figura 28. Caracterización post-reacción por TEM para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH₂ y 0.10Au/HNT reciclados en la hidrogenación de NB. (a) Imagen de TEM para 0.10Au/HNT-NH₂ (b) imagen de TEM para 0.10Au/HNT, (c) distribución de Au-NPs para 0.10Au/HNT-NH₂ y (d) distribución de Au-NPs para 0.10Au/HNT.

Por lo tanto, debido a que en la hidrogenación de NB se produce H₂O como subproducto del proceso de hidrogenación, se postula una desactivación pronunciada con respecto al catalizador organo-funcionalizado de forma similar a lo observado en el caso del sistema 0.50Pd/HNT. Por otro lado, los sistemas órgano-funcionalizados mostraron diferencias importantes en la reciclabilidad donde el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂ alcanzó 5 ciclos de operación en continuo

a diferencia del catalizador 0.10Pd/HNT-NH₂ que logró 10 ciclos de operación sin cambios importantes en su eficiencia o propiedades fisicoquímicas. La presencia de H₂O es la principal responsable de los procesos de desactivación en los catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrogenación de NB en fase líquida [25]. En línea con esto, la acumulación de agua entre ciclos de operación es significativamente diferente en el caso de los catalizadores estudiados. Para el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂ la relación moles metal:moles de NB empleada fue 1:1000 a diferencia de la empleada en el caso del sistema 0.10Pd/HNT-NH₂ que fue de 1:250. Esto genera que la acumulación de H₂O en el medio orgánico mucho más importante en el caso del sistema 0.50Pd/HNT-NH₂ que podría ser responsable de la desactivación más pronunciada en comparación con el sistema 0.10Pd/HNT-NH₂.

5. CONCLUSIONES

Nanotubos de haloisita modificados en la superficie interna con grupos aminosilano permite (HNT-NH₂) preparar catalizadores de Pd y Au mediante deposición selectiva de NPs metálicas en el lumen del soporte. La modificación superficial del lumen provee un ambiente óptimo para la inmovilización de Pd-NPs y Au-NPs para controlar su tamaño, mejorar su actividad catalítica y aumentar su reciclabilidad.

Los catalizadores basados en Pd con carga metálica de 0.10%, 0.25% y 0.50% en masa de metal mostraron ser activos y selectivos en la hidrogenación de FUR y NB. La reacción de hidrogenación de FUR es sensible a la estructura y 100% selectivos a la producción de THFOH. El catalizador 0.50%Pd/HNT-NH₂ mostró la mejor performance una reciclabilidad que alcanzó 10 ciclos continuos de operación con elevada selectividad hacia la producción de THFOH y moderada desactivación en los últimos ciclos de operación. Para la reacción de hidrogenación de NB, los catalizadores Pd/HNT-NH₂ mostraron resultados promisorios en actividad y con elevada selectividad a la producción de anilina. El catalizador 0.50%Pd/HNT-NH₂ muestra una limitada reciclabilidad alcanzando solo 5 ciclos de hidrogenación, atribuido a desactivación por lixiviación y sinterización del Pd por acumulación de H₂O como producto secundario de la reacción

Los catalizadores en base a Au con carga metálica de 0.10%, 0.25% y 0.50% en masa de metal fueron activos en ambas reacciones estudiadas. Para la hidrogenación de FUR no se detecta sensibilidad a la estructura, pero si mostraron cambio en la selectividad en función del tamaño de partícula promedio de Au. Los productos de reacción son FOL, THFOH y 2MFUR, y el incremento en el tamaño de Au-NPs favorece la producción de 2MFUR como consecuencia de la capacidad de hidrodeoxigenación de la fase activa a las condiciones de operación estudiadas. El catalizador 0.10%Au/HNT-NH₂ se eligió para estudios de reciclabilidad pues muestra una actividad por sitio equivalente a los otros contenidos y una menor cantidad metal en la formulación del catalizador alcanzando 10 ciclos de reciclabilidad con una moderada desactivación del catalizador sobre el ciclo 4. La reacción de hidrogenación de NB no es sensible a la estructura y todos los catalizadores selectivos > 98% a la producción de la respectiva anilina. El catalizador 0.10%Au/HNT-NH₂ muestra una excelente reciclabilidad alcanzando 10 ciclos de operación sin desactivación aparente.

Los resultados obtenidos en esta tesis indican que NPs de Pd y Au depositadas en el lumen órgano-modificados de HNT tienen potencial como catalizadores estables y reciclables para reacciones de hidrogenación. Esta condición proyecta a el empleo de soportes de estas características para el diseño racional de otros sistemas catalíticos empleando otras fases activas o incluso para otro tipo de reacciones en fase líquida.

6. PRODUCTIVIDAD

6.1 PARTICIPACIÓN EN PUBLICACIONES

1. **Santiago Bedoya**, Daniela González-Vera, Edgardo A. Leal-Villarroel, J. N. Días de León, Marcelo E. Domine, Gina Pecchi, Cecilia C. Torres, Cristian H. Campos. Palladium Nanoparticles Immobilized on the Amine-Functionalized Lumen of Halloysite for Catalytic Hydrogenation Reactions. (2025). *Catalyst*. DOI 10.3390/catal15060533
2. **Santiago Bedoya**, Daniela González-Vera, Edgardo Leal-Villarroel, Francisco Gracia, Marcelo Domine, Gina Pecchi, Cecilia C. Torres, and Cristian H. Campos. Selective encapsulation of Au nanoparticles on organo-modified halloysite nanotube lumens for catalytic hydrogenation of nitroarenes. Enviado.
3. Tatiana M. Bustamante, **Santiago Bedoya**, Yenlis Rodríguez-Aballi, Diego Sanhueza-Rosales, J.N. Díaz de León, Cristian H. Campos. Enhanced Ruthenium Utilization via Succinamic Acid-Functionalized SiO₂ Supports for Efficient Hydrogen Storage in Toluene-Based LOHC Systems. Enviado.
4. Krishnamoorthy Shanmugaraj, **Santiago Bedoya**, Daniela Gonzalez-Vera, Cristian H. Campos, Moorthy Mathivanan, Padmanaban Annamalai, A. Shanmugavani, Pazhanivel Thangavelu. Construction of copper-cobalt bimetallic nanoparticles in the confined space of mesoporous silica KIT-6 support for the catalytic removal of organic contaminants. (2025). *Journal of Water Process Engineering*. DOI 10.1016/j.jwpe.2025.107648.
5. Krishnamoorthy Shanmugaraj, **Santiago Bedoya**, Daniela González-Vera, Cristian H. Campos, Moorthy Mathivanan, Mani Arivazhagan, Padmanaban Annamalai, Veeramani Mangala Gowri, Pazhanivel Thangavelu. Anchoring CuNi bimetallic nanoparticles on amine functionalized mesoporous SBA-15 catalyst for efficient removal of toxic organic pollutants from water medium. (2025). *Journal of Water Process Engineering*. DOI 10.1016/j.jwpe.2025.107234.
6. Krishnamoorthy Shanmugaraj, **Santiago Bedoya**, Daniela González-Vera, Ramalinga Viswanathan Mangalaraja, Sivakumar Vigneshwaran, J. Noé Díaz de León, Carla Herrera, Abdullah G. Al-Sehemi, Cristian H. Campos. Palladium nanoparticles immobilized on TiO₂ nanosheets matrix for the valorization of furfural to produce tetrahydrofurfuryl alcohol. (2024). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. DOI 10.1016/j.jece.2024.113442.
7. Krishnamoorthy Shanmugaraj, Ramalinga Viswanathan Mangalaraja, Cristian H. Campos, Dinesh Pratap Singh, R. Udayabhaskar, **Santiago Bedoya**, Radhamanohar Aepuru. Platinum nanoparticles confined within TiO₂ nanotube matrix for enhanced catalytic reduction of azure b dye. (2023). *Materials Letters*. DOI 10.1016/j.matlet.2022.133208.

6.2 PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

1. **Santiago Bedoya**, Javiera Herrera, Shanmugaraj Krishnamoorthy, Cecilia Torres, Cristian Campos. Hidrogenación de 4-nitrofenil-morfolina empleando catalizadores de Pt y Pd soportados en nanotubos de halloisita. Ponente oral virtual, 28° Congreso Ibero-Americano de Catálise (CICat), Brasil, NATAL, 2022.
2. Carlos Reyes-Escobar, Luis Amsteins-Romero, Daniela González-Vera, Estefanía Vélez-Peña, Maximiliano Matus Köhler, **Santiago Bedoya**, Gerardo González-Rocha, Andrés Opazo-Capurro, Cecilia C. Torres, Cristián Campos H. Nanopartículas metálicas de oro y plata soportadas en nanovarillas de Al₂O₃ para aplicaciones antimicrobianas. Coautor poster. XIII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, Chile, Linares, 2023.
3. Tatiana M. Bustamante, **Santiago Bedoya**, Daniela Gonzalez-Vera, Cristian Hugo Campos. Efecto de la modificación superficial de MCM-41 como soporte de nanopartículas de Ru para almacenamiento de H₂. Coautor poster. XIII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, Chile, Linares, 2023.
4. Javiera Herrera, **Santiago Bedoya**, Daniela Gonzalez-Vera, Cecilia C. Torres, Cristian H Campos. Tandem production of 2-benzimidazole of pharmaceutical interest using Iridium nanoparticles supported onto titanium substituted MCM-41. Coautor poster. 15th European congress on catalysis, Republica Checa, Praga, 2023.
5. **Santiago Bedoya**, Cecilia Carolina Torres, Carla Herrera, Cristian Hugo Campos. Palladium supported onto organofunctionalized halloysite nanotubes as catalyst for hydrogenation reactions. Ponente poster. 15th European congress on catalysis, Republica Checa, Praga, 2023.
6. **Santiago Bedoya**, Daniela González-Vera, Cecilia C. Torres, Marcelo E. Domine, Cristian H. Campos, Valorización de furfural empleando catalizadores de paladio soportados en halloisita. Autor poster. XXIX Congreso Iberoamericano de Catálisis, España, Bilbao, 2024.
7. **Santiago Bedoya**, Lucia Camarena, Marcelo E. Domine, Cecilia Torres, Cristian Campos, Efficient and recyclable palladium nanoparticles supported on amino-functionalized halloysite nanotubes for nitroarenes hydrogenation. Autor poster 32nd International Materials Research Congress, México, Cancún, 2024.
8. Tatiana M. Bustamante, Diego Sanhueza Rosales, Gabriela Poblete, **Santiago Bedoya Castaño**, Cristian H. Campos, Soportes funcionalizados con ácido carboxílico y su efecto en la dispersión de catalizadores de rutenio para el almacenamiento de H₂. Coautor poster XXIX Congreso Iberoamericano de Catálisis, España, Bilbao, 2024.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.A. Kolahalam, I.V. Kasi Viswanath, B.S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, Y.L.N. Murthy, Review on nanomaterials: Synthesis and applications, *Materials Today: Proceedings*, 18 (2019) 2182-2190.
- [2] F.J. Heiligtag, M. Niederberger, The fascinating world of nanoparticle research, *Materials Today*, 16 (2013) 262-271.
- [3] A.B. Asha, R. Narain, Chapter 15 - Nanomaterials properties, in: R. Narain (Ed.) *Polymer Science and Nanotechnology*, Elsevier 2020, pp. 343-359.
- [4] G. Guisbiers, S. Mejía-Rosales, F. Leonard Deepak, Nanomaterial Properties: Size and Shape Dependencies, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012) 180976.
- [5] D. Sannino, Types and Classification of Nanomaterials, in: M.B. Tahir, M. Rafique, M. Sagir (Eds.) *Nanotechnology: Trends and Future Applications*, Springer Singapore, Singapore, 2021, pp. 15-38.
- [6] M. Remškar, Inorganic Nanotubes, *Advanced Materials*, 16 (2004) 1497-1504.
- [7] T. Liu, J. Zhang, P. Ouyang, L. Fu, H. Yang, The relation between nanotube diameter, length and surface area and pore volume of multi-walled spiral halloysite nanotubes: A theoretical study, *Applied Clay Science*, 215 (2021) 106303.
- [8] Y. Li, X. Yuan, L. Jiang, H. Dai, Y. Zhao, X. Guan, J. Bai, H. Wang, Manipulation of the halloysite clay nanotube lumen for environmental remediation: a review, *Environmental Science: Nano*, 9 (2022) 841-866.
- [9] R. Kamble, Ghag, M., Gaikwad, S., & Panda, B, Halloysite Nanotubes and Applications: A Review, *Journal of Advanced Scientific Research*, 3 (2012).
- [10] L. Fu, D. Fan, J. Zhang, P. Ouyang, J. Fan, H. Yang, Microstructure and properties of halloysite nanotubes and modification methods: A comprehensive review, *Applied Clay Science*, 253 (2024) 107348.
- [11] D. Rawtani, Y.K. Agrawal, Halloysite as support matrices: a review, *Emerging Materials Research*, 1 (2012) 212-220.
- [12] A. Mahajan, P. Gupta, Halloysite nanotubes based heterogeneous solid acid catalysts, *New Journal of Chemistry*, 44 (2020) 12897-12908.
- [13] M. Massaro, C.G. Colletti, G. Lazzara, S. Milioto, R. Noto, S. Riela, Halloysite nanotubes as support for metal-based catalysts, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 13276-13293.
- [14] Y. Zhang, A. Tang, H. Yang, J. Ouyang, Applications and interfaces of halloysite nanocomposites, *Applied Clay Science*, 119 (2016) 8-17.
- [15] V.A. Vinokurov, S.A. V., C.Y. A., I.E. V., S.L. Kumar, A. Katsuhiko, D.Y. A., Y.M. and Lvov, Formation of metal clusters in halloysite clay nanotubes, *Science and Technology of Advanced Materials*, 18 (2017) 147-151.
- [16] Y. Shen, X. Wang, J. Lei, S. Wang, Y. Hou, X. Hou, Catalytic confinement effects in nanochannels: from biological synthesis to chemical engineering, *Nanoscale Advances*, 4 (2022) 1517-1526.

- [17] F. Yang, D. Deng, X. Pan, Q. Fu, X. Bao, Understanding nano effects in catalysis, *National Science Review*, 2 (2015) 183-201.
- [18] W. Zang, G. Li, L. Wang, X. Zhang, Catalytic hydrogenation by noble-metal nanocrystals with well-defined facets: a review, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 2532-2553.
- [19] M. Marafi, E. Furimsky, *Hydroprocessing Catalysts Containing Noble Metals: Deactivation, Regeneration, Metals Reclamation, and Environment and Safety*, *Energy & Fuels*, 31 (2017) 5711-5750.
- [20] M. Benaglia, *Recoverable and recyclable catalysts*, John Wiley & Sons 2009.
- [21] V. Vinokurov, A. Glotov, Y. Chudakov, A. Stavitskaya, E. Ivanov, P. Gushchin, A. Zolotukhina, A. Maximov, E. Karakhanov, Y. Lvov, Core/Shell Ruthenium–Halloysite Nanocatalysts for Hydrogenation of Phenol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 14043-14052.
- [22] Z. Zhu, D. Ding, Y. Zhang, Y. Zhang, Preparation of Ni, CoO-supported halloysite nanotube catalyst and its application in the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Applied Clay Science*, 196 (2020) 105761.
- [23] S. Sadjadi, F. Koohestani, N. Bahri-Laleh, Pd immobilization on the multi-amine functionalized halloysite as an efficient catalyst for hydrogenation reaction: An experimental and computational study, *Applied Clay Science*, 192 (2020) 105645.
- [24] A. Pérez Alonso, S. Mauriés, J.-B. Ledeuil, L. Madec, D. Pham Minh, D. Pla, M. Gómez, Nickel Nanoparticles Immobilized on Pristine Halloysite: An Outstanding Catalyst for Hydrogenation Processes, *ChemCatChem*, 14 (2022) e202200775.
- [25] C.H. Campos, K. Shanmugaraj, T.M. Bustamante, E. Leal-Villaruel, V. Vinoth, R. Aepuru, R.V. Mangalaraja, C.C. Torres, Catalytic production of anilines by nitro-compounds hydrogenation over highly recyclable platinum nanoparticles supported on halloysite nanotubes, *Catalysis Today*, 394-396 (2022) 510-523.
- [26] I. Sádaba, M. López Granados, A. Riisager, E. Taarning, Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions, *Green Chemistry*, 17 (2015) 4133-4145.
- [27] A.F. Peixoto, A.C. Fernandes, C. Pereira, J. Pires, C. Freire, Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219 (2016) 145-154.
- [28] T. Taroni, D. Meroni, K. Fidecka, D. Maggioni, M. Longhi, S. Ardizzone, Halloysite nanotubes functionalization with phosphonic acids: Role of surface charge on molecule localization and reversibility, *Applied Surface Science*, 486 (2019) 466-473.
- [29] A.M. Santana, T.M. Freire, F.L.F. da Silva, F.L. Menezes, L.L. Ramos, G.R. Cavalcante, L.M.U.D. Fachine, L.H.S. Vieira, O.P. Ferreira, R.M. Freire, J.C. Denardin, G.S. Lopes, W.O. Matos, P.B.A. Fachine, Organophosphorus halloysite nanotubes as adsorbent for lead preconcentration in wine and grape juice, *Applied Clay Science*, 200 (2021) 105912.

- [30] W.O. Yah, H. Xu, H. Soejima, W. Ma, Y. Lvov, A. Takahara, Biomimetic Dopamine Derivative for Selective Polymer Modification of Halloysite Nanotube Lumen, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 12134-12137.
- [31] G. K. Dedzo, G. Ngnie, C. Detellier, PdNP Decoration of Halloysite Lumen via Selective Grafting of Ionic Liquid onto the Aluminol Surfaces and Catalytic Application, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 4862-4869.
- [32] H. Zhang, T. Ren, Y. Ji, L. Han, Y. Wu, H. Song, L. Bai, X. Ba, Selective Modification of Halloysite Nanotubes with 1-Pyrenylboronic Acid: A Novel Fluorescence Probe with Highly Selective and Sensitive Response to Hyperoxide, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 23805-23811.
- [33] W.O. Yah, A. Takahara, Y.M. Lvov, Selective Modification of Halloysite Lumen with Octadecylphosphonic Acid: New Inorganic Tubular Micelle, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 1853-1859.
- [34] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 15742-15751.
- [35] S. Jia, M. Fan, Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using γ -aminopropyltriethoxysilane, *Applied Clay Science*, 180 (2019) 105204.
- [36] S.V. Slavov, K.T. Chuang, A.R. Sanger, Modification of the Surfaces of Silica, Silica-Alumina, and Aluminum Silicate with Chlorotrimethylsilane, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 16285-16292.
- [37] P. Osorio-Vargas, K. Shanmugaraj, C. Herrera, C.H. Campos, C.C. Torres, F. Castillo-Puchi, L.E. Arteaga-Pérez, Valorization of Waste Tires via Catalytic Fast Pyrolysis Using Palladium Supported on Natural Halloysite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021) 18806-18816.
- [38] K. Shanmugaraj, T.M. Bustamante, C.C. Torres, C.H. Campos, Gold nanoparticles supported on mesostructured oxides for the enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol in water, *Catalysis Today*, 388-389 (2022) 383-393.
- [39] K. Shanmugaraj, C.H. Campos, R.V. Mangalaraja, K. Nandhini, R. Aepuru, C.C. Torres, D.P. Singh, D. Kumar, M. Ilanchelian, A. Sharma, D.-V.N. Vo, Gold nanoparticle-decorated earth-abundant clay nanotubes as catalyst for the degradation of phenothiazine dyes and reduction of 4-(4-nitrophenyl)morpholine, *Environmental Science and Pollution Research*, (2022).
- [40] A.H. Romero, Reduction of Nitroarenes via Catalytic Transfer Hydrogenation Using Formic Acid as Hydrogen Source: A Comprehensive Review, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 13054-13075.
- [41] B. Lakshminarayana, M. Selvaraj, G. Satyanarayana, C. Subrahmanyam, Switching of support materials for the hydrogenation of nitroarenes: A review, *Catalysis Reviews*, (2022) 1-84.
- [42] K. Shanmugaraj, T.M. Bustamante, J.N.D. de León, R. Aepuru, R.V. Mangalaraja, C.C. Torres, C.H. Campos, Noble metal nanoparticles supported on titanate nanotubes as catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes, *Catalysis Today*, 392-393 (2022) 93-104.

- [43] C.H. Campos, T.M. Bustamante, V.A. Jiménez, C.C. Torres, J.B. Alderete, Efficient and recyclable gold nanoparticles as catalysts for the cleaner production of 4-morpholinoanilines used as pharmaceutical building blocks, *Journal of Cleaner Production*, 290 (2021) 125761.
- [44] C.C. Torres, V.A. Jiménez, C.H. Campos, J.B. Alderete, R. Dinamarca, T.M. Bustamante, B. Pawelec, Gold catalysts supported on TiO₂-nanotubes for the selective hydrogenation of p-substituted nitrobenzenes, *Molecular Catalysis*, 447 (2018) 21-27.
- [45] S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau, S. Royer, How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural, *Chemical Reviews*, 118 (2018) 11023-11117.
- [46] P. Domínguez de María, N. Guajardo, Biocatalytic Valorization of Furans: Opportunities for Inherently Unstable Substrates, *ChemSusChem*, 10 (2017) 4123-4134.
- [47] Y. Guo, J. Li, F. Zhao, G. Lan, L. Li, Y. Liu, Y. Si, Y. Jiang, B. Yang, R. Yang, Palladium-modified functionalized cyclodextrin as an efficient and recyclable catalyst for reduction of nitroarenes, *RSC Adv*, 6 (2016) 7950-7954.
- [48] K. Gupta, R.K. Rai, S.K. Singh, Metal Catalysts for the Efficient Transformation of Biomass-derived HMF and Furfural to Value Added Chemicals, *ChemCatChem*, 10 (2018) 2326-2349.
- [49] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 1144-1189.
- [50] M. Tian, X. Cui, C. Dong, Z. Dong, Palladium nanoparticles dispersed on the hollow aluminosilicate microsphere@hierarchical γ -AlOOH as an excellent catalyst for the hydrogenation of nitroarenes under ambient conditions, *Appl Surf Sci*, 390 (2016) 100-106.
- [51] P.D. Vaidya, V.V. Mahajani, Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuraldehyde to Furfuryl Alcohol over a Pt/C Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 3881-3885.
- [52] A.O. Iroegbu, S.P. Hlangothi, Furfuryl Alcohol a Versatile, Eco-Sustainable Compound in Perspective, *Chemistry Africa*, 2 (2019) 223-239.
- [53] L. Chen, J. Ye, Y. Yang, P. Yin, H. Feng, C. Chen, X. Zhang, M. Wei, D.G. Truhlar, Catalytic Conversion Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol and 2-Methylfuran at Terrace, Step, and Corner Sites on Ni, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 7240-7249.
- [54] L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti, F. Cavani, Gas-phase cascade upgrading of furfural to 2-methylfuran using methanol as a H-transfer reactant and MgO based catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 4418-4427.
- [55] Y. Wu, J. Zhou, E. Li, M. Wang, K. Jie, H. Zhu, F. Huang, Selective Separation of Methylfuran and Dimethylfuran by Nonporous Adaptive Crystals of Pillararenes, *Journal of the American Chemical Society*, 142 (2020) 19722-19730.

- [56] V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez de María, A.R. Alcántara, 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A Biomass-Derived Solvent with Broad Application in Organic Chemistry, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1369-1379.
- [57] A. Tursi, A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion, *Biofuel Research Journal*, 6 (2019) 962-979.
- [58] C. Shen, Y. Li, Y. Xu, C. Wang, Q. Liu, Biomass-derived 2-methyltetrahydrofuran platform: a focus on precious and non-precious metal-based catalysts for the biorefinery, *Green Chemistry*, 24 (2022) 4201-4236.
- [59] Y. Wang, D. Zhao, D. Rodríguez-Padrón, C. Len, Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Furfural, *Catalysts*, 9 (2019).
- [60] X. Huang, M.A. El-Sayed, Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy, *Journal of Advanced Research*, 1 (2010) 13-28.
- [61] Z. Xia, V. Rozyyev, A.U. Mane, J.W. Elam, S.B. Darling, Surface Zeta Potential of ALD-Grown Metal-Oxide Films, *Langmuir*, 37 (2021) 11618-11624.
- [62] L.D. Gelb, K.E. Gubbins, Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer–Emmett–Teller Analysis Method, *Langmuir*, 14 (1998) 2097-2111.
- [63] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [64] D.B. Williams, C.B. Carter, The Transmission Electron Microscope, in: D.B. Williams, C.B. Carter (Eds.) *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 1996, pp. 3-17.
- [65] A. Borodziński, M. Bonarowska, Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts, *Langmuir*, 13 (1997) 5613-5620.
- [66] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos, X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions, *Minerals*, 12 (2022).
- [67] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update, *ChemCatChem*, 1 (2009) 210-221.
- [68] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon, *Journal of Catalysis*, 340 (2016) 1-9.
- [69] M. Turáková, T. Salmi, K. Eränen, J. Wärnå, D.Y. Murzin, M. Králik, Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene, *Applied Catalysis A: General*, 499 (2015) 66-76.
- [70] F. Liu, L. Bai, H. Zhang, H. Song, L. Hu, Y. Wu, X. Ba, Smart H₂O₂-Responsive Drug Delivery System Made by Halloysite Nanotubes and Carbohydrate Polymers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 31626-31633.
- [71] J. Kurczewska, M. Stachowiak, M. Cegłowski, Chitosan-based hydrogel beads with molecularly imprinted receptors on halloysite nanotubes for tetracycline separation in water and soil, *Environmental Research*, 262 (2024) 119924.

- [72] D. Verma, M. Okhawilai, N. Senthilkumar, K. Subramani, A. Incharoensakdi, G.G. Raja, H. Uyama, Augmentin loaded functionalized halloysite nanotubes: A sustainable emerging nanocarriers for biomedical applications, *Environmental Research*, 242 (2024) 117811.
- [73] A.M. Yamina, M. Fizir, A. Itatahine, H. He, P. Dramou, Preparation of multifunctional PEG-graft-Halloysite Nanotubes for Controlled Drug Release, Tumor Cell Targeting, and Bio-imaging, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 170 (2018) 322-329.
- [74] L. Li, F. Wang, Y. Lv, J. Liu, D. Zhang, Z. Shao, Halloysite nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles enhanced adsorption removal of heavy metal using electrospun membranes, *Applied Clay Science*, 161 (2018) 225-234.
- [75] T. Yang, T. Wang, H. Feng, B. Chen, L. Cao, T. Sun, W. Li, S. Chen, Construction of smart halloysite nanocontainers for active long-term anticorrosion of epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 187 (2024) 108146.
- [76] Z. Rozynek, T. Zacher, M. Janek, M. Čaplovičová, J.O. Fossum, Electric-field-induced structuring and rheological properties of kaolinite and halloysite, *Applied Clay Science*, 77-78 (2013) 1-9.
- [77] S.R. Levis, P.B. Deasy, Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system, *International Journal of Pharmaceutics*, 243 (2002) 125-134.
- [78] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, Cytocompatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 820-826.
- [79] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Applied Clay Science*, 74 (2013) 47-57.
- [80] T. Barot, D. M.E Phd, P. Kulkarni, Physicochemical and biological assessment of silver nanoparticles immobilized Halloysite nanotubes-based resin composite for dental applications, *Heliyon*, 6 (2020) e03601.
- [81] F.J. García, S. García Rodríguez, A. Kalytta, A. Reller, Study of Natural Halloysite from the Dragon Mine, Utah (USA), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635 (2009) 790-795.
- [82] C.F. Holder, R.E. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, *ACS Nano*, 13 (2019) 7359-7365.
- [83] Y. Zhang, X. He, J. Ouyang, H. Yang, Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property, *Scientific Reports*, 3 (2013) 2948.
- [84] N.S. Date, N.S. Biradar, R.C. Chikate, C.V. Rode, Effect of Reduction Protocol of Pd Catalysts on Product Distribution in Furfural Hydrogenation, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 24-32.
- [85] Y.E. Kim, K.-Y. Lee, M.S. Lee, Morphology-dependent wrinkled silica-supported Pd catalysts for hydrogenation of furfural under mild conditions, *Catalysis Today*, 426 (2024) 114392.

- [86] S.M. Rogers, C.R.A. Catlow, C.E. Chan-Thaw, A. Chutia, N. Jian, R.E. Palmer, M. Perdjon, A. Thetford, N. Dimitratos, A. Villa, P.P. Wells, Tandem Site- and Size-Controlled Pd Nanoparticles for the Directed Hydrogenation of Furfural, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 2266-2274.
- [87] R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, T.I. Gulyaeva, A.I. Nizovskii, A.V. Kalinkin, V.I. Bukhtiyarov, A.V. Lavrenov, V.A. Likholobov, Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural, *Catalysis Today*, 249 (2015) 145-152.
- [88] K. Shanmugaraj, S. Bedoya, D. González-Vera, R.V. Mangalaraja, S. Vigneshwaran, J.N.D. de León, C. Herrera, A.G. Al-Sehemi, C.H. Campos, Palladium nanoparticles immobilized on TiO₂ nanosheets matrix for the valorization of furfural to produce tetrahydrofurfuryl alcohol, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (2024) 113442.
- [89] M.Y. Byun, D.-W. Park, M.S. Lee, Effect of Oxide Supports on the Activity of Pd Based Catalysts for Furfural Hydrogenation, *Catalysts*, 2020.
- [90] C.C. Torres, J.B. Alderete, G. Pecchi, C.H. Campos, P. Reyes, B. Pawelec, E.G. Vaschetto, G.A. Eimer, Heterogeneous hydrogenation of nitroaromatic compounds on gold catalysts: Influence of titanium substitution in MCM-41 mesoporous supports, *Applied Catalysis A: General*, 517 (2016) 110-119.
- [91] H. Zhu, M. Du, M. Zou, C. Xu, Y. Fu, Green synthesis of Au nanoparticles immobilized on halloysite nanotubes for surface-enhanced Raman scattering substrates, *Dalton Transactions*, 41 (2012) 10465-10471.
- [92] J.-Y. Ruzicka, F. Abu Bakar, C. Hoeck, R. Adnan, C. McNicoll, T. Kemmitt, B.C. Cowie, G.F. Metha, G.G. Andersson, V.B. Golovko, Toward Control of Gold Cluster Aggregation on TiO₂ via Surface Treatments, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 24465-24474.
- [93] T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi, M. Haruta, Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes, *Chemical Reviews*, 120 (2020) 464-525.
- [94] D. Ball, Kinetics of Consecutive Reactions: First Reaction, First-Order; Second Reaction, Zeroth Order, *Journal of Chemical Education*, 75 (1998) 917.
- [95] J. Chen, W. Sun, Y. Wang, W. Fang, Performant Au hydrogenation catalyst cooperated with Cu-doped Al₂O₃ for selective conversion of furfural to furfuryl alcohol at ambient pressure, *Green Energy & Environment*, 6 (2021) 546-556.
- [96] S. Xie, S.-I. Choi, X. Xia, Y. Xia, Catalysis on faceted noble-metal nanocrystals: both shape and size matter, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2 (2013) 142-150.
- [97] S. Gómez, C. Torres, J.L. García Fierro, C.R. Apesteguía, P. Reyes, Hydrogenation of Nitrobenzene on Au/ZrO₂ Catalysts, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 57 (2012) 1194-1198.

8. ANEXOS

ANEXO 1. Cálculos cinéticos

Ajuste de pseudo-primer orden:

Se realizó un ajuste considerando el modelo del reactor empleado y desarrollando la ecuación cinética de la reacción se ajusta a la ecuación de diseño para reactores que operan en régimen batch, se plantea la ley de velocidad (Ecuación 6) para la hidrogenación de FUR y NB:

$$v = -\frac{d[\text{substrato}]}{dt} = k[\text{substrato}]^m * P_{H_2}^n \quad \text{Ecuación 1}$$

donde $n = 0$ y la presión de este gas pasa a ser parte de la constante de velocidad, por lo que la ecuación anterior queda expresada como:

$$v = -\frac{d[\text{substrato}]}{dt} = k' [\text{substrato}]^m \quad \text{Ecuación 2}$$

Considerando que la cinética es de pseudo-primer orden ($m = 1$) e integrando la Ecuación 7, se obtiene la ecuación de pseudo-primer orden:

$$\ln \frac{[\text{substrato}]_t}{[\text{substrato}]_i} = -k't \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde, la pendiente de la recta correspondiente al valor de la constante de velocidad aparente (k') de pseudo-primer orden con respecto a la desaparición de reactante. Expresando la cinética en función de $X_{\text{substrato}}$ se obtiene:

$$\ln(1 - X_{\text{substrato}}) = -k' t \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde el valor de la conversión se emplea de forma fraccionaria en relación del desarrollo matemático.

A1.2 Ajuste del tipo Arrhenius para la dependencia de k' con la temperatura

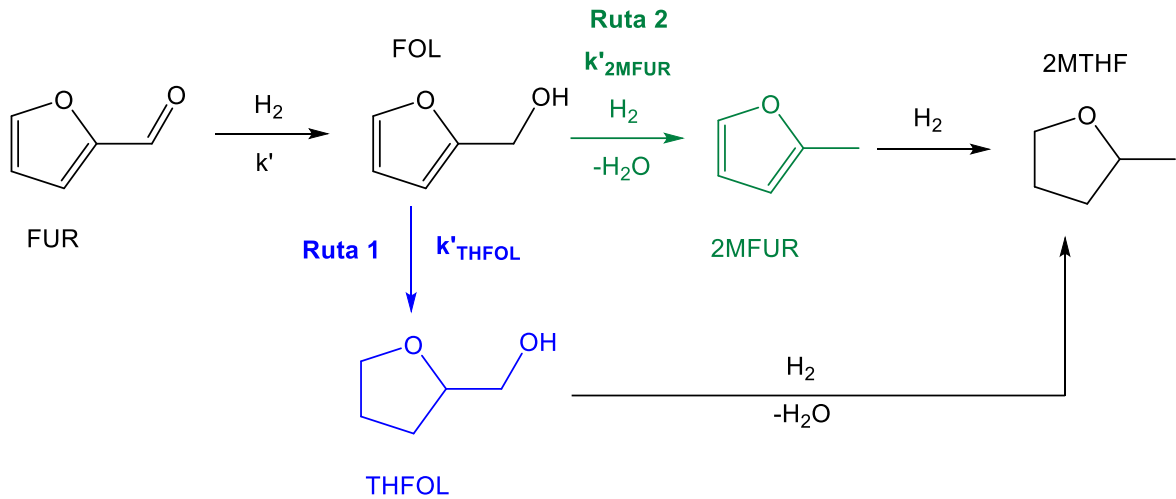
El efecto de la temperatura con k' se estudió empleando la ecuación de Arrhenius tal como se muestra a continuación:

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_{aa}}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde E_{aa} corresponde a la energía d activación aparente o a la de la reacción en presencia del catalizador.

A1.3 Ajuste para reacciones consecutivas y de etapas paralelas irreversible

Considerando que en la hidrogenación de FUR se ha detectado la acumulación de intermedio FOL, THFOL y 2MFUR se puede considerar el siguiente esquema:



Esquema A1.2.1. Ruta de hidrogenación propuesta para FUR.

Considerando este modelo, y suponiendo que las etapas de hidrogenación consecutiva son de orden 0 y orden 1 se puede aplicar el modelo reportado en literatura [91] para estimar las k'_{THFOL} y k'_{2MFUR} considerando que $\frac{dC_{FOL}}{dt} = 0$, se tiene que $t_{FOL,máx} = \frac{\ln(k'/k'_2)}{k' - k'_2}$ y que $C_{FOL,máx} = C_{FUR,0} \left(\frac{k'}{k'_2}\right)^{\left(\frac{k'_2}{k'_2 - k'}\right)}$ donde k' corresponde a la pseudo-constante de velocidad para la hidrogenación de FUR y k'_2 corresponde a la constante de la etapa consecutiva donde se manifiesta la hidrogenación de FOL y la HDO de FOL. En este caso, se considera que $k'_2 = k'_{THFOL} + k'_{2MFUR}$ de esta forma conociendo la selectividad a los productos de interés se puede estimar la relación $\frac{k'_{THFOL}}{k'_{2MFUR}}$ y determinar los valores de pseudo-constantes de velocidad en todos los casos suponiendo que en este caso k'_{THFOL} y k'_{2MFUR} corresponde a procesos del mismo orden con respecto al consumo de FOL.

ANEXO 2. XPS para los soportes

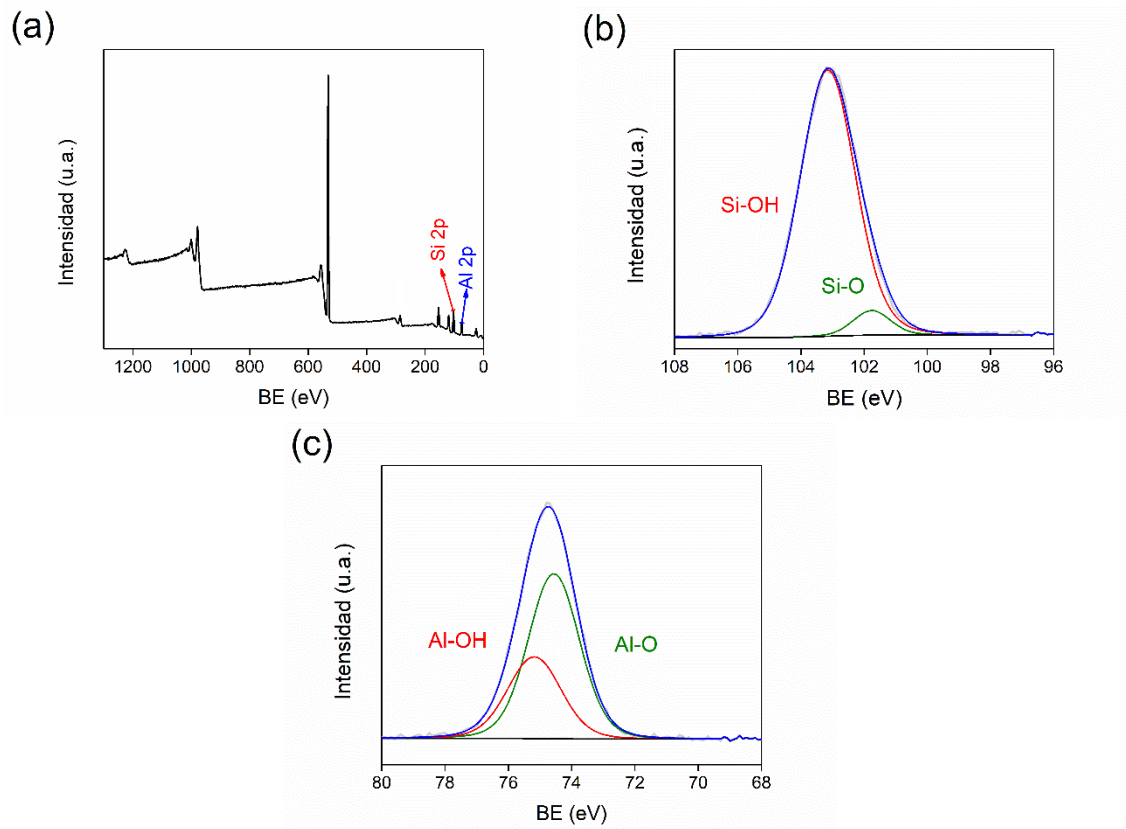


Figura A2.1. Caracterización por XPS para el soporte HNT. (a) survey, (b) Si 2p y (c) Al 2p

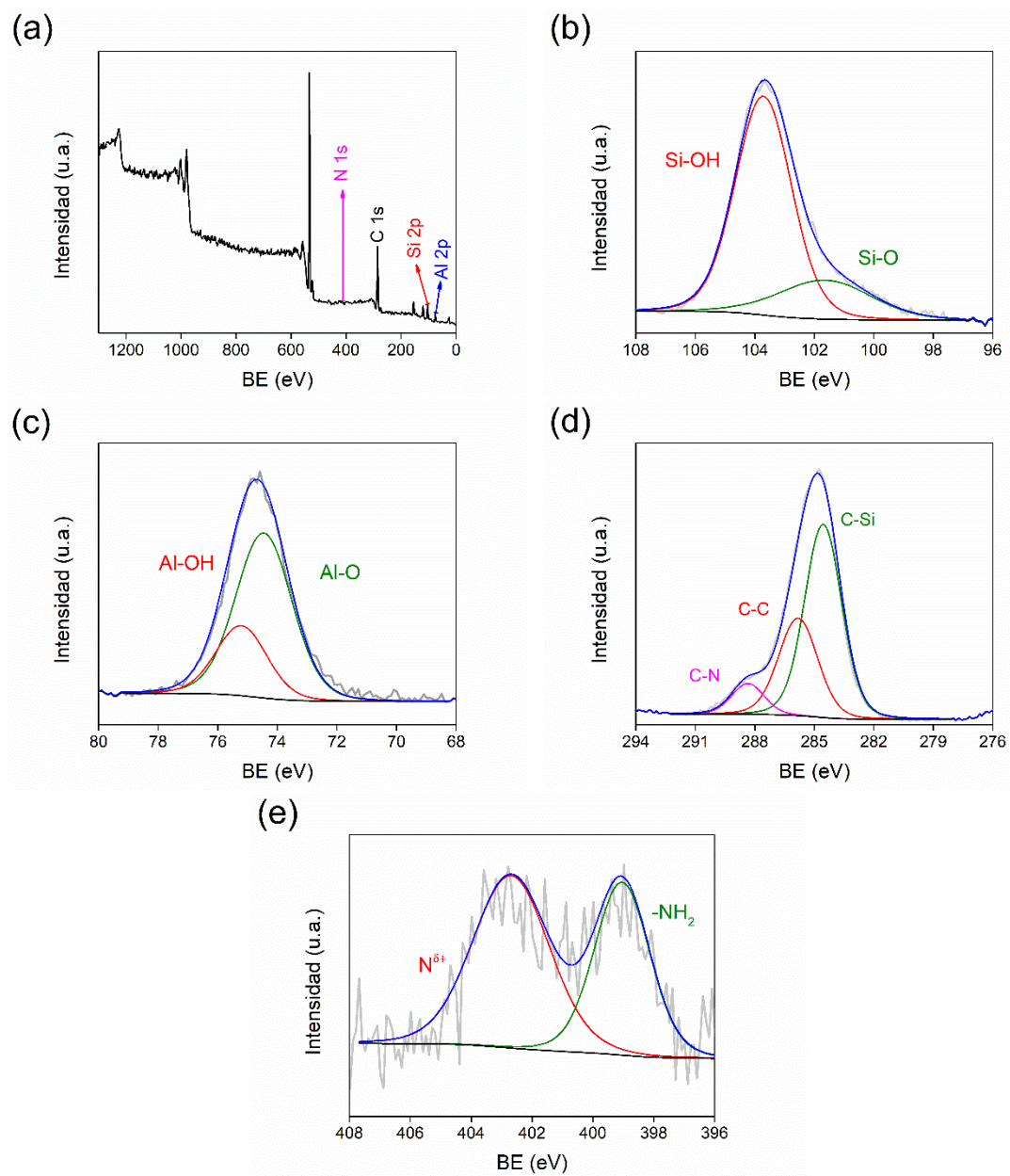


Figura A2.2. Caracterización por XPS para el soporte HNT-NH₂. (a) survey, (b) Si 2p, (c) Al 2p, (d) C 1s y (e) N 1s

ANEXO 3. Controles para las reacciones de hidrogenación

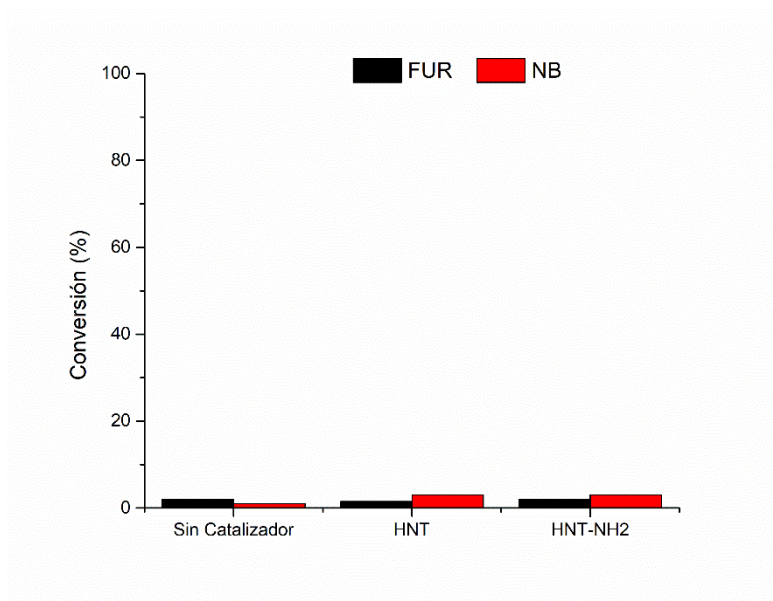


Figura A3.1. Controles para las reacciones de hidrogenación de FUR y NB en las condiciones óptimas para los mejores catalizadores en ausencia de catalizador y empleando los soportes HNT y HNT-NH₂.

ANEXO 4. Hidrogenación de furfural y nitrobenceno empleando los catalizadores en base a Pd

4.1 Curvas de distribución de productos para el efecto del contenido metálico

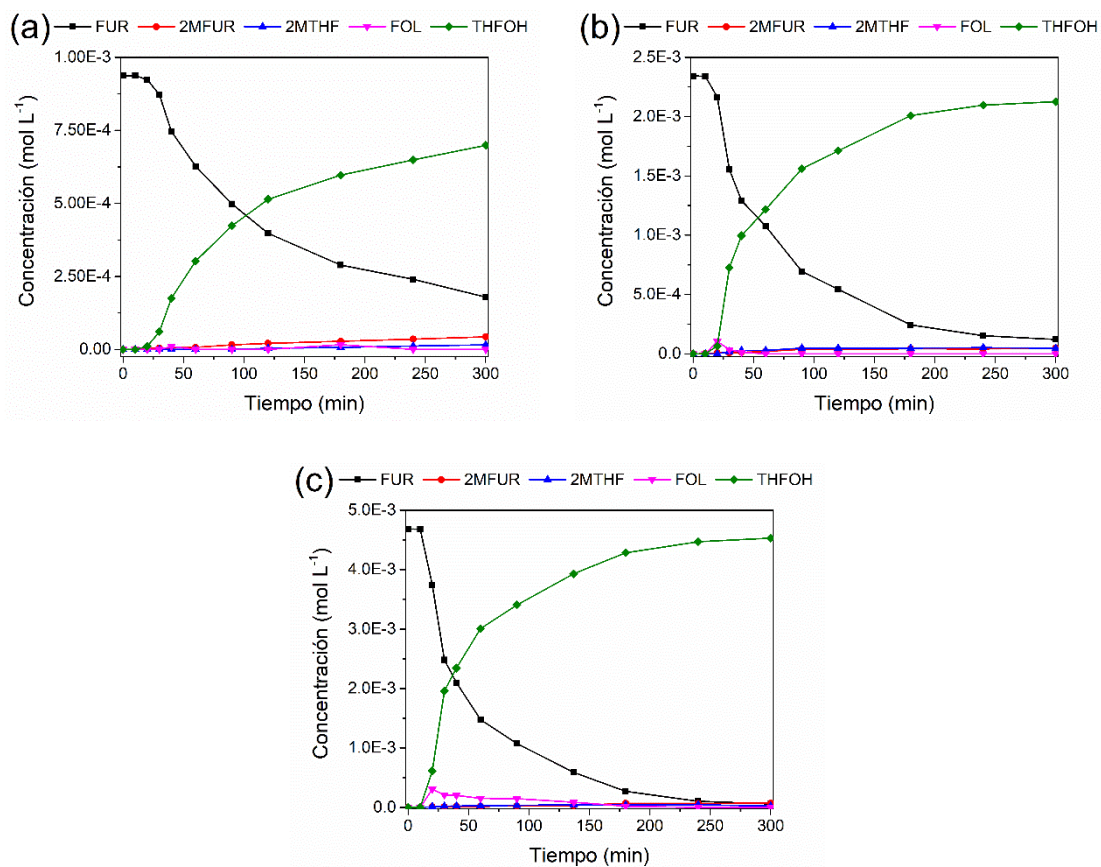


Figura A4.1.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de FUR empleando para los catalizadores Pd/HNT-NH₂ (a) 0.10Pd/HNT-NH₂ (b) 0.25Pd/HNT-NH₂ y (c) 0.50Pd/HNT-NH₂.

4.2 Curvas de conversión y distribución de productos para el efecto de la temperatura

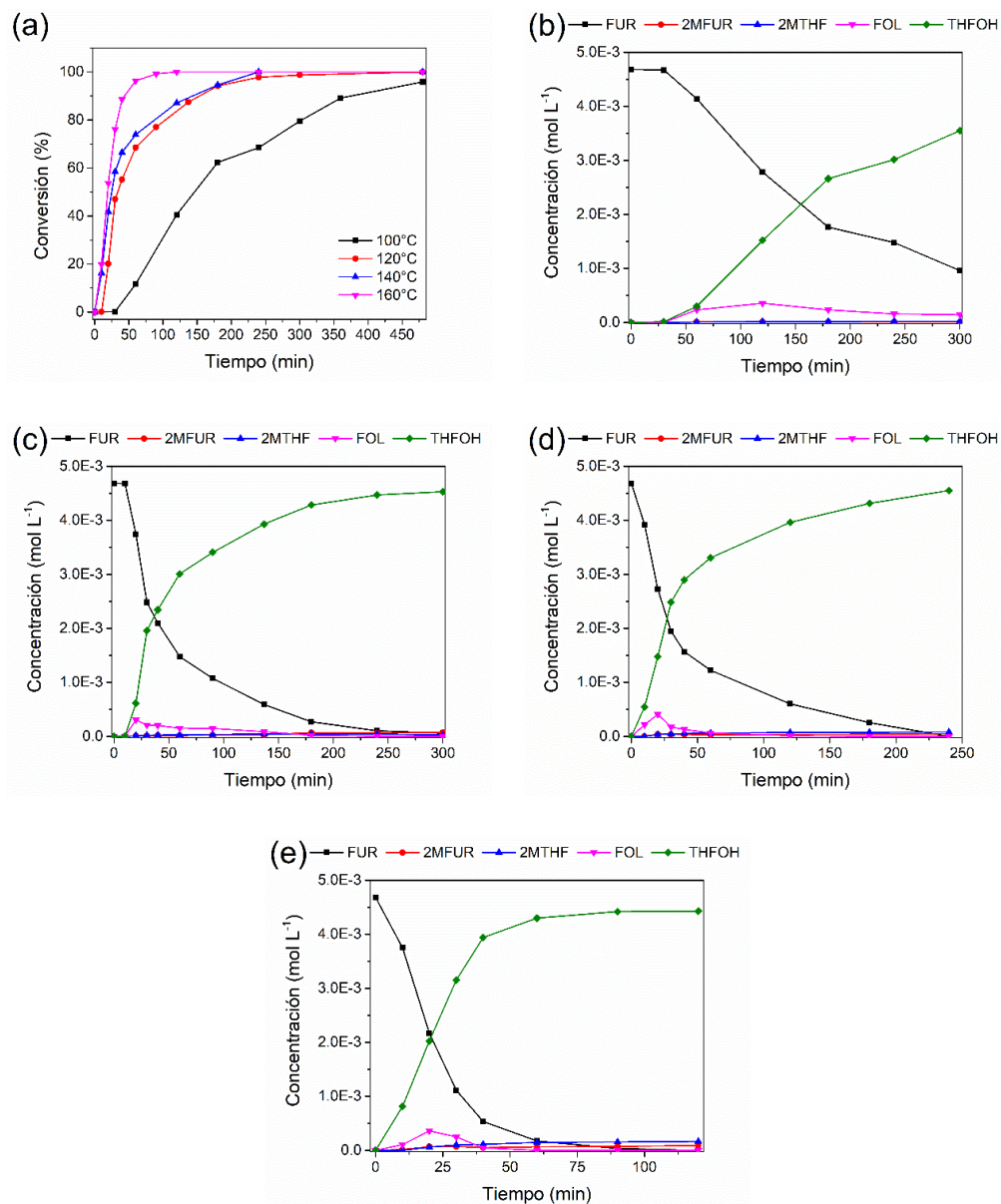


Figura A4.2.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de FUR para el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂. (a) Conversión en función del tiempo (b) 100°C, (c) 120°C, (d) 140°C y (e) 160°C.

4.3 Curvas de distribución de productos para el efecto de la presión de H₂

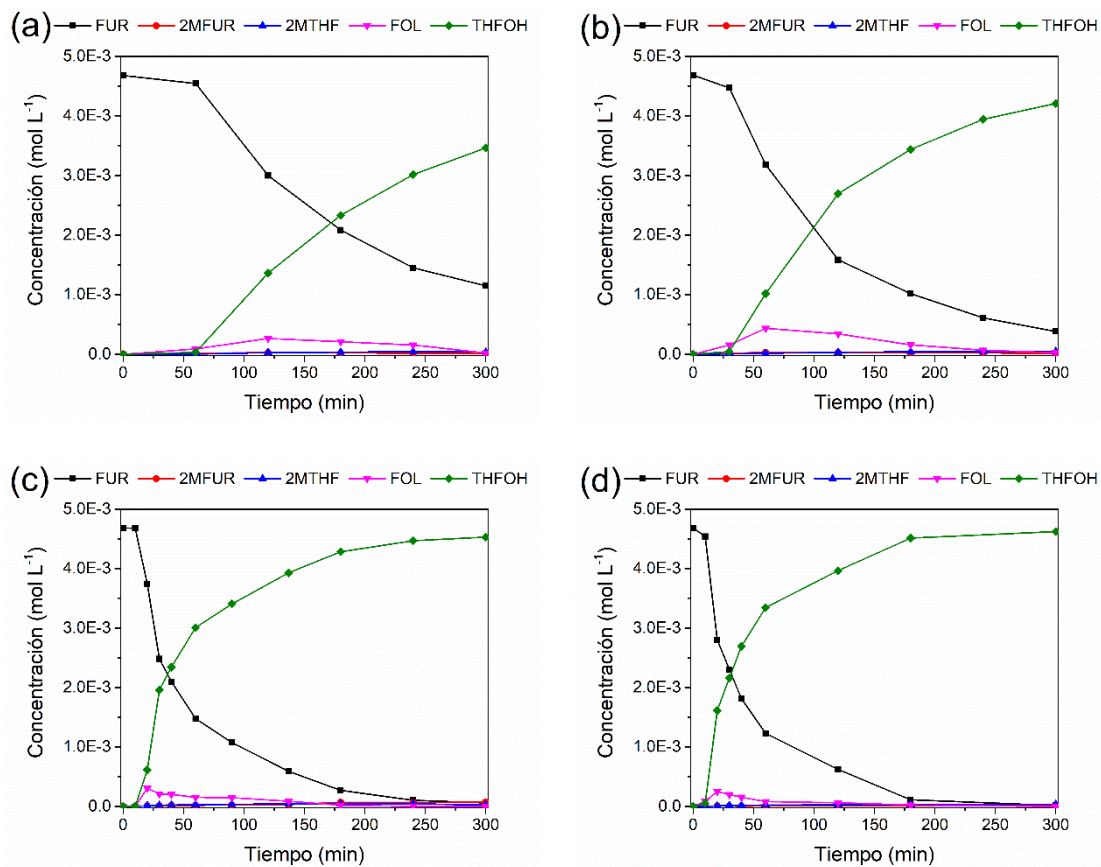


Figura A4.3.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de FUR para el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂. (a) 10 bar (b) 20 bar, (c) 30 bar y (d) 40 bar.

4.4 Catalizador control

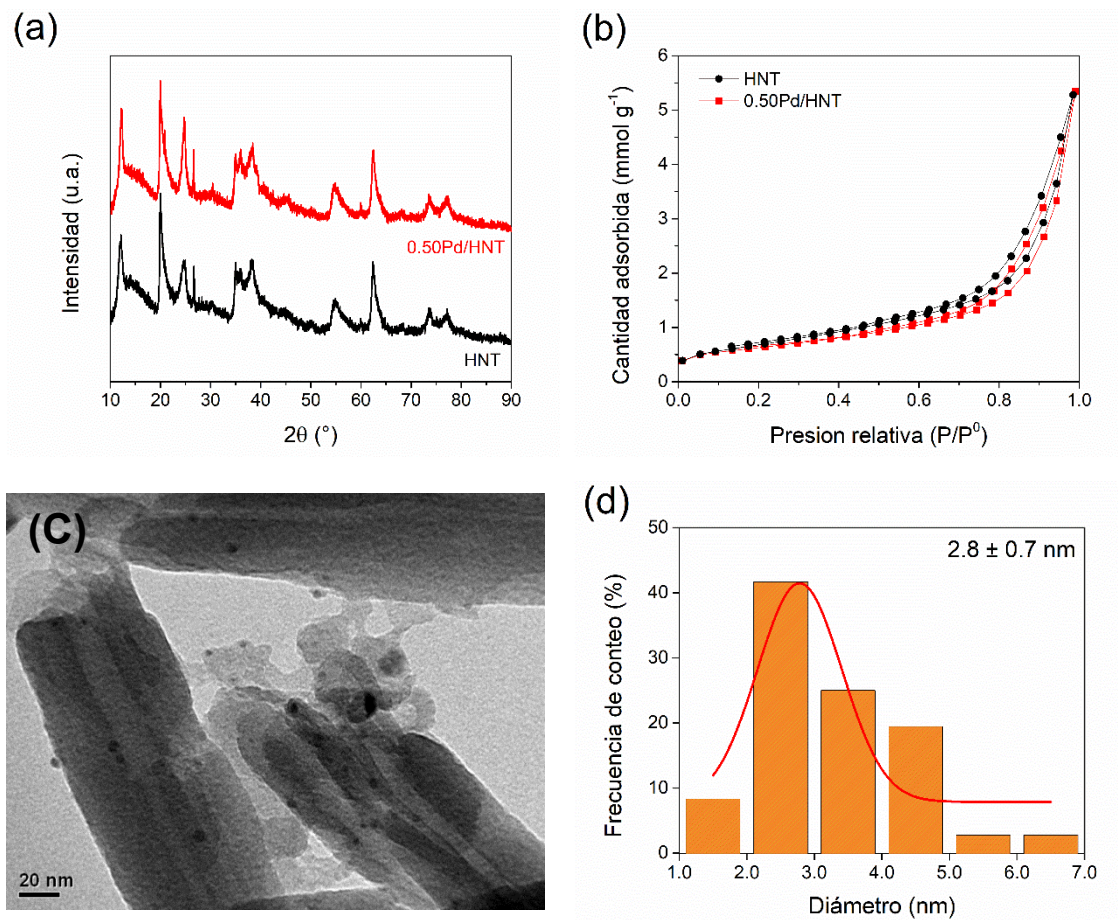


Figura A3.4.1. Caracterización del catalizador control 0.50Pd/HNT. (a) DRX, (b) isoterma de adsorción – desorción de N₂ a -196°C, (c) TEM y (d) distribución de tamaño de partícula metálica

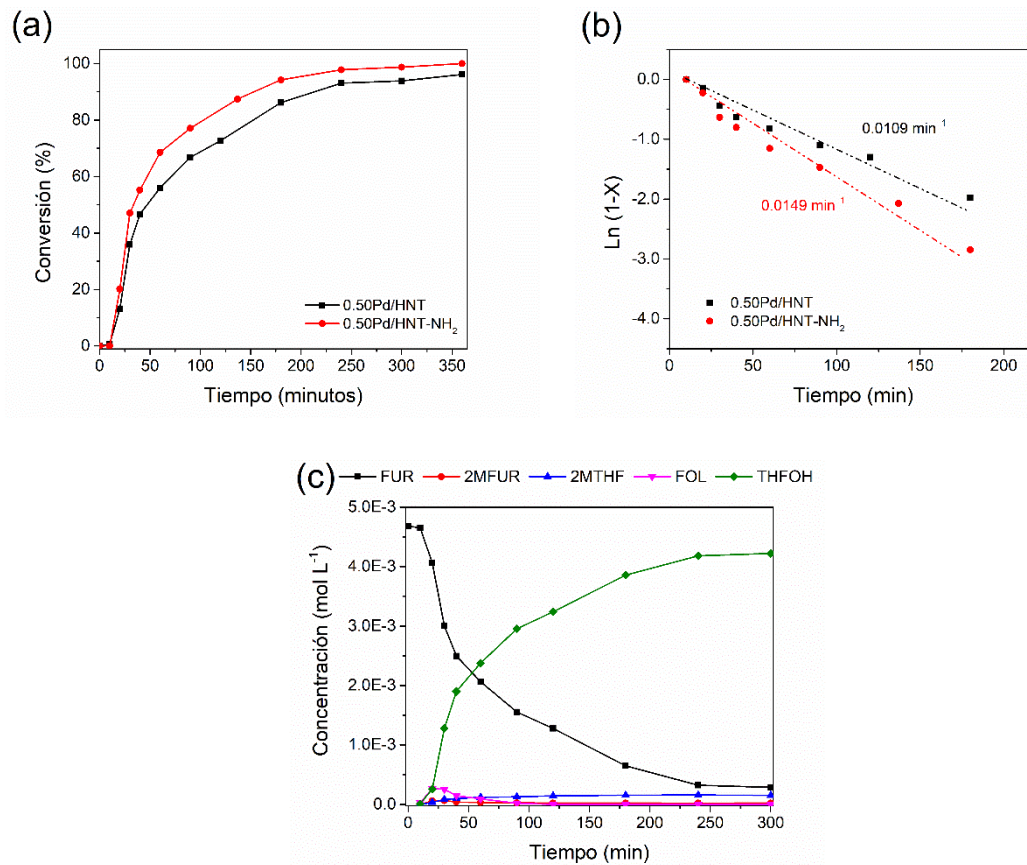


Figura A4.4.2. Datos catalíticos para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT para la hidrogenación de FUR. (a) conversión en función del tiempo y (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden y (c) distribución de productos para el catalizador 0.50Pd/HNT.

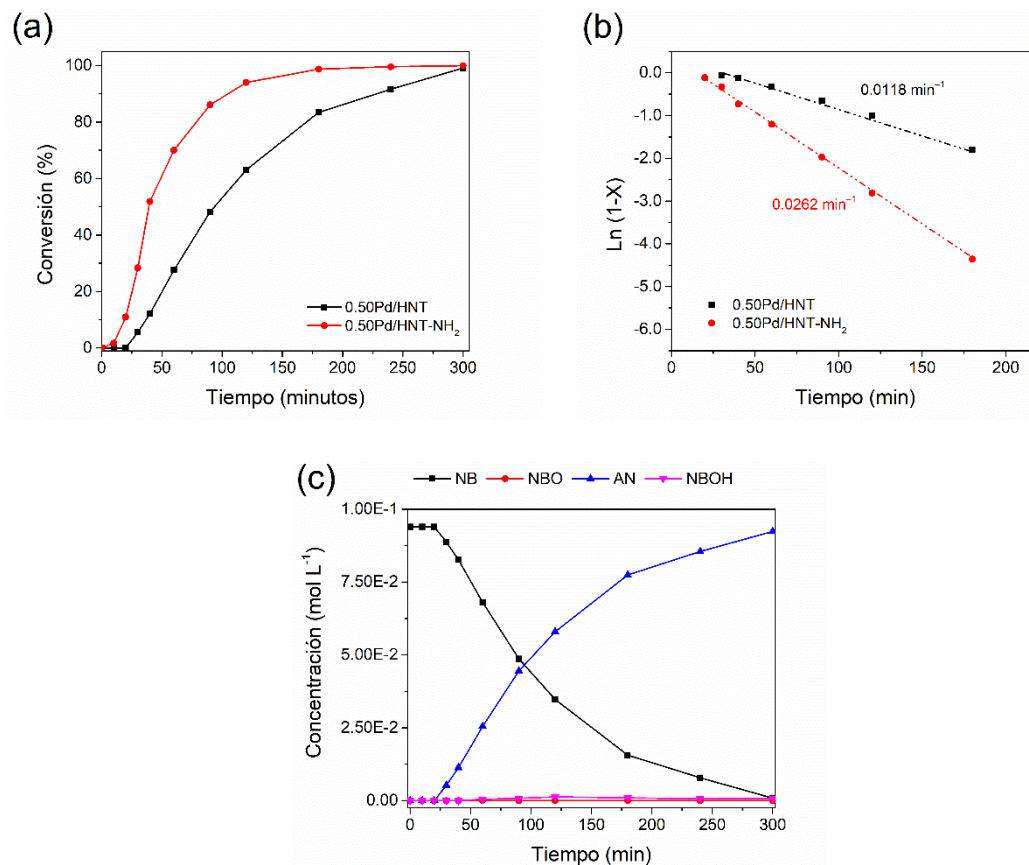


Figura A4.4.3. Datos catalíticos para los catalizadores 0.50Pd/HNT-NH₂ y 0.50Pd/HNT para la hidrogenación de NB. (a) conversión en función del tiempo y (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden y (c) distribución de productos para el catalizador 0.50Pd/HNT.

4.5 Curvas de distribución de productos para el efecto del contenido metálico

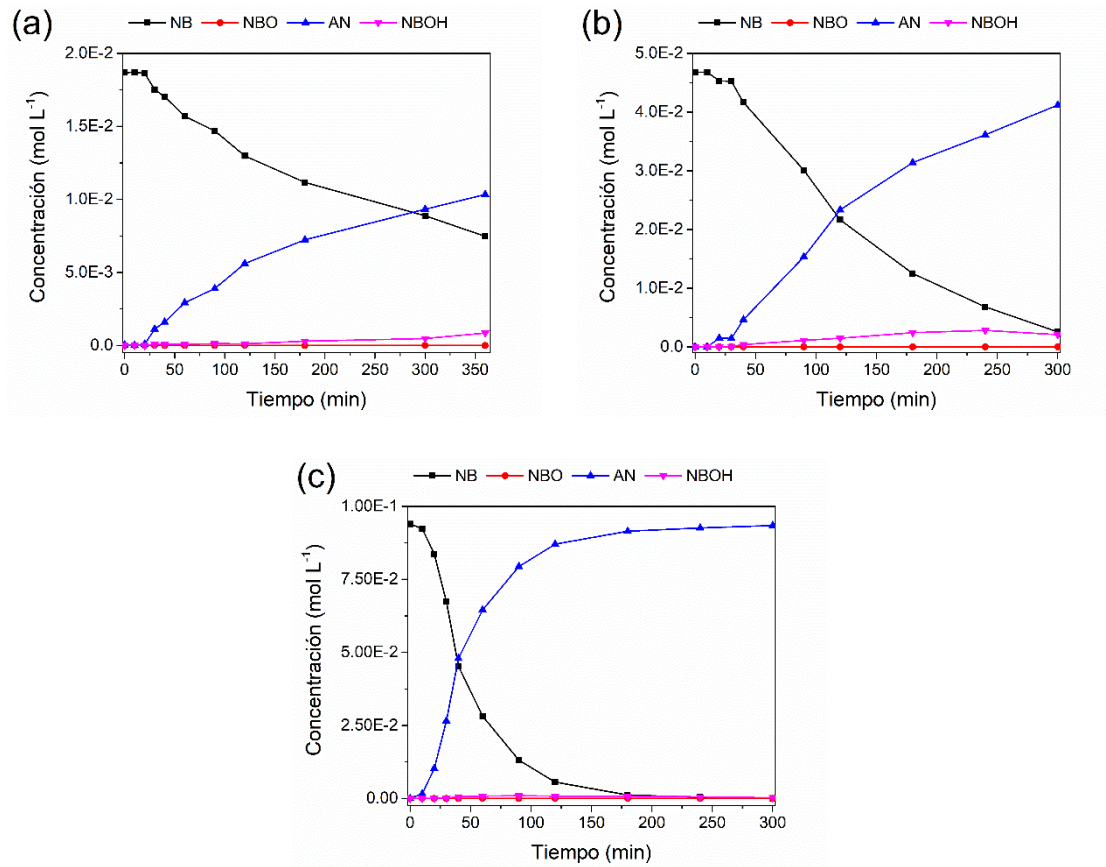


Figura A4.5.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de NB empleando para los catalizadores Pd/HNT-NH₂ (a) 0.10Pd/HNT-NH₂ (b) 0.25Pd/HNT-NH₂ y (c) 0.50Pd/HNT-NH₂.

4.6 Curvas de conversión y distribución de productos para el efecto de la temperatura

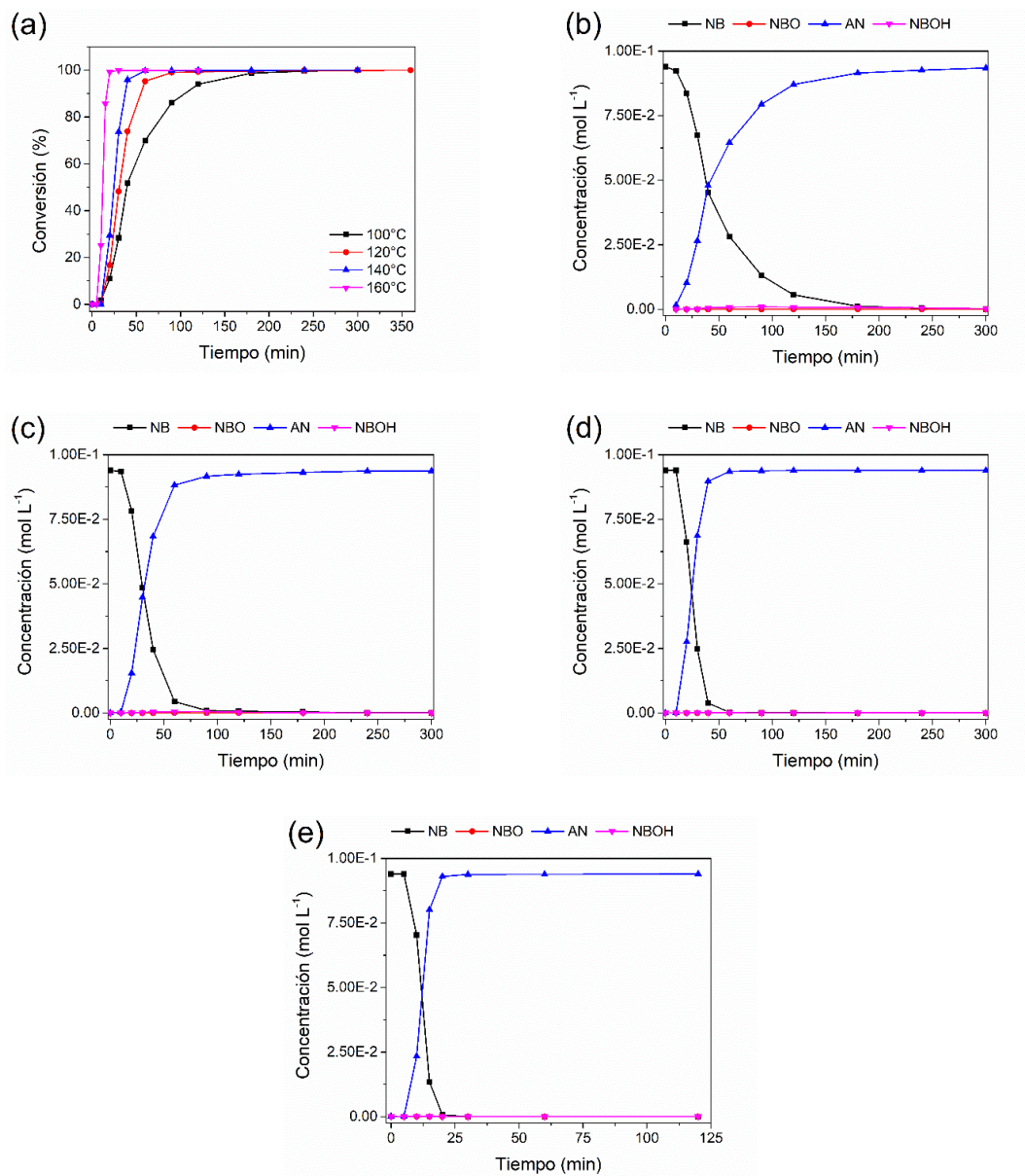


Figura A4.6.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de NB para el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂. (a) Conversión en función del tiempo (b) 30°C, (c) 50°C, (d) 70°C y (e) 90°C.

4.7 Curvas de distribución de productos para el efecto de la presión de H₂

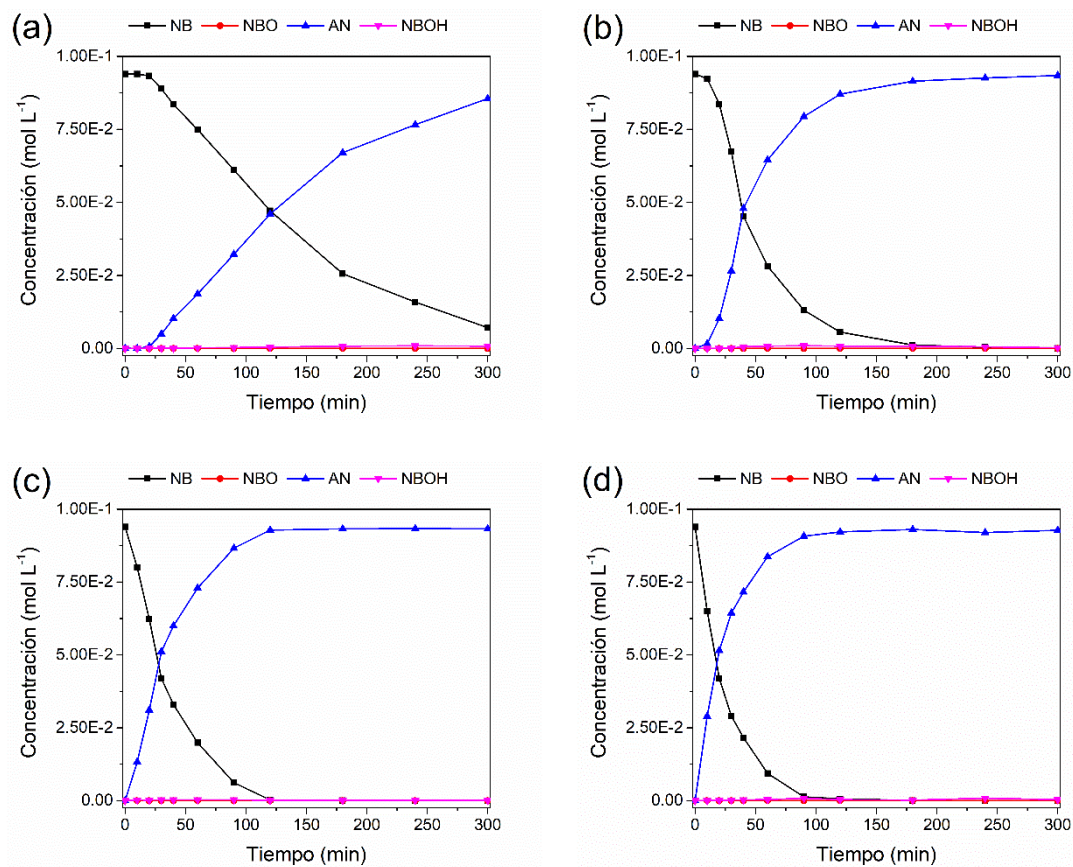


Figura A4.7.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de NB para el catalizador 0.50Pd/HNT-NH₂. (a) 5 bar (b) 10 bar, (c) 15 bar y (d) 20 bar.

ANEXO 5. Hidrogenación de furfural y nitrobenceno empleando los catalizadores en base a Au

5.1 Curvas de distribución de productos para el efecto del contenido metálico

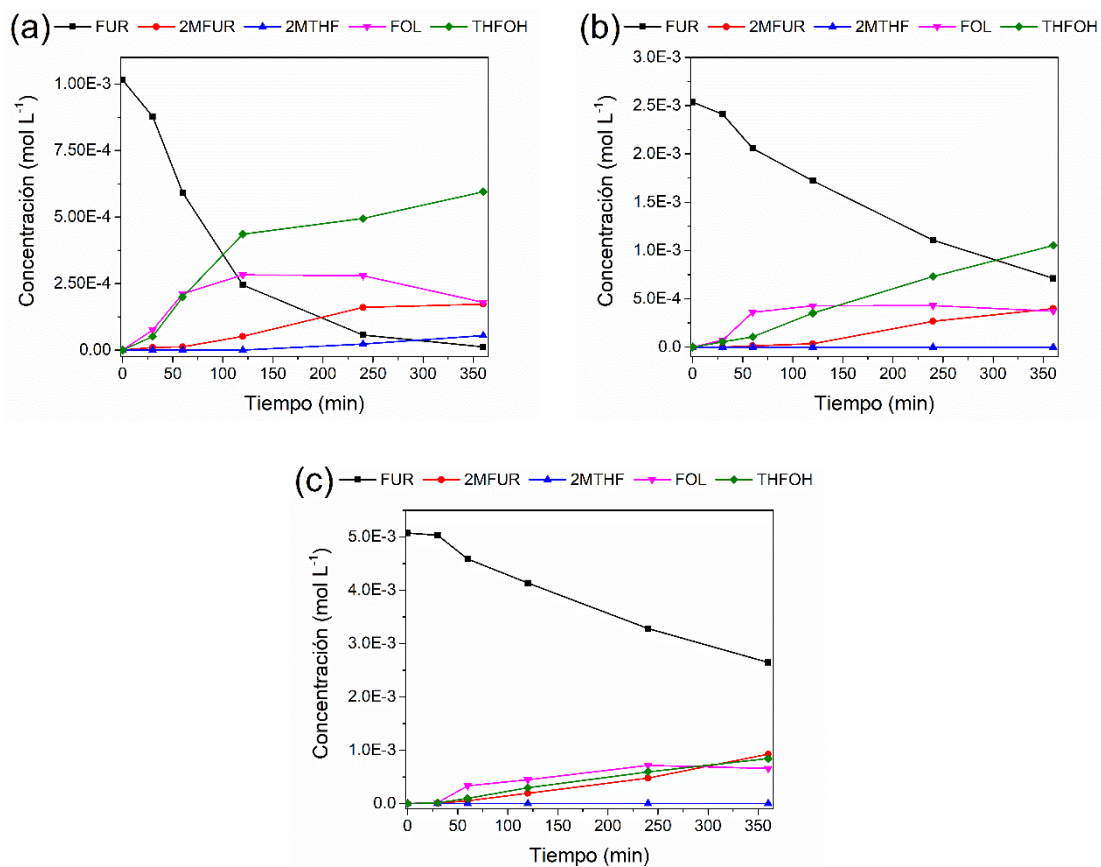


Figura A5.1.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de FUR empleando para los catalizadores Au/HNT-NH₂ (a) 0.10Au/HNT-NH₂ (b) 0.25Au/HNT-NH₂ y (c) 0.50AuPd/HNT-NH₂.

5.2 Curvas de conversión y distribución de productos para el efecto de la temperatura

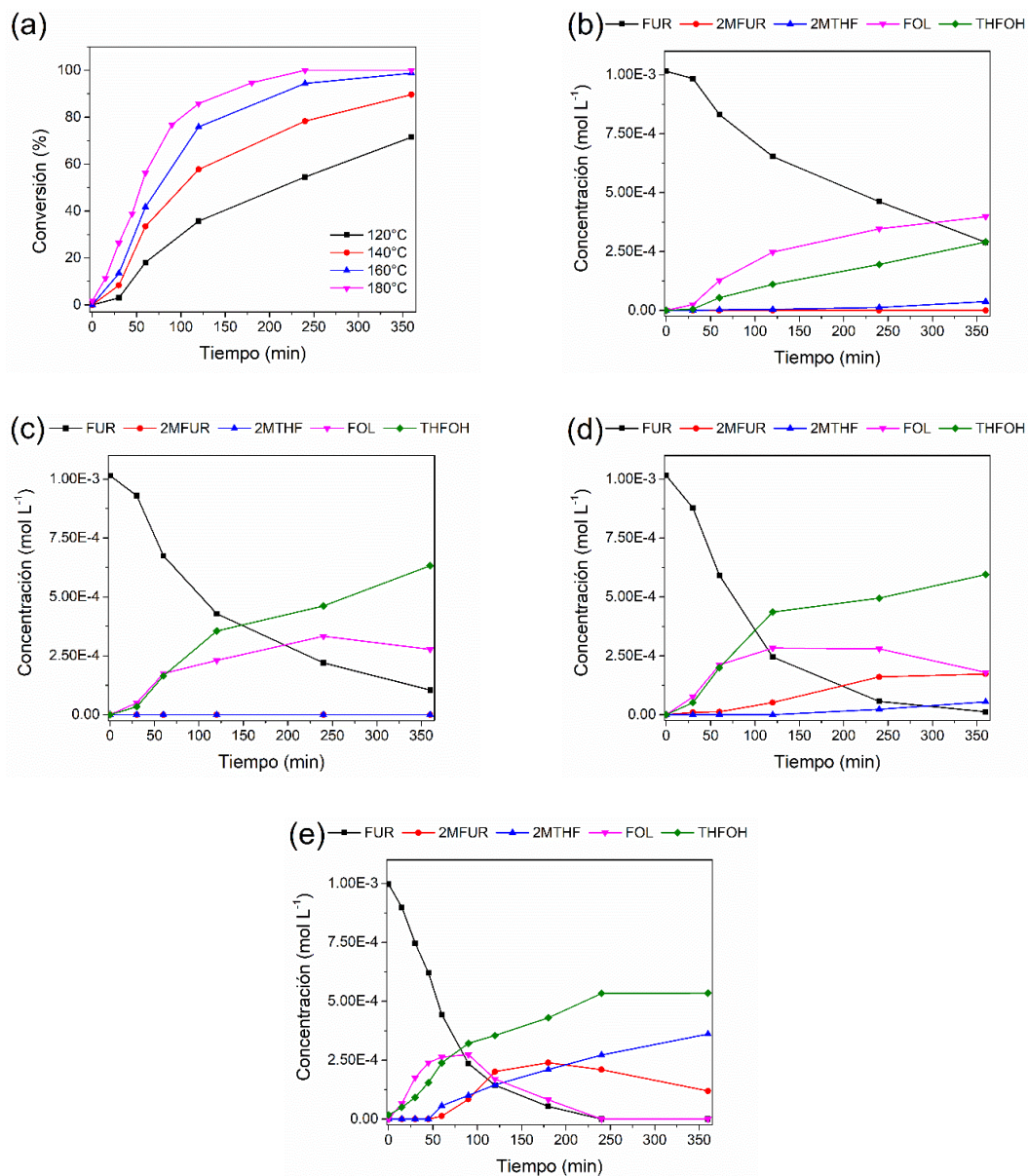


Figura A5.2.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de FUR para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂. (a) Conversión en función del tiempo (b) 120°C, (c) 140°C, (d) 160°C y (e) 180°C.

5.3 Curvas de distribución de productos para el efecto de la presión de H₂

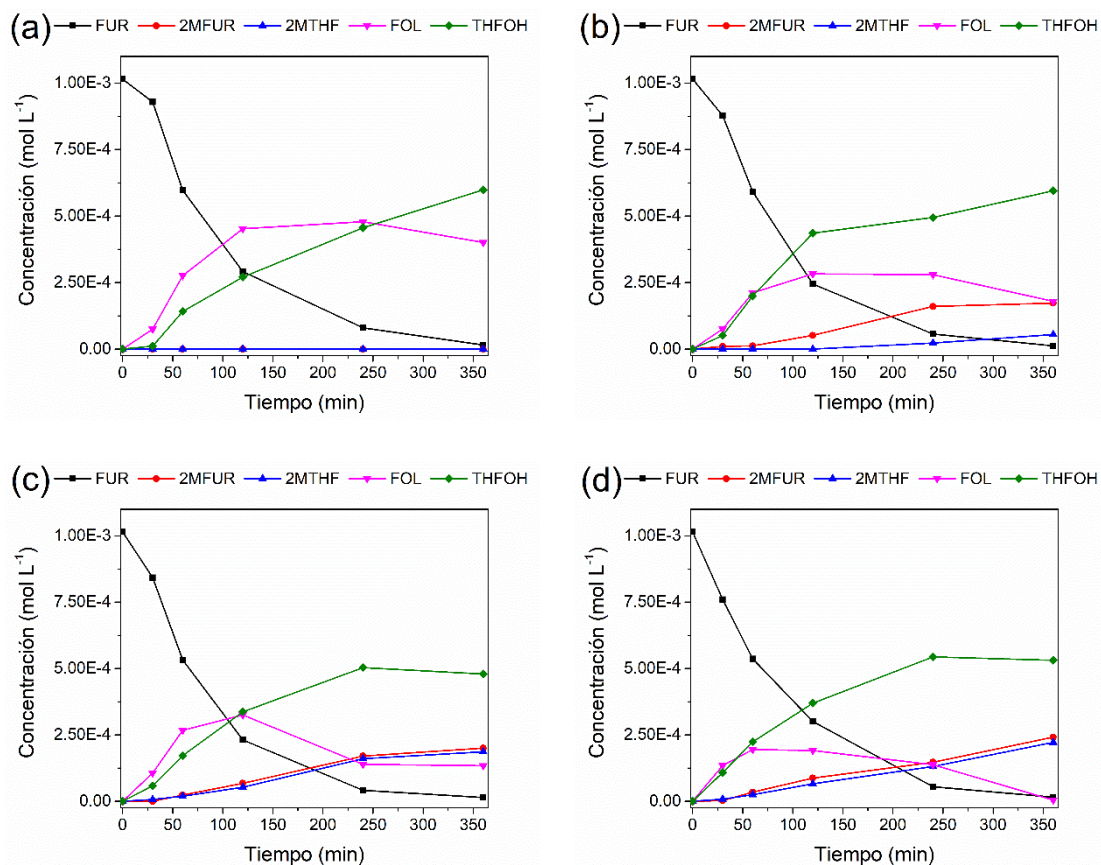


Figura A5.3.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de FUR para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂. (a) 20 bar (b) 30 bar, (c) 40 bar y (d) 50 bar.

5.4 Catalizador control

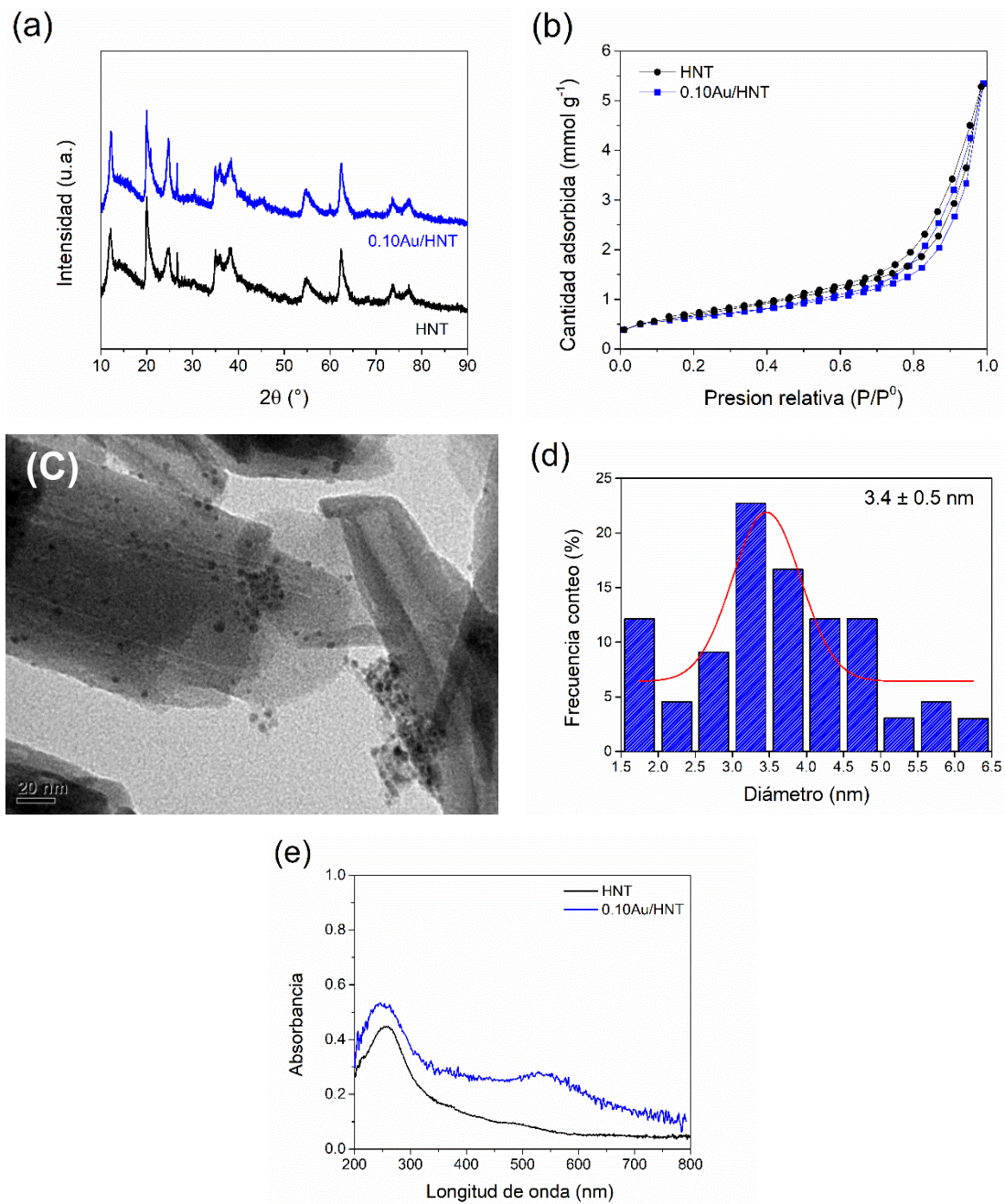


Figura A5.4.1. Caracterización del catalizador control 0.10Au/HNT. (a) DRX, (b) isoterma de adsorción – desorción de N₂ a -196°C, (c) TEM, (d) distribución de tamaño de partícula metálica y (e) DRS UV-Vis en estado sólido

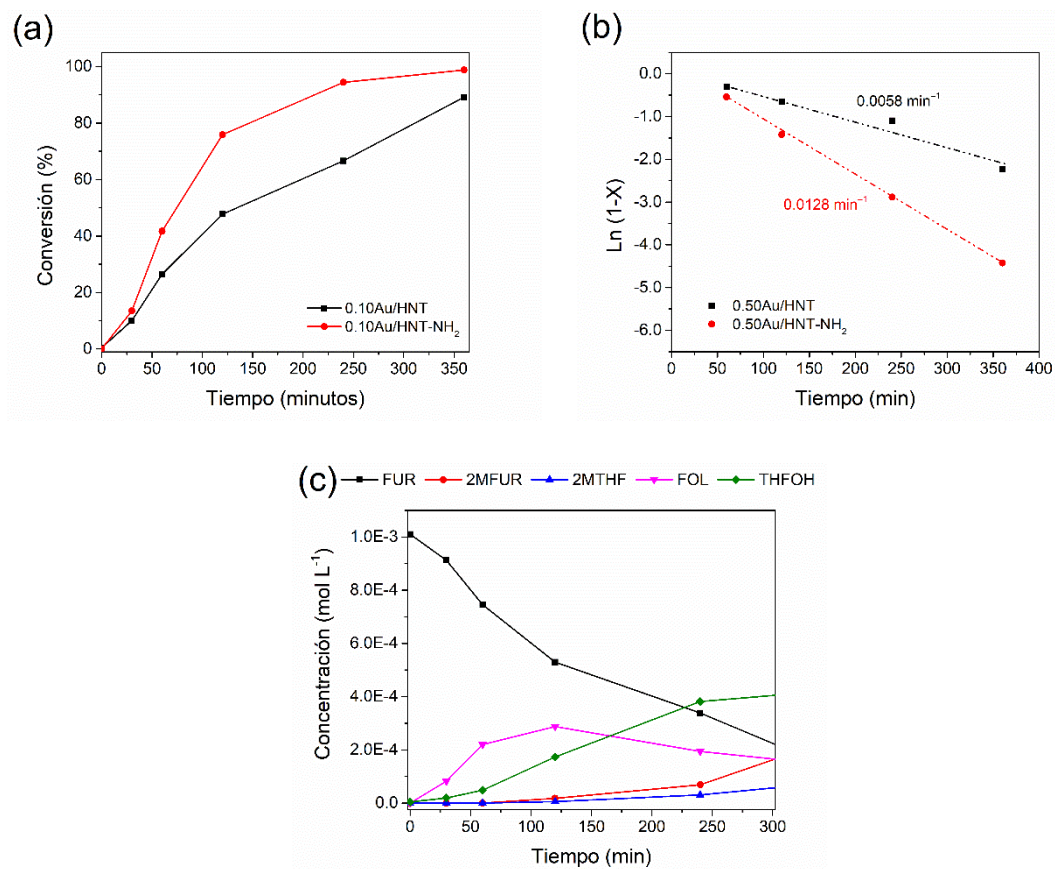


Figura A5.4.2. Datos catalíticos para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH₂ y 0.10Au/HNT para la hidrogenación de FUR. (a) conversión en función del tiempo y (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden y (c) distribución de productos para el catalizador 0.10Au/HNT.

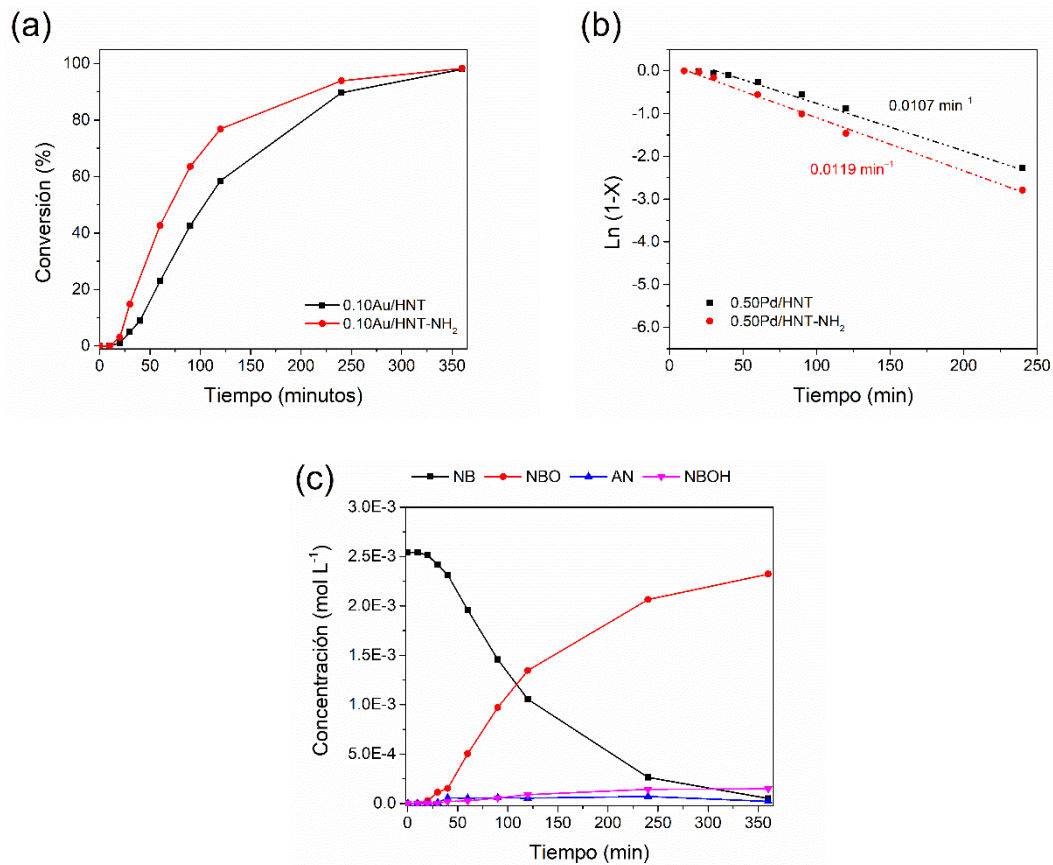


Figura A5.4.3. Datos catalíticos para los catalizadores 0.10Au/HNT-NH₂ y 0.10Au/HNT para la hidrogenación de NB. (a) conversión en función del tiempo y (b) ajuste cinético a pseudo-primer orden y (c) distribución de productos para el catalizador 0.10Au/HNT.

5.5 Curvas de distribución de productos para el efecto del contenido metálico

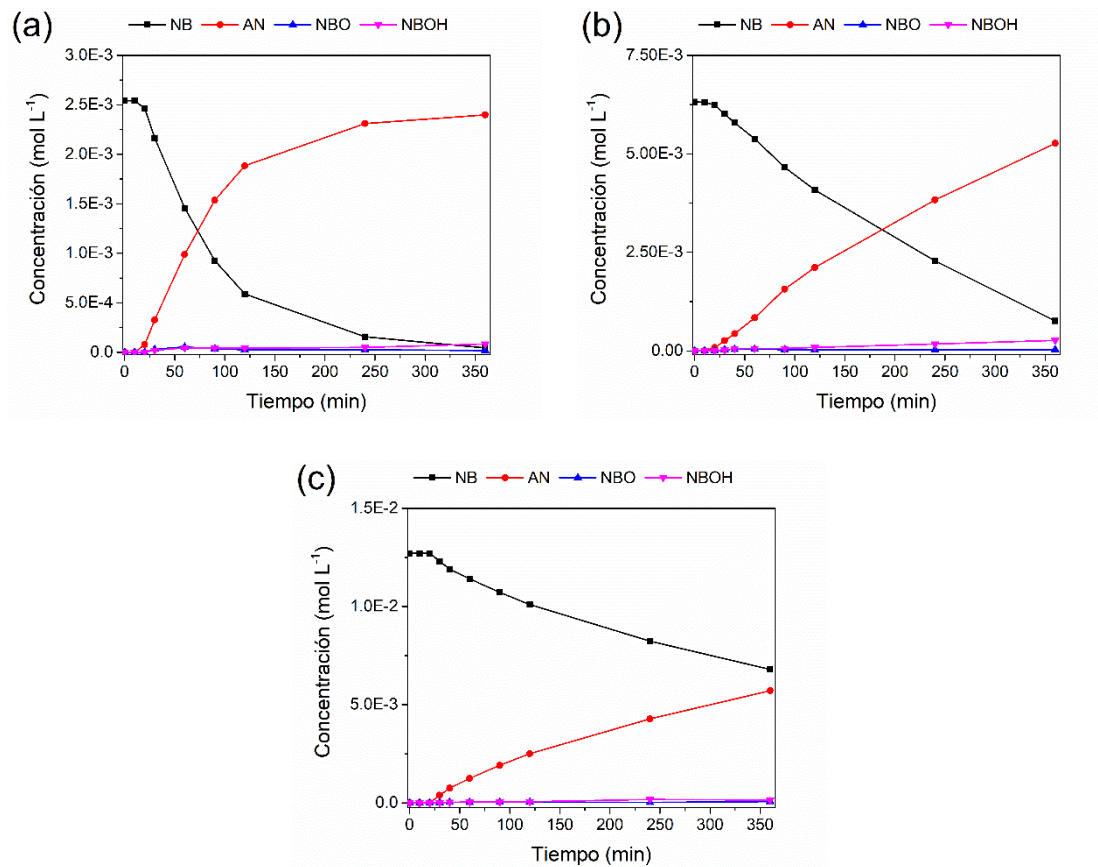


Figura A5.5.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de NB empleando para los catalizadores Au/HNT-NH₂ (a) 0.10Au/HNT-NH₂ (b) 0.25Au/HNT-NH₂ y (c) 0.50Au/HNT-NH₂.

5.6 Curvas de conversión y distribución de productos para el efecto de la temperatura

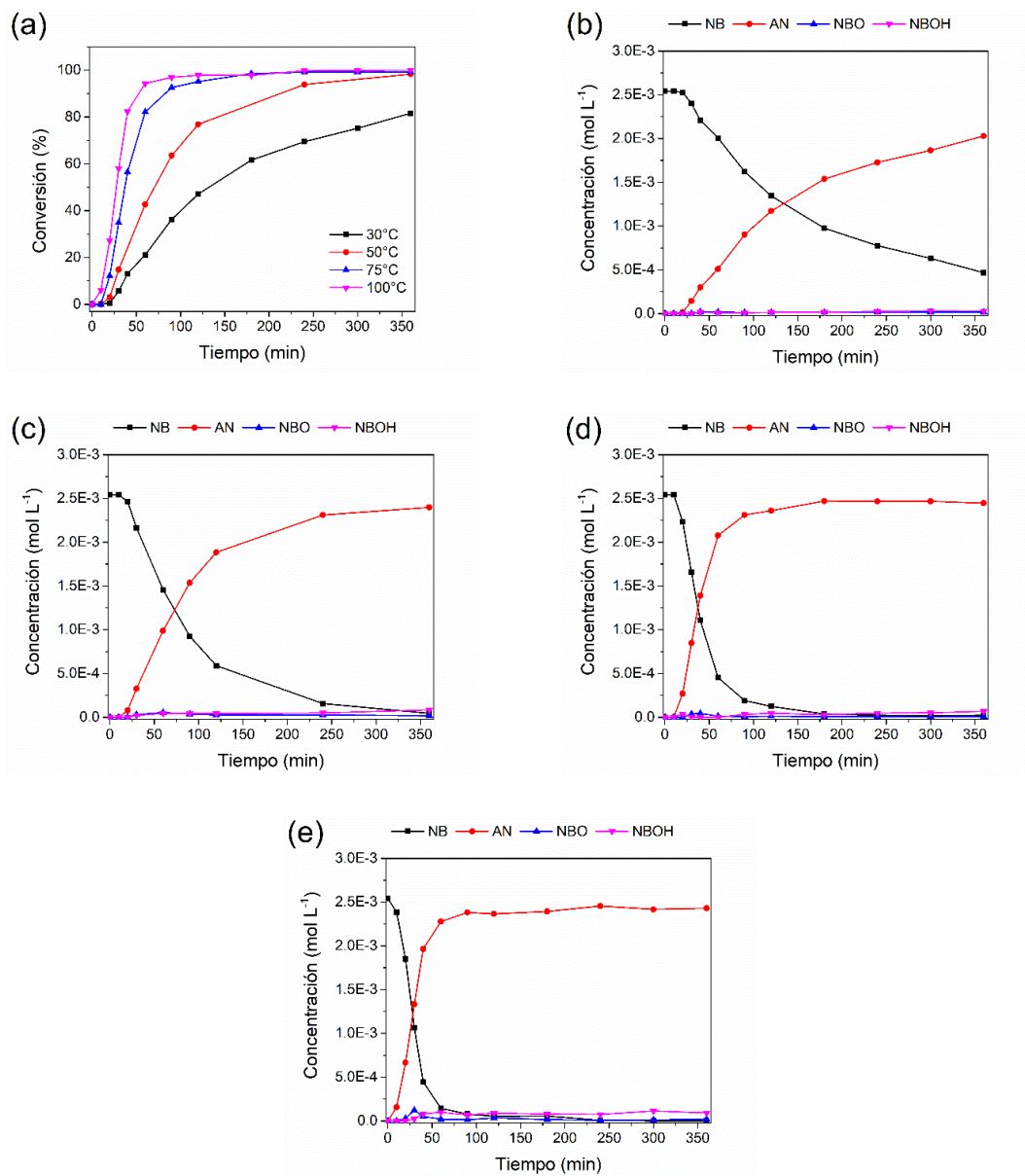


Figura A5.6.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de NB para el catalizador 0.10Au/HNT-NH₂. (a) Conversión en función del tiempo (b) 30°C, (c) 50°C, (d) 75°C y (e) 100°C.

5.7 Curvas de distribución de productos para el efecto de la presión de H₂

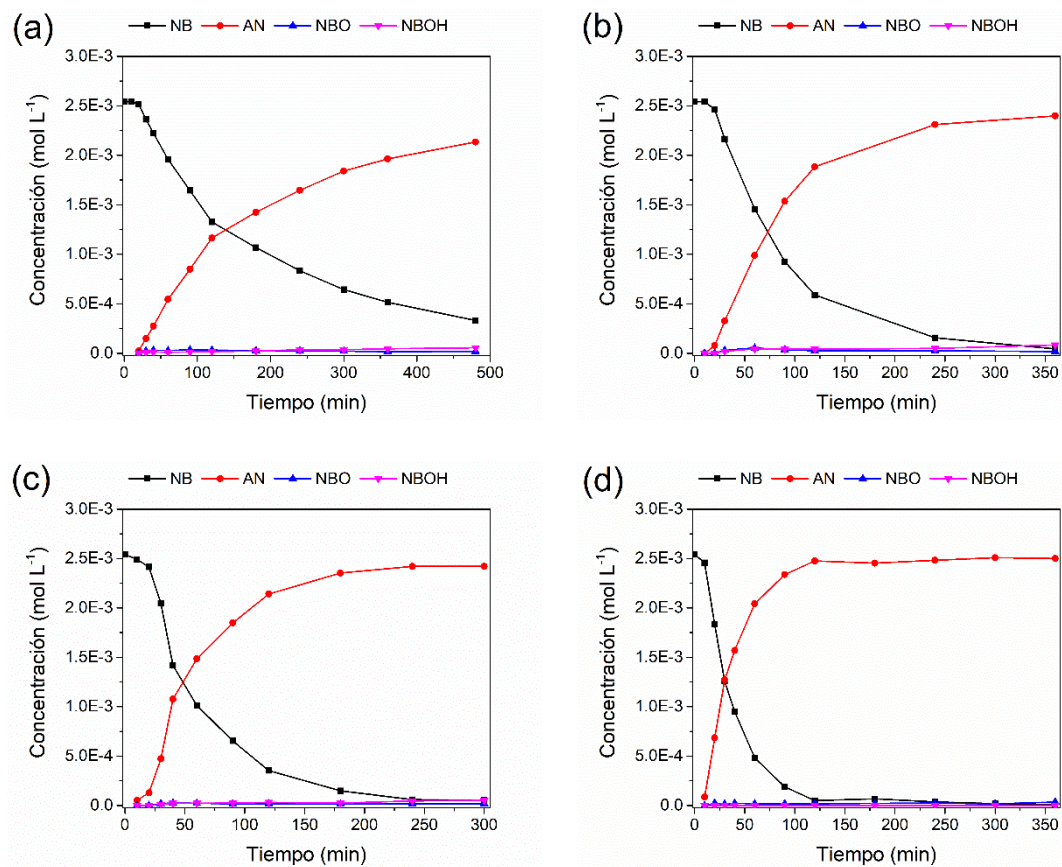


Figura A5.7.1. Curva de distribución de productos para la hidrogenación de NB para el catalizador 0.10Ai/HNT-NH₂. (a) 5 bar (b) 10 bar, (c) 20 bar y (d) 40 bar.