



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

**Síntesis de catalizadores heterogéneos a base de nanopartículas de níquel pre-sintetizadas y monodispersas. Su aplicación en la hidrogenación quimioselectiva de acetofenona.**

---

***Lic. Dolly Carolina Costa***

***Directora: Dra. Virginia Vetere***

***Codirector: Dr. Sergio G. Marchetti***

***Año 2019***

**Síntesis de catalizadores heterogéneos a base de nanopartículas de níquel pre-sintetizadas y monodispersas. Su aplicación en la hidrogenación quimioselectiva de acetofenona.**

Trabajo de Tesis Doctoral.

*Lic. Dolly Carolina Costa*

## ***Agradecimientos.***

En primer lugar, quiero agradecerles a mis directores, Virginia Vetere y Gustavo Marchetti, por su disposición y trabajo constantes para que llegara a este momento.

A José Luis Alessandrini, Hernán Biderripe, Juan Tara, Laura Briand, Silvana Stewart, Graciela Valle, Analía Soldati, Gina Pecchi, quienes han colaborado con la realización de ciertas determinaciones experimentales.

A Fernando Bengoa, el “Vasco”, por su colaboración y aportes para la síntesis de los soportes.

A Vir Cagnoli y Andre, con quienes, junto a Vir Vetere, el Vasco y Gus, compartimos charlas y almuerzos que hacen más amenas las jornadas laborales.

A las instituciones que permitieron que este trabajo de tesis pueda llevarse a cabo: al Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, “Dr Jorge Ronco” (CINDECA), por brindarme el espacio y equipamientos necesarios; a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y sus integrantes, que intentan garantizar que la educación pública, gratuita y de calidad sea un derecho y no un privilegio; al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) por brindarme la financiación necesaria para llevar adelante y concluir este trabajo de tesis.

A mis amigas y amigos, con quienes he compartido innumerables charlas y momentos que me permitieron sentirme mejor en las etapas un poco más difíciles.

A Nicolás, por escucharme, acompañarme, aconsejarme y contenerme, durante gran parte de mi tesis.

Y como siempre, a mi Vieja, sin su esfuerzo durante mis años de estudiante de grado, hoy no estaría acá, cerrando esta etapa.

## **OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS.**

La obtención de un gran número de productos de la industria química, y especialmente del campo de la Química Fina, involucra reacciones de hidrogenación en una o más etapas. Cuando los compuestos a hidrogenar son monofuncionales o poseen dos o más grupos reducibles con reactividades marcadamente diferentes, el proceso puede llevarse a cabo sin mayores complicaciones. Sin embargo, es muy frecuente que resulte necesario hidrogenar selectivamente moléculas con dos o más grupos funcionales de reactividades semejantes, a más aun, hidrogenar selectivamente el grupo menos favorable termodinámicamente. Un ejemplo típico de estas reacciones son las hidrogenaciones de compuestos carbonílicos insaturados, donde en general las insaturaciones son las más reactivas. Sin embargo, los productos de interés son los alcoholes insaturados. Con el propósito de resolver este desafío, se han desarrollado numerosas investigaciones. En este sentido, la hidrogenación catalítica heterogénea se constituye en una alternativa interesante a las vías clásicas de reducción. Por tanto, el diseño de catalizadores quimioselectivos para ser empleado en la reducción de compuestos carbonílicos insaturados es un tema de gran interés desde el punto de vista académico e industrial.

La quimioselectividad depende de un gran número de propiedades estructurales del catalizador en cuestión. Entre ellas existe una abundante documentación experimental que demuestra que la actividad y la selectividad de las reacciones de hidrogenación dependen del tamaño de las partículas metálicas de la especie activa. Partiendo de este concepto, si se desea estudiar el efecto de alguna otra variable estructural del catalizador, será necesario asegurar que los mismos posean iguales tamaños de partícula metálica para evitar distorsiones en los resultados. Esta premisa conduce al planteo del objetivo general de este trabajo de tesis.

### **Objetivo general.**

El objetivo general del presente trabajo es desarrollar un método novedoso de preparación de catalizadores de Ni soportados utilizando nanopartículas monodispersas pre-sintetizadas. Esto permitirá obtener catalizadores con un control muy preciso del tamaño de la fase activa. Estos sistemas podrán ser utilizados para estudiar la influencia

de determinadas propiedades estructurales en reacciones de hidrogenación quimioselectiva, sin interferencias generadas por efecto del tamaño de las nanopartículas.

### **Objetivos específicos.**

Los objetivos específicos del presente trabajo de tesis son:

- ✓ Diseñar un método de síntesis reproducible que conduzca a la obtención de nanopartículas de Ni monodispersas.
- ✓ Estudiar la influencia de las variables operativas de la síntesis sobre las características de las nanopartículas obtenidas.
- ✓ Preparar y caracterizar un material mesoporoso que será utilizado como soporte. Diseñar técnicas que conduzcan a variaciones en la relación hidrofobicidad/hidrofilicidad superficial de este sólido.
- ✓ Preparar y caracterizar catalizadores heterogéneos a base de nanopartículas de Ni pre-sintetizadas, empleando como soporte el material mesoporoso obtenido, cuidando que se mantengan el tamaño y la monodispersidad de las nanopartículas.
- ✓ Utilizar los sistemas catalíticos sintetizados en la hidrogenación quimioselectiva en fase líquida de acetofenona. Evaluar su comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad).
- ✓ Evaluar la influencia de la hidrofobicidad/hidrofilicidad del soporte sobre la actividad y selectividad del catalizador.
- ✓ Investigar el efecto del agregado de un modificador más electronegativo que el Ni (P) en la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos.

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO I - Introducción y antecedentes bibliográficos.</b>	<b>1</b>
I-1. Hidrogenaciones quimioselectivas sobre catalizadores heterogéneos.	1
I-1.1. Estructura del sustrato.	2
I-1.2. Características del catalizador.	3
I-1.2.1. Propiedades del metal.	3
I-1.2.2. Características del soporte.	4
I-1.2.3. Tamaño y forma de partícula.	5
I-2. Síntesis de nanopartículas (NPs) monodispersas.	6
I-2.1. Mecanismo de formación de NPs monodispersas.	8
I-2.1.1 Nucleación. Concepto de “explosión de nucleación”.	8
I-2.1.2 Técnicas de síntesis para la separación de la nucleación y el crecimiento.	11
I-2.1.3 Crecimiento.	12
I-2.2. Diferentes rutas de síntesis para NPs.	19
I-2.2.1. Reducción.	19
I-2.2.2. Métodos de descomposición térmica.	20
I-3. Síntesis de materiales mesoporosos ordenados.	21
I-4. Bibliografía.	
<b>CAPITULO II - Obtención y caracterización de nanopartículas de níquel.</b>	<b>32</b>
II-1. Introducción.	32
II-2. Obtención de NPs de Ni.	33
II-3. Caracterización de las NPs de Ni.	37
II-3.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones de un área seleccionada (SAED).	37
II-3.2. Dispersión dinámica de luz/dispersión cuasielástica de luz (DLS-QELS).	41
II-3.3. Difracción de rayos X (DRX).	42
II-3.4 Medidas magnéticas (MM).	44
II-3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	48

II-4. Estudio de la influencia de las condiciones operativas sobre el tamaño de las NPs sintetizadas.	51
II-4.1. Influencia de relación molar Ni:TOF:OA.	51
II-4.2 Influencia de la pureza del surfactante, TOF.	54
II-4.3. Influencia del tiempo de reacción.	55
II-4.4. Influencia de la velocidad de calentamiento.	56
II-4.5. Agregado de un reactivo con mayor poder reductor.	57
II-5. Conclusiones.	58
II-6. Bibliografía.	59
<b>CAPITULO III - Síntesis y caracterización de nanoesferas de MCM-41.</b>	<b>61</b>
III-1. Introducción.	61
III-2. Síntesis de nanoesferas de MCM-41.	61
III-3. Caracterización de las nanoesferas de MCM-41.	65
III-3.1. Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).	65
III-3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	67
III-3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	70
III-3.4. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .	71
III-3.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	74
III-4. Modificación de la hidrofobicidad superficial del soporte.	74
III-4.1. Funcionalización con metiltrimetoxisilano (MTMS).	74
III-4.2. Funcionalización utilizando hexametildisilazano (HMDS).	76
III-4.3. Caracterización de las nanoesferas de MCM-41 sililadas.	79
III-5. Conclusiones.	86
III-6. Bibliografía.	86
<b>CAPITULO IV - Preparación y caracterización de los catalizadores a base de NPs de Ni.</b>	<b>89</b>
IV-1. Introducción.	89
IV-2. Preparación de los precursores de los catalizadores.	89
IV-3. Caracterización los precursores de los catalizadores.	91

IV-3.1. Caracterización del precursor Ni/NE-MCM-41.	91
IV-3.1.1. Absorción atómica.	92
IV-3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	92
IV-3.1.3. Medidas Magnéticas (MM).	94
IV-3.2. Caracterización de los precursores Ni/NE-MCM-41-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-CH <sub>3</sub> .	97
IV-4. Activación de los precursores catalíticos.	97
IV-4.1. Activación del precursor precursor Ni/NE-MCM-41.	98
IV-4.1.1. Lavados con CHCl <sub>3</sub> . Caracterización por espectroscopía FT-IR.	98
IV-4.1.2. Lavados con CHCl <sub>3</sub> y reducción con H <sub>2</sub> . Caracterización por HR-TEM, FT-IR y oxidación volumétrica.	100
IV-4.1.3. Reducción directa en H <sub>2</sub> durante 2 horas. Caracterización por espectroscopía FT-IR.	104
IV-4.1.4. Reducción directa en H <sub>2</sub> durante 6 horas.	106
IV-4.2. Activación de los precursores Ni/NE-MCM-41-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-CH <sub>3</sub> . Caracterización por espectroscopía FT-IR y por adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C.	107
VI-5. Conclusiones.	110
IV-6. Bibliografía.	111
<b>CAPITULO V - Hidrogenación quimioselectiva de acetofenona.</b>	<b>113</b>
V-1. Introducción.	113
V-2. Condiciones experimentales.	115
V-3. Test catalíticos.	117
V-3.1. Comportamiento catalítico de los sistemas soportados sobre NE-MCM-41.	117
V-3.1.1. Actividad de los catalizadores soportados sobre NE-MCM-41.	118
V-3.1.2. Selectividad de los catalizadores soportados sobre NE-MCM-41.	121
V-3.1.3. Estabilidad del catalizador más eficiente.	125
V-3.2. Comportamiento catalítico de los sistemas soportados sobre los	126

sólidos sililados.	
V-3.2.1. Actividad de los catalizadores sililados.	126
V-3.2.2. Selectividad de los catalizadores sililados.	130
V-3.2.3. Estabilidad del catalizador Ni/NE-MCM-41-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> -2h.	132
V-4. Conclusiones.	133
V-5. Bibliografía.	134
<b>CAPITULO VI - Modificación de las nanopartículas de níquel por agregado de fósforo.</b>	<b>136</b>
VI-1. Introducción.	136
VI-2. Obtención y caracterización de las NPs de fosfuros de níquel (Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> ).	138
VI-2.1. Obtención de NPs de Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> .	138
VI-2.2. Caracterización de las NPs de Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> .	138
VI-2.2.1. Difracción de rayos X (DRX).	138
VI-2.2.2. Dispersión dinámica de luz/dispersión cuasielástica de luz (DLS-QELS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).	140
VI-2.2.3. Difracción de electrones de un área seleccionada (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).	141
VI-2.2.4. Medidas Magnéticas.	143
VI-2.2.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	144
VI-3. Preparación y caracterización del precursor Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> /NE-MCM-41.	146
VI-4. Obtención y caracterización de los catalizadores.	149
VI-5. Test catalíticos. Hidrogenación quimioselectiva de acetofenona	150
VI-6. Conclusiones.	154
VI-7. Bibliografía.	155
<b>Conclusiones generales.</b>	<b>158</b>

## **CAPÍTULO I**

### **Introducción y antecedentes bibliográficos.**

---

## **I- Introducción y antecedentes bibliográficos.**

### **I-1. Hidrogenaciones quimioselectivas sobre catalizadores heterogéneos.**

La obtención de un gran número de productos de la industria química y, especialmente, del campo de la Química Fina, involucra reacciones de hidrogenación en uno o más pasos de su síntesis. La hidrogenación de compuestos monofuncionales o de aquellos que poseen dos o más grupos reducibles con reactividades marcadamente diferentes, no presenta en general grandes complicaciones. Sin embargo, cuando se desea hidrogenar selectivamente compuestos cuyas moléculas contienen dos o más grupos de reactividad comparable el proceso se hace mucho más complejo. Este es el caso de las reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados, como por ejemplo aldehídos o cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados.

La hidrogenación catalítica heterogénea es una alternativa interesante a las vías clásicas de reducción en química orgánica (hidruros inorgánicos o catalizadores homogéneos). La hidrogenación catalítica de compuestos carbonílicos insaturados es relativamente sencilla debido al hecho bien conocido que la hidrogenación del enlace C=C está favorecida termodinámicamente. Sin embargo, el producto buscado a partir de estas reacciones es generalmente el alcohol insaturado. Por este motivo, en las últimas décadas se han hecho numerosos esfuerzos por diseñar sistemas catalíticos que generen selectivamente dicho alcohol (Mäki-Arvela, 2005). En este sentido, la producción de conocimiento que aporte a establecer relaciones entre la selectividad y las características estructurales del catalizador es de gran relevancia en el ámbito industrial y académico.

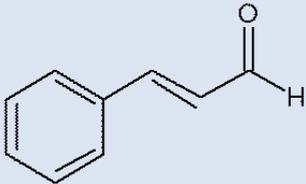
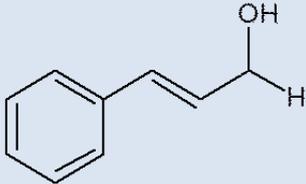
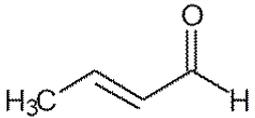
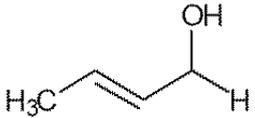
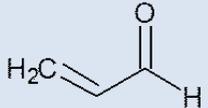
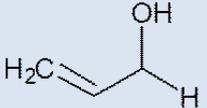
La selectividad de un catalizador heterogéneo se ve afectada tanto por la estructura molecular del sustrato que se desea hidrogenar (fundamentalmente efectos estéricos y electrónicos producidos por los sustituyentes) como por las características del catalizador (metal de base, naturaleza del soporte, efectos geométricos o electrónicos provocados por la adición de un segundo metal o un ligando, etc.). En el caso particular de las reacciones de reducción de compuestos carbonílicos insaturados, el desafío es el diseño racional de catalizadores con características tales que inhiban la

hidrogenación del enlace C=C y/o favorezcan la del grupo C=O, de manera de alcanzar el producto buscado.

### I-1.1. Estructura del sustrato.

La estructura del reactivo a hidrogenar puede tener influencia en la actividad y selectividad alcanzada cuando se utilizan catalizadores heterogéneos. La presencia de sustituyentes vecinos al enlace que se pretende hidrogenar puede tener efectos electrónicos que favorezcan la reducción de dicho enlace. Además, impedimentos estéricos pueden condicionar el modo de adsorción de las moléculas sobre el catalizador y por lo tanto tener influencia en el producto obtenido. Así, por ejemplo, se ha encontrado que el impedimento estérico alrededor del C=C en aldehídos insaturados facilita la hidrogenación del grupo C=O conduciendo a elevadas selectividades a los alcoholes insaturados. En la Tabla I-1 se muestran los resultados encontrados para cinamaldehído, crotonaldehído y acroleína empleando catalizadores de Ir soportados sobre carbón (Augustine, 1997). Además, en la molécula de cinamaldehído, el grupo fenilo conjugado al doble enlace C=C genera efectos electrónicos que favorecen su repulsión con la superficie metálica induciendo a un modo de adsorción a través del

**Tabla I-1.** Influencia del impedimento estérico alrededor del enlace C=C en la selectividad al alcohol insaturado.

Sustrato	Alcohol insaturado	Selectividad al alcohol insaturado %
		96
		83
		73

Condiciones de reacción: catalizador Ir/C, solvente etanol, 100 °C, 65 atm.

grupo C=O con el consecuente aumento en la selectividad al alcohol insaturado (Santori, 2002).

### **I-1.2. Características del catalizador.**

Ciertas características de los catalizadores heterogéneos, como el tipo de precursor metálico, el tamaño y forma de la partícula, el soporte, el pretratamiento del catalizador y el agregado de modificadores y promotores, tienen influencia en los resultados alcanzados en reacciones de hidrogenación quimioselectivas. A continuación, se describirá brevemente alguno de estos aspectos. En las secciones siguientes se profundizará en las características que fueron objeto de estudio de este trabajo de tesis, el tamaño y la monodispersidad de las partículas metálicas activas y las propiedades superficiales del soporte.

#### **I-1.2.1. Propiedades del metal.**

Las propiedades geométricas y electrónicas de los metales que constituyen la fase activa de los catalizadores pueden afectar la selectividad y actividad debido a que tienen influencia en las reacciones superficiales y modos de adsorción. Se ha demostrado que diferentes fases y planos cristalinos pueden conducir a la formación preferencial de determinado producto y afectar la velocidad de reacción.

Los metales de transición más utilizados en reacciones de hidrogenación son aquellos que tienen sus orbitales *d* llenos o parcialmente llenos. Los metales cuyos orbitales *d* están llenos (Ag, Au) son menos activos en reacciones de hidrogenación que aquellos con los orbitales *d* parcialmente llenos (Ni, Pt). Sin embargo, la estructura electrónica del metal activo puede modificarse por agregado de un segundo metal u otro promotor, cambiando el tamaño de las partículas o por interacción con el soporte. Así, la generación de conocimiento acerca de la correlación entre la estructura del catalizador y su actividad y selectividad es un tema de gran importancia.

Algunos metales de transición, aún sin ser modificados, muestran cierta selectividad a los alcoholes insaturados. Así, por ejemplo, Ir y Os son bastante selectivos; Pt, Ru y Co poseen una selectividad moderada y el Ni es muy poco selectivo (Raylander, 1979). A modo de ejemplo, en la tabla I-2 se presenta la selectividad a los productos de hidrogenación de cinamaldehído (3-fenil propenal), empleando distintos

metales soportados sobre carbón activado (Gallezot, 1998). Como puede observarse la selectividad al alcohol insaturado es  $\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Rh} \approx \text{Pd}$ .

Cálculos teóricos realizados por Delbecq y Sautet muestran una relación entre la selectividad de los metales y la diferente expansión radial de sus orbitales *d* (Delbecq, 1995). Así, cuanto mayores son los orbitales *d* del metal, mayor es la repulsión electrónica con el enlace C=C y, por tanto, menor es su probabilidad de adsorción. El tamaño de los orbitales *d* se incrementa del modo  $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ir}$ , en acuerdo con el incremento en la selectividad al alcohol insaturado observada.

**Tabla I-2.** Selectividad a los productos de hidrogenación de cinamaldehído para 25% de conversión.

Catalizador	S <sub>3-fenilpropenol</sub> %	S <sub>3-fenilpropanal</sub> %	S <sub>3-fenilpropanol</sub> %
3% Ir/C	81	13	6
4% Pt/C	33	60	7
4% Ru/C	5	88	7
3% Rh/C	0	97	3
4% Pd/C	0	55	45

### I-1.2.2. Características del soporte.

El soporte puede tener influencia en la selectividad de un sistema catalítico ya sea a través de restricciones estéricas, producidas por su estructura, o por algún efecto de naturaleza electrónica que interactúe con las partículas del metal. Los soportes convencionales para la hidrogenación de moléculas orgánicas son óxidos básicos o ácidos (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) y diferentes tipos de carbón (activado, grafito, etc.). También han sido utilizados para hidrogenaciones quimioselectivas en fase líquida zeolitas, materiales mesoporosos y arcillas (Mäki-Arvela, 2005).

Resultados reportados para la hidrogenación de cetonas aromáticas utilizando catalizadores Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan mayores selectividades a los alcoholes aromáticos que aquellos preparados del mismo modo, pero soportados sobre SiO<sub>2</sub>. Aparentemente, la acidez de estos sistemas catalíticos conduciría a la formación de productos de hidrogenólisis y éteres (Zaccheria, 2005). Catalizadores a base de Pd soportados sobre óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> han sido más selectivos en la hidrogenación de benzaldehído que el sistema Pd/C (Pinna, 2001). Cambios en la actividad y selectividad de los

catalizadores han sido observados también en la hidrogenación de acetofenona empleando catalizadores a base de Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y zeolita Y (Malyala, 2000). En la hidrogenación de cinamaldehído se han reportado altas selectividades a 3-fenil propenol, para catalizadores de Pt soportados sobre zeolita Y, los cuales demostraron ser más selectivos que los soportados sobre carbón activado. Aparentemente, el efecto estérico provocado por la estructura del soporte podría conducir a un modo de adsorción de la molécula de sustrato que facilitaría la formación del alcohol insaturado (Mäki-Arvela, 2005).

En este trabajo de tesis se eligió como soporte un material mesoporoso del tipo MCM-41. En la sección I-3 se describirán los métodos de síntesis, características estructurales y modificaciones superficiales de este tipo de sólidos.

### **I-1.2.3. Tamaño y forma de partícula.**

Los aspectos morfológicos, como la forma y tamaño de las partículas metálicas, la naturaleza de los planos cristalinos expuestos y otras características estructurales de la superficie metálica, pueden tener influencia sobre la selectividad de los sistemas catalíticos heterogéneos. El concepto de sensibilidad a la estructura, que relaciona la actividad y selectividad en una reacción de hidrogenación con el tamaño de partícula metálica o la dispersión, ha sido intensamente estudiado en los últimos años (Singh, 2001).

Existen varios trabajos reportados sobre hidrogenaciones quimioselectivas sensibles a la estructura, como, por ejemplo, la hidrogenación de citral y acroleína (Sing, 2000; Grünert, 2004). Los efectos de las características de la superficie metálica sobre la selectividad de una reacción han sido extensamente estudiados para la hidrogenación de cinamaldehído empleando catalizadores de Pt y Rh soportados sobre carbón. Los resultados encontrados indican que la selectividad al alcohol insaturado se incrementa con el tamaño de partícula (Gallezot, 1998). A través de cálculos teóricos se determinó que, debido a una repulsión entre el anillo aromático del cinamaldehído y la superficie metálica, éste no puede adsorberse en forma paralela a una superficie plana, favoreciéndose la hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{O}$ . Este efecto no aparece cuando el tamaño de partícula es menor, pudiéndose acercar a la superficie tanto el enlace  $\text{C}=\text{C}$  como  $\text{C}=\text{O}$ .

La importancia de las caras cristalinas y la estructura de la molécula a hidrogenar sobre la selectividad fueron ampliamente estudiados por Birchem y colaboradores, quienes reportaron que, en la hidrogenación de 3-metilcrotonaldehído sobre la cara cristalina Pt(111) se obtiene principalmente el alcohol insaturado mientras que para la cara Pt(110) los productos principales son el alcohol y el aldehído saturados. Esta sensibilidad a la estructura fue atribuida a la diferencia estructural de las caras de Pt. Por un lado, la cara (111) posee una estructura empaquetada compacta que conduce a un impedimento estérico que dificulta la adsorción del enlace C=C y favorece la del C=O. Por otro lado, la estructura corrugada de la cara (110) permite la aproximación del sistema conjugado conduciendo a la formación del aldehído y el alcohol saturado (Birchem, 1994; Pradier, 1994).

Así, cuando se estudian reacciones con sensibilidad a la estructura, como es el caso de las reacciones de hidrogenación, obtener partículas con forma y tamaño uniforme es indispensable. Como se describirá a continuación sintetizar partículas monodispersas es un gran desafío debido a la complejidad de los procesos que conducen a la formación de estas y los múltiples aspectos que condicionan su morfología.

## **I-2. Síntesis de nanopartículas (NPs) monodispersas.**

Durante la última década, las NPs monodispersas se han investigado exhaustivamente ya que exhiben muchos fenómenos y propiedades interesantes que dependen de su forma y tamaño (Alivisatos, 1996; Chen, 1997; Peng, 2000; Xia, 2003). Dichas propiedades resultan relevantes para sus aplicaciones científicas y tecnológicas. Es por ello que el desarrollo de un método de síntesis sencillo para obtener NPs de alta calidad, con tamaño y forma uniformes, parece ser de importancia clave para la exploración de nuevos campos de investigación y aplicación. Debido a esto, existen numerosos diferentes enfoques de métodos de síntesis basados en solventes organometálicos y orgánicos (Murray, 1993; Yin, 2005; Peng, 2000).

Una de las áreas en que la nanoescala resulta trascendente es en la catálisis heterogénea. Muchas reacciones catalíticas dependen de qué planos cristalinos de la especie activa están expuestos. Como ya se ha mencionado dichas reacciones se conocen con el nombre de “sensibles a la estructura” (Somorjai, 2003). Uno de los casos paradigmáticos de este tipo de reacciones lo constituye la síntesis de  $\text{NH}_3$

utilizando catalizadores de Fe (Somorjai, 1981). Por lo tanto, un objetivo deseable para el diseño y la síntesis de catalizadores sería disminuir el área de los planos de cristal menos reactivos y aumentar la de los más reactivos, para optimizar la estructura deseada de los sitios activos. Los resultados actuales indican que el reciente desarrollo de la síntesis de NPs, con control de forma y tamaño, puede ser útil para diseñar nuevos catalizadores con el rendimiento deseado. Con el desarrollo de estrategias sintéticas perfeccionadas, las NPs monodispersas, con forma y tamaño controlados con precisión, se obtendrían de una manera mucho más sencilla, de modo que los catalizadores podrán ser diseñados en lugar de preparados (Zhou, 2006; Xu, 2006).

*Las características descritas conducen a una dificultad difícil de sortear cuando se desean realizar estudios acerca de los efectos producidos por otros cambios estructurales en el catalizador. Así, para evitar conclusiones erróneas, resultará imprescindible que los diferentes catalizadores a ser comparados posean igual tamaño de NPs. En el caso del presente trabajo de tesis, donde dos objetivos importantes fueron estudiar el efecto de la relación hidrofobicidad/hidrofiliidad de la superficie del soporte y el efecto de la presencia de un dopante más electronegativo que el Ni (el P) en la hidrogenación quimioselectiva de acetofenona, los diferentes catalizadores utilizados poseen NPs monodispersas de 20 nm de diámetro.*

Debido a lo expuesto, a continuación, se realizará una descripción de las principales variables que influyen en la síntesis de las NPs y de algunos de los métodos utilizados para su obtención. En líneas generales existen dos enfoques diferentes para sintetizar NPs: conocidos como "top-down" y "bottom-up" (Schmid, 2004; Klabunde, 2001; Rogach, 2002; Fendler, 1998; Hyeon, 2003). En el primero, se parte de los compuestos másicos y su tamaño se reduce a valores nanométricos por métodos físicos: molienda de alta energía, abrasión, ablación láser, evaporación, electrodeposición, etc. En el segundo, por medio de métodos químicos, generalmente utilizando la química de soluciones coloidales, se producen núcleos de cristalización que luego crecen a los tamaños deseados. La principal ventaja de los métodos físicos es que pueden conseguirse producciones elevadas de NPs, pero es muy difícil que las mismas resulten de tamaños uniformes. En contraste, la vía "bottom-up" permite sintetizar NPs uniformes con un tamaño de partícula controlado, aunque generalmente sólo se producen cantidades por debajo del gramo. Por otro lado, por esta técnica, es posible obtener NPs de formas diversas tales como nanocubos, nanovarillas, etc., variando

ciertas condiciones de reacción, como por ejemplo la mezcla de los surfactantes empleados.

### **I-2.1. Mecanismo de formación de NPs monodispersas.**

Comprender el mecanismo de formación de las NPs monodispersas es muy importante ya que ayudará a desarrollar métodos de síntesis mejorados que puedan ser aplicables a diversos tipos de materiales. Si bien se han desarrollado varios métodos químicos coloidales para sintetizar NPs monodispersas de diferentes materiales, la comprensión completa de cómo se forman las NPs monodispersas aún constituye un gran desafío. En este mecanismo es posible distinguir dos etapas: la nucleación y el crecimiento.

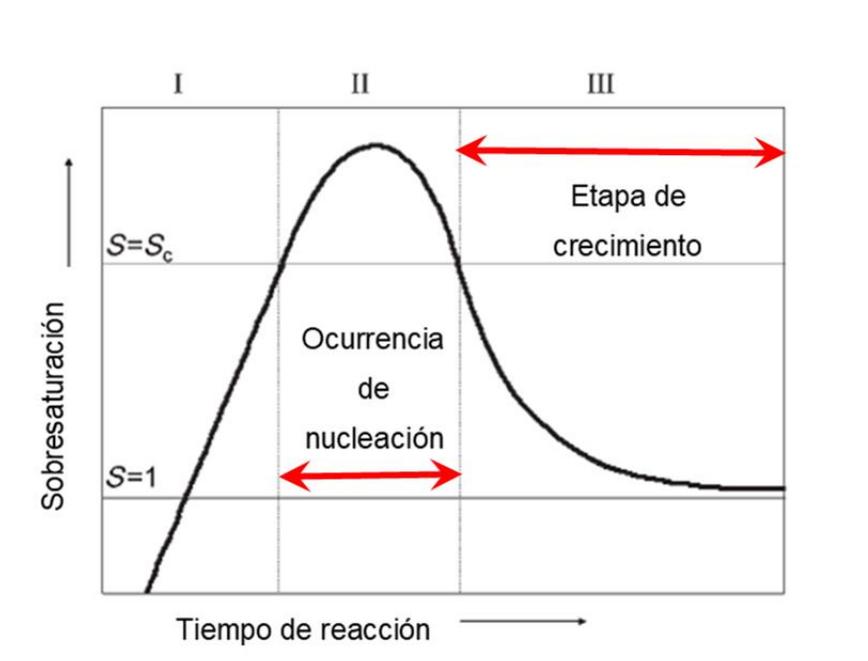
#### **I-2.1.1 Nucleación. Concepto de “explosión de nucleación”.**

En esta etapa, se generan muchos núcleos al mismo tiempo y a continuación comienzan a crecer sin nucleación adicional. Debido a que todos los núcleos se producen casi simultáneamente, sus historias de crecimiento son prácticamente las mismas. *Esta es la esencia del proceso de "explosión de nucleación" que permite controlar la distribución del tamaño medio del conjunto de NPs durante el crecimiento. De lo contrario, si el proceso de nucleación ocurriera simultáneamente con el proceso de crecimiento de partículas, los historiales de crecimiento de éstas diferirían en gran medida entre sí y, por consiguiente, el control de la distribución del tamaño sería muy difícil.*

Para preparar NPs altamente uniformes es necesario inducir un evento de nucleación individual y evitar la nucleación adicional durante el proceso de crecimiento posterior. Esta estrategia de síntesis se conoce como "separación de la nucleación y el crecimiento" (LaMer, 1950; Peng, 2002; Peng, 1998). LaMer y sus col. utilizaron el proceso de nucleación homogénea para separar la nucleación y el crecimiento. En dicho proceso los núcleos deben originarse en una solución homogénea sin ninguna “semilla” que pueda actuar para producir una nucleación heterogénea (por ejemplo, partículas de polvo o burbujas). En este proceso existe una alta barrera de energía para la nucleación, ya que el sistema debe cambiar espontáneamente de la fase homogénea a la fase

heterogénea. La gráfica de LaMer, que se muestra en la figura I-1, es muy útil para visualizar cómo funciona la barrera de energía para inducir la "explosión de nucleación". La concentración de monómeros (subunidad mínima de cristal) aumenta constantemente con el tiempo de la síntesis. Es importante mencionar que la precipitación no se produce en la etapa I, incluso en condiciones de sobresaturación ( $S > 1$ ), porque la barrera de energía para la nucleación homogénea espontánea es extremadamente alta. En la etapa II, durante la cual se produce la nucleación, el grado de sobresaturación es lo suficientemente alto como para superar la barrera energética para la nucleación, lo que resulta en la formación y acumulación de núcleos estables. Debido a que la velocidad de consumo de monómeros, por los procesos de nucleación y crecimiento, excede la velocidad de suministro de estos, la concentración de monómeros disminuye hasta que alcanza el nivel en el cual la velocidad de nucleación neta (número de núcleos formados por unidad de tiempo) es cero. Por debajo de este nivel, el sistema entra en la etapa de crecimiento (etapa III), en la cual la nucleación se detiene de manera efectiva y las partículas continúan creciendo mientras la solución esté sobresaturada.

La barrera de energía para la nucleación homogénea puede ser interpretada, desde un punto de vista termodinámico. Para ello se considera que la energía libre de



**Figura I-1.** Gráfico de LaMer. Cambio en el grado de sobresaturación en función del tiempo de reacción.

Gibbs de formación de cristales esféricos con radio  $r$ , a partir de una solución con una sobresaturación  $S$ , se encuentra dada por la Ecuación 1 (Mullin, 2001).

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$\gamma$ : es la energía libre superficial por unidad de área.

$\Delta G_v$ : es el cambio de energía libre entre los monómeros en la solución y un cristal másico de volumen unitario ( $r \rightarrow \infty$ ).

Teniendo en cuenta que  $\gamma$  es siempre positivo y puesto que  $\Delta G_v = (-RT \ln S)/V_m$  ( $V_m$ : volumen molar del cristal másico),  $\Delta G_v$  será negativo siempre que la solución esté sobresaturada ( $S > 1$ ). Por lo tanto, una gráfica de  $\Delta G$  vs.  $r$  tendrá un máximo. El valor de  $r$  en el que  $\Delta G$  es máximo se denomina radio crítico  $r_c$ . Este es el radio mínimo de un núcleo que puede crecer espontáneamente en la solución sobresaturada. La expresión para  $r_c$  se puede obtener a partir de  $d(\Delta G)/dr = 0$  (Ecuación 2).

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad \text{Ecuación 2}$$

Considerando que  $r_c$  es el radio mínimo de los núcleos que se formarán sin redisolución, ***S debe ser lo suficientemente elevada como para que  $r_c$  sea más pequeño que el tamaño de los embriones de cristal que forman los núcleos para el proceso de nucleación homogénea*** (Vossmeyer, 1994; Spanhel, 1991). Aunque se sabe poco sobre la identidad de los embriones de cristal, su tamaño podría ser inferior a 1 nm, el cual es comparable al tamaño de los grupos moleculares inorgánicos. Resulta difícil definir exactamente el nivel crítico de sobresaturación al cual comienza la nucleación, ya que ésta y la redisolución pueden ocurrir a cualquier concentración como resultado de la fluctuación de energía en la solución (Sugimoto, 2001; Sugimoto, 1987). De hecho, los núcleos pueden formarse incluso en condiciones de solución insaturada y aquellos ya formados podrían redisolverse a menos que sean lo suficientemente estables para resistir la fluctuación de la energía libre de su entorno. Para iniciar la acumulación y el crecimiento de los núcleos, la velocidad de nucleación debe ser lo suficientemente alta para equilibrar o superar la velocidad de redisolución. Existe un valor de

sobresaturación crítico en el cual la velocidad de nucleación es tan alta que el número de núcleos aumenta incluso cuando los más pequeños se disuelven.

El modelo termodinámico discutido tiene limitaciones cuando se aplica a NPs. Así, en la discusión previa se supuso que  $\gamma$  y  $\Delta G_v$  son constante, pero estos dos valores dependen fuertemente del tamaño para partículas nanométricas (Alivisatos, 1996). A medida que el tamaño de partícula disminuye, la proporción de átomos en la superficie con respecto a los átomos totales aumenta abruptamente. Como resultado, existe una fuerte fuerza impulsora, especialmente para NPs de unos pocos nanómetros, para minimizar la energía libre superficial. Esto puede conseguirse reconstruyendo la estructura de la superficie o cambiando la estructura del cristal (por ejemplo, a través de transiciones de fase) (Garvie, 1978; Zhang, 2000) o contracción de la red (Murray, 1993; Murray, 2000).

#### **I-2.1.2 Técnicas de síntesis para la separación de la nucleación y el crecimiento.**

La síntesis de NPs monodispersas mediante la separación de la nucleación y el crecimiento se ha realizado utilizando procesos de nucleación tanto homogéneos como heterogéneos. El método de crecimiento mediado por “sembrado de semillas” es el caso más evidente para la separación de la nucleación y el crecimiento. En él la nucleación se separa físicamente del crecimiento mediante el uso de NPs preformadas que se emplean como “semillas” de los núcleos. Este método utiliza la nucleación heterogénea para suprimir la formación de núcleos adicionales provenientes de una nucleación homogénea (Jana, 2001; Yu, 2001; Park, 2005; Wilcoxon, 2004). Las NPs preformadas se introducen en la solución de reacción y luego los monómeros se suministran para precipitar sobre la superficie de las NPs sembradas. La concentración de monómeros se mantiene baja durante el crecimiento para suprimir la nucleación homogénea. El crecimiento mediado por “sembrado de semillas” se divide además en dos categorías: la síntesis de NPs homogéneas y la producción de estructuras heterogéneas, tipo “core-shell”. La principal limitación de esta metodología reside en que es imprescindible que las NPs utilizadas como semillas sean uniformes para poder obtener NPs monodispersas.

Existen dos técnicas que utilizan la nucleación homogénea para sintetizar NPs monodispersas en soluciones orgánicas: la inyección en caliente (Talapin, 2001;

Hambrock, 2002; Jana, 2003) y la descomposición térmica (Park, 2004; Seo, 2003; Yu, 2004; Joo, 2003). La técnica de inyección en caliente fue reportada por Bawendi y colaboradores para la síntesis de NPs de calcogenuro de cadmio (Murray, 1993). Esta técnica produce un alto grado de sobresaturación por la rápida inyección de precursor en exceso en una solución de surfactante caliente. Esto provoca una “explosión de nucleación” que libera el exceso de energía libre de la sobresaturación. Durante el proceso de nucleación, la concentración de monómero en la solución disminuye bruscamente y, por lo tanto, la velocidad de nucleación disminuye. Este método de inyección en caliente se ha utilizado ampliamente para sintetizar nanocristales de calcogenuros metálicos (Murray, 1993; Talapin, 2001), metales de transición (Hambrock, 2002), y metales nobles (Ran, 2003). Por otro lado, el método de descomposición térmica es un proceso discontinuo en el cual los precursores, los surfactantes y el solvente se mezclan a baja temperatura y se calientan para iniciar la reacción de nucleación. El método de calentamiento es particularmente ventajoso ya que debido a su simplicidad se pueden proyectar cambios de escala para aumentar la producción. Además, es uno de los métodos que produce la mayor monodispersidad de las NPs (Park, 2004; Seo, 2003).

### **I-2.1.3 Crecimiento.**

La separación de la nucleación y el crecimiento hace posible controlar la distribución del tamaño medio de un conjunto de NPs. *Por otro lado, el crecimiento sin nucleación adicional es una condición necesaria para una distribución de tamaño estrecha del conjunto de NPs.*

Reiss realizó los primeros estudios teóricos sobre el estrechamiento de la distribución de tamaño durante el proceso de crecimiento de las NPs (Reiss, 1951). En su modelo, conocido como el modelo de crecimiento por difusión, supone que la velocidad de crecimiento de las partículas esféricas depende únicamente del flujo difusivo ( $J$ ) de los monómeros suministrados a las NPs a través de una película estanca de espesor  $\delta$  que rodea a cada una de ellas y que la distancia entre las NPs es grande, de manera que el crecimiento de estas puede ser tratado en forma individual. A partir de estas consideraciones obtuvo las siguientes ecuaciones para el flujo difusivo de monómeros ( $J$ ) hacia las NPs y para la velocidad de crecimiento de una NPs de radio  $r$ :

$$J = 4\pi r k_{c-Monómeros} (C_{\infty} - C_{superficie}) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_m k_{c-Monómeros}}{r} (C_{\infty} - C_{superficie}) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

r: radio de la NPs en crecimiento.

$V_m$ : volumen molar del cristal másico.

$k_{c-Monómeros}$ : coeficiente de transferencia de materia en base molar de los monómeros a través de la película estanca de espesor  $\delta$ .

$C_{\infty}$ : concentración de monómeros en el seno de la solución.

$C_{superficie}$ : concentración de monómeros en la superficie de la NPs.

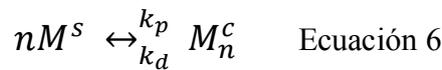
A partir de la ecuación 3, si  $C_{superficie}$  y  $C_{\infty}$  son constantes para todas las NPs, la velocidad de crecimiento de una NPs es inversamente proporcional a su radio. Este resultado se puede entender de la siguiente manera: el número de monómeros difundidos sobre la superficie de una NPs aumenta en proporción al cuadrado de su radio, mientras que el volumen de una NPs, constituida por monómeros, aumenta en proporción a la tercera potencia de su radio. Por lo tanto, la velocidad de crecimiento de una partícula disminuye a medida que aumenta el radio. A partir de la Ecuación 3 es posible obtener una expresión para la variación de la varianza ( $\sigma^2$ ) de la distribución de tamaños de las NPs con el tiempo de reacción:

$$\frac{d(\sigma^2)}{dt} = 2V_m k_{c-Monómeros} (C_{\infty} - C_{superficie}) \left[ 1 - \bar{r} \left( \frac{1}{r} \right) \right] \quad \text{Ecuación 5}$$

Considerando que  $\overline{1/r}$  siempre es mayor que  $1/\bar{r}$ , el término de la derecha de la Ecuación 4 siempre será negativo. ***En otras palabras, la varianza de la distribución de tamaño de un conjunto de NPs siempre disminuye cuando el tiempo de reacción avanza, independientemente de la distribución de tamaño inicial. Para que esto se cumpla todas las NPs deben estar creciendo y no se debe producir una nucleación adicional durante el crecimiento. Esto se conoce como mecanismo de autorregulación***

de la distribución de tamaño durante el proceso de crecimiento y a menudo se lo denomina efecto de “enfoco” (Peng, 1998).

Sin embargo, el modelo descrito por Reiss es una simplificación excesiva porque no considera la cinética de reacción del crecimiento de las NPs y su dependencia con el tamaño de las mismas. Como resultado, no se ha contemplado el fuerte efecto opuesto al mecanismo de enfoco. Durante el proceso de crecimiento, hay dos reacciones que se oponen entre sí: la precipitación de monómeros sobre las NPs y la disolución de estas (ecuación 6).



Donde:

$M^s$ : monómeros en la solución.

$M^c$ : monómeros depositados en la NPs.

n: número de monómeros.

$k_p$ : constante de velocidad de precipitación de monómeros.

$k_d$ : constante de velocidad de disolución de monómeros.

Suponiendo que la reacción de precipitación de monómeros es de primer orden con respecto a  $C_{superficie}$  y que la velocidad de disolución es independiente de ésta, en el equilibrio (Sugimoto, 2001):

$$k_p C_{superficie-equilibrio} = k_d \therefore C_{superficie-equilibrio} = \frac{k_d}{k_p} \quad \text{Ecuación 7}$$

Por otro lado, cuando las NPs aumentan su tamaño, se produce una variación en el potencial químico  $\mu$  de las mismas, de acuerdo con la llamada ecuación de Gibbs-Thomson:

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad \text{Ecuación 8}$$

Si se utiliza la teoría del complejo activado para evaluar el efecto del cambio de potencial químico de una NPs en crecimiento sobre las reacciones de precipitación y disolución se obtiene:

$$k_p = k_p^0 \exp\left[-\alpha \frac{\Delta\mu}{RT}\right] = k_p^0 \exp\left[-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \quad \text{Ecuación 9}$$

$$k_d = k_d^0 \exp \left[ (1 - \alpha) \frac{\Delta\mu}{RT} \right] = k_d^0 \exp \left[ (1 - \alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right] \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

$\alpha$ : fracción del coeficiente de transferencia de materia.

$k_p^0$ : constante de velocidad de precipitación de monómeros para un cristal másico.

$k_d^0$ : constante de velocidad de disolución de monómeros para un cristal másico.

*Cualitativamente, las ecuaciones (8) y (9) revelan que cuanto más pequeño es el radio  $r$  de una NPs,  $k_p$  es menor e inversamente  $k_d$  crece. En otras palabras, cuanto más pequeña es una NPs, más difícil le resultará crecer y más fácil disolverse, debido a su mayor potencial químico. Este efecto se opone al mecanismo de enfoque, en el que los cristales más pequeños crecen más rápido.* Para considerar de manera simultánea el crecimiento por difusión (modelo de Reiss) con la variación de potencial químico cuando las NPs aumentan su tamaño se debe modificar la suposición de que  $C_{superficie}$  es constante. Para ello se evalúan los flujos de los monómeros hacia y desde la superficie de una NPs de radio  $r$  por precipitación y disolución ( $J_p$  y  $J_d$ , respectivamente):

$$J_p = 4\pi r^2 k_p^0 \exp \left[ -\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right] C_{superficie} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$J_d = -4\pi r^2 k_d^0 \exp \left[ (1 - \alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right] \quad \text{Ecuación 12}$$

El flujo neto “ $J$ ” viene dado por:

$$J = J_p + J_d$$

Igualando esta expresión con la Ecuación 3 es posible obtener la Ecuación 13 que expresa la variación de  $C_{superficie}$  con el tamaño de las NPs:

$$C_{superficie} = \frac{k_d^0 \exp \left[ (1 - \alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right] + k_{c-Monómeros} C_\infty}{k_p^0 \exp \left[ \alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right] + k_{c-Monómeros}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Se resalta con círculos rojos la dependencia de  $C_{\text{superficie}}$  con el tamaño  $r$  de las NPs en crecimiento. Sustituyendo esta expresión de  $C_{\text{superficie}}$  en la ecuación 4 y reemplazando  $k_d/k_p$  según la ecuación 7, se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de crecimiento de las NPs:

$$\frac{dr}{dt} = V_m k_{c-\text{Monómeros}} C_{\text{superficie, equilibrio}}^0 \left[ \frac{S - \exp\left[\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right]}{r + \frac{D}{k_p^0} \exp\left[\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right]} \right] \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde:

$C_{\text{superficie, equilibrio}}^0$ : concentración superficial en el equilibrio en un cristal másico.

*Es importante destacar que esta expresión de la velocidad de crecimiento considera la posibilidad de que a las NPs en crecimiento lleguen monómeros por difusión a través de la película estancada de espesor  $\delta$  y, además, que una fracción de los monómeros ubicados en la superficie de la NPs pueden disolverse por el aumento de potencial químico a medida que las NPs aumentan su tamaño.* La ecuación 14 puede escribirse en forma adimensional de la siguiente manera:

$$\frac{dr^*}{dt^*} = \frac{S - \exp(1/r^*)}{r^* + K \exp(\alpha/r^*)} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde las variables adimensionales son:

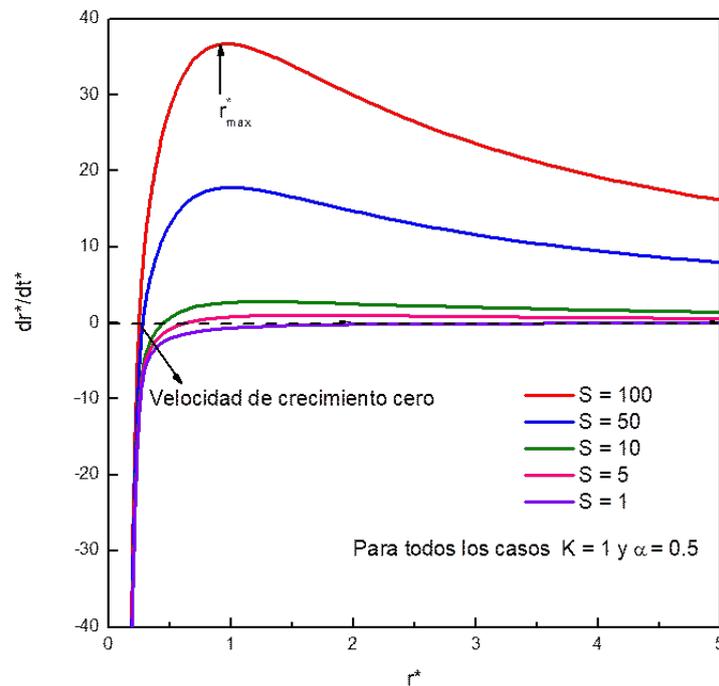
$$r^* = \frac{RT}{2\gamma V_m} r \quad \text{Ecuación 16}$$

$$t^* = \frac{R^2 T^2 k_{c-\text{Monómeros}} C_{\text{superficie, equilibrio}}^0}{4\gamma V_m} t \quad \text{Ecuación 17}$$

$$K = \frac{RT}{2\gamma V_m} \frac{k_{c-\text{Monómeros}}}{k_p^0} \quad \text{Ecuación 18}$$

Como ya se mencionó, si se considera como única variable del crecimiento de las NPs al transporte difusivo de materia (modelo de Reiss) se produce el denominado efecto de enfoque en la distribución de tamaño. Sin embargo, existe un efecto opuesto provocado por el aumento de potencial químico cristalino de las NPs cuando estas

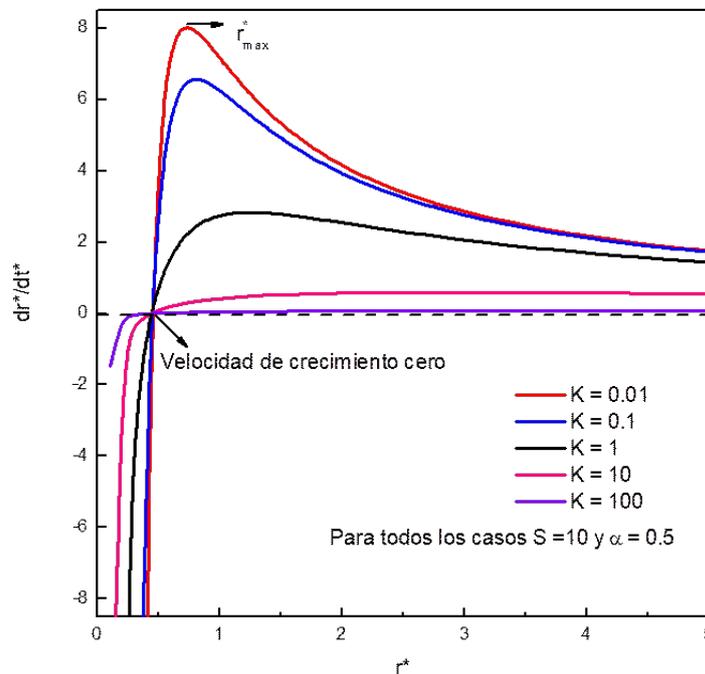
crecen (efecto cinético de Gibbs-Thomson). Las figuras I-2 y I-3 muestran que estos dos efectos compiten entre sí por el crecimiento de una NPs. Una demostración de esta competencia es que una gráfica típica de velocidad de crecimiento de NPs ( $dr^*/dt^*$ ) vs.  $r^*$  presenta un máximo ( $r_{max}^*$ ) para valores pequeños de  $K$  ( $\ll 1$ ) o valores elevados de  $S$  ( $\gg 1$ ). *Para  $r^* > r_{max}^*$ , la dependencia del potencial químico cristalino con el tamaño de las NPs es relativamente pequeña, de modo que la variación de la velocidad de crecimiento con  $r^*$  depende principalmente de la transferencia de materia (control difusional) en lugar de los efectos cinéticos. En consecuencia, la pendiente de la gráfica es negativa y en esta región se produce un estrechamiento de la distribución de tamaño (región de "enfoque"). Por el contrario, para  $0 < r^* < r_{max}^*$ , la situación se invierte. En esta región, el potencial químico cristalino es altamente sensible al tamaño de partícula. A medida que  $r^*$  disminuye, las NPs se vuelven más inestable y la velocidad de disolución aumenta tan rápido que domina a la velocidad de crecimiento neta. Como resultado, las NPs más grandes tienen una velocidad de crecimiento mayor y la pendiente de la gráfica es positiva (región de "desenfoque").*



**Figura I-2.** Velocidad adimensional de crecimiento de NPs vs. radio adimensional de las NPs para  $K = 1$ ,  $\alpha = 0,5$  y diferentes valores de sobresaturación.

En  $r^* = r^*_{\text{cero}}$ , la velocidad de crecimiento es cero y las velocidades de precipitación y disolución están equilibradas.

El parámetro adimensional  $K$  representa la relación de la velocidad de transferencia de materia por difusión a través de la película estanca de espesor  $\delta$  ( $k_{c, \text{Monómeros}}$ ) a la velocidad de la reacción de precipitación ( $k_p^\circ$ ). Si el valor de  $K$  es muy pequeño, la velocidad de crecimiento global de las NPs está controlada por la velocidad de transferencia de materia. Esta condición se denomina crecimiento controlado por la difusión ya que esta es la etapa más lenta. En consecuencia, cuanto menor sea el valor de  $K$ , más efectivo será el estrechamiento de la distribución de tamaño. Por el contrario, si el valor de  $K$  es grande ( $K > 1$ ), la velocidad de crecimiento está determinada por la velocidad de reacción. Bajo estas condiciones el efecto de enfoque se debilita. Por otro lado, un aumento de  $S$  siempre incrementará la velocidad de crecimiento de las NPs según lo expresa la ecuación 15. **En resumen, el incremento de  $S$  y la disminución de  $K$  aumentan el efecto de enfoque de la distribución de tamaño de NPs.**



**Figura I-3.** Velocidad adimensional de crecimiento de NPs vs. radio adimensional de las NPs para  $S = 10$ ,  $\alpha = 0,5$  y diferentes valores de  $K$ .

## **I-2.2. Diferentes rutas de síntesis para NPs.**

Como ya fue mencionado, los métodos físicos no permiten obtener NPs monodispersas, de manera que los mismos no serán considerados. Dicha característica es conseguida, para NPs de diferentes tamaños y formas, por medio de los métodos químicos basados en la química coloidal de soluciones. A continuación, se discuten brevemente dos métodos químicos representativos, la reducción (Vesal, 2003; Lalatonne, 2004) y la descomposición térmica (Dumestre, 2003; Park, 2004). Estos dos métodos se clasifican según la forma en que se produce el proceso de cristalización, tanto de nucleación como de crecimiento.

### **I-2.2.1. Reducción.**

Muchas reacciones de reducción, utilizando  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , alcoholes, etc., se han empleado para sintetizar NPs metálicas. Enustun y Turkevich obtuvieron una dispersión estable de color rojo oscuro de NPs de oro, uniformes y de 13 nm, utilizando citrato de sodio como reductor y como estabilizador (Enustun, 1963).

Las micelas inversas (microemulsiones de agua en aceite estabilizadas con surfactantes) se han utilizado con éxito como nano-reactores para la síntesis de varias NPs. Klabunde y col. sintetizaron NPs de Co con tamaños en el rango de 1,8 a 4,4 nm mediante la reducción de una sal de Co con  $\text{NaBH}_4$  en micelas inversas formadas usando bromuro de didodecildimetilamonio (Chen, 1994). Pileni y col. sintetizaron NPs de varios metales, incluyendo Co (Petit, 1998), Cu (Pileni, 1999) y Ag (Maillard, 2002) por reducción de las correspondientes sales metálicas en micelas inversas. Sin embargo, existen varias limitaciones para la síntesis de NPs utilizando esta metodología. Así, las NPs generalmente son poco cristalinas, porque las reacciones se realizan a baja temperatura, el rendimiento a menudo es muy bajo y se producen NPs polidispersas (Ingert, 2001).

También se han realizado reacciones de reducción en fase orgánica utilizando reductores orgánicos solubles tales como el superhidruro ( $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$ ) o alcoholes para sintetizar diferentes NPs metálicas. Bönnemann y col. utilizaron sales de tetra-alquilamonio de cadena larga derivadas de hidro-tri-organoboratos para generar NPs de diferentes metales de transición. Los restos tetra-alquilamonio de las cadenas largas

funcionan como surfactantes para evitar que las NPs de metal se aglomeren (Mnnemann, 1991). Murray y col. sintetizaron NPs de Co mediante la reducción de una sal de cobalto con  $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$ , a alta temperatura en fase orgánica y en presencia de surfactantes como ácido oleico y trioctilfosfina (TOF) (Sun, 1999). Las NPs de los metales del grupo del Pt se han sintetizado mediante la reducción de sales metálicas con alcoholes de alto punto de ebullición, como dioles y etilenglicol. Este método se conoce como el proceso de poliol (Wiley).

### **I-2.2.2. Métodos de descomposición térmica.**

Las síntesis de NPs de diferentes materiales por medio de reacciones de descomposición térmica de compuestos organometálicos o de complejos metal-surfactante, se realizan en soluciones orgánicas en caliente y en presencia de diversos surfactantes. Estos métodos poseen varias ventajas, tales como la alta cristalinidad y monodispersidad de las NPs obtenidas y su alta capacidad de dispersión en solventes orgánicos.

El grupo de Bawendi fue pionero en el método de descomposición térmica para sintetizar NPs monodispersas de calcogenuros de cadmio (Murray, 1993). La inyección rápida de precursores organometálicos como el dimetil cadmio y el seleniuro de trioctilfosfina en solventes de coordinación calientes induce una breve “explosión de nucleación”. El posterior crecimiento por envejecimiento, a una temperatura ligeramente más baja, genera las NPs de CdSe. La separación efectiva de los pasos de nucleación y crecimiento es la clave para sintetizar las NPs monodispersas. El tamaño se ajustó en el rango de 1,2 a 12 nm variando las condiciones experimentales. Las NPs sintetizadas se pudieron dispersar en solventes orgánicos y mostraron un efecto de confinamiento cuántico. Este trabajo pionero se ha extendido a la síntesis de NPs de diversos materiales tales como semiconductores, metales y óxidos metálicos. Estos métodos, con frecuencia, dan como resultado distribuciones de tamaños con valores de  $\sigma \cong 10\%$  y se requiere de un proceso de selección de tamaños para obtener NPs monodispersas, con una distribución de tamaños inferior al 5%. Este proceso de clasificación por tamaño implica el agregado gradual de un solvente hidrofílico a la dispersión en un solvente no polar de las NPs, produciéndose una precipitación. Las NPs grandes precipitan primero debido a su mayor atracción por fuerzas de van der Waals. Este procedimiento presenta la desventaja de ser muy laborioso y tedioso.

En este trabajo de tesis se eligió el método por descomposición térmica de sales organometálicas para obtener las NPs de Ni. En el capítulo II se presentan los detalles experimentales de la técnica de síntesis.

### **I-3. Síntesis de materiales mesoporosos ordenados.**

Con el propósito de utilizar las NPs en reacciones catalíticas, es necesario eliminar los surfactantes que recubren su superficie y bloquean los sitios activos. Cuando esto se lleva a cabo, las NPs generalmente se aglomeran y precipitan. La aglomeración puede ocurrir por fuerzas de van de Waals, pero mucho más importante que éstas, cuando se trabaja con NPs metálicas o de óxidos magnéticos, son las interacciones dipolares magnéticas. Para evitar esta problemática las NPs son depositadas sobre diferentes tipos de soportes. En el presente trabajo de tesis se ha elegido soporte al sólido mesoporoso MCM-41. Por esta razón, a continuación, se realiza una breve descripción de los métodos de síntesis, características estructurales y modificaciones superficiales de este tipo de sólidos.

Entre los años 1990 y 1992 científicos de Mobil Research and Development Corporation publicaron sus descubrimientos sobre una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados a la que denominaron M41S (Kresge, 1992; Beck, 1992). A partir de ese momento fueron numerosos los esfuerzos realizados para entender los mecanismos químicos que conducían a la obtención de estos materiales, como así también para profundizar su caracterización y posibles usos. De la síntesis propuesta originalmente por estos investigadores y de las variantes introducidas en la misma se destacan dos materiales dentro de esta nueva familia, la MCM-41 (Mobil Crystalline Material N° 41) y la MCM-48 (Mobil Crystalline Material N° 48). La característica sobresaliente de estos sólidos mesoporos es que sus paredes están enteramente compuestas de sílice amorfa y aun así presentan picos característicos de difracción de rayos X. Este resultado es consecuencia de la repetitividad y el ordenamiento a largo alcance que poseen sus poros. Estos generan un sistema de largos canales, regularmente ordenados y con una distribución de tamaño muy estrecha, que puede abarcar desde 1,5 hasta 10 nm. Además, poseen elevados valores de área superficial y es posible modificar las paredes internas de los poros, confiriéndole diferentes propiedades químicas por medio de tratamientos posteriores a la síntesis. La diferencia entre estos dos materiales de la familia M41S, es que en el caso de la MCM-41 se observa un

arreglo hexagonal de mesoporos, mientras que la MCM-48 posee un arreglo cúbico de mesoporos (Kresge, 1992; Beck, 1992).

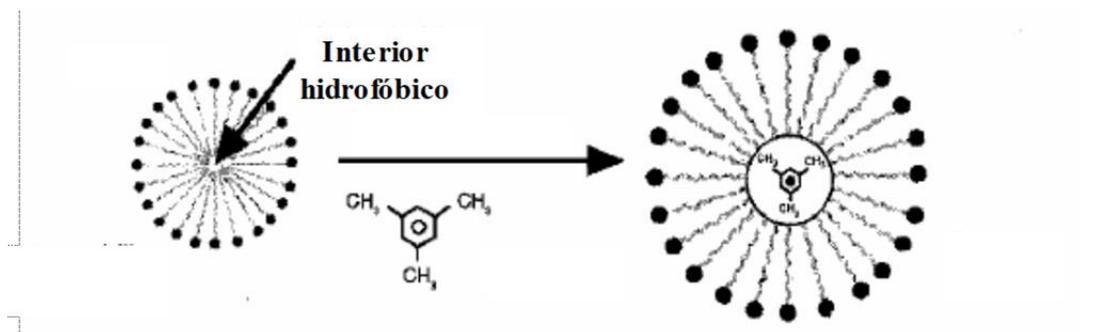
Otra novedad que introdujeron estos materiales fue el hecho de que para su obtención se utilizan moléculas de surfactante que juegan el rol de agentes plantilla (“template”). En las primeras síntesis se utilizaron sales orgánicas de amonio cuaternario, con largo de cadena variable, cuya fórmula general es  $C_nH_{2n}(CH_3)_3N^+ X^-$ , donde X puede ser  $Cl^-$ ,  $Br^-$  u  $OH^-$ . La característica común de todos los surfactantes utilizados es que poseen una cabeza hidrofílica, dada por el N cuaternario y una cola carbonada hidrofóbica cuyo largo varía de  $n=8$  a  $n=18$ .

El procedimiento general para la síntesis de estos materiales consta de una etapa hidrotérmica, donde los reactivos se introducen en un reactor hermético y se los deja envejecer a una temperatura que varía entre 373 y 393 K durante 48 a 96 horas. Los reactivos utilizados son: una fuente de silicio, silicato de sodio o tetraetil-orto silicato; un agente surfactante; NaOH o  $NH_4OH$  como base y agua. Una vez obtenido el sólido, se lo filtra y seca y se procede a remover el surfactante mediante calcinación (Beck, 1992). La capacidad de controlar el tamaño de los poros se relaciona con la posibilidad de usar surfactantes de largo de cadena variable. Al incrementar el largo de cadena se obtienen sólidos con poros de mayor diámetro. En la tabla I-3 se detallan las relaciones entre el número de átomos de carbono del surfactante utilizado en la síntesis y el radio de poro obtenido.

**Tabla I-3.** Relación entre el largo de cadena del surfactante utilizado y el radio de poro del sólido mesoporoso.

Valor de n en $C_nH_{2n}(CH_3)_3N^+$	Radio de poro obtenido por BET (nm)
8	1,8
9	2,1
10	2,2
12	2,2
14	3,0
16	3,7

Posteriormente, se han reportado numerosas variantes de la síntesis original. Entre ellas, se incorporaron al gel de síntesis moléculas orgánicas auxiliares para conseguir un aumento en el tamaño de poro sin cambiar el surfactante (“swelling agent”). Estas moléculas orgánicas son siempre no polares, ya que esto les permite introducirse en el interior de las micelas formadas en el gel de síntesis. Las más utilizadas son el benceno y el 1,3,6-trimetilbenceno. En la figura I-4 se representa la acción de estos auxiliares sobre una micela de surfactante.



**Figura I-4.** Aumento del tamaño de poro utilizando una molécula orgánica auxiliar.

Desde su descubrimiento en los años 90 hasta hoy, aún sigue en discusión el mecanismo preciso a través del cual se llega a la estructura de estos materiales. Los mecanismos propuestos son dos y la discusión o diferencia entre ellos radica en el orden en que se van sucediendo los pasos de la síntesis y la función de cada uno de los reactivos. Según el mecanismo original, propuesto por los investigadores de la Mobil Research and Development Corporation, las moléculas de surfactante tienen la capacidad de agregarse formando micelas las cuales posteriormente se agrupan para dar lugar a un arreglo hexagonal, sobre el cual se van depositando las especies de silicio. En la figura I-5 se esquematiza esta propuesta de mecanismo, el cual se conoce como mecanismo del cristal líquido.

En concordancia con esta propuesta, Cheng y col. (Cheng, 1995) postularon que el surfactante no sólo juega el papel fundamental de dirigir la disposición espacial de la sílice, sino que además actúa como catalizador en la polimerización de los silicatos en los alrededores de las micelas tubulares individuales que se formaron en una primera etapa. De esta manera facilitarían la creación de las paredes inorgánicas de la MCM-41. Este último mecanismo propone que el silicato juega un importante papel en la dirección de la síntesis, debido a que son las interacciones entre las especies de silicio y

el surfactante las responsables de dirigir el proceso de ensamble. Esta suposición se fundamenta en el hecho experimental de que no se ha podido hallar una estructura definida en la mezcla de reacción antes del agregado de la fuente de silicio (Firouzi, 1995).

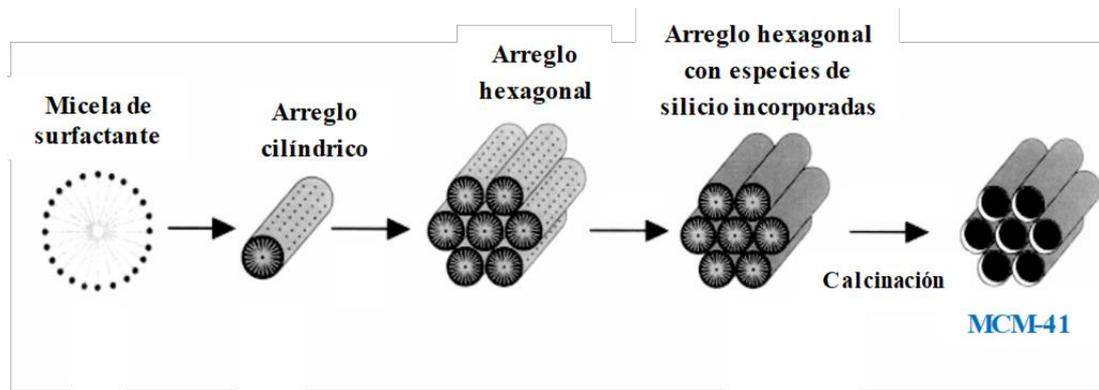


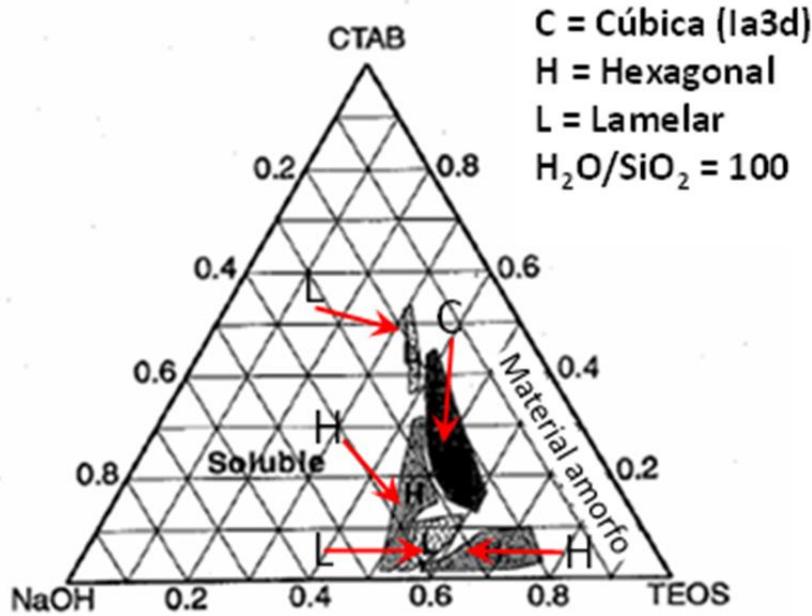
Figura I-5. Mecanismo del cristal líquido.

Si bien el mecanismo de formación de los sólidos aún no ha sido dilucidado, sí existe acuerdo entre los distintos autores en que la determinación y el control preciso de los diferentes parámetros durante la síntesis son fundamentales para la obtención de un material de buena calidad (Corma, 1997; Kruk, 1997). Los parámetros a fijar durante la síntesis de un sólido M41S son:

- Tipo de surfactante.
- Relación surfactante/ fuente de silicio.
- pH.
- Temperatura.

Pequeñas variaciones de estos parámetros conducirán indefectiblemente a la obtención de materiales con una estructura diferente a la buscada o incluso a materiales amorfos como puede verse en la figura I-6.

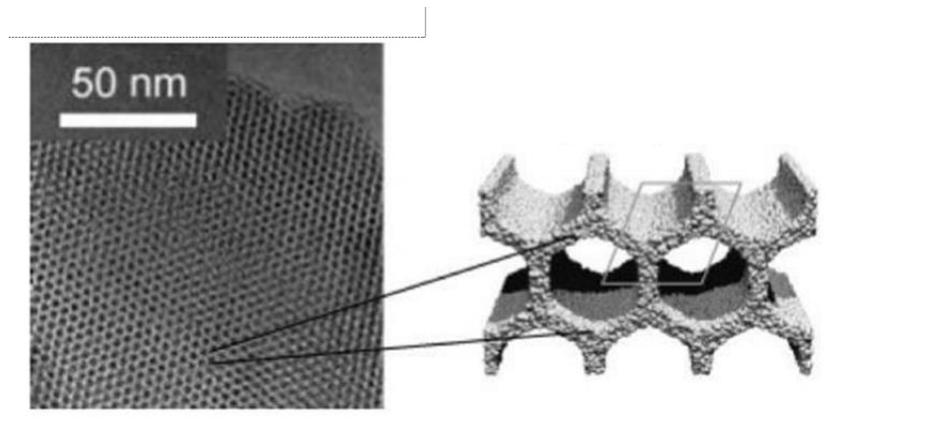
Voegtlin y col. llevaron a cabo distintas síntesis variando el pH de la reacción y concluyeron que valores muy elevados, superiores a 12, conducen a materiales amorfos luego de la remoción del surfactante (Voegtlin, 1997). Cuando el valor de pH se fija entre 8,5 y 11 se obtiene un sólido que se ajusta a las características de la MCM-41. A su vez Kruk y col. concluyeron que para obtener un material tipo MCM-41 de estructura



**Figura I-6.** Diagrama ternario de estructura de mesofases en el gel de síntesis. CTAB: bromuro de cetil-trimetilamonio, TEOS: tetra-etilortosilicato (Tomado de Firouzzi (1995)).

estable, el pH juega un rol fundamental, al punto que debe ser ajustado al valor deseado a lo largo de todo el tratamiento hidrotérmico (Kruk, 1997). Estas afirmaciones fueron corroboradas por Park quien encontró que el espesor de la pared de los mesoporos y, por lo tanto, la estabilidad de la estructura final puede aumentarse disminuyendo la alcalinidad de la mezcla de síntesis (Park, 1997). Este resultado se atribuyó a que a medida que el pH disminuye la solubilidad de la sílice disminuye y así más especies de silicato son capaces de polimerizar alrededor de las micelas de surfactante. Además, se ha estudiado el efecto de la variación de la relación molar surfactante/fuente de silicio, denominada comúnmente R. Así, para valores de R entre 1,0 y 1,5 se obtiene la fase cúbica (MCM-48) mientras que cuando dicha relación es menor que 1 se produce la fase hexagonal (MCM-41) (Park, 1997). Otros reportes demostraron que la fase que finalmente se obtiene y la calidad estructural de la misma depende de muchos otros factores, como, por ejemplo, concentración del surfactante, temperatura de síntesis, tipo de fuente de silicio, presencia de cationes extraños y tratamiento hidrotérmico post-síntesis (Cai, 1999; Park, 1997). En el Capítulo III se describirá detalladamente el método de síntesis de MCM-41 utilizado en este trabajo de tesis.

Como ya se mencionó anteriormente, la MCM-41 es un sólido mesoporoso de arreglo hexagonal que posee una muy estrecha distribución de tamaño de poros. En la figura I-7 se muestra una fotografía TEM y un esquema típico de este sólido, donde



**Figura I-7.** Imagen TEM de la estructura tipo “panal de abeja” de la MCM-41 y representación esquemática de sus poros unidimensionales.

puede verse la disposición de las paredes y como estas dan lugar a la formación de los mesoporos con arreglo hexagonal.

Estudios realizados sobre la naturaleza del interior de estos canales han revelado la existencia de dos especies principales. Dependiendo en gran medida de las condiciones de síntesis se pueden encontrar en distintas proporciones grupos silanoles, Si-OH, y puentes siloxano, Si-O-Si, siendo estos últimos consecuencia de la condensación de dos silanoles vecinos (Zhao, 1998; Ek, 2001). La primera de estas especies es la responsable de la adsorción de agua, por lo tanto, le confiere cierto carácter hidrofílico a la superficie de la MCM-41. Grünberg y col. reportaron que todas las moléculas de agua que se encuentran en el interior de los canales de la MCM-41 se encuentran formando puentes de hidrógeno con los grupos Si-OH (Grünberg, 2004).

Son numerosos los trabajos que se han publicado en los cuales la superficie interior de los mesoporos ha sido modificada, obteniéndose de esta manera distintas relaciones silanol/siloxano y por ende diferentes capacidades de adsorción de agua. Como consecuencia de la alteración superficial y la variación en la relación hidrofobicidad/hidrofiliidad, también se modifica la capacidad de adsorber otras moléculas (Shi, 2008). Una modificación superficial utilizada consiste en la sililación de los silanoles. En este proceso los grupos -OH superficiales son reemplazados por

diferentes especies  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$  según qué agente haya sido utilizado como sililante. Los agentes sililantes más comunes son: hexametildisilazano ( $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ , HMDS), cloruro de trimetilsililo ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , TMSCl) y metiltrimetoxisilano ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , MTMS) (Luechinger, 2005; Fu, 2011; Wei, 2012). En la figura I-8 se esquematizan los procesos de sililación con HMDS y MTMS. Este procedimiento no sólo genera un cambio químico sobre la superficie, sino que, además, altera el diámetro de los poros como consecuencia del mayor tamaño de los grupos  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$  con respecto a los  $\text{OH}$ -. La disminución del diámetro de poro utilizando HMDS como especie sililante es del orden de 20 al 25 % (Corma, 1998).

La modificación de las características hidrofóbicas/hidrofílicas del sólido, cuando este es empleado como soporte para sistemas catalíticos, podría conducir a cambios interesantes en el comportamiento de los catalizadores. Como se describirá en el capítulo III, uno de los objetivos de este trabajo de tesis fue estudiar la influencia de la hidrofiliidad/hidrofobicidad del soporte sintetizado en la actividad y selectividad de los catalizados obtenidos.

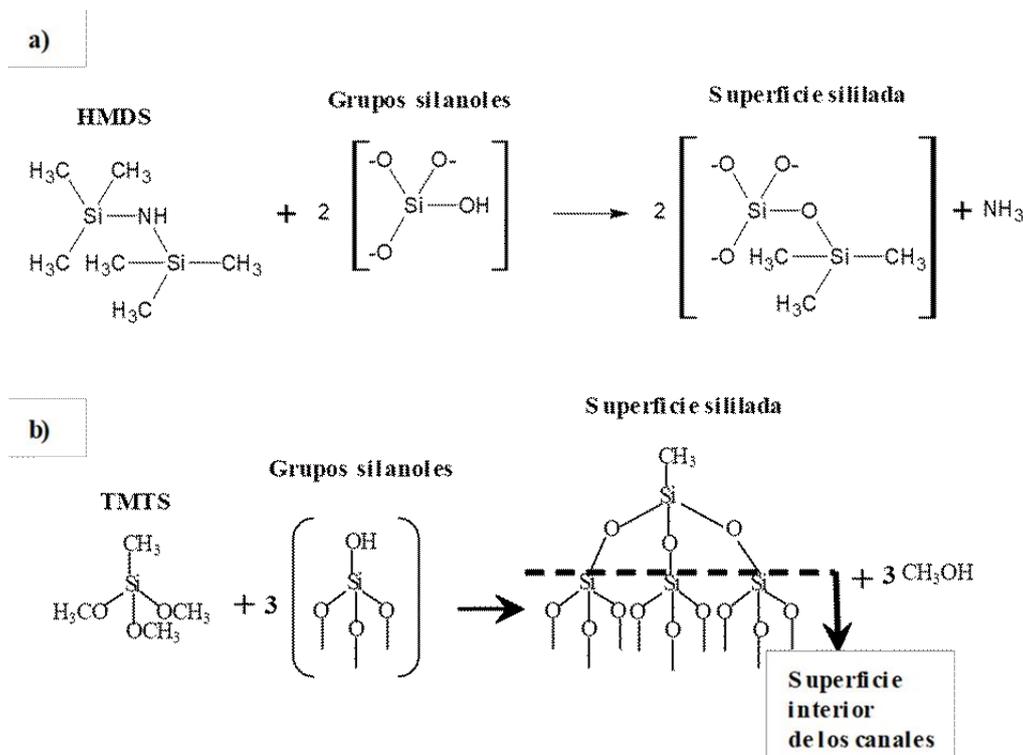


Figura I-8. Representación esquemática de la sililación de MCM-41 con HMDS (a) y con TMMS (b).

#### **I-4. Bibliografía.**

- Alivisatos, P., Science 271 (1996) 933.
- Alivisatos, P., J. Phys. Chem. 100 (1996) 13226.
- Augustine, L., Catal. Today 37 (1997) 419.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. Cai, Q., Lin, W.-Y., Xiao, F.-S., Pang, W.-Q., Chen, X.-H., Zou, B.-S., Micro. Meso. Mat. 32 (1999) 1.
- Birchem, T., C.M. Pradier, Y. Berthier, G. Cordier, J. Catal. 146 (1994) 503.
- Cheng, C-F, Luan, Z., Klinowski, J., Langmuir, 11 (1995) 2815.
- Chen, C., A. B. Herhold, C. S. Johnson and A. P. Alivisatos, Science 276 (1997) 398.
- Chen, J. P., K. M. Lee, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. 75 (1994) 5876.
- Chu, D., C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., J.Am.Cem.Soc.114 (1992) 10834.
- Corma, A., Chem. Rev. 97 (1997) 2373.
- Corma, A., Domine, M., Gaona, J.A., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., Pérez-Pariente, J., Tsuji, J., McCulloch, B., Nemeth, L.T., Chem. Comm., (1998) 2211.
- F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, Angew. Chem. 115 (2003) 5371.
- Ek, S., Root, A., Peussa, M., Niinistö, L., Termochimica Acta 379 (2001) 201.
- Enustun, V., J. Turkevich, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3317.
- Fendler, J. H., Nanoparticles and Nanostructured Films, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- Firouzi, J., A., Kumar, D., Bull, L.M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S.A., Zasadzinski, J.A., Glinka, C., Nicol, J., Science 267 (1995) 1138.
- Fu, Q. He, R. Wang, B. Liu, B. Hu, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 375 (2011) 136.
- Gallezot, P., D. Richard, Catal. Rev. Sci. Eng. 40 (1998) 81 y las referencias allí citadas.
- Garvie, R. C., J. Phys. Chem. 82 (1978) 218.

- Grünert, W., A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5709.
- Grünberg, B., Emmler, Th., Gedat, E., Findenegg, G., Limbach, H. H., Buntkowsky, G., Chem. Eur. J. 10 (2004) 5689.
- Hambrock, J., R. Becker, A. Birkner, J. Weib, R. A. Fischer, Chem. Commun. (2002) 68.
- Hyeon, T., Chem. Commun. (2003) 927.
- Inger, M. P. Pileni, Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 136.
- Jana, N. R., L. Gearheart, C. J. Murphy, Chem. Mater. 13 (2001) 2313.
- Jana, N. R., X. Peng, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 14280.
- Joo, J., H. B. Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 11100.
- Klabunde, K. J., Nanoscale Materials in Chemistry, Wiley-Interscience, New York (2001).
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., Nature 359 (1992) 710.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo, R., Ji, M.K., Microporous Materials 12 (1997) 93.
- V. K. LaMer, R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 72.
- Lalatonne, Y.; J. Richardi, M. P. Pileni, Nat. Mater. 3 (2004) 121.
- Luechinger, M., R. Prins, G.D. Pirngruber, Microporous and Mesoporous Materials 85 (2005) 111.
- Mäki-Arvela, P., J. Hájek, T. Salmi, D. Yu Murzin, Appl. Catal. A: Gen. 292 (2005) 1.
- Pradier, C.M., T. Birchem, Y. Berthier, G. Cordier, Catal. Lett. 29 (1994) 371.
- Maillard, M.; S. Giorgio, M. P. Pileni, Adv. Mater. 14 (2002) 1084.
- Malyala, R.V., C.V. Rode, M. Arai, S.G. Hegde, R.V. Chaudhari, Appl. Catal. A: Gen. 193 (2000) 71.
- Mnnemann, H. B.; W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jaussen, B. Korall, Angew. Chem. 1991, 103, 1344; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 1312.
- Mullin, J. W., Crystallization, 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 2001.
- Murray, B.; D. J. Norris, M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 8706.
- Murray, B.; C. R. Kagan, M. G. Bawendi, Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 545.

- Park, J.; E. Lee, N. M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* 117 (2005) 2932.
- Park, D.H.; Cheng, C-F, Klinowski, J., *Bull. Korean Chem. Soc.* 18 (1997) No. 4.
- Park, J.; K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* 3 (2004) 891.
- Park, J.; E. Kang, C. J. Bae, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, H. M. Park, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13598.
- Peng, Z. A.; X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 3343.
- Peng, X.; J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5343.
- Peng, X. G.; L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich; A. P. Alivisatos, *Nature* 404 (2000) 59.
- Petit, A. Taleb, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* 10 (1998) 259.
- Pileni, M. P.; B.W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki, A. Filankembo, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1358.
- Pinna, F.; Menegazzo, M.; Signoretto, P.; Canton, G.; Fagherazzi, N.; Pernicore, *Appl. Catal. A: Gen.* 219 (2001) 195.
- Raylander, P.N., *Catalytic hydrogenation in Organic Síntesis*, Academia Press, New York (1979).
- Reiss, H.; *J. Chem. Phys.* 18 (1951) 482.
- Rogach, L.D.; V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 653.
- Santori, G.F.; M.L. Casella, O.A. Ferretti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 186 (2002) 223.
- Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, (2004)
- Shi, L., Chen, J., Fang, K., Sun, Y., *Fuel* 87 (2008) 521.
- Seo, W. S.; H. H. Jo, K. Lee, J. T. Park, *Adv. Mater.* 15 (2003) 795.
- Seo, W. S.; H. H. Jo, K. Lee, J. T. Park, *Adv. Mater.* 2003, 15, 795. U.K. Singh, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A: Gen.* 213 (2001) 1.
- Singh, U.K.; M.A. Vannice, *Stud. in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L. G. Fierro (Eds.), Surf. Sci. Catal., vol. 130, Elsevier, Amsterdam (2000), p. 497.*
- Somorjai, A.; Yang, M., *Top. Catal.* 24 (2003) 61.

- Somorjai, A.; in Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, Houston, Texas, November 9–11 (1981).
- Somorjai, G. A., The surface science of heterogeneous catalysis, *Heterogeneous Catal.* 25 (1981) 83.
- Spanhel, L.; M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2826.
- Sugimoto, T.; *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam (2001).
- Sugimoto, T., *Adv. Colloid Interface Sci.* 28 (1987) 65.
- Sun, S.; Murray, C. B., *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4325.
- Talapin, V.; A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* 1 (2001) 207.
- Vestal, R.; Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9828.
- Voegtlin, A.C., Matijasic, A., Patarin, J., Sauerland, C., Grillet, Y., Huve, L., *Microporous materials* 10 (1997) 137.
- Vossmeier, T.; L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7665.
- Wei, L.; D. Shi, Z. Zhou, P. Ye, J. Wang, J. Zhao, L. Liu, Ch. Chen, Y. Zhang, *Nanoscale Research Letters* 7 (2012) 334.
- Wiley, B.; Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 454.
- Wilcoxon, P.; P. P. Provencio, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6402.
- Xia, Y. N.; Yang, P. D.; *Adv. Mater.* 15 (2003) 353.
- Xu, R.; X. Wang, D. S. Wang, K. B. Zhou and Y. D. Li, *J. Catal.* 237 (2006) 426.
- Yin, Y.; Alivisatos, A. P.; *Nature* 437 (2005) 664.
- Yu, H.; P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9198.
- Yu, W.W.; J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, *Chem. Commun.* (2004) 2306.
- Zaccheria, N. Ravasio, R. Psaro, A. Fusi, *Tetrahedron Letters* 46 (2005) 3695.
- Zhang, J. F.; Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1556.
- Zhou, B.; R. P. Wang, B. Q. Xu; Y. D. Li, *Nanotechnology* 17 (2006) 3939.

## **CAPÍTULO II**

### **Obtención y caracterización de nanopartículas de níquel.**

---

## **II- Obtención y caracterización de nanopartículas de níquel.**

### **II-1. Introducción.**

En los últimos años se han reportado numerosos trabajos de investigación que reflejan la importancia de la aplicación de nanopartículas (NPs) en diversos campos de la ciencia. Debido a sus propiedades físicas y químicas, diferentes tipos de NPs son utilizadas en catálisis, sensores, materiales magnéticos y ópticos, entre otras aplicaciones (Schmid, 2010; Astruc, 2008; Gubin, 2009).

Dentro del campo de la catálisis, la utilización de NPs brinda ventajas interesantes debido a que son portadoras de superficies activas que les permite alcanzar actividades y selectividades muy significativas. Una partícula de tamaño nanométrico genera un aumento del área superficial expuesta del componente activo en el catalizador, incrementando considerablemente el contacto entre éste y los reactivos (Polshettiwar, 2010). En este sentido, NPs a base de metales de transición, particularmente Ru, Rh, Ir y Pd, han demostrado ser catalizadores heterogéneos eficientes para un gran número de reacciones químicas (Kidwai, 2009; Yan, 2010, Tao, 2010). Si bien, los metales nobles han sido los más utilizados en reacciones que involucran compuestos orgánicos, también se ha explorado la utilización de NPs a base de metales menos costosos como es el caso del Ni (Łojewska, 2016). En este trabajo de tesis se ha elegido el Ni como metal activo para ser empleado en reacciones de hidrogenación quimioselectivas.

Como ya se ha mencionado en el capítulo I, la homogeneidad de las propiedades físicas y químicas de las NPs está directamente relacionada con la uniformidad de sus tamaños. En las últimas décadas, una gran cantidad de investigaciones se han enfocado en la obtención de NPs monodispersas, que pueden ser preparadas por métodos físicos (top down) o químicos (bottom down). Los métodos físicos consisten en la división de sólidos máxicos en porciones más pequeñas. Aunque estos métodos son utilizados para preparar diversos tipos de NPs, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, forma y composición. Además, suelen requerir equipamientos complejos, lo cual los hace costosos (Zanella, 2012). En cuanto a los métodos químicos, debido a su mayor simplicidad y bajos costos, son los más utilizados en la síntesis de NPs. Estos

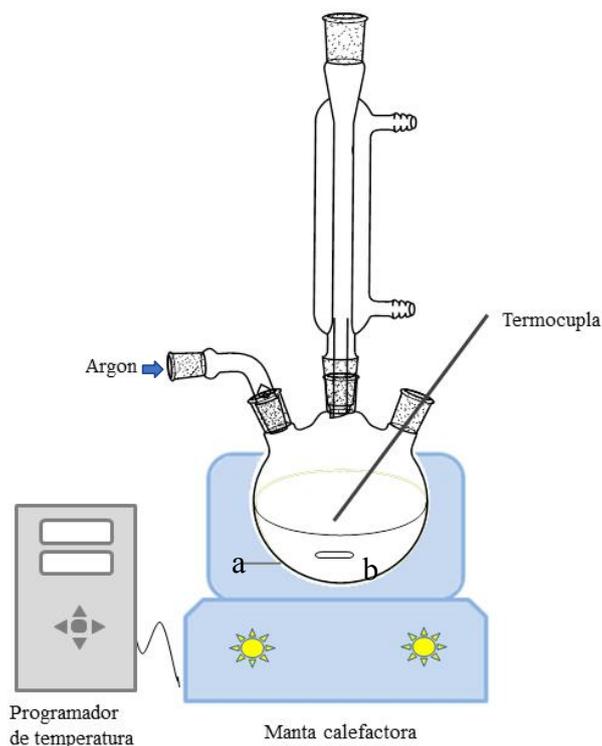
procedimientos se basan en la precipitación de núcleos, formados por unos pocos átomos metálicos y su posterior crecimiento. Como ya se describió en el Capítulo I, si se logra que las etapas de nucleación y crecimiento ocurran separadamente, es posible obtener una distribución monodispersa del tamaño de las NPs.

Uno de los métodos químicos más utilizados por su sencillez para obtener NPs metálicas monodispersas y estables, es la descomposición térmica de un precursor metálico (Salavati-Niasari, 2008; Pomogailo, 2014). La principal ventaja que presenta esta técnica de preparación es que las etapas de nucleación y crecimiento, implicadas en el mecanismo de formación de las NPs, pueden ser controladas. Al comienzo de la reacción, los precursores metálicos forman complejos metal-surfactante con determinados compuestos químicos (oleilamina, ácido oleico, trifenilfosfina, trioctilfosfina, 1,2-hexadecanediol, etc.) que luego, al alcanzar una elevada temperatura, son reducidos en solventes orgánicos de alto punto de ebullición (1-octadeceno, oleilamina, difeniléter, dibenciléter, entre otros), para obtener NPs estables y monodispersas (Pomogailo, 2014; Li, 2014).

Así, uno de los desafíos de este trabajo de tesis fue diseñar un método de síntesis reproducible que conduzca a la obtención de NPs uniformes y monodispersas de Ni. Para ello fue necesario controlar cuidadosamente las distintas variables operativas involucradas en las síntesis (temperatura, cantidad relativa de reactivos y solvente, tiempo de reacción, etc.) para evitar la aglomeración de las NPs y poder obtener una morfología, tamaño y distribución determinadas.

## **II-2. Obtención de NPs de Ni.**

La técnica de síntesis utilizada en este trabajo de tesis para obtener NPs de Ni, se basó en la metodología propuesta por Carencó (Carencó, 2010). En este método, se sintetizan NPs de Ni por descomposición térmica del precursor organometálico, acetilacetonato de níquel, Ni(acac)<sub>2</sub>, en presencia de un sistema con dos ligandos, trioctilfosfina (TOF) y oleilamina (OA). Este último reactivo además actúa como reductor del Ni<sup>2+</sup> y como solvente.



**Figura II-1.** Esquema del equipamiento utilizado para realizar la síntesis de NPs de Ni. a) Termocupla de control. b) Buzo magnético.

La reacción se llevó a cabo en un balón de tres bocas, provisto de un refrigerante y una termocupla de medida, dentro del cual se agregaron, a temperatura ambiente, 500 mg de Ni(acac)<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 98%), 9,00 mL de OA (Sigma-Aldrich, 70%) y 0,70 mL de TOF (Sigma-Aldrich, 97%). Inicialmente, la mezcla fue calentada a 120°C durante 15 minutos, para eliminar el oxígeno disuelto. Luego se calentó a reflujo, con una rampa de temperatura de 10°C/min, hasta alcanzar los 220°C. Esta temperatura se mantuvo durante 2 horas.

Debido a que el Ni se oxida fácilmente, la síntesis se realizó en flujo de un gas inerte (Ar) con un caudal volumétrico  $Q = 70 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Se trabajó con agitación magnética moderada y constante. Las diferentes rampas de calentamiento y temperaturas, fueron controladas utilizando una manta calefactora, provista de una termocupla de control y un programador de temperaturas, que permitió examinar cuidadosamente estas variables. En la Figura II-1, se muestra un esquema del equipamiento utilizado.

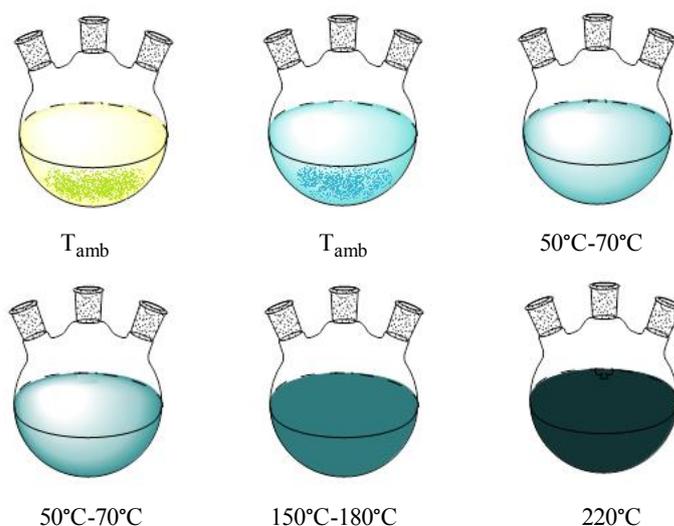


Figura II-2. Cambios observados durante el avance de la reacción.

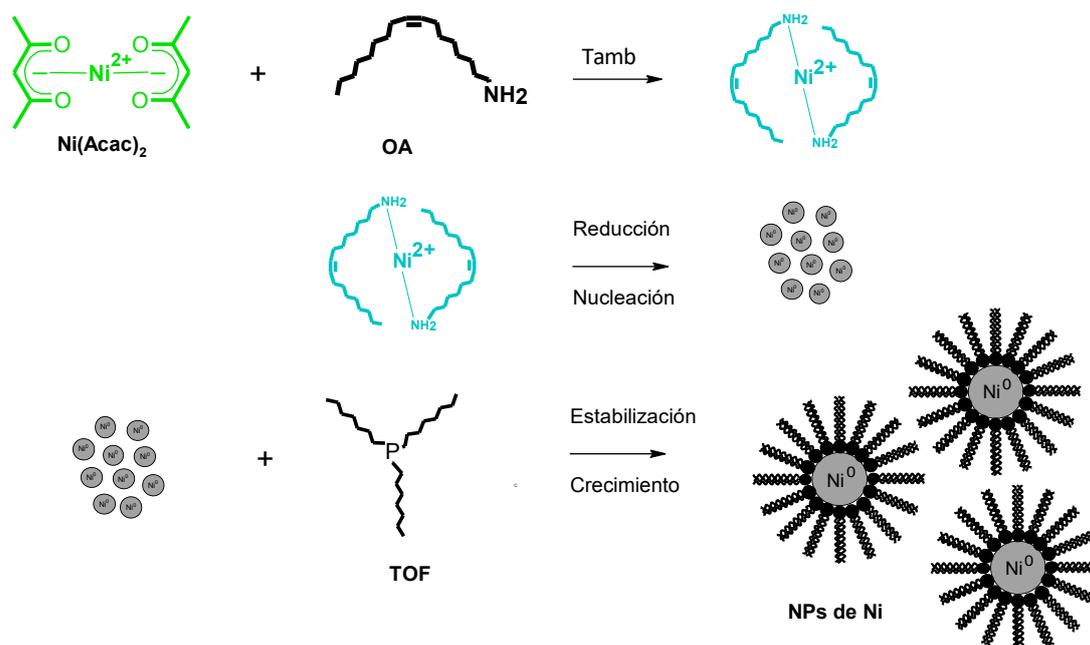


Figura II-3. Esquema del mecanismo involucrado en formación de NPs de Ni.

Cuando los reactivos,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (sólido de color verde), OA (líquido amarillento) y TOF (líquido incoloro) se mezclaron a temperatura ambiente, pudo observarse un sistema heterogéneo que rápidamente cambió su coloración a celeste. En esta etapa, los ligandos  $(\text{acac})^-$  son sustituidos por los grupos amino presentes en la OA (Carencó, 2012).

Cuando la temperatura se incrementó, entre los 50 °C a 70 °C, la mezcla se homogenizó y su coloración se tornó verde-turquesa. Finalmente, al alcanzar los 150 °C-200 °C la mezcla comenzó a oscurecerse, hasta volverse completamente negra y opaca cuando la temperatura llegó a 220 °C, indicando la formación de las NPs de Ni. En la Figura II-2, se muestra esquemáticamente los cambios observados durante el avance de la reacción y en la Figura II-3 el mecanismo involucrado en la formación de las NPs de Ni.

Una vez concluida la síntesis, la suspensión se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, para aislar las NPs del medio de reacción, se adicionaron 10 mL de acetona con el objetivo de aumentar la polaridad del medio y favorecer la precipitación de éstas. La separación se completó por centrifugación a 6000 rpm durante 10 minutos. Finalmente, las NPs fueron redispersadas en n-hexano.

Uno de los principales desafíos en la obtención de NPs es lograr diseñar un método de preparación reproducible, que permita obtener NPs con iguales características. Debido

**Tabla II-1** - Condiciones operativas utilizadas para las síntesis de Ni<sup>A</sup> y Ni<sup>B</sup> y principales características de las NPs obtenidas.

Muestra	VARIABLES OPERATIVAS					CARACTERIZACIÓN		
	a) Ni:TOF:OA	b) t/min	c) T/°C	d) Q/cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	e) V <sub>ϕ</sub> /°C min <sup>-1</sup>	f) D±σ/nm	Especie	Técnicas
Ni <sup>A</sup>	1:0,8:10	120	220	70	10	16,0 ± 0,2		TEM
						19,0 ± 0,5		DLS <sup>g)</sup>
							Ni <sup>o</sup>	DRX
							Ni <sup>o</sup>	SAED
							Ni <sup>o</sup>	MM <sup>h)</sup>
Ni <sup>B</sup>	1:0,8:10	120	220	70	10	20,0 ± 0,5		DLS <sup>g)</sup>
							Ni <sup>o</sup>	DRX

a) Relación molar entre los reactivos Ni(acac)<sub>2</sub>, TOF y OA.

b) Tiempo total de síntesis.

c) Temperatura final de síntesis.

d) Caudal volumétrico de Ar utilizado.

e) Velocidad de calentamiento.

f) Diámetro de las NPs obtenidas.

g) En ambos casos, las medidas de DLS tuvieron un índice de polidispersidad menor que 0,06.

h) Medidas Magnéticas.

a esto, una vez optimizadas las condiciones operativas, se realizaron dos síntesis con el fin de evaluar la reproducibilidad del método de obtención. Las NPs sintetizadas en cada partida se denominaron Ni<sup>A</sup> y Ni<sup>B</sup>. En la Tabla II-1 se muestran las condiciones operativas utilizadas para llevar a cabo ambas síntesis y algunos resultados de caracterización que serán discutidos a continuación. Como puede observarse, el método de síntesis resultó ser reproducible, obteniéndose la misma especie (Ni) y, dentro de los errores experimentales, NPs de igual tamaño medio.

### **II-3. Caracterización de las NPs de Ni.**

Las NPs sintetizadas fueron caracterizadas cuidadosamente mediante un conjunto de técnicas que permitieron estudiar su tamaño y naturaleza. Las técnicas utilizadas fueron las siguientes.

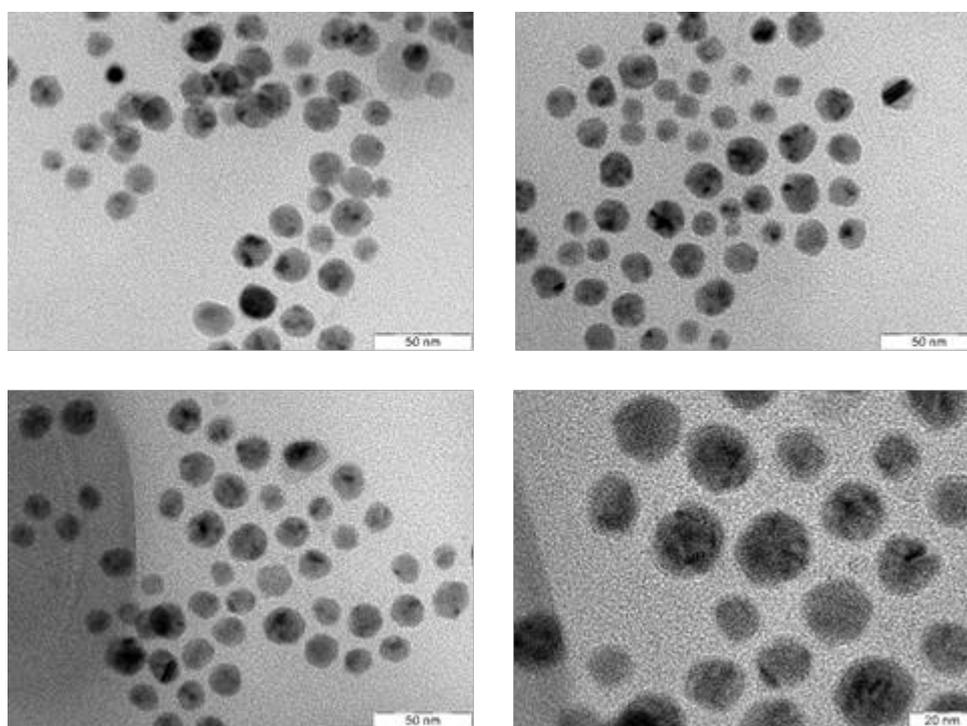
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Difracción de electrones de un área seleccionada (SAED)
- Dispersión dinámica de luz/dispersión cuasielástica de luz (DLS-QELS).
- Difracción de rayos X (DRX),
- Medidas magnéticas (MM)
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

#### **II-3.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones de un área seleccionada (SAED).**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una herramienta de gran utilidad en la caracterización de sistemas catalíticos heterogéneos que permite obtener información directa sobre la morfología y estructura del catalizador. Los ensayos fueron realizados utilizando un microscopio Philips CM 200 UT con una lente de alta resolución, con una resolución puntual de 0,2 nm. La fuente de electrones utilizada fue un filamento de LaB<sub>6</sub> operado a 200 keV. El microscopio se encuentra equipado con una cámara de adquisición digital CCD. El contraste y la iluminación fueron ajustados linealmente utilizando un programa de tratamiento de imágenes comercial. La estructura y

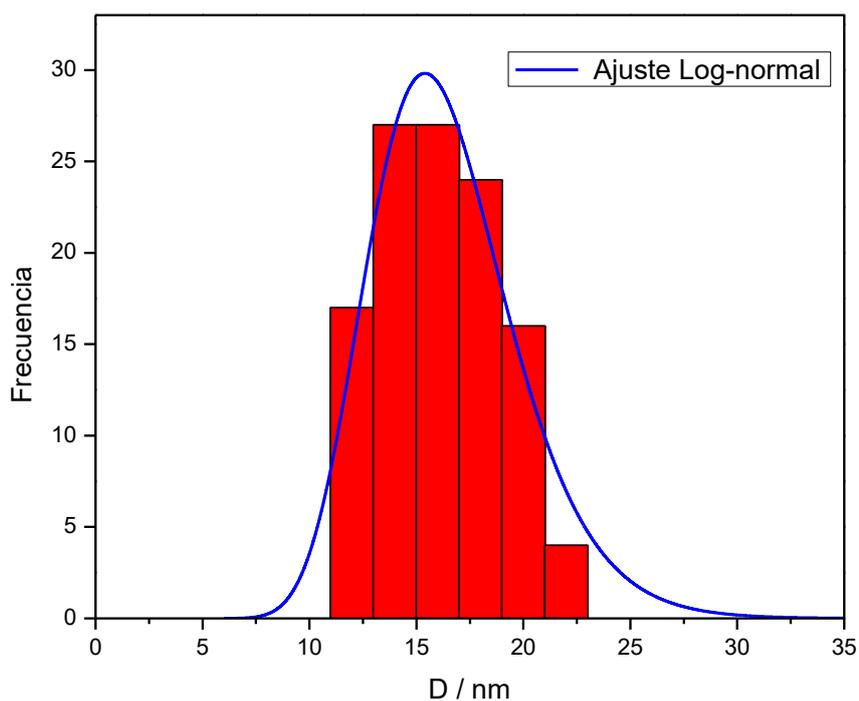
crystalinidad de las NPs fueron determinadas a partir de micrografías de difracción electrónica de un área seleccionada (SAED). La determinación estadística de los tamaños de NPs se realizó con el programa Image J 1.43U (Collins, 2007). El tamaño de partícula se informa como la media matemática  $\pm$  desviación standard ( $\sigma$ ). En todos los casos se promediaron más de 100 medidas analizando diferentes regiones del portamuestras. Las muestras se prepararon depositando una gota de cada suspensión sobre una grilla de cobre recubierta con un film de carbón amorfo.

En la Figura II-4 se muestran las micrografías de TEM de las NPs denominadas Ni<sup>A</sup>. Como puede observarse, presentan una morfología prácticamente esférica, no detectándose partículas facetadas. En la Figura II-5 se reporta el histograma construido a partir del conteo y la medición de tamaño de las NPs. Este histograma fue ajustado con una distribución log-normal (línea azul) ya que es la que mejor representa a sistemas de partículas con diámetros menores o iguales a 20 nm (Granqvist, 1976). A partir de estos ajustes pudo determinarse que el diámetro de las partículas obtenidas fue de  $16,0 \pm 0,2$  nm, tal como se muestra en la Tabla II-1. Nótese que por tratarse de distribuciones log-normal el tamaño medio más representativo se encuentra dado por la media geométrica



**Figura II-4.** Micrografías TEM de la muestra Ni<sup>A</sup>.

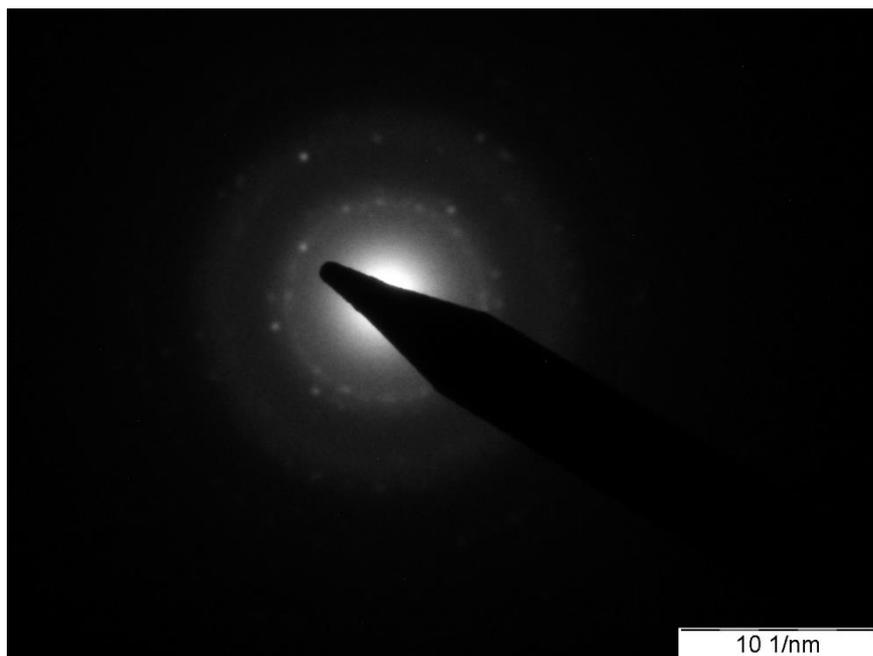
( $\mu_g$ ), ya que esta divide al área de la distribución en dos partes iguales y este es el valor reportado. Con el propósito de evaluar si la distribución de tamaños de NPs es monodispersa o no, se utiliza la denominada desviación standard relativa ( $\sigma_r$ ). Este parámetro se define como la desviación standard dividida por el diámetro medio. Una distribución de tamaños es considerada monodispersa siempre que el valor de  $\sigma_r \leq 5\%$  (Park, 2007). Como puede verse en ambas síntesis  $\sigma_r \cong 1\%$ . Por lo tanto, se ha conseguido una excelente monodispersidad. Considerando la discusión realizada en el Capítulo I acerca de los mecanismos de síntesis de NPs, es posible concluir que las condiciones operativas utilizadas han permitido separar adecuadamente las etapas de nucleación y crecimiento y se ha conseguido operar en condiciones de autorregulación de la distribución de tamaño durante el proceso de crecimiento (efecto de “enfoco”).



**Figura II-5.** Distribución de tamaño obtenida por TEM de la muestra Ni<sup>A</sup>.

Con el propósito de corroborar que la especie obtenida es Ni metálico, se realizaron ensayos de difracción de electrones de un área seleccionada de la muestra. El área más pequeña que puede ser analizada por esta técnica es del orden de 100 nm<sup>2</sup>. Para

las muestras presentes esto implica el análisis de alrededor de 20-25 NPs. En la Figura II-6 se muestran los anillos de difracción electrónica por la técnica de SAED y en la Tabla II-2 los espaciados interplanares obtenidos y su comparación con la base de datos. Como puede observarse a partir de la tabla hay una excelente concordancia con los valores conocidos de espaciamiento de red para Ni másico.



**Figura II-6.** Imagen SAED de la muestra Ni<sup>A</sup>.

**Tabla II-2.** Espaciados interplanares obtenidos por SAED y su comparación con la base de datos.

Muestra	Espaciados interplanares medidos por SAED	Espaciados interplanares obtenidos de base de datos	Plano cristalográfico asignado
Ni <sup>A</sup>	2,00	1,99	(1 1 1)
	1,67	1,73	(2 0 0)
	1,18	1,18	(2 2 0)

### **II-3.2. Dispersión dinámica de luz/dispersión cuasielástica de luz (DLS-QELS).**

La Dispersión dinámica de luz/dispersión cuasielástica de luz (DLS-QELS) es una técnica que da información acerca de la distribución de tamaño de las partículas. Los ensayos se realizaron sobre la suspensión de las NPs de Ni en un equipo comercial Zetasizer Nano (Nano ZSizer-ZEN3600, Malvern, U.K.) a temperatura ambiente. La fuente de luz es un láser de He/Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) y la dispersión de la luz se midió a un ángulo de  $\theta = 173^\circ$ .

En la Figura II-7 se muestran las distribuciones de tamaño de NPs obtenidas por DLS para las muestras denominadas Ni<sup>A</sup> y Ni<sup>B</sup>. En ambos casos los ajustes fueron realizados de igual manera (líneas rojas). En la tabla II-1 se informan los diámetros de NPs obtenidos a partir de la media geométrica. Como puede observarse, el diámetro medio obtenido por esta técnica tiene cierta diferencia con el determinado a partir de los ensayos TEM. La diferencia se explica debido a que por la técnica de DLS se mide el radio hidrodinámico, esto es, el radio de las NPs más el de la capa de surfactantes y solvente que las rodea inmediatamente. Así, en general, el tamaño de partícula determinado por DLS es algo mayor al obtenido por TEM. El grado de discrepancia entre los tamaños de partícula obtenidos por ambas técnicas dependerá de cuán distintos resulten los índices de refracción de las diferentes especies involucradas (Xu, 2002). A pesar de lo expuesto, es importante mencionar que la técnica de DLS tiene la ventaja de que las muestras necesitan una mínima preparación previa y el ensayo es muy rápido. Además, los resultados obtenidos son estadísticamente más significativos que los alcanzados por TEM ya que el volumen de suspensión analizado contiene un número de NPs mucho mayor que las depositadas en las grillas de TEM. Por otro lado, cuando las partículas son pequeñas con respecto a la longitud de onda del láser utilizado (típicamente menores que  $\lambda/10$ , o sea alrededor de 60 nm para el caso de un láser de He/Ne), la dispersión de la luz por las partículas se encuentra representada por el modelo de Rayleigh. De acuerdo al mismo, la intensidad de la luz dispersada es proporcional al diámetro de la partícula elevado a la sexta potencia. Por esta razón, la técnica resulta extremadamente sensible a los cambios en el ancho de la distribución de tamaños de partícula, ya que lo que se mide es la intensidad de la luz dispersada y resulta muy

adecuada para determinar la monodispersidad de las suspensiones. Ambas muestras produjeron índices de polidispersidad menores a 0,06.

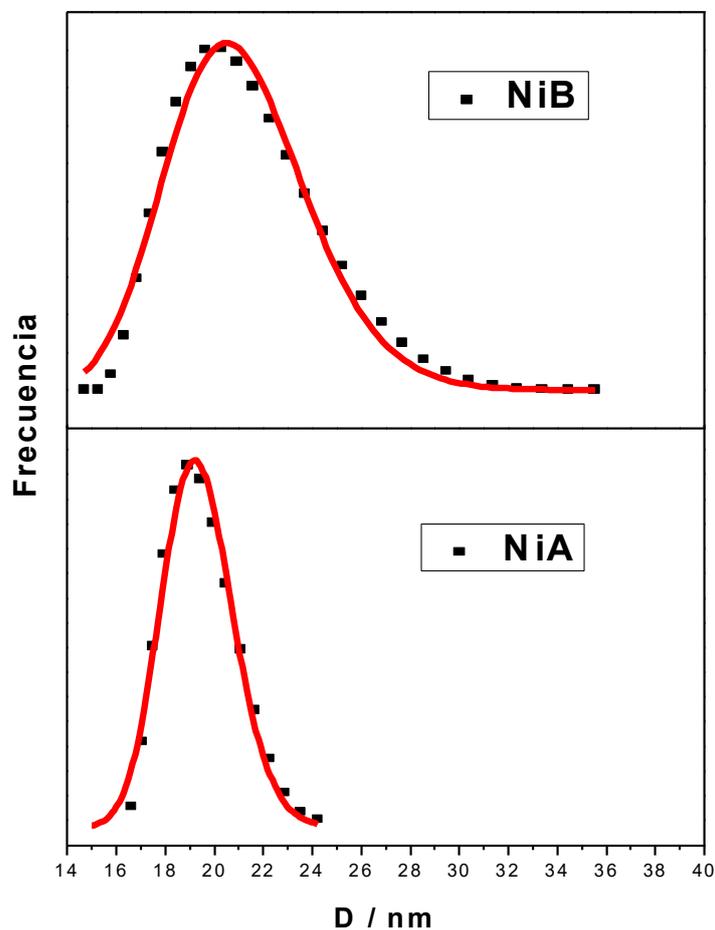


Figura II-7. Distribuciones de tamaños de las muestras Ni<sup>A</sup> y Ni<sup>B</sup> obtenidas por DLS.

*Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas, de la Tabla II-2 puede observarse que los resultados obtenidos con las técnicas de TEM y DLS, indican que las muestras Ni<sup>A</sup> y Ni<sup>B</sup> contienen NPs monodispersas del mismo diámetro, concluyendo que el método de preparación es reproducible.*

### II-3.3. Difracción de rayos X (DRX).

Los ensayos de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Philips PW 1710 automatizado, con un monocromador de grafito y utilizando la radiación K<sub>α</sub> del Cu (λ

= 1.5406 Å) en el rango de  $2\theta = 30-80^\circ$  con pasos de  $0,05^\circ$  y un tiempo de conteo de 6 s/paso. En la Figura II-8 se muestra los difractogramas de las NPs de las muestras denominadas Ni<sup>A</sup> y Ni<sup>B</sup>. En los dos casos se detectaron picos en  $2\theta = 44,3; 51,3$  y  $76,4^\circ$ . La posición de estos tres picos tiene una muy buena concordancia con las difracciones producidas por los planos cristalográficos (1 1 1), (2 2 0) y (2 0 0) de una celda unidad cúbica centrada en las caras (f.c.c.) típica del Ni metálico [PDF 88-2326]. El ensanchamiento de los picos de difracción es característico de sistemas de partículas de muy pequeño tamaño. En primera instancia, la presencia de una fase de NiO no puede ser completamente descartada ya que el pico más intenso de esta especie aparece en  $2\theta = 43,3^\circ$  [PDF 89-7390]. Debido al considerable ensanchamiento de los picos de Ni, resulta probable que el lado izquierdo de la señal de  $44,3^\circ$  oculte un pico muy pequeño de NiO. Sin embargo, la ausencia de cualquier otro pico típico del NiO, tal como el de  $2\theta = 37,0^\circ$ ,

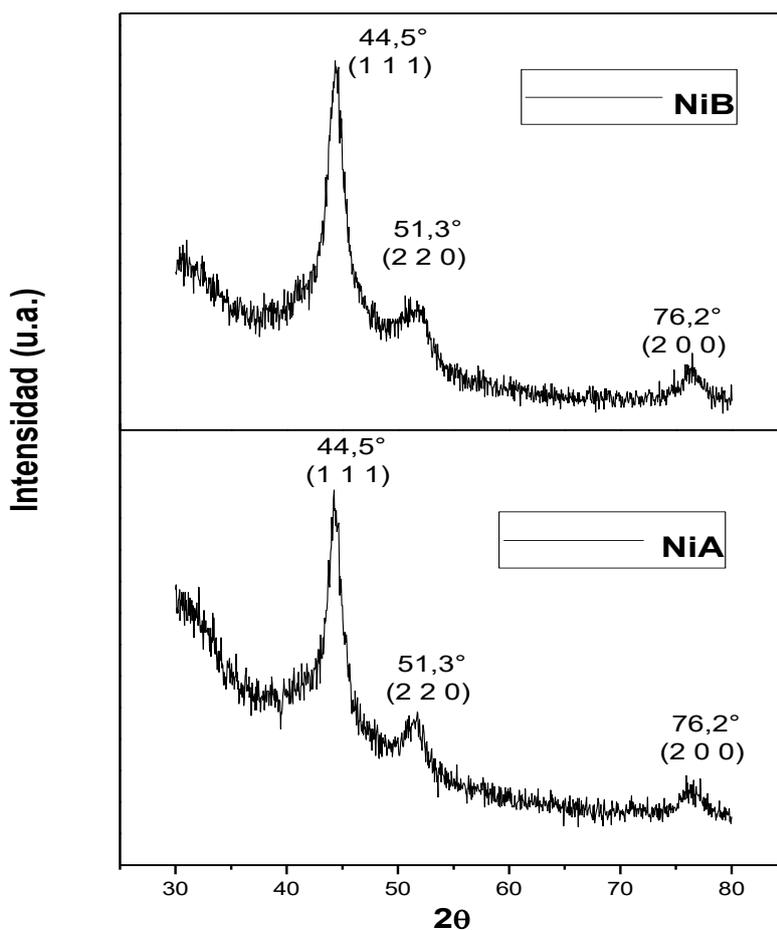


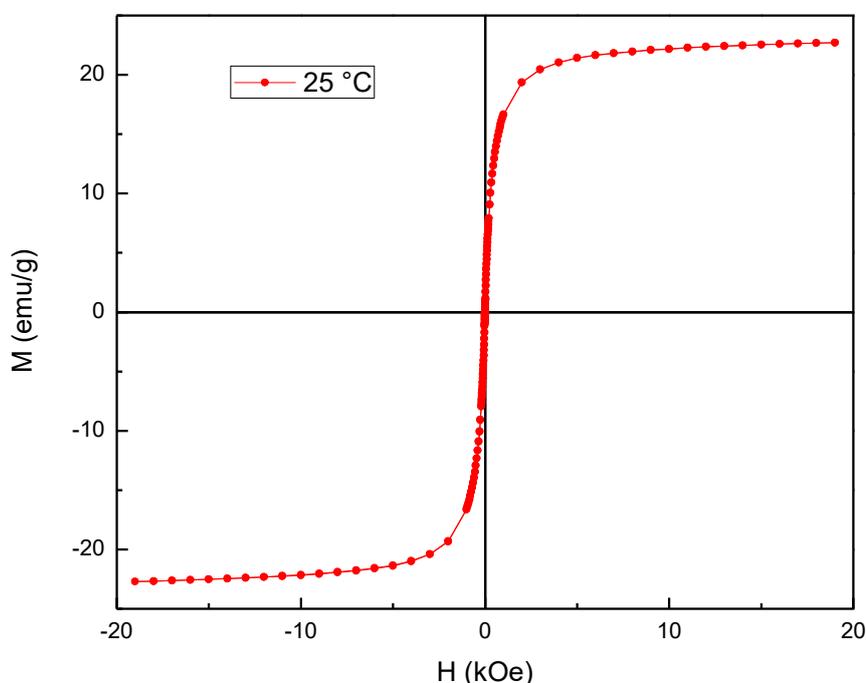
Figura II-8. Difractogramas de las muestras Ni<sup>A</sup> y Ni<sup>B</sup>.

indica que, si esta fase estuviese presente, sus cantidades serían despreciables. *Por lo tanto, es posible concluir que la especie obtenida por este método de síntesis es Ni metálico con estructura cristalina f.c.c.. Este resultado es concordante que el obtenido a partir de los anillos de difracción electrónica por la técnica de SAED, tal como fue descrito en el apartado anterior.*

### **II-3.4 Medidas magnéticas (MM).**

Las medidas magnéticas se realizaron utilizando un sistema de medidas de propiedades magnéticas multipropósito (MPMS) con un dispositivo de medición superconductor de interferencia cuántica (SQUID) de Quantum Design. Las curvas de magnetización versus campo magnético aplicado (M vs H) fueron registradas a 25 °C, hasta un campo aplicado máximo de 20 kOe. Las curvas de magnetización (M) versus temperatura, en condiciones de enfriamiento sin campo externo aplicado (zero field cooling, ZFC) y de enfriamiento con campo externo aplicado (field cooling, FC), fueron registradas a 100 Oe. Las muestras se preparan cargando la suspensión de NPs en el interior de una cápsula de plástico con una micropipeta. Es necesario cargar, aproximadamente, unos 5 mg de NPs. Dependiendo de la concentración de la suspensión, en general es necesario realizar varias cargas, evaporando el hexano entre una carga y otra a temperatura ambiente. Luego de hacer las medidas, las muestras (sin retirarse de las cápsulas de plástico) fueron calcinadas en aire para eliminar toda la materia orgánica. El óxido de níquel residual fue disuelto en una mezcla de HCl(c) y HNO<sub>3</sub>(c) y la concentración de Ni<sup>+2</sup> fue determinada por absorción atómica. Este procedimiento permitió normalizar todas las medidas magnéticas a la masa real de níquel contenida en la muestra de las NPs ensayadas. De esta manera, valores tales como la magnetización de saturación no presentan los errores que se pueden generar, por ejemplo, por la masa adicional debida al surfactante anclado en la superficie de las NPs y aquellos provenientes de la determinación de la concentración de Ni en la suspensión de hexano y de las medidas de los volúmenes de las sucesivas cargas con la micropipeta en la cápsula de plástico. Debido a que las medidas magnéticas se realizan con masas muy pequeñas, del orden de 3-5 mg, es importante tener en cuenta estas correcciones.

En la Figura II-9 se reportan las medidas de M vs. H realizadas en las NPs correspondientes a la partida Ni<sup>A</sup>, a 25 °C hasta un campo externo aplicado máximo de 20 kOe y en la Figura II-10 se reporta la dependencia térmica de la magnetización de las NPs utilizando la técnica denominada Zero Field Cooling - Field Cooling (ZFC-FC). La curva de ZFC se obtuvo enfriando las NPs en ausencia de campo externo y calentando, luego, desde una temperatura muy baja (-269 °C) en presencia de un campo externo constante (100 Oe). Posteriormente, se volvió a enfriar la muestra hasta la temperatura inicial siempre en presencia del mismo campo externo, obteniéndose la curva de FC.



**Figura II-9.** Curvas de magnetización de la muestra Ni<sup>A</sup> a 25 °C.

A partir de la medida de M vs H realizada a temperatura ambiente se obtuvo una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 23 emu/g de Ni. Este valor es coincidente con otros reportados para NPs de Ni metálico de tamaño semejante. Así, Carencó y col. (Carencó, 2010) obtuvieron un valor de  $M_s = 25$  emu/g para NPs de Ni metálico f.c.c. de 21 nm de diámetro e Ishizaki y col. obtuvieron un valor de 32 emu/g para NPs del mismo tamaño (Ishizaki, 2016). El valor de  $M_s$  para Ni metálico másico es de 54 emu/g. Esta disminución

de la saturación de magnetización, cuando se trabaja con NPs magnéticas, es un fenómeno bien documentado. Así el primer reporte al respecto data del año 1971 y fue atribuido a la presencia de una delgada capa superficial cuyos spines se encuentran desordenados magnéticamente (comúnmente denominada “capa magnética muerta”) (Coey, 1971). La misma no contribuye a la magnetización total de las NPs y tiene un efecto relativo cada vez más importante cuanto más pequeñas son estas. Sin embargo, otros fenómenos pueden contribuir a esta disminución, tales como la presencia de surfactantes o, en casos como el Ni (cuyo óxido es antiferromagnético), a una ligera oxidación superficial. Si este efecto estuviese presente la existencia de dos fases, ferro y antiferromagnética en contacto “íntimo”, produce una energía de interacción que se manifiesta con el fenómeno conocido como “exchange bias”. Esta energía magnética adicional conduce a un desplazamiento en la curva de M vs. H a lo largo del eje “H” en un valor denominado  $H_b$  (corrimiento por “exchange bias”). Sin embargo, en las presentes muestras no se detectó dicho corrimiento. Por esta razón, se puede descartar la oxidación superficial de las NPs de Ni. Probablemente, la ausencia de oxidación sea el resultado del efecto protector de los surfactantes, especialmente de la TOF (como se discutirá en el siguiente inciso). Además,

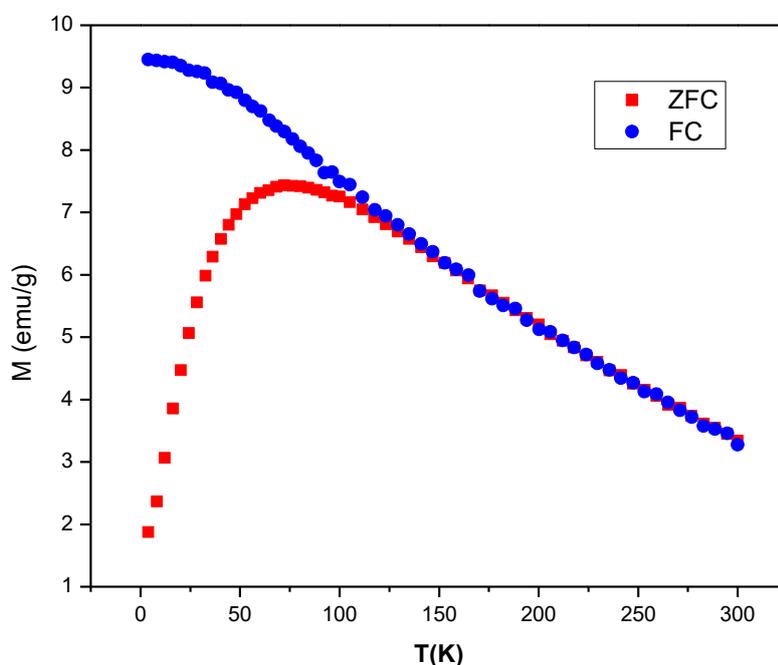


Figura II-10. Curvas ZFC-FC de la muestra de Ni<sup>A</sup>.

en la curva de M vs. H a 25 °C no se observa histéresis magnética, es decir que la coercitividad de estas NPs a temperatura ambiente es despreciable. Esto indica que las NPs de Ni, del orden de los 20 nm de diámetro, se encuentran en un régimen de relajación superparamagnético a 25 °C. Este fenómeno aparece en sistemas de NPs magnéticas por debajo de un cierto tamaño crítico porque el vector de magnetización resultante de cada NPs (que son lo suficientemente pequeñas para ser monodominios magnéticos) cambia de una dirección “fácil” de magnetización a otra con una frecuencia superior a la frecuencia de medida de la técnica empleada (Krishnan, 2006; Lim, 2010). Ishizaki y col. reportaron que NPs de Ni con tamaños del orden de 20 nm o inferiores se encuentran en régimen de relajación superparamagnética a temperatura ambiente (Ishizaki, 2016). ***Por lo tanto, los presentes resultados constituyen una corroboración de que las NPs obtenidas se encuentran constituidas por una única especie: Ni metálico con estructura f.c.c y su tamaño es del orden de los 20 nm.***

Las curvas de magnetización ZFC y FC de las NPs se muestran en la Figura II-10. El comportamiento es típico de una disposición de NPs superparamagnéticas, cuyos momentos magnéticos se bloquean progresivamente (dejan de fluctuar entre una dirección fácil de magnetización y otra) cuando la temperatura disminuye, de acuerdo con la distribución de sus temperaturas de bloqueo, en concordancia con lo observado a partir de los resultados de M vs. H. La magnetización ZFC presenta un máximo en  $T_{max} = -201$  °C (10 K). Dicho máximo se encuentra asociado con la temperatura de bloqueo promedio  $\langle T_B \rangle$  por la siguiente ecuación:

$$T_{max} = \beta \langle T_B \rangle$$

Donde  $\beta$  es una constante de proporcionalidad que depende del tipo de distribución de tamaño. Para una distribución log-normal, como es el caso de las presentes NPs, el valor de  $\beta$  está comprendido típicamente en el rango 1,5-2,5 (Peddis, 2008; Gittleman, 1974). Teniendo en cuenta este intervalo de valores,  $\langle T_B \rangle$  se encuentra comprendido entre -244 y -225 °C (29 y 48 K). ***Este rango, sumamente estrecho de temperaturas promedio de bloqueo, es una nueva demostración de la monodispersidad de las muestras.***

Las curvas FC y ZFC se separan por debajo de una temperatura llamada temperatura de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ), que está asociada con el bloqueo de las partículas

más grandes. Para obtener el valor de  $T_{irr}$  se busca gráficamente la temperatura en la cual (Peddis, 2008; Del Bianco, 2002):

$$\left( \frac{M_{ZFC} - M_{FC}}{M_{ZFC a 4K}} \right) \leq 3\%$$

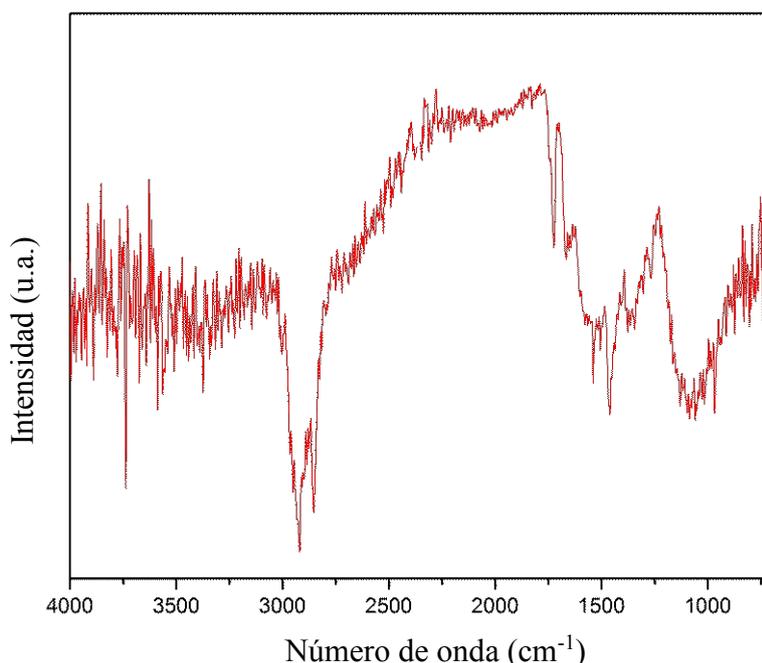
Para estas NPs,  $T_{irr} = -191 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (82 K). La diferencia entre  $T_{irr}$  y  $T_{max}$  proporciona una medida del ancho de la distribución de las temperaturas de bloqueo y, por ende, del ancho de la distribución del tamaño de NPs. Para ello, se supone que las NPs poseen la misma constante de anisotropía y que no existen interacciones magnéticas entre las mismas. En la presente muestra,  $T_{irr} - T_{max} = 10 \text{ K}$ . ***Este es un rango muy estrecho de temperaturas, lo que confirma, a partir de la evaluación de parámetros independientes a los discutidos previamente, la existencia de la monodispersidad en la distribución de tamaños de NPs.*** Finalmente, en la curva de FC se observa un muy ligero “aplanamiento” en los valores de magnetización entre, aproximadamente,  $-261$  y  $-269 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (12 y 4 K). Dicho resultado indica que en este arreglo de NPs las interacciones magnéticas dipolares son despreciables. En el siguiente apartado se demostrará que las NPs de Ni se encuentran coordinadas superficialmente con moléculas de TOF. Considerando las similitudes estructurales entre las moléculas de TOF y de óxido de trioctilfosfina (TOFO), se puede estimar que el diámetro cinético de la primera es del orden de 1,1 nm (Zheng, 2008). ***Por lo tanto, es posible concluir que una separación mínima del orden de 2.2 nm entre NPs de Ni metálico de 20 nm de diámetro es suficiente para anular posibles interacciones dipolares magnéticas. Esta es una conclusión importante ya que la inexistencia de dichas interacciones evita posibles aglomeraciones de las NPs.***

### II-3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Con el propósito de determinar si la OA y la TOF permanecen coordinadas a la superficie de las NPs luego de su síntesis, aislamiento y purificación, se realizaron ensayos por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Para ello se utilizó un espectrofotómetro FT/IR Jasco model 4200 provisto de una celda de reflectancia difusa IR PIKE con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . En cada caso, se acumularon

de 200 a 400 escaneos. Para realizar el ensayo se procedió a un mezclado mecánico de la suspensión de las NPs con KBr. La mezcla fue posteriormente secada cuidadosamente.

El espectro FT-IR de las NPs de Ni se muestra en la Figura II-11. En la Tabla II-3 se detallan los picos detectados y sus respectivas asignaciones. Las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces (C-H) y las vibraciones en ángulo (“bending”) de los grupos (CH<sub>3</sub>) pueden ser asignadas a los grupos alquilo de la OA y de la TOF (Chen, 2010; Guo, 2013; Sreethawong, 2014). Así, a partir de estas señales no es posible distinguir entre ambos compuestos. Sin embargo, las vibraciones “bending” de (=C-H), (-C=C) y (-N-H) son exclusivas de la OA y esto permite confirmar su presencia en la superficie de las NPs (Chen, 2010; Carencio 2010). Por otro lado, la presencia de otras bandas “bending” de (CH<sub>3</sub>) y de varias bandas de estiramiento (C-P) en el rango de 1159-1023 cm<sup>-1</sup> indican que también la TOF se encuentra adsorbida sobre las NPs de Ni (Guo, 2013; Sreethawong 2014). La reacción entre la OA y los grupos acetilacetonato durante la síntesis de las NPs genera grupos



**Figura II-11.** Espectro FT-IR de las NPs de Ni.

carbonilos cuyo pico de estiramiento típico aparece a  $1724\text{ cm}^{-1}$  (Senevirathne, 2007). Finalmente, la banda presente en  $1080\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada al estiramiento de grupos (P=O) unidos a átomos superficiales de Ni (Winnischofer, 2008). Esta especie se produciría por oxidación de la TOF durante el proceso de purificación de las NPs y su manipulación al preparar las muestras para obtener el espectro de FT-IR, ya que estos pasos se realizaron con exposición al aire e implicaron la evaporación del solvente.

**Tabla II-3.** Asignación de las bandas FT-IR de las NPs obtenidas.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional <sup>a</sup>	Asignación	Ref. <sup>b</sup>
3002	$\delta(=\text{C}-\text{H})$	OA	[a]
2922, 2854	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$	OA / TOF	[a-c]
1724	$\nu(\text{C}=\text{O})$	(OA+acac)	[d]
1668	$\delta(-\text{C}=\text{C})$	OA	[a]
1580	$\delta(-\text{N}-\text{H})$	OA	[e]
1500	$\delta(\text{CH}_3)$	TOF	[b]
1460	$\delta(\text{CH}_3)$	OA / TOF	[a,b]
1380	$\delta(\text{CH}_3)$	TOF	[b]
1159 – 1023	$\nu(\text{C}-\text{P})$	TOF	[c]
1080	Ni-P=O	Oxidación de TOF	[f]
966	$\delta(=\text{C}-\text{H})$	OA	[e]
720	$\nu(-\text{CH}_2-)_n$ ( $n \geq 4$ )	OA / TOF	[b]

<sup>a</sup>  $\nu_{\text{s}}$  = vibración de estiramiento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$  = vibración de estiramiento asimétrico;  $\delta$  = vibración “bending”.

<sup>b</sup> Referencias: [a] Mourdikoudis, 2013. [b] Chen, 2009. [c] Guo, 2013. [d] Carencó, 2010. [e] Sreethawong, 2014. [f] Senevirathne, 2007.

*Como se mencionó en el apartado precedente, esta capa estable de OA y TOF que recubre a las NPs tiene la ventaja de impedir su aglomeración por interacciones dipolares magnéticas, permitiendo que la suspensión en hexano resulte estable en el tiempo y que el Ni no se oxide. Sin embargo, como se describirá más adelante, cuando las NPs de Ni son empleadas en la preparación de catalizadores heterogéneos para reacciones de hidrogenación quimioselectivas, dicha capa impide el acceso de las moléculas del sustrato a ser hidrogenado a los sitios catalíticamente activos. Por este motivo, fue necesario estudiar diferentes métodos que conduzcan a su eliminación.*

#### **II-4. Estudio de la influencia de las condiciones operativas sobre el tamaño de las NPs sintetizadas.**

Con el propósito de estudiar la influencia de las variables operativas sobre el tamaño de las NPs obtenidas, se realizaron diferentes ensayos modificando las condiciones de la síntesis. Así, se estudió la influencia de las siguientes variables sobre el diámetro de las NPs de Ni:

- Relación molar de los reactivos Ni:TOF:OA.
- Pureza del surfactante TOF.
- Tiempo de síntesis,  $t$ .
- Velocidad de calentamiento,  $V_{\phi}$ .
- Agregado de un reactivo con mayor poder reductor que la OA.

##### **II-4.1. Influencia de relación molar Ni:TOF:OA.**

En estos ensayos se buscó evaluar la influencia de la relación molar Ni:TOF:OA sobre el tamaño de las NPs. Para ello se realizaron síntesis similares a las descritas en la sección II-2 pero disminuyendo la relación molar Ni:TOF. Así, se utilizaron 500 mg de Ni(acac)<sub>2</sub> pero se duplicaron los moles del surfactante, TOF. Para evitar modificar la concentración de Ni en el medio de síntesis, se agregó 1-octadeceno (1-ODE), un solvente cuya única función es mantener constante el volumen final de dicho medio. Mantener constante la concentración de Ni es fundamental para garantizar que en las diferentes síntesis no varíe la velocidad de formación de los núcleos de cristalización y, por ende, el número de los mismos en la etapa de nucleación. Si esto ocurriera, podría provocar una diferencia de tamaños que no es posible vincular únicamente al cambio en la relación molar Ni:TOF.

Para este estudio se realizaron dos síntesis de NPs de Ni. En la primera de ellas, a la que denominamos Ni<sup>C</sup>, se utilizó la relación molar elegida originalmente, Ni:TOF:OA = 1:0,8:10 (muestra Ni<sup>C</sup>). En la segunda preparación, a la que llamamos Ni<sup>D</sup>, se duplicó la cantidad de TOF, empleando una relación Ni:TOF:OA = 1;1,6:10. En la Tabla II-4 se muestran las condiciones operativas utilizadas en las síntesis, manteniendo la concentración de Ni constante y el diámetro medio de las NPs obtenidas.

**Tabla II-4.** Influencia de la modificación en la relación molar Ni:TOF:OA. Condiciones operativas y tamaño de las partículas obtenidas.

Muestra	Condiciones operativas					Caracterización	
	Ni:P:OA	t/min	T/°C	Q/cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	V <sub>ϕ</sub> /°C min <sup>-1</sup>	D/nm	Técnica
Ni <sup>C</sup>	1:0,8:10	120	220	70	10	21,0 ± 0,5	DLS
Ni <sup>D</sup>	1:1,6:10	120	220	70	10	16,0 ± 0,5	DLS

Como ya se mencionó en la sección II-3.1, la monodispersidad de las NPs al utilizar la relación molar Ni:TOF:OA = 1:0,8:10 indica que en las condiciones de síntesis fue posible separar las etapas de nucleación y crecimiento y se ha conseguido operar en condiciones de autorregulación de la distribución de tamaño durante el proceso de crecimiento (efecto de “enfoco”). Una de las razones que ha permitido separar ambas etapas reside en que al utilizar un exceso de OA (recordar que esta constituye el solvente del medio de reacción y el reductor del Ni<sup>2+</sup>) se consigue que ocurra la denominada “explosión de nucleación”. De esta manera, rápidamente se forma una gran cantidad de núcleos de cristalización y la sobresaturación aumenta muy velozmente, agotándose en un período de tiempo muy breve la disponibilidad de Ni<sup>2+</sup> para formar nuevos núcleos y dicho proceso se detiene. A continuación, el TOF se coordina sobre la superficie de las NPs que se van formando y limita su agregación. Como puede observarse, el tamaño de las NPs resulta poco sensible al cambio de la relación molar Ni:TOF, ya que al duplicar la cantidad de TOF, el diámetro experimenta una disminución del orden del 20%. Este resultado indica que incluso cantidades pequeñas de TOF estabilizan las NPs a través de la coordinación en la superficie y limitan la agregación de los núcleos. ***La baja sensibilidad a la relación molar Ni:TOF indicaría que en este rango de contenidos de TOF probablemente la superficie de las NPs se encuentra saturada con fosfina y se ha alcanzado el tamaño más pequeño posible, en relación directa con el número de núcleos creados inicialmente.***

Un aspecto importante para destacar es que Carencó y col. (Carencó, 2010) obtuvieron NPs de 9 nm para estas mismas condiciones operativas. Considerando que las concentraciones iniciales de sal de Ni, OA y TOF son las mismas, es lógico suponer que los valores de sobresaturación “S” de ambos sistemas sean iguales (o al menos muy

similares). Si en cambio se analiza el otro parámetro adimensional que interviene en la velocidad de crecimiento de las NPs (capítulo I, ecuación 18):

$$K = \frac{RT}{2\gamma V_m} \frac{k_{c-Monómeros}}{k_p^0}$$

Puede verse que K es función directa del coeficiente de transferencia de materia de monómeros a través de la película estanca de espesor “ $\delta$ ” que rodea a las NPs en crecimiento. Es ampliamente conocido que un coeficiente de este tipo es función de las propiedades fluidodinámicas del sistema y de las propiedades de transporte del mismo, ya que:

$$k_{c-Monómeros} = k_{c-Monómeros}(Re, Sc)$$

Donde:

$$Re = \text{número de Reynolds} = \frac{\rho_{suspensión} V_c D_{NPs}}{\mu_{suspensión}}$$

$$Sc = \text{número de Schmidt} = \frac{\mu_{suspensión}}{\rho_{suspensión} D_{Monómeros-suspensión}}$$

$\delta_{suspensión}$  = densidad de la suspensión.

$\mu_{suspensión}$  = viscosidad de la suspensión.

$V_C$  = velocidad característica del sistema, por ejemplo, velocidad tangencial en el extremo del rotor.

$D_{NPs}$  = diámetro medio de las NPs.

$D_{Monómeros-suspensión}$  = difusividad de los monómeros a través de la película estanca  $\delta$ .

Una agitación más eficiente conduciría a una disminución en el espesor de la película estancada “ $\delta$ ” y a un aumento en el valor de  $k_{c-Monómeros}$ . Este efecto produciría un aumento en K. Utilizando el gráfico de  $(dr^*/dt^*)$  vs  $r^*$  (capítulo I, figura I-3) y comparando las curvas para  $K = 0,01$  y  $K = 1$ , en los valores de  $r^* = r^*_{Max}$  y  $r^* = 5$ , es posible determinar que la velocidad de crecimiento de las NPs disminuye en ese rango de  $r^*$  en un 77% para  $K = 0,01$  mientras que sólo lo hace en un 48 % para  $K = 1$ . Es decir, un sistema con un control difusional más importante (menor  $k_{c-Monómeros}$  y menor K)

detiene su crecimiento de NPs mucho más rápidamente que en el caso opuesto. Por este motivo, podría concluirse que el sistema utilizado para realizar la reacción de síntesis de NPs en esta tesis posee una mayor eficiencia de agitación y por lo tanto un menor control difusional que el empleado por Carencó y col. (Carencó, 2010). Este resultado resulta coherente con el hecho de que en el presente trabajo se utilizó un volumen total de reacción igual a la cuarta parte del empleado por estos autores. ***La conclusión más importante que puede extraerse de este análisis es que el tamaño final de las NPs obtenidas resulta función de la eficiencia de la agitación del medio de reacción y, por lo tanto, de las numerosas variables que afectan a esta propiedad en un reactor tanque agitado. Este efecto no ha sido contemplado en la bibliografía.***

#### **II-4.2 Influencia de la pureza del surfactante, TOF.**

A partir del contacto con la Dra. Carencó, quien pertenece a uno de los grupos de investigación más destacados en la síntesis de NPs de Ni, resultó interesante evaluar el efecto de la pureza de la TOF sobre el tamaño de las NPs obtenidas. Para ello se realizó un ensayo con TOF de menor pureza (90 %) ya que, aparentemente, algunas de las impurezas presentes podrían actuar como surfactantes más efectivos que la propia TOF. Este efecto permitiría lograr menores tamaños de NPs. La muestra obtenida en esta síntesis fue denominada Ni<sup>E</sup>. Todas las demás variables operativas se mantuvieron iguales a las utilizadas en la síntesis de la muestra Ni<sup>C</sup>, donde se empleó TOF de 97% de pureza.

Estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) de <sup>31</sup>P en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> parecen indicar la presencia de impurezas iónicas del tipo PR<sub>4</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup> y PHR<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup> (R = grupo orgánico; X<sup>-</sup> = haluro) (Carencó, 2011). Las mismas serían capaces de cumplir dos roles; como surfactantes y como agentes pasivantes, ya que los haluros podrían formar una capa fuertemente enlazada al metal superficial. Estas características convertirían a dichas impurezas en surfactantes más efectivos que la propia TOF.

Sin embargo, como puede observarse en la Tabla II-5, en las condiciones operativas empleadas en este trabajo de tesis, la pureza del surfactante no posee influencia en el tamaño de las NPs de Ni. ***A partir de las consideraciones realizadas en el apartado II-4.1, si la relaciones molares Ni:TOF son suficientes para saturar la superficie de las NPs, resultaría lógico que la presencia de otros componentes, aún con una mayor***

efectividad como surfactantes, no afecten el tamaño final de las NPs. Obviamente, como ya se aclaró, esta conclusión seguirá siendo válida mientras no se modifique la eficiencia de agitación del sistema de síntesis.

**Tabla II-5.** Influencia del cambio de pureza del surfactante. Condiciones operativas y tamaño de las partículas obtenidas (Ni<sup>C</sup> utiliza TOF 97% y Ni<sup>E</sup> TOF 90%).

Muestra	Condiciones operativas					Caracterización	
	Ni:P:OA	t/min	T/°C	Q/cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	V <sub>φ</sub> /°C min <sup>-1</sup>	D/nm	Técnica
Ni <sup>C</sup>	1:0,8:10	120	220	70	10	21,0 ± 0,5	DLS
Ni <sup>E</sup>	1:0,8:10	120	220	70	10	20,0 ± 0,5	DLS

#### II-4.3. Influencia del tiempo de reacción.

Para evaluar el efecto del tiempo de reacción sobre los resultados alcanzados se realizó una síntesis a 220 °C donde esta variable se redujo a la mitad. Esta muestra fue denominada Ni<sup>F</sup>. El resto de las condiciones fueron idénticas a las empleadas en la partida de Ni<sup>C</sup>. La etapa durante la cual la temperatura se mantiene a un valor constante de 220 °C corresponde al crecimiento de los núcleos de cristalización. Por esta razón, sería esperable que un menor tiempo de crecimiento conduzca a un menor tamaño de las NPs.

**Tabla II-6.** Efecto del cambio en el tiempo de reacción. Condiciones operativas y tamaño de las partículas obtenidas.

Muestra	Condiciones operativas					Caracterización	
	Ni:P:OA	t/min	T/°C	Q/cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	V <sub>φ</sub> /°C min <sup>-1</sup>	D/nm	Técnica
Ni <sup>C</sup>	1:0,8:10	120	220	70	10	21,0 ± 0,5	DLS
Ni <sup>F</sup>	1:0,8:10	60	220	70	10	17,0 ± 0,5	DLS

En la Tabla II-6 se muestran los resultados obtenidos y se los compara con los de la muestra Ni<sup>C</sup>. Como puede observarse, el tamaño de las NPs presenta una disminución del orden del 20% cuando el tiempo de reacción a 220 °C se reduce a la mitad. *Este*

resultado indica que a los 60 min de síntesis prácticamente se han agotado los monómeros existentes en suspensión para generar crecimiento en las NPs. Nuevos ensayos serían necesarios para establecer con mayor precisión el tiempo óptimo de síntesis que permita el consumo total de monómeros maximizando el rendimiento de la reacción. Para iguales relaciones de reactivos, Ishizaki y col. (Ishizaki, 2016) encontraron un tiempo óptimo de síntesis de 60 min. Una vez más se destaca la necesidad de optimizar esta variable en función del grado de eficiencia de mezclado del reactor.

#### II-4.4. Influencia de la velocidad de calentamiento.

Para el estudio del efecto de la velocidad de calentamiento, se duplicó la rampa para alcanzar los 220 °C desde 10 °C/min a 20 °C/min. El resto de las variables operativas se mantuvieron idénticas a las utilizadas en la síntesis de la partida Ni<sup>C</sup>. Esta modificación fue realizada con el propósito de aumentar la velocidad de descomposición de la sal de Ni, lo que generaría un mayor número de núcleos de cristalización disponibles en el medio de reacción y conduciría a un menor tamaño final de partícula. La muestra obtenida del modo descrito se denominó Ni<sup>G</sup>. En la Tabla II-7 se reportan los resultados de este ensayo, pudiendo observarse que los diámetros de las NPs, determinados por DLS, resultaron idénticos. *Este resultado indica que el proceso de "explosión de nucleación" se encuentra controlado por la velocidad de reducción del Ni<sup>2+</sup> por la OA y no por la velocidad de descomposición térmica de dicha sal. El exceso de OA presente produce la máxima cantidad posible de núcleos, independientemente de un posible efecto térmico.*

**Tabla II-7.** Influencia de la velocidad de calentamiento. Condiciones operativas y tamaño de las partículas obtenidas.

Muestra	Condiciones operativas					Caracterización	
	Ni:P:OA	t/min	T/°C	Q/cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	V <sub>ϕ</sub> /°C min <sup>-1</sup>	D/nm	Técnica
Ni <sup>C</sup>	1:0,8:10	120	220	70	10	21,0 ± 0,5	DLS
Ni <sup>G</sup>	1:0,8:10	120	220	70	20	20,0 ± 0,5	DLS

#### II-4.5. Agregado de un reactivo con mayor poder reductor.

Teniendo en cuenta la poca influencia de las variables operativas en el tamaño de las partículas obtenidas, resultó interesante explorar un nuevo protocolo de síntesis, a fin de estudiar una alternativa diferente para modificar el diámetro de las NPs de Ni. La técnica se basa en un trabajo desarrollado por Li y col., que también utiliza la descomposición térmica del precursor organometálico  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y la TOF como surfactante y regulador de la etapa de crecimiento (Li, 2014). La principal modificación en este protocolo de síntesis es que se utilizan dos agentes reductores, OA y 1,2-hexadecanediol. Este último reactivo posee mayor poder reductor que la OA, por lo que sería esperable que su presencia aumente la velocidad de formación y el número inicial de núcleos metálicos de cristalización. Como consecuencia, habría menor disponibilidad de Ni en el medio de reacción para ser utilizado en la etapa de crecimiento. Esta situación conduciría a la obtención de NPs con diámetros menores.

La reacción se llevó a cabo en un balón de tres bocas, provisto de un refrigerante y una termocupla, dentro del cual se agregaron, a temperatura ambiente, 250 mg de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (Sigma-Aldrich, 98%), 10,00 mL de OA (Sigma-Aldrich, 70%), 500 mg de 1,2-hexadecanediol (Sigma-Aldrich, 97%) y 1,90 mL de TOF (Sigma-Aldrich, 97%). Inicialmente, la mezcla fue calentada a 120 °C durante 15 minutos en flujo de Ar ( $Q_{\text{Ar}} = 70 \text{ cm}^3$ ), para eliminar el oxígeno disuelto. Luego se calentó a reflujo, con una rampa de temperatura de 10°C/min, hasta alcanzar los 200 °C. Esta temperatura se mantuvo durante 45 minutos. Esta muestra fue denominada Ni<sup>H</sup>. A partir de ensayos DLS se determinó que el diámetro de las NPs fue de 21 nm. Además, por DRX se estableció que la especie que conforma las NPs corresponde a Ni metálico f.c.c.

Debido a que el diámetro de las NPs obtenidas por este nuevo procedimiento fue idéntico al encontrado por la técnica elegida para este trabajo de tesis (aproximadamente 20 nm), puede concluirse que el aumento de poder reductor conseguido al utilizar una mezcla de OA y 1,2-hexadecanediol no influye sobre el proceso de "explosión de nucleación". ***Por lo tanto, la presencia de OA en exceso es suficiente para conseguir la máxima velocidad de nucleación posible.*** Teniendo en cuenta que el reactivo 1,2-hexadecanediol es muy costoso y no evidenciando una ventaja significativa en su

utilización, se eligió el método descrito en el apartado II-2 para continuar las investigaciones en el marco de este trabajo de tesis.

## **II-5. Conclusiones.**

Las principales conclusiones de este capítulo se resumen a continuación:

- ✓ Ha sido posible obtener NPs de Ni metálico, por descomposición térmica de una sal organometálica, a través de un método reproducible con respecto al tamaño de partícula y las características de la especie que las compone.
- ✓ A partir de las diferentes caracterizaciones realizadas sobre las NPs obtenidas (TEM, DLS, DRX, MM), se determinó que éstas corresponden a Ni metálico con estructura cristalina f.c.c. Su diámetro medio geométrico fue de 20 nm. Las partículas son monodispersas, característica fundamental para ser aplicadas luego en reacciones de hidrogenación quimioselectiva sensibles a la estructura.
- ✓ A partir de ensayos FT-IR se determinó que las NPs se encuentran recubiertas con una capa estable de OA y TOF que impide la aglomeración de estas por interacciones magnéticas dipolares, permitiendo que la suspensión en hexano resulte estable en el tiempo y que el Ni no se oxide.
- ✓ El estudio de la influencia de los cambios en las variables operativas sobre el tamaño de las NPs de Ni indican que no es posible variar significativamente el diámetro promedio de las NPs en las condiciones empleadas. Además, el análisis de estos resultados permite concluir que el tamaño final de las NPs obtenidas resulta función de la eficiencia de la agitación del medio de reacción y, por lo tanto, de las numerosas variables que afectan a esta propiedad en un reactor tanque agitado. Este efecto no ha sido contemplado en la bibliografía.

## **II-6. Bibliografía.**

- Astruc, D; Nanoparticles and Catalysis; Weinheim, Alemania; Wiley-VCH (2008).
- Carencu, S; Boissière, C; Nicole, L; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N.; Chem. Mater. 22 (2010) 1340.
- Carencu, S., “A renew versatile route to metal phosphide nanoparticules using white phosphorus: applications in catalysis and for lithium batteries”, PhD (2011).
- Carencu, S; Labouille, S.; Bouchonnet, S.; Boissiere, C.; Le Goff, X-F.; Sanchez, C.; Mézailles, N.; Chem. Eur. J. 18 (2012) 14165.
- Chen, S.; X. Zhang, Q. Zhang, W. Tan, Nanoscale Res. Lett. 4 (2009) 1159.
- Coey, J. M. D., Phys. Rev. Lett. 27 (1971)1140.
- Collins, T.J., BioTech. 43 (2007) 25.
- Del Bianco L.; Fiorani D.; Testa A. M.; Bonetti E.; Savini L.; Signoretti S.; Phys. Rev. B 66 (2002) 174418.
- Gittleman J. L.; Abels B.; Bozowski S., Phys. Rev. B 9 (1974) 3891.
- Granqvist, C. G.; Buhrman, R. A., J. Appl. Phys. 47 (1976) 2200.
- Gubin, S. P., Magnetic Nanoparticles; Weinheim, Alemania; Wiley-VCH (2009).
- Guo, H.; Chen, Y.; Ping, H.; Jin, J.; Peng, D. L., Nanoscale 5 (2013) 2394.
- Kidwai, M., Nanoparticles in Green Catalysis in Handbook of Green Chemistry 2 (2009) 81.
- Krishnan, K.M.; Pakhomov, A.B.; Bao, Y.; Blomqvist, P.; Chun, Y.; Gonzales, M.; Griffin, K.; Ji, X.; Roberts, B.K., J. Mater. Sci. 41 (2006) 793.
- Li, M.; Chen, Y.; Ji, N.; Zeng, D.; Peng, D-L., Materials Chemistry and Physics 147 (2014) 604.
- Lim, C.W.; Lee, I.S., Nano Today 5 (2010) 412.
- Łojewska, T.; J. Sá, in Hydrogenation by Iron Catalysts-Hydrogenation with Low-Cost Transition Metals, CRC PRESS-TAYLOR & FRANCIS GROUP, USA, Ch. 4, (2016).

- Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, S., *Chem. Mater.* 25 (2013) 1465.
- Park, J.; Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4630.
- Peddis, D.; Mansilla, M. V.; Mørup S.; Cannas C.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; D’Orazio, F.; Lucari, F.; Fiorani, D., *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 8507.
- Polshettiwar, V.; Varma, R. S., *Green Chem.* 12 (2010) 743.
- Pomagailo, A. D.; Dzhardimalieva, G. I.; *Nanostructured Materials Preparation via Condensation Way*; Dordrecht, Holanda; Springer Science+Business Media (2014).
- Salavati-Niasari, M; Davar, F.; Mir, N., *Polyhedron* 24 (2010) 3514.
- Schmid, G., *Nanoparticles: From Theory to Application*, 2<sup>nd</sup> Ed.; Weinheim, Alemania; Wiley-VCH (2010).
- Senevirathne, K.; A. W. Burns, M. E. Bussell, S. L. Brock, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3933.
- Sreethawong, T.; K. W. Shah, S. Y. Zhang, E. Ye, S. H. Lim, U. Maheswaran, W. Y. Mao, M. Y. Han, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3417.
- Tao, F.; Spivey, J. J.; *Metal nanoparticles for catalysis : advances and applications*; Cambridge, Reino Unido; RSC Publishing (2014),.
- Ishizaki T.I.; Kenichi, Y.; Kunio A.; *Nanomaterials* 6 (2016) 172.
- Xu, R., *Particle Characterization: Light Scattering Methods*, Dordrecht: Kluwer Academic, pp 56–110, (2002).
- Yan, G. N.; Xiao, C.; Kou, Y., *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010)1218.
- Zanella, R., *Mundo Nano* 5 (2012) 69.
- Zheng, A.; S-J. Huang, W-H. Chen, P-H. Wu, H. Zhang, H-K. Lee, L-Ch. de Ménorval, F. Deng, S-B. Liu, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 7349.

## **CAPÍTULO III**

### **Síntesis y caracterización de nanoesferas de MCM-41.**

---

### **III. Síntesis y caracterización de nanoesferas de MCM-41.**

#### **III-1. Introducción.**

En este capítulo se describirá detalladamente la síntesis y caracterización del soporte elegido para preparar los sistemas catalíticos. El sólido está constituido por nanoesferas de MCM-41. Como se mencionó en el capítulo I, estos sólidos están formados por paredes de sílice amorfa, con un arreglo hexagonal de mesoporos. Estos generan un sistema de largos canales, regularmente ordenados y con una distribución de tamaño muy estrecha. Además, poseen elevados valores de área superficial y es posible modificar las paredes internas de los poros, confiriéndole diferentes propiedades químicas por medio de tratamientos posteriores a la síntesis.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis fue estudiar la modificación superficial del sólido usado como soporte y su influencia en la actividad y selectividad de los catalizados obtenidos. Para ello se varió la relación hidrofobicidad/hidrofilicidad del soporte empleando dos agentes sililantes, el hexametildisilano (HMDS) y el trimetiltrimetoxisilano (TMTS). A continuación, se describen las técnicas utilizadas para las modificaciones y las caracterizaciones de los sólidos obtenidos.

#### **III-2. Síntesis de nanoesferas de MCM-41.**

La obtención del material adsorbente del tipo MCM-41 utilizado en este trabajo de tesis se realizó a través del método sol-gel empleando la metodología propuesta por Grün y colaboradores (Grün, 1999). Este procedimiento es una modificación de la reacción de Stöber (Stöber, 1968) usada para sintetizar esferas de sílice no porosa. Así, el procedimiento descrito por Grün utiliza alcoholes de bajo peso molecular como cosolventes, lo que permite controlar la morfología del material y obtener partículas con forma esférica. Es importante destacar que la morfología de una partícula en crecimiento depende del equilibrio entre la velocidad de polimerización de las micelas de sílice cargadas y la velocidad de formación de la mesoestructura (Chan, 2001). Diferentes tipos

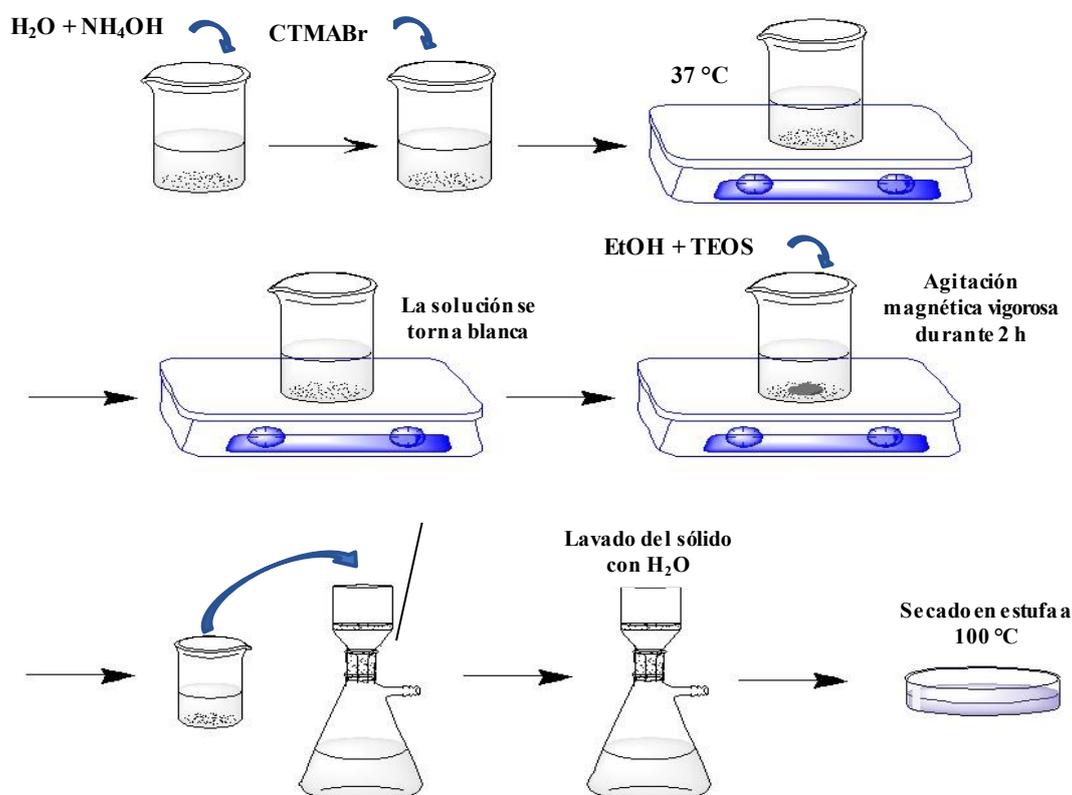
de morfologías pueden obtenerse utilizando diferentes cantidades de alcohol en la solución. Así, a elevadas concentraciones de alcohol, como en la síntesis de Stöber, la polimerización de la sílice se produce muy lentamente, con lo cual, el crecimiento de la partícula estará controlado por las fuerzas de tensión superficial, que tenderán a minimizar su energía libre superficial dando lugar a formas esféricas (Levedev, 2004).

Para la síntesis de las nanoesferas de MCM-41 obtenidas en este trabajo se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS  $\geq$  99%, Aldrich) como fuente de silicio, bromuro de n-hexadeciltrimetilamonio (CTMABr  $\geq$  98 %, Sigma) como agente “plantilla” (*template*), agua destilada, etanol comercial y una solución de NH<sub>4</sub>OH (28% p/p) para controlar el pH y llevar a cabo la obtención en medio alcalino.

Inicialmente, se preparó en un vaso de precipitado, a temperatura ambiente, una solución alcalina compuesta de 161 mL de agua destilada y 117 mL de NH<sub>4</sub>OH. De acuerdo con lo reportado en la bibliografía, el medio alcalino permite catalizar la reacción de obtención del soporte (Grün, 1999). Sobre esta solución, se agregaron 10,94 g de CTMABr y se llevó la mezcla a 37°C utilizando una platina calefactora y agitación magnética para lograr la disolución del surfactante. Una vez que este se disolvió completamente, se interrumpió el calentamiento e inmediatamente se agregaron 260 mL de etanol comercial y 22,3 mL de TEOS. Cuando el alcohol fue adicionado, no se apreciaron cambios en la solución. Con el agregado de TEOS la solución se tornó rápidamente de color blanco, resultando en la formación de un gel cuya composición molar es 1 TEOS : 0,3 CTMABr : 11 NH<sub>4</sub>OH : 58 etanol : 144 H<sub>2</sub>O. Finalmente, la mezcla de reacción se agitó vigorosamente, a temperatura ambiente, durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, el gel de síntesis fue recolectado filtrándolo con un embudo Büchner, con papel de filtro de poro medio. El precipitado blanco obtenido, se lavó con de agua destilada y, posteriormente, se lo trasvasó a una caja de Petri para secarlo en estufa a 100 °C. En la figura III-1, se muestra un esquema del procedimiento descrito anteriormente.

Como paso final de la síntesis, con el objetivo de remover el surfactante orgánico del interior de los poros, se sometió el sólido obtenido a un proceso de calcinación. En una primera etapa, se lo calentó desde temperatura ambiente hasta 540 °C, en corriente de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. Posteriormente, el N<sub>2</sub> fue reemplazado por una corriente de

aire permaneciendo bajo estas condiciones durante 6 horas. Los caudales utilizados para ambos gases fueron de  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Este procedimiento permite eliminar el surfactante contenido dentro de los poros de las nanoesferas de manera más controlada. Inicialmente, el surfactante se descompone por pirólisis, formando moléculas pesadas y estables que, al reaccionar luego con oxígeno, producen una combustión más suave. Si el surfactante no se pirolizara inicialmente en  $\text{N}_2$ , podría reaccionar violentamente con el  $\text{O}_2$  (reacción muy exotérmica), de forma tal que la estructura mesoporosa de la MCM-41 podría colapsar o producirse sinterización de las nanoesferas (Beck, 1992). Finalmente, el sólido calcinado se dejó enfriar en corriente de aire hasta temperatura ambiente. La masa de soporte obtenida en las síntesis, antes de la calcinación, fue aproximadamente de 10 g. Finalizado el proceso de calcinación, se observó una pérdida de masa del orden de 40 %, que corresponde a la remoción del surfactante. El sólido obtenido, que corresponde a nanoesferas de MCM-41, fue denominado **NE-MCM-41**.



**Figura III-1.** Esquema del procedimiento llevado a cabo para obtener las nanoesferas de MCM-41.

Las calcinaciones se realizaron en un reactor de cuarzo cuyo esquema puede verse en la figura III-2. El diseño del equipo de calcinación utilizado permite colocar la muestra de manera tal que los gases atraviesen el lecho del sólido. El sistema calefactor consiste en un horno eléctrico controlado a través de un programador de temperatura, con una termocupla de chromel-alumel que se ubica dentro de una vaina y está en contacto con el lecho del sólido a calcinar. La masa de sólido sometida a cada calcinación fue la misma con el propósito de asegurar que el tiempo de residencia, tiempo de contacto entre el gas y el sólido, no se modifique.

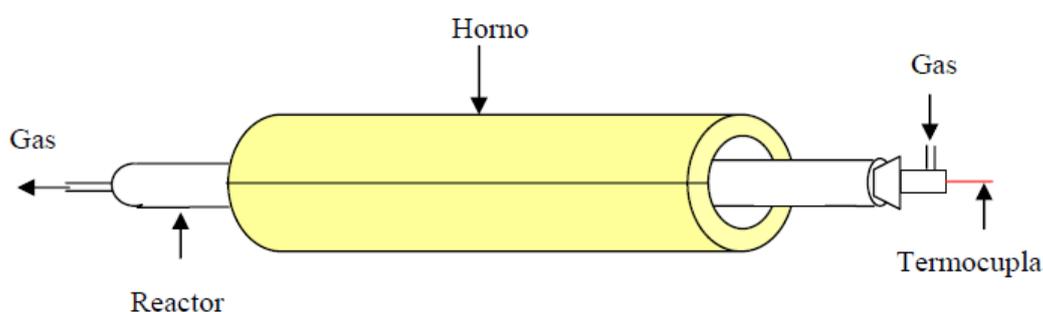


Figura III-2. Sistema de Calcinación.

Los soportes compuestos por dióxido de silicio tienen grupos silanoles hidrofílicos expuestos. Durante la calcinación un porcentaje de ellos se condensan para generar grupos siloxanos más hidrofóbicos que los primeros. En la figura III-3 se muestra de forma simplificada este proceso. Sin embargo, el número de grupos silanoles superficiales en este tipo de sistemas es extremadamente grande, por lo que el aumento de la hidrofobicidad debido al proceso térmico no tiene efectos considerables.

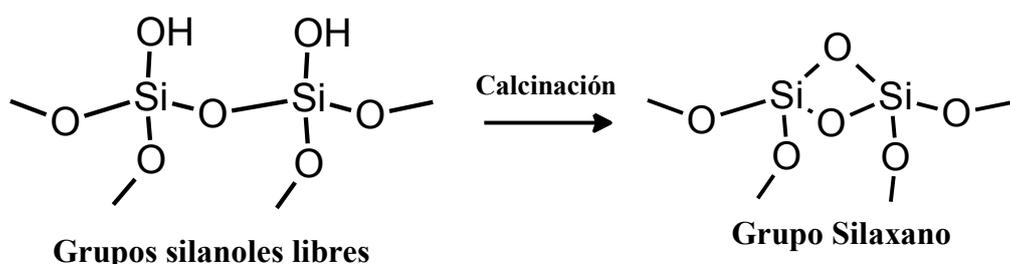


Figura III-3. Transformación de grupos silanoles libres durante el proceso de calcinación.

*Por último, es importante destacar que el diámetro de poro de los canales de la MCM-41 obtenida es del orden de 3 nm mientras que, como se reportó en el capítulo II, las NPs de Ni poseen un diámetro promedio del orden de 20 nm. Por lo tanto, indefectiblemente las NPs deberán ubicarse en la superficie externa de las nanoesferas de MCM-41 o en los canales interparticulares que quedan entre ellas. Por esta razón, pareciera innecesaria la utilización de un soporte con una estructura como la de la MCM-41. Sin embargo, este sólido provee elevados valores de superficie específica y de grupos silanoles en el interior de sus canales. Estas características permiten conseguir un alto grado de sililación y un importante cambio en la relación hidrofobicidad/hidrofilicidad superficial, que es uno de los objetivos de este trabajo de tesis. Además, la unidimensionalidad de los poros disminuye posibles efectos difusionales de los agentes funcionalizantes, facilitándose el acceso de estos al interior de los canales.*

### **III-3. Caracterización de las nanoesferas de MCM-41.**

Las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar la estructura, la morfología y las propiedades texturales del soporte obtenido fueron:

- Difracción de rayos X a bajos ángulos (DRX).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

#### **III-3.1. Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).**

Con el objetivo de verificar la estructura de arreglo hexagonal típica del sistema MCM-41 se realizaron los difractogramas de rayos X a bajos ángulos. Es muy importante destacar que los sólidos mesoporosos ordenados presentan difracción en la escala mesoscópica (entre 2 y 20 nm) debido a la diferencia de densidad electrónica entre los poros (aire) y las paredes (óxido de silicio) y no por la presencia de especies cristalinas, ya que los materiales tipo MCM-41 están constituidos íntegramente por sílice amorfa.

Estas diferencias de densidades electrónicas presentan repetitividad 2D o 3D de largo alcance, según el tipo de material mesoporoso del cual se trate y este es el origen de la aparición de una red ordenada capaz de producir la difracción de los rayos X. De esta manera el estudio por difracción de rayos X a bajos ángulos de estos materiales brinda información acerca del ordenamiento de poros y la distancia interporo (Ryoo, 1995).

El difractograma de rayos-X a bajos ángulos fue obtenido utilizando un difractómetro Phillips PW170 con radiación Cu K $\alpha$  de  $\lambda= 1,54056 \text{ \AA}$ , con un rango de barrido  $2\theta$  entre  $1,5$  y  $8^\circ$ , con pasos de  $0,02^\circ$  y tiempo de conteo de 2 s/paso. En la figura III-4 se muestra el diagrama de DRX de la muestra MCM-41. En el diagrama se puede observar un pico principal intenso de difracción a  $2,6^\circ$  aproximadamente y otros dos picos anchos de baja intensidad entre  $4^\circ$  y  $6^\circ$ . La presencia de estos picos está asociada a materiales que presentan una estructura 2D con un arreglo hexagonal (p6m) de mesoporos, el cual es característico de los sistemas MCM-41 (Chen-Yang 2005; Slowing, 2010). Teniendo en cuenta que estos materiales pueden indexarse en una celda hexagonal

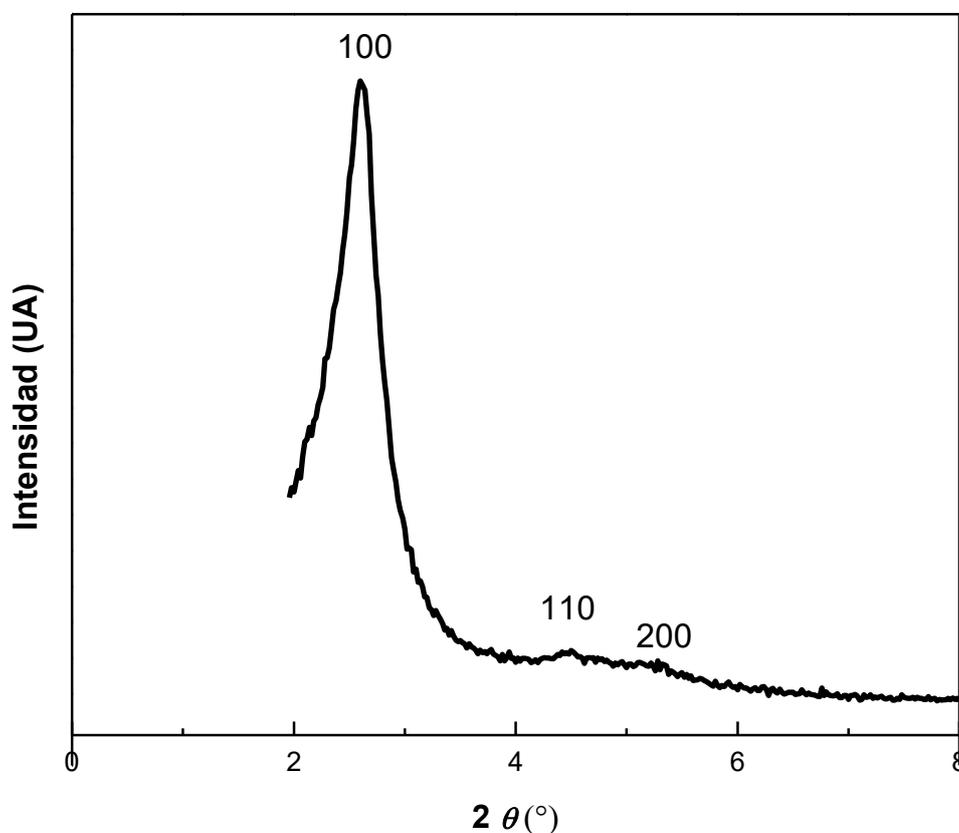


Figura III-4. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra NE-MCM-41.

(Beck, 1992), es posible calcular la distancia promedio entre los centros de poros vecinos de la siguiente forma:

$$a_0 = \frac{2d}{\sqrt{3}}$$

donde  $a_0$  se define como la distancia promedio entre los centros de poros vecinos y  $d$  es el espaciamiento interplanar obtenido por DRX utilizando la ecuación de Bragg (Cai, 1999).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Los resultados obtenidos de estos cálculos se muestran en la Tabla III-1 y son los característicos de este tipo de sistemas.

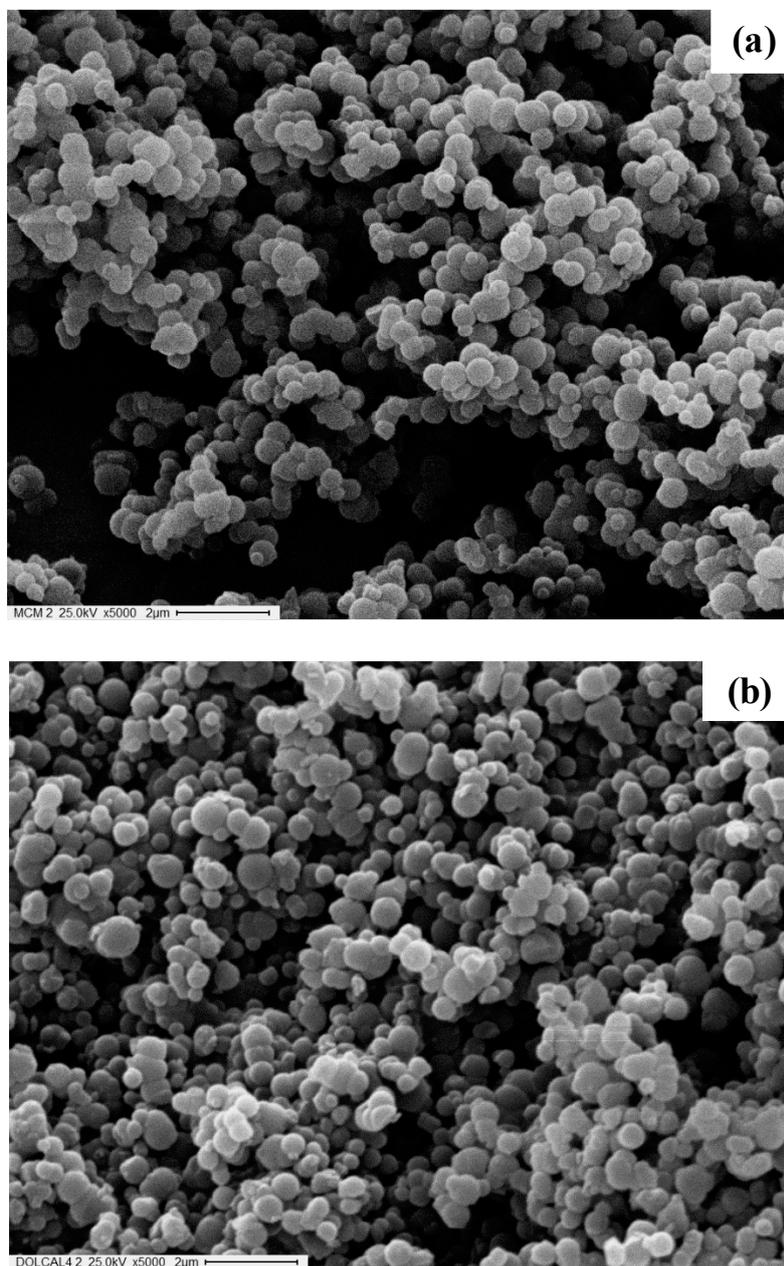
**Tabla III-1.** Parámetros estructurales obtenidos a partir de los difractogramas de DRX.

PARÁMETROS ESTRUCTURALES			
Muestra	$2\theta$	$d_{100}/\text{nm}$	$a_0/\text{nm}$
NE-MCM-41	$2,6^\circ$	3,4	3,9

### III-3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las imágenes SEM fueron obtenidas con un microscopio Philips 505. En la figura III-5 se muestran las micrografías de las nanoesferas de MCM-41 antes (a) y después (b) de ser calcinadas. Como puede observarse, las partículas, antes de su calcinación son esféricas. Este resultado es coherente con la influencia del etanol en el gel de síntesis propuesta por Grün (Grün, 1999). A partir de la figura III-5 (b) se concluye que la esfericidad de las partículas se conserva luego de la calcinación, lo que pone en evidencia

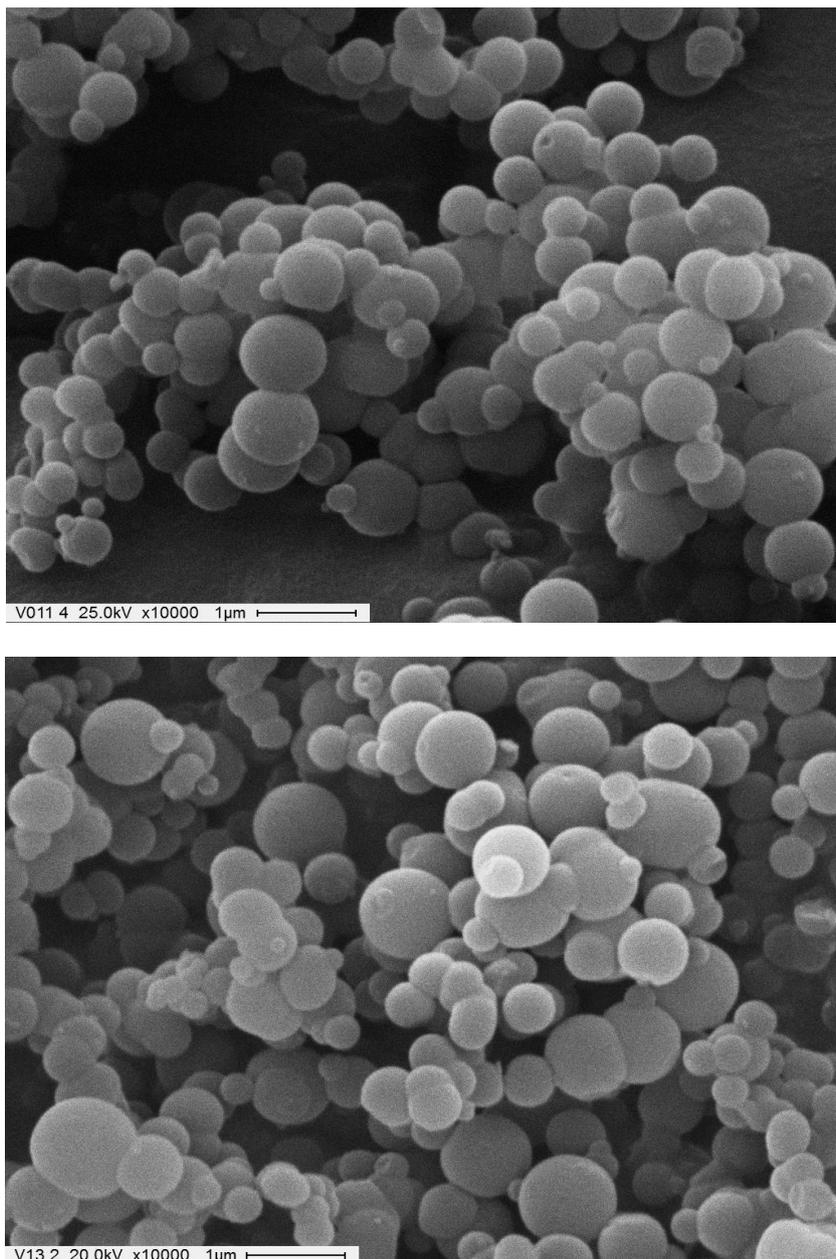
la estabilidad térmica de la estructura mesoporosa interna de las nanoesferas, al menos hasta los 540 °C, y permite verificar la ausencia del sinterizado de las mismas.



**Figura III-5.** Nanoesferas de MCM-41 antes (imagen superior) y después (imagen inferior) de ser calcinadas.

Con el objetivo de poder estimar la distribución de tamaño de las nanoesferas, se utilizaron las micrografías SEM mostradas en la figura III-6. Estas imágenes, por poseer mayor resolución, permitieron realizar medidas más confiables de los tamaños de las

partículas. Se realizaron más de 150 mediciones de los diámetros de las partículas empleando el programa Imaje J (Collins, 2007). Los resultados fueron ajustados con una función log-normal, como se muestra en la figura III-7 y el diámetro promedio de las partículas (media aritmética) fue igual a  $530 \pm 8$  nm.



**Figura III-6.** Micrografías SEM de NE-MCM-41 utilizadas para obtener su distribución de tamaños.

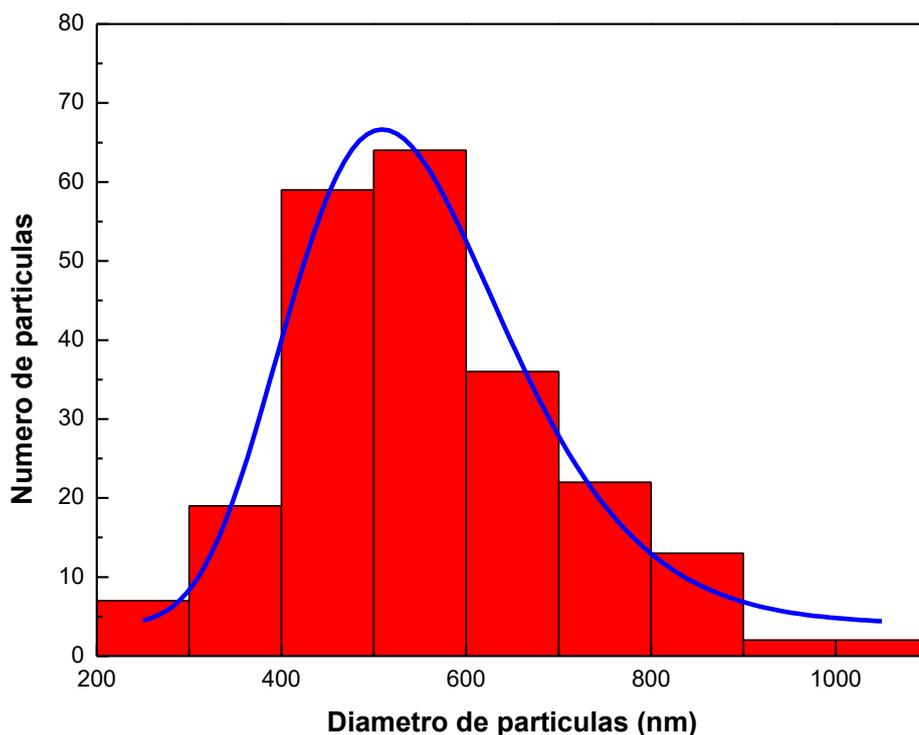
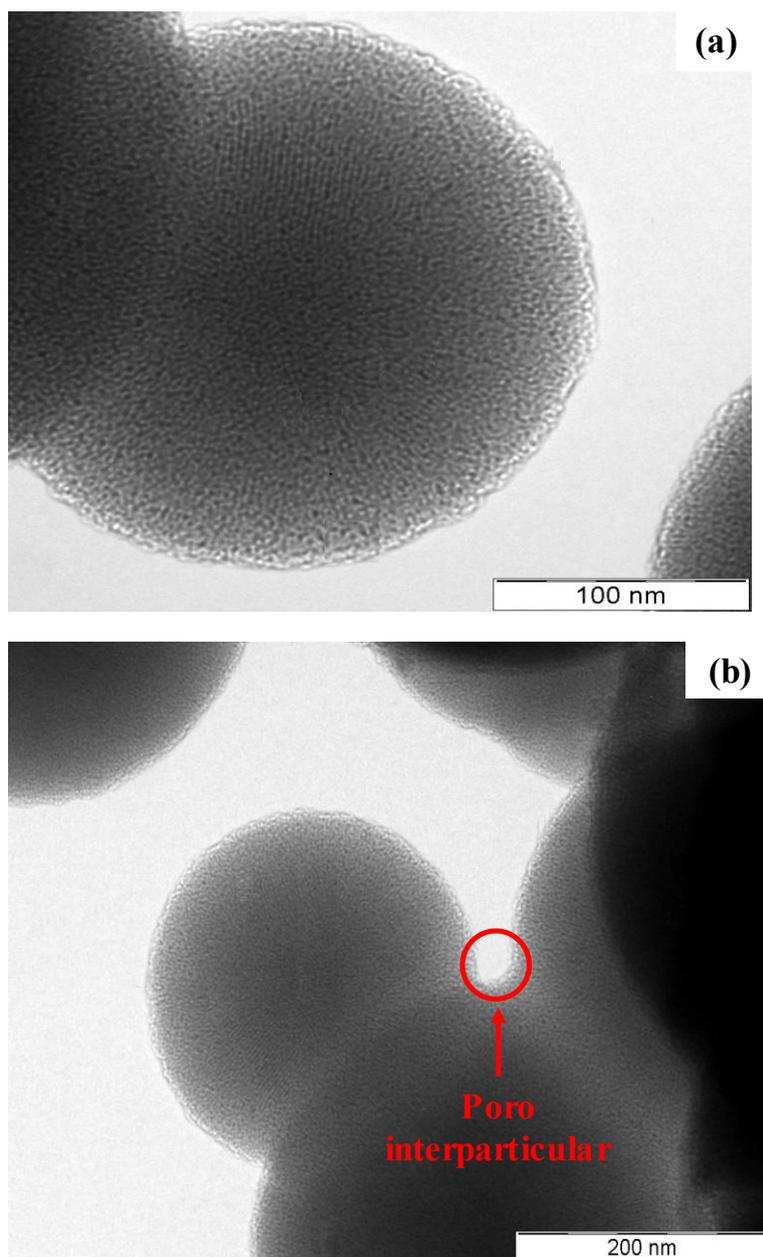


Figura III-7. Distribución de tamaños de NE- MCM-41.

### III-3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los ensayos de TEM fueron realizados en un microscopio Philips CM 200 UT con lente de alta resolución con una resolución puntual de 0,2 nm. La fuente de electrones utilizada es un filamento de LaB<sub>6</sub> operado a 200 keV. El microscopio se encuentra equipado con una cámara de adquisición digital CCD. El contraste y la iluminación fueron ajustados linealmente utilizando un programa de tratamiento de imágenes comercial.

En la figura III-8 se muestran las micrografías de NE-MCM-41. En la primera de ellas (a), se puede apreciar la estructura mesoporosa ordenada de este tipo de sistemas. En tanto que, en la micrografía (b) también puede apreciarse un canal interparticular. Con esta morfología de las partículas de MCM-41, es admisible suponer que a la hora de impregnar el soporte con las NPs de Ni, las mismas estarán ubicadas no sólo sobre la superficie de las nanoesferas sino también en los poros interparticulares.



**Figura III-8.** Micrografías TEM de NE-MCM-41. (a) Estructura mesoporosa, (b) Canal interparticular.

#### III-3.4. Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

El estudio de las propiedades texturales del soporte fue realizado en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Durante el ensayo se registran los cambios de presión que ocurren cuando a una muestra, previamente pesada y cuya superficie ha sido evacuada

por tratamiento en vacío y calentamiento, se la contacta con cantidades crecientes de  $N_2$  a una temperatura de trabajo de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido). De esta manera, se obtienen las isotermas de adsorción-desorción y, a partir de ellas, es posible determinar los valores de superficie específica, radio y volumen de poros. Para obtener estos parámetros se utilizaron los modelos de Brunauer, Emmett y Teller (Brauner, 1938), comúnmente conocido como el modelo BET y el desarrollado por Barret, Jyner y Halenda, denominado método BJH (Barret, 1951), respectivamente.

En la figura III-9 se reporta la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenida para NE-MCM-41. Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) esta isoterma se puede clasificar como tipo IV-b, característica de materiales mesoporosos (Thommes, 2015). La ausencia de histéresis indica un proceso de adsorción-desorción reversible, que sugiere la presencia de mesoporos con diámetros inferiores a los 4 nm (Villarrol-Rocha, 2011; Groen, 2003; Thommes, 2015). Asimismo, el punto correspondiente a la condensación capilar (punto de inflexión de la isoterma cuando se inicia el *plateau*) ocurre a bajos valores de presión relativa, tal como se espera para un sólido del tipo de la MCM-41.

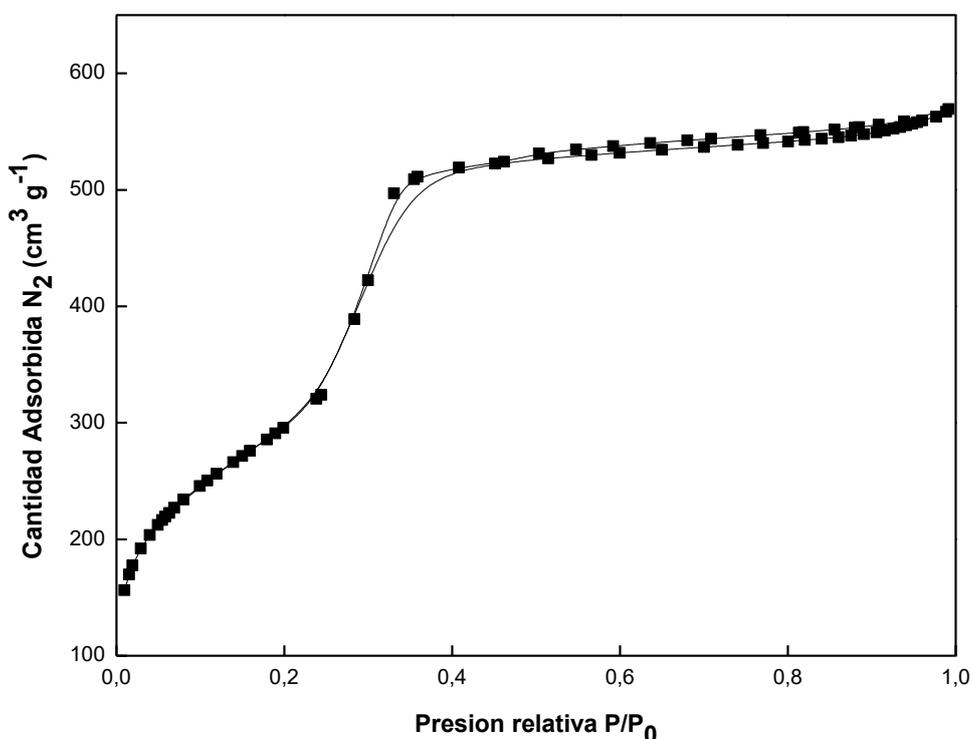


Figura III-9. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  para NE-MCM-41

En la tabla III-2 se muestran las propiedades texturales correspondientes a la muestra NE-MCM-41 antes y después de la calcinación. Para la muestra calcinada se obtuvo un área superficial específica de 1067 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de 2 nm. Estos valores son los característicos de este tipo de sistemas (Ryoo, 1995; Biz, 1998).

**Tabla III-2.** Propiedades texturales de NE-MCM-41 antes y después de su calcinación.

Muestra	PROPIEDADES TEXTURALES	
	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm (BJH))
NE-MCM-41 (c)	1067	2
NE-MCM-41 (s/c)	17	10

S<sub>g</sub>: Área superficial específica  
 D<sub>p</sub>: Diámetro de poro  
 (c): calcinadas.  
 (s/c): sin calcinar

Por otra parte, con el objetivo de determinar el tamaño de los canales interparticulares observados en la micrografías TEM (figura III-8 (b)), se midieron las propiedades texturales de la muestra NE-MCM-41 antes de su calcinación. Este procedimiento se realizó teniendo en cuenta que, antes de calcinar la muestra, los poros intraparticulares se encuentran bloqueados por la presencia del template o surfactante, quedando únicamente disponibles para la adsorción-desorción del N<sub>2</sub> los poros proporcionados por los canales interparticulares. En la tabla III-2 se reportan los resultados obtenidos. El diámetro medio de poro interparticular determinado con el modelo BJH fue de 10 nm, valor considerablemente mayor al diámetro obtenido para la misma muestra calcinada (2 nm). Este resultado es coherente con el hecho de que la muestra calcinada posee una alta superficie específica, con los poros intraparticulares libres para la adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, por lo que estos tendrán un mayor peso relativo en la determinación del diámetro de poro. Por otro lado, se puede observar que, para la muestra sin calcinar, el diámetro de poro es menor que el tamaño de las NPs de Ni (20 nm) cuya obtención se detalló en el capítulo II. Debido a que este es un valor promedio, puede existir una cantidad considerable de canales interparticulares que tengan tamaños

mayores y aporten sitios donde, posteriormente, pudieran ubicarse las NPs. Este hecho pudo ser verificado a través de las micrografías TEM de los catalizadores obtenidos en este trabajo de tesis, tal como se detallará en el capítulo IV.

### **III-3.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).**

Los espectros FT-IR en modo transmisión se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Bruker EQUINOX 55 con un rango de barrido entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para realizar las medidas se prepararon pastillas transparentes del sólido mesoporoso mezclado con KBr. Los resultados obtenidos serán discutidos en la sección siguiente y comparados con los encontrados cuando la hidrofobicidad del soporte es modificada.

### **III-4. Modificación de la hidrofobicidad superficial del soporte.**

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis fue estudiar la influencia de la hidrofobicidad/hidrofilicidad del soporte sobre la actividad y selectividad alcanzada cuando este es utilizado en la preparación de catalizadores quimioselectivos. Para modificar la superficie del sólido se procedió a la sililación de los grupos silanoles. Así, las nanoesferas de MCM-41 fueron funcionalizadas utilizando dos agentes sililantes diferentes:

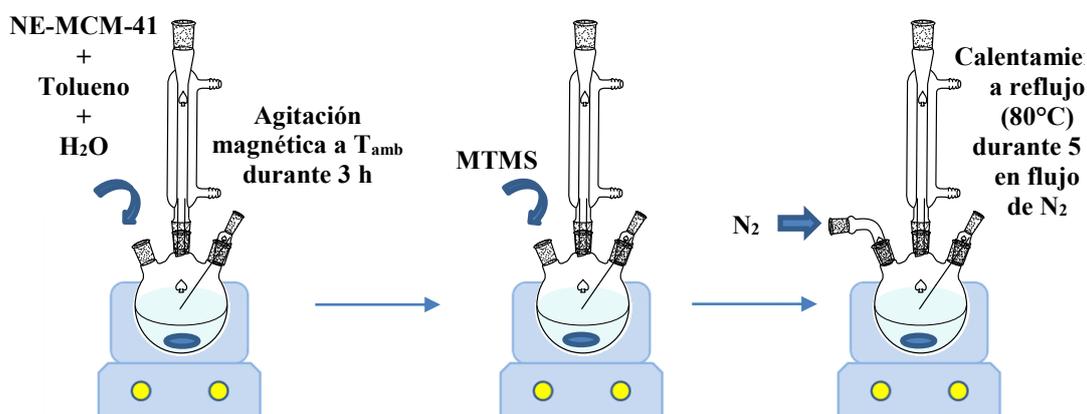
- Metiltrimetoxisilano (MTMS).
- Hexametildisilazano (HMDS).

#### **III-4.1. Funcionalización con metiltrimetoxisilano (MTMS).**

Uno de los agentes sililantes elegidos en este trabajo de tesis fue el metiltrimetoxisilano (MTMS). La funcionalización de NE-MCM-41 con grupos metilsililos ( $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ ) se realizó conjugando los procedimientos descritos por Fu y Wei (Fu, 2011; Wei, 2012). En ambos trabajos se resalta la importancia de la presencia de una determinada cantidad de agua adsorbida como un factor clave para lograr que la reacción de sililación ocurra. El agua presente daría lugar a reacciones de hidrólisis de los grupos metoxi, los cuales producirán la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , liberándose grupos metilsililos,

$\equiv\text{Si-CH}_3$ . Estos reaccionarán con los grupos silanoles formando una monocapa de sililante sobre la MCM-41. Es muy importante destacar que un exceso de agua libre resulta perjudicial ya que facilita la polimerización del MTMS en solución. Este proceso produciría disminución en la eficiencia de la sililación y oclusión de poros.

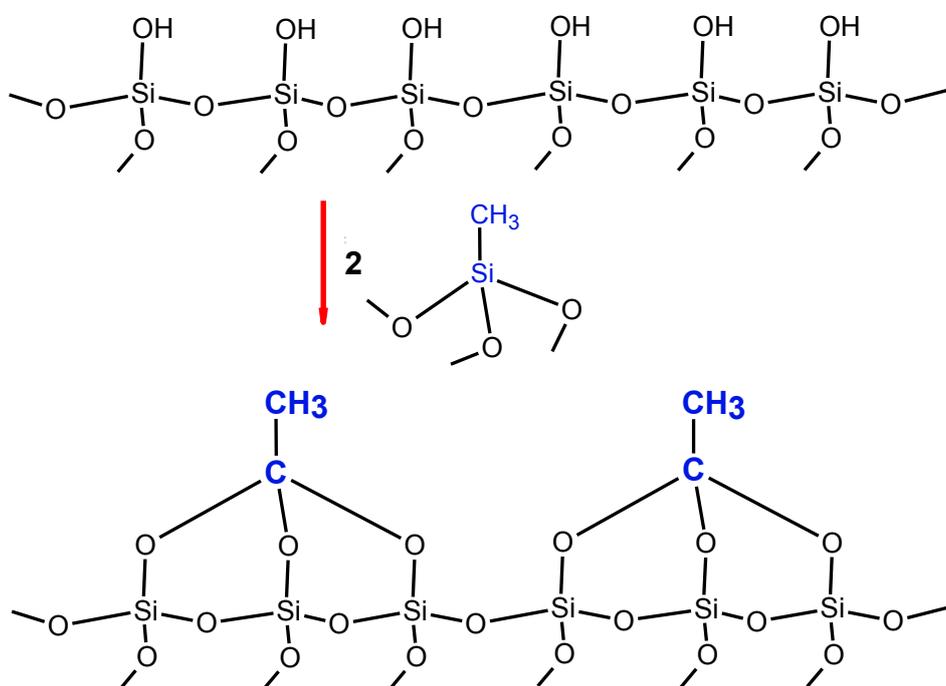
La funcionalización del soporte se realizó en un balón de tres bocas donde se introdujeron 50 mL de tolueno y 1,0 g de NE-MCM-41, previamente secada a 120 °C durante 12 horas. A esta mezcla, se le agregaron 0,33 mL de agua destilada. Posteriormente, la suspensión obtenida se agitó magnéticamente de forma vigorosa durante 3 horas, a temperatura ambiente, para permitir que el agua se dispersara a través de toda la matriz mesoporosa de NE-MCM-41. Es importante mencionar que la cantidad de agua agregada se encuentra vinculada con el número de grupos silanoles de la MCM-41. Así, los 0,33 mL de agua aportan 18 mmol, equivalentes a  $1 \times 10^{19}$  moléculas de agua/m<sup>2</sup> de soporte, valor que se corresponde con el doble del número de silanoles existentes si toda la superficie estuviese hidroxilada (Wei, 2012). Posteriormente, se agregaron 2,8 mL del sililante MTMS (Aldrich, 98%) y se calentó a reflujo a 80 °C utilizando una manta calefactora con control de temperatura, durante 5 horas, en flujo de N<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>/min). La circulación del gas inerte se realizó con el objetivo de evitar absorción de agua del ambiente para que no se modifique la cantidad de esta contenida en la mezcla de reacción. Finalmente, la suspensión fue filtrada con un embudo Büchner, utilizando un papel de filtro de poro medio. El sólido obtenido fue lavado con abundante cantidad de etanol, para arrastrar los restos del sililante que pudiesen haber quedado sin



**Figura III-10.** Esquema del proceso de funcionalización de NE-MCM-41, utilizando MTMS.

reaccionar y/o fisisorbidos, y secado en estufa a 120 °C durante 12 horas. La muestra obtenida se denominó **NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>**. En la figura III-10, se muestra un esquema del procedimiento de funcionalización de NE-MCM-41 con MTMS.

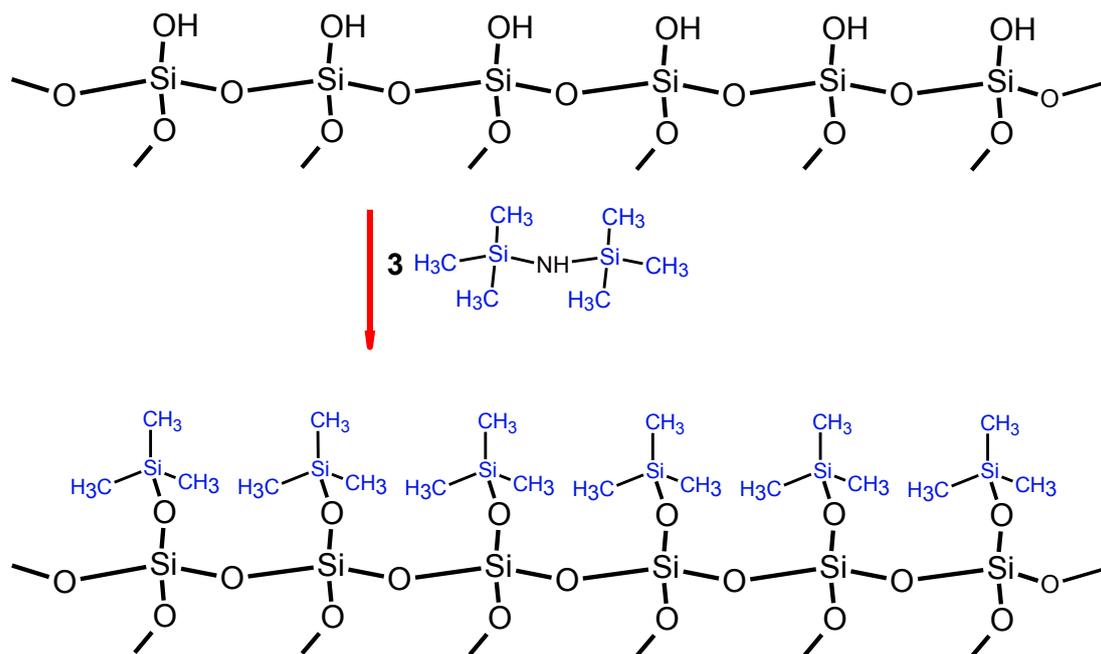
En la figura III-11 se muestra un esquema simplificado de la reacción química involucrada en el proceso de funcionalización de NE-MCM-41 con el sililante MTMS. Además del anclado de los grupos  $\equiv\text{Si-CH}_3$  sobre la superficie del sólido, no se pueden descartar posibles reacciones de polimerización del agente funcionalizante que darían lugar a otras especies más complejas (Luechinger, 2005).



**Figura III-11.** Esquema de la sililación de NE-MCM-41 con MTMS.

#### III-4.2. Funcionalización utilizando hexametildisilazano (HMDS).

En esta sección se describirá la funcionalización de NE-MCM-41 utilizando hexametildisilazano (HMDS) como agente sililante. En la figura III-12 se muestra, de manera esquemática, la reacción que conduce al reemplazo de los grupos silanoles superficiales por grupos trimetilsililos,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (Zhao, 1998, Hatton, 2006, Chiarakorn, 2007).

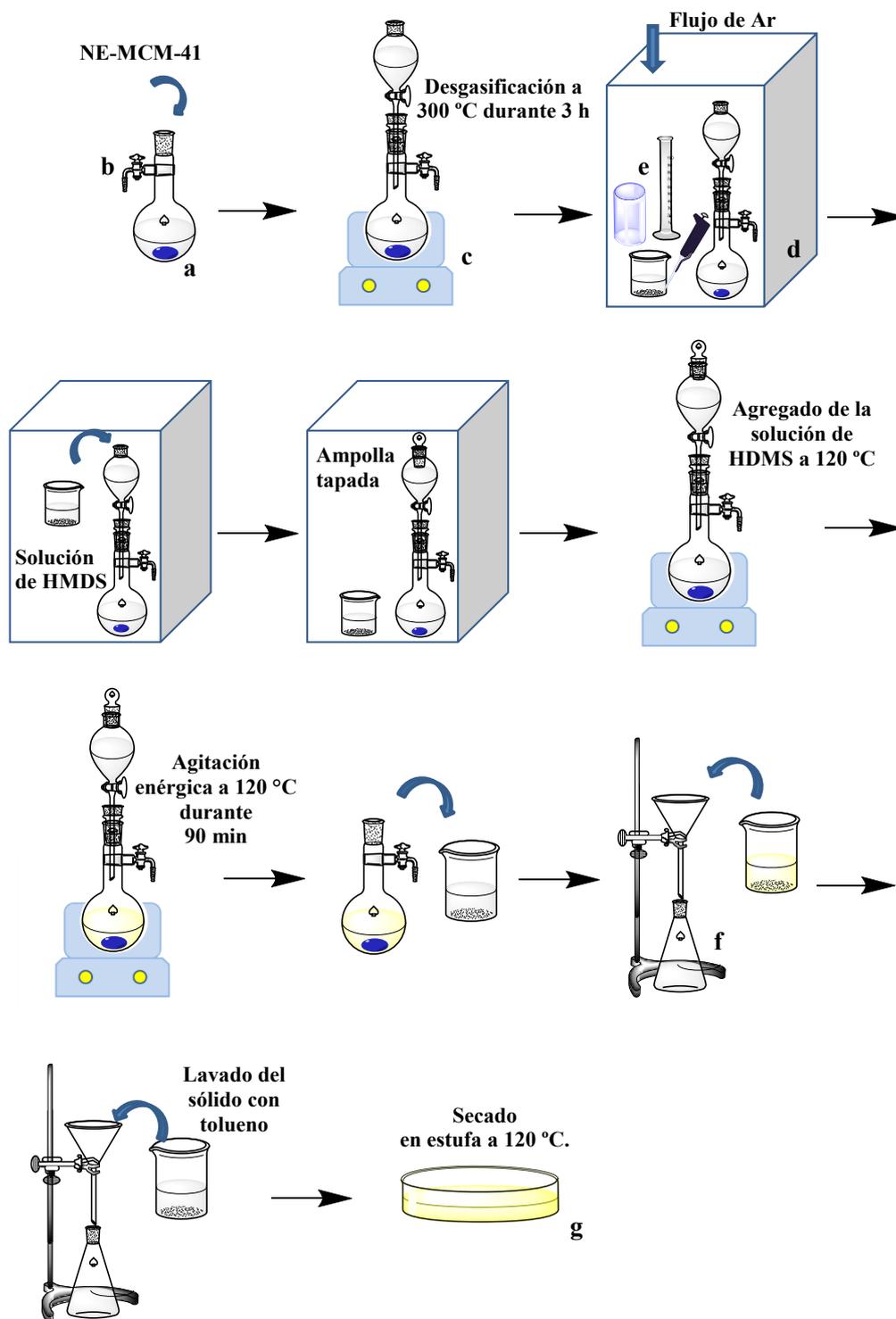


**Figura III-12.** Esquema de la reacción de sililación utilizando HMDS.

El proceso de sililación se realizó siguiendo la metodología propuesta por Fellenz y col. (Fellenz, 2017). Para facilitar su interpretación, en la figura III-13 se muestra un esquema del proceso. En primera instancia, se pesaron 4 g del soporte de NE-MCM-41 y se los colocó en un balón de 150 mL, provisto de una llave de paso que conecta a una bomba de vacío. Sobre la boca del balón se colocó una ampolla de decantación desde donde oportunamente se adicionará el agente sililante. Con el objetivo de eliminar la humedad fisisorbida sobre el sólido se procedió a su desgasificación por medio de una bomba mecánica a 300 °C durante 3 horas. Para esto se utilizó una manta calefactora con control de temperatura, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La presión final alcanzada fue  $7,6 \times 10^{-2}$  torr a 300 °C.

Una vez finalizada la desgasificación, se dejó enfriar el equipo en vacío y se lo trasladó a una caja de guantes en atmósfera de Ar, de forma de garantizar que la sililación transcurra en ausencia de aire y humedad. Estas condiciones son importantes debido a que el reactivo HMDS es fácilmente hidrolizable por la humedad del aire (Levinson, 2005). En el interior de la caja de guantes se preparó una solución 0,048 M de HMDS en tolueno, empleando 10 mL del agente sililante. Dicha solución se trasvasó a la ampolla

de decantación, la cual fue tapada antes de que el equipo fuera retirado de la caja de guantes. El sistema se calentó a 120 °C sobre una manta calefactora, provista de agitación



**Figura III-13.** Esquema del equipamiento y los pasos involucrados en el proceso de sililación. **a)** Balón y buzo magnético; **b)** Llave que se conecta con la bomba mecánica; **c)** Manta calefactora con control de temperatura; **d)** Caja de guantes; **e)** Materiales para preparar la solución de HMDS; **f)** Sistema de filtración; **g)** Caja de Petri.

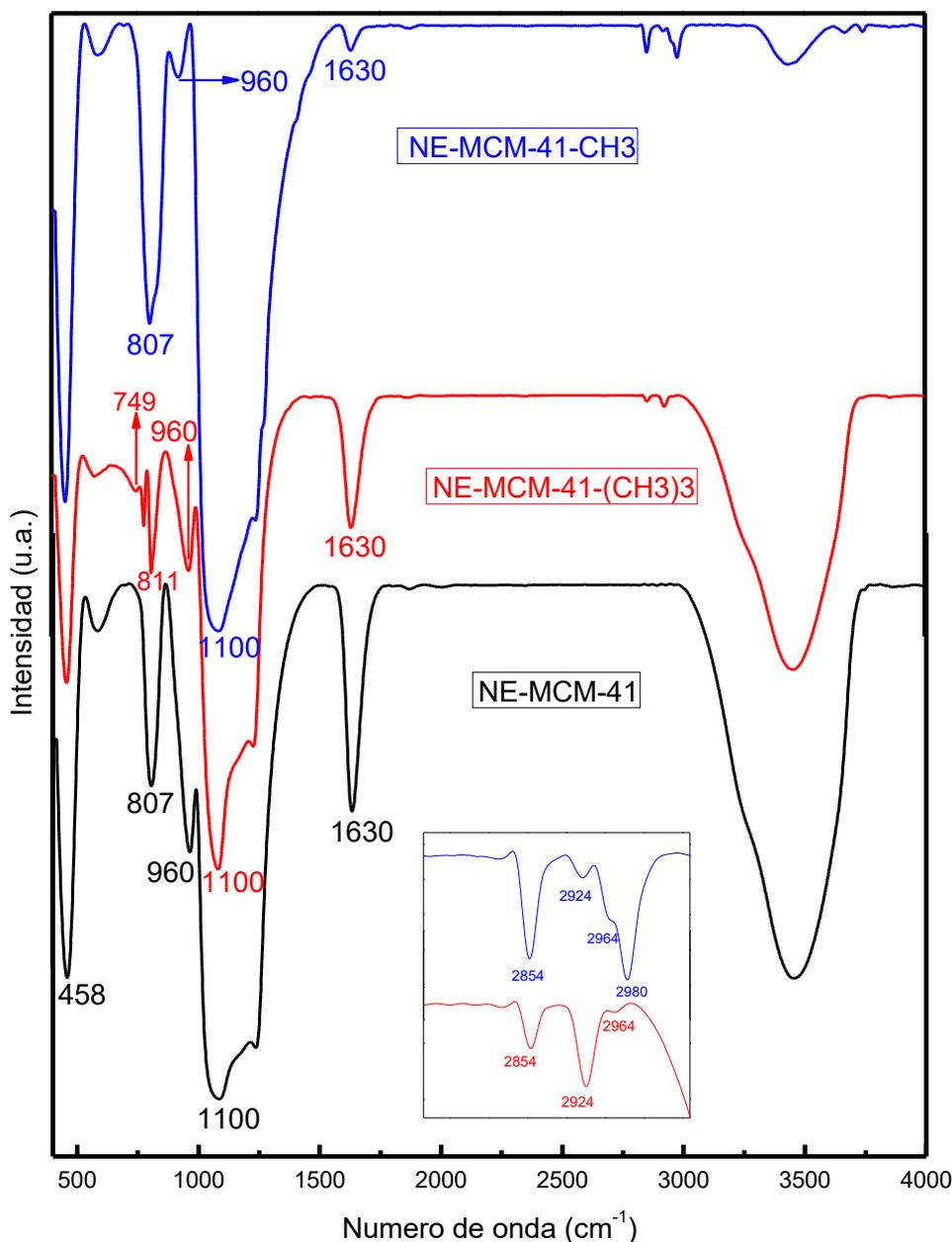
magnética y de control de temperatura, y desde la ampolla se agregó la solución del sililante sobre el sólido desgasificado. La mezcla se agitó vigorosamente, a temperatura constante durante 90 minutos, obteniéndose una suspensión de color amarilla. Las proporciones óptimas entre agente sililante y muestra fueron establecidas en un trabajo previo (Cagnoli, 2005). La suspensión fue filtrada con un embudo de vidrio usando papel de filtro de poro medio. El sólido resultante se lavó con 80 mL de tolueno y se secó en aire durante 12 horas a 120 °C. El soporte obtenido se denominó **NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**.

*Nótese que, a diferencia del procedimiento llevado a cabo con TMTS, donde una determinada cantidad de agua fue agregada para catalizar la reacción de sililación, cuando el agente funcionalizante utilizado es el HMDS se trata de evitar la presencia de agua. Esto se debe a que la basicidad del nitrógeno del grupo amino del HMDS es capaz de catalizar la reacción con los grupos silanoles. Es bien conocido que los amino silanos son más reactivos que sus análogos con radicales alquilo (Gun'ko, 2000).*

#### **III-4.3. Caracterización de las nanoesferas de MCM-41 sililadas.**

Con el objetivo de determinar la eficiencia del proceso de sililación se realizaron medidas de espectroscopia en la región del infrarrojo sobre las muestras NE-MCM-41, NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> y NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Los espectros obtenidos se reportan en la figura III-14. Para poder realizar una comparación cuantitativa entre los mismos se normalizaron las bandas de interés con respecto a la banda de mayor intensidad. Esta es la que aparece a 1100 cm<sup>-1</sup> y es producto del “stretching” asimétrico de los enlaces Si-O-Si de la red de la SiO<sub>2</sub> (Souza, 2008, Ojeda, 2006, Zhao, 1998). Esta normalización corrige cualquier diferencia que pudiera existir entre los espectros de las distintas muestras si se hubiesen cargado diferentes cantidades de soportes. Los valores obtenidos se presentan en la tabla III-3.

Souza y col. (Souza, 2008) reportaron que la cantidad de agua en una muestra puede ser medida a través de la intensidad de las líneas de absorción con máximos a 3500 y 1630 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, debido a que la banda asignable al “stretching” de los -OH del agua adsorbida (3000-3700 cm<sup>-1</sup>) en las presentes muestras es extremadamente ancha, no resulta recomendable su utilización con este propósito. Por lo tanto, se empleó la banda a



**Figura III-14.** Espectros FTIR de los soportes obtenidos. NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> (línea azul); NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (línea roja); NE-MCM-41 (línea negra).

1630 cm<sup>-1</sup> (asignable a las vibraciones de deformación de las moléculas de agua) como parámetro indicativo de la cantidad de agua adsorbida. Como lo reflejan los valores de la tabla III-3, las intensidades relativas de las bandas 1630 cm<sup>-1</sup>/1100 cm<sup>-1</sup> son notablemente diferentes entre las tres muestras. El valor calculado para NE-MCM-41 (0,44) es aproximadamente el doble que para NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,28); en tanto que, si se compara esa relación con la muestra NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>, el valor es alrededor de 10 veces

**Tabla III-3.** Relación de intensidades de algunas líneas características del espectro IR características.

Relación de intensidades	SOPORTE		
	NE-MCM-41	NE-MCM-41-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NE-MCM-41-CH <sub>3</sub>
1600 cm <sup>-1</sup> /1000 cm <sup>-1</sup>	0,43	0,27	0,04
960 cm <sup>-1</sup> /1000 cm <sup>-1</sup>	0,51	0,37	0,09

mayor (0,44 frente a 0,04). Esto indicaría que la cantidad de agua adsorbida en la superficie de cada muestra es muy diferente. Dicho resultado constituye una primera evidencia de que el proceso de sililación ha resultado exitoso, consiguiéndose una modificación en el grado de hidrofobicidad del soporte. **En base a los valores reportados en la tabla III-3 es posible proponer que la hidrofobicidad de las superficies crece de la siguiente manera: NE-MCM-41 < NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> < NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>.**

Otra de las bandas característica de los materiales MCM-41 es la que aparece a 960 cm<sup>-1</sup>. La misma corresponde al “stretching” Si-OH y es directamente una medida de la cantidad de silanoles en estos materiales. Como puede observarse en la tabla III-3 las relaciones de intensidades 960 cm<sup>-1</sup>/1100 cm<sup>-1</sup> encontradas para NE-MCM-41, NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> fueron 0,52, 0,37 y 0,09, respectivamente. **Este resultado ratifica la modificación superficial y el orden de hidrofobicidad mencionados en el párrafo previo.**

Otra diferencia que se observa cuando se comparan los espectros de los soportes sililados y sin sililar es la aparición de bandas adicionales a 2854, 2924 y 2964 cm<sup>-1</sup> en NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> (mostradas en la ampliación de la figura III-14). Estas se asignan típicamente al “stretching” simétrico de C-H, a la deformación del grupo -CH<sub>3</sub> y al “stretching” asimétrico de C-H, respectivamente (Ojeda, 2006, Ryczkowski, 2005, Zhao, 1998, Joo, 2000). **Por lo tanto, este resultado reafirma la conclusión de que el proceso de sililación se llevó a cabo con éxito.**

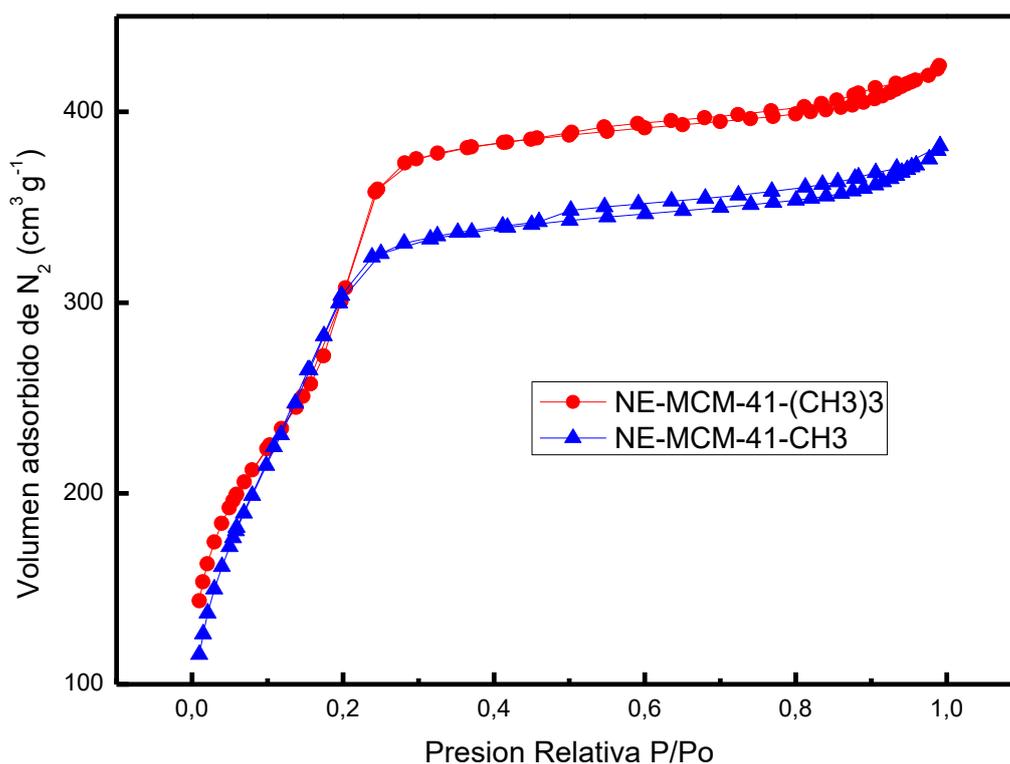
Cuando se comparan los espectros de NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> se observa que este último soporte presenta una banda extra en 2980 cm<sup>-1</sup>. Se ha demostrado que los grupos -CH<sub>3</sub> tienen dos frecuencias de estiramiento C-H, simétrica y

antisimétrica, cuando poseen simetría tetraédrica (grupo de simetría puntual  $C_{3v}$ ). Pero estas se incrementan a tres, debido a una remoción de la degeneración de  $\nu_{\text{asimétrica}}$ , la cual se desdobra en dos bandas una a 2964 y la otra a 2980  $\text{cm}^{-1}$ . Esto ocurre cuando la simetría del grupo  $-\text{CH}_3$  disminuye y en él sólo existe un plano de simetría (grupo de simetría puntual  $C_s$ ) (Bellamy, 1975). Este resultado permite inferir que los grupos  $-\text{CH}_3$  poseen una mayor simetría en NE-MCM-41-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> que en NE-MCM-41- $\text{CH}_3$ . Adicionalmente, la muestra NE-MCM-41-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> presenta otra banda a 749  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia al “stretching” Si-C (Ojeda, 2006, Ryczkowski, 2005, Zhao, 1998, Joo, 2000). La misma no se observa a simple vista en el espectro de la muestra NE-MCM-41- $\text{CH}_3$ . Tampoco es posible detectar la banda a 850  $\text{cm}^{-1}$  asignable al “rocking” de grupos  $-\text{CH}_3$  en ninguno de los dos sólidos sililados. Sin embargo, el pico que se encuentra entre 807 y 811  $\text{cm}^{-1}$  no es perfectamente simétrico, lo que podría implicar que este pico es la convolución de las bandas mencionadas previamente con la señal intensa a 807  $\text{cm}^{-1}$  típica de la MCM-41 pura. Para la muestra NE-MCM-41 esta señal, asignable al estiramiento simétrico Si-O-Si, es simétrica (Parida, 2012). Esto tiene sentido si tenemos en cuenta que este soporte no está sililado y que, por lo tanto, no presentará las bandas vibracionales debidas a los modos “stretching” Si-C y “rocking” de los grupos  $-\text{CH}_3$ .

Finalmente, la banda a 458  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones “bending” Si-O de la red de la MCM-41 no experimenta modificaciones con los procesos de sililación (Parida, 2012).

Los soportes sililados, NE-MCM-41-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> y NE-MCM-41- $\text{CH}_3$ , fueron caracterizados mediante ensayos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . En la figura III-15 se muestran las isotermas para ambos. Nuevamente, teniendo en cuenta la clasificación de la IUPAC, estas isotermas son de tipo IV-b, las cuales son características de materiales mesoporosos (Thommes, 2015). Al igual que para la muestra NE-MCM-41, la ausencia de histéresis está asociada con un proceso de adsorción-desorción reversible, que sugiere la presencia de poros intraparticulares con diámetros inferiores a los 4 nm (Villaruel-Rocha, 2011; Groen, 2003).

A partir de los ensayos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , se estimaron los valores de las propiedades texturales y de la denominada constante C de BET, para los sistemas de nanoesferas sililadas, NE-MCM-41- $\text{CH}_3$  y NE-MCM-41-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>. Los resultados se muestran en la tabla III-4 junto con los valores de esas mismas propiedades para la



**Figura III-15.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C para los soportes NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (curva en rojo) y NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> (curva en azul).

**Tabla III-4.** Propiedades texturales de los sólidos obtenidos.

PROPIEDADES TEXTURALES			
Muestra	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) (BJH)	C
NE-MCM-41	1067	0,74	108
NE-MCM-41-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1041	0,61	69
NE-MCM-41-CH <sub>3</sub>	871	0,38	41

muestra sin sililar, NE-MCM-41, con el objetivo de hacer una comparación entre los soportes. Como puede observarse, la sililación con HMDS produce una leve disminución en la superficie específica y un decrecimiento de alrededor del 20% en el volumen de poros con respecto a los valores encontrados para NE-MCM-41. Estos cambios indicarían que, si bien la sililación superficial ha ocurrido, no se ha conseguido una elevada

eficiencia en la misma. Este resultado está en línea con lo hallado por FT-IR y se relacionará debajo con la discusión en función de la constante C. Es importante mencionar que la disminución leve de la superficie específica al sililar sólidos de la familia M41S con HMDS ha sido reportada por otros autores. Incluso, en algunos casos, luego del proceso de sililación esta ha resultado mayor que en el sólido sin sililar. Este resultado ha sido atribuido a un incremento en la rugosidad superficial luego de la funcionalización (Daehler, 2005). En cambio, se puede apreciar un importante decrecimiento de estos parámetros cuando el soporte es funcionalizado con MTMS. Así,  $S_g$  decrece alrededor del 20% y  $V_p$  aproximadamente un 50%. Por lo tanto, *a priori*, el empleo de MTMS, en las condiciones experimentales ya descritas, ha resultado más eficiente para cubrir los mesoporos de las nanoesferas de MCM-41 por medio del proceso de sililación que el uso de HMDS. Este resultado no contradice la mención anterior acerca de que los amino silanos son más reactivos que sus análogos con radicales alquilos ya que en los presentes ensayos dicho orden de reactividad se ha logrado revertir por el agregado de una mínima cantidad de agua en el medio cuando se utilizó como agente sililante el MTMS. Disminuciones en la superficie específica y el volumen de poros, como consecuencia de los procesos de sililación, han sido detectadas por otros autores (Sever, 2003; Zhao, 2008). En el caso del sistema NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> no es posible descartar reacciones de polimerización del agente funcionalizante, lo que daría lugar a otras especies más complejas pudiendo provocarse un bloqueo parcial de los poros (Luechinger, 2005). Un comportamiento similar a este ha sido reportado recientemente para sistemas del tipo SBA-15 que presentan diámetros de poro mayores a 5 nm (Lombardo, 2012).

La constante C de BET está relacionada a la energía de adsorción del adsorbato (N<sub>2</sub>) sobre la superficie del sólido a través de la ecuación simplificada (Rouquerol, 2014):

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Donde:

$E_1 - E_L$  = energía molar neta de adsorción

Un efecto notable del proceso de sililación es la caída en el valor de esta constante C. Este resultado indicaría una interacción más débil entre las moléculas de N<sub>2</sub> y la

superficie del adsorbato. Tal disminución es causada por el aumento en la hidrofobicidad de la superficie producida por la sililación (Mariscal, 2000; Ojeda, 2006).

Como se muestra en la tabla III-4, el soporte NE-MCM-41 presenta un valor de  $C$  igual a 108. El mismo se encuentra comprendido en el rango típico de las sílices mesoporosas, 80 a 150 (Rouquerol, 2014). Esta constante disminuye a 69 y a 41, para NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>, respectivamente. *Así, utilizando estos conceptos y los valores de constantes  $C$  obtenidos por adsorción de N<sub>2</sub> es posible proponer el siguiente orden de hidrofobicidad creciente: NE-MCM-41 < NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> < NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>.*

Estos resultados van en el mismo sentido que los encontrados a partir de la caracterización FTIR, donde la muestra NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> fue la que presentó la menor cantidad de agua adsorbida y el número más bajo de silanoles superficiales, siendo estas características consistentes con la presencia de la superficie más hidrofóbica. Es importante resaltar que se ha alcanzado la misma conclusión acerca de la eficiencia de la sililación y el grado de hidrofobicidad de las nanoesferas de MCM-41 utilizando dos técnicas de caracterización totalmente independientes entre sí. En la figura III-16, se muestra esquemáticamente el orden de hidrofobicidad de los soportes sintetizados en este trabajo de tesis.

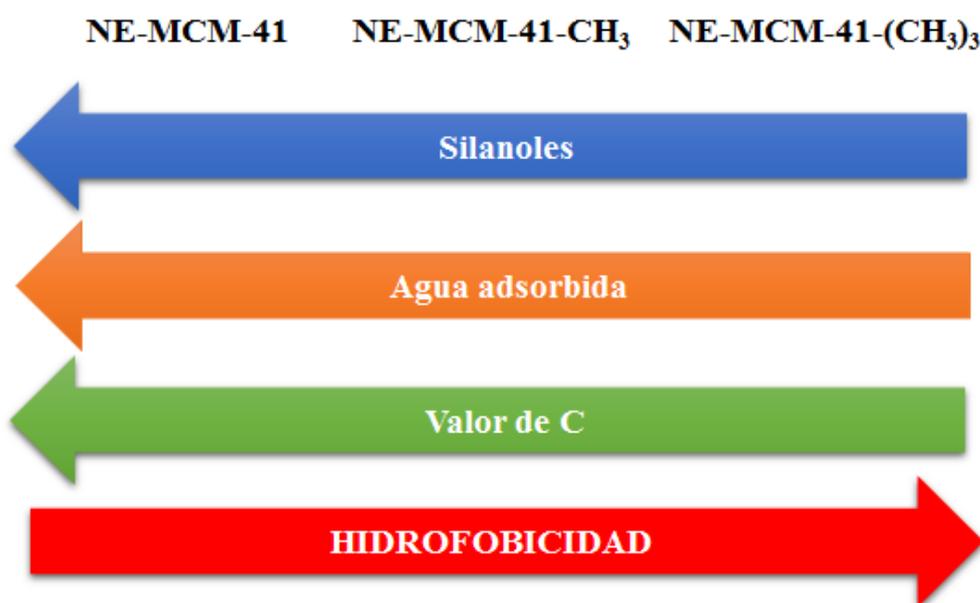


Figura III-16. Hidrofobicidad de los soportes sintetizados.

### **III-5. Conclusiones.**

Las principales conclusiones de este capítulo se resumen a continuación:

- ✓ Se han sintetizado nanoesferas de MCM-41 de aproximadamente 500 nm de diámetro de forma reproducible. Las mismas poseen las características estructurales y texturales típicas de esta familia de sólidos mesoporosos.
- ✓ Se ha modificado la población de silanoles superficiales de esta MCM-41 llevando a cabo dos funcionalizaciones con los agentes sililantes HMDS y MTMS.
- ✓ La utilización de ensayos de FT-IR permitió verificar la existencia de bandas típicas de grupos metilsililo, lo que corrobora la reacción química entre los grupos Si-OH de la MCM-41 y los agentes sililantes (HMDS y TMTS).
- ✓ Empleando las bandas correspondientes al agua adsorbida (a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , asignable a las vibraciones de deformación de las moléculas de agua) y a los grupos silanoles (a  $960\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al “stretching” Si-OH) y los valores de la constante C de BET, fue posible determinar que los sólidos sililados son más hidrofóbicos que el material de partida.
- ✓ Ambas técnicas independientes (FT-IR y adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ ) conducen a un orden de hidrofobicidad creciente que sigue la siguiente secuencia: NE-MCM-41 < NE-MCM-41-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> < NE-MCM-41- $\text{CH}_3$ .

### **III-6. Bibliografía.**

- Barret E. P., Joyner L. S., Halenda P. P., J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.

- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- Bellamy, L. J., “The Infrared Spectra of Complex Molecules.”, Chapman and Hall, London, (1975).
- Biz, S.; Occelli, M.L., *Catalysis reviews. Science and engineering*, 40(3) (1998) 329.
- Brunauer, S.; Emmett, H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- Cagnoli, M.V.; Casuscelli, S.G.; Alvarez, A.M.; Bengoa, J.F.; Gallegos, N.G.; Crivello, M.E.; Herrero, E.R.; Marchetti, S.G., *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 397.
- Cai et al.; *Microporous and Mesoporous Materials* 32 (1999) 1.
- Chan, H.B.S.; Budd, P.M.; Naylor, T.V. J., *Mater. Chem.* 11 (2001) 951.
- Chen-Yang, *Electroc. Sol-Sta. Lett.* 8 (2005) 1. F1-F4.
- Chiarakorn, S.; Areerob, T.; Gridanurak, N., *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (2007) 110.
- Collins, T.J., *BioTech.* 43 (2007) 25.
- Daehler, A.; S. Boskovic, M.L.; Gee, F.; Separovic, G.W.; Stevens, A.J.; O’Connor, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 16263.
- Fellenz, N.A.; Bengoa, J.F.; Cagnoli, M.V.; Marchetti, S.G., *J. Porous Mater.*, 24, 4, (2017) 1025.
- Fu, L., He, Q.; Wang, R.; Liu, B.; Hu, B., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 375 (2011) 136.
- Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Perez-Ramirez, J. *Micropor. Mesopor. Mat.* 60 (2003) 1.
- Grün, M.; Unger, K.K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. *Microp. Mesop. Mat.* 27 (1999) 207.
- Gun’ko, V.M.; Vedamuthu, M.S.; Henderson, G.L.; Blitz, J.P., *Journal of Colloid and Interface Science* 228, (2000) 157.
- Hatton, B.D., Landskron, K.; Hunks, W.J.; Bennett, M.R.; Shukaris, D.; Perovic, D.D.; Ozin, G.A., *Materials Today*, Vol 9, N° 3 (2006)
- Joo, J.; Hyeon, T.; Hyeon-Lee, J., *Chem. Commun.* (2000) 1487.
- Levinson, H. J., “Principles of Lithography” 2da Ed. “Spie Press”, cap. 3 (2005) 58.

- Lombardo, M. V.; Videla, M.; Calvo, A.; Requejo, F.G.; Soler-Illia, G.J.A.A. *J. Hazard. Mater.* 223 (2012) 53.
- Luechinger, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D. *Microp. Mesop. Mats.* 85 (2005) 111.
- Mariscal, R.; López-Granados; García Fierro, J. L.; Sotelo, J. L.; Martos, C.; Van Grieken, R., *Langmuir* 16 (2000) 9460.
- Ojeda, M.; Pérez-Alonso, F.J.; Terreros, P.; Rojas, S.; Herranz, T.; López Granados, M.; García Fierro, J.L. *Langmuir* 22 (2006) 3131.
- Parida, K.; Mishra, K. G.; Dash, S. K.; *J. Hazard. Mater.*, 241 (11), (2012) 395.
- Pierre, A. C.; Pajonk, G. M., *Chem. Rev.* 102 11 (2002) 4243.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W.; Llewellyn, P.; Maurin, G., “Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications”, Academic Press, Elsevier, Second edition (2014).
- Ryzkowski, J.; Goworek, J.; Gac, W.; Pasieczna, S.; Borowiecki, T., *Thermochimica Acta* 434 (2005) 2.
- Ryoo, R.; Kim, J.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 711.
- Sever, R.R.; Alcalá, R.; Dumesic, J.A.; Root, T.W., *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 53.
- Slowing, I.I.; Vivero-Escoto, J.L.; Trewyn, B.G.; Lin, V.S. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7924.
- Souza, K.C.; Salazar-Alvarez, G.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.; Sousa, E.M.B., *Nanotechnology* 19 (2008) 185603.
- Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. J., *Coll. Interf. Sci.* 26 (1968) 62.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* 87 9-10 (2015) 1051.
- Villarroel-Rocha, J.; Barrera, D.; Sapag, K. *Top. Catal.* 54 (2011) 121.
- Wei, L.; Shi, D.; Zhou, Z.; Ye, P.; Wang, J.; Zhao, J.; Liu, L.; Chen, Ch.; Zhang, Y., *Nanoscale Research Letters* 7 (2012) 334.
- Zhao, X.S.; Lu, G.Q., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1556.
- Zhao, X.S.; Lu, G.Q., *J. Phys. Chem. B.* 102 (2008) 1556.

## **CAPÍTULO IV**

### **Preparación y caracterización de los catalizadores a base de NPs de Ni.**

---

## **IV. Preparación y caracterización de los catalizadores a base de NPs de Ni.**

### **IV-1. Introducción.**

En el presente capítulo se detallará la preparación y caracterización de los catalizadores obtenidos utilizando las NPs de Ni monodispersas. Las mismas fueron soportadas sobre las nanoesferas de MCM-41 y sobre los dos soportes sililados cuyas obtenciones y caracterizaciones fueron descriptas en el capítulo III.

A modo de resumen, se listan a continuación los sistemas catalíticos presentados en este capítulo y su denominación:

- **Ni/NE-MCM-41:** catalizador a base de NPs de Ni monodispersas soportadas sobre nanoesferas de MCM-41.
- **Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:** catalizador a base de NPs de Ni monodispersas soportadas sobre nanoesferas de MCM-41 sililadas con hexametildisilano (HMDS).
- **Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>:** catalizador a base de NPs de Ni monodispersas soportadas sobre nanoesferas de MCM-41 sililadas con trimetiltrimetoxisilano (TMTS).

### **IV-2. Preparación de los precursores de los catalizadores.**

La preparación de los catalizadores metálicos soportados involucró las etapas de impregnación, secado y activación. Las dos primeras dan origen a lo que denominaremos precursores de los catalizadores. Para que los sistemas puedan utilizarse en la reacción test elegida en este trabajo de tesis, la hidrogenación quimioselectiva de acetofenona, es necesario someterlos a un proceso de activación.

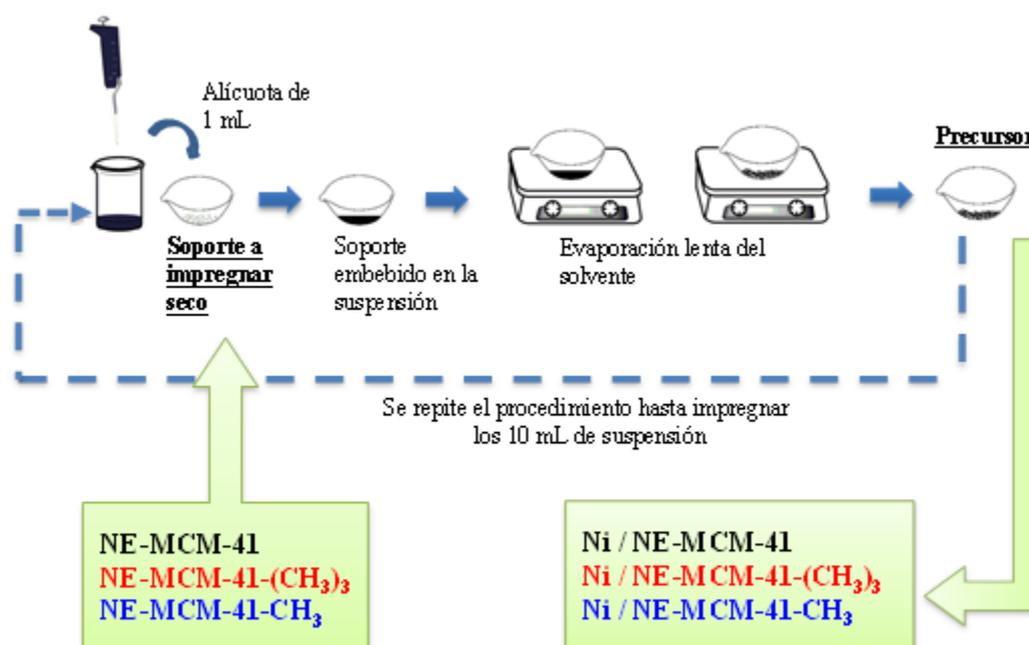
En los métodos tradicionales de preparación de catalizadores soportados, generalmente se utiliza una solución impregnante que contiene disuelta a la sal del metal de interés. Dentro de estos métodos, uno de los más utilizados es el de humedad incipiente, que consiste en agregar un volumen de solución impregnante igual al volumen

de poros del soporte empleado. En él, la transferencia de materia de la solución dentro del soporte ocurre a través del fenómeno de capilaridad, que es más rápido que el de difusión. ***En el presente trabajo, existe una diferencia preparativa fundamental y es que los soportes son impregnados con NPs de Ni pre-sintetizadas cuyo propósito es asegurar que todos los catalizadores utilizados poseen el mismo diámetro medio de partícula y que estas sean monodispersas.*** Esta situación condiciona el volumen de suspensión que puede ser empleado, ya que es necesario que las NPs se encuentren separadas entre sí a una distancia suficiente como para que las interacciones dipolares magnéticas y de van de Waals sean despreciables. De esta manera se impide su aglomeración y posterior precipitación. Por lo tanto, la suspensión impregnante está diluida, de forma tal que el volumen agregado se encontrará en exceso con respecto al volumen total provisto por los poros del soporte. A esta metodología se la conoce como impregnación por vía húmeda. Cuando dicha impregnación se lleva a cabo con una solución de la sal de interés el proceso de transferencia de materia está controlado por la difusión, fenómeno mucho más lento que la capilaridad. Debe recordarse que en el presente sistema se trabaja con una suspensión de NPs de Ni de 20 nm de diámetro. Por lo tanto, por razones estéricas éstas no podrán ingresar a los canales de la MCM-41. En estas condiciones, el control difusional no resulta una desventaja ya que sólo difundirá el solvente en el interior de las nanoesferas de MCM-41. Cuando este proceso ocurre, las NPs pueden anclarse sobre la superficie de las nanoesferas y en los canales interparticulares.

Otro aspecto importante para garantizar una impregnación eficiente es la eliminación de la humedad en el soporte a impregnar. La humedad fisisorbida podría impedir que la distribución y el anclaje de las NPs de Ni sobre el soporte sea homogénea e incluso podría llegar a favorecer su aglomeración. Ambas características no son deseables a la hora de preparar un catalizador heterogéneo para el tipo de reacciones seleccionadas en el presente trabajo.

La etapa de impregnación consistió en contactar el soporte de nanoesferas de MCM-41, sililadas y sin sililar, con una suspensión de NPs de Ni en hexano. Se pesaron 250 mg de los soportes obtenidos, NE-MCM-41, NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>, previamente secados en estufa a 120°C para eliminar el agua que pudiese estar fisisorbida sobre sus superficies. Cada sólido fue colocado en una cápsula de porcelana y sobre él se adicionó un volumen de suspensión de NPs de Ni en hexano

(aproximadamente 10 mL) de manera tal obtener un catalizador con 5% p/p de contenido nominal del metal. Los agregados de la suspensión se realizaron en alícuotas de 1 mL esperando que el solvente se evapore lentamente antes de adicionar la siguiente porción. Finalmente, los sistemas impregnados fueron secados en estufa a 60°C durante 2 horas con el propósito de eliminar los restos de solvente. En la figura IV-1 se esquematiza el procedimiento utilizado para obtener los precursores. Los sistemas obtenidos fueron denominados Ni/NE-MCM-41, Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>.



**Figura IV-1.** Esquema del procedimiento utilizado para obtener los precursores de los catalizadores.

### IV-3. Caracterización los precursores de los catalizadores.

Los precursores obtenidos fueron caracterizados por absorción atómica (AA) microscopía electrónica de transmisión (TEM) y medidas magnéticas (MM). Los equipos empleados fueron los descritos en el capítulo II.

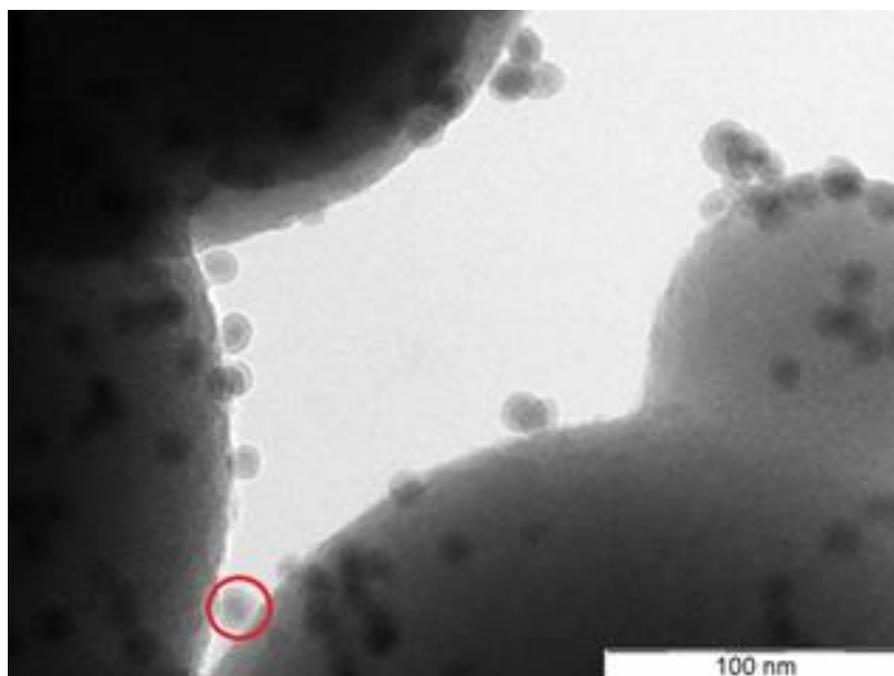
#### IV-3.1. Caracterización del precursor Ni/NE-MCM-41.

#### ***IV-3.1.1. Absorción atómica.***

El contenido metálico del precursor Ni/NE-MCM-41 fue determinado por absorción atómica en un equipo Instrumentations Laboratory IL 457. La muestra fue calcinada en aire a 800 °C con el fin de eliminar cualquier resto de materia orgánica. El óxido de níquel residual fue disuelto en una mezcla de HF(c) y HNO<sub>3</sub>(c). El contenido de Ni determinado fue 4,7 % p/p.

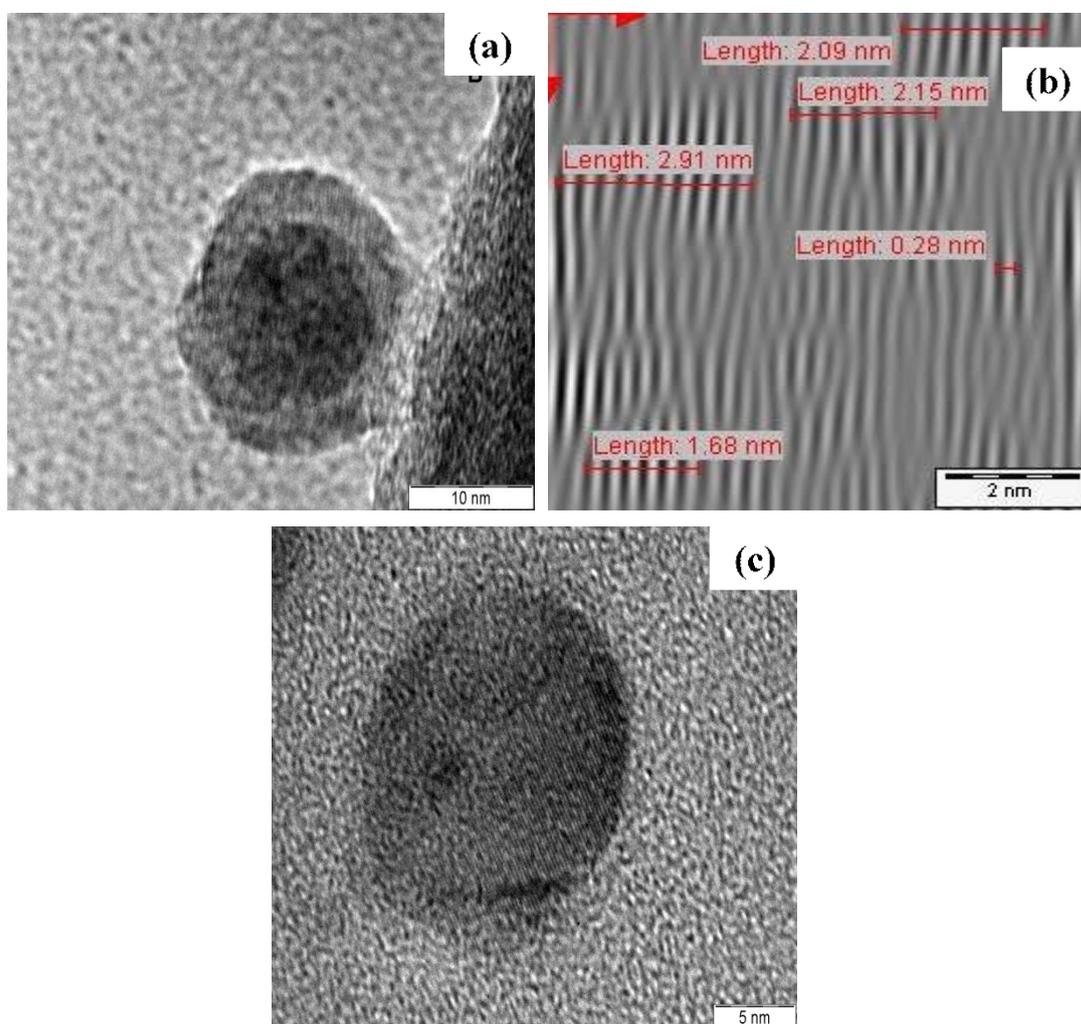
#### ***IV-3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).***

En la figura IV-2, se muestra una micrografía TEM del sistema Ni/NE-MCM-41. ***Como puede observarse, no se evidencia aglomeración de las NPs ni cambios en su tamaño durante su impregnación sobre el soporte y posterior secado.*** También puede apreciarse que las NPs se encuentran ubicadas preferencialmente sobre la superficie de las nanoesferas de MCM-41, aunque algunas de ellas lo hacen dentro de los mesoporos interparticulares. En la figura IV-2 se resalta en rojo una de las NPs ubicada en un canal formado entre las nanoesferas de MCM-41.



**Figura IV-2.** Micrografía TEM de Ni/NE-MCM-41.

La muestra Ni/NE-MCM-41 también fue caracterizada por análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Los resultados son mostrados en la figura IV-3. Estos ensayos permitieron determinar si las NPs de Ni conservan o no su composición y cristalinidad luego de la impregnación. En la figura IV-3 (a) puede verse la imagen de una NPs de Ni anclada al soporte. Como puede observarse, la estructura de la NPs es del tipo “core-shell”, con una capa externa de aproximadamente 3,5 nm de espesor. Utilizando la anti-transformada de Fourier de imágenes de HR-TEM de esta capa fue posible medir un espaciado interplanar promedio de 2,7 Å (figura IV-3 (b)). Debido al pequeño espesor de la capa, sólo pueden seleccionarse unos pocos puntos de difracción. Por lo tanto, el número de distancias cristalinicas medidas para obtener un valor promedio es bajo. A pesar de estas restricciones, sin duda el valor de 2,7 Å no puede



**Figura IV-3.** (a) Imagen HR-TEM de una NPs de Ni presente en el precursor Ni/NE-MCM-41. (b) Antittransformada de Fourier de la capa superficial de la NPs. (c) HR-TEM de una NPs de Ni aislada, sin impregnar.

ser asignado a Ni metálico. En cambio, esa distancia tiene una buena coincidencia con el plano de difracción (1 1 1) del óxido de níquel con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (f.c.c.). Es importante resaltar que, la superficie de las NPs aún se encuentra recubierta por OA y TOF. Por lo tanto, la etapa de secado a 60°C, podría estar favoreciendo la difusión del O<sub>2</sub> atmosférico a través de la capa de surfactantes hasta alcanzar la superficie de las NPs oxidándola. Otro aspecto a resaltar es que los planos cristalinos del “shell”, detectados por la antitransformada de Fourier, no muestran un ordenamiento de largo alcance, lo cual indicaría que esta capa de NiO posee una baja cristalinidad.

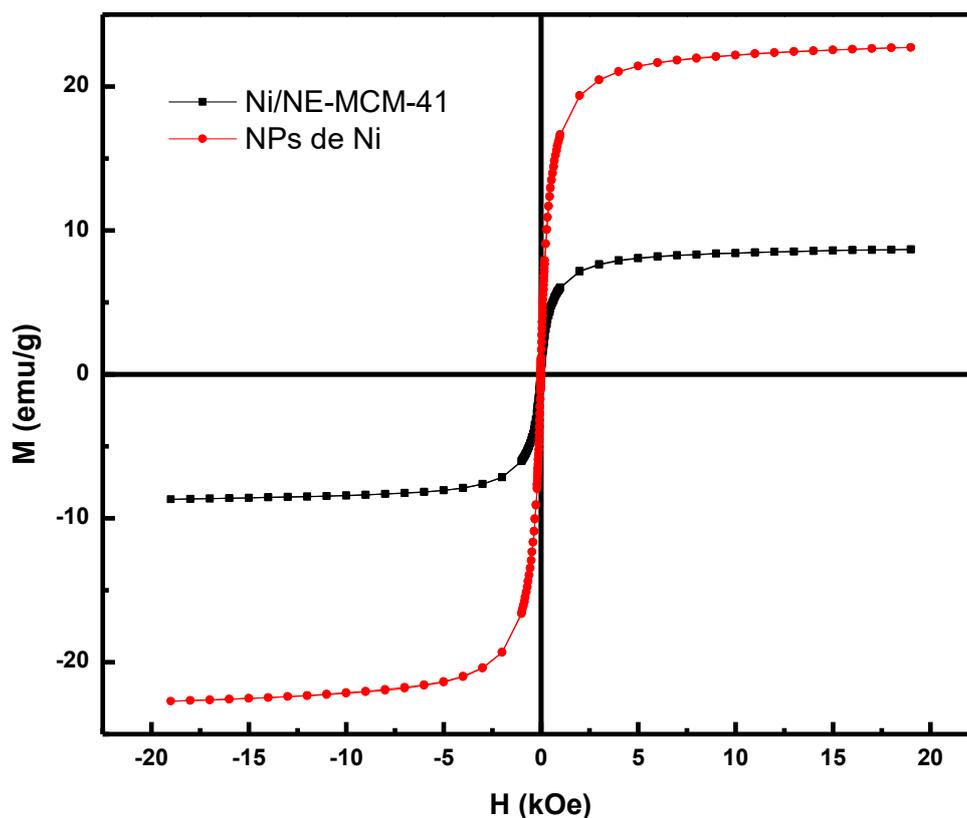
En la figura IV-3 (c) se presenta una imagen de una NPs de Ni aislada en la cual se ha evaporado el solvente (hexano) a temperatura ambiente (no se ha sometido al proceso de secado a 60 °C). Como puede apreciarse, existe homogeneidad en los planos cristalinos observados en toda la NPs y la estructura del tipo “core-shell” está ausente. Como se indicó en el capítulo II, las NPs aisladas fueron caracterizadas por DRX, SAED y MM, demostrándose que la única especie obtenida es Ni metálico. En el mismo sentido, los análisis TEM evidencian que la superficie de las NPs aisladas no se encuentra oxidada. ***Esta comparación permite concluir que la capa de surfactantes es capaz de proteger a las NPs de la oxidación en ausencia de solvente siempre que la muestra no sea calentada. Cuando el sistema es sometido a un tratamiento térmico, aún a una temperatura tan baja como 60 °C, los surfactantes dejan de ser efectivos para evitar la oxidación superficial.***

#### ***IV-3.1.3. Medidas Magnéticas (MM).***

La curva de magnetización versus campo magnético aplicado (M vs H) de la muestra Ni/NE-MCM-41 fue registrada a 27 °C hasta un campo aplicado máximo de 20 kOe. Las curvas de magnetización (M) versus temperatura, en condiciones de enfriamiento sin campo externo aplicado (zero field cooling, ZFC) y de enfriamiento con campo externo aplicado (field cooling, FC), fueron registradas a 100 Oe. Luego de hacer los ensayos, la muestra fue calcinada en aire para eliminar toda la materia orgánica. El óxido de níquel residual fue disuelto en una mezcla de HF(c) y HNO<sub>3</sub>(c) y la concentración de Ni<sup>+2</sup> fue determinada por absorción atómica. Este procedimiento

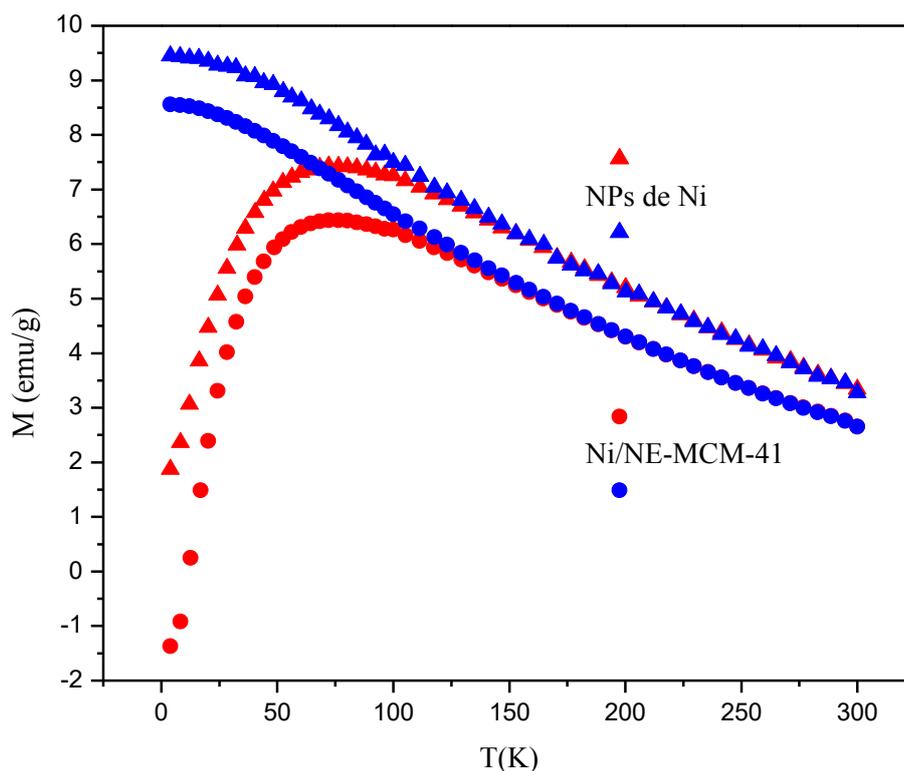
permitió normalizar todas las medidas magnéticas a la masa real de níquel contenida en la muestra, tal como se indicó en el capítulo II.

En la figura IV-4 se reportan las medidas de  $M$  vs.  $H$  para en el sistema Ni/NE-MCM-41 (curva en negro) y para las NPs de Ni aisladas (curva en rojo). Para la muestra Ni/NE-MCM-41 se obtuvo una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de 9 emu/g de Ni. Este valor es aproximadamente la mitad del obtenido, en las mismas condiciones, para las NPs de Ni aisladas. Una disminución en la  $M_s$  muestra que parte del Ni ferromagnético, ha desaparecido, lo cual es coherente con la presencia de una capa externa de NiO antiferromagnético. Además, en la curva de  $M$  vs.  $H$  no se observa histéresis magnética, es decir que la coercitividad de las NPs presentes en el precursor Ni/NE-MCM-41, a temperatura ambiente, es despreciable. *Esto indica que las NPs, luego de ser impregnadas, siguen presentando un régimen de relajación superparamagnético a temperatura ambiente, lo cual es otro indicio de la ausencia de su aglomeración.*



**Figura IV-4.** Curvas de Magnetización del precursor Ni/NE-MCM-41 (curva negra) y de las NPs de Ni aisladas (curva roja).

En la figura IV-5 se reporta la dependencia térmica de la magnetización de las NPs utilizando la técnica denominada Zero Field Cooling - Field Cooling (ZFC-FC), para en el sistema Ni/NE-MCM-41 y para las partículas de Ni aisladas. La magnetización ZFC para la muestra Ni/NE-MCM-4 presenta un máximo en  $T_{\max} = -201 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (72 K). Este valor es idéntico al obtenido para las NPs aisladas (capítulo II). Siguiendo el mismo procedimiento que en el análisis de los resultados de las NPs, se obtiene un rango de valores idénticos para  $\langle T_B \rangle$ , lo que implica que la monodispersidad de las NPs no ha resultado alterada. Por otro lado, para las NPs soportadas,  $T_{\text{irr}} = -177 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (96 K). Por lo tanto,  $T_{\text{irr}} - T_{\max} = 24 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . *Al igual que para las NPs sin soportar, este es un rango muy estrecho de temperaturas, lo que confirma, a partir de la evaluación de parámetros independientes a los discutidos previamente, la conservación de la monodispersidad en la distribución de tamaños de NPs en el sistema soportado y secado.*



**Figura IV-5.** Curvas ZFC (curva roja) y FC (curva azul) del precursor Ni/NE-MCM-41 (●) y de las NPs de Ni aisladas (▲).

En coincidencia con estas conclusiones, en la curva de FC se observa un muy ligero “aplanamiento” en los valores de magnetización entre, aproximadamente, 12 y 4 K. Dicho resultado indica que las interacciones magnéticas dipolares entre las NPs soportadas son despreciables. ***Por lo tanto, en el proceso de impregnación y secado no se ha producido aglomeración de las NPs.***

Finalmente, ambas curvas de ZFC-FC muestran una magnetización inferior a la correspondiente a las NPs sin soportar. Cabe aclarar que en ambos ensayos se aplicó el mismo campo externo de 100 Oe. Este resultado es otro indicio de la presencia de NiO superficial y resulta coincidente con el obtenido a partir de las curvas de M vs. H.

***A partir del análisis de los ensayos de caracterización de la muestra Ni/NE-MCM-41, puede concluirse que el recubrimiento de OA y TOF de las NPs de Ni no es capaz de impedir la difusión del O<sub>2</sub> atmosférico durante la etapa de secado, produciéndose una delgada capa de NiO. Teniendo en cuenta que estos sistemas serán utilizados como catalizadores para reacciones de hidrogenación, donde la fase activa es el Ni metálico, se diseñaron y testearon diferentes métodos de activación que serán presentados a continuación.***

#### **IV-3.2. Caracterización de los precursores Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>.**

Los precursores Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> fueron caracterizados utilizando las mismas técnicas que se emplearon con Ni/NE-MCM-41. Los resultados fueron idénticos, razón por la cual no son reportados. ***Esto permite concluir que la sililación sólo ha modificado la hidrofobicidad superficial del soporte, pero no produce cambios en las propiedades estructurales de las NPs de Ni.***

El contenido metálico, medido por AA, fue de 4,8 y 4,7 % p/p para Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>, respectivamente.

#### **IV-4. Activación de los precursores catalíticos.**

Como ya fue mencionado, luego que los precursores son secados, la capa de surfactantes que rodea a las NPs, formada por OA y TOF, no impide la oxidación

superficial de las mismas. Además, como se presentará en el siguiente capítulo, este recubrimiento bloquea los sitios activos para la hidrogenación, impidiendo el acceso del sustrato, acetofenona. Por estos motivos, resulta necesario eliminar la capa de surfactantes y la de NiO antes de la realización de los ensayos catalíticos. Esta etapa constituye el proceso de activación de los precursores. Para ello, se diseñaron, investigaron y testearon diferentes procedimientos de activación que se describirán a continuación. La eficiencia de los mismos fue comprobada analizando los resultados de los ensayos catalíticos que se presentarán en el capítulo V.

#### **IV-4.1. Activación del precursor precursor Ni/NE-MCM-41.**

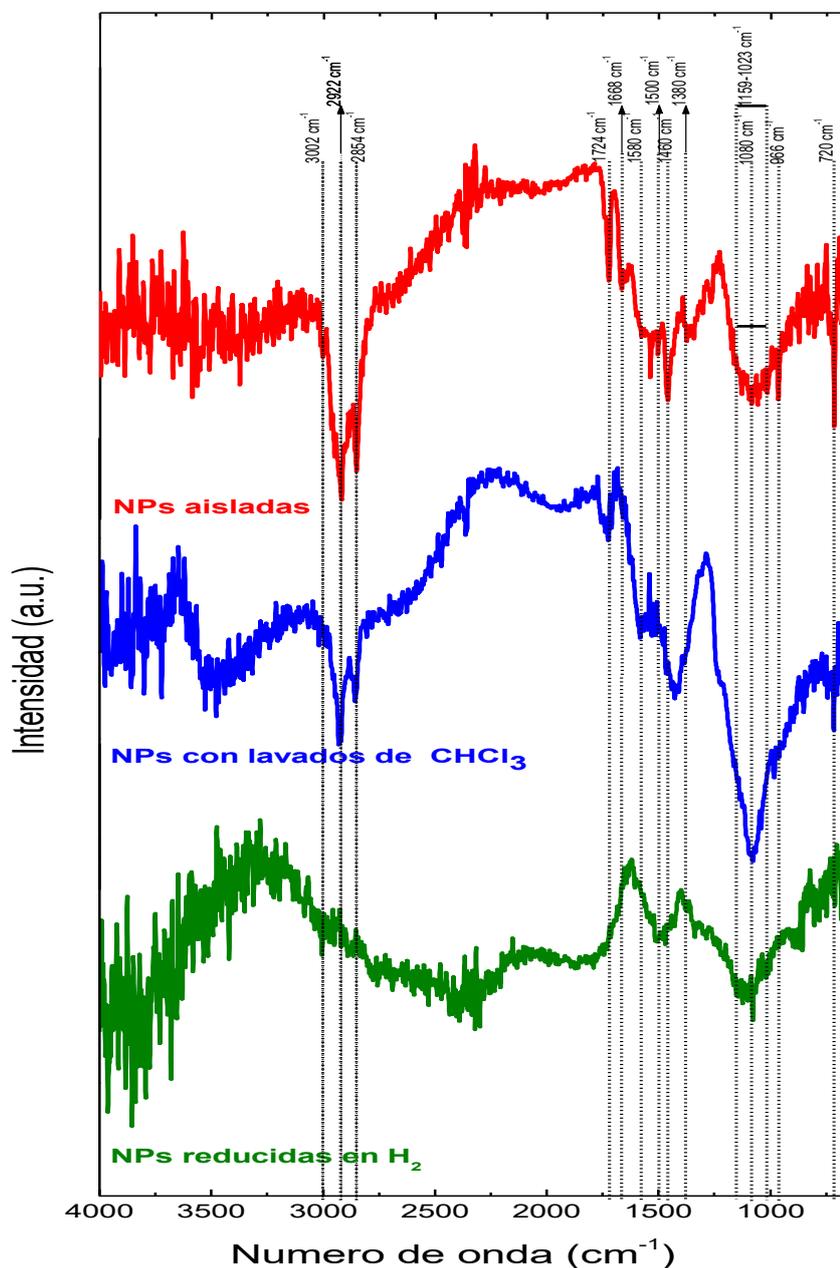
Los métodos de activación ensayados en el sistema Ni/NE-MCM-41 se describen a continuación. Luego de cada procedimiento los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por las técnicas más adecuadas de acuerdo con las propiedades del sistema resultante.

##### ***IV-4.1.1. Lavados con CHCl<sub>3</sub>. Caracterización por espectroscopía FT-IR.***

En este ensayo, se buscó eliminar la OA y la TOF del precursor Ni/NE-MCM-41, siguiendo el método propuesto por Senevirathne para un sistema similar al estudiado (Senevirathne, 2007). Para ello se pesaron 250 mg del precursor Ni/NE-MCM-41 y se lo colocó en un vaso de precipitado de 50 mL. Seguidamente, se agregaron 10,00 mL de CHCl<sub>3</sub>, agitando magnéticamente durante 10 minutos, de forma suave y constante. Luego de esto, se detuvo la agitación y se dejó reposar hasta observar la precipitación total del sólido. Una vez alcanzado ese punto, se separó el sobrenadante, conservando el sólido húmedo para impedir su contacto directo con el oxígeno del aire y evitar la oxidación superficial de las NPs. El procedimiento de lavado se repitió tres veces. El sistema activado por este método se denominó **Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>**.

Para verificar la eficiencia de este proceso se utilizó la técnica de FT-IR empleando reflectancia difusa. Para ello, se tomaron 250 mg de KBr y se impregnaron con la suspensión de NPs hasta alcanzar el mismo contenido metálico, aproximadamente 5 % p/p, que el presente en el precursor Ni/NE-MCM-41. Esta mezcla fue posteriormente lavada con CHCl<sub>3</sub>, siguiendo los pasos descriptos en el párrafo anterior. Se eligió este

procedimiento, en lugar de utilizar las NPs impregnadas sobre MCM-41, debido a que el SiO<sub>2</sub> tiene bandas que se superponen con las correspondientes a los compuestos OA y TOF.



**Figura IV-6.** Espectro FTIR de las NPs en suspensión (curva roja), lavadas con CHCl<sub>3</sub> (curva azul), lavadas con CHCl<sub>3</sub> y posteriormente reducidas en H<sub>2</sub> (curva verde).

En la figura IV-6, se muestra los espectros FT-IR de las NPs sin tratamiento (curva en rojo) y el obtenido luego de lavarlas con  $\text{CHCl}_3$  (curva en azul). Como puede observarse, la banda  $\delta(\text{-C=C})$  correspondiente a la OA ( $1668 \text{ cm}^{-1}$ ) desaparece completamente, pero las demás bandas de este compuesto (tabla II-3) aún son visibles. Así, este tratamiento produce una eliminación parcial de la OA. Por otro lado, todas las bandas asignadas a la TOF, reportadas en la tabla II-3, son claramente detectadas. ***Este resultado demuestra que la TOF está ligada a la superficie de las NPs más fuertemente que la OA.*** Además, si se comparan los espectros de las muestras con y sin tratamiento, puede observarse que la intensidad de la banda asignada al estiramiento del enlace Ni-P=O aumenta considerablemente luego de los lavados con  $\text{CHCl}_3$ . De esta forma, puede concluirse que la manipulación de la muestra en condiciones atmosféricas aumenta la oxidación de la TOF.

Por lo antes expuesto, este método de activación parece insuficiente para eliminar el recubrimiento de las NPs y dejar expuestos sitios de Ni metálico, activos para la hidrogenación. Además, este tratamiento podría conducir a una oxidación parcial de la superficie de las NPs de Ni. Como se verá en el siguiente capítulo, estas observaciones van en el mismo sentido que los resultados alcanzados en la hidrogenación de acetofenona cuando Ni/NE-MCM-41/ $\text{CHCl}_3$  es utilizado como catalizador.

#### ***IV-4.1.2. Lavados con $\text{CHCl}_3$ y reducción con $\text{H}_2$ . Caracterización por HR-TEM, FT-IR y oxidación volumétrica.***

En este caso, el método de activación consistió en la eliminación de la capa de surfactantes que recubren las NPs de Ni por lavados con  $\text{CHCl}_3$  seguida de una reducción en flujo de  $\text{H}_2$ .

Como ya se ha mencionado, a pesar de las precauciones tomadas en el proceso de eliminación de la OA y la TOF por lavados con  $\text{CHCl}_3$ , se produce una oxidación del níquel superficial de las NPs. Por esta razón, con posterioridad a los mismos, se efectuó una reducción en  $\text{H}_2$ . Para ello, se trasvasó el precursor húmedo a un reactor de lecho fijo y se dejó secar durante 2 h a  $60^\circ\text{C}$ , en flujo de  $\text{N}_2$ . A continuación se reemplazó este gas por  $\text{H}_2$  y se inició la etapa de reducción. Para ello, se utilizó una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $500^\circ\text{C}$ , temperatura que se mantuvo durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar el catalizador en flujo de  $\text{N}_2$  hasta temperatura

ambiente. La temperatura de reducción fue determinada por ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) en un equipo Quantachrome, modelo Quantasorb Jr, utilizando 100 mg de muestra y una mezcla de gases de composición 10% H<sub>2</sub> y 90% N<sub>2</sub>, cuyo caudal fue de 20 mL/min. Se aplicó una rampa de temperatura desde temperatura ambiente hasta 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El ensayo de TPR mostró dos picos a aproximadamente 300 °C y 400 °C, en concordancia con lo reportado en bibliografía para sistemas similares (Al-Dalama, 2011). En la figura IV-7, se muestra un esquema del equipo utilizado para la reducción de este precursor. El catalizador obtenido se denominó Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>.

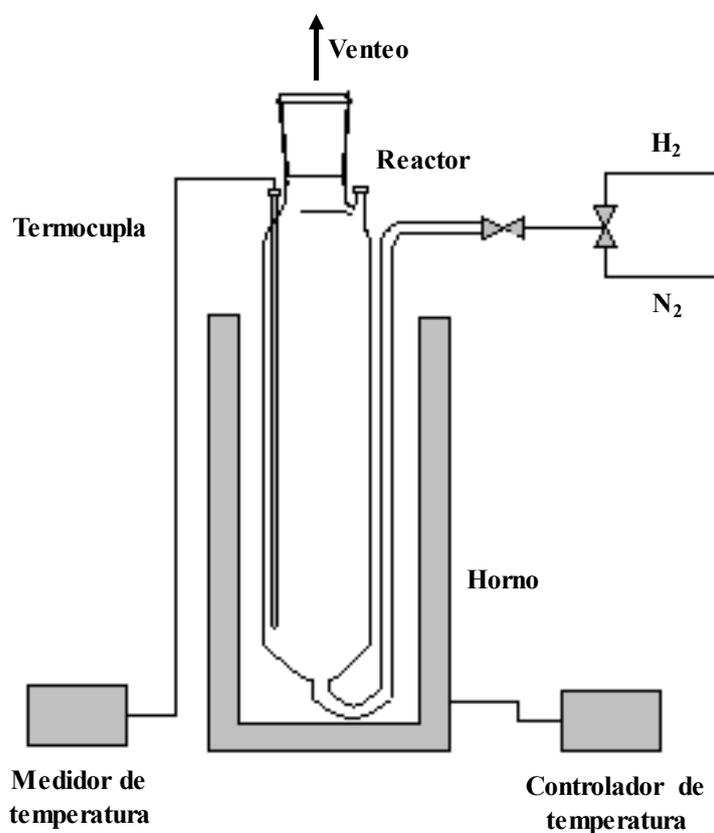
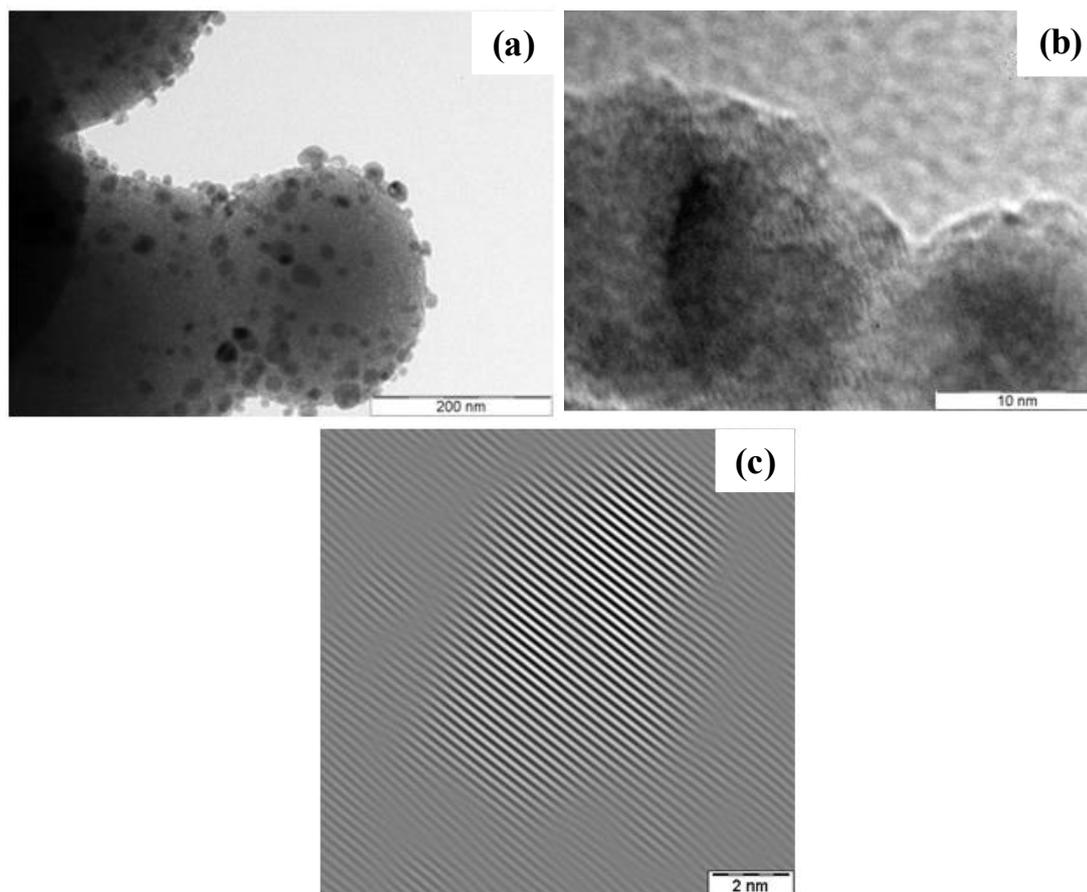


Figura IV-7. Esquema del equipo utilizado para llevar a cabo la reducción.

Con el fin de conocer si el tratamiento de reducción a 500 °C produce sinterización de las NPs se realizaron ensayos de TEM para la muestra activada. *La figura IV-8 (a), muestra que las NPs soportadas y activadas poseen un tamaño promedio igual al de las NPs en suspensión, indicando que no ha ocurrido sinterización.* Este resultado es razonable si se tiene en cuenta que la temperatura de Tammann del Ni es de

aproximadamente 730 °C. La temperatura de Tammann es aquella a la cual las NPs adquieren suficiente energía como para que su movilidad y reactividad se vuelvan apreciables. En estas condiciones, fenómenos tales como el sinterizado son posibles. Dicha temperatura puede estimarse como la mitad de la temperatura de fusión. Por lo tanto, el tratamiento de reducción ha sido realizado a unos 230 °C por debajo de la temperatura de Tammann del Ni y en estas condiciones el sinterizado es improbable.



**Figure IV-8.** (a) Micrografía TEM de Ni/MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. (b) Imagen HR-TEM de las NPs de Ni. (c) Su correspondiente anti-transformada de Fourier.

Por otro lado, en la figura IV-8 (b) y (c), se presentan una imagen de HR-TEM de las NPs luego de este tratamiento de activación y su correspondiente anti-transformada de Fourier, respectivamente. Como puede observarse, debido al tratamiento de reducción es evidente que la estructura “core-shell” presente en las NPs del precursor ha desaparecido. Además, el espaciado cristalino medido es de 2,3 Å, valor considerablemente inferior al encontrado para el “shell” de las NPs asignado a NiO, por

lo que no correspondería al plano (1 1 1) del NiO con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (f. c. c.). Este valor resulta superior en aproximadamente un 15% al valor del espaciado cristalino del plano (1 1 1) del Ni metálico. Hay varios reportes recientes en los que se ha detectado un incremento en las distancias interplanares en las NPs cuando se las compara con los valores de los metales másicos. Así, Winnischofer y col. determinaron que la mayoría de los metales con estructura f.c.c., cuando poseen tamaños nanométricos, conducen a la formación de partículas que exhiben cinco ejes de simetría (forma icosaédrica) (Winnischofer, 2008). Estas partículas se formarían por la unión de veinte tetraedros regulares independientes, de manera que entre cada uno de ellos existirá un límite de grano. Este tipo de partículas se conocen como “partículas gemelas múltiples” (multiply-twinned particles) y la distorsión estructural provocada por la falta de un ordenamiento cristalino de largo alcance (interrumpido por la presencia de los límites de grano de cada tetraedro) es la que produce los corrimientos de los espaciados cristalinos con respecto a las especies másicas.

Los sistemas activados por lavado con  $\text{CHCl}_3$  y posterior reducción en  $\text{H}_2$  a 500 °C durante 2 horas, fueron caracterizados por FT-IR de igual forma que la descrita en el apartado anterior. En la figura IV-6 (curva en verde) se presentan los resultados obtenidos. Como puede observarse, luego de este tratamiento, la mayoría de las bandas correspondientes a la TOF han desaparecido y sólo se observan bandas muy débiles en 1500 y 1460  $\text{cm}^{-1}$  asignables a la deformación de los enlaces  $-\text{CH}_3$  y en el rango de 1159-1023  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento de enlaces C-P. La presencia de OA se descarta ya que, como se mencionó anteriormente, ésta se adsorbe más débilmente que la TOF. Por lo tanto, si las bandas de la TOF son apenas perceptibles, es de esperar que la OA haya desaparecido de la superficie de las NPs. La banda a 1080  $\text{cm}^{-1}$  asignable al estiramiento Ni-P=O también puede distinguirse, pero con una disminución muy significativa en su intensidad con respecto a la muestra que únicamente fue lavada con  $\text{CHCl}_3$ . ***Resulta sorprendente que, luego de un tratamiento en flujo de  $\text{H}_2$  durante 2 h a 500 °C, aún permanezcan restos de TOF y de TOF oxidada sobre la superficie de las NPs de Ni. Este es un resultado indeseable ya que ambas especies bloquearán un cierto número de sitios activos.***

Por último, se realizó un ensayo de oxidación volumétrica del catalizador Ni/MCM-41/ $\text{CHCl}_3/\text{H}_2$ . Para ello se re-oxidó completamente el sistema contactándolo con una cantidad conocida de  $\text{O}_2$  puro a una temperatura de 350°C en un equipo de

adsorción volumétrico-estático. La finalización de la oxidación se determinó a partir del momento en el que la presión de O<sub>2</sub> no varió más. Midiendo la cantidad de O<sub>2</sub> remanente fue posible calcular qué cantidad de la carga inicial de Ni se redujo. Este es un elevado porcentaje, ya que más del 90% del Ni alcanzó el estado metálico. Probablemente, la pequeña cantidad de Ni no reducida permanece como Ni<sup>2+</sup> que ha difundido dentro de las paredes de la MCM-41. Este proceso ocurriría como consecuencia de la fuerte interacción entre la capa de NiO de las NPs y el soporte de SiO<sub>2</sub>. Durante la etapa de reducción ocurrirían dos procesos competitivos en paralelo, la reducción del NiO a Ni y la difusión de iones Ni<sup>2+</sup> dentro de la red de SiO<sub>2</sub>. El primer proceso sería el predominante ya que el 91% del níquel total se encuentra en estado metálico. ***Esta difusión de iones Ni<sup>2+</sup> al interior de las paredes de la MCM-41 contribuiría al anclaje de las NPs impidiendo su posible sinterizado.***

#### ***IV-4.1.3. Reducción directa en H<sub>2</sub> durante 2 horas. Caracterización por espectroscopía FT-IR.***

A partir de los resultados encontrados, resultó interesante investigar si sólo el tratamiento en flujo H<sub>2</sub> a 500 °C conduce a los mismos resultados que su combinación con los lavados en CHCl<sub>3</sub>. Así, se verificó si la combinación de aporte de energía térmica (2 h a 500 °C) y el flujo de H<sub>2</sub> puro resultan suficientes para eliminar en una única etapa el recubrimiento de OA y TOF y el NiO superficial. Esto se constituiría en una ventaja importante ya que disminuiría el número de pasos necesarios para activar al precursor, simplificando el procedimiento experimental

Así, el precursor Ni/NE-MCM-41 seco fue colocado en el equipo esquematizado en la figura IV-7 y reducido en flujo de H<sub>2</sub> a 500 °C durante 2 horas. El catalizador obtenido se denominó **Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h**. En la figura IV-9 se muestra el espectro FT-IR de este catalizador (curva en verde) y el de las NPs de Ni aisladas (curva en rojo), obtenidos de la misma forma que se describió previamente. Con respecto a estos espectros es importante aclarar que los mismos son de mejor calidad que los mostrados en la figura IV-6 ya que fueron obtenidos en un espectrofotómetro más preciso (Bruker EQUINOX 55), se utilizó el modo de transmisión con pastillas transparentes obtenidas con KBr en lugar de una celda de reflectancia difusa y se logró una mejor deposición de NPs sobre el

KBr. Por otro lado, el equipo Bruker EQUINOX 55 permitió ampliar el rango de barrido entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Como puede observarse, luego del tratamiento de activación en  $\text{H}_2$ , han desaparecido casi la totalidad de las bandas de la OA y la TOF. Sin embargo, la banda a 1080  $\text{cm}^{-1}$ , asignable al estiramiento de grupos (P=O) unidos a átomos superficiales de

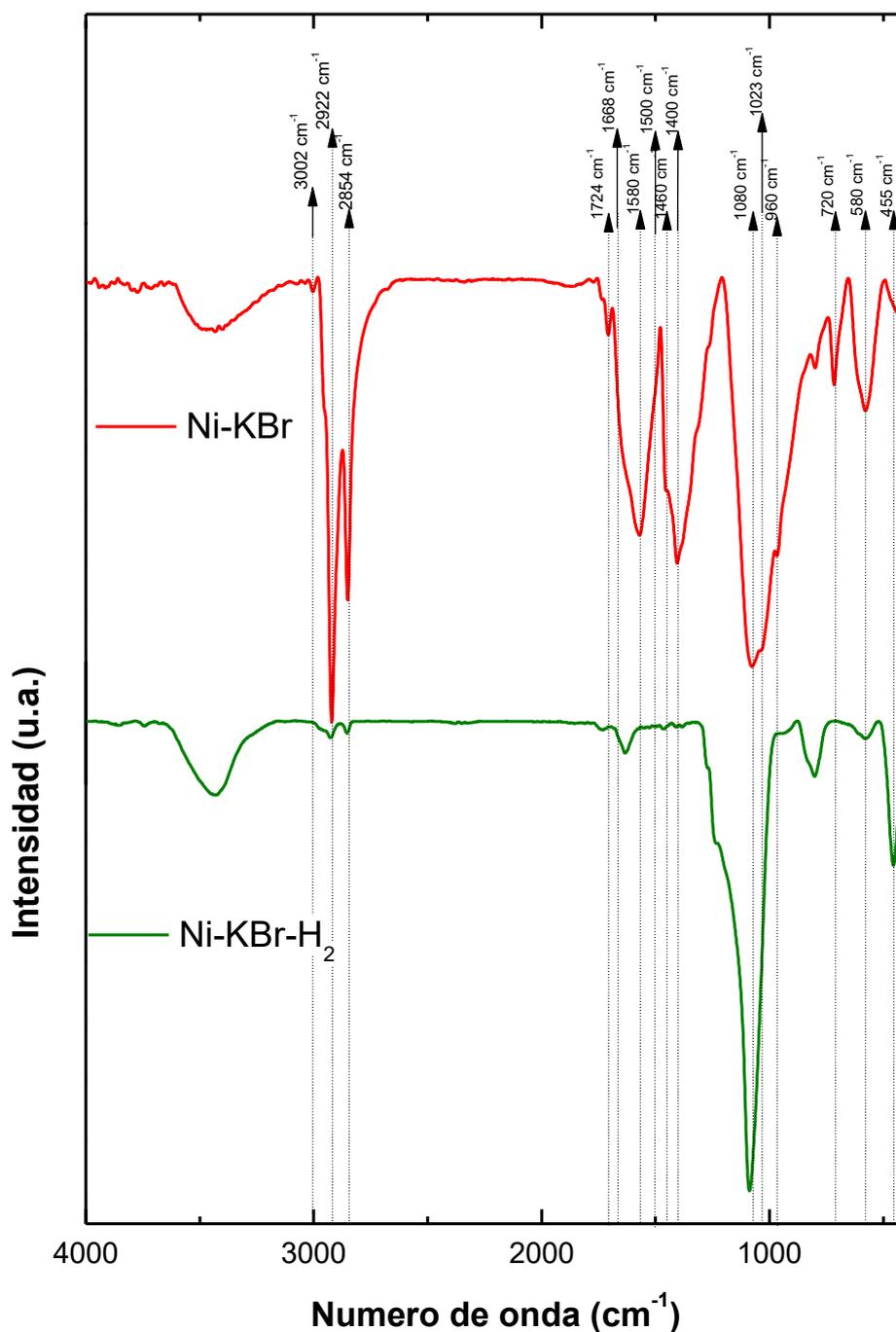


Figura IV-9. Espectro FTIR de las NPs en suspensión (curva roja) y reducidas en  $\text{H}_2$  a 500  $^{\circ}\text{C}$  durante 2 h (curva verde).

Ni, puede ser detectada claramente (Carenco, 2010). Es importante mencionar que esta es una banda de elevada intensidad en el IR, razón por la cual su importancia relativa con respecto a los demás picos presentes en el espectro no refleja de manera directa una elevada concentración de estos grupos (NIST Chemistry Web Book, 2019). Otro aspecto de interés para resaltar es que esta banda de estiramiento P=O aparece a alrededor de  $1150\text{ cm}^{-1}$  en el caso del óxido de TOF libre (Senevirathne, 2007). El desplazamiento de la misma hacia una menor frecuencia indica un debilitamiento del enlace P=O que podría atribuirse a la formación de un fuerte enlace Ni-P=O. Este resultado justificaría la persistencia de estos grupos luego de que el sistema ha sido sometido a un tratamiento de reducción a  $500\text{ °C}$  durante 2 horas.

La banda que aparece a  $580\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de las NPs puede ser asignada a la presencia de  $\text{Ni(OH)}_2$  (Nyquist, 1971). Este se formaría como consecuencia de una ligera oxidación e hidratación superficial debido a los numerosos pasos de manipulación al aire necesarios para preparar la muestra para realizar la medida FT-IR. Luego del tratamiento de reducción, la banda de  $580\text{ cm}^{-1}$  prácticamente desaparece ya que el tratamiento térmico provocaría la deshidroxilación superficial, pero al mismo tiempo aparece una nueva banda en  $455\text{ cm}^{-1}$ . La misma puede ser asignada al estiramiento Ni-O del NiO (Anandan, 2011; Gondala, 2012). Este resultado es coherente con el proceso descrito previamente ya que, cómo el tratamiento en  $\text{H}_2$  es efectivo para eliminar de manera casi total a los surfactantes, cuando las NPs de Ni no protegidas son expuestas al aire y manipuladas para la preparación de la pastilla absorbente, se oxidan rápidamente.

Por otra parte, teniendo en cuenta los resultados HR-TEM detallados en la sección IV-4.1 b), no se consideró necesario verificar la ausencia del sinterizado de las NPs a través de esta técnica. La sinterización es un proceso controlado principalmente por la temperatura y la atmósfera a la cual se somete la muestra. Ambas son iguales a las empleadas en el método descrito para el catalizador Ni/NE-MCM-41/ $\text{CHCl}_3/\text{H}_2$ , por lo que se espera que los resultados sean coincidentes.

#### ***IV-4.1.4. Reducción directa en $\text{H}_2$ durante 6 horas.***

Por último, se estudió si la exposición del precursor Ni/NE-MCM-41 a un flujo de  $\text{H}_2$  durante un tiempo más prolongado tiene un efecto significativo en la activación del catalizador. Para ello el precursor seco fue reducido en flujo de  $\text{H}_2$  a  $500\text{ °C}$  durante 6

horas. Este catalizador se ha denominado **Ni/MCM-41/H<sub>2</sub>-6h**. Los espectros FT-IR no muestran diferencias significativas con los mostrados los de la figura IV-7 para Ni/MCM-41/H<sub>2</sub>-2h. Estos resultados son consistentes con los presentados en el capítulo V donde se observa que la actividad y la selectividad alcanzadas en la hidrogenación de acetofenona son similares con ambos sistemas.

#### **IV-4.2. Activación de los precursores Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>. Caracterización por espectroscopía FT-IR y por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C.**

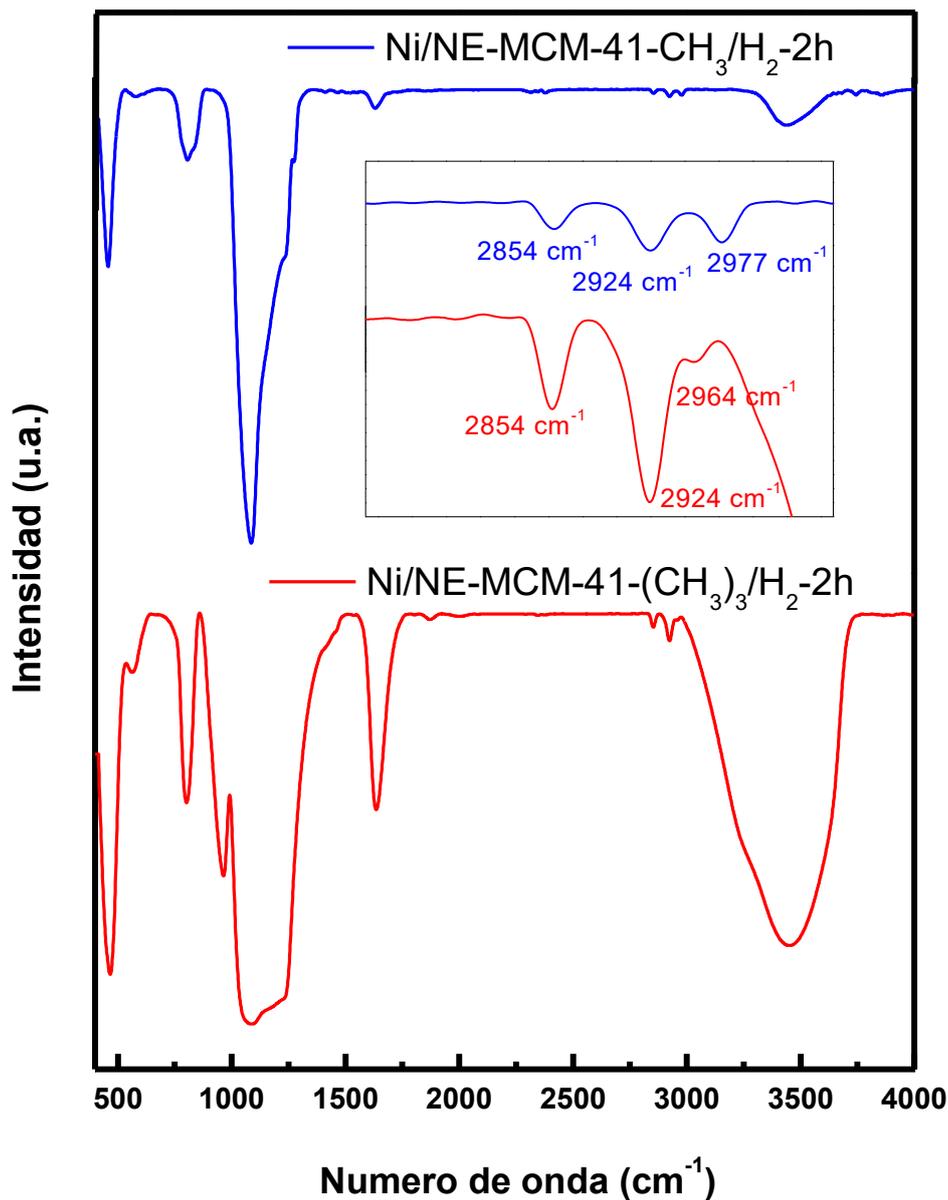
A partir de los resultados encontrados en los procesos de activación estudiados para el precursor Ni/NE-MCM-41, se concluye que la reducción directa del precursor a 500 °C durante 2 horas es un método que permite eliminar, en una única etapa, el recubrimiento de OA y TOF y el “shell” de NiO. Así, se eligió el mismo método de activación para los precursores soportados sobre los sólidos sililados.

Los precursores, Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, fueron reducidos durante 2 h en flujo de H<sub>2</sub> a 500 °C, en el equipo esquematizado en la figura IV-7. Los catalizadores obtenidos se denominaron **Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h** y **Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h**.

Con el objetivo de verificar si luego del tratamiento térmico a 500 °C en flujo de H<sub>2</sub> los grupos funcionalizantes metilsililo (-Si-CH<sub>3</sub>) y trimetilsililo (-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), continúan ligados a la superficie del soporte, los catalizadores se caracterizaron por espectroscopía FT-IR y midiendo sus isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C.

En la Figura IV-10, se muestran los espectros obtenidos para los catalizadores Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h (curva roja) y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h (curva azul). En la ampliación puede observarse, para ambos sistemas, la presencia de las bandas características a 2854, 2924 y 2964 cm<sup>-1</sup>, asignadas al “stretching” simétrico de C-H, a la deformación del grupo -CH<sub>3</sub> y al “stretching” asimétrico de C-H, respectivamente (Tanaka, 1960). Por otra parte, no se observan las bandas a 749 y 850 cm<sup>-1</sup> que se asocian a los modos vibracionales “stretching” Si-C y “rocking” de los grupos -CH<sub>3</sub> (Ojeda, 2006, Ryczkowski, 2005, Zhao, 1998, Joo, 2000). Sin embargo, en el catalizador Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h, se observa una banda alrededor de 810 cm<sup>-1</sup>, con un ensanchamiento

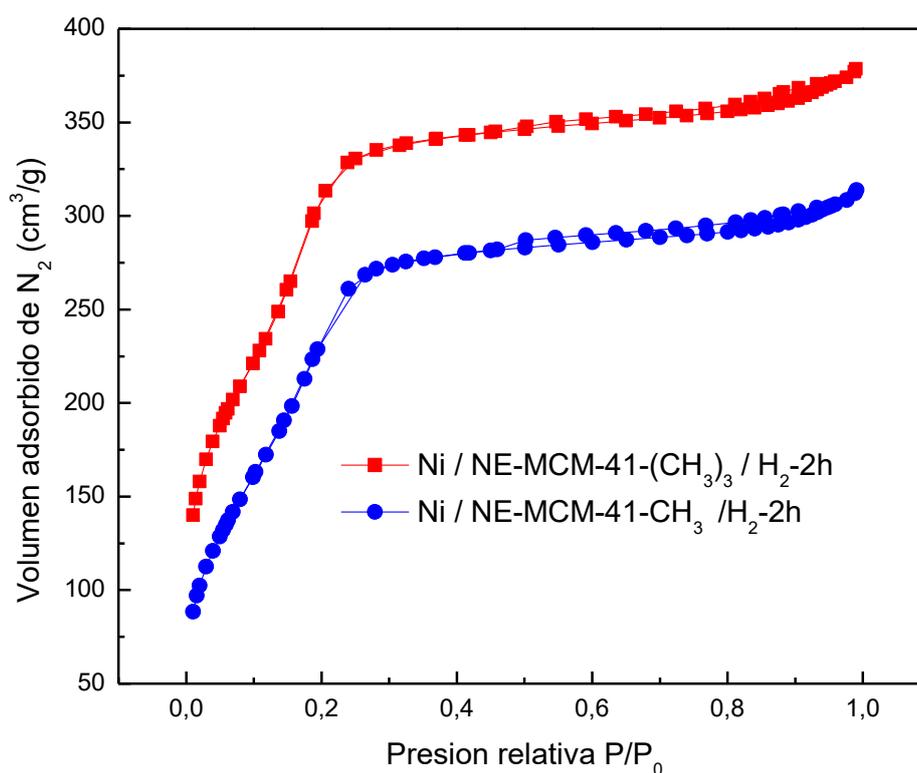
considerable, que podría ser el resultado de la convolución de los dos picos mencionados con la banda intensa a  $807\text{ cm}^{-1}$ , típica de la MCM-41 pura. Para el catalizador Ni/NE-MCM-41- $(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2$ -2h, no es posible hacer la misma inferencia, ya que el pico que se registra a  $803\text{ cm}^{-1}$  es agudo y simétrico. *La presencia conjunta de los picos descriptos*



**Figura IV-10.** Espectros FTIR de los catalizadores Ni/NE-MCM-41- $(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2$ -2h (curva roja) y Ni/NE-MCM-41- $\text{CH}_3/\text{H}_2$ -2h (curva azul).

permite concluir que los agentes sililantes se han conservado sobre la superficie de las nanoesferas de MCM-41 luego de la reducción en flujo de  $H_2$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura IV-11 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  para Ni/NE-MCM-41- $(CH_3)_3/H_2$ -2h (curva roja) y Ni/NE-MCM-41- $CH_3/H_2$ -2h (curva azul). Estas curvas son similares a las obtenidas para los soportes de partida; isotermas de tipo IV-b características de materiales mesoporosos y ausencia de histéresis que sugiere la presencia de poros intraparticulares con diámetros inferiores a los 4 nm. En la tabla IV.1 se muestran las propiedades texturales de estos catalizadores conjuntamente con los resultados obtenidos para los soportes con fines comparativos. Como puede verse, las propiedades texturales de los catalizadores Ni/NE-MCM-41- $(CH_3)_3/H_2$ -2h y Ni/NE-MCM-41- $CH_3/H_2$ -2h se conservan respecto a los soportes sililados utilizados para su preparación. *De esta forma, en coincidencia con el resultado*



**Figura IV-11.** Curvas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196$  de los catalizadores Ni/NE-MCM-41- $(CH_3)_3/H_2$ -2h (curva roja) y Ni/NE-MCM-41- $CH_3/H_2$ -2h (curva azul).

*previo obtenido por FT-IR, se puede concluir que los agentes sililantes siguen ligados a la superficie de los soportes luego del tratamiento de activación.*

En la tabla IV-1 puede verse que para el sistema Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h el valor del parámetro C disminuye luego del tratamiento de reducción. Este resultado puede explicarse considerando que, debido a la menor eficiencia del agente sililante HMDS, en las NE-MCM-41 existe una mayor cantidad de grupos silanoles libres. Por lo tanto, el nuevo tratamiento térmico provocaría la formación de grupos siloxanos aumentando la hidrofobicidad de la superficie.

**Tabla IV-1.** Propiedades texturales de los catalizadores Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

Muestra	PROPIEDADES TEXTURALES			
	S <sub>g</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>p</sub> / nm (BJH)	D <sub>p</sub> / nm (BJH)	C
NE-MCM-41-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1041	0,6	2,3	69
Ni/NE-MCM-41-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> -2h	1092	0,6	2,3	58
NE-MCM-41-CH <sub>3</sub>	821	0,4	2,4	41
Ni/NE-MCM-41-CH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> -2h	826	0,4	2,5	40

## VI-5. Conclusiones.

Las principales conclusiones de este capítulo se resumen a continuación.

- ✓ Ha sido posible diseñar un método de impregnación de las NPs de Ni sobre los soportes que permite una distribución homogénea de las mismas, sin aglomeración.
- ✓ Los ensayos TEM demuestran que las partículas se ubican mayoritariamente sobre la superficie de las nanoesferas de MCM-41, aunque algunas se encuentran en los canales interparticulares.

- ✓ La etapa de secado a 60 °C en aire, necesaria para la eliminación del solvente de la suspensión impregnante, produce una oxidación superficial de las NPs de Ni, con la formación de un “shell” de NiO de aproximadamente 3,5 nm de espesor.
- ✓ Las NPs poseen un recubrimiento de surfactantes, OA y TOF. Estos conjuntamente con el “shell” de NiO bloquean el acceso a los sitios activos sobre el metal y deben ser eliminados para que los sistemas puedan ser empleados como catalizadores en reacciones de hidrogenación.
- ✓ Se estudiaron varios métodos de activación de los precursores de los catalizadores, siendo el más efectivo el tratamiento térmico en flujo de H<sub>2</sub> a 500 °C durante 2h. Este método permite eliminar el recubrimiento de las NPs casi totalmente y tiene la ventaja que la activación se produce en una única etapa.
- ✓ A partir de medidas de TEM se verificó que, el tratamiento térmico de activación no produce la sinterización de las NPs.
- ✓ Por ensayos de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y FTIR se demostró que, luego del tratamiento térmico en H<sub>2</sub>, los agentes sililantes siguen unidos a la superficie de los soportes funcionalizados. Por lo tanto, los tres catalizadores diferirán únicamente en la hidrofobicidad de su superficie. La misma resultará en orden creciente: Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h < Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h < Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

#### **IV-6. Bibliografía.**

- Al-Dalama, K.; Stanislaus, A., *Thermochim. Acta* 520, 67 (2011).
- Anandan, K.; Rajendran, V., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 43.
- Carencó, S; Boissière, C; Nicole, L; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N.; *Chem. Mater.* 22 (2010) 1340.
- Gondala, M.A.; Saleh, T.A.; Drmosh, Q.A., *App. Surf. Sci.* 258 (2012) 6982.
- Joo, J.; Hyeon, T.; Hyeon-Lee, J., *Chem. Commun.* (2000) 1487.
- NIST Chemistry Web Book, <http://webbook.nist.gov> (2019).

- Nyquist, R.A.; Kagel, R.O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press (1971).
- Ojeda, M.; Pérez-Alonso, F.J.; Terreros, P.; Rojas, S.; Herranz, T.; López Granados, M.; García Fierro, J.L., *Langmuir* 22 (2006) 3131.
- Ryczkowski, J.; Goworek, J.; Gac, W.; Pasieczna, S.; Borowiecki, T., *Thermochim. Acta* 434 (2005) 2.
- Senevirathne, K.; Burns, A. W.; Bussell, M. E.; Brock, S. L., *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3933–9.
- Tanaka, T.; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*; 33 (1960) 1.
- Winnischofer, H; Rocha, T. C. R.; Nunes, W. C.; Socolovsky, V M.; Knobel, D. Zanchet, *ACS Nano.* 2 (2008) 1313.
- Zhao, X.S.; Lu, G.Q., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1556.

## **CAPÍTULO V**

### **Hidrogenación quimioselectiva de acetofenona.**

---

## **V- Hidrogenación quimioselectiva de acetofenona.**

### **V-1. Introducción.**

La reducción de cetonas aromáticas es una reacción utilizada para la obtención de alcoholes empleados como intermediarios para la producción de compuestos pertenecientes a la química fina. Los procesos convencionales usan hidruros inorgánicos tales como  $\text{LiAlH}_4$  o  $\text{NaBH}_4$  como agentes reductores (Burke, 1999; Seyden, 1997; Hudlicky, 1984). La principal desventaja de estos es la producción de una cantidad considerable de residuos tóxicos, alguno de ellos inaceptables desde el punto de vista ambiental en una escala industrial. El hidruro de litio y aluminio es un poderoso agente reductor, capaz de reducir a la mayoría de los grupos orgánicos, siendo por tanto difícil de utilizar cuando se desea realizar una reducción selectiva de moléculas multifuncionales. Por otro lado, si bien el borohidruro de sodio es un agente reductor relativamente suave, en algunas ocasiones la velocidad de reducción y la quimioselectividad alcanzadas pueden ser bajas.

Por estas razones, resulta interesante estudiar vías alternativas a las clásicas para las reacciones mencionadas. La hidrogenación catalítica heterogénea constituye una opción atractiva para la reducción de cetonas aromáticas ya que cuenta con la ventaja de la recuperación y reutilización del catalizador, minimizando la producción de residuos no deseados. Además, muchos de los compuestos obtenidos son empleados en la industria farmacéutica, de fragancias y agroquímicos, requiriendo procesos en los que el control de la selectividad es de vital importancia.

En este trabajo de tesis se eligió como test catalítico para los sistemas sintetizados la hidrogenación en fase líquida de acetofenona. Desde el punto de vista industrial, la hidrogenación de esta cetona aromática es particularmente importante debido al extenso uso de dos de sus posibles productos de reducción, el 1-feniletanol, utilizado en la industria farmacéutica y de perfumes y el 1-ciclohexiletanol, empleado en la manufactura de algunos polímeros (Hong, 2013). La obtención de 1-feniletanol es la que presenta el mayor desafío debido a que es necesario el diseño de un catalizador

que, idealmente, hidrogene selectivamente el grupo C=O dejando intacto al anillo aromático

La hidrogenación de acetofenona es una reacción compleja debido a la presencia, en la misma molécula, de dos grupos susceptibles a ser hidrogenados, el grupo fenilo y el carbonilo. En la figura V-1 se muestran los principales productos de la hidrogenación de acetofenona (AF). Si el doble enlace C=O es hidrogenado se obtiene 1-feniletanol (FE). Por otro lado, la hidrogenación del anillo aromático conduce a la obtención de ciclohexil metil cetona (CMC). Finalmente, por hidrogenación de cualquiera de los productos anteriores se obtiene 1-ciclohexiletanol (CE). Otros productos de reacción posibles son etilbenceno (EB) y etilciclohexano (EC), cuya formación puede explicarse por medio de una hidrogenólisis del enlace C-O de los alcoholes intermediarios o de una hidrogenación inicial del enlace C=O seguida de una deshidratación, con formación de un enlace C=C, y posterior adición de hidrógeno a este nuevo enlace formado (Abu-Rezik, 2002).

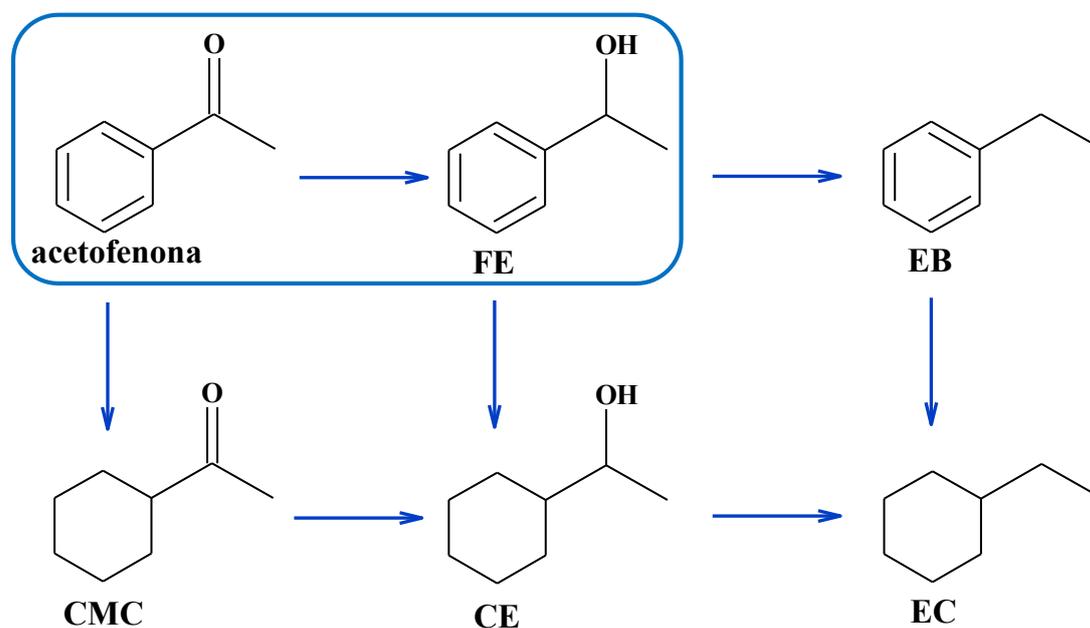


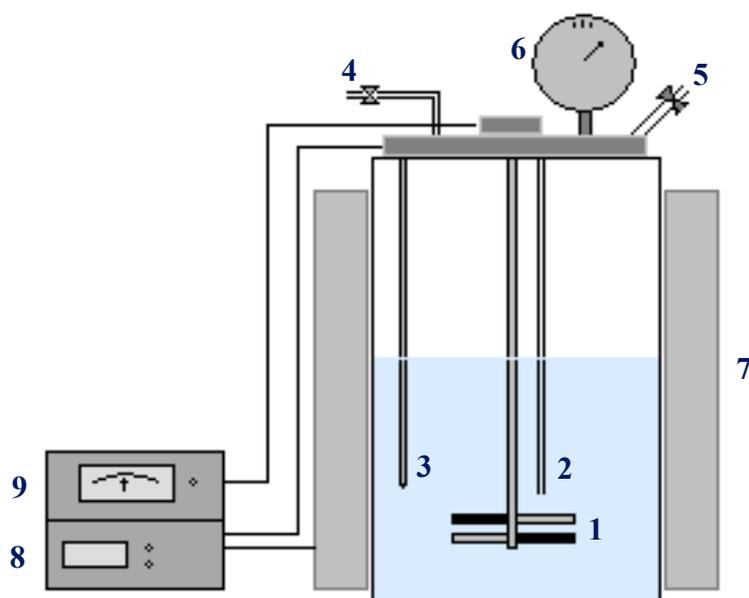
Figura V-1. Posibles productos de la hidrogenación de acetofenona.

Así, el diseño de sistemas catalíticos con alta selectividad al producto buscado sigue siendo un objetivo fundamental en el estudio de este tipo de reacciones. Los metales más utilizados para la reducción de acetofenona son Pt, Rh, Pd, entre otros.

Estos sistemas presentan la ventaja de ser muy activos en la hidrogenación de compuestos carbonílicos, sin embargo, frecuentemente necesitan ser modificados para alcanzar resultados aceptables de selectividad. Una alternativa atractiva, debido a su bajo costo, es la utilización de níquel como fase activa para la hidrogenación. En este trabajo de tesis, se han obtenido y estudiado sistemas catalíticos a base de NPs de Ni, pre-sintetizadas y monodispersas, para ser utilizados en la reacción de hidrogenación quimioselectiva de acetofenona. Hasta el momento, no ha sido reportada la utilización de un sistema de estas características para dicha reacción.

## V-2. Condiciones experimentales.

Las reacciones de hidrogenación en fase líquida de acetofenona se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave con agitación, empleando una presión de H<sub>2</sub> de 10 atmósferas, una temperatura de 80 °C y n-heptano como solvente. En cada ensayo se



**Figura V-2.** Esquema del reactor utilizado para las reacciones de hidrogenación. (1) agitador; (2) tubo toma-muestra; (3) termocupla; (4) entrada de H<sub>2</sub>; (5) ingreso de sustrato; (6) manómetro; (7) horno; (8) controlador de temperatura; (9) controlador de velocidad de agitación.

usó 250 mg de catalizador con una carga metálica de níquel de aproximadamente 5 % p/p, 0,5 mL de acetofenona y 60 mL de n-heptano. Las condiciones operativas para las pruebas catalíticas se eligieron específicamente para evitar que la reacción esté controlada por la transferencia de masa. En la Figura V-2 se muestra un esquema del reactor utilizado.

En todos los casos, la evolución de la reacción fue seguida por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo CG Varian 3400, equipado con una columna capilar CP wax 52 CB (30 m; 0,53 mm) y FID. Los diversos productos de la reacción se identificaron utilizando un equipo GC/MS Shimadzu QP5050 provisto de una columna capilar SUPELCO SPB™ (30 m; 0,25 mm d.i.).

En la tabla V-1 se reportan los catalizadores utilizados para la reacción propuesta, cuya preparación y caracterización fue detallada en el capítulo IV. Tal como ha sido descrito, uno de los medios de eliminación de la capa que rodea a las NPs, fue el lavado con  $\text{CHCl}_3$ . Debido a que el cloro puede envenenar al catalizador, generando

**Tabla V-1.** Catalizadores utilizados en la hidrogenación de acetofenona y su tratamiento de activación.

	CATALIZADOR	ACTIVACIÓN
<b>I</b>	<b>Ni/NE-MCM-41</b>	-
<b>II</b>	<b>Ni/NE-MCM-41/<math>\text{CHCl}_3</math></b>	Lavados con $\text{CHCl}_3$ .
<b>III</b>	<b>Ni/NE-MCM-41/<math>\text{CHCl}_3/\text{H}_2</math></b>	Lavados con $\text{CHCl}_3$ . Reducción en $\text{H}_2$ 2 h a $500^\circ\text{C}$ .
<b>IV</b>	<b>Ni/NE-MCM-41/<math>\text{H}_2</math>-2h</b>	Reducción en $\text{H}_2$ 2 h a $500^\circ\text{C}$ .
<b>V</b>	<b>Ni/NE-MCM-41/<math>\text{H}_2</math>-6h</b>	Reducción en $\text{H}_2$ 6 h a $500^\circ\text{C}$ .
<b>VI</b>	<b>Ni/NE-MCM-41-<math>(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2</math>-2h</b>	Reducción en $\text{H}_2$ 2 h a $500^\circ\text{C}$ .
<b>VII</b>	<b>Ni/NE-MCM-41-<math>\text{CH}_3/\text{H}_2</math>-2h</b>	Reducción en $\text{H}_2$ 2 h a $500^\circ\text{C}$ .

una disminución de su actividad, es muy importante eliminarlo del medio. Es por eso que, para la obtención de los catalizadores Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub> y Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, posteriormente al uso de CHCl<sub>3</sub>, se realizaron 3 lavados con n-heptano. Para ello, se agregaron 10,00 mL de ese solvente, agitando magnéticamente durante 10 minutos, de forma suave y constante. Luego, se detuvo la agitación y se dejó reposar hasta observar la precipitación total del sólido. Una vez alcanzado ese punto, se separó el sobrenadante. Se comprobó la ausencia de cloro en la superficie del catalizador luego de los tres lavados con heptano utilizando EDAX. En todo momento se conservó el sólido húmedo para impedir su contacto directo con el oxígeno del aire.

### V-3. Test catalíticos.

Con el objetivo de evaluar la efectividad de los métodos de activación de los catalizadores obtenidos, se estudió la actividad y la selectividad alcanzada cuando los sistemas son utilizados en la hidrogenación de acetofenona. La selectividad fue definida del siguiente modo:

$$S_i = \frac{n_i}{n_t}$$

Donde:

$S_i$  = selectividad al producto  $i$ .

$n_i$  = moles del producto  $i$ .

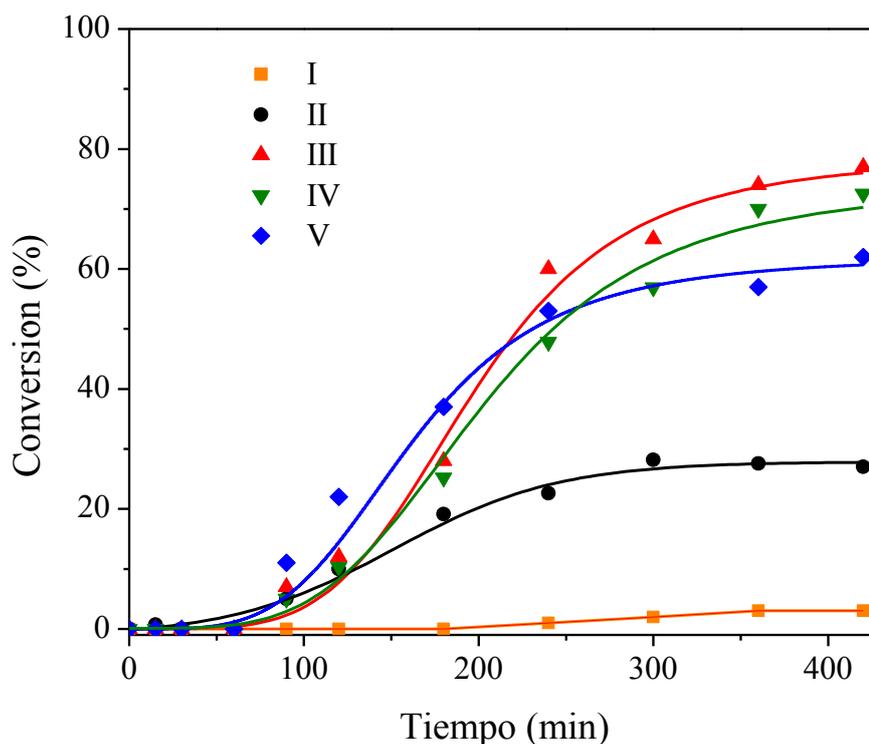
$n_t$  = moles totales de todos los productos obtenidos.

#### V-3.1. Comportamiento catalítico de los sistemas soportados sobre NE-MCM-41.

En primer lugar, se evaluó el comportamiento de los catalizadores soportados sobre las nanoesferas de MCM-41 sin sililar. Una vez seleccionado el método de activación más eficiente, este fue aplicado a los sistemas soportados sobre los sólidos sililados.

### V-3.1.1. Actividad de los catalizadores soportados sobre NE-MCM-41.

En la Figura V-3 se muestran las curvas de conversión de acetofenona en función de tiempo de reacción para los catalizadores I-V indicados en la tabla V-1.



- (I) – Ni/NE-MCM-41.
- (II) – Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>.
- (III) – Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>.
- (IV) – Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h.
- (V) – Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-6h.

**Figura V-3.** Conversión (%) en función del tiempo de reacción para los catalizadores soportados sobre NE-MCM-41.

En primer lugar, se realizó el test catalítico del sistema Ni/NE-MCM-41. Este sólido, luego de la impregnación de las NPs de Ni sobre el soporte y el secado del solvente a 60 °C en aire, no tuvo ningún tratamiento posterior. De acuerdo con lo detallado en el capítulo II, las NPs obtenidas son de Ni metálico, por lo que, en principio, este sistema podría presentar actividad en la reacción de hidrogenación de

acetofenona. Sin embargo, en la Figura V-3, puede observarse que la conversión de AF, empleando el catalizador Ni/NE-MCM-41 (curva naranja), es prácticamente nula, alcanzando un valor del 3 % luego de 7 horas de reacción. Esto puede explicarse considerando dos aspectos relevantes. Uno de ellos es la existencia del recubrimiento orgánico, compuesto por OA y TOF, sobre la superficie de las NPs, que podría estar bloqueando el acceso de H<sub>2</sub> y/o de AF a los sitios activos superficiales de Ni. La presencia de OA y TOF sobre la superficie de las NPs fue observada y explicada en detalle en el capítulo II, donde se reportaron los resultados de su caracterización por FT-IR. Por otro lado, los resultados de TEM y HR-TEM del sistema Ni/NE-MCM-41, también detallados en el capítulo II, mostraron que la estructura de las NPs es del tipo “core-shell”, con una capa superficial de NiO de aproximadamente 3,5 nm. Este óxido es inactivo para realizar hidrogenaciones catalíticas y se formaría en la etapa de secado del precursor a 60 °C por la difusión del O<sub>2</sub> del aire a través del recubrimiento orgánico de surfactantes. Por lo tanto, la actividad prácticamente nula observada con el sistema Ni/NE-MCM-41, podría deberse al recubrimiento orgánico y/o a la oxidación parcial de la superficie metálica.

Tal como ha sido reportado en el capítulo IV, con el objetivo de aumentar la actividad de los sistemas catalíticos, se procedió a la eliminación del recubrimiento orgánico por diferentes métodos. En la Figura V-3 se reporta la curva de conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>. En este sistema se procedió a la eliminación del recubrimiento de OA y TOF de la superficie de las NPs a través de lavados con CHCl<sub>3</sub>, según el procedimiento propuesto por Senevirathne (Senevirathne, 2007), detallado en el capítulo anterior. En este caso, la conversión luego de 7 h de reacción fue de 30% (curva negra), valor considerablemente mayor al del sistema Ni/NE-MCM-41. Para interpretar este resultado, en primera instancia se tuvo en cuenta la caracterización FT-IR detallada en el capítulo IV, donde se evidenció que algunos picos característicos de la OA habían desaparecido, pero que, notoriamente, los picos de la TOF seguían presentes. De esta forma, se podría pensar que los lavados con CHCl<sub>3</sub>, han podido eliminar una parte del recubrimiento de las NPs pero que aún habría sitios activos bloqueados, responsables de la baja actividad de este catalizador. Además, las etapas de lavado involucraron una importante manipulación, lo que podría haber aumentado la posibilidad de oxidación de la superficie de las NPs de Ni, impidiendo de esta forma una mejor performance.

A partir de estos resultados, se buscaron métodos de activación más eficientes para la eliminación del recubrimiento orgánico, así como también, procedimientos que minimicen la existencia de una especie distinta del Ni metálico en la superficie de las NPs. Así, en el catalizador Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, además de los lavados con CHCl<sub>3</sub>, se realizó un tratamiento posterior de reducción en H<sub>2</sub> a 500 °C durante 2 horas, tal como se detalló en el capítulo IV. En principio, considerando los resultados previos sobre los catalizadores Ni/NE-MCM-41 y Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>, se espera que la actividad de este sistema mejore, ya que el tratamiento de reducción debiera garantizar la presencia de sitios activos de Ni. En la Figura V-3 puede observarse que la actividad del catalizador Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> muestra un notorio incremento, lográndose una conversión de acetofenona de 77% luego de 7 h de reacción (curva roja).

Una vez comprobada la importancia del tratamiento de reducción en H<sub>2</sub> para mejorar la actividad de los sistemas catalíticos, se evaluó la posibilidad de utilizar esta última estrategia como única etapa de activación, eliminando los lavados previos con CHCl<sub>3</sub>. En la Figura V-3 se muestra la conversión en función del tiempo para el catalizador Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h (curva verde). La conversión de AF obtenida con este sistema, transcurridas 7 h de reacción, fue de 73%, similar al valor alcanzado con el sistema Ni/MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Así, la activación en un único paso resultó ser eficiente, conduciendo a un proceso más rápido y sencillo. Por otro lado, la eliminación de los pasos de lavado constituye un beneficio tanto en términos de disminución de la pérdida de masa del catalizador durante su manipulación, así como también en la posibilidad de oxidación de la superficie activa del metal.

Como se detalló en el capítulo IV, los resultados de caracterización por FT-IR de los catalizadores tratados con flujo de H<sub>2</sub> a 500 °C durante 2 horas mostraron la desaparición casi total de los picos característicos de la TOF, respecto al catalizador tratado sólo con CHCl<sub>3</sub>. Sin embargo, se sigue detectando la presencia de fragmentos residuales del recubrimiento orgánico sobre la superficie metálica (Ni-P=O). Por este motivo, resultó interesante investigar si un aumento en el tiempo de exposición a H<sub>2</sub> durante el tratamiento térmico de activación puede contribuir a la eliminación de estos fragmentos liberando sitios activos de Ni, además de contribuir a la reducción de partículas que aún contengan restos de NiO. Con este propósito, se procedió a un tratamiento en flujo de H<sub>2</sub> a 500 °C durante 6 horas, obteniéndose el sistema denominado Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-6h. Los resultados obtenidos se reportan en la Figura

V-3 (curva azul). Como puede observarse, la conversión luego de 7 h de reacción alcanzó un valor de 60%, lo que significa una importante disminución en la actividad respecto al sistema Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h. Esto podría explicarse considerando que, un aumento en el tiempo de reducción a 500 °C podría estar generando el sinterizado de las NPs de Ni en el catalizador, con la consecuente disminución de sus sitios activos y, por lo tanto, de su actividad.

*En resumen, si se considera el la conversión de AF y la simplicidad del método de activación, los resultados anteriores permiten concluir que el método más adecuado para activar al precursor es una reducción directa en flujo de H<sub>2</sub> durante 2 horas a 500 °C.*

Finalmente, en la Figura V-3 puede verse un tiempo de inducción que es generalmente observado en este tipo de reacciones. El origen de este periodo de inducción no se conoce aún con certeza. Una posible explicación es la adsorción competitiva entre las moléculas de sustrato y el hidrógeno. Debido a que el catalizador es reducido en flujo de H<sub>2</sub> antes de la reacción es posible que la superficie quede cubierta por ad-átomos de hidrógeno. Cuando las moléculas de sustrato son introducidas en el medio de reacción deben ocupar gradualmente sitios activos sobre la superficie metálica, desplazando a los ad-átomos de hidrógeno. Este proceso requiere de un cierto período de tiempo el cual se ve reflejado en el tiempo de inducción detectado experimentalmente (Hong, 2013).

### **V-3.1.2. Selectividad de los catalizadores soportados sobre NE-MCM-41.**

Otro parámetro muy importante a la hora de analizar la performance de los catalizadores obtenidos en este trabajo de tesis es su selectividad al producto buscado, 1-feniletanol. En la Figura V-4 se muestra la selectividad a FE de los sistemas soportados sobre NE-MCM-41 y activados por diferentes métodos, a 30 % de conversión. Considerando que la selectividad es función de la conversión del sustrato, se reportan los valores en condiciones de isoconversión. Como puede observarse, todos los sistemas fueron altamente selectivos en la obtención de 1-feniletanol. En la figura no se reporta la selectividad a FE alcanzada con el sistema Ni/NE-MCM-41 ya que, como se mencionó con anterioridad, su conversión fue extremadamente baja.

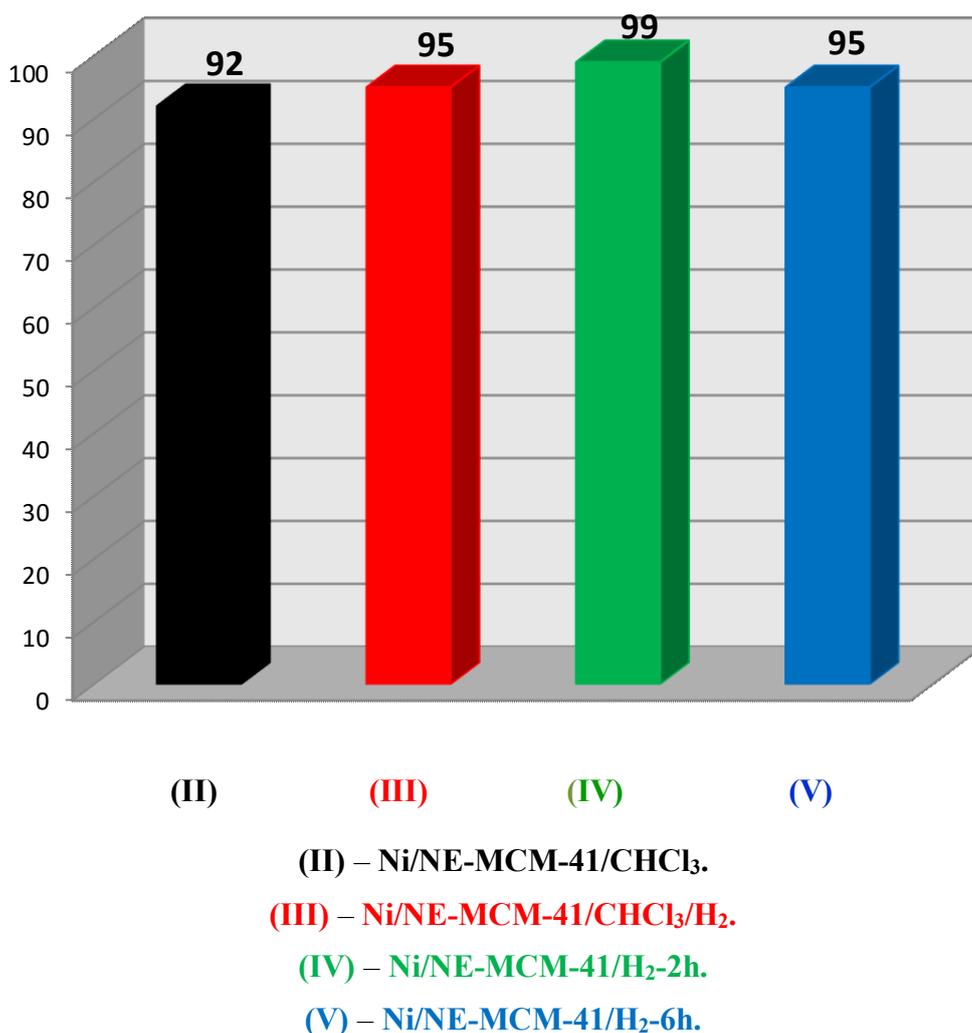


Figura V-4. Selectividad a 1-feniletanol a 30% de conversión de acetofenona.

Los resultados de selectividad pueden explicarse considerando los posibles modos de adsorción de acetofenona sobre una superficie metálica. De acuerdo con lo reportado en la bibliografía, existen dos modos de adsorción preferenciales de las moléculas de acetofenona sobre superficies de metales de transición. Ambos ocurren a través del grupo carbonilo y se denominan  $\eta^1(\text{O})$  y  $\eta^2(\text{C},\text{O})$  (Chen, 2003). El modo de coordinación  $\eta^1(\text{O})$  ocurre entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo y un sitio activo metálico, ubicándose el anillo aromático paralelo a la superficie metálica y, por lo tanto, susceptible a ser hidrogenado. En tanto que en el modo  $\eta^2(\text{C},\text{O})$ , la coordinación de la acetofenona ocurre entre los electrones  $\pi$  del grupo  $\text{C}=\text{O}$  y dos sitios metálicos activos vecinos, formando una configuración de tipo puente. Teniendo en

cuenta que el átomo de C del grupo C=O tiene hibridación  $sp^2$ , en el modo  $\eta^2(C,O)$  el anillo aromático queda alejado de la superficie metálica. Por lo tanto, se inhibiría la adsorción e hidrogenación del mismo, favoreciéndose la reducción del grupo C=O y conduciendo a la producción de 1-feniletanol. Ambos modos de adsorción son esquematizados en la figura V-5. Comparando la distancia interatómica Ni-Ni (2,49 Å)

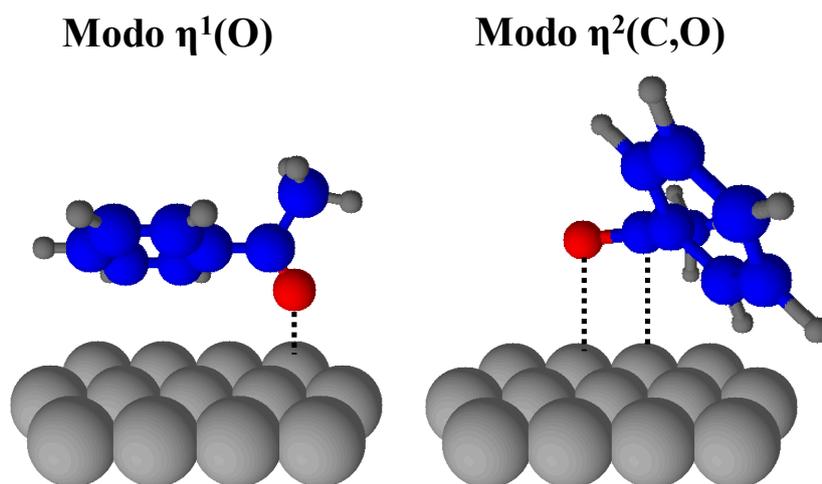
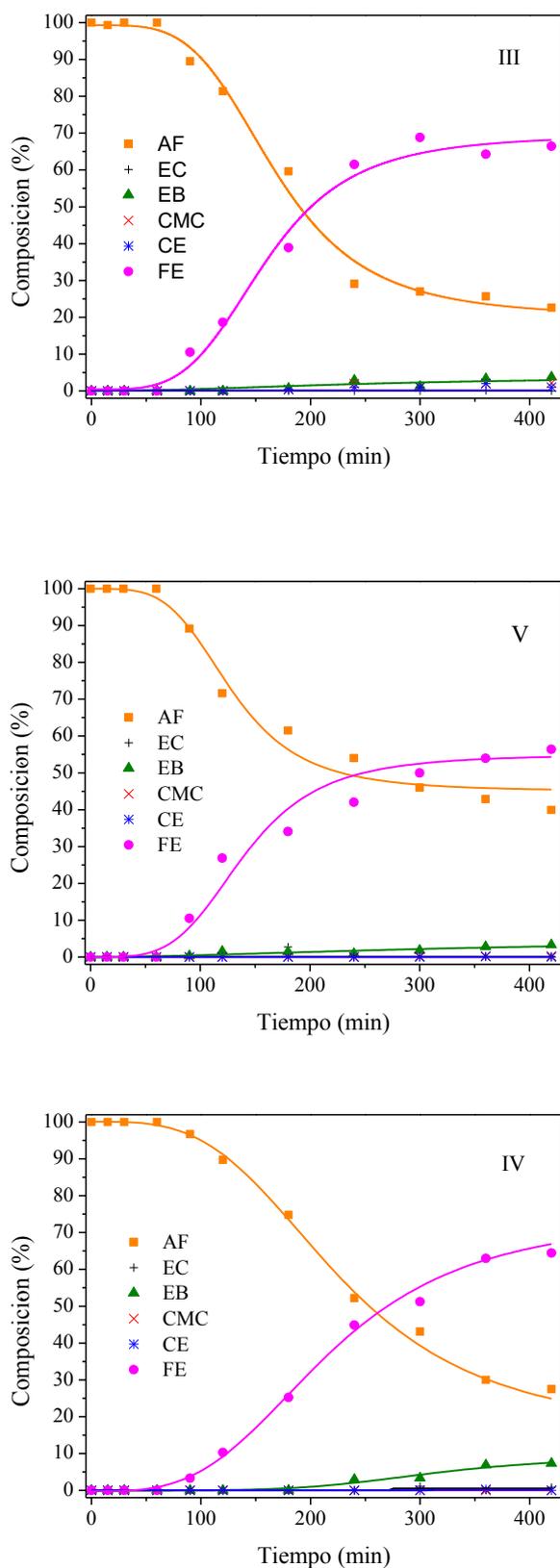


Figura V-5. Modos de adsorción de la acetofenona.

con la longitud del doble enlace C=O (1,20 Å), es factible que la coordinación de tipo puente (modo  $\eta^2(C,O)$ ), ocurra con cierta tensión que debilite el enlace carbonilo y facilite su hidrogenación. Asimismo, no se puede descartar que la presencia de fragmentos orgánicos residuales sobre la superficie metálica conduzca a cierta modificación geométrica en los sitios activos que impida la adsorción de la molécula de acetofenona a través del grupo fenilo y por lo tanto su hidrogenación. Este efecto también conduciría a la obtención del producto buscado.

En la figura V-6 se muestra la composición de la mezcla de reacción en función del tiempo para los sistemas con los que se ha obtenido una mayor actividad, Ni/NE-MCM-41/ $CHCl_3/H_2$ ; Ni/NE-MCM-41/ $H_2$ -2h y Ni/NE-MCM-41/ $H_2$ -6h. Como puede observarse en todos los casos, el producto principal de reacción es 1-feniletanol, manteniéndose la selectividad a lo largo del tiempo. Este resultado es muy importante ya que estos sistemas, no solamente son altamente quimioselectivos, sino que conservan la selectividad a lo largo de la reacción no evidenciándose una hidrogenación posterior de 1-feniletanol significativa.

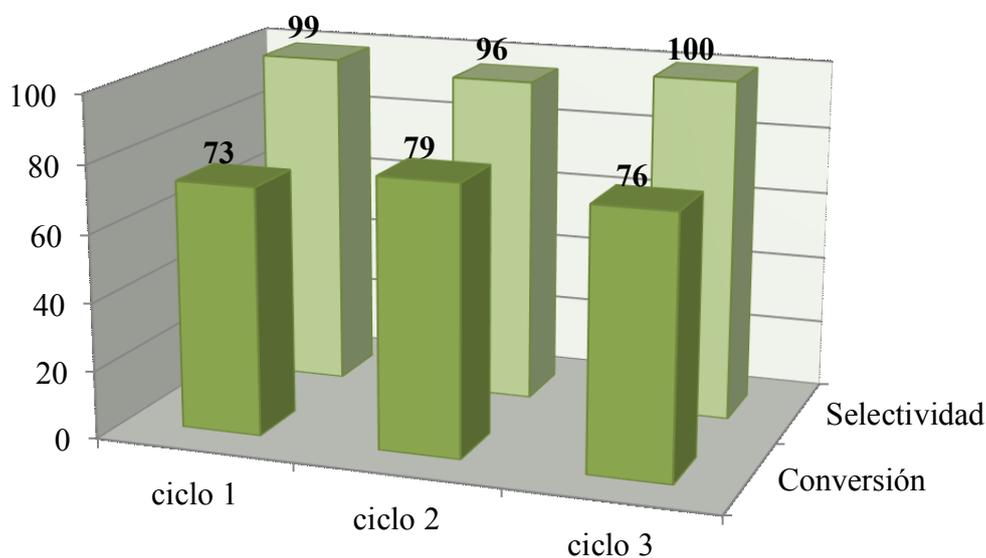


**Figura V.6** – Composición de la mezcla de reacción en función del tiempo de hidrogenación de AF. III) Ni/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>; IV) Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h; V) Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-6h.

Por otro lado, en la Figura V-6 también se observa la aparición de una pequeña cantidad de un producto secundario, etilbenceno. En todos los test catalíticos realizados, la presencia de este compuesto alcanza un valor promedio de 5% o menor luego de transcurridas 7 horas de reacción. La aparición de este producto puede explicarse a través de una hidrogenólisis del enlace C-O del 1-feniletanol o de una hidrogenación inicial del enlace C=O de la acetofenona seguida de una deshidratación, con formación de un enlace C=C y posterior adición de hidrógeno a este nuevo enlace formado (Abu-Rezik, 2002).

### V-3.1.3. Estabilidad del catalizador más eficiente.

Una propiedad importante de los catalizadores heterogéneos, además de su actividad y selectividad, es la posibilidad de su reutilización que hace factible su aplicación práctica. Debido a esto, resultó interesante estudiar el comportamiento del catalizador más eficiente, Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h, en la reacción de hidrogenación de acetofenona. El catalizador fue utilizado tres veces. En cada ensayo la reacción transcurrió hasta alcanzar las 7 horas de reacción. Para reutilizar el catalizador no fue



**Figura V.7.** Actividad y selectividad (a 30 % de conversión) del sistema Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h en sucesivas reacciones de hidrogenación de acetofenona.

necesario ningún tratamiento posterior de reducción en flujo de H<sub>2</sub>, sino que el mismo sencillamente fue lavado 3 veces con n-heptano y vuelto a utilizar, completando los tres ciclos de hidrogenación.

En la Figura V-7, se reportan los resultados de conversión de acetofenona y la selectividad a 1-feniletanol obtenidos luego de 7 horas de reacción. Como puede observarse, el sistema Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h, mantiene su actividad durante los tres ciclos de reacción. En cuanto a la selectividad a 1-feniletanol alcanzada, a 30 % de conversión, esta se conserva cercana a 95 % durante los tres ciclos. *De este modo se puede concluir que el sistema obtenido es activo, altamente quimioselectivo y estable para la hidrogenación en fase líquida de acetofenona.*

### V-3.2. Comportamiento catalítico de los sistemas soportados sobre los sólidos sililados.

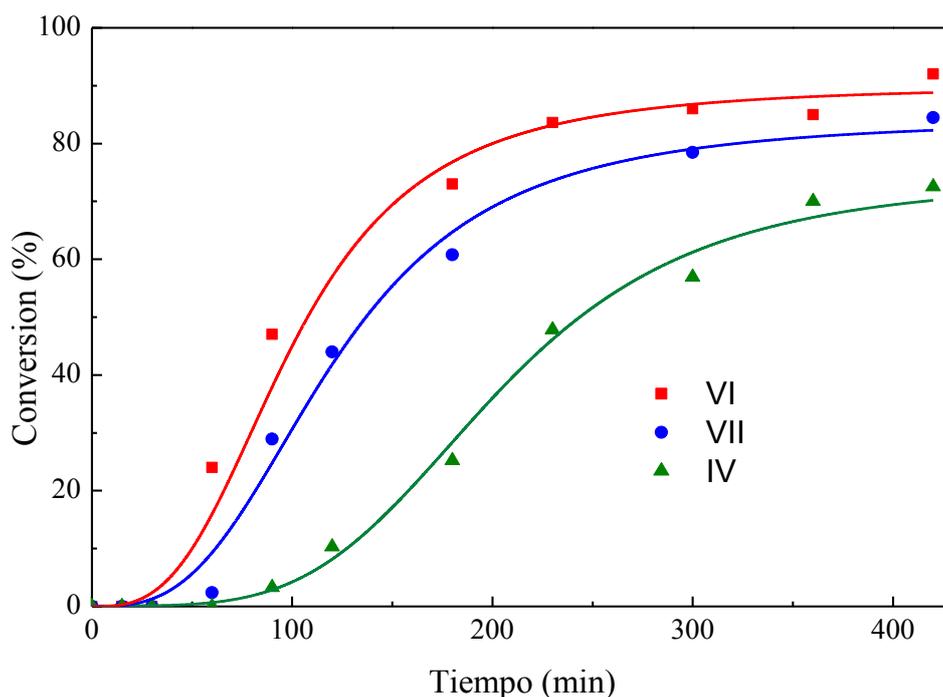
Como se mencionó previamente, una vez evaluado el mejor método de activación, se estudió si la utilización de catalizadores cuyos soportes se han funcionalizado con grupos metilsililo (-Si-CH<sub>3</sub>) o trimemetsililo (-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) tiene influencia sobre su comportamiento catalítico en la hidrogenación de acetofenona.

#### V-3.2.1. Actividad de los catalizadores sililados.

En la Figura V-8, se muestran los valores de conversión de AF en función del tiempo de reacción para los catalizadores Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h (curva verde), Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h (curva roja) y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h (curva azul). La conversión de AF obtenida con Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h, transcurridas 7 h de reacción, fue del 92 %. Este valor supera en aproximadamente un 25 % al obtenido con el catalizador Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h (curva verde), cuyo soporte no fue sililado. Más aun, cuando se utilizó el catalizador Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h, en apenas 90 minutos se alcanzó una conversión de aproximadamente 50 %, mientras que con Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h, transcurrido el mismo tiempo, sólo una cantidad despreciable de acetofenona se hidrogenó (aproximadamente 3 %).

Los resultados de actividad para el catalizador Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> presentan la misma tendencia. En la figura V-8 puede verse que la conversión de AF al cabo de 7

horas de reacción fue del 88%, un valor 20 % superior al encontrado con Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h. Al igual que con el soporte sililado con HMDS, Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h presenta una velocidad de hidrogenación inicial mayor que cuando se emplea el soporte sin sililar. Así, a los 90 minutos de reacción la conversión alcanzada con Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub> es del orden del 30%, mientras que, como ya se mencionó, a este tiempo con Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h la AF prácticamente no se ha hidrogenado.



(VI) – Ni/MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

(VII) – Ni/MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

(IV) – Ni/MCM-41/H<sub>2</sub>-2h.

**Figura V.8** – Conversión (%) en función del tiempo de reacción para los catalizadores Ni/MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h (en rojo); Ni/MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h (en azul) y Ni/MCM-41/H<sub>2</sub>-2h (en verde).

Es evidente que la utilización de catalizadores cuyos soportes han sido sililados aumenta significativamente la velocidad de hidrogenación de AF cuando se los compara con el sistema sin sililar. Diferencias semejantes se han encontrado en trabajos previos para otro tipo de reacciones realizadas en fase gaseosa (Ojeda, 2006; Fellenz, 2016). Ojeda y col. prepararon catalizadores de Co sobre SiO<sub>2</sub> amorfa y los sililaron con

HMDS, mientras que Fellenz y col. utilizaron el mismo agente sililante pero en un sistema de Fe soportado sobre MCM-41. Ambos grupos estudiaron la influencia del HMDS en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch, encontrando en los dos casos que los catalizadores sililados mostraron mayor actividad. Uno de los subproductos que se forma en mayor cantidad en esta reacción es el agua. Por este motivo, el efecto del agente sililante fue atribuido a la repulsión de esta desde la superficie del catalizador debido a la mayor hidrofobicidad del soporte sililado.

En la reacción de hidrogenación de AF estudiada en este trabajo de tesis, el principal producto es el FE. En un primer análisis, se podría esperar que cualquier efecto que favorezca la desorción de FE de la superficie de Ni, liberando sitios activos, conduzca a un aumento en la velocidad de reacción ya que quedarían disponibles un mayor número de éstos para la adsorción de AF. Debido a que los sólidos sililados resultaron ser más hidrofóbicos que la NE-MCM-41 de partida, es probable que la desorción de FE se vea favorecida con estos soportes. Esto conduciría a una mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción e hidrogenación de la AF y, por tanto, a una mayor velocidad de reacción.

Sin embargo, este análisis, muy general, no permite explicar la diferencia de velocidades de hidrogenación entre los sistemas Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h y Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)/H<sub>2</sub>-2h. A continuación, se realizan una serie de consideraciones tendientes a interpretar los presentes resultados experimentales. En primer lugar, debe tenerse presente que se considera que una superficie es hidrofílica cuando existen fuerzas atractivas entre un adsorbente y un adsorbato. En cambio, una superficie hidrofóbica se caracteriza por la ausencia de estas fuerzas. Las mismas pueden ser exclusivamente fuerzas de London (dipolo inducido – dipolo inducido) o, de manera más frecuente y general, fuerzas de van de Waals. Lo importante es que en cualquiera de los casos se trata de fuerzas de corto alcance. Por lo tanto, para que su influencia sea percibida por los sitios activos de Ni, los grupos sililantes deben situarse a muy corta distancia de los mismos.

Por razones estéricas los grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  y  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_3)$  cubren áreas superficiales muy diferentes. Así, para el primero se han reportado valores comprendidos entre 0,32 y 0,45 nm<sup>2</sup> (Sindorf, 1982; Lowen, 1966; Unger, 1976; Zettlemoyer, 1977), mientras que el grupo sililo ocupa una superficie de alrededor de 0,13 nm<sup>2</sup> (Nagata, 2002). *Así, un grupo  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  vecino a una NPs de Ni ocupa un*

*área entre 2,5 y 3,5 veces mayor que un grupo  $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_3)$ . Por lo tanto, si únicamente se considera una cuestión espacial, la presencia del primero de los grupos conducirá a un efecto más notorio sobre los sitios de Ni.*

En segundo lugar es necesario evaluar de forma cuantitativa el efecto que la presencia de estos grupos produce sobre las propiedades superficiales del entorno cercano a las NPs de Ni. Una manera de hacerlo es estimando la energía libre superficial de ambas superficies sililadas. Cuanto menor es esta energía, más hidrofóbica resulta la superficie (Chepyala, 2013). La medición de las energías libres superficiales de este tipo de sistemas resulta muy complejo de realizar experimentalmente. Sin embargo, a partir de lo reportado en la bibliografía, la energía libre superficial de una  $\text{SiO}_2$  funcionalizada con grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  se encuentra comprendida entre 22,0 y 24,5  $\text{mJ/m}^2$  (Chibowski, 2005). En cambio, este valor aumenta en el rango de 42,5 a 53,9  $\text{mJ/m}^2$  cuando el agente funcionalizante utilizado es el TMTS (Mahadik, 2011). Cabe aclarar que diferencias del orden de 1  $\text{mJ/m}^2$  resultan significativas. ***Por lo tanto, la presencia de grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  genera sitios de mayor poder hidrofóbico que los grupos  $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_3)$ .***

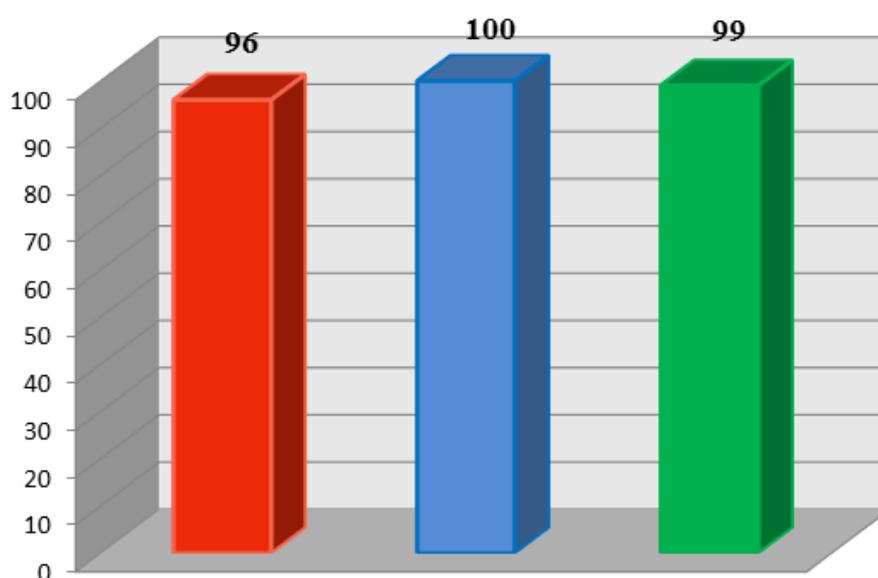
***En conclusión, la mayor velocidad de hidrogenación de AF cuando se utiliza HMDS como agente sililante puede atribuirse a un doble efecto: estérico y de modificación de energía libre superficial en sitios cercanos a las NPs de Ni.***

***Resulta importante resaltar que este resultado no contradice al orden de hidrofobicidad propuesto a partir de los resultados de la constante C de BET. Dicha evaluación tiene en cuenta la totalidad de la superficie expuesta al adsorbato ( $\text{N}_2$ ) y por ende está contabilizando a la totalidad de sitios sililados. Por lo tanto, si la sililación resultó más efectiva con TMTS que con HMDS, es lógico haber obtenido un valor de C menor con el primero. En cambio, en la reacción catalítica se está teniendo en cuenta únicamente lo que ha sucedido con los sitios sililados vecinos a las NPs de Ni. Por esta razón, predomina la cuestión estérica y de energía libre superficial frente al número total de sitios sililados por gramo de soporte.***

Por último, debe tenerse presente que las NPs de Ni no cambian su tamaño ni la especie presente y tampoco pierden su monodispersidad cuando se las impregna sobre estos soportes sililados y posteriormente se reduce el precursor obtenido. Por lo tanto, la única variable asignable al aumento de la actividad de los catalizadores es la presencia de los grupos sililos sobre sus superficies.

### V-3.2.2. Selectividad de los catalizadores sililados.

En la figura V-9 se presenta la selectividad a 1-feniletanol para los catalizadores sililados, a 30 % de conversión. Como puede observarse, ambos sistemas fueron altamente selectivos al producto buscado, alcanzando una selectividad cercana al 100%. *Estos resultados muestran nuevamente que el modo de adsorción preferencial de la acetofenona sobre los sitios activos metálicos sería el  $\eta^2(C,O)$ , no viéndose afectado por la presencia de los grupos sililantes ligados a la superficie del soporte.*



(VI) – Ni/MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

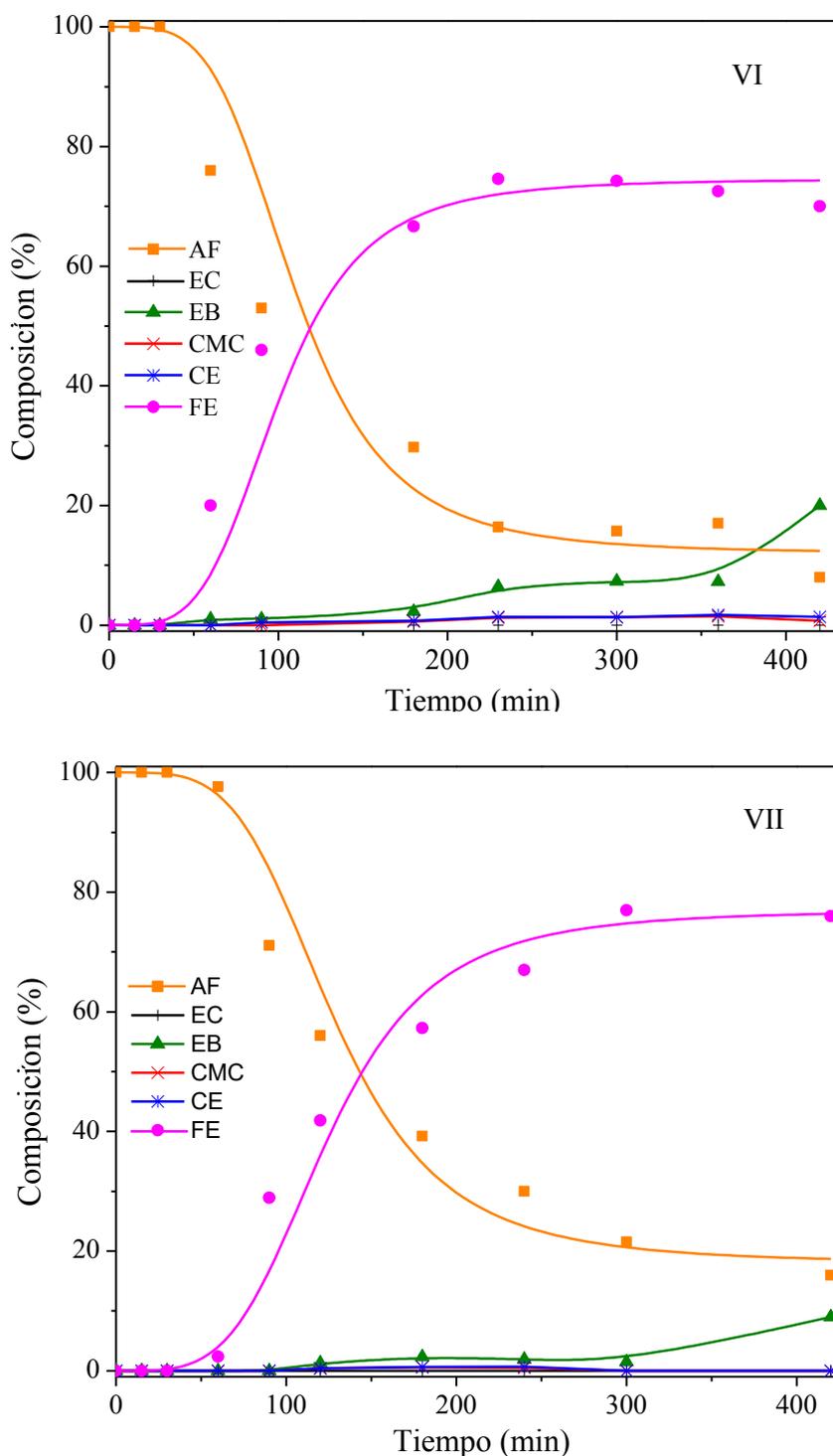
(VII) – Ni/MCM-41/CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

(IV) – Ni/MCM-41/H<sub>2</sub>-2h.

**Figura V.9** - Selectividad 1- fenietanol al 30% de conversión de acetofenona.

En la figura V-10 se muestra la composición de la mezcla de reacción en función del tiempo para los dos catalizadores sililados, Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h. Como puede observarse en ambos sistemas, el producto principal de reacción es 1-feniletanol, manteniendo la selectividad a lo largo del tiempo de reacción. Sin embargo, luego de alcanzar una conversión cercana al 90% se observa la aparición de un producto secundario, el etilbenceno. Transcurridas 7 horas de reacción,

se obtiene aproximadamente un 10% de etilbenceno para el catalizador Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h y un 20 % para Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h. Nuevamente, este

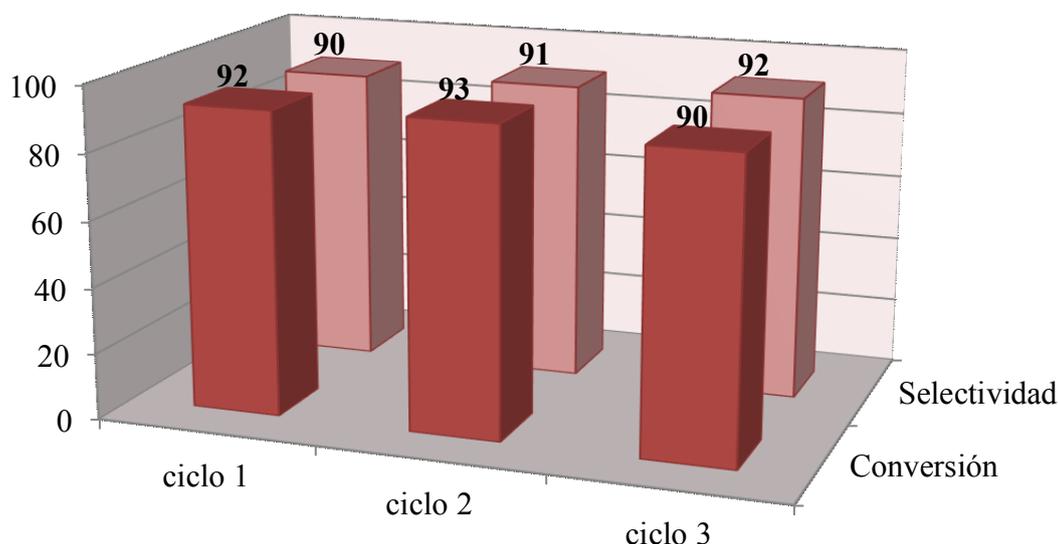


**Figura V.10** – Composición de la mezcla de reacción en función del tiempo de hidrogenación de AF. VI) Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h; VII) Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

resultado puede interpretarse considerando una hidrogenólisis del enlace C-O del 1-feniletanol o de una hidrogenación inicial del enlace C=O de la acetofenona seguida de una deshidratación, con formación de un enlace C=C y posterior adición de hidrógeno a este nuevo enlace formado. Debido a que estos sistemas son más activos que el catalizador Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h, alcanzando conversiones de aproximadamente 90 %, es de esperar que cuando la mayor parte de la AF se haya hidrogenado, comience la reducción de la especie que predomina en la mezcla de reacción, el FE.

### V-3.2.3. Estabilidad del catalizador Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h.

Se estudió la estabilidad del catalizador sililado con el que se obtuvieron los mejores resultados de actividad, Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h. El catalizador fue utilizado en tres ciclos continuos de reacción, de 7 horas cada uno. Para reutilizar el catalizador no fue necesario ningún tratamiento posterior, sencillamente fue lavado 3 veces con n-heptano y se lo volvió a emplear completando los tres ciclos de hidrogenación.



**Figura V.11** - Actividad y selectividad (a 30 % de conversión) del sistema Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h en sucesivas reacciones de hidrogenación de acetofenona.

En la figura V-11, se reportan los resultados de conversión de acetofenona obtenidos a las 7 horas de reacción. Como puede observarse, el sistema Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h, mantiene su actividad durante los tres ciclos de reacción. En la figura también se reporta la selectividad a FE a 30% de conversión, concluyendo que el sistema mantiene una alta quimioselectividad al ser reutilizado.

A partir de estos resultados podemos ver que el catalizador Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h es muy activo, altamente selectivo y estable para la hidrogenación en fase líquida de acetofenona.

#### **V-4. Conclusiones.**

Las principales conclusiones de este capítulo se resumen a continuación.

- ✓ El sistema Ni/MCM-41 no fue activo en la hidrogenación de acetofenona. El recubrimiento orgánico sobre las NPs de Ni y el “shell” de NiO bloquean completamente los sitios activos para la hidrogenación, siendo necesaria una activación del catalizador previa a su utilización.
- ✓ De los métodos de activación empleados, el tratamiento térmico en flujo de H<sub>2</sub> a 500 °C durante 2 horas resultó ser el más efectivo. Tiempos de exposición mayores podrían conducir a la sinterización de las NPs de Ni con la consecuente disminución en la actividad del catalizador. El lavado con CHCl<sub>3</sub> es efectivo sólo parcialmente.
- ✓ Los sistemas sintetizados fueron activos y altamente selectivos en la hidrogenación en fase líquida de acetofenona. La selectividad alcanzada a 1-feniletanol fue cercana a 95 %.
- ✓ El catalizador Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h resultó ser el más efectivo teniendo en cuenta que su activación fue sencilla y en un solo paso. Este sistema es activo, quimioselectivo y estable. El catalizador pudo ser utilizado en 3 ciclos de reacción consecutivos manteniendo la actividad y selectividad.

- ✓ Los sistemas sililados, Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h y Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h, fueron activos y altamente selectivos al producto buscado. Se encontró, además, un aumento significativo en la velocidad de hidrogenación con ambos sistemas, respecto al catalizador Ni/NE-MCM-41/H<sub>2</sub>-2h. La mayor hidrofobicidad de estos catalizadores podría conducir a una desorción más rápida de FE sobre los sobre los sitios activos, liberándolos para la adsorción e hidrogenación de AF.
  
- ✓ El sistema Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h mostró mayor velocidad de reacción que Ni/NE-MCM-41-CH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h a pesar de que su constante C es mayor. Este resultado se atribuyó al efecto local de los grupos –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> presentes en la vecindad de las NPs de Ni. El mismo podría tener dos aportes: estérico y de modificación de energía libre superficial en sitios cercanos a las NPs de Ni.
  
- ✓ El catalizador Ni/NE-MCM-41-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>-2h fue reutilizado en 3 ciclos de reacción concluyendo que es muy activo, altamente selectivo y estable para la hidrogenación en fase líquida de acetofenona.

#### **V-5. Bibliografía.**

- Abu-Reziq, Aunir, R. D.; Blum, J., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 187 (2002) 277.
- Burke, D; Danheiser, R.L., *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents*; Wiley-VCH: New York (1999).
- Casagrande, M.; Storaro, L.; Talon, A.; Lenarda, M.; Frattini, R.; Rodriguez-Catellon, E.; Maireles-Torres, P., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 188 (2002) 133.
- Chen, Ch.; Chen, H.; Cheng, W.; *Appl. Catal. A: Gen.* 248 (2003) 117.
- Chepyala, R.; Panda, S., *App. Surf. Sci.* 271 (2013) 77.
- Chibowski, E.J., *Adv. Colloid Interface Sci.* 113 (2005) 121.
- Fellenz, N.A; Bengoa, J.F.; Cagnoli, M.V.; Marchetti, S.G.. *J. Porous Mater.* 24 (4) (2017) 1025.

- Hong, X.; Li, B.; Wang, Y.; Lu, J.; Hu, G.; Luo, M., *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 388.
- Hudlicky, M.; *Reductions in Organic Chemistry*; Ellis Horwood: Chichester (1984).
- Lowen, W.K.; Broge, E.C., *J. Phys. Chem.* 65 (1966) 16.
- Mahadik, D. B.; Rao, A.V.; Parale, V. G.; Kavale, M. S.; Wagh, P. B.; Ingale, S. V.; Satish, C.; Gupta, *Appl. Phys. Lett.*, 99 (2011) 104104.
- Nagata, K.; Nigo, H.; Nakamura, Y.; Okumura, H.; Nishimura, A.; Tobita, Y.; Iida, T.; Yositani, H.; Nishino, T.; Nakamae, K., *Composite Interfaces*, 9, 3 (2002) 273.
- Ojeda, M.; Pérez-Alonso, F.J.; Terreros, P.; Rojas, S.; Herranz, T.; López Granados, M.; García Fierro, J.L., *Langmuir* 22 (2006) 3131.
- Senevirathne, K.; Burns, A. W.; Bussell, M. E.; Brock, S. L., *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3933.
- Seyden-Penne, J; *Reductions by the Alumino and Borohydrides in Organic Synthesis*; 2nd ed., Wiley-VCH: New York (1997).
- Sindorf, D.W.; Maciel, G.E., *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 5208.
- Unger, K.K.; Becker, N.; Paumeliotis, P., *J. Chromatogr.* 125 (1976) 115.
- Zettlemyer, A.C.; Hsing, H.H., *J. Colloid Interface Sci.* 58 (1977) 263.

## **CAPÍTULO VI**

### **Modificación de las nanopartículas de níquel por agregado de fósforo.**

---

## **VI. Modificación de las nanopartículas de níquel por agregado de fósforo.**

### **VI-1. Introducción.**

Como ya fuera mencionado, con el propósito de mejorar la actividad y la selectividad de los diversos metales utilizados como catalizadores en reacciones de hidrogenación quimioselectivas, una práctica muy utilizada consiste en el agregado de un promotor. Casi la totalidad de los promotores utilizados son más electropositivos que el metal activo. Con el objetivo de analizar nuevas vías de promoción, en este trabajo de tesis se estudió el efecto de un segundo elemento más electronegativo que el Ni sobre la actividad y selectividad en la hidrogenación quimioselectiva de acetofenona. Un análisis bibliográfico de diferentes sistemas indica que en las últimas décadas ha aparecido una familia nueva de catalizadores de hidrotratamiento, los fosfuros de metales de transición. Los mismos, han sido utilizados extensamente en procesos de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN) (Fu, 2016; Berenger, 2016; Weng, 2002; Shu, 2005; Lee, 2006; Oyama 2009). Estos fosfuros tienen propiedades físicas similares a las de los compuestos metálicos; son buenos conductores del calor y la electricidad, son resistentes y tienen alta estabilidad térmica y química.

Si se consideran los diferentes fosfuros de metales de transición, el más activo para las reacciones de HDS y HDN es el fosfuro de níquel (Oyama, 2003; Huang, 2017; Gonçalves, 2017). Desde 1990, se ha utilizado la técnica de reducción a temperatura programada como un método simple y económico para su preparación (Li, 1998). Sin embargo, su principal desventaja es la elevada temperatura de reducción requerida para vencer la estabilidad del enlace P-O. En estas condiciones se generan partículas de fosfuros de níquel con distribuciones de tamaño muy amplias (Zhao, 2017; Senevirathne, 2007).

En los últimos años se han obtenido nanopartículas (NPs) de fosfuros de níquel a partir de la descomposición térmica de sales organometálicas de níquel en presencia de un agente reductor y de una fuente de fósforo, como las fosfinas fenílicas y alquílicas (Senevirathne, 2007; Chen, 2009; Park, 2005; Santhana Krishnan, 2017). Existen varias fases de los fosfuros de níquel, estables hasta los 850 °C, con composiciones que van

desde  $\text{Ni}_3\text{P}$  a  $\text{NiP}_3$ . Sin embargo, en el rango de las NPs predomina la obtención de  $\text{Ni}_2\text{P}$ , y con cierta frecuencia aparece también  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . Esta versatilidad en la composición permite producir sitios activos con características geométricas muy diferentes y con variaciones muy importantes en la densidad electrónica sobre los átomos de Ni. Así, resulta interesante explorar las potencialidades de estos sistemas en distintos tipos de reacciones catalíticas.

Como se mencionó previamente, las excelentes propiedades catalíticas de los fosfuros de níquel para HDS y HDN, indicarían que posiblemente tengan buena actividad en reacciones de transferencia de hidrógeno, como lo son las reacciones de hidrogenación. Además, las características geométricas particulares de los sitios activos podrían generar quimioselectividad en la hidrogenación de dobles enlaces de moléculas con más de un grupo funcional. Este comportamiento catalítico prácticamente no ha sido explorado con catalizadores de fosfuros de níquel. Wang y col. han estudiado la hidrogenación quimioselectiva de cinamaldehído con catalizadores de fosfuros de níquel soportados sobre  $\text{SiO}_2$  (Whang, 2008). En sus trabajos, prepararon los catalizadores por reducción a temperatura programada de fosfatos de níquel. Estos sólidos mostraron una elevada selectividad en la hidrogenación de aldehídos insaturados a aldehídos saturados. De esta forma, obtuvieron una alta producción de hidrocinaldehído por hidrogenación de cinamaldehído. Sin embargo, la hidrogenación preferencial del doble enlace  $\text{C}=\text{O}$  para generar alcoholes insaturados continúa siendo un desafío. En la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, la termodinámica favorece la hidrogenación de un doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  alifático con respecto al grupo  $\text{C}=\text{O}$  en alrededor de 35 kJ/mol. Además, por razones cinéticas, la reactividad del enlace  $\text{C}=\text{C}$  es mayor que la del grupo  $\text{C}=\text{O}$  (Ishihara, 2012). Por lo tanto, el artículo de Wang y col. demuestra la capacidad hidrogenante de  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , pero sin quimioselectividad al producto de mayor interés.

En este trabajo de tesis, se ha elegido como reacción test la hidrogenación selectiva de acetofenona a 1-feniletanol. Como ya se ha mencionado, la obtención de alcoholes aromáticos a partir de las correspondientes cetonas continúa siendo un desafío. Hasta el momento no se ha reportado la utilización de fosfuros de níquel para este tipo de reacciones de hidrogenación

## **VI-2. Obtención y caracterización de las NPs de fosfuros de níquel ( $Ni_xP_y$ ).**

### **VI-2.1. Obtención de NPs de $Ni_xP_y$ .**

Con el fin de evitar posibles efectos del tamaño de las partículas en la actividad y selectividad de la reacción, se pre-sintetizaron NPs de fosforo de níquel monodispersas de tamaños similares a las de Ni reportadas en el capítulo II. Las NPs de fosforo de níquel fueron soportadas sobre las nanoesferas de MCM-41, NE-MCM-41, presentadas en el capítulo III.

La síntesis de NPs fue llevada a cabo en una única etapa. Como precursor metálico se utilizó acetilacetonato de níquel ( $Ni(acac)_2$ , 1 mmol), como solvente y reductor se utilizó oleilamina (OA, 10 mmol), mientras que la trifenilfosfina (TFF, 8 mmol) fue elegida para que actúe como ligando y fuente de fósforo. Estos reactivos fueron agregadas directamente a un balón de tres bocas provisto de un refrigerante y un agitador, tal como el que se mostró en la figura II-1. Las dos bocas restantes fueron utilizadas para introducir una termocupla, cubierta por una vaina de vidrio, y un flujo de Ar. La mezcla fue calentada a 220 °C durante 2 horas con el uso de una manta calefactora. Las NPs de fosfuros de Ni ( $N_xP_y$ ) se purificaron y aislaron precipitandolas con acetona y posteriormente se dispersaron en n-hexano.

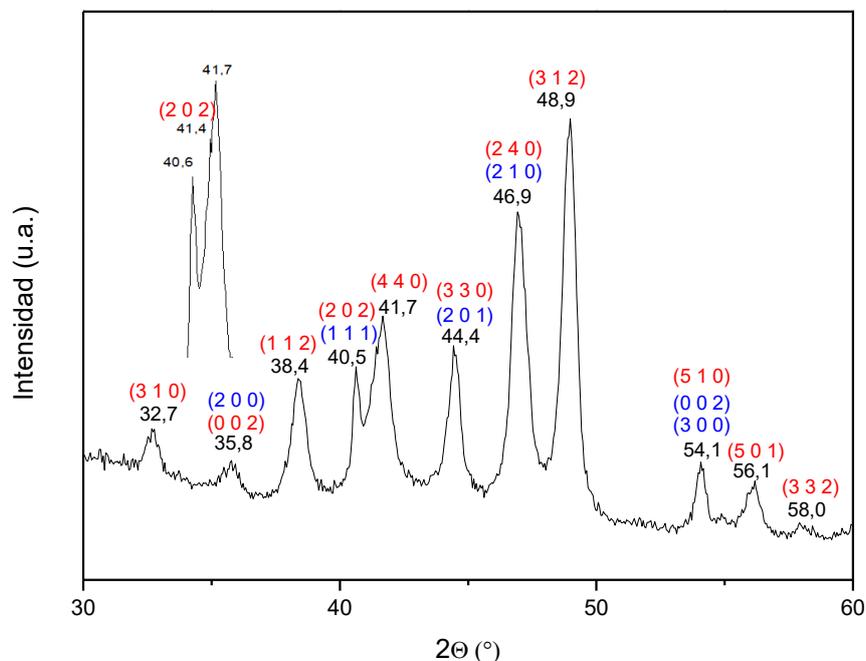
### **VI-2.2. Caracterización de las NPs de $Ni_xP_y$ .**

Las NPs fueron caracterizadas DRX, DLS-QELS, TEM, SAED, FT-IR y MM. El tratamiento de las muestras y los equipos utilizados fueron descritos en capítulos previos. La denominación NPs de  $Ni_xP_y$  será debidamente aclarada a partir de los resultados de caracterización que se reportan a continuación.

#### **VI-2.2.1. Difracción de rayos X (DRX).**

En la figura VI-1 se muestra el difractograma de las NPs sintetizadas. Los picos detectados en  $2\theta \cong 35,8^\circ$ ;  $40,5^\circ$ ;  $44,4^\circ$ ;  $46,9^\circ$  y  $54,1^\circ$  podrían asignarse a  $Ni_{12}P_5$  (tetragonal, PDF 74-1381) y/o a  $Ni_2P$  (hexagonal, 74-1385). En la figura se indican con números en rojo los planos cristalinos asignados a  $Ni_{12}P_5$  y en azul aquellos

correspondientes al  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Así, estos picos no permiten distinguir entre los dos compuestos. Por otro lado, los picos en  $2\theta \cong 32,7^\circ$ ;  $38,4^\circ$ ;  $41,4^\circ$ ;  $41,7^\circ$ ;  $48,9^\circ$ ;  $56,1^\circ$  y  $58,0^\circ$  son exclusivos de  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ .

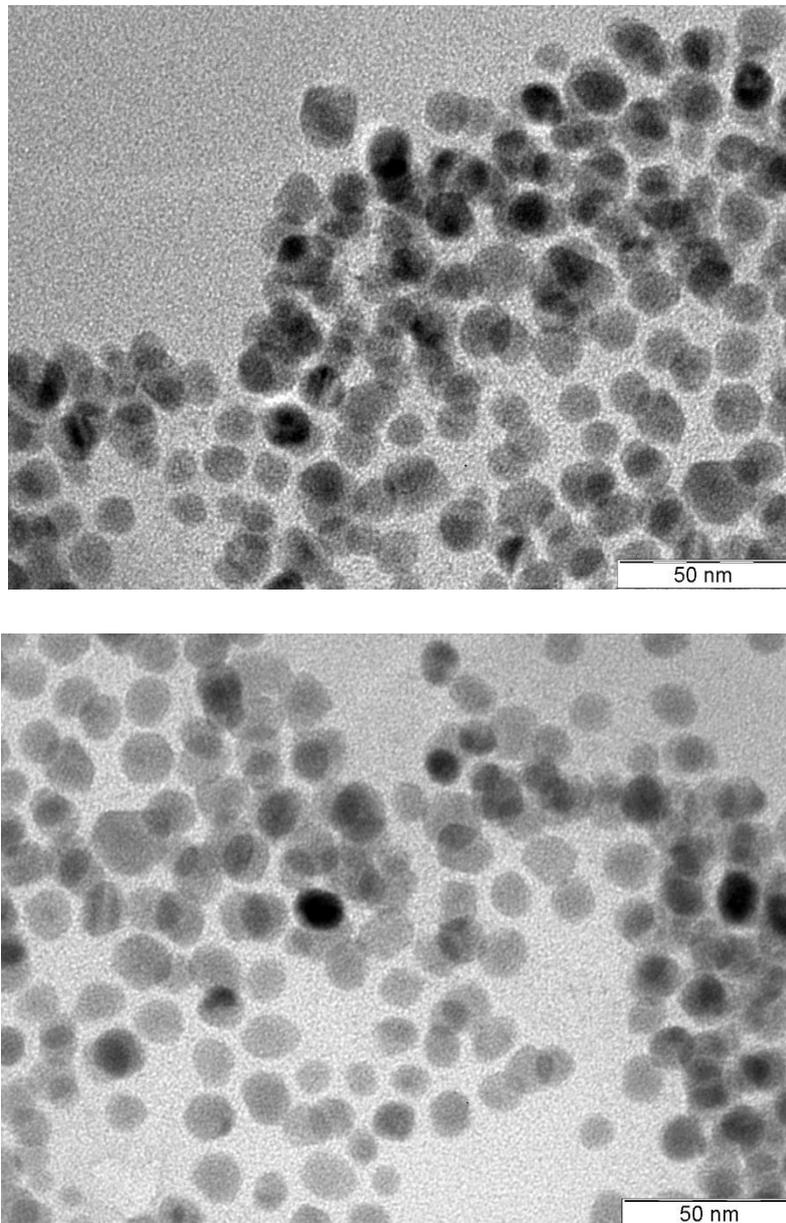


**Figura VI-1.** Difractograma de las NPs de fósforo de níquel. Los números rojos corresponden a los planos de difracción de  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  y los azules a los de  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

Si se analiza el difractograma con más detalle puede observarse que la señal a  $48,9^\circ$  aparece exclusivamente en  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  y, además, representa su pico más intenso. Por otro lado, ambos fosfuros muestran un pico a  $40,5^\circ$ . El mismo corresponde al pico más intenso del  $\text{Ni}_2\text{P}$  pero representa sólo el 16% del pico más intenso del  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . **Debido a que ambas señales muestran intensidades similares es posible concluir que se ha obtenido una mezcla de ambos fosfuros.** Como consecuencia del pequeño tamaño de las NPs (cómo se discutirá a continuación) todos los picos presentan un considerable ensanchamiento. Por lo tanto, en alguno de ellos la asignación precisa de los valores  $2\theta$  no es posible.

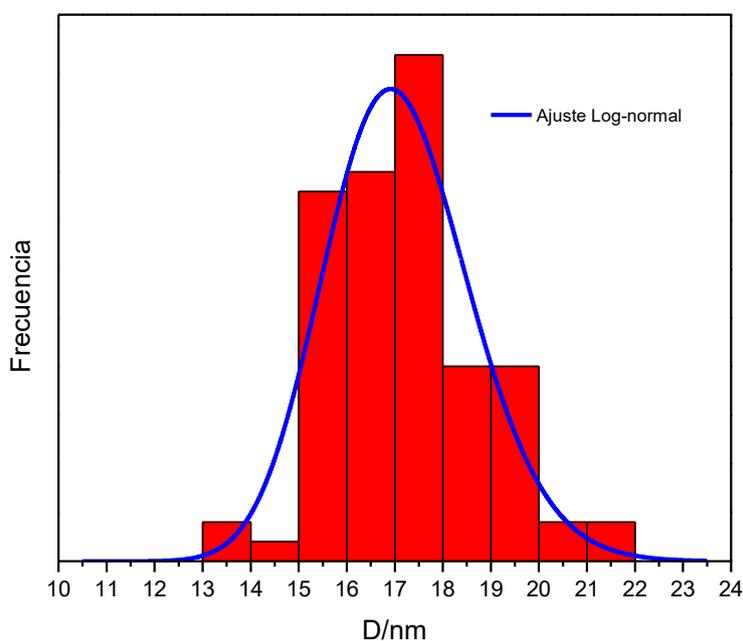
*VI-2.2.2. Dispersión dinámica de luz/dispersión cuasielástica de luz (DLS-QELS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).*

A partir de las medidas de DLS-QELS se pudo determinar un diámetro promedio de las NPs entre 18 y 20 nm. Además, estos ensayos mostraron que la suspensión de NPs es monodispersa, con un índice de polidispersidad  $< 0,1$ .



**Figura VI-2.** Micrografías TEM de las NPs de  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ .

Para confirmar el diámetro promedio de las NPs, estas fueron caracterizadas por TEM. En la figura VI-2 pueden observarse dos micrografías representativas y en la figura VI-3 se muestra el histograma obtenido contando 100 NPs. El mismo se ajustó usando una distribución log-normal, por las razones discutidas en el Capítulo II. Los parámetros estadísticos obtenidos mostraron un diámetro de partículas de  $17,0 \pm 0,2$  nm. Así, en concordancia con los resultados DLS-QELS, las NPs son monodispersas. El origen de la leve diferencia en la determinación de los diámetros promedio por ambas técnicas ya fue discutido en el capítulo II.



**Figura VI-3.** Distribución de tamaño de las NPs de  $Ni_xP_y$  obtenida por TEM.

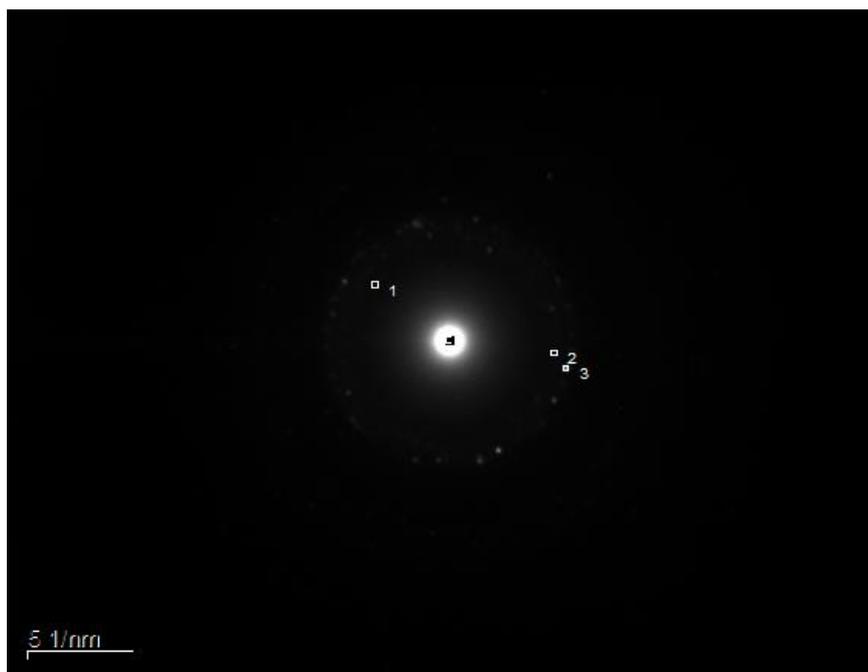
*En consecuencia, las NPs de  $Ni_xP_y$  son monodispersas y poseen un diámetro medio geométrico prácticamente idéntico al de las NPs de Ni, obtenidas previamente.*

#### *VI-2.2.3. Difracción de electrones de un área seleccionada (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).*

Para obtener información estructural complementaria de las NPs se realizaron medidas de difracción electrónica de un área seleccionada (SAED). En la tabla VI-1 se

**Tabla VI-1.** Comparación de los espaciados interplanares de las NPs de  $Ni_xP_y$ , obtenidos por SAED, con los correspondientes fosfuros de níquel másicos.

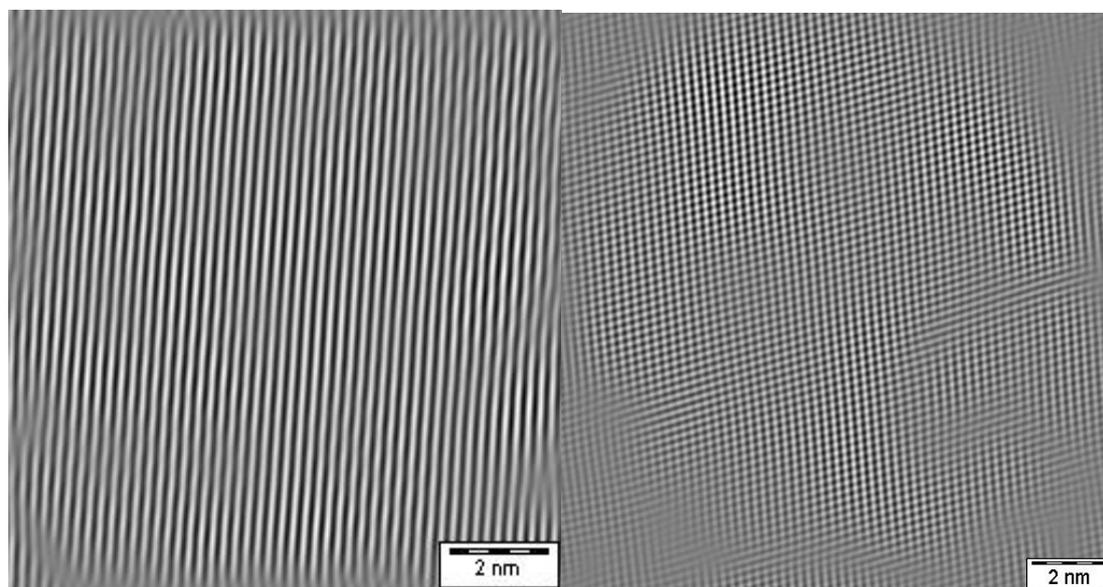
Espaciados cristalinos de las NPs de $Ni_xP_y$ (Å).	Espaciados cristalinos de base de datos (Å).	
	$Ni_2P$	$Ni_{12}P_5$
2,27	2,21 (1 1 1)	2,19 (2 0 2)
2,00	2,03 (0 2 1)	2,04 (3 3 0)
1,76	1,69 (3 0 0)	1,70 (5 1 0)



**Figura VI-4.** Espaciado interplanar de las NPs de  $Ni_xP_y$  determinada por SAED.

muestra el espaciado interplanar medido, basado en el patrón de difracción de los anillos mostrados en la figura VI-4 y se los compara con los espaciados conocidos para  $Ni_{12}P_5$  y  $Ni_2P$  másicos. Por otro lado, dichos espaciados también fueron obtenidos utilizando la anti-transformada de Fourier de imágenes HR-TEM, tal como se presenta en la figura

VI-5. Estos valores de los espaciados fueron 2,03 Å; 2,21 Å; 2,50 Å y 2,34 Å. Los primeros tres valores pueden ser asignados a los planos (0 2 1), (1 1 1) y (2 0 0) del Ni<sub>2</sub>P o a los planos (3 3 0), (2 0 2) y (3 0 1) del Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, respectivamente. Por lo tanto, en ambos casos, las técnicas refuerzan la presencia de una mezcla de fosfuros de níquel. Por otro lado, el espaciamiento de 2,34 Å es exclusivo del plano (1 1 2) del Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Una conclusión interesante, que puede obtenerse a partir de estas micrografías, es que sólo puede verse un tipo de plano cristalino presente en cada NPs. Los planos no muestran cambios en su dirección y todos ellos son rectos. Por lo tanto, puede concluirse que cada NPs tiene una única fase de fosfuro de níquel. ***En resumen, la suspensión consistiría de una mezcla de Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> y Ni<sub>2</sub>P, con la particularidad de que cada NPs sólo se encuentra constituida por una de estas fases.***

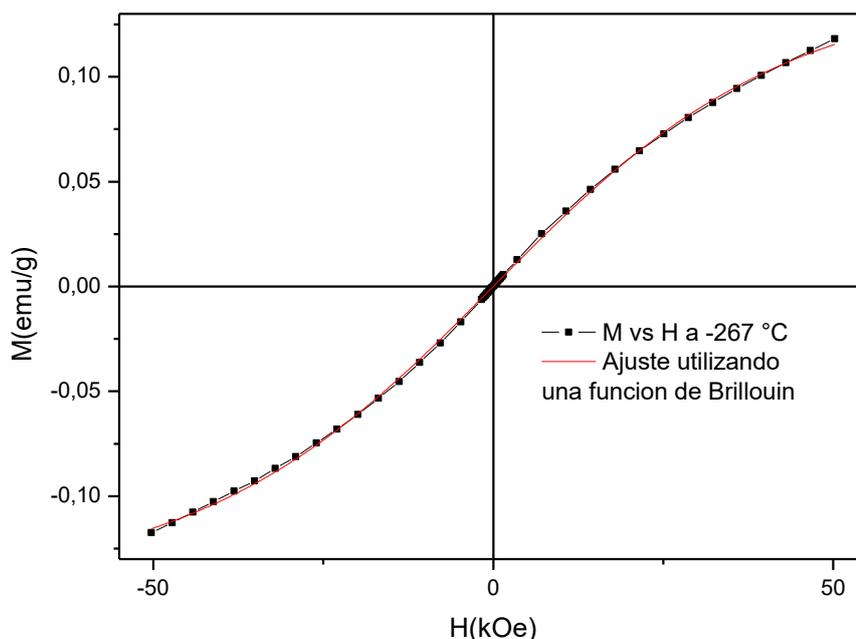


**Figura VI-1.** Anti-Transformada de Fourier de imágenes HRTEM de diferentes planos cristalográficos de NPs de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>.

#### ***VI-2.2.4. Medidas Magnéticas.***

La curva de magnetización versus campo magnético (M vs H) se obtuvo a -267 °C aplicando un campo magnético externo máximo de 50 kOe (figura VI-6). Los datos experimentales se ajustaron adecuadamente utilizando una función de Brillouin. Este resultado revela un comportamiento paramagnético de las NPs. Ambas fases de fosfuros, Ni<sub>2</sub>P o Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, son paramagnéticas (Tan, 2014; Zeppenfeld, 1993; Zheng,

2009; Brock, 2008). *Por lo tanto, estas medidas sólo indican que la presencia de ambas fases es posible. Sin embargo, sí permiten descartar la existencia de una fase de Ni metálico, la cual posee un comportamiento ferromagnético y sería claramente distinguible utilizando esta técnica.*



**Figura VI-2.** Ciclo de histéresis de las NPs de  $Ni_xP_y$  a  $-267\text{ °C}$  con un campo magnético externo máximo de  $H = 50\text{ kOe}$ .

#### VI-2.2.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Para determinar si la OA y la TFF permanecen sobre la superficie de las NPs de  $Ni_xP_y$ , se tomaron los espectros FT-IR de estas utilizando una celda de reflectancia difusa (figura VI-7). Para ello se mezcló mecánicamente la suspensión de NPs con KBr y se secó la mezcla resultante. Este procedimiento fue elegido en lugar de utilizar las NPs soportadas puesto que la  $SiO_2$  presenta bandas que se solapan con aquellas que corresponden a la OA y a la TFF, de mismo modo que se describió en el capítulo II. Las bandas indicadas en la figura con flechas rojas pueden ser asignadas a la OA. Así, las bandas a  $2927$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos asimétrico y simétrico C-H

respectivamente de los grupos metilo y metileno y a  $1580\text{ cm}^{-1}$  al “bending” de enlace –N-H (Carenco, 2010; Carenco, 2012; Molina, 1999). A  $1710\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda típica de estiramiento del grupo C=O, producido por reacción entre la OA y los grupos

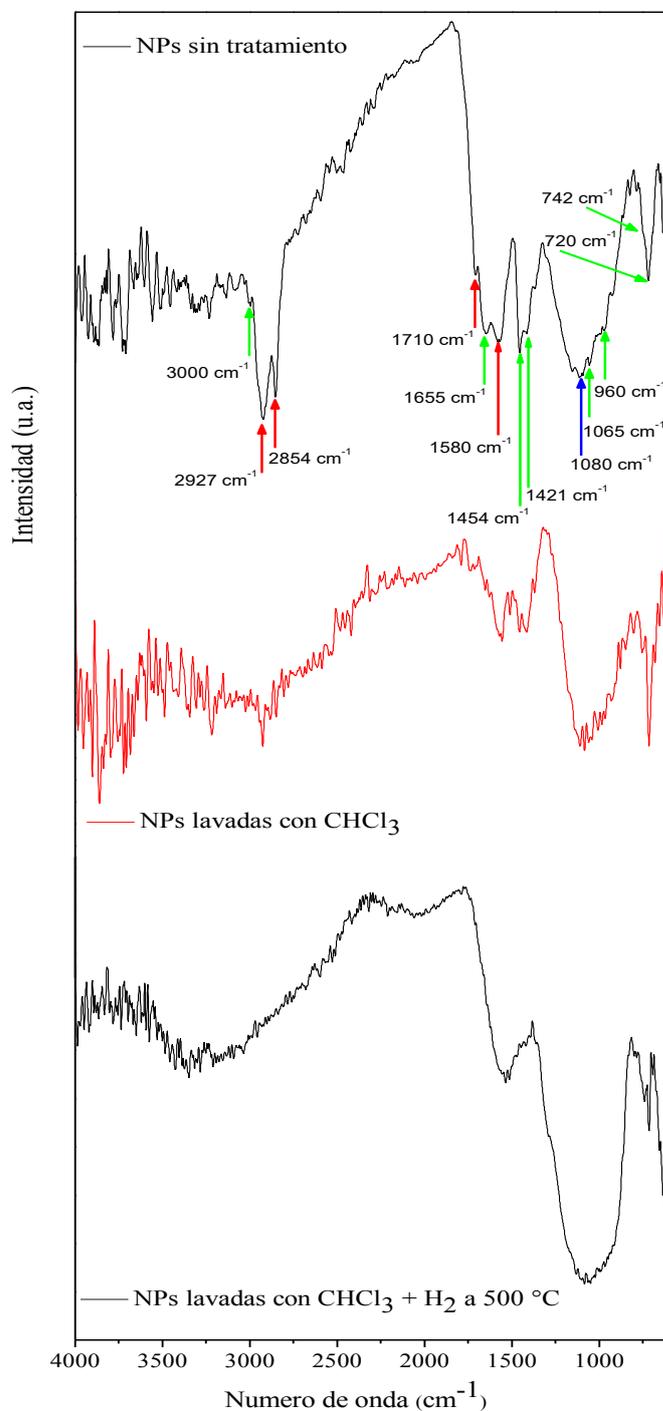


Figura VI-3. Espectros FT-IR de las NPs de  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ .

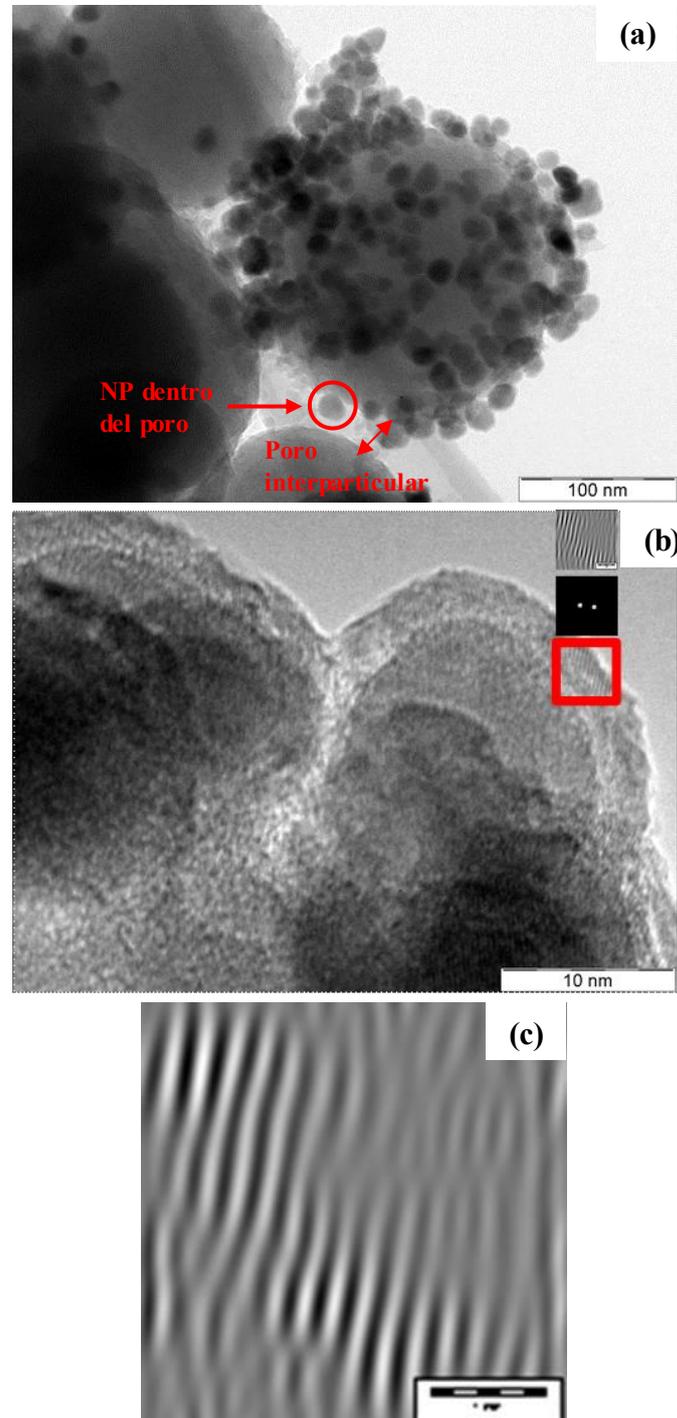
acetilacetato. Por otro lado, las bandas señaladas con flechas verdes indican la presencia de TFF. La señal débil a  $3000\text{ cm}^{-1}$  es asignada al estiramiento del enlace C-H y a  $1655\text{ cm}^{-1}$  a dobles enlaces C=C aromáticos. Además, las bandas a  $1454$  y  $1421\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del enlace P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Por último, las bandas a  $1065$  y  $960\text{ cm}^{-1}$  pueden ser atribuidas a las vibraciones en el plano de enlaces C-H aromáticos, mientras que las bandas a  $742$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  se asignan a vibraciones fuera del plano (Carencó, 2010; Molina, 1999; Colthup, 1990). Las bandas características aparecen ligeramente desplazadas, lo cual indica que las cadenas hidrocarbonadas de la monocapa que rodea las NPs están en un empaquetamiento compacto (Zhang, 2006). La presencia de estos surfactantes sobre la superficie de las NPs explicaría las diferencias en los diámetros obtenidos por DLS-QELS y TEM por las razones ya discutidas. Por último, la flecha azul a  $1080\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada al estiramiento del enlace P=O unido un Ni superficial (Ni-P=O). Esta especie se originaría por la oxidación de la TFF sobre la superficie de las NPs cuando están en contacto con el aire durante las medidas de FT-IR. Teniendo en cuenta que la oxidación espontánea de la TFF por parte del O<sub>2</sub> del aire, ocurre muy lentamente tanto en estado sólido como en solución, la superficie del fosforo de níquel actuaría como un catalizador en este proceso (Carencó, 2010). Como se describirá a continuación, el cubrimiento de la superficie de las NPs por la OA y la TFF debe ser eliminado antes del test catalítico ya que podría bloquear los sitios activos para la hidrogenación.

### **VI-3. Preparación y caracterización del precursor Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/NE-MCM-41.**

Las NPs de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> fueron soportadas sobre NE-MCM-41 empleando el mismo método de impregnación descrito en el capítulo IV. Se pesaron 250 mg de NE-MCM-41 y se las impregnó con una solución de NPs de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> en n-hexano de manera de tener un contenido de níquel nominal de 5% p/p. Luego de la impregnación el sistema se secó a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este precursor fue denominado Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/NE-MCM-41.

El sistema Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/NE-MCM-41 fue caracterizado por TEM. En la figura VI-8 se pueden observar las micrografías obtenidas. Las imágenes TEM muestran que el tamaño de las NPs de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> no cambió luego de la impregnación. También puede verse que las NPs se ubican preferentemente sobre la superficie de las esferas de SiO<sub>2</sub>, aunque alguna de ellas lo hacen dentro de los poros interparticulares (figura VI-8 (a)). En la figura VI-8

(b) se muestra una micrografía HRTEM, donde puede apreciarse que las NPs de  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ , al igual que las de Ni, tienen estructura del tipo “core-shell”. La figura VI-8 (c) presenta



**Figura VI-4.** (a) Imagen TEM de las NPs de  $\text{Ni}_x\text{P}_y$  soportadas sobre NE-MCM-41. (b) Estructura core-shell de las NPs luego de ser impregnadas sobre NE-MCM-41 y secadas a  $60^\circ\text{C}$ . (c) Anti-transformada de Fourier del “shell” de la NPs. de  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ .

una imagen obtenida utilizando la anti-transformada de Fourier de la capa superficial que permitió medir un espaciado cristalino en esa zona. El valor obtenido fue igual a 4,95 Å y puede ser asignado al plano (1 0 0) del Ni<sub>2</sub>P. Al igual que lo ocurrido con las NPs de Ni, la etapa de secado y evaporación del solvente en aire, posterior a la impregnación, provoca un cambio superficial en las NPs. Si bien para el sistema Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/NE-MCM-41 no se evidencia la presencia de NiO, el secado podría aportar la energía térmica suficiente para provocar un cambio en la estructura superficial del material de Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> (componente mayoritario de las NPs) a Ni<sub>2</sub>P. Esta transformación se encuentra favorecida energéticamente ya que el Ni<sub>2</sub>P es la fase más estable termodinámicamente, aunque, en el caso de NPs, es posible la estabilización de otras fases tales como Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> (Carenco, 2011).

Con el propósito de obtener la relación Ni/P sobre la superficie del catalizador se realizaron medidas de microscopía electrónica de barrido con un equipo modelo FEI ESEM Quanta 200. Los contenidos de ambos elementos se determinaron por análisis de dispersión de energía de rayos X con una sonda Modelo EDAX SDD Apollo 40. El área analizada fue de 150 nm de diámetro y el tiempo de adquisición fue de 100 segundos.

Las medidas se realizaron sobre el precursor calcinado y sin calcinar. La relación Ni/P obtenida para el sistema calcinado, a partir del promedio de varias medidas EDAX, fue de 2,35. Teniendo en cuenta que las relaciones estequiométricas son para Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> de 2,4 y para Ni<sub>2</sub>P de 2,0, la relación Ni/P experimental obtenida ((Ni/P)<sub>exp</sub>) podría ser explicada considerando la presencia simultánea de ambas fases pero con un predominio de Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Usando la expresión  $(\text{Ni/P})_{\text{exp}} = 2,0X + 2,4Y$ , donde “X” es la fracción molar de Ni<sub>2</sub>P e “Y” es la fracción molar de Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> y considerando que  $X + Y = 1$ , se estimó que la mezcla de fases posee un 87% molar de Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> y un 13 % molar de Ni<sub>2</sub>P. Es importante destacar que el análisis SEM-EDAX no es completamente confiable para obtener valores cuantitativos. De manera tal que, estos porcentajes, deben ser considerados como una estimación de la composición real de la mezcla. A pesar de esta limitación, el ensayo refuerza la conclusión de que ambas fases de fosfuros están presentes. Con el propósito de abreviar la nomenclatura, la mezcla de ambos fosfuros de níquel será representada como Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>.

En el caso de la muestra sin calcinar, la relación Ni/P determinada por esta técnica fue de 0,8. Este resultado puede explicarse considerando que esta muestra posee

TFF sobre la superficie de las NPs, como fue demostrado por FT-IR, aumentando el contenido de fósforo.

#### **VI-4. Obtención y caracterización de los catalizadores.**

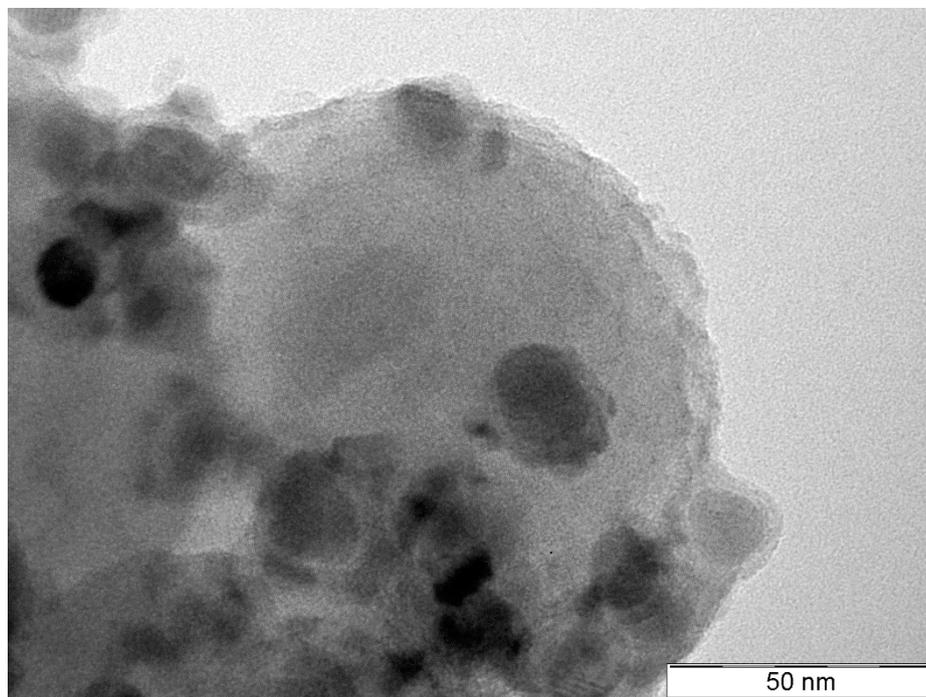
Con el objetivo de eliminar el surfactante de la superficie de las NPs se utilizaron dos tratamientos de activación diferentes. Uno de ellos fue el lavado con  $\text{CHCl}_3$ , siguiendo la metodología propuesta por Senevirathne y col., como se describió en el capítulo IV (Senevirathne, 2007). El otro método de activación consistió en los lavados con  $\text{CHCl}_3$  y una reducción posterior en flujo de  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Los catalizadores obtenidos se denominaron  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3$  y  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3\text{-H}_2$ , respectivamente. Ambos fueron caracterizados por FT-IR y TEM. Como se describirá más adelante, teniendo en cuenta los resultados catalíticos encontrados, el método de lavado con  $\text{CHCl}_3$  resultó ser el más adecuado, ya que reduce considerablemente el tiempo necesario para eliminar los surfactantes. Sobre el sistema  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3$  se realizaron ensayos de EDAX y no se detectó la presencia de cloruros.

Los espectros FT-IR de las NPs después de los tratamientos de activación se muestran en la figura VI-7. Los mismos se obtuvieron mezclando mecánicamente la suspensión de NPs de  $\text{Ni}_x\text{P}_y$  con KBr y lavando con  $\text{CHCl}_3$  respetando el mismo procedimiento que el utilizado para preparar el catalizador. En la figura puede observarse que los lavados con  $\text{CHCl}_3$  eliminan prácticamente todos los picos asignados a la OA (bandas a  $2927$ ,  $2854$  y  $1580\text{ cm}^{-1}$ ). Además, la TFF desaparece parcialmente. Así, en el rango de  $720\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ , se observan con claridad las bandas atribuibles a las vibraciones fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos. Por otro lado, la estructura fina de los picos a  $1655$ ,  $1454$  and  $1421\text{ cm}^{-1}$  deja de estar presente y sólo se observa un pico ancho. En la figura VI-7 también puede verse que el espectro FT-IR obtenido luego de la activación por lavados con  $\text{CHCl}_3$ , seguido del tratamiento con  $\text{H}_2$ , es muy similar al anterior.

Con el objetivo de verificar que luego del tratamiento en  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  las partículas no sinterizan, se caracterizó el sistema  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{-2h}$  mediante ensayos TEM (figura VI-9). Como puede observarse el tratamiento térmico en flujo de  $\text{H}_2$  no produce ningún efecto sobre el tamaño de las partículas. Como ya fuera

discutido para el caso del Ni, este resultado es coherente con la elevada temperatura de Tammann de los fosfuros de níquel (alrededor de 560 °C).

El contenido de Ni determinado por AA fue de 4,6 % p/p.



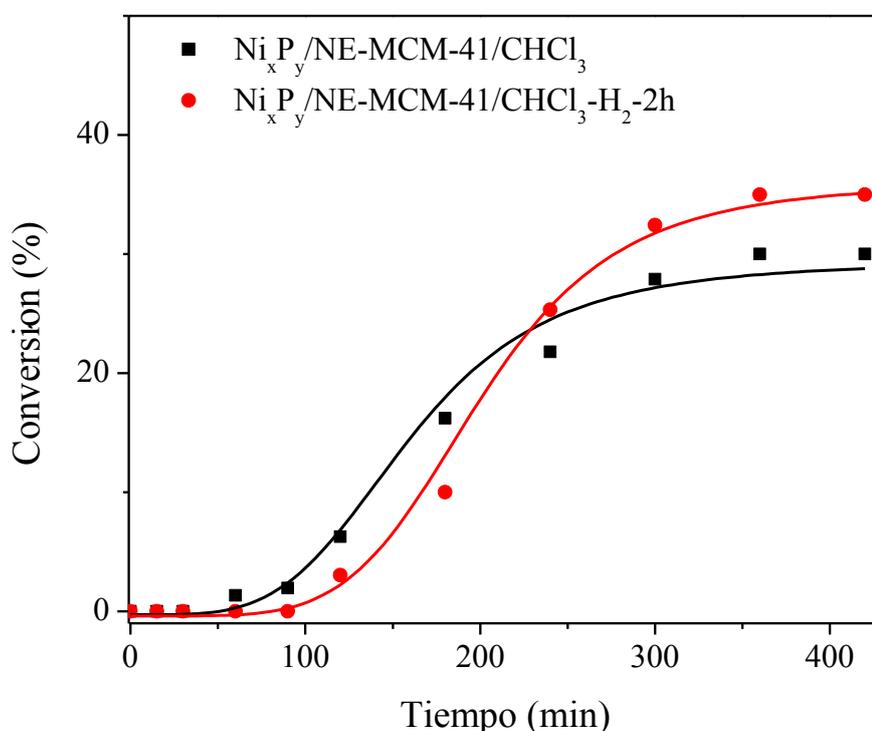
**Figura 5.** Imagen TEM del sistema  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{-2h}$ .

#### **VI-5. Test catalíticos. Hidrogenación quimioselectiva de acetofenona.**

Los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3$  y  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{-2h}$  fueron utilizados en la hidrogenación en fase líquida de acetofenona. La reacción se llevó a cabo de la manera descrita en el capítulo V.

En la figura VI-10 se presentan las curvas de la conversión de acetofenona en función del tiempo de reacción para ambos catalizadores. Como puede verse, luego de 7 horas de reacción, ambos sistemas presentan una actividad similar, alcanzándose una conversión de aproximadamente 30%. Estos resultados son también mostrados en la tabla VI-2. Así, a diferencia de los resultados encontrados para NPs de Ni, el tratamiento en  $\text{H}_2$  no produce una mejora en la actividad para el catalizador preparado con NPs de  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ . Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta la composición de

“shell” encontrado luego de la impregnación y el secado para los distintos sistemas. Para Ni/NE-MCM-41, el “shell” es de NiO, por lo que es de esperar que un tratamiento en H<sub>2</sub> elimine esta capa por reducción de Ni<sup>2+</sup> a Ni, aumentando la actividad del catalizador. *En el sistema Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/NE-MCM-41, la composición del “shell” se asignó a Ni<sub>2</sub>P y, en consecuencia, el tratamiento en H<sub>2</sub> no conduciría a ningún cambio en la estructura cristalina de la capa superficial de las NPs ya que, como se mencionó, esta es la fase más estable termodinámicamente hasta temperaturas tan elevadas como 890 °C. Por lo tanto, resulta lógico no registrar un aumento en la actividad luego de esa etapa de activación.*



**Figura VI-10.** Conversión (%) en función del tiempo de reacción para los catalizadores Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub> y Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/NE-MCM-41/CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-2h.

En cuanto a la selectividad al producto buscado, 1-feniletanol, esta fue de aproximadamente 95 % para ambos sistemas, siendo por tanto catalizadores altamente quimioselectivos (tabla VI-2). Como se mencionó en el capítulo V, Chen y col. (Chen, 2003) han propuesto que la AF tiene dos modos preferenciales de adsorción sobre la

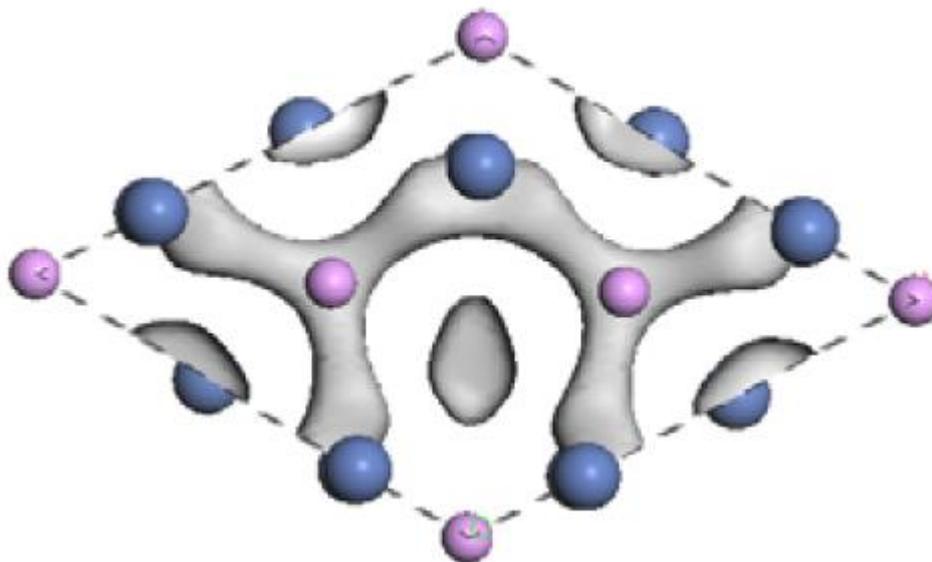
**Tabla VI-2.** Conversión y selectividad a 1-FE después de 7 h de reacción con diferentes tratamientos de activación.

Tratamiento	Conversión %	S <sub>1-feniletanol</sub> %
Sin tratamiento	0	-
Lavados con CHCl <sub>3</sub>	30	96
Lavados con CHCl <sub>3</sub> + tratamiento en H <sub>2</sub> 2h a 500°C	35	95

superficie de los metales de transición,  $\eta^1(\text{O})$  y  $\eta^2(\text{C},\text{O})$ . En el primero, la molécula está coordinada con la superficie del catalizador a un átomo superficial del metal a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, mientras que el anillo aromático queda orientado paralelamente a la superficie. En estas condiciones ambos, el grupo carbonilo y el anillo aromático, podrían ser hidrogenados. En el segundo modo, el grupo carbonilo se coordina en forma de “puente” a través de sus electrones  $\pi$  con dos átomos vecinos del metal. Considerando que el carbono del grupo carbonilo tiene una hibridización  $sp^2$ , el anillo aromático queda inclinado con respecto de la superficie del metal. Esta configuración inhibiría la hidrogenación del grupo fenilo y se produciría preferencialmente 1-feniletanol.

Cuando se utiliza  $\text{Ni}_x\text{P}_y$  como catalizador para hidrogenar AF se deben considerar algunas diferencias importantes con respecto al metal puro (Ni). Así, en estas fases, los átomos de P tienen electronegatividades más altas que los átomos de Ni. En consecuencia, se los puede representar como  $\text{P}^{\delta-}$  y  $\text{Ni}^{\delta+}$ , respectivamente. Los átomos superficiales de  $\text{Ni}^{\delta+}$  se comportan como sitios ácidos de Lewis, atrayendo a los átomos con densidad de carga negativa de la acetofenona y, al mismo tiempo, como sitios metálicos para la hidrogenación (Li, 2011). Sin embargo, esta no es la única diferencia que se presenta en comparación con el Ni, ya que en el caso de los fosfuros de níquel existe una acumulación de cargas a lo largo de varios de los enlaces Ni-P en el poliedro de coordinación del metal, como ha sido demostrado por Ren y col. utilizando la teoría del Funcional de la Densidad (Ren, 2007) (figura VI-11). Por lo tanto, resulta improbable que la AF pueda ser adsorbida en esta superficie con el modo  $\eta^2(\text{C},\text{O})$ , ya

que estas acumulaciones de carga repelerían a los electrones  $\pi$  del grupo C=O. Nótese que se ha utilizado la representación obtenida a partir del Funcional de la Densidad para  $\text{Ni}_2\text{P}$ , ya que como se demostró previamente, la superficie de las NPs poseen un “shell” de esta especie.



**Figura VI-11.** Acumulación de carga a lo largo de los enlaces Ni-P en la fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ , calculada con la teoría del Funcional de la Densidad. Las esferas azules representan a los átomos de Ni, las rosas a los átomos de P y las regiones grises a las zonas de acumulación de carga. Tomado de (Ren, 2007).

En la bibliografía se ha propuesto que el único intermediario de adsorción capaz de conducir a la hidrogenación del grupo C=O, cuando se utilizan metales de transición como catalizadores, es el modo  $\eta^2(\text{C},\text{O})$  (Chen, 2003). Sin embargo, considerando los resultados experimentales reportados en esta tesis, se propone que, cuando los fosfuros de níquel son usados como catalizadores de hidrogenación, los átomos superficiales de  $\text{Ni}^{\delta+}$  atraerían al oxígeno del grupo carbonilo y, al mismo tiempo, se produciría una fuerte repulsión electrostática entre el anillo aromático y la densidad de carga negativa acumulada entre los enlaces Ni-P. Por lo tanto, la AF podría adsorberse con un modo semejante al  $\eta^1(\text{O})$  como intermediario (donde la repulsión provocada sobre el anillo aromático distorsionaría la hibridación  $sp^2$  del C del grupo carbonilo). La densidad de carga positiva, localizada en los átomos de Ni, contribuiría al debilitamiento del enlace C=O, haciendo posible su hidrogenación. De acuerdo con este razonamiento, cuando se

utilizan fosfuros de níquel como catalizadores cambiaría el mecanismo de hidrogenación quimioselectiva del grupo carbonilo de la AF y el modo intermediario de adsorción  $\eta^1(\text{O})$  resultaría reactivo para la producción de 1-feniletanol a diferencia de lo que sucede cuando se utilizan metales de transición.

En cuanto a la velocidad de reacción, si estos resultados son comparados con aquellos obtenidos con Ni, la menor velocidad de hidrogenación observada sería consecuencia del efecto diluyente de los átomos de P sobre los ensambles de Ni.

## **VI-6. Conclusiones.**

Las principales conclusiones de este capítulo se resumen a continuación:

- ✓ Ha sido posible sintetizar NPs de fosfuros de níquel monodispersas de diámetro promedio aproximadamente igual a 20 nm.
- ✓ El sistema consistiría en una mezcla de  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  y  $\text{Ni}_2\text{P}$ , con la particularidad de que cada NPs sólo se encuentra constituida por una de estas fases. Además, la fase predominante es  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ .
- ✓ Durante el proceso de preparación de los precursores de los catalizadores, en las NPs se produce la aparición de un “shell” de  $\text{Ni}_2\text{P}$ .
- ✓ Los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3$  y  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{NE-MCM-41}/\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{-2h}$  resultaron activos y altamente quimioselectivos en la hidrogenación de AF (selectividad a 1-fenietanol 95 %).
- ✓ Las particulares características estructurales y electrónicas de la superficie del  $\text{Ni}_2\text{P}$  provocarían un cambio en el mecanismo de adsorción de la AF. Esto conduciría a un intermediario de adsorción semejante al modo  $\eta^1(\text{O})$ , el cual, si bien resultaría menos activo que el modo  $\eta^2(\text{C},\text{O})$ ,

igualmente permitiría la obtención de 1-FE con una elevada selectividad y una importante actividad.

- ✓ Finalmente, es interesante enfatizar que los fosfuros de níquel tienen un rango muy amplio de composiciones desde  $\text{Ni}_3\text{P}$  hasta  $\text{NiP}_3$ . Entre ellos hay grandes diferencias estructurales y electrónicas que producirán sitios catalíticos muy diversos. Por lo tanto, es posible suponer que existirán numerosos sustratos orgánicos diferentes, con más de un grupo funcional, sobre los cuales podría tener lugar una hidrogenación quimioselectiva si se utilizan fosfuros de níquel, con diferentes estequiometrías. Como consecuencia de estos resultados, se puede inferir que debido a la gran versatilidad de estas fases, las mismas aparecen como nuevos catalizadores potenciales de hidrogenación quimioselectivos y se justifican nuevos esfuerzos para estudiar diferentes composiciones y sustratos.

#### **VI-7. Bibliografía.**

- Berenguer, T.M. Sankaranarayanan, G. Gómez, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D.P. Serrano, *Green Chem.* 18 (2016) 1938.
- Brock, S.L.; K. Senevirathne, J. *Solid State Chem.* 181(7) (2008) 1552.
- Carencó, S.; C. Boissière, L. Nicole, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Mater.* 22 (4) (2010) 1340.
- Carencó, S.; X.F. Le Goff, J. Shi, L. Roiban, O. Ersen, C. Boissière, C. Sanchez, N. Mézailles, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2270.
- Carencó, S.; S. Labouille, S. Bouchonnet, C. Boissière, X-F. Le Goff, C. Sanchez, N. Mézailles, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 14165.
- Chen, Ch.; H. Chen, W. Cheng, *Appl. Catal. A. Gen.* 248 (2003) 117.
- Chen, Y.; H. She, X. Luo, G-H. Yue, D-L. Peng, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 1229.
- Colthup, N.B.; L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3<sup>o</sup> Edition, Academic Press, (1990).

- Fu, W.; L. Zhang, D. Wu, Q. Yu, T. Tang, T. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 7085-7095.
- Gonçalves, V.O.O.; P.M. de Souza, V. Teixeira da Silva, F.B. Noronha, F. Richard, *Appl. Catal. B. Environ.* 205 (2017) 357.
- Huang, T.; W. Shi, J. Xu, Y. Fan, *Catal. Commun.* 93 (2017) 25.
- Ishihara, A.; T. Hashimoto, H. Nasu, *Catalysts* 2 (2012) 368.
- Lee, Y.K.; S.T. Oyama, *J. Catal.* 239 (2006) 376.
- Li, D.; K. Senevirathne, L. Aquilina, S. L. Brock, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 7968.
- Li, K.; R. Wang, J. Chen, *Energ. Fuel.* 25 (2011) 854.
- Li, W.; B. Dhandapani, S.T. Oyama, *Chem. Lett.* 27 (1998) 207.
- Molina, R.; G. Poncelet, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 11290.
- Oyama, S.T.; T. Gott, H. Zhao, Y.K. Lee, *Catal. Today* 143 (2009) 94.
- Oyama, S.T.; *J. Catal.* 216 (2003) 343.
- Park, J.; B. Koo, K.Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8433.
- Ren, J.; Wang, J.; Li, J.; Li, Y., *J. Fuel Chem. Tech.*, 35 (2007) 458.
- Santhana Krishnan, P.; R. Ramya, S. Umasankar, K. Shanthi, *Micropor. Mesopor. Mat.* 242 (2017) 208.
- Savithra, G.H.L.; E. Muthuswamy, R. H. Bowker, B. A. Carrillo, M. E. Bussell, S. L. Brock, *Chem. Mater.* 25 (2013) 825.
- Senevirathne, K.; A.W. Burns, M.E. Bussell, S.L. Brock, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3933.
- Shu, Y.Y.; S.T. Oyama, *Chem. Commun.* 9 (2005) 1143.
- Tan, Y.; D. Sun, H. Yu, T. Wu, B. Yang, Y. Gong, S. Yan, R Du, Z. Chen, X. Xing, G. Mo, Q. Cai, Z. Wu, *J. Alloy. Compd.* 605 (2014) 230.
- Wang, H.; Y. Shu, M. Zheng, T. Zhang, *Catal. Lett.* 124 (2008) 219.
- Wang, J.; A.C. Johnston-Peck, J.B. Tracy, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4462.
- Wang, X.Q.; P. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.* 208 (2002) 321.
- Zafiropoulou, I.; K. Papagelis, N. Boukos, A. Siokou, D. Niarchos, V. Tzitzios, J. *Phys. Chem. C* 114 (2010) 7582.
- Zeppenfeld, K.; W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (11) (1993) 1527.
- Zhang, L.; R. He, H-Ch. Gu, *Appl. Surf. Sci.* 253(5) (2006) 2611.

- Zhao, S.; Z. Zhang, K. Zhu, J. Chen, Appl. Surf. Sci. 404 (2017) 388.
- Zheng, X.; S. Yuan, Z. Tian, S. Yin, J. He, K. Liu, L. Liu, Chem. Mater. 21 (20) (2009) 4839.

**CONCLUSIONES GENERALES.**

---

## **CONCLUSIONES GENERALES.**

Las conclusiones generales del presente trabajo de tesis se resumen a continuación:

- ✓ Ha sido posible obtener de manera reproducible nanopartículas de Ni metálico de 20 nm de diámetro, monodispersas. Un estudio cuidadoso de la influencia de los cambios en las variables operativas sobre el tamaño de las partículas obtenidas indica que este resulta función de la eficiencia de la agitación del medio de reacción. Este efecto no ha sido contemplado en la bibliografía.
- ✓ Utilizando dos materiales sililantes diferentes (hexametildisilazano y trimetiltrimetoxisilano) se puede modificar de manera significativa la hidrofobicidad superficial de nanoesferas de MCM-41 de aproximadamente 500 nm de diámetro de forma reproducible. La máxima hidrofobicidad se consigue con el trimetiltrimetoxisilano, mientras que el hexametildisilazano conduce a un material de hidrofobicidad intermedia.
- ✓ Ha sido posible soportar las nanopartículas de Ni presintetizadas sobre los soportes de nanoesferas de MCM-41 sin modificar y sililadas. La presencia de surfactantes, provenientes de la etapa de la síntesis de las nanopartículas, y la formación de una capa de NiO durante la etapa de secado, conducen a la necesidad de activar al sólido antes de su empleo como catalizador.
- ✓ Las diferentes etapas preparativas no modifican el tamaño inicial de las nanopartículas de Ni ni su monodispersidad. Tampoco afectan la presencia de los grupos sililantes. Por lo tanto, la única diferencia estructural entre los tres catalizadores es su grado de hidrofobicidad superficial.
- ✓ Los sistemas sintetizados fueron activos y altamente quimioselectivos en la hidrogenación en fase líquida de acetofenona. La selectividad alcanzada a 1-feniletanol fue cercana a 95 %.

- ✓ Los sistemas sililados mostraron un aumento significativo en la velocidad de hidrogenación con respecto al catalizador sin sililar. La mayor hidrofobicidad de estos catalizadores podría conducir a una desorción más rápida del 1-feniletanol sobre los sitios activos, liberándolos para la adsorción e hidrogenación de nuevas moléculas de acetofenona. Sin embargo, este no es el único efecto presente, ya que el más hidrofóbico de los sólidos (el sililado con trimetiltrimetoxisilano) no es el que posee la mayor velocidad de reacción. Este resultado se atribuyó al efecto local de los grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  presentes en la vecindad de las NPs de Ni cuando el agente sililante utilizado fue el hexametildisilazano. Estos grupos tienen dos aportes, estérico y de modificación de energía libre superficial en sitios cercanos a las NPs de Ni.
- ✓ Los catalizadores fueron reutilizados en tres ciclos de reacción resultando muy activos, altamente selectivos y estables para la hidrogenación en fase líquida de acetofenona.
- ✓ La presencia de un segundo elemento más electronegativo que el Ni (P) en contacto íntimo con este, conduce a catalizadores activos y quimioselectivos en la hidrogenación de acetofenona. Casi la totalidad de los reportes bibliográficos referentes al agregado de modificadores a los metales activos utilizan elementos más electropositivos que el metal, por lo que este estudio constituye un aporte importante sobre el tema.
- ✓ Ha sido posible sintetizar nanopartículas monodispersas de diámetro promedio aproximadamente igual a 20 nm de una mezcla de  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  y  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Cada nanopartícula sólo se encuentra constituida por una de estas fases. Esta etapa es determinante para poder comparar los resultados catalíticos obtenidos usando estos fosfuros con los de Ni puro. Estas nanopartículas fueron soportadas sobre las mismas nanoesferas de MCM-41 que se emplearon con el Ni.
- ✓ Los catalizadores obtenidos no mostraron variación en el tamaño y la monodispersidad de las nanopartículas de fosfuros luego del proceso de activación

y resultaron activos y altamente quimioselectivos en la hidrogenación de acetofenona (selectividad a 1-feniletanol 95 %).

- ✓ Un análisis de las características estructurales y electrónicas de la superficie del Ni<sub>2</sub>P, basado en datos de la literatura, conduce a pensar que sobre dicha superficie no resultaría posible una adsorción de la acetofenona con el modo  $\eta^2(\text{C},\text{O})$  el cual es típico de los metales de transición. En cambio, aparece como más probable la posibilidad de un intermediario con un modo de adsorción tipo  $\eta^1(\text{O})$ . El mismo permitiría el logro de una elevada selectividad a 1-feniletanol, con una actividad interesante, aunque disminuida con respecto al Ni metálico. Probablemente, esto sería el resultado de un efecto de dilución de los ensambles de Ni debido a la presencia del P.
  
- ✓ Finalmente, es interesante enfatizar que los fosfuros de níquel tienen un rango muy amplio de composiciones desde Ni<sub>3</sub>P hasta NiP<sub>3</sub>. Entre ellos hay grandes diferencias estructurales y electrónicas que producirán sitios catalíticos muy diversos. Por lo tanto, es posible suponer que existirán numerosos sustratos orgánicos diferentes, con más de un grupo funcional, sobre los cuales podría tener lugar una hidrogenación quimioselectiva si se utilizan fosfuros de níquel, con diferentes estequiometrías. Como consecuencia de estos resultados, se puede inferir que, debido a la gran versatilidad de estas fases, las mismas aparecen como nuevos catalizadores potenciales de hidrogenación quimioselectivos y se justifican nuevos esfuerzos para estudiar diferentes composiciones y sustratos.