

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
Dirección de Investigación y Postgrado
Facultad de Química y de Farmacia



**“HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL
SOBRE CATALIZADORES NANOHÍBRIDOS EN LA
INTERFASE DE EMULSIONES *WATER-OIL*”**

CARLA PÍA HERRERA HERNÁNDEZ

**Tesis para optar al Grado Académico
de Doctor en Química**

Director de Tesis: Néstor Guillermo Escalona Burgos

Santiago, Agosto 2020

El trabajo descrito en esta tesis doctoral fue realizado en el Laboratorio de Materiales Catalíticos del Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
DIRECCION DE INVESTIGACION Y POSTGRADO**

**“HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL SOBRE
CATALIZADORES NANOHÍBRIDOS EN LA INTERFASE DE EMULSIONES
WATER-OIL”**

Tesis presentada por:

CARLA PÍA HERRERA HERNÁNDEZ

Para optar al Grado Académico de Doctor en
Química.

APROBADA POR:

Dr. Lorena Barrientos

Prof. Examinador

Dr. René Rojas

Prof. Examinador

Dra. Francisco Gracia

Prof. Examinador

Dr. Pedro Aguirre

Prof. Examinador

Dr. Néstor Escalona

Prof. Director de Tesis

AGOSTO - 2020

Agradecimientos

Quisiera comenzar agradeciendo el financiamiento entregado para la realización de esta tesis doctoral y la asistencia a congresos: CONICYT, a través de su Beca de Doctorado Nacional N° 21170881, al proyecto Fondecyt N°1180982 y al Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (CSC).

A la comisión de evaluación de esta tesis doctoral, los doctores Lorena Barrientos, Francisco Gracia, Pedro Aguirre y René Rojas por sus comentarios y sugerencias constructivas sobre el trabajo de investigación y mi formación doctoral.

Al Dr. Daniel Resasco de *The University of Oklahoma*, Estados Unidos, por su preocupación, amistad, generosidad y dedicación durante el tiempo que realicé mi estadía doctoral en Estados Unidos. En forma especial quisiera agradecer el apoyo incondicional de mi tutor de tesis, el Dr. Néstor Escalona en el desarrollo de esta tesis doctoral. Agradezco profundamente su confianza y su motivación constante durante estos cuatro años de doctorado. Muchas gracias por compartir sus conocimientos conmigo y por sacar la mejor versión de mi como investigador.

A mis compañeros del Laboratorio de Materiales Catalíticos y compañeros de doctorado por los buenos y gratos momentos vividos. A mis amigos Gengnan Li y Valerio Loianno, del laboratorio del Dr. Resasco, quienes hicieron de mi estadía doctoral una gran experiencia.

A mis padres, mi hermana y mi sobrino quienes siempre han estado compartiendo mis logros y derrotas. Les agradezco todos los consejos y el amor entregado a la distancia. Gracias a mis padres por enseñarme el verdadero significado de la palabra perseverancia. Finalmente, quisiera agradecer el apoyo incondicional de mi esposo Andrés. Muchas gracias por todas esas conversaciones motivacionales y por todo el amor entregado

durante todo este tiempo. Cada una de tus palabras me alientan a alcanzar mis metas con mayor felicidad y me dan la fortaleza y seguridad para lograr mis objetivos.

Lista de abreviaciones

BE	<i>Binding energy</i> (Energía de ligadura)
BJH	Método de Barret-Joyner-Halenda
CNT	Nanotubo de carbono
CNTox	Nanotubo de carbono funcionalizado
CPO	Ciclopentanona
CPOL	Ciclopentanol
2CPTO	2-ciclopentenona
FAL	Furfural
FUR-OH	Alcohol furfurílico
FID	Detector de ionización de llama
GSO	Grupos superficiales oxigenados
H ₂ -TPR/MS	Reducción térmica programada acoplada a masas
4HCPTO	4-hidroxi-2-ciclopentenona
HDO	Hidrodesoxigenación
5-HMF	5-hidroximetilfurfural
LA	Ácido levulínico
MWCNT	<i>Multiwall Carbon Nanotube</i> (Nanotubo de carbono de pared múltiple)
2-MF	2-metilfurano
2-MTHF	2-metiltetrahidrofurano
NH ₃ -TPD/MS	Desorción térmica programada de amoníaco acoplada a masas
GO	Óxido de grafeno
S _{BET}	Superficie específica
SWCNT	<i>Singlewall Carbon Nanotube</i> (nanotubo de carbono de pared simple)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
THF	Tetrahidrofurano

THF-OH	Alcohol Tetrahidrofurfurílico
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TPD/MS	Descomposición térmica programada acoplada a masas
V _p	Volumen de poros
XPS	Espectroscopía Fotelectrónica de rayos X
XRD	difracción de rayos X

Indice General

1. Introducción	2
1.1 Antecedentes	2
1.2 Biomasa lignocelulósica y obtención del <i>bio-oil</i>	5
1.3 Transformación de la biomasa: Furfural como molécula plataforma.....	7
1.4 Reacciones catalíticas con transferencia de fase.....	14
1.5 Formación de emulsiones Pickering.....	15
1.6 Partículas sólidas con propiedades anfifílicas	20
1.7 Transformación catalítica de moléculas derivadas de la biomasa sobre catalizadores nanohíbridos ensamblados en la interfase de emulsiones <i>water-oil</i>	23
1.8 Hipótesis de trabajo.....	29
1.9 Objetivos.....	30
1.9.1 Objetivo general.....	30
1.9.2 Objetivos específicos	30
2. Parte experimental.....	32
2.1 Síntesis de los catalizadores	32
2.1.1 Preparación de catalizadores con diferente grado de funcionalización	32
2.1.2 Preparación de catalizadores con distinto contenido metálico	33
2.2 Preparación de emulsiones utilizando diferentes catalizadores nanohíbridos	34
2.3 Hidrogenación de furfural	35
2.4 Caracterización de los catalizadores	39
2.4.1 Descomposición térmica programada acoplada a espectrometría	

de masas (TPD/MS)	39
2.4.2 Desorción térmica programada de amoníaco acoplada a espectrometría de masas (NH ₃ -TPD/MS)	41
2.4.3 Reducción térmica programada acoplada a masas (H ₂ -TPR/MS)....	43
2.4.4 Fisisorción de N ₂ a -196 °C	44
2.4.5 Difracción de rayos X (XRD)	50
2.4.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	52
2.4.7 Quimisorción de CO	54
2.4.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	58
2.4.9 Ángulo de contacto	62
2.4.10 Microscopía óptica/fluorescencia	64
3. Resultados y discusión	68
3.1 Efecto de la modificación superficial del soporte nanotubo de carbono (CNT) en la conversión de furfural sobre catalizadores Ni/CNTs en la interfase de emulsiones <i>water-oil</i>.	68
3.1.1 Caracterización de soportes y catalizadores.....	68
3.1.2 Medidas de actividad catalítica	89
3.2 Efecto del contenido metálico de Ni en los catalizadores soportados en nanotubos de carbono (CNT) modificados sobre la conversión de furfural en la interfase de emulsiones <i>water-oil</i>.....	98
3.2.1 Caracterización de soportes y catalizadores.....	98
3.2.2 Medidas de actividad catalítica	121
3.3 Efecto de la razón de solvente orgánico/acuoso, temperatura de reacción y presión de H₂ sobre el catalizador anfifílico Ni/CNTox en la reacción de hidrogenación de furfural en la interfase de emulsiones.....	129
3.3.1 Caracterización de emulsiones	129
3.3.2 Hidrogenación de furfural.....	133

4. Conclusiones	140
5. Publicaciones y participaciones en congresos derivados de la tesis.....	144
5.1 Publicaciones en revista de especialidad.....	144
5.2 Trabajos presentados en congresos nacionales	145
5.3 Trabajos presentados en congresos internacionales	145
6. Bibliografía	147
7. Anexos	157

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Moléculas plataforma: originales vs actualizadas.....	8
Tabla 2.1 Sólidos y reactivos utilizados para la preparación de los sistemas catalíticos estudiados.....	33
Tabla 2.2 Composición volumétrica de las emulsiones preparadas para el estudio de la razón volumétrica de solvente.	35
Tabla 2.3 Reactivos utilizados en la hidrogenación de furfural.....	36
Tabla 2.4 Clasificación de la fuerza de los sitios ácidos determinados por NH ₃ -TPD.....	42
Tabla 3.1 Propiedades texturales de los soportes CNT y de los catalizadores Ni/CNTs medidos mediante fisisorción de N ₂	75
Tabla 3.2 Dispersión metálica de los catalizadores Ni/CNTs obtenidos mediante medidas de quimisorción de CO.	80
Tabla 3.3 Energías de ligaduras (eV) de los niveles nucleares y razones atómicas de los catalizadores.	82
Tabla 3.4 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores xNi/CNTs (x = 2, 7, 10 y 15%) calcinados, determinados mediante fisisorción de N ₂	107
Tabla 3.5 Consumo total y parcial de hidrogeno (mmol g ⁻¹) and reducibilidad (%) de los catalizadores xNi/CNTox (x = 2, 7, 10 and 15%) obtenidos por deconvolución Gaussiana de los perfiles de H ₂ -TPR.....	110
Tabla 3.6 Dispersión metálica de los catalizadores Ni/CNTs obtenidos mediante medidas de quimisorción de CO.	112
Tabla 3.7 Energías de ligaduras (eV) y razones atómicas superficial de los catalizadores Ni/CNTox con distintos contenidos metálico.	114
Tabla 3.8 Efecto de la variación de la razón de solvente dodecano/agua en la fracción de emulsión y el tamaño de gota de la emulsión sobre el catalizador Ni/CNTox.	131

Índice de Figuras

Figura 1.1 Consumo de energía mundial por tipo de fuente de energía (1990-2040).....	2
Figura 1.2 Materias primas, procesos de despolimerización y productos obtenidos bajo el concepto de biorefinería [2].	3
Figura 1.3 Estructura de la biomasa lignocelulósica y sus constituyentes primarios: celulosa, hemicelulosa y lignina [12].	6
Figura 1.4 Formación de furfural a partir de la fracción de hemicelulosa presente en la biomasa [22]......	8
Figura 1.5 Conversión catalítica de furfural en aditivos de combustibles y productos químicos de alto valor agregado [25].	9
Figura 1.6 Rutas alternativas de conversión de furfural en biocombustibles, aditivos de combustibles y productos químicos de alto valor agregado [15].	10
Figura 1.7 Etapas propuestas para la conversión de furfural hacia ciclopentanona [37]......	12
Figura 1.8 Representación esquemática de las reacciones involucradas en catálisis por transferencia de fase [41]......	14
Figura 1.9 Posicionamiento de las partículas en una interfase curvada. (Superior) Para un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$, se pueden formar emulsiones estabilizadas por sólidos tipo <i>oil-in-water</i> (o/w). (Inferior) Para $\theta > 90^\circ$, se formarán emulsiones estabilizadas por sólidos tipo <i>water-in-oil</i> (w/o) [46,47].	16
Figura 1.10 Variación de la energía requerida para remover una partícula desde la interfase <i>oil/water</i> en función de a) ángulo de contacto (con $\gamma_{ow} = 30$ mN/m y $R = 10$ nm), b) radio de la partícula (con $\theta = 90^\circ$ y $\gamma_{ow} = 30$ mN/m) y c) la tensión interfacial en la interfase <i>oil/water</i> (con $\theta = 90^\circ$ y $R = 10$ nm) [46].	18
Figura 1.11 Micrografías óptica y fotografías de emulsiones Pickering estabilizadas por nanopartículas de óxido de grafeno (GO), capturadas luego	

de 72 h de su formación a diferentes razones orgánico/acuoso: a) $\varphi_0 = 0.1$, b) $\varphi_0 = 0.2$, c) $\varphi_0 = 0.4$, d) $\varphi_0 = 0.5$, e) $\varphi_0 = 0.6$, f) $\varphi_0 = 0.8$. Concentración constante de GO: 1 mg/mL [53].	19
Figura 1.12 Posibilidades de funcionalización de CNTs: a) funcionalización covalente de la pared lateral, b) funcionalización covalente de pared lateral defectuosa c) adsorción no covalente de surfactantes, d) funcionalización exoédrica no covalente con polímeros y e) funcionalización endoédrica (por ej. con C ₆₀) [73].	21
Figura 1.13 Nanohíbrido anfifílico de SWCNT/óxido, obtenido mediante crecimiento de SWCNT en un catalizador de Co-Mo soportado en nanopartículas de sílice. El SWCNT proporciona el componente hidrofóbico del nanohíbrido, mientras que, la SiO ₂ proporciona el componente hidrofílico [75].	22
Figura 1.14 a) Imágenes SEM de CM170, CM180, CM210 y CM280, b) Efecto de la humectabilidad del catalizador en la selectividad para p-creosol [80].	25
Figura 1.15 Representación esquemática de la hidrogenación de vanilina en la interfase w/o en la emulsión estabilizada por el nanohíbrido Pd-SWCNT/SiO ₂ [83].	26
Figura 1.16 Representación esquemática de la isomerización/deshidratación de glucosa en fase acuosa, seguida de la hidrogenación del producto 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) en fase orgánica [84].	27
Figura 2.1 Ultrasonicador de inmersión (Hielscher, modelo UP50H) utilizado para preparar las emulsiones.	34
Figura 2.2 Reactor batch utilizado en la determinación de actividad catalítica en la conversión de furfural.	36
Figura 2.3 Grupos funcionales superficiales generados en la superficie de un material de carbono: i) ácido carboxílico, ii) fenol, iii) anhídrido carboxílico, iv) éter, v) quinona, vi) aldehído, vii) lactona, viii) cromeno, ix) pirona, x) especies tipo carbeno, xi) carbonilo, xii) lactol, xiii) especies tipo carbino en sitios <i>armchair</i> , xiv) especies tipo carbeno en sitios zigzag and xv) densidad de	

electrones pi en el plano basal del carbón. Las flechas indican el/los producto(s) de descomposición, obtenidos a partir de la deconvolución de los perfiles TPD [92].	40
Figura 2.4 Equipos utilizados para los análisis térmicos: a) Micromeritics 3Flex con detector TCD y b) Espectrómetro de masas Cirrus 2.	40
Figura 2.5 Representación de las seis isothermas clasificadas por la IUPAC.	44
Figura 2.6 Equipos de a) pretratamiento Smart VacPrep y b) fisisorción 3Flex.	49
Figura 2.7 Representación esquemática de la Ley de Bragg.....	51
Figura 2.8 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) [99].	53
Figura 2.9 Pasos en la determinación de la isoterma de adsorción química irreversible: a) muestra inicial limpia de molécula adsorbidas, b) muestra luego de la primera prueba de adsorción, c) muestra luego de ser nuevamente desgasificada al vacío y d) muestra luego de la segunda prueba de adsorción.	55
Figura 2.10 La isoterma resultante de la primera prueba (negro) es una combinación de adsorción reversible e irreversible. La isoterma de la segunda prueba (verde) corresponde solo a la adsorción reversible. La diferencia entre ambas corresponde a la isoterma de adsorción irreversible (azul).	56
Figura 2.11 Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.	59
Figura 2.12 Posicionamiento de las partículas en la interfase curva <i>oil-water</i> a) Para un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$, el sólido estabiliza emulsiones oil-in-water. b) Para $\theta > 90^\circ$, el sólido estabiliza emulsiones water-in-oil [52].....	63
Figura 2.13 Equipo analizador de ángulo de contacto (Krüss GmbH, modelo DSA-25-E).....	64
Figura 2.14 a) Microscopio óptico de fluorescencia utilizado (Carl Zeiss, modelo Axiostar plus) y b) cámara digital con la que se capturaron las imágenes de las emulsiones.....	66

Figura 2.15 a) Método de deposición de la muestra de emulsión en la celda y, b) Celda de Neubauer utilizada.	66
Figura 3.1 Perfiles de He-TPD/MS del soporte puro (CNTp) y los soportes modificados (CNTox ₁ y CNTox ₂): a) CO-MS y b) CO ₂ -MS.	69
Figura 3.2 Perfiles de He-TPD/MS de los catalizadores de Ni soportados en CNTs, a) señal CO-MS y b) señal CO ₂ -MS.	70
Figura 3.3 Perfiles de NH ₃ -TPD/MS de los soportes CNTs y catalizadores nanohíbridos Ni/CNTs.	72
Figura 3.4 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y los cálculos de BJH (insertados) de a) soportes CNTs calcinados; y los catalizadores b) Ni/CNTp; c) Ni/CNTox ₁ y d) Ni/CNTox ₂	74
Figura 3.5 Perfiles de reducción térmica programa de los catalizadores Ni/CNTs.	77
Figura 3.6 Micrografías HR-TEM de los diferentes catalizadores reducidos: a) y b) Ni/CNTp, c) y d) Ni/CNTox ₁ y e) y f) Ni/CNTox ₂ . El grafico insertado corresponde al histograma de distribución de tamaño de partículas de níquel.	79
Figura 3.7 Espectros XPS de la región Ni 2p _{3/2} de los catalizadores a) Ni/CNTp, b) Ni/CNTox ₁ and c) Ni/CNTox ₂	81
Figura 3.8 Ángulo de contacto para la serie de catalizadores estudiados. Las imágenes fueron capturadas inmediatamente después de que una gota de agua fue depositada en la superficie de los soportes prensados.	85
Figura 3.9 Micrografía a) óptica y b) fluorescente de las gotas de emulsion w/o estabilizadas sobre el catalizador Ni/CNTox ₁ . Para identificar el tipo de emulsión se adicionó un colorante fluorescente y soluble en medio acuoso (Fluoresceína de Na, color verde).	86
Figura 3.10 a) Micrografías ópticas de las emulsiones preparadas con los catalizadores nanohíbridos Ni/CNTp, Ni/CNTox ₁ y Ni/CNTox ₂ y b) apariencia de la emulsion luego de 30 minutos de sonicación. No se observaron gotas de emulsión sobre los catalizadores Ni/CNTp y Ni/CNTox ₂	87

Figura 3.11 Actividad catalítica y rendimiento de productos en la hidrogenación de furfural (FAL) sobre catalizadores Ni/CNT-funcionalizados. Condiciones de reacción: 200 °C, 2.0 MPa de H ₂ , 4h, razón de solvente 1/1. Productos de reacción: LA: ácido levulínico; CPOL: ciclopentanol; CPO: ciclopentanona; FUR-OH: alcohol furfurílico; THF-OH: alcohol tetrahidrofurfurílico.	89
Figura 3.12 Esquema de reacción propuesto para la conversión catalítica de furfural (FAL), adaptado desde la literatura [21], mostrando las reacciones de hidrogenación, reordenamiento e hidrólisis.	91
Figura 3.13 Conversión catalítica de furfural (FAL) y rendimiento de productos en fase acuosa, fase orgánica y emulsión sobre el catalizador amfifílico Ni/CNTox ₁ . Condiciones de reacción: 200 °C, 2.0 MPa de H ₂ , 1h, razón de solvente 1/1. Productos de reacción: LA: ácido levulínico; CPOL: ciclopentanol; CPO: ciclopentanona; FUR-OH: alcohol furfurílico; THF-OH: alcohol tetrahidrofurfurílico; 2-MTHF: 2-metiltetrahidrofurano.	94
Figura 3.14 Partición de los productos de reacción entre las fases acuosas y orgánicas luego de 4 horas de reacción. Condiciones de reacción: FAL (0.232 mol L ⁻¹), Ni/CNTs (Ni: 10% wt), razón de solvente 1/1, 200 °C, 2.0 MPa de H ₂	97
Figura 3.15 Ilustración esquemática de la reacción catalítica tomando lugar en la interfase <i>water-oil</i> de una gota de emulsión estabilizada por partículas sólidas del catalizador Ni/CNTox ₁	97
Figura 3.16 Perfiles de He-TPD/MS del soporte puro (CNTp) y el soporte modificado (CNTox). Las gráficas corresponden a la: a) señal del detector, b) señal CO-MS y c) señal CO ₂ -MS.	99
Figura 3.17 Perfiles de NH ₃ -TPD/MS del soporte puro (CNTp) y el soporte modificado (CNTox).	101
Figura 3.18 Perfiles de NH ₃ -TPD/MS de los catalizadores con un contenido metálico de Ni entre 2-15 % en peso.	102
Figura 3.19 Patrones de XRD del soporte puro y funcionalizado y de los	

catalizadores nanohíbridos xNi/CNTs (x = 2, 7, 10 y 15%).....	104
Figura 3.20 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y los cálculos de BJH (insertados) de a) soportes CNTs calcinados y b) catalizadores xNi/CNTox (x = 2, 7, 10 y 15%).....	105
Figura 3.21 Perfil de H ₂ -TPR/MS de los catalizadores xNi/CNTox con un contenido metálico de Ni entre 2-15 % en peso.....	108
Figura 3.22 Imágenes TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores soportados en CNTox con distinto contenido de Ni.	111
Figura 3.23 Espectros XPS de la región Ni 2p de los catalizadores a) 2%Ni/CNTox, b) 7%Ni/CNTox, c) 10%Ni/CNTox y d) 15%Ni/CNTox.....	113
Figura 3.24 Relación entre la razón atómica Ni/C obtenida mediante los análisis de XPS y el contenido de Ni (%) para la serie de catalizadores xNi/CNTox.....	116
Figura 3.25 Ángulo de contacto para la serie de catalizadores con distinto contenido de Ni.	117
Figura 3.26 Imágenes de microscopio óptico/fluorescencia de emulsiones w/o estabilizadas sobre los catalizadores: a) 2%Ni/CNTox; b) 7%Ni/CNTox; c) 10%Ni/CNTox y d) 15%Ni/CNTox.	118
Figura 3.27 Imágenes de microscopio óptico/fluorescentes de gotas de emulsiones w/o estabilizadas con el catalizador 2%Ni/CNTox. En la imagen se agregó fluoresceína de Na, un colorante soluble y fluorescente en medio acuoso.	119
Figura 3.28 Velocidad inicial de la conversión de furfural (FAL) en función del contenido metálico de Ni sobre los catalizadores Ni/CNTox. La línea punteada representa la tendencia teórica lineal.	121
Figura 3.29 Conversión de furfural (FAL) y formación de productos en función del tiempo sobre los catalizadores Ni/CNTox con diferente contenido metálico. Condiciones de reacción: 200 °C, 2.0 MPa de H ₂ y razón de solvente 1/1.	123
Figura 3.30 Esquema de conversión de furfural sobre los catalizadores Ni/CNTox con diferente contenido metálico.	125

Figura 3.31 Esquema de reacción propuesto para la conversión catalítica de furfural (FAL) hacia ciclopentanona (CPO), adaptado desde la literatura [33–35], mostrando las reacciones de hidrogenación, reordenamiento y deshidratación.....	126
Figura 3.32 Distribución de productos calculada al 10% de conversión de furfural sobre los catalizadores Ni/CNTox con diferente contenido metálico.	127
Figura 3.33 Micrografías ópticas/fluorescentes de las gotas de emulsión formadas sobre el catalizador Ni/CNTox con una razón dodecano/agua a) 3/1, b) 1/1, c) 1/3. Se adicionó fluoresceína de Na, colorante verde soluble en agua, para identificar el tipo de emulsión.....	130
Figura 3.34 Conversión de FAL y formación de productos en función de la razón orgánico/acuoso sobre el catalizador Ni/CNTox, luego de 1 hora de reacción, 200 °C y 2.0 MPa de H ₂	133
Figura 3.35 Conversión de furfural (FAL) y formación de productos en función de la temperatura de reacción sobre el catalizador Ni/CNTox. Condiciones de reacción: 5.0 MPa de H ₂ , 1h de reacción y razón de solvente 1/1.....	136
Figura 3.36 Conversión de furfural (FAL) y formación de productos en función de la presión de H ₂ sobre el catalizador Ni/CNTox. Condiciones de reacción: 200 °C, 1h de reacción y razón de solvente 1/1.....	138

Resumen

La conversión catalítica de furfural, molécula derivada de la biomasa, representa una de las rutas más importante para la producción de compuestos químicos de mayor valor agregado. Sin embargo, hoy en día su conversión está limitada por los métodos de procesamiento y a los costos asociados de los procesos de extracción de los productos claves. Como solución a esta problemática se ha propuesto el desarrollo catalítico en un sistema en emulsión. En el presente trabajo de tesis se estudió la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores nanohíbridos a base de Ni soportados en nanotubos de carbono modificados, sobre la hidrogenación de furfural en la interfase de emulsiones *water/oil*. La humectabilidad de los nanotubos de carbono fue ajustada en función de la intensidad del proceso de funcionalización. Todos los catalizadores fueron preparados mediante impregnación incipiente y caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. Las reacciones de conversión catalítica fueron llevadas a cabo en un reactor batch, variando la temperatura de reacción, presión de H₂ y razón de solvente orgánico/acuoso. Se encontró que la humectabilidad de los catalizadores juega un rol clave en la formación de emulsiones estables y en la mejora de la actividad catalítica. El catalizador anfifílico presentó la mayor formación del producto ciclopentanona con una alta solubilidad en la fase orgánica. Este resultado destaca la simultánea reacción y separación del producto objetivo en emulsiones, simplificando así las etapas de aislamiento del producto clave de la reacción. Adicionalmente, se observó que las propiedades de la emulsión, actividad y selectividad puede ser ajustada mediante el control del contenido metálico y las condiciones experimentales de la reacción. La mayor conversión de furfural con una alta selectividad hacia ciclopentanona fue obtenida sobre el catalizador con un 10% de Ni, 200 °C, 2.0 MPa de H₂ y una razón de solvente de 1/1.

Abstract

Catalytic conversion of furfural, a biomass-derived molecule, represents one of the most important routes for the production of high value-added chemicals. However, nowadays its conversion is limited by the processing methods and cost involved in the extraction processes for the key products. As a solution to this problem, catalytic development in an emulsion system has been proposed. In the present thesis work, the catalytic activity and selectivity of Ni-based supported-carbon nanotubes modified nanohybrid catalysts over furfural hydrogenation, at the interface of water/oil emulsions were studied. The wettability of the carbon nanotubes was adjusted in function of the severity of the functionalization process. All catalysts were prepared by incipient impregnation and characterized by several physicochemical techniques. The catalytic conversion reactions were carried out in a batch reactor, and the reaction temperature, hydrogen pressure and solvent ratio were varied. It was found that the wettability of the catalysts played a key role in forming stable emulsions and the enhancement of catalytic activity. The amphiphilic catalyst presented the highest formation of cyclopentanone with a high solubility in the organic phase. This result highlights the simultaneous reaction and separation of the target product in emulsions, thus simplifying the isolation stages of the key product. Additionally, it was observed that the emulsion properties, activity, and selectivity of catalysts can be adjusted by controlling the metallic content and the experimental conditions of the reaction. The highest conversion of furfural with a high selectivity towards cyclopentanone was obtained over the catalysts with Ni 10% wt., at 200 °C, 2.0 MPa of H₂ pressure and a solvent ratio of 1/1.

Capítulo I:

Introducción

1. Introducción

1.1 Antecedentes

Durante el proceso de revolución industrial (a mediados del siglo XIX), los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) fueron la fuente de obtención de combustibles líquidos y de energía de muy bajo costo. Este descubrimiento facilitó los procesos de industrialización y mejoró las condiciones de vida de aquella época. Sin embargo, este hecho generó que hoy en día el avance tecnológico de la humanidad y el crecimiento económico de países desarrollados y en desarrollo como India y China, dependieran en gran medida de este suministro. En la **Figura 1.1** (Fuente: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=32912>) se muestra la proyección de utilización de distintas fuentes de energía (no renovables y renovables) a lo largo de los años. De acuerdo a lo observado y a lo reportado en “Perspectivas de la evolución mundial en los ámbitos de energía y políticas climáticas”, se espera que la demanda mundial de energía aumente a un ritmo aproximado del 1.8% anual [1], de lo cual se prevé que la energía fósil continuará siendo la forma predominante de energía.

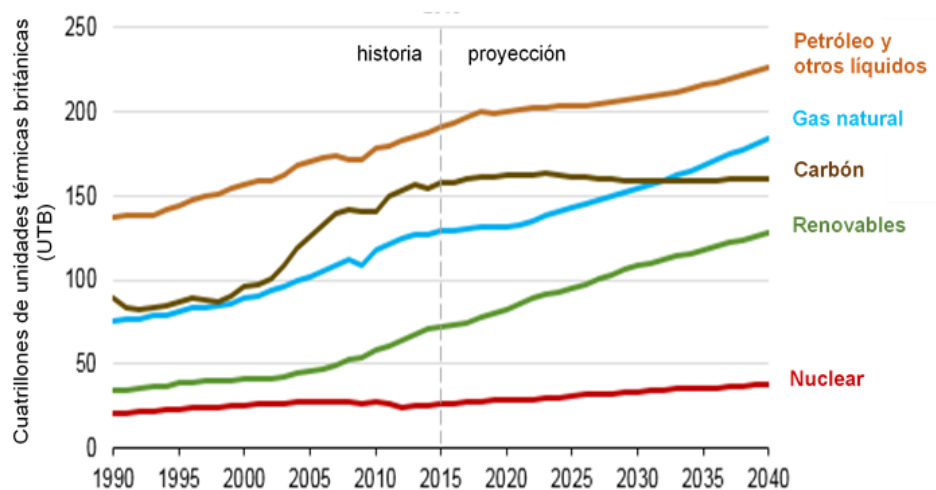


Figura 1.1 Consumo de energía mundial por tipo de fuente de energía (1990-2040).

Sin embargo, su uso indiscriminado junto con los procesos de combustión de combustibles fósiles y refinación del petróleo han causado la emisión descontrolada de gases de efecto invernadero (principalmente CO₂, CH₄ y N₂O) hacia la atmósfera [1], causando grandes preocupaciones en términos medioambientales. Como medida de mitigación se ha impulsado la búsqueda de fuentes alternativas y estrategias capaces de generar la obtención de energía, combustibles líquidos y productos químicos, capaces de impulsar una economía circular. Estas estrategias se engloban en el concepto de biorefinería (**Figura 1.2**) [2], en el cual a partir de desechos como materia prima (biomasa) pueden ser producidos una serie de productos químicos con alto valor agregado y energía [3]. En los Estados Unidos, la biomasa ha sobrepasado a la energía hidroeléctrica como la mayor fuente de energía renovable del país [4].

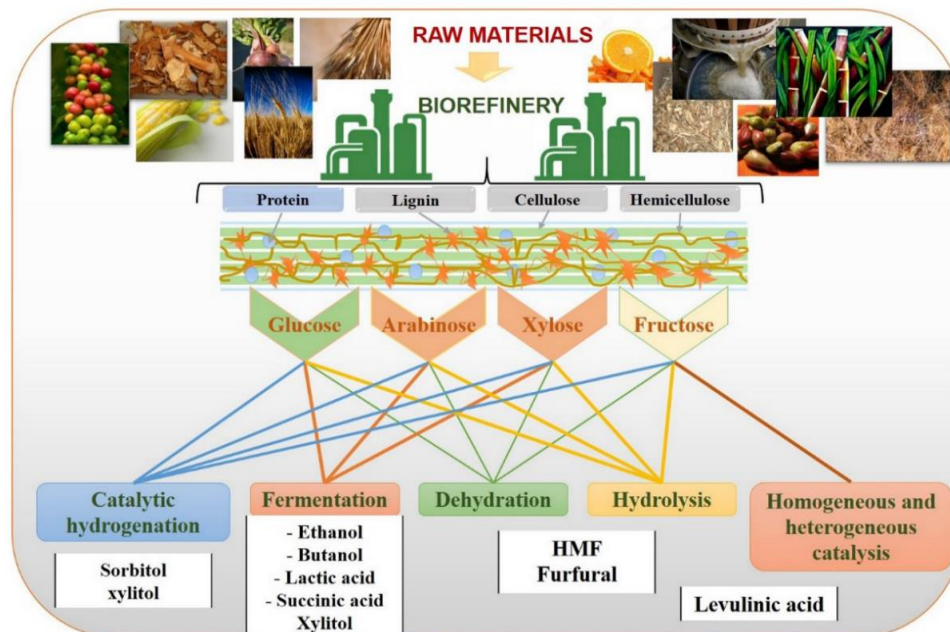


Figura 1.2 Materias primas, procesos de despolimerización y productos obtenidos bajo el concepto de biorefinería [2].

Hoy en día, las plantas de procesamiento de biomasa que se encuentran funcionando alrededor del mundo en países tales como Estados Unidos, Reino Unido, Polonia y Finlandia, utilizan principalmente la biomasa para la obtención de energía. No obstante, el procesamiento de la biomasa no solo permite el abastecimiento energético, sino que también permite la obtención de combustibles líquidos, aditivos para combustibles y una amplia gama de productos químicos de mayor valor agregado. En este contexto, en los Estados Unidos la contribución de los combustibles utilizados provenientes de la biomasa aumentó notablemente de un 0,5% a un 4% durante los años 2001 al 2010, mientras que en la Unión Europea se ha propuesto como objetivo que para el año 2020 se alcance el 10% de producción [5]. Además, como se mencionó anteriormente en términos medioambientales, los biocombustibles y derivados químicos obtenidos a partir de la biomasa producen una menor emisión de gases de efecto invernadero en comparación a los combustibles fósiles, y pueden incluso ser neutros en emisiones de gases de efecto invernadero si son desarrollados a través de métodos eficientes de producción.

La biomasa que se puede utilizar para la producción de biocombustibles y derivados químicos puede ser de tipo comestible y no comestible. Brasil por ejemplo, es una de las grandes potencias del mercado de producción de bioetanol a partir de la fermentación de la caña de azúcar [6], sin embargo el uso de este tipo de biomasa afecta directamente el abastecimiento alimenticio de la población. En contraste, la biomasa de tipo lignocelulósica es una alternativa viable para la obtención de combustibles y productos químicos de origen renovable, sin generar un impacto sobre las necesidades alimentarias. En el contexto nacional, en Chile contamos con suficiente biomasa lignocelulósica para intentar promover el concepto de biorefinería. Entre la VII y X región se encuentran funcionando aproximadamente once plantas de celulosas, las cuales producen anualmente entre 45.000 y 55.000 toneladas

de residuos lignocelulósicos [7]. En resumen, contamos con materia prima suficiente para ser parte del desarrollo de combustibles y derivados químicos de origen renovable, permitiéndonos hacer frente a las demandas de un país en constante desarrollo.

1.2 Biomasa lignocelulósica y obtención del *bio-oil*

La biomasa lignocelulósica es una excelente materia prima para la obtención de combustibles y productos químicos de mayor valor agregado, debido a que es la fuente renovable más abundante y económica. La biomasa lignocelulósica puede ser obtenida a partir de residuos agroindustriales o forestales. En la **Figura 1.3** se observa que la biomasa lignocelulósica está constituida por tres estructuras primarias:

- (1) Hemicelulosa, un polímero amorfo constituido por azúcares de C_5 y C_6 átomos de carbono.
- (2) Lignina, un polímero tridimensional conformado por estructuras tipo propil-fenoles que rodean a la celulosa y hemicelulosa.
- (3) Celulosa, un polímero cristalino formado por unidades de glucosa.

Para generar la despolimerización de la biomasa lignocelulósica se emplean diferentes procesos físicos, químicos, físicoquímicos, y biológicos tales como pirólisis rápida, hidrólisis, explosión de vapor, solvólisis, etc [8–10]. Cada uno de estos procesos permiten la obtención de diferentes productos dependiendo de los equipos utilizados y las condiciones de operación. Sin embargo, un interés especial se tiene por el producto líquido obtenido a través del proceso de pirólisis de la biomasa lignocelulósica. En la pirólisis rápida, la biomasa lignocelulósica es sometida a un calentamiento entre 500-800 °C por un periodo de tiempo corto (<1s) en ausencia de aire [11].

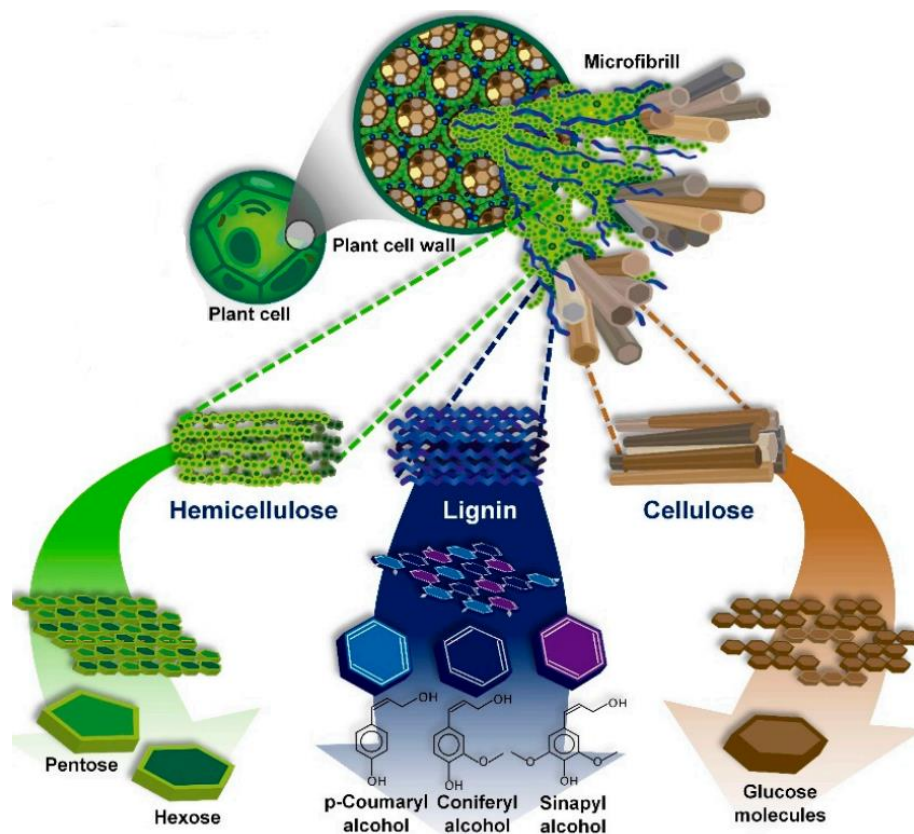


Figura 1.3 Estructura de la biomasa lignocelulósica y sus constituyentes primarios: celulosa, hemicelulosa y lignina [12].

Además, contiene un 40% de agua y más de 400 compuestos orgánicos, los cuales de forma general se pueden agrupar en tres familias principales de compuestos: (i) ácidos pequeños, aldehídos y cetonas (como ácido acético, acetol, acetona); (ii) furfural, levoglucosano, y otros compuestos derivados de azúcares; y (iii) derivados fenólicos como guaiacoles y fenoles [13,14]. La mezcla de moléculas altamente reactivas hace del *bio-oil* un sistema inestable, que requiere un procesamiento adicional antes de su utilización de forma directa. Por otra parte, la deconstrucción de la biomasa lignocelulósica vía hidrólisis catalizada por ácidos fuertes, permite la

despolimerización de la hemicelulosa y celulosa en azúcares (pentosas y hexosas), sin embargo, durante este proceso la fracción de lignina no puede ser descompuesta y permanece sin reaccionar [15].

1.3 Transformación de la biomasa: Furfural como molécula plataforma

La conversión de la biomasa lignocelulósica en productos químicos de mayor valor puede entenderse como la transformación de un conjunto de moléculas derivadas de la biomasa, conocidas como moléculas plataforma [16–18]. La selección de estas moléculas fue originalmente llevada a cabo por el US DOE (Departamento de Energía de los Estados Unidos) [19], identificándose 12 materiales de partida claves (**Tabla 1.1**) tales como ácidos orgánicos (succínico, itacónico, fumárico, láctico y levulínico), y polioles (glicerol, sorbitol y xilitol). Posteriormente, estas moléculas fueron actualizadas por Bozel y col. [20], incluyendo a la lista compuestos tales como etanol y derivados furánicos (furfural, 5-hidroximetilfurfural, etc).

El furfural (FAL) se produce principalmente por hidrólisis y deshidratación de xilano, el cual se encuentra en grandes cantidades en la hemicelulosa (**Figura 1.4**) [21]. La conversión de xilosa/xilano en furfural es un proceso ampliamente conocido y estudiado, que fue industrializado por primera vez en 1921 por la compañía *Quaker Oats* [22]. Sin embargo, la actual producción de furfural sigue utilizando tecnologías ineficientes que se ven limitadas por un bajo rendimiento del furfural, debido al uso de catalizadores ácidos homogéneos corrosivos y la grave contaminación. Para superar estos problemas, se han dedicado muchos esfuerzos a mejorar la producción de furfural mediante el uso de catalizadores ácidos heterogéneos, mejorando la eficiencia de la reacción y separación [23,24].

Tabla 1.1 Moléculas plataforma: originales vs actualizadas

Moléculas plataforma originales (Werby y Petersen, US DOE, 2004)		Moléculas plataforma actualizadas (Bozell y Petersen, 2010)	
Ácido succínico, fumárico y málico	Ácido 2,5-furandicarboxílico	Etanol	Furanos (furfural, HMF y Ácido 2,5-furandicarboxílico)
Ácido 3-hidroxipropanoico	Ácido aspártico	Glicerol	
	Ácido glutámico	Ácido láctico	Ácido succínico
Ácido sacárico	Ácido levulínico	Ácido 3-hidroxipropanoico	
Ácido itacónico	Glicerol	Ácido levulínico	
3-hidroxibutirolactona		Ázucares (sorbitol, xilitol)	
Azúcares (sorbitol, xilitol/arabitol)			

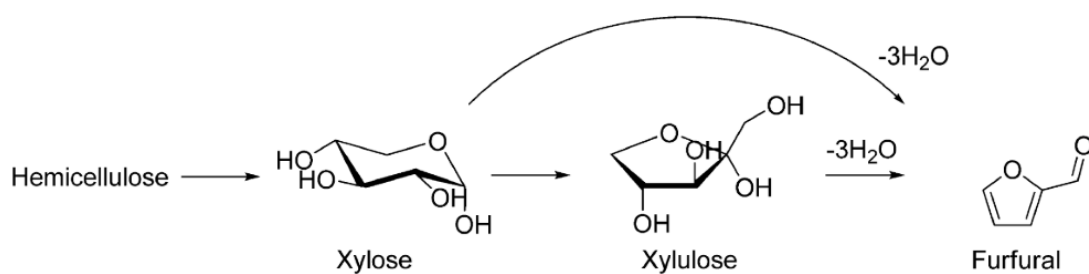


Figura 1.4 Formación de furfural a partir de la fracción de hemicelulosa presente en la biomasa [22].

En los últimos años, la conversión catalítica de furfural, ha captado la atención de diversos investigadores, debido a que representa una de las vías más importantes para la producción de productos químicos de alto valor agregado, aditivos de combustibles y biocombustibles [15,25,26]. Tal como se muestra en la **Figura 1.5**, la molécula de furfural puede ser convertida en aditivos de combustibles, tales como 2-metilfurano, 2-metiltetrahidrofurano y éter furfurílico.

Además, la molécula de furfural puede ser transformada en una amplia variedad de compuestos químicos de mayor valor agregado de cuatro (C₄) y cinco (C₅) átomos de carbono, tales como valerolactona, pentanodiols, ciclopentanona, ácidos dicarboxílicos, butanodiol y butirolactona.

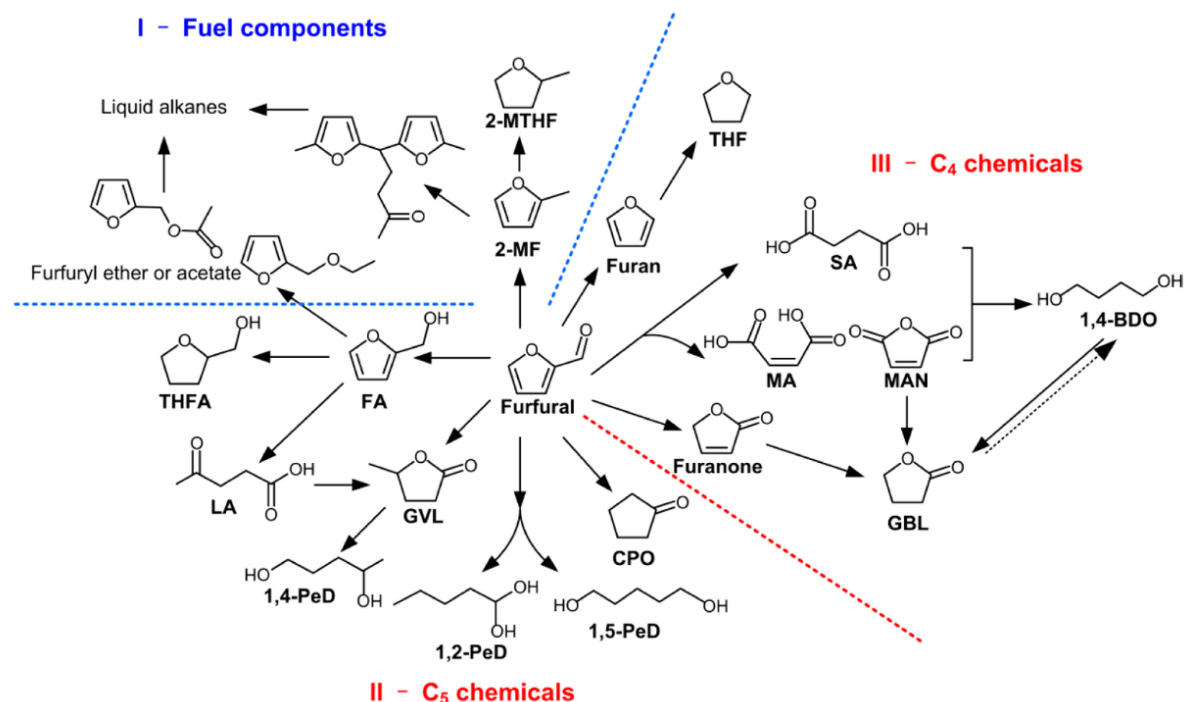


Figura 1.5 Conversión catalítica de furfural en aditivos de combustibles y productos químicos de alto valor agregado [25].

La mayoría de los productos químicos C_5 son producidos a través de etapas secuenciales de hidrogenación/hidrogenólisis selectiva, mientras que los productos químicos C_4 son mayoritariamente sintetizados con una oxidación selectiva como primera etapa [15]. En la **Figura 1.6** se muestran las diferentes rutas de conversión catalítica de furfural, tales como hidrogenación/hidrogenólisis, descarbonilación, hidrólisis y acoplamiento C-C. En la literatura se ha reportado que las condiciones de reacción, selección de soportes y fase activa (metales, bimetales y óxidos), entre otros tienen un efecto directo sobre la conversión de furfural y selectividad de productos obtenidos [27–29]. Bhogeswararao y col. [30] estudiaron la hidrogenación catalítica de furfural sobre catalizadores de platino y paladio soportados en γ -alúmina (Pt-Pd/ γ -Al₂O₃).

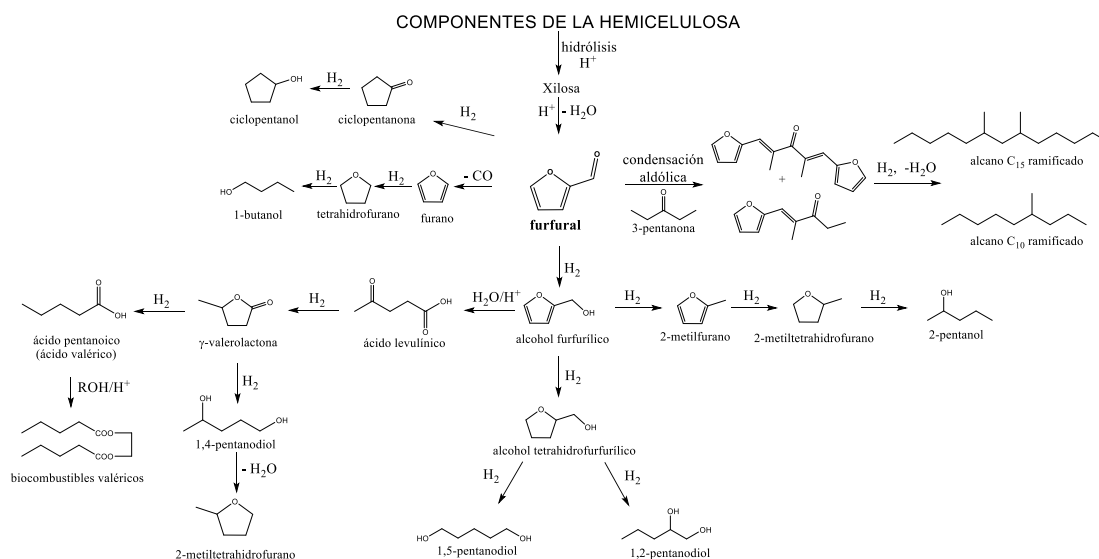


Figura 1.6 Rutas alternativas de conversión de furfural en biocombustibles, aditivos de combustibles y productos químicos de alto valor agregado [15].

Los autores reportaron que la selectividad de los productos obtenidos se vio fuertemente influenciada por el tipo de fase activa presente. El catalizador de Pt fue selectivo hacia la hidrogenación del enlace C=O obteniéndose alcohol furfurílico como producto principal, mientras que el catalizador de Pd facilitó la hidrogenación del anillo produciendo altas concentraciones de alcohol tetrahidrofurfurílico. Por otra parte, diferentes catalizadores a base de metales tales como Cu, Ni y Fe han sido reportados en la conversión de moléculas modelo de la biomasa, debido a su bajo costo de producción en comparación con los catalizadores a base de metales nobles. Sitthisa y col. [31] investigaron el comportamiento de los catalizadores soportados sobre SiO₂ a base de Ni y Ni-Fe en la conversión de furfural. Los autores encontraron que cuando la reacción se llevó a cabo sobre el catalizador monometálico Ni/SiO₂ los productos principales fueron alcohol furfurílico y furano, productos resultantes de las reacciones de hidrogenación y descarbonilación de furfural. Sin embargo, cuando la reacción fue realizada sobre el catalizador bimetálico Fe-Ni, se observó un gran aumento en la concentración de 2-metilfurano.

En la literatura se ha reportado que no solo la fase activa juega un rol importante en la conversión de furfural, sino que también el soporte tiene una fuerte influencia en los resultados de actividad catalítica y selectividad de productos. Mironenko y col. [32] estudiaron el efecto de la naturaleza del soporte (nanotubos de carbono (CNT) y negro de carbono (CB)) en la conversión de furfural en medio acuoso. El catalizador de Pd/CNT demostró una alta selectividad (99 %) hacia la formación de alcohol furfurílico, mientras que sobre el catalizador Pd/CB no se observó conversión de furfural, bajo las condiciones suaves de reacción (50 °C y 0.5 MPa de H₂). La nula actividad catalítica presentada por el catalizador Pd/CB fue atribuida a la baja dispersión de las partículas de Pd sobre el soporte.

Una atención especial se ha prestado a los estudios que reportan la

transformación catalítica de furfural en compuestos cíclicos alifáticos tales como ciclopentanona y el ciclopentanol. Estos estudios incluyen el uso de diferentes catalizadores basados en metales nobles [24,33,34] y metales no nobles [35,36]. La ciclopentanona es un compuesto versátil que se utiliza para la síntesis de fungicidas, productos farmacéuticos, productos químicos de caucho y productos químicos de fragancia con sabor [37]. Puede utilizarse potencialmente para la preparación de poliamidas, combustibles diésel o de aviación C₁₅-C₁₇ y estabilizadores de poliolefina [38]. Hronec y col. reportaron la transformación catalítica de furfural hacia ciclopentanona en medio acuoso en presencia de catalizadores Pd-Cu soportados en carbón activado [37]. En la **Figura 1.7** se muestran etapas propuestas de transformación catalítica.

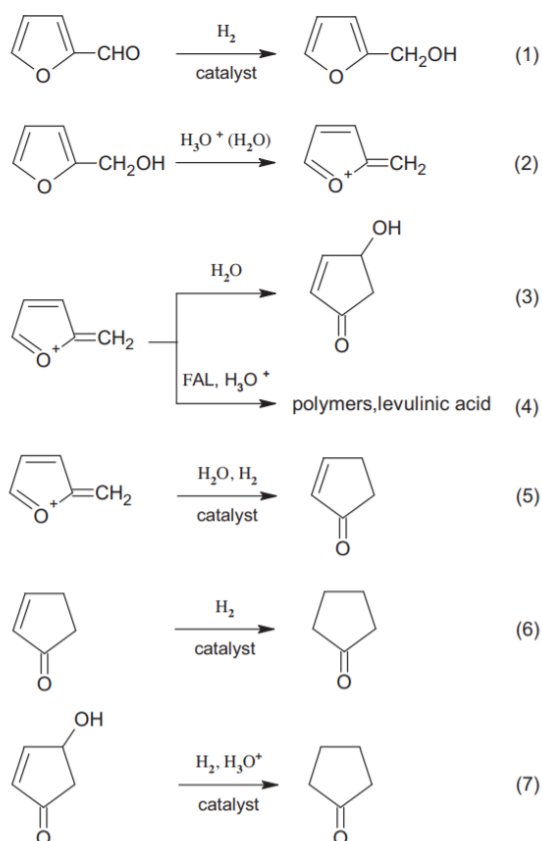


Figura 1.7 Etapas propuestas para la conversión de furfural hacia ciclopentanona [37].

En el primer paso de la reacción, los sitios activos de Cu^+ atacan al par de electrones desapareados del grupo aldehído, facilitando la transferencia de hidrógeno desde el sitio Pd-H adyacente, formando alcohol furfurílico (etapa 1). Esta etapa es un paso clave en la reacción de reordenamiento y su rendimiento afecta directamente al rendimiento de la ciclopentanona [39]. En el segundo paso de la reacción, que se lleva a cabo en presencia de agua a temperaturas entre 140-160 °C, el alcohol furfurílico formado puede ser convertido por diferentes vías. Sin embargo, esta etapa de la reacción comienza por la protonación de alcohol furfurílico con protones formados por la auto disociación del agua, para formar el oxicatión (etapa 2). En presencia del catalizador Pd-Cu/C, el efecto cooperativo entre los sitios Pd^0 y Cu_2O probablemente promueve la estabilización del oxicatión, previniendo así su conversión indeseada catalizada por ácido en 4-hidrox ciclopentenona y estructuras poliméricas (etapas 3 y 4). La posterior reorganización del intermediario catiónico da lugar a la formación de 2-ciclopentenona (etapa 5). Finalmente, la 2-ciclopentenona formada es exclusivamente hidrogenada a ciclopentanona (etapa 6), debido a que su hidrogenación consecutiva a ciclopentanol se ve inhibida por la presencia de polímeros de alcohol furfurílico creados en la superficie del catalizador [39].

La reacción de hidrogenación catalítica de furfural ha sido ampliamente estudiada en sistemas monofásico (fase acuosa o fase orgánica), lo cual dificulta en gran medida los procesos de separación de los productos claves desde el medio de reacción, transformándolos muchas veces en intermediarios de reacción. Por lo tanto, la transformación catalítica de moléculas plataforma en productos químicos de alto valor agregado representa una vía atractiva de investigación que requiere del desarrollo de nuevas estrategias catalíticas y simplificación de los procesos de purificación y aislamiento.

1.4 Reacciones catalíticas con transferencia de fase

Hoy en día en las industrias de energía e industrias químicas se ha vueltopreciado el desarrollo de un proceso de reacción-separación en el cual, en una misma unidad de reacción, los productos sean separados desde el medio reaccionante (por ejemplo, reactantes y catalizadores). Un ejemplo perfecto de este tipo de tecnología es la catálisis con transferencia de fase (**Figura 1.8**), en el cual las reacciones catalíticas son llevadas a cabo en una mezcla bifásica de dos solventes inmiscibles (generalmente agua-hidrocarburo) [40]. La adición de un surfactante a este sistema bifásico origina un aumento de la superficie interfacial, mediante emulsificación, facilitando la transferencia de las moléculas entre las fases [41]. Las reacciones en sistemas bifásicos son potencialmente interesantes para los procesos industriales, en donde el uso de dos fases líquidas es inevitable, debido a la composición de la materia prima o cuando proporcionan ventajas operacionales. Por ejemplo, en algunos casos, se ha creado un sistema bifásico cuando el producto de interés puede ser separado en la otra fase, previniendo así reacciones secundarias indeseadas [42]. A través de la partición de los productos en base a su solubilidad relativa, se obtiene como resultado importantes simplificaciones en las etapas de separación.

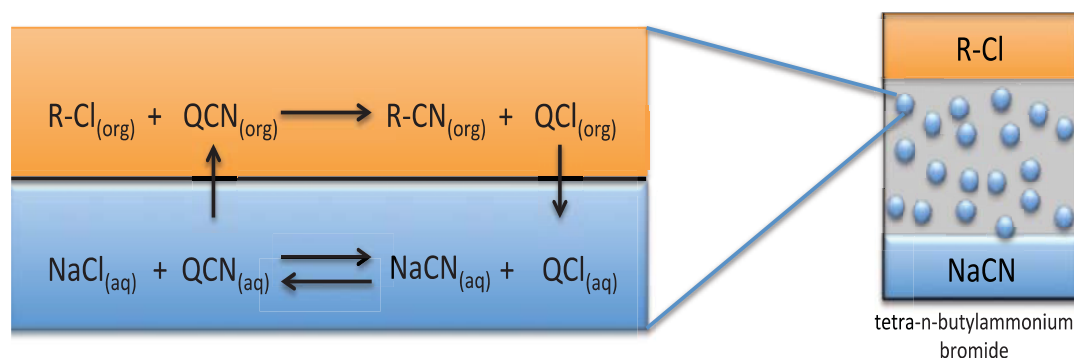


Figura 1.8 Representación esquemática de las reacciones involucradas en catálisis por transferencia de fase [41].

Sin embargo, a pesar de estas ventajas, la aplicación de esta tecnología a una escala industrial resulta en muchos desafíos, ya que a menudo resulta complejo y costoso lograr la separación de los productos de reacción del solvente, catalizador y/o surfactante. Tal inconveniente radica en que el método más utilizado para la separación (la destilación) de dichos componentes no es adecuado. Durante el proceso de destilación, se requieren altas temperaturas para generar la volatilización de los productos, y durante tal procedimiento el catalizador y/o surfactante sufren descomposición térmica (generalmente por debajo de 150 °C) [42].

1.5 Formación de emulsiones Pickering

La utilización de emulsiones ya sea como medio de reacción o para la preparación de nuevos materiales ha sido ampliamente explorado en el campo biomédico como liberación de drogas y materiales de ingeniería. Debido a la gran área interfacial de las gotas dispersas, las emulsiones en ausencia de emulsionantes son sistemas termodinámicamente inestables. Para poder estabilizar las gotas de emulsiones, normalmente hay que incluir surfactantes tensoactivos para disminuir la tensión interfacial entre las fases. Sin embargo, los estudios realizados por Pickering revelaron una forma alternativa y eficiente para estabilizar gotas de emulsiones. En el trabajo realizado por Pickering se observó que la dispersión de finas partículas sólidas (nano-micro escala) en la interfase líquido-líquido actuaban como emulsionantes, permitiendo la formación de gotas de emulsiones estables [43]. Las emulsiones Pickering poseen propiedades bien definidas, incluyendo una alta estabilidad, permeabilidad ajustable y mejor biocompatibilidad (ausencia de surfactantes moleculares).

Desde que se reportaron por primera vez las emulsiones Pickering, su mecanismo de estabilización y factores que la modifican han sido investigados

de forma intensiva [44]. Algunos de estos factores son el tamaño y forma de partículas sólidas, concentración de partículas, tiempo de sonicación, pH de la solución, humectabilidad de la superficie de las partículas, entre otras. Diversos reportes han enfatizado que la fuerza motriz para el ensamblaje de las partículas sólidas en la interfase depende de la humectabilidad de las partículas, caracterizado por el ángulo de contacto θ formado en la interfase sólido-líquido. Como se muestra en la **Figura 1.9**, las partículas hidrofílicas (por ejemplo, sílice) con un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$, estarán mayormente inmersas en la fase acuosa, induciendo la estabilización de emulsiones *oil-in-water* (o/w). Por el contrario, las partículas hidrofóbicas (por ejemplo, negro de carbón) con un ángulo de contacto $\theta > 90^\circ$, estarán mayormente dispersas en la fase orgánica, induciendo la estabilización de emulsiones *water-in-oil* (w/o) [45,46].

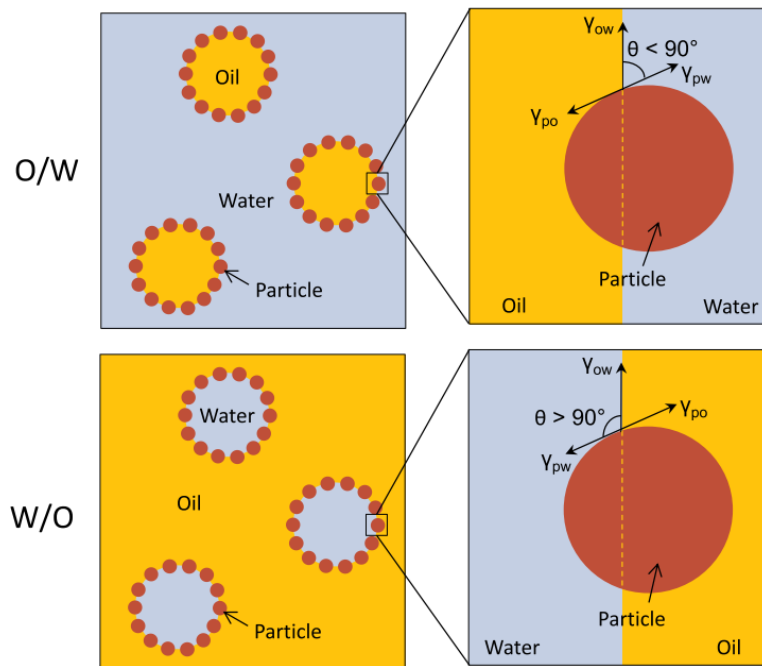


Figura 1.9 Posicionamiento de las partículas en una interfase curvada. **(Superior)** Para un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$, se pueden formar emulsiones estabilizadas por sólidos tipo *oil-in-water* (o/w). **(Inferior)** Para $\theta > 90^\circ$, se formarán emulsiones estabilizadas por sólidos tipo *water-in-oil* (w/o) [46,47].

El mecanismo de estabilización de las emulsiones Pickering se basa en la adsorción de las partículas en la interfase *oil/water*. Por lo tanto, la adsorción de las partículas en la interfase es un parámetro clave para la estabilización de las emulsiones Pickering. La energía libre de adsorción (ΔG_d) representa la energía requerida para remover una partícula esférica de radio R y de ángulo de contacto θ de una interfase *oil/water* con una tensión interfacial γ_{ow} . La energía se define a través de la siguiente ecuación (**ec. 1**):

$$\Delta G_d = \pi R^2 \gamma_{ow} (1 - |\cos\theta|)^2 \quad (1)$$

Como se muestra en la **Figura 1.10a**, la más alta energía necesaria para desorber las partículas sólidas de la interfase es para un ángulo de contacto $\theta = 90^\circ$. Además, en algunos estudios recientes, se asumió que las partículas con $\theta = 90^\circ$ (o muy cercanas) permitirían la formación de emulsiones dobles (o/w y w/o), gracias a su capacidad de adsorción en ambas interfaces [48–50]. En el caso de las partículas con el mismo ángulo de contacto θ pero con diferente tamaño (R), la más alta energía de adsorción es para las partículas de mayor tamaño (**Figura 1.10b**). Por otro lado, para partículas con igual radio R y mismo ángulo de contacto θ , la mayor energía se obtiene con altos valores de tensión interfacial o/w (**Figura 1.10c**). Adicionalmente, se ha reportado que si las partículas son muy hidrofílicas (bajo θ) o muy hidrofóbicas (alto θ) tienden a permanecer dispersas en la fase acuosa o en la fase orgánica, respectivamente, dando lugar a emulsiones muy inestables [47,51].

Otro parámetro clave que gobierna en la formación de emulsiones Pickering es la razón de las fases orgánica/acuosa. Se ha reportado que la relación de las fases orgánico/acuoso afecta al tamaño de las gotas y tipo de emulsiones formadas [52].

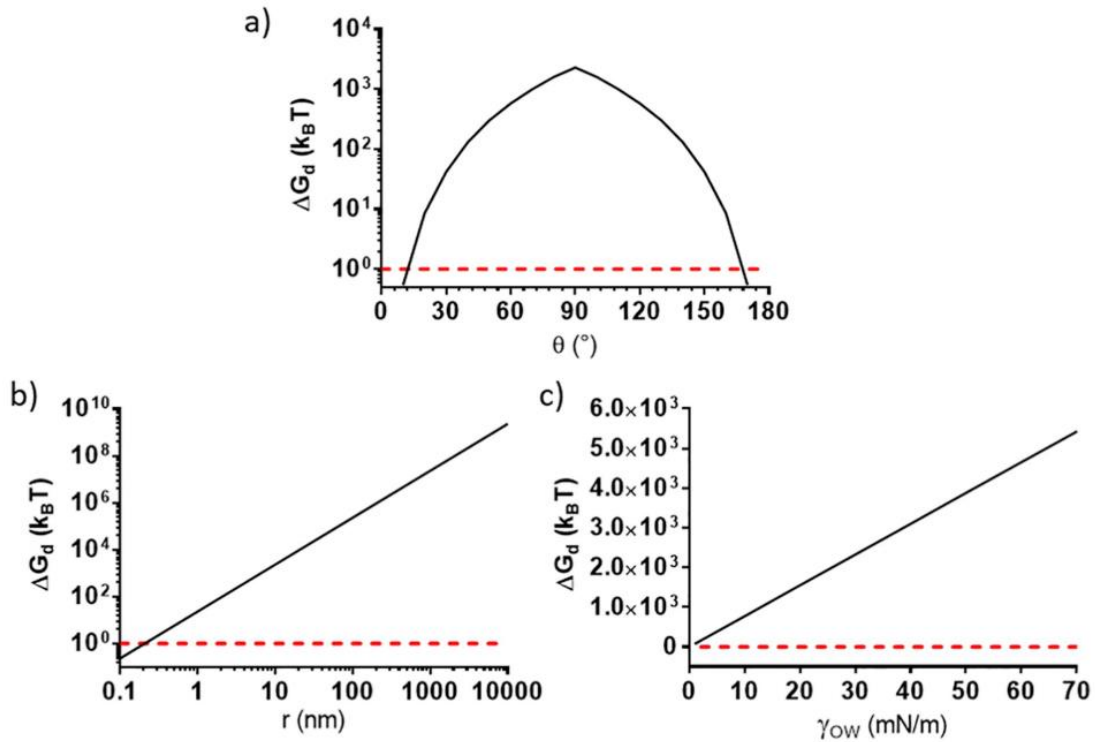


Figura 1.10 Variación de la energía requerida para remover una partícula desde la interfase *oil/water* en función de **a)** ángulo de contacto (con $\gamma_{ow} = 30$ mN/m y $R = 10$ nm), **b)** radio de la partícula (con $\theta = 90^\circ$ y $\gamma_{ow} = 30$ mN/m) y **c)** la tensión interfacial en la interfase *oil/water* (con $\theta = 90^\circ$ y $R = 10$ nm) [46].

He y col. [53] reportaron que el tamaño de las gotas de emulsiones aumentaban a medida que la relación de la fase dispersa aumentaba con una concentración constante de partículas de óxido de grafeno (**Figura 1.11**). Sin embargo, si la cantidad de partículas permanece constante, no es posible estabilizar una zona de mayor área interfacial, lo que induce a la formación de gotas de emulsion más grandes. Algunos autores han reportado, que al aumentar la relación de fase dispersa se produce una inversión de fase (de o/w a w/o o a la inversa) [54] o un cambio en el tipo de emulsión (de simple a múltiple o a la inversa) [53,55].

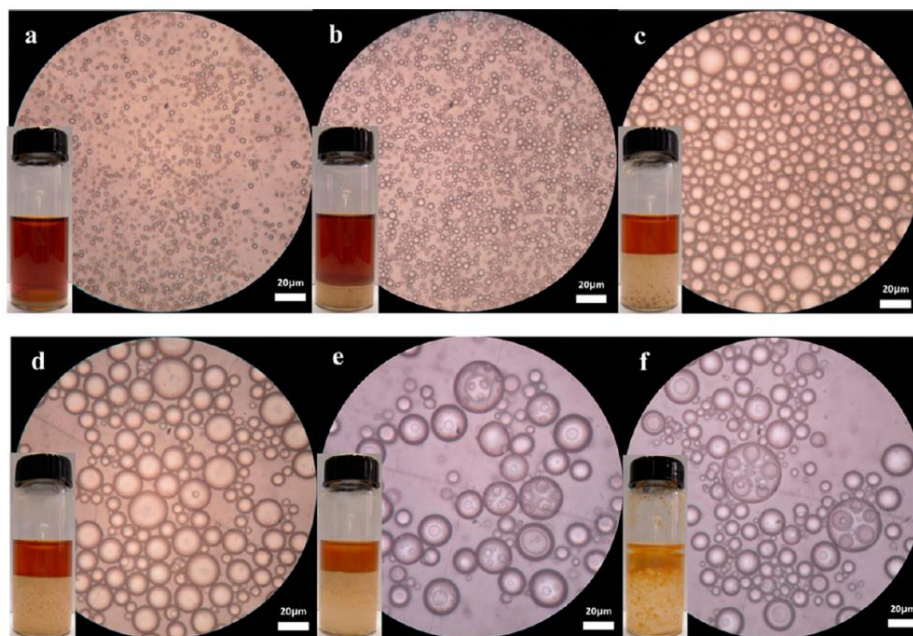


Figura 1.11 Micrografías óptica y fotografías de emulsiones Pickering estabilizadas por nanopartículas de óxido de grafeno (GO), capturadas luego de 72 h de su formación a diferentes razones orgánico/acuoso: **a)** $\phi_0 = 0.1$, **b)** $\phi_0 = 0.2$, **c)** $\phi_0 = 0.4$, **d)** $\phi_0 = 0.5$, **e)** $\phi_0 = 0.6$, **f)** $\phi_0 = 0.8$. Concentración constante de GO: 1 mg/mL [53].

Binks y Lumsdon [54] demostraron que, en una emulsión agua/tolueno estabilizada por partículas de sílice que contenían un 67% de grupos silanol en su superficie, la inversión de fase se producía en proporciones diferentes según la fase en que las partículas se dispersaban inicialmente: para las partículas inicialmente dispersas en tolueno a una proporción de 60/40, para las partículas inicialmente dispersas por igual en tolueno y agua a una proporción de 40/60, y para las partículas inicialmente dispersas en el agua a una proporción de 35/65. Por debajo de estas proporciones, estas emulsiones eran w/o, y por encima, eran o/w.

1.6 Partículas sólidas con propiedades amfifílicas

Diversos tipos de partículas ya sean inorgánicas u orgánicas, cumplen con la condición de humectación parcial necesaria para la estabilización de gotas de emulsiones. Dentro de algunos ejemplos destacan el carbonato de calcio y el sulfato de bario [56], las arcillas (montmorillonita [56,57] y laponita [58]), el negro de carbón [59], partículas magnéticas [60,61], nanotubos de carbono (CNT) [62,63] y las micelas de copolímero en bloque [64]. La gran mayoría de estas partículas son nanopartículas (diámetro < 100 nm), sin embargo, existen reportes de partículas estabilizadoras con tamaño submicrónico (diámetro = 0.1-1 μm) [44,50].

Con respecto a la humectabilidad de la superficie de las partículas sólidas, en algunos casos son demasiado hidrofílicas o hidrofóbicas y requieren un recubrimiento parcial para asegurar la correcta humectación. Por ejemplo, los materiales a base de carbono tales como carbón activado, nanotubos de carbono, carbones *onion-like* entre otros, tienen la particularidad bien conocida de ser mayormente hidrofóbicos. Sin embargo, como se muestra en la **Figura 1.12**, mediante un proceso de funcionalización de la superficie de los CNT, se puede lograr un aumento del carácter hidrofílico [65,66]. Este proceso permite ajustar el balance hidrofílico/hidrofóbico de las partículas sólidas, convirtiéndolas en potenciales estabilizadores de emulsiones. La funcionalización de los CNTs ya sea por métodos de impregnación húmeda [67,68], fotooxidación [69,70], plasma de oxígeno [71] o tratamientos en fase gas [72] han ganado gran atención con el fin de purificar y mejorar la reactividad química de la red gráfica. Comúnmente, a través de tratamiento de los CNT puros con agentes oxidantes o mezclas de ácidos fuertes, es posible crear en la superficie de los CNT diversos grupos superficiales oxigenados (GSO), tales como carboxilo e hidroxilo. La presencia de grupos que contienen oxígeno facilita la exfoliación de los CNT y aumenta la solubilidad en el medio polar.

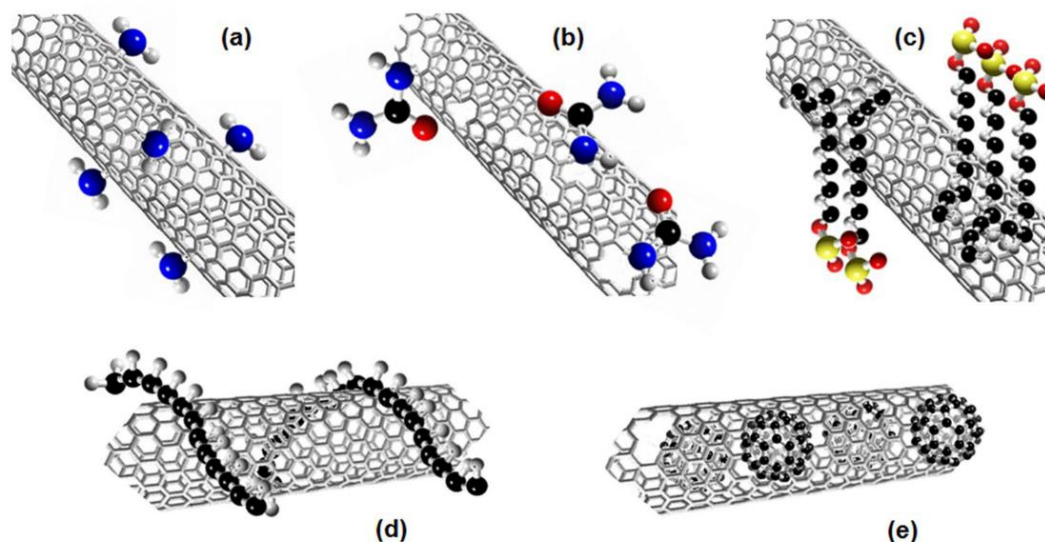


Figura 1.12 Posibilidades de funcionalización de CNTs: **a)** funcionalización covalente de la pared lateral, **b)** funcionalización covalente de pared lateral defectuosa **c)** adsorción no covalente de surfactantes, **d)** funcionalización exoédrica no covalente con polímeros y **e)** funcionalización endoédrica (por ej. con C₆₀) [73].

Se ha reportado que, mediante el control del grado de funcionalización de un material de carbono (tipo de funcionalización, temperatura y concentración de ácido) es posible ajustar la naturaleza de la emulsión resultante, tal como se demostró en el trabajo realizado por Briggs y col. [63]. Los autores demostraron que los métodos covalentes o no covalentes utilizados para modificar la hidrofiliicidad de los MWCNT generan la inversión de la emulsión de w/o a o/w. Además, observaron un efecto cooperativo de estabilización de la interfase entre los grupos alquil glucósido introducidos y los MWCNT.

Una manera alternativa para la síntesis de materiales con carácter anfifílico es a través de la fusión de dos materiales con propiedades opuestas.

Dentro de esta categoría, resalta un tipo especial de sólidos llamados carbones nanohíbridos (**Figura 1.13**). Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) son totalmente hidrofóbicos, pero pueden ser amfifílicos si se fusionan con nanopartículas de óxidos (ej. SiO_2) durante el proceso de síntesis de los nanotubos. Uno de los métodos que permite esta fusión *insitu* es el proceso CoMoCAT® [74]. Además, resulta interesante destacar que la selección del tipo de óxido puede variar de acuerdo con las características deseadas del soporte (acidez/basicidad, superficie específica, etc.).

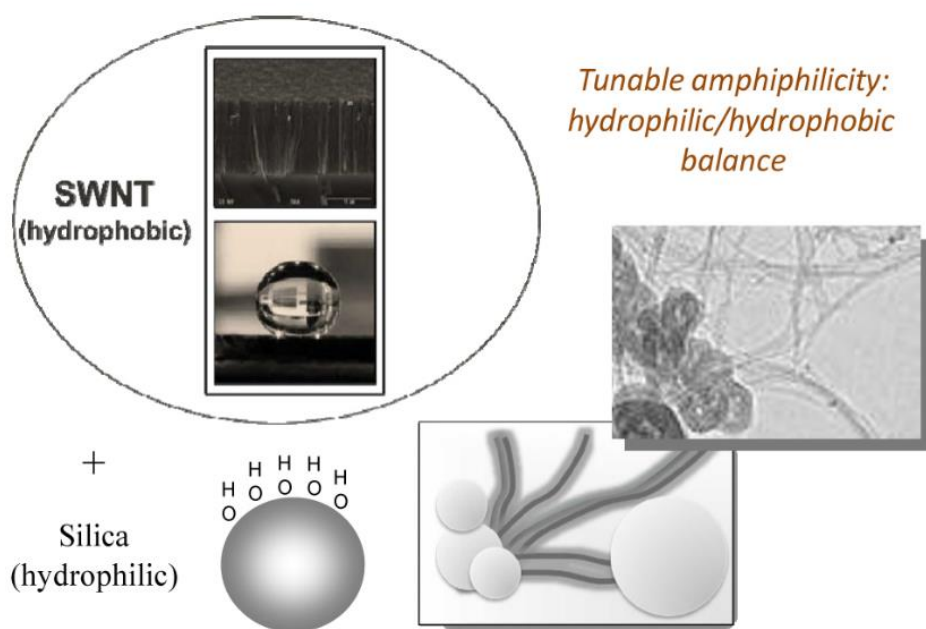


Figura 1.13 Nanohíbrido amfifílico de SWCNT/óxido, obtenido mediante crecimiento de SWCNT en un catalizador de Co-Mo soportado en nanopartículas de sílice. El SWCNT proporciona el componente hidrofóbico del nanohíbrido, mientras que, la SiO_2 proporciona el componente hidrofílico [75].

1.7 Transformación catalítica de moléculas derivadas de la biomasa sobre catalizadores nanohíbridos ensamblados en la interfase de emulsiones *water-oil*

En base al concepto de reacción-separación en sistemas bifásicos se ha desarrollado una familia de partículas sólidas con propiedades anfifílicas, capaces de estabilizar y catalizar reacciones en la interfase líquido-líquido en emulsiones *water-oil*. Desde un punto de vista práctico, las partículas sólidas son más fáciles de recuperar del medio de reacción y han demostrado ser capaces de estabilizar emulsiones acuosa-orgánico, sin embargo, el concepto de emulsiones estabilizadas por sólidos no ha sido ampliamente utilizado en el contexto catalítico. Además, en algunos casos como en el refinamiento del bio-oil, en donde el sistema es bifásico y contiene aproximadamente un 40% de agua [76], la forma más práctica y eficiente de catalizar las reacciones sería colocar el catalizador sólido en la interfase líquido/líquido. De esta manera, se maximizaría la extensión de la interfase mediante la creación de una emulsión. En el caso de los catalizadores tradicionales metal-soporte, éstos permanecerían dispersos en la fase más pesada, como el agua. De esta forma, sólo las moléculas solubles en la fase acuosa serían convertidas, dejando sin convertir las moléculas solubles en la fase orgánica. Por otro lado, si se deseara una conversión de las moléculas solubles en la fase orgánica, se tendría que separar la parte superior y convertirlas en otro reactor con un catalizador que opere en la fase orgánica. Por lo tanto, el concepto de partículas sólidas que puedan simultáneamente estabilizar una emulsión y catalizar reacciones en ambas fases se convierte en una propuesta atractiva de investigación.

La incorporación de nanopartículas metálicas o bimetálicas a un material anfifílico les otorga actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación, hidrodesoxigenación, descarboxilación, entre otras [75,77]. Esto permite formar sólidos capaces de estabilizar emulsiones y catalizar

reacciones simultáneamente en la interfase líquido-líquido. La realización de estas reacciones en emulsiones estabilizadas por partículas sólidas presenta importantes ventajas tales como:

- 1) Un aumento de la velocidad de transferencia de masa de las moléculas entre las fases, debido a la formación de una mayor área interfacial.
- 2) La posibilidad de maximizar la conversión selectiva de las moléculas presentes en cada una de las fases (concepto “*phase-selectivity*”).
- 3) La partición y separación directa de los productos de reacción (concepto “*phase-migration*”), basada simplemente en las diferencias de solubilidad relativa de las moléculas, lo que conduce a una simplificación sustancial de las etapas de purificación y separación.

Estas ventajas presentadas por los sistemas en emulsión podrían tener un gran impacto en el campo de la conversión de biomasa en biocombustibles y productos químicos de mayor valor agregado. Adicionalmente, este concepto puede ser extendido hacia procesos tales como Fisher-Tropsch [78] y descontaminación de aguas. Tang y col. [79], estudiaron la estabilidad de las emulsiones en presencia de nanopartículas de oro ancladas a láminas de óxido de grafeno (AuNP/GO). Las láminas de óxido de grafeno son tanto hidrofóbicas como hidrofílicas, debido a los planos basales de la red de carbono y al contenido de grupos orgánicos funcionales oxigenados que poseen en estos planos. Con esta amfipaticidad, las láminas de GO actúan tanto como estabilizadores efectivos de emulsiones Pickering y como catalizadores activos en la reacción de reducción de 4-nitrofenol en la interfase de la emulsión. Como se mencionó anteriormente, el balance hidrofílico/hidrofóbico de las partículas sólidas puede ser ajustado durante el proceso de síntesis del catalizador. Zhu y colaboradores reportaron la transformación catalítica de vanilina sobre Pd soportado sobre microesferas carbonosas amfifílicas [80].

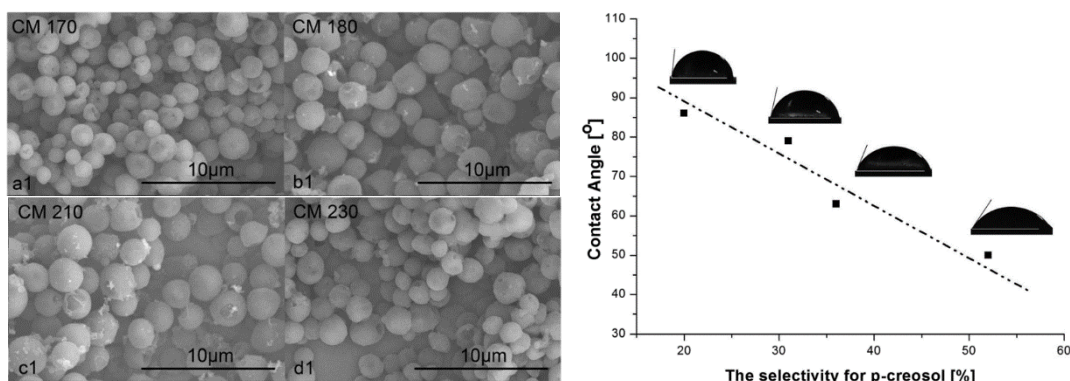


Figura 1.14 a) Imágenes SEM de CM170, CM180, CM210 y CM280, **b)** Efecto de la humectabilidad del catalizador en la selectividad para p-creosol [80].

Los autores reportaron que la humectabilidad del catalizador podía ajustarse fácilmente modificando la temperatura del tratamiento hidrotermal durante la síntesis de las microesferas carbonosas o mediante un proceso de postratamiento en solución alcalina. Además, como se muestra en la **Figura 1.14**, se observa una dependencia directa de la humectabilidad de las partículas sólidas (caracterizada por el ángulo de contacto) y la selectividad hacia el producto principal de la reacción p-creosol.

Dentro de la misma categoría de partículas anfifílicas, se encuentran los carbones nanohíbridos. Estos catalizadores están compuestos por la fusión de materiales de carbono y nanopartículas de óxidos [81,82], generando materiales cuyas propiedades anfifílicas son altamente modulables. Esta propiedad ajustable de la estructura del catalizador permite que el diseño del nanohíbrido dependa del propósito final del catalizador. En otras palabras, se puede esperar que las partículas metálicas activas en las reacciones de hidrogenación situadas en el extremo hidrófobo del nanohíbrido catalicen las reacciones que ocurren en la fase orgánica, mientras que las situadas en el lado hidrófilo catalicen las reacciones en la fase acuosa. En consecuencia, la

utilización de carbones nanohíbridos como catalizadores heterogéneos se vuelve una alternativa atractiva en el campo de la valorización de los derivados de la biomasa.

Uno de los pioneros en esta disciplina es el grupo liderado por Resasco, quienes han estudiado el uso de catalizadores nanohíbridos en la conversión de diversas moléculas modelos del bio-oil en sistemas en emulsión. Como se muestra en la **Figura 1.15**, Crossley y col. demostraron que la hidrogenación de vanilina sobre el catalizador nanohíbrido (Pd/SWCNT-SiO₂) toma lugar en la interfase acuosa de la emulsión generando alcohol de vanilina a los pocos minutos de reacción. Luego, a medida que transcurre la reacción, se obtienen los productos resultantes de la hidrogenólisis y descarbonilación tales como 2-metoxi-4-metilfenol y 2-metoxifenol, los cuales debido a su solubilidad relativa migran hacia la fase orgánica de la emulsión [83].

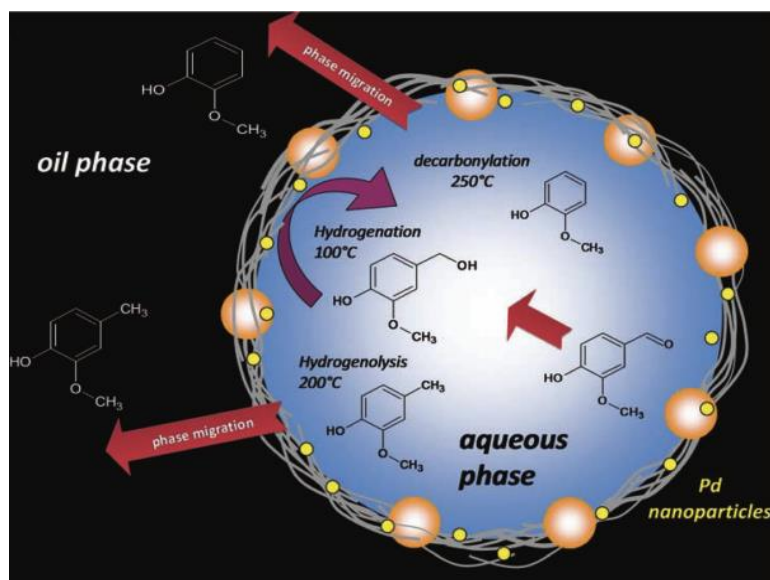


Figura 1.15 Representación esquemática de la hidrogenación de vanilina en la interfase w/o en la emulsión estabilizada por el nanohíbrido Pd-SWCNT/SiO₂ [83].

Adicionalmente, es importante destacar que variando el tipo de material de carbono que se utilice, puede ser modificada la dispersión de las nanopartículas metálica activas en las reacciones de hidrogenación catalítica. Por ejemplo, a través de espectroscopia Raman se determinó que los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) poseen una superficie más defectuosa que los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), observándose una menor formación de clúster metálicos en la superficie de los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) que en los nanotubos de pared simple (SWCNT) [83].

Los catalizadores anfifílicos no solo han sido utilizados en reacciones de hidrogenación de derivados de la biomasa, sino que también su uso ha sido extendido a reacción de isomerización/deshidratación catalítica de moléculas derivadas de la fracción de hemicelulosa de la biomasa (**Figura 1.16**).

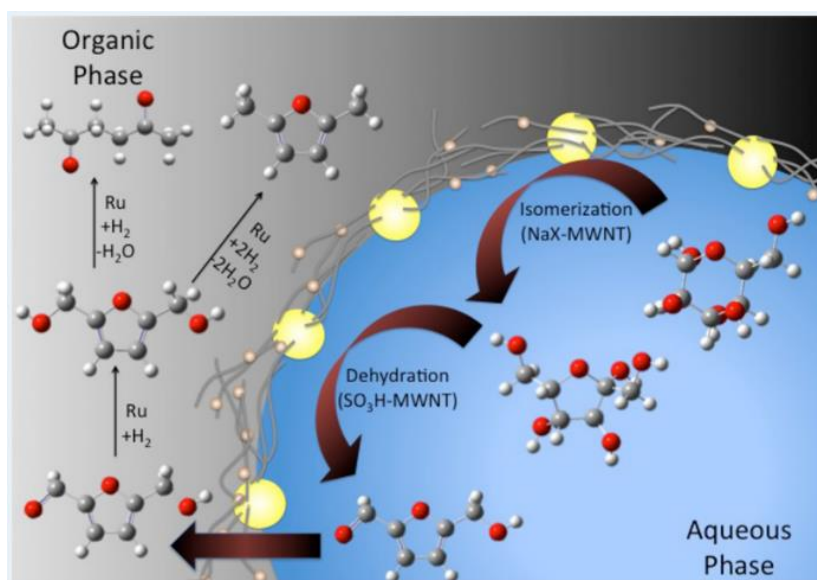


Figura 1.16 Representación esquemática de la isomerización/deshidratación de glucosa en fase acuosa, seguida de la hidrogenación del producto 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) en fase orgánica [84].

Faria y colaboradores estudiaron la conversión de glucosa en emulsiones *water/oil* sobre catalizadores nanohíbridos de CNT/zeolita [84]. Los autores reportaron una mejora significativa de la estabilidad del catalizador cuando los catalizadores de faujasita NaX se fusionaron con nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT-NaX), conservándose una gran fracción de la actividad y selectividad iniciales después de varios ciclos. Además, los autores demostraron que la combinación de MWCNT-NaX, que contiene sitios ácidos de Lewis, y MWCNT-SO₃H que contiene sitios ácidos de Brønsted, permiten la isomerización de la glucosa y la deshidratación de la fructosa con alta conversión y selectividad hacia 5-hidroximetilfurfural (5-HMF).

Varias reacciones han sido estudiadas en emulsiones, como hidrogenación de fenantreno, glutaraldehído y benzaldehído, así como también reacciones de oxidación, en presencia de distintos materiales de carbono y fases metálicas como Pd, Pt, Rh y Ru [85–90]. Sin embargo, aún no existe reporte en la literatura del estudio de la reacción de hidrogenación catalítica de furfural en los sistemas bifásicos descritos. Sobre la base de las consideraciones anteriores, y a la escasa literatura que existe reportada sobre la conversión de furfural en presencia de catalizadores a base de Ni, se plantea realizar el estudio de la actividad y selectividad de catalizadores nanohíbridos en la reacción de hidrogenación de furfural en la interfase de la emulsión. El objetivo principal de este estudio es obtener productos químicos de mayor valor agregado y generar su fácil separación del medio de reacción solo por diferencia de solubilidad del producto generado.

1.8 Hipótesis de trabajo

Se espera que:

- Los catalizadores nanohíbridos compuestos por Ni como fase activa soportada en nanotubos de carbono (CNT), con menor carácter hidrofóbico, formen emulsiones estables en sistemas bifásicos, catalicen la conversión de furfural en la interfase acuosa, y que el producto clave de la reacción (ciclopentanona) migre hacia la fase orgánica, generando su separación del medio de reacción.
- El aumento de grupos funcionales superficiales de los materiales de carbono (CNT) incrementen la fracción de emulsión formada en los sistemas bifásicos, los cuales promoverán la transformación de moléculas derivadas de la biomasa.

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Evaluar la actividad de catalizadores nanohíbridos en la reacción de hidrogenación de furfural en la interfase líquido-líquido de emulsiones *water/oil*.

1.9.2 Objetivos específicos

- 1.** Evaluar el efecto de la química superficial de los materiales de carbono sobre la dispersión.
- 2.** Determinar el efecto del contenido metálico sobre la actividad y selectividad del catalizador Ni/CNTox en la reacción de hidrogenación de furfural.
- 3.** Evaluar el efecto de la razón volumen orgánico/acuoso, presión y temperatura de reacción del catalizador sobre la reacción de hidrogenación de furfural.
- 4.** Correlacionar las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a los catalizadores y a la emulsión con los resultados de actividad catalítica.

Capítulo II:
Parte Experimental

2. Parte experimental

En este capítulo, se describen los procedimientos de funcionalización de los soportes y síntesis de los catalizadores, así como también las diversas técnicas empleadas para caracterizar los sistemas catalíticos y emulsiones. Posteriormente, estos catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de furfural en emulsiones *water/oil*.

2.1 Síntesis de los catalizadores

2.1.1 Preparación de catalizadores con diferente grado de funcionalización

En la **Tabla 2.1** se resumen los reactivos utilizados para la modificación química del soporte y la sal precursora utilizada para impregnar la fase activa. Antes de ser utilizado, una parte del nanotubo de carbono puro (CNTp) fue oxidado con 10.0 mL de una solución de HNO_3 al 65% durante 24 h a 130 °C, obteniéndose el soporte designado como CNTox₁. Luego, 3.0 g de CNTp fueron puestos en refluxo con una mezcla de HNO_3 (65%, 168.75 mL) y H_2SO_4 (97%, 56.25 mL) a 130 °C por 24 h, denominado como CNTox₂. Posteriormente, ambos sólidos fueron filtrados y lavados con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente, los soportes fueron secados a 110 °C por 12 h. Los catalizadores nanohíbridos Ni/CNTs fueron preparados mediante impregnación incipiente de una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con un mismo contenido metálico de Ni de 10% en peso, sobre los soportes CNTp, CNTox₁ y CNTox₂. Posteriormente, los catalizadores fueron secados por 12 h a 110 °C y luego calcinados en aire por 1 h a 300 °C. Finalmente, los catalizadores fueron reducidos en un flujo de H_2 (60.0 mL min⁻¹) durante 4 h a 400 °C y pasivados con un flujo de 5% O_2/N_2 (60.0 mL min⁻¹) por 1 h con el reactor inmerso en un baño de N_2 líquido/isopropanol, y por 1.5 h adicional a temperatura ambiente.

Tabla 2.1 Sólidos y reactivos utilizados para la preparación de los sistemas catalíticos estudiados.

Sólido y reactivos	Notación	Proveedor
<i>Precursor</i>		
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, 90%
<i>Soporte</i>		
Nanotubos de carbono	CNT	Cheap Tubes Inc
<i>Reactivos</i>		
Ácido nítrico	HNO_3	Merck, 65%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Merck, 97%

2.1.2 Preparación de catalizadores con distinto contenido metálico

Los catalizadores a base de Ni con distinto contenido metálico fueron soportados en nanotubos de carbono, previamente funcionalizados. Antes de ser utilizado, parte del nanotubo de carbono puro fue oxidado con 10.0 mL de una solución de HNO_3 al 65% durante 3 h a 110 °C, obteniéndose el soporte designado como CNTox. Posteriormente, el sólido fue filtrado y lavado con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente, el soporte fue secado a 110 °C por 12 h. Los catalizadores nanohíbridos Ni/CNTs fueron preparados mediante impregnación incipiente utilizando la misma metodología descrita en la sección 2.1.1, con un contenido de xNi de $x = 2, 7, 10$ y 15% en peso.

2.2 Preparación de emulsiones utilizando diferentes catalizadores nanohíbridos

Para preparar las emulsiones con los diferentes catalizadores nanohíbridos, se utilizaron como fase acuosa y fase orgánica agua desionizada y dodecano, respectivamente. En cada experimento, 50.0 mg de catalizador fueron previamente dispersados en la fase acuosa con un sonicador de inmersión (UP50H Hielscher, **Figura 2.1**) a una amplitud de 25% durante 15 minutos. Luego, se adicionó dodecano y la mezcla final fue sonicada con una amplitud de 50% por 15 minutos extras. Para las reacciones estudiadas en los capítulos 3.1 y 3.2 se utilizó una razón agua:dodecano igual a 1:1, mientras que para las reacciones estudiadas en el capítulo 3.3 los volúmenes son resumidas en la **Tabla 2.2**. En cada preparación el volumen total fue ajustado a 16 mL.



Figura 2.1 Ultrasonicador de inmersión (Hielscher, modelo UP50H) utilizado para preparar las emulsiones.

Tabla 2.2 Composición volumétrica de las emulsiones preparadas para el estudio de la razón volumétrica de solvente.

Razón de solvente orgánico/acuoso	Volumen de dodecano (mL)	Volumen de agua (mL)
0/16	0	16
1/3	4	12
1/1	8	8
3/1	12	4
16/0	16	0

2.3 Hidrogenación de furfural

La **Tabla 2.3** muestra los reactivos utilizados en las reacciones de conversión catalítica de furfural. Las medidas de actividad catalítica fueron llevadas a cabo en un reactor batch (**Figura 2.2**, modelo Parr 4590, 25 mL). En cada experimento, se utilizaron 0.232 mol L⁻¹ de furfural, 50.0 mg de catalizador y 16 mL de una mezcla de agua y dodecano (emulsión). Antes de cada reacción, el reactor fue purgado con un flujo de N₂ durante 15 minutos para remover el oxígeno contenido dentro del reactor.

Tabla 2.3 Reactivos utilizados en la hidrogenación de furfural.

Reactivo	Notación	Proveedor
Furan-2-carboxaldehído	Furfural	Sigma-Aldrich, 99%
n-dodecano	Dodecano	Merck, ≥99%
Hexadecano	Hexadecano	Sigma-Aldrich, 99%
Metanol	Metanol	Merck



Figura 2.2 Reactor batch utilizado en la determinación de actividad catalítica en la conversión de furfural.

Luego, el reactor fue calentado hasta la temperatura de reacción correspondiente (150, 200 o 250 °C), con una agitación constante de 500 rpm. Una vez alcanzada la temperatura deseada, la presión de H₂ fue ajustada a 2, 3 o 5 MPa. Para evaluar la actividad catalítica, se siguió la evolución de la reacción en función del tiempo. Para esto, se llevaron a cabo diferentes reacciones a 30, 60, 90, 120 y 150 minutos. Una vez finalizada cada reacción, el reactor fue enfriado rápidamente y el flujo de H₂ fue remplazado por un flujo de N₂. Una vez que el reactor alcanzó la temperatura ambiente, el contenido fue filtrado para recuperar el catalizador y separarlo de las fases líquidas. Las dos fases fueron separadas y analizadas de forma individual mediante cromatografía de gases (GC-FID) con una columna Elite-1 (Perkin Elmer, 30 m x 0.53 mm x 3.0 µm de espesor). Los productos fueron identificados por su tiempo de retención en la columna (cromatograma, **Anexo A**). El balance de masa de carbono se estimó como la suma de los rendimientos de los productos determinados utilizando compuestos estándar y furfural no convertido. De acuerdo con esto, todos los catalizadores mostraron un balance de masa superior al 94%. La conversión de furfural (FAL) y el rendimiento de los productos se definen en las **ec. 2** y **ec. 3**:

$$\text{Conversión de FAL} = \frac{\text{moles de FAL reaccionantes}}{\text{moles de FAL iniciales}} \times 100 \quad (2)$$

$$(\text{Rendimiento de producto})_i = \frac{(\text{moles de producto})_i}{\text{moles de FAL iniciales}} \times 100 \quad (3)$$

La determinación de actividad catalítica en la conversión de furfural, fue determinada en términos de la velocidad inicial, determinando la velocidad específica, V_{inicial} (mol_{FAL} g_{cat}⁻¹ s⁻¹), a partir de la pendiente de la gráfica de

conversión de furfural (FAL) en función del tiempo, de acuerdo con la **ec. 4**:

$$V_{\text{inicial}} = \frac{[b \times n]}{m} \quad (4)$$

Donde b es la pendiente de la gráfica de conversión vs tiempo (s^{-1}), n son los moles iniciales de furfural en la solución (mol), y m es la cantidad de catalizador (g). La selectividad de los catalizadores (%) fueron determinadas a un 10% de conversión de furfural, de acuerdo con la **ec. 5**:

$$S(\%) = \frac{X_i}{X_T} \times 100 \quad (5)$$

Donde X_i es el porcentaje del producto i, y X_T es furfural convertido.

2.4 Caracterización de los catalizadores

2.4.1 Descomposición térmica programada acoplada a espectrometría de masas (TPD/MS)

2.4.1.1 Fundamento teórico

La técnica de TPD/MS (sigla en inglés, *Temperature Programmed Decomposition coupled to mass spectrometer*) es un método de análisis térmico que permite la caracterización de los grupos funcionales superficiales presentes principalmente en materiales de carbono. Este método se basa en que los diferentes grupos funcionales superficiales se descomponen térmicamente liberando CO, CO₂ y H₂O a diferentes temperaturas [91]. La naturaleza de estos grupos se puede evaluar a partir de la temperatura a la que se descomponen y tipo de gas liberado. En la **Figura 2.3** se muestra los diversos grupos oxigenados superficiales que se pueden encontrar en los materiales de carbono, con su respectiva temperatura de descomposición.

2.4.1.2 Metodología experimental

Los análisis fueron llevados a cabo en un equipo Micromeritics 3Flex (**Figura 2.4a**) equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) acoplado a un espectrómetro de masas marca Cirrus 2 (**Figura 2.4b**). En cada análisis, 50 mg de muestra fueron puestos en un reactor de cuarzo bajo un flujo de helio (gas carrier) a 100 mL min⁻¹. La muestra es calentada desde 25 hasta 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Con los datos obtenidos se grafica la señal de masa de CO y CO₂ (u.a. m⁻²) en función de la temperatura (°C). Luego, a partir de la temperatura de descomposición reportada en la literatura, se identifican los grupos funcionales superficiales presentes en los catalizadores.

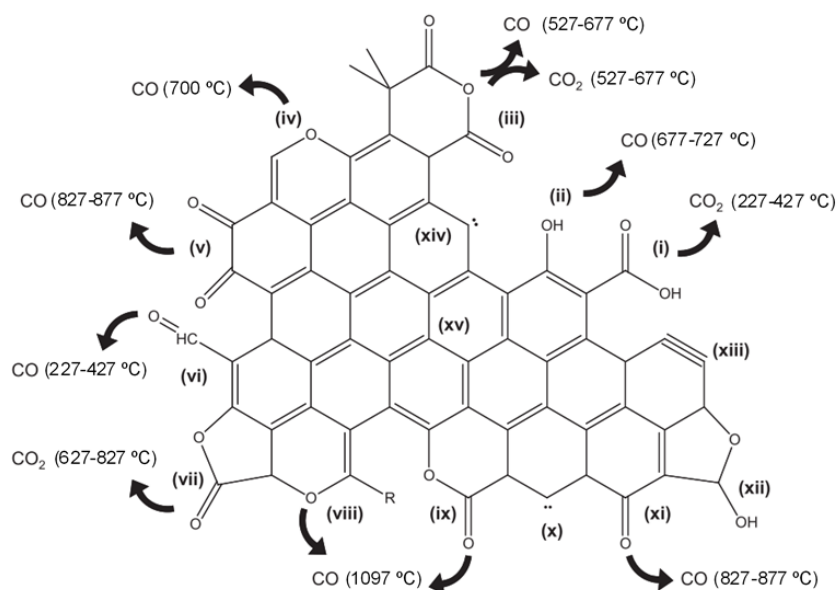


Figura 2.3 Grupos funcionales superficiales generados en la superficie de un material de carbono: **i)** ácido carboxílico, **ii)** fenol, **iii)** anhídrido carboxílico, **iv)** éter, **v)** quinona, **vi)** aldehído, **vii)** lactona, **viii)** cromeno, **ix)** pirona, **x)** especies tipo carbeno, **xi)** carbonilo, **xii)** lactol, **xiii)** especies tipo carbino en sitios *armchair*, **xiv)** especies tipo carbeno en sitios zigzag and **xv)** densidad de electrones pi en el plano basal del carbón. Las flechas indican el/los producto(s) de descomposición, obtenidos a partir de la deconvolución de los perfiles TPD [92].



Figura 2.4 Equipos utilizados para los análisis térmicos: **a)** Micromeritics 3Flex con detector TCD y **b)** Espectrómetro de masas Cirrus 2.

2.4.2 Desorción térmica programada de amoníaco acoplada a espectrometría de masas (NH₃-TPD/MS)

2.4.2.1 Fundamento teórico

La técnica de NH₃-TPD/MS (sigla en inglés, *Temperature Programmed Desorption coupled to mass spectrometer*) permite determinar la acidez superficial de materiales sólidos, mediante la desorción térmica programada de amoníaco. La técnica consiste en saturar con amoníaco los sitios ácidos del soporte o catalizador, luego eliminar el gas fisisorbido y proceder al tratamiento térmico programado. El amoníaco desorbido es identificado con un detector de conductividad térmica acoplado a un espectrómetro de masas (TCD/MS). La temperatura de cada *peak* de desorción de amoníaco se relaciona con la fuerza de los sitios ácidos mientras que, el área bajo la curva es proporcional al número de sitios ácidos. Con estos parámetros es posible determinar la acidez y distribución de la fuerza ácida de los materiales sólidos [93]. La información obtenida por medio de esta técnica sólo permite analizar la acidez total de la muestra y no permite distinguir entre sitios ácidos Lewis y Brönsted.

2.4.2.2 Metodología experimental

Los análisis de NH₃-TPD/MS fueron llevados a cabo en un equipo Micromeritics 3Flex equipado con un detector de conductividad térmica acoplado a un espectrómetro de masas (TCD/MS) marca Cirrus 2 (**Figura 2.4**). Previo a cada determinación, la muestra fue introducida en un reactor de cuarzo, purgada con un flujo de He (50 mL min⁻¹) y calentada hasta 300 °C (velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹) durante 30 minutos. Posteriormente, la muestra es sometida a pulsos de amoníaco (50 mL min⁻¹) y calentada hasta 100 °C hasta lograr la saturación de la superficie. Luego, la

muestra es enfriada hasta temperatura ambiente bajo un flujo de He de 100 mL min⁻¹. Una vez que la línea base fue estabilizada, la muestra fue calentada hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, registrando la cantidad de amoníaco desorbido cada 0.3 segundos. Con los datos registrados se construyeron gráficos de la señal de NH₃ obtenida por masas (NH₃-MS) normalizado por la masa de la muestra empleada y el área superficial de cada material (Intensidad, u.a. m⁻²) en función de la temperatura (°C). En la **Tabla 2.4** se resume la clasificación de los sitios ácidos en función de la temperatura de desorción de amoníaco [94].

Tabla 2.4 Clasificación de la fuerza de los sitios ácidos determinados por NH₃-TPD.

Rango de Temperatura (°C)	Tipo de sitio
T < 300	Ácidos Débil
300 < T < 500	Ácidos Medios
T > 500	Ácidos Fuertes

2.4.3 Reducción térmica programada acoplada a masas (H₂-TPR/MS)

2.4.3.1 Fundamento teórico

La técnica de H₂-TPR/MS (sigla en inglés, *Temperature Programmed Reduction coupled to mass spectrometer*) es un método por el cual una mezcla diluida de H₂ gaseoso en un gas inerte (H₂/Ar) es puesta en contacto con una muestra de sólido. El método se basa en el monitoreo de la cantidad de H₂ consumido cuando el catalizador se somete a un aumento de temperatura bajo un flujo de gas que contiene hidrógeno. En base a esta información se puede determinar el grado de reducibilidad de los catalizadores e identificar la temperatura de reducción de las diferentes especies. También se puede obtener información sobre cómo se encuentran distribuidas las especies activas sobre el soporte, así como también sobre las interacciones metal-soporte en el catalizador.

2.4.3.2 Metodología experimental

Los análisis de H₂-TPR/MS fueron medidos en un equipo Micromeritics 3Flex, equipado con un detector de conductividad térmico (TCD), acoplado a un espectrómetro de masas Cirrus 2 (**Figura 2.4**). Para cada análisis se utilizaron 40 mg de muestra. El sólido fue depositado en un tubo de cuarzo y la muestra fue calentada con una velocidad de 10 °C min⁻¹ hasta 1000 °C, bajo un flujo de 5% H₂/Ar (100 mL min⁻¹). Con los datos obtenidos se realizaron gráficas del consumo de H₂ normalizados por masa de la muestra utilizada y área superficial del catalizador (Intensidad, u.a. m⁻²) en función de la temperatura (°C). El consumo de H₂ y grado de reducibilidad de los catalizadores fue determinado a través de la deconvolución Gaussiana de los perfiles de perfiles de reducción de las muestras.

2.4.4 Fisisorción de N₂ a -196 °C

2.4.4.1 Fundamento teórico

La adsorción de gases constituye una de las técnicas más completas para el estudio de la superficie específica y porosidad de materiales sólidos. La mayoría de estos experimentos son llevados a cabo con gases tales como N₂, Ar, Kr bajo condiciones criogénicas [95]. La adsorción de N₂ a -196 °C (temperatura de licuefacción) es la más utilizada ya que cubre todo el rango de porosidad. A partir de la cantidad adsorbida (adsorbato) por gramo de sólido (adsorbente) en función de la presión relativa del gas a temperatura constante es posible construir la isoterma de adsorción del gas sobre el sólido. De acuerdo a la IUPAC, las isothermas de adsorción son clasificadas en seis tipos distintos, tal como se muestra en la **Figura 2.5** [96].

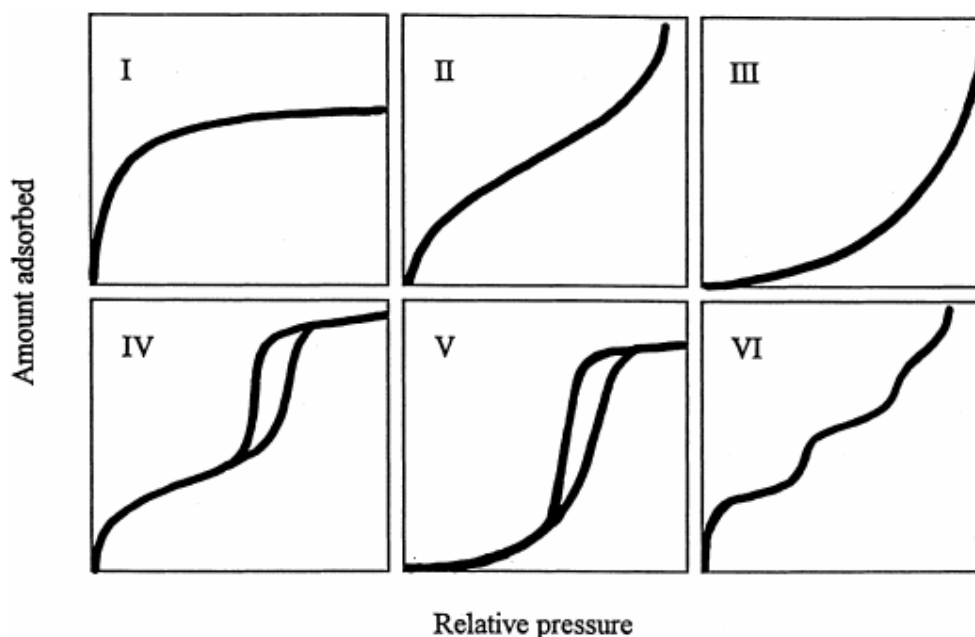


Figura 2.5 Representación de las seis isothermas clasificadas por la IUPAC.

En resumen, sólidos microporosos conducen a la obtención de una isoterma Tipo I, mientras que adsorbentes no porosos o macroporosos presentan isoterma Tipo II. Las isothermas Tipo III y Tipo V representan casos en los que no hay formación de multicapa identificable, lo que significa que hay interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. Los materiales mesoporosos presentan isoterma Tipo IV y la isoterma de Tipo VI representa la adsorción capa por capa en una superficie no porosa. Con respecto a la porosidad de un material, se han clasificado los tipos de poros en tres rangos de tamaño:

Microporos: < 2 nm

Mesoporos: entre 2-50 nm

Macroporos: > 50 nm

La determinación de la superficie específica (S_{BET}) es comúnmente obtenida a través del método BET (Brunauer-Emmet-Teller). El modelo BET asume que la adsorción es en multicapas y sobre una superficie lisa, en donde la capacidad de la monocapa (X_m) queda expresada a través de la siguiente **ec. 6** linealizada (aceptada en la región $0.05 < P/P^0 < 0.35$):

$$\frac{(P/P^0)}{(1-P/P^0)X} = \frac{1}{X_m C} + \frac{(C-1)/(P/P^0)}{X_m C} \quad (6)$$

X_m : Cantidad adsorbida en la monocapa estadística

P/P^0 : presión relativa de equilibrio.

X : Cantidad de gas adsorbido.

C : Constante relacionada con la energía de adsorción.

Conocido el valor de X_m se puede calcular la superficie específica (S_{BET} , $m^2 g^{-1}$) mediante la **ec. 7**:

$$S_{BET} = (X_m)(N)(\sigma) \times 10^{-18} \quad (7)$$

N: Número de Avogadro.

σ : Área que cubre cada molécula de gas (para N_2 es 0.162 nm^2)

10^{-18} : Factor de conversión nm^2 a m^2 .

Para evaluar el volumen de poros (V_p , $\text{cm}^3 g^{-1}$) se calcula a partir del valor de cantidad adsorbida (X) a una presión relativa igual a 0.95, de acuerdo con la **ec. 8**:

$$V_p = \frac{X}{d_{N_2}} \times M_{N_2} \quad (8)$$

X: Cantidad de moles adsorbidos por gramo de muestra.

d_{N_2} : Densidad del gas adsorbido, 0.808 g mL^{-1} para el N_2 a -196°C .

M_{N_2} : Masa molar del gas adsorbido, 28.01 g mol^{-1} para el N_2 .

Otra caracterización textural importante de los materiales porosos es la distribución del tamaño de poros, la cual define los volúmenes de poros para cada tamaño de poro. Los métodos más utilizados para esta determinación son los basados en la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. Entre los métodos macroscópicos, el más utilizado para determinar la distribución del tamaño de poros de materiales mesoporosos fue propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), basado en la teoría de la condensación capilar, utilizando la ecuación de Kelvin (**ec. 9**) [97]:

$$\text{Log } \frac{P}{P^0} = - \frac{2\gamma V \cos\theta}{rRT} \quad (9)$$

siendo:

P: presión de vapor en equilibrio de un líquido.

r: radio de poro

P⁰: presión de equilibrio del mismo líquido, pero dispuesto en una superficie plana.

γ: tensión superficial.

V: volumen molar.

cosθ: ángulo de contacto entre el menisco del líquido y las paredes del poro. Se asume que θ = 0, por lo tanto, cosθ = 1.

En esta ecuación, se supone una geometría de poro cilíndrica y se utilizan los datos de la isoterma de desorción de N₂. Para el caso del N₂, a

través de la ecuación de Kelvin, se calcula r_k en Å (Amstrong) por medio de la siguiente ecuación (**ec. 10**):

$$r_k = - \frac{4.14}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (10)$$

El radio real del poro r , esta relacionado con el radio de Kelvin (r_k) por la ecuación (**ec. 11**):

$$r = r_k + t \quad (11)$$

siendo t el espesor de la capa adsorbida previamente a que se produzca la condensación (ecuación t - p /ot), mostrada en la ecuación siguiente de Harkins and Jura (**ec. 12**):

$$t = \frac{(13.99)^{1/2}}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (12)$$

2.4.4.2 Metodología experimental

Previo a la medida de fisisorción, las muestras fueron sometidas a un proceso de pretratamiento. Para esto se utilizó un equipo *Smart VacPrep* marca Micromeritics que se muestra en la **Figura 2.6a**. En cada análisis 40 mg de muestra fueron desgasificadas a 200 °C durante 2 horas para eliminar las especies fisisorbidas en la superficie de los materiales. Posteriormente, los tubos fueron colocados en el equipo de fisisorción (**Figura 2.6b**). Durante cada análisis el porta muestra se mantiene sumergido en un baño de N₂ líquido.

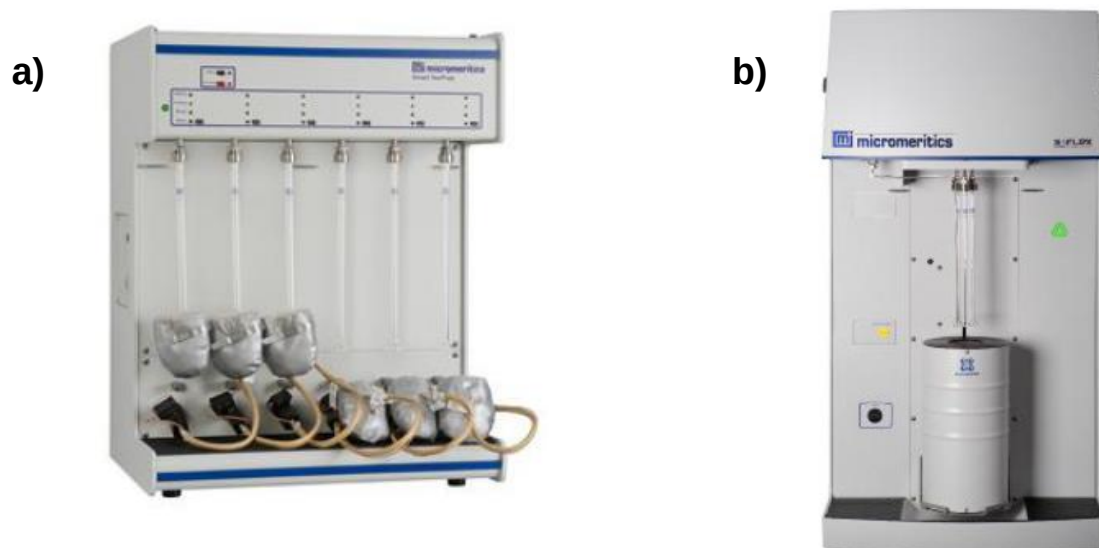


Figura 2.6 Equipos de **a)** pretratamiento Smart VacPrep y **b)** fisisorción 3Flex.

2.4.5 Difracción de rayos X (XRD)

2.4.5.1 Fundamento teórico

La técnica de difracción de rayos X (XRD) es uno de los métodos más utilizado para la caracterización de sólidos. Esta técnica no destructiva proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones cristalinas y otros parámetros estructurales tales como tamaño de cristal, cristalinidad, deformación y defectos en los cristales.

Los átomos, iones o moléculas que conforman un sólido presentan una distribución regular, repetitiva y organizada. Cuando dicho material es irradiado por un haz de rayos X, la radiación se refleja (difracta) desde los planos atómicos en el cristal. La difracción solo ocurre si se cumple la siguiente relación entre la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina d , la longitud de onda de radiación λ y el ángulo de incidencia θ (**Figura 2.7**). Esta relación es conocida como Ley de Bragg, y se expresa mediante la **ec. 13**:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (13)$$

Una muestra cristalina irradiada con rayos X presenta un patrón de difracción característico, en el cual las intensidades máximas están determinadas por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de disposiciones atómicas periódicas en un material dado.

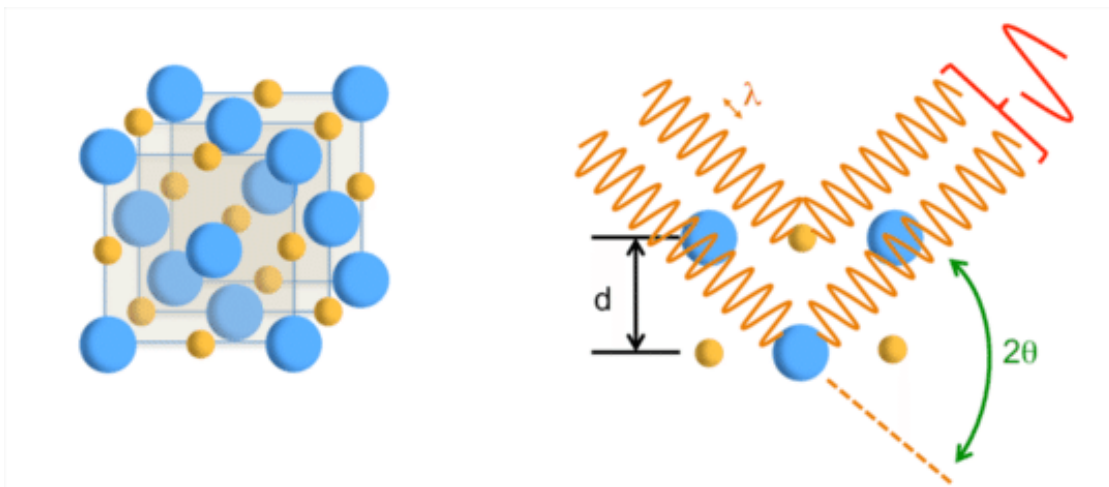


Figura 2.7 Representación esquemática de la Ley de Bragg.

2.4.5.2 Metodología experimental

Las medidas de difracción de rayos X (XRD) fueron llevadas a cabo en un equipo Bruker, modelo D2 equipado con una fuente de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operado a 30 kV/10 mA y un detecto de estado sólido LinxEye. Las muestras en polvo fueron analizadas en el rango 2θ de 10 a 90 °, a una rapidez de 0.02 ° por segundo. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de rayos X incidentes sobre el detector. La representación de la intensidad I en función del ángulo 2θ es lo que se denomina difractograma de rayos X. Las fases cristalinas de las muestras estudiadas fueron identificadas a través de la búsqueda en una base de datos online de patrones de difracción de rayos X en polvo [98].

2.4.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

2.4.6.1 Fundamento teórico

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza para obtener imágenes de muestras que permitan visualizar la morfología del material analizado. En este método, un haz de electrones se enfoca en la muestra y partes de ella se transmiten y proyectan en una pantalla fluorescente. Los electrones dispersos o difractados de las muestras formarán el contraste de la imagen. Las longitudes de onda más cortas de los electrones, comparadas con la luz visible, producen aumentos mucho mayores que los que se pueden lograr con la espectroscopia óptica tradicional. Las imágenes de alta resolución proporcionan un medio de visualización de partículas muy pequeñas, sin embargo, la microscopia electrónica descrita toma en consideración para el análisis secciones muy pequeñas de la muestra y se requiere el análisis de varias secciones para una determinación representativa de la muestra.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañon situado en la parte superior del microscopio (**Figura 2.8**). Cuando los electrones son emitidos desde el filamento pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren una energía cinética [99]. Antes de alcanzar la muestra el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la apertura de condensadora para mejorar la coherencia del haz. Cuando el haz interacciona con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos e inelásticos. El lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. Esta lente de objetivo tiene una

importancia crítica, por tanto, en el proceso de formación de la imagen.

La primera imagen intermedia es luego aumentada por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en la pantalla fluorescente, que puede ser elevada para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital.

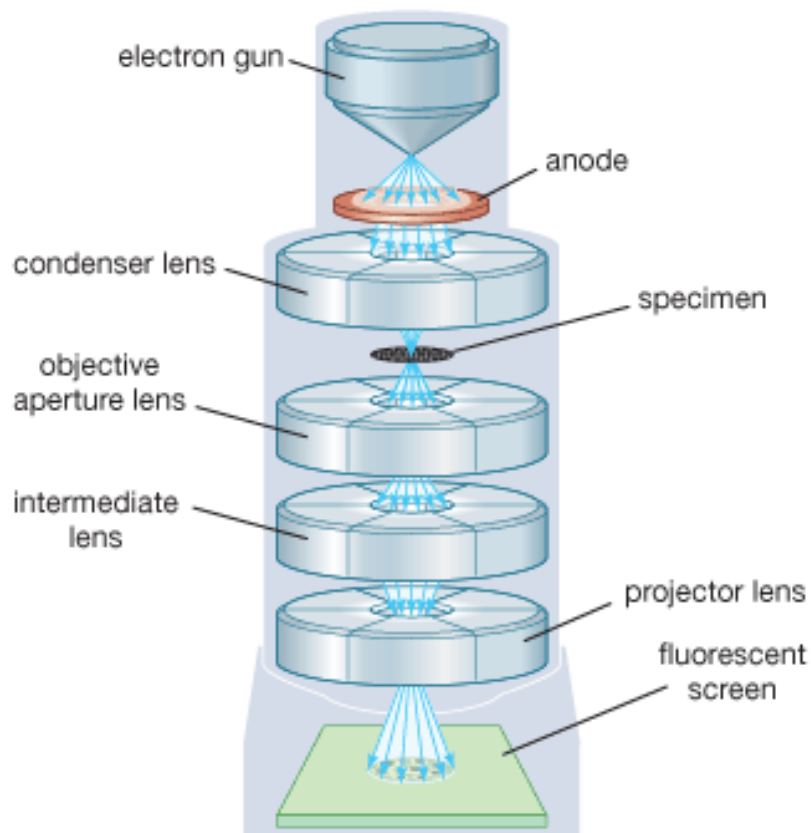


Figura 2.8 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) [99].

2.4.6.2 Metodología experimental

Los análisis de HR-TEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) fueron llevados a cabo en un microscopio JEOL 2000FX TEM a 200 kV, mientras que los análisis de TEM fueron llevados a cabo en un microscopio modelo JEOL JEM 1200 EX II. En ambos casos, las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y luego dispersadas en una solución de metanol. Posteriormente, 2 a 3 gotas de la suspensión fueron depositadas sobre una grilla de cobre. Finalmente, la grilla es colocada en el microscopio donde el solvente es evaporado *in-situ*. Diferentes micrografías de las muestras fueron tomadas a 50, 100 y 500 nm.

Las imágenes obtenidas son analizadas en el software ImageJ, y para la construcción de los histogramas de tamaño de partícula se contaron alrededor de 300 partículas.

2.4.7 Quimisorción de CO

2.4.7.1 Fundamento teórico

La quimisorción es el término que se aplica a la interacción de superficies sólidas con gases cuando ésta da lugar a la formación de enlaces químicos. La técnica de quimisorción se emplea para la determinación de los centros activos y cálculo de la dispersión metálica mediante adsorción específica de determinados gases. Dependiendo de la superficie del metal, el monóxido de carbono (CO) puede ser adsorbido en forma molecular o disociativa.

La obtención de una isoterma de quimisorción no es necesariamente una medición directa. En un caso común, mostrado en la **Figura 2.9**, habrá

moléculas adsorbidas débilmente en la superficie del soporte (indicadas como R), es decir de adsorción física reversible y, también habrá una monocapa de moléculas quimisorbidas en la superficie activa (indicadas como I), de adsorción irreversible. Dependiendo de la presión y la temperatura, también puede haber moléculas adsorbidas físicamente en la parte superior de la monocapa quimisorbida. Por ende, la isoterma inicial será una combinación de adsorción reversible e irreversible (**Figura 2.9b**). Las contribuciones reversibles e irreversibles a una isoterma combinada se pueden distinguir realizando una segunda prueba de adsorción. Después de la prueba de adsorción inicial y antes de la segunda prueba, la muestra se somete al vacío solamente, lo que hace que las moléculas débilmente adsorbidas se desorben, dejando solo aquellas moléculas que han formado un fuerte enlace de quimisorción con la superficie activa (**Figura 2.9c**).

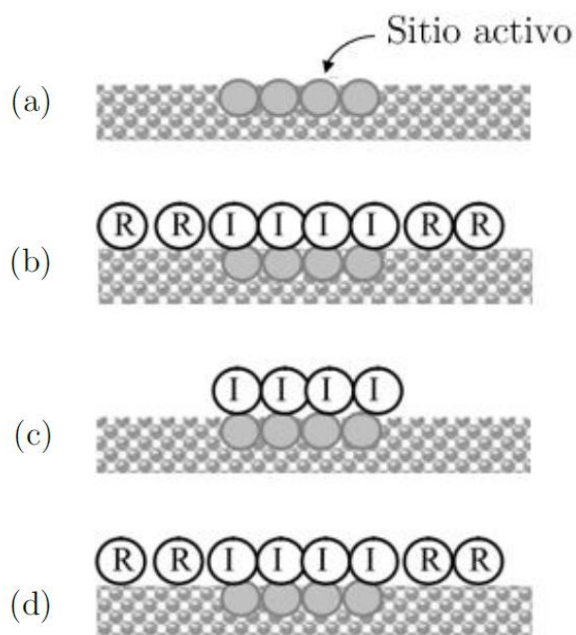


Figura 2.9 Pasos en la determinación de la isoterma de adsorción química irreversible: a) muestra inicial limpia de molécula adsorbidas, b) muestra luego de la primera prueba de adsorción, c) muestra luego de ser nuevamente desgasificada al vacío y d) muestra luego de la segunda prueba de adsorción.

La segunda prueba de adsorción se realiza en las mismas condiciones que la prueba inicial, pero esta vez la superficie activa ya está cubierta con una monocapa química. La adsorción del adsorbato será solo la asociada con la adsorción reversible (**Figura 2.9d**). Al restar la cantidad adsorbida de forma reversible del aislamiento combinado en cada valor de presión se obtiene una isoterma de adsorción irreversible [100]. Un ejemplo de los resultados analíticos se muestra en la **Figura 2.10**. Luego, a partir de la isoterma irreversible se obtiene el consumo de adsorbato de los sitios activos del catalizador, extrapolando el plató de la isoterma al eje y. A partir de este valor es posible obtener el número de moléculas de gas requerido para cubrir el área de la superficie activa.

La cantidad de metal total incorporado por unidad de masa de material corresponde al contenido en % peso del catalizador sintetizado (ejemplo, 10%Ni/CNTox contiene 0.1 g de Ni totales por gramo de catalizador).

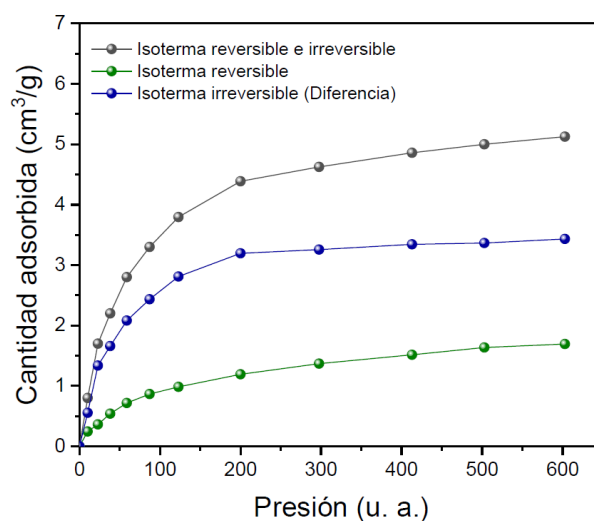


Figura 2.10 La isoterma resultante de la primera prueba (negro) es una combinación de adsorción reversible e irreversible. La isoterma de la segunda prueba (verde) corresponde solo a la adsorción reversible. La diferencia entre ambas corresponde a la isoterma de adsorción irreversible (azul).

A partir de este valor se puede obtener la cantidad de átomos metálicos totales (N_t) por unidad de masa de catalizador. Por otro lado, a partir de la isoterma de quimisorción obtenida es posible obtener la cantidad de CO quimisorbido. Conocida esta cantidad y considerando el coeficiente estequiométrico (en este trabajo se utilizó un valor de 1.5), es posible obtener la cantidad de átomos metálicos superficiales por gramo de catalizador (N_s) [100]. Por lo tanto, la dispersión (D) queda expresada como se muestra en la **ec. 14**:

$$D (\%) = \frac{N_s}{N_t} \times 100 \quad (14)$$

Adicionalmente, es posible estimar el tamaño de partícula aplicando el criterio de Boudart (factor de forma) [101], y queda definido por la **ec. 15**:

$$d = \frac{6}{\rho_m A_m} \quad (15)$$

donde, d corresponde al diámetro promedio de metal donde ocurre la quimisorción, A_m corresponde a la superficie metálica activa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ρ_m es la densidad del metal (8.902 g cm^{-3} para Ni) y el valor 6 indica el cristal considerado como una semiesfera. La superficie metálica A_m corresponde al producto entre el número de sitios activos por gramo de superficie (N_s) y el área que ocupa un átomo de Ni ($A_{Ni} = 0.0649 \text{ nm}^2$), y se expresa en la **ec. 16**:

$$A_m = A_{Ni} \times N_s \quad (16)$$

2.4.7.2 Metodología experimental

Los análisis de quimisorción de CO fueron llevadas a cabo en un equipo Micromeritics 3Flex (**Figura 2.4**). En cada medida, 40 mg de catalizador fueron reducidos *in-situ* bajo un flujo de H₂ utilizando las mismas condiciones de reducción descritas en la sección 2.1.1. Las medidas de quimisorción fueron llevadas a cabo a 35 °C con rangos de presión entre 50-450 mmHg. A partir de la isoterma de quimisorción y asumiendo un factor estequiométrico (Fs) de 1.5 se calculó el consumo de CO, la dispersión metálica y el tamaño de partícula.

2.4.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

2.4.8.1 Fundamento teórico

La espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica analítica sensible a la superficie de un material sólido. Debido a esta característica es posible obtener información de la composición química, ambiente químico y estados de oxidación de los elementos presentes en las láminas cercanas a la superficie del material sólido. Esta técnica utiliza la información proveniente de la energía cinética de los electrones de baja energía, los cuales son emitidos en la muestra mediante diferentes procesos de excitación electrónica. Debido a que el recorrido libre medio inelástico de los fotoelectrones está dentro del rango 0.5 - 5 nm, la técnica es especialmente sensible a las primeras 10 – 15 capas de la superficie del sólido [102].

Esta espectroscopía se basa, como todas las espectroscopías, en la interacción entre la materia y los fotones, en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón interacciona con un átomo, pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: (1) el fotón puede pasar sin ninguna interacción, (2) el fotón puede interaccionar con una pérdida de energía parcial

(scattering), (3) el fotón puede interaccionar con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón al electrón, dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo. En el primer caso al no producirse ninguna interacción no es interesante para este estudio. La segunda posibilidad se conoce como efecto Compton y puede ser importante en el proceso de elevada energía. El tercer proceso describe exactamente el proceso de la fotoemisión que es la base del XPS. La transferencia total de la energía del fotón al electrón es el elemento esencial de la fotoemisión.

La fotoemisión se basa en la irradiación de una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos. Esto hace que los electrones salgan de la muestra con una energía cinética igual a la diferencia de la energía del fotón y la energía de ligadura (**Figura 2.11**).

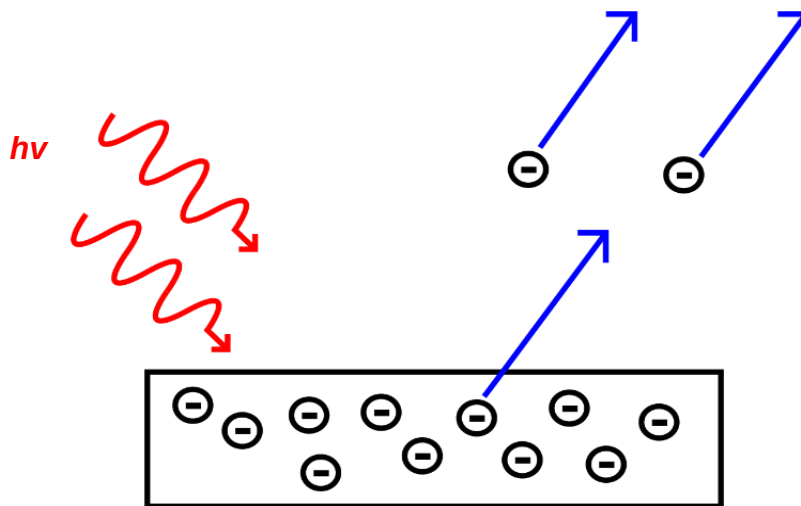


Figura 2.11 Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.

Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear un balance de energía (**ec. 17**):

$$h\nu = E_f - E_i \quad (17)$$

E_f = energía del estado final

E_i = energía del estado inicial

La energía que aporta el fotón se puede dividir en: la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental, energía de ligadura (EL, sigla en inglés: BE, *binding energy*) que es la energía de ionización del electrón en su nivel energético, la energía para pasar desde el estado de Fermi, por definición el estado de energía de ligadura igual a cero, al vacío (ϕ), y la energía cinética que obtiene el electrón. De lo anterior, el balance de energía se resume en la **ec. 18**:

$$Ec_{med} = h\nu - EL - \phi_{espec} \quad (18)$$

Esta ecuación permite establecer una relación directa entre la energía cinética de los electrones y la energía del nivel cuántico del que proceden.

2.4.8.2 Metodología experimental

Los espectros de XPS de los catalizadores reducidos *in-situ* fueron registrados en un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R, utilizando una fuente de fotones de Mg K α (1253.6 eV). Las energías de ligaduras (BE)

fueron referenciadas al nivel de C 1s de los soportes de carbono a 284.8 eV. Un error estimado de ± 0.1 eV puede ser asumido para las medidas.

A partir de los espectrogramas obtenidos de los catalizadores se lleva a cabo la determinación cuantitativa de los átomos presentes en la superficie de las muestras, calculando las diferentes relaciones atómicas, a través de la siguiente relación (**ec. 19**):

$$\frac{M1}{M2} = \left[\frac{\left(\frac{I_1}{N_1} * f_1 \right)}{\left(\frac{I_2}{N_2} * f_2 \right)} \right] * f_1 (E_1, E_2) \quad (19)$$

I: área de un pico

N: número de acumulaciones del espectro

f: factor de sensibilidad

M1 y M2: elementos 1 y 2, respectivamente

f₁(E₁, E₂): función que corrige la eficiencia del detector del instrumento

2.4.9 Ángulo de contacto

2.4.9.1 Fundamento teórico

La definición tradicional de un ángulo de contacto es el ángulo que un líquido crea con el sólido cuando se deposita en él. El ángulo de contacto (θ) es una de las formas comunes de medir la humectabilidad de una superficie o material. La humectación se refiere al estudio de cómo un líquido depositado en un sustrato sólido se extiende o la capacidad de los líquidos para formar superficies límite con estados sólidos [47]. La humectación se determina midiendo el ángulo de contacto que el líquido forma en contacto con los sólidos. La tendencia a la humectación es mayor, cuanto menor sea el ángulo de contacto o la tensión superficial. En la **Figura 2.12a** se puede observar que, un líquido humectante es un líquido que forma un ángulo de contacto con el sólido menor de 90° , y tiende a formar emulsiones tipo *oil-in-water* (o/w). Por otro lado, un líquido no humectante crea un ángulo de contacto entre 90° y 180° con el sólido, formando así emulsiones tipo *water-in-oil* (w/o) (**Figura 2.12b**). Es importante mencionar que, valores de ángulos de contacto extremadamente bajos y altos, son característicos de materiales con carácter superhidrofílicos y superhidrofóbicos, respectivamente. Estos materiales tienden a estabilizar pobremente las emulsiones formadas y tienden a coalescer rápidamente [75].

La humectabilidad de la partícula puede ser modificada ya sea por adsorción de moléculas activas-superficiales o por funcionalización superficial de la partícula. Esta última es la técnica más utilizada en la hidrofiliización de nanotubos de carbonos con el objetivo principal de reducir su carácter hidrofóbico [103].

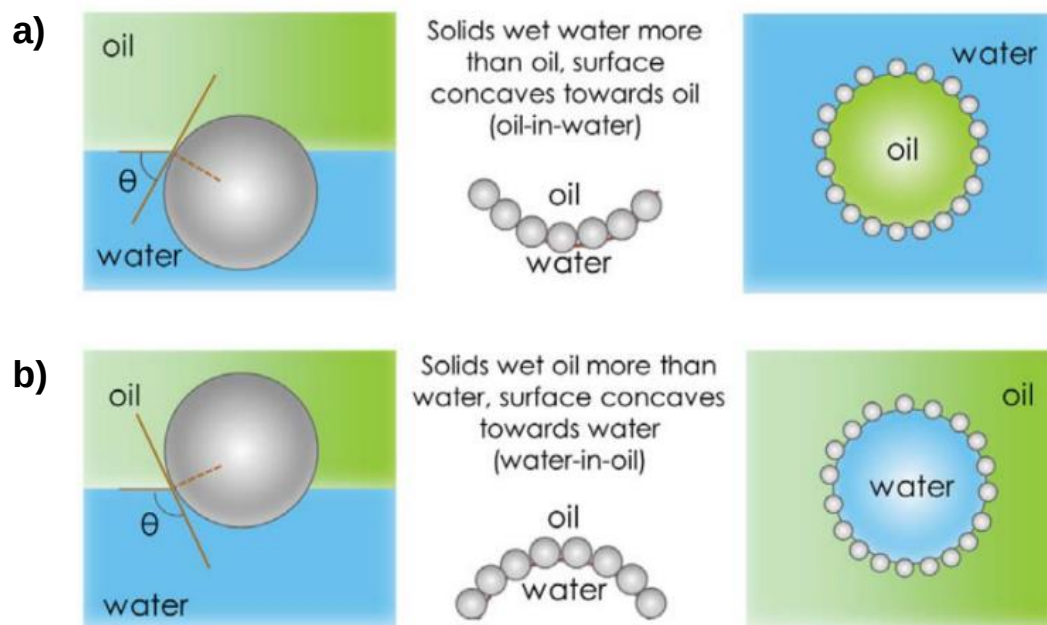


Figura 2.12 Posicionamiento de las partículas en la interfase curva *oil-water*
a) Para un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$, el sólido estabiliza emulsiones oil-in-water. **b)** Para $\theta > 90^\circ$, el sólido estabiliza emulsiones water-in-oil [52].

2.4.9.2 Metodología experimental

Previo a la medida del ángulo de contacto las muestras fueron prensadas para formar un disco. De esta manera se obtiene una superficie plana sobre la cual se realiza la medida de ángulo de contacto. El ángulo de contacto estático fue medido en un equipo analizador de gota DSA-25-E (Krüss GmbH) mostrado en la **Figura 15**. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y en cada medida se utilizó un volumen de agua destilada de 2 μL .



Figura 2.13 Equipo analizador de ángulo de contacto (Krüss GmbH, modelo DSA-25-E).

2.4.10 Microscopía óptica/fluorescencia

2.4.10.1 Fundamento teórico

La microscopía estudia la magnificación de la imagen de los objetos demasiado pequeños para ser vistos correctamente por el ojo humano. La naturaleza de la radiación especifica el tipo de microscopía: microscopía electrónica, microscopía de rayos X, microscopía acústica, etc. En la microscopía óptica la radiación utilizada corresponde a la parte visible del espectro electromagnético [104]. El microscopio óptico, a menudo denominado “microscopio óptico de luz”, es un tipo de microscopio que utiliza

la luz visible y un sistema de lentes para ampliar las imágenes de pequeñas muestras. La imagen de un microscopio óptico puede ser captada por cámaras digitales sensibles a la luz para generar una micrografía.

La fluorescencia es la emisión de radiación en el rango visible del espectro electromagnético, por algunos materiales estimulados por la absorción de otra radiación electromagnética de mayor energía. Los materiales que experimentan fluorescencia se denominan fluoróforos o fluorocromos y se caracterizan por una excitación y un espectro de emisión. Los tintes fluorescentes pueden utilizarse para teñir y resaltar detalles interesantes.

2.4.10.2 Metodología experimental

La caracterización de las emulsiones se llevó a cabo en un microscopio de fluorescencia Axiostar plus Carl Zeiss equipado con una lámpara HBO 50 de vapor de mercurio (**Figura 2.14a**). El registro de las micrografías de las emulsiones formadas se llevó a cabo mediante la conexión de una cámara digital al microscopio óptico de fluorescencia (**Figura 2.14b**). Para identificar el tipo de emulsión formada se adicionó fluoresceína de sodio (Sigma-Aldrich), un colorante verde fluorescente soluble en medio acuoso, durante la preparación de las emulsiones. A partir de las micrografías obtenidas de las emulsiones es posible determinar cualitativamente el tipo de emulsión formada *water-oil* (w/o) u *oil-water* (o/w) y el tamaño promedio de las gotas de emulsión mediante la graduación de la celda de Neubauer (**Figura 2.15**). Una vez preparada la emulsión se tomaron 20 μL de la emulsión para su análisis. La muestra es depositada entre un portamuestra y la celda de Neubauer, tal como se muestra en la **Figura 2.15**. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el software ImageJ, con el objetivo de determinar el tamaño promedio de las gotas de emulsiones.

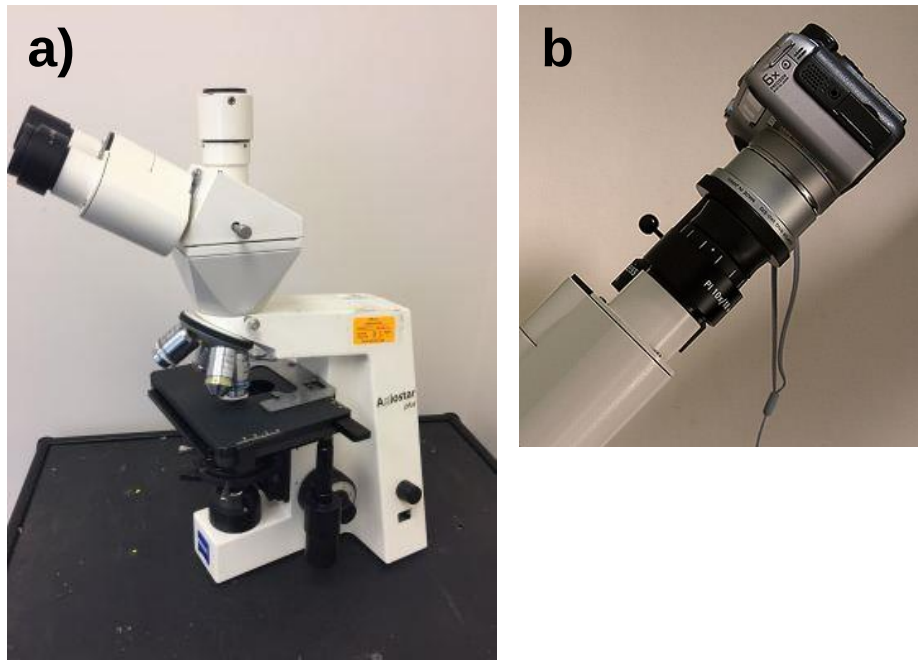


Figura 2.14 a) Microscopio óptico de fluorescencia utilizado (Carl Zeiss, modelo Axiostar plus) y **b)** cámara digital con la que se capturaron las imágenes de las emulsiones.

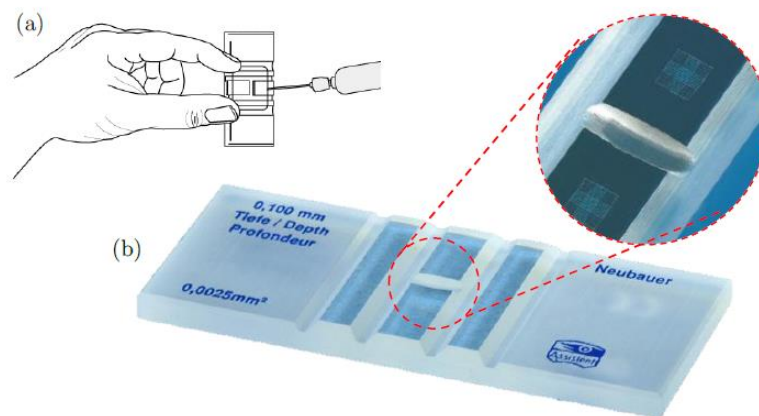


Figura 2.15 a) Método de deposición de la muestra de emulsión en la celda y, **b)** Celda de Neubauer utilizada.

Capítulo III:
Resultados y discusión

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto de la modificación superficial del soporte nanotubo de carbono (CNT) en la conversión de furfural sobre catalizadores Ni/CNTs en la interfase de emulsiones *water-oil*.

En este capítulo se presenta el efecto de la intensidad del tratamiento ácido (con HNO_3 y una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4) del soporte CNTs sobre las propiedades emulsionantes de los catalizadores a base de Ni en la reacción de conversión de furfural. Todos los catalizadores fueron preparados mediante impregnación incipiente con un mismo contenido metálico de níquel de 10% en masa. Las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor batch a 200 °C, una presión de H_2 de 2.0 MPa y una razón de solvente de 1/1.

3.1.1 Caracterización de soportes y catalizadores

3.1.1.1 Descomposición térmica programada acoplada a espectrometría de masas (TPD/MS)

En la **Figura 3.1** se muestran los perfiles de He-TPD/MS de los soportes CNT puro (CNTp) y oxidados (CNTox). La evolución de la señal de CO (**Figura 3.1a**) del soporte CNTp presenta una banda ancha en el rango de temperatura de descomposición intermedia-alta (550-800 °C), mientras que el soporte oxidado con ácido nítrico (CNTox₁) muestra dos *peaks* superpuestos de descomposición a temperatura intermedia (450-600 °C) y alta (600-750 °C). En contraste, el soporte modificado con la mezcla de ácidos (CNTox₂) solo presenta un aumento de la señal de descomposición a alta temperatura (650-800 °C). De acuerdo a lo reportado previamente, estos *peaks* provienen de la descomposición de los grupos funcionales anhídridos carboxílicos (527-677 °C), fenoles/éteres (677-727 °C) y carbonilos/quinónicos (800-877 °C) [92,105–108]. Además, la evolución de la señal de CO_2 (**Figura 3.1b**) del

soporte sin modificar (CNTp) muestra una amplia banda a temperatura de descomposición intermedia (450-750 °C), mientras que el soporte CNTox₁ presenta una banda amplia en todo el rango de temperatura de descomposición (entre 200-750 °C). También, el soporte oxidado más intensamente (CNTox₂) presenta dos *peaks* de descomposición a temperatura baja (300-380 °C) e intermedia (400-650 °C), y un aumento de la señal a alta temperatura de descomposición (650-800 °C). Los *peaks* que aparecen en el perfil de CO₂-MS pueden ser asignados a la presencia de grupos funcionales ácidos carboxílicos (*peak* bajo los 450 °C), anhídridos carboxílicos (entre 527 y 677 °C) y lactonas (627-827 °C) [92,108]. Estos resultados demuestran la formación efectiva de grupos superficiales oxigenados (GSO) sobre los soportes funcionalizados CNTox₁ y CNTox₂ durante ambos tratamientos oxidantes. Sin embargo, el proceso de oxidación con la mezcla de ácidos produce la mayor concentración de GSO, conduciendo a la liberación de grandes cantidades de CO y CO₂.

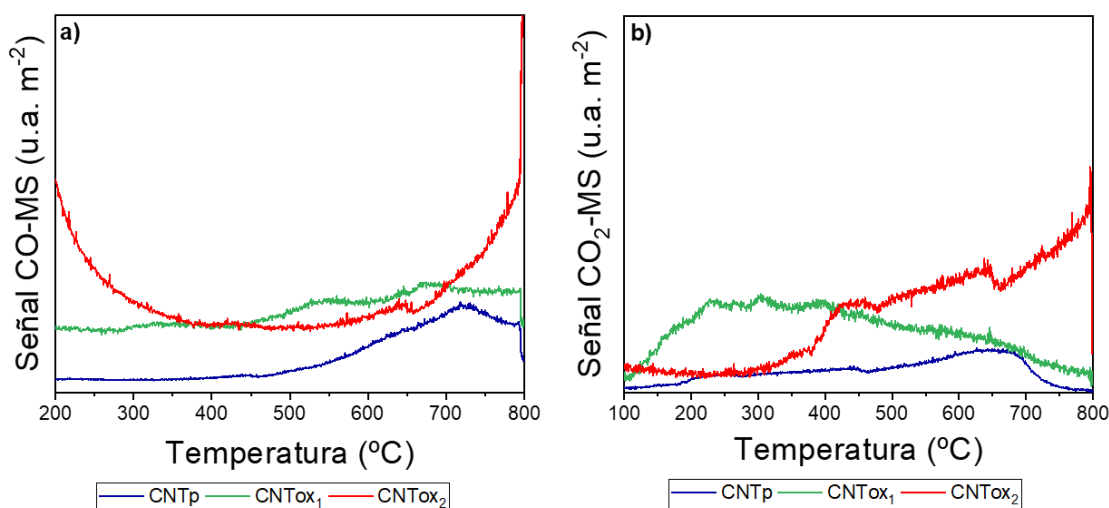


Figura 3.1 Perfiles de He-TPD/MS del soporte puro (CNTp) y los soportes modificados (CNTox₁ y CNTox₂): **a)** CO-MS y **b)** CO₂-MS.

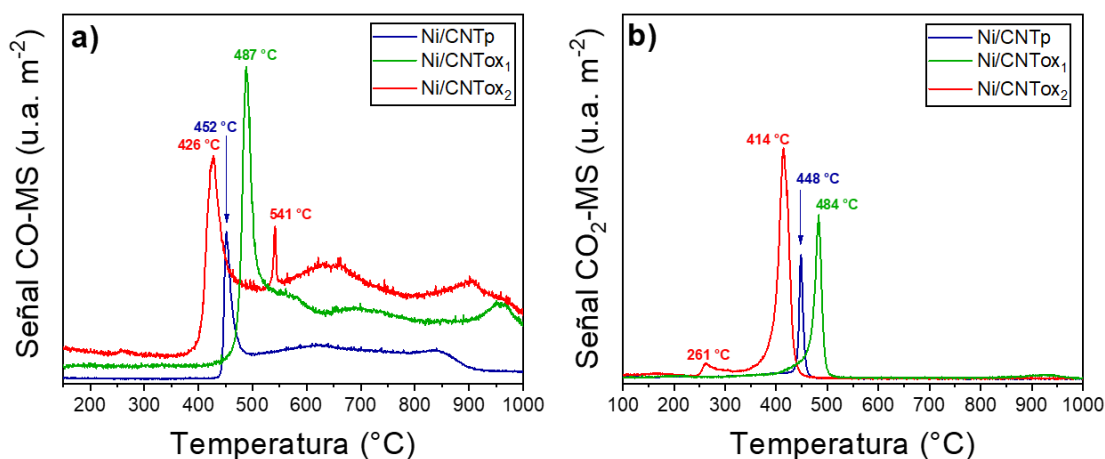


Figura 3.2 Perfiles de He-TPD/MS de los catalizadores de Ni soportados en CNTs, **a)** señal CO-MS y **b)** señal CO₂-MS.

Los perfiles de He-TPD/MS de los catalizadores Ni/CNTs proporcionan información valiosa sobre la influencia de los grupos funcionales superficiales sobre el anclaje de las nanopartículas de níquel. En la **Figura 3.2** se muestran los perfiles de CO-MS y CO₂-MS de los catalizadores Ni/CNTs. La evolución de CO-MS (**Figura 3.2a**) del catalizador Ni/CNTp muestra un *peak* estrecho a 452 °C, mientras que el catalizador Ni/CNTox₁ presenta un *peak* estrecho en el rango de temperatura de descomposición intermedia (487 °C). En contraste, el catalizador Ni/CNTox₂ presenta dos *peaks* estrechos a 426 y 541 °C. La presencia de estos *peaks* indica que la incorporación de níquel (y subsiguiente reducción) sobre estos tres soportes modifica en cierto grado la composición de los grupos superficiales oxigenados, favoreciendo una distribución estrecha en la región de grupos anhídridos carboxílicos [109]. En la **Figura 3.2b**, el perfil de CO₂-MS demuestran que el catalizador Ni/CNTp presenta un *peak* estrecho a 448 °C, mientras que el catalizador Ni/CNTox₁ muestra un *peak* estrecho a 484 °C. En el caso del catalizador Ni/CNTox₂, se observa la presencia de dos *peaks* estrechos, uno a 261 y el segundo a 414 °C. Este resultado sugiere que la incorporación de Ni en los soportes CNTp, CNTox₁ y CNTox₂ favorece una

distribución estrecha de GSO (tales como anhídridos carboxílicos) que liberan CO_2 a temperaturas intermedias de descomposición. Además, el *peak* adicional de descomposición observado a baja temperatura (261 °C) sobre el catalizador Ni/CNTox_2 indica la presencia de grupos ácidos carboxílicos. También, para todos los catalizadores, los grupos que liberan CO_2 en el rango de temperatura de 550-900 °C desaparecen luego de la deposición de Ni. Un comportamiento similar fue reportado por Machado y col. [92] sobre catalizadores de Ru/CNTs . Los autores observaron que la deposición de rutenio sobre la superficie de CNTox conduce a la desaparición de la mayoría de los grupos ácidos carboxílicos (peak a 292 °C), anhídridos (peak a 462 °C) y lactonas (peak a 677 °C) induciendo la formación de nuevos grupos que liberan CO_2 . Además, bajo las condiciones experimentales de reducción de Ni, los grupos funcionales pueden haber sido reducidos en cierto grado.

3.1.1.2 Desorción térmica programada de amoníaco acoplada a espectrometría de masas (NH_3 -TPD/MS)

Para evaluar la acidez de los soportes y de los catalizadores Ni/CNTs se llevaron a cabo medidas de NH_3 -TPD/MS. Los correspondientes perfiles son mostrados en la **Figura 3.3**. Aunque la desorción de amoníaco no permite discriminar entre sitios ácidos de Brönsted y Lewis, la cantidad de NH_3 desorbido es una medida indirecta de la acidez general del material. De acuerdo con reportes previos, la fuerza de los sitios ácidos puede ser clasificada como sitios ácidos débiles ($T < 300$ °C), sitios ácidos medios (300 °C $< T < 500$ °C) y sitios ácidos fuertes ($T > 500$ °C) [110]. En términos de fuerza ácida, todos los perfiles de los catalizadores Ni/CNTs muestran mayoritariamente desorción de NH_3 en el rango de temperatura baja-intermedia, indicando la presencia de sitios ácidos débiles y medios. Sin

embargo, es importante destacar que el catalizador Ni/CNTox₂ presenta la mayor densidad de sitios ácidos medios. Este resultado sugiere que el tratamiento con la mezcla de ácidos favorece la formación de sitios de media acidez en lugar de la formación de sitios ácidos débiles, los cuales son promovidos por el tratamiento con ácido nítrico. Adicionalmente, puede ser observado en la **Figura 3.3** que la cantidad de amoníaco desorbido disminuye en el siguiente orden: CNTox₂ > Ni/CNTox₂ > CNTox₁ > Ni/CNTox₁ > CNTp > Ni/CNTp.

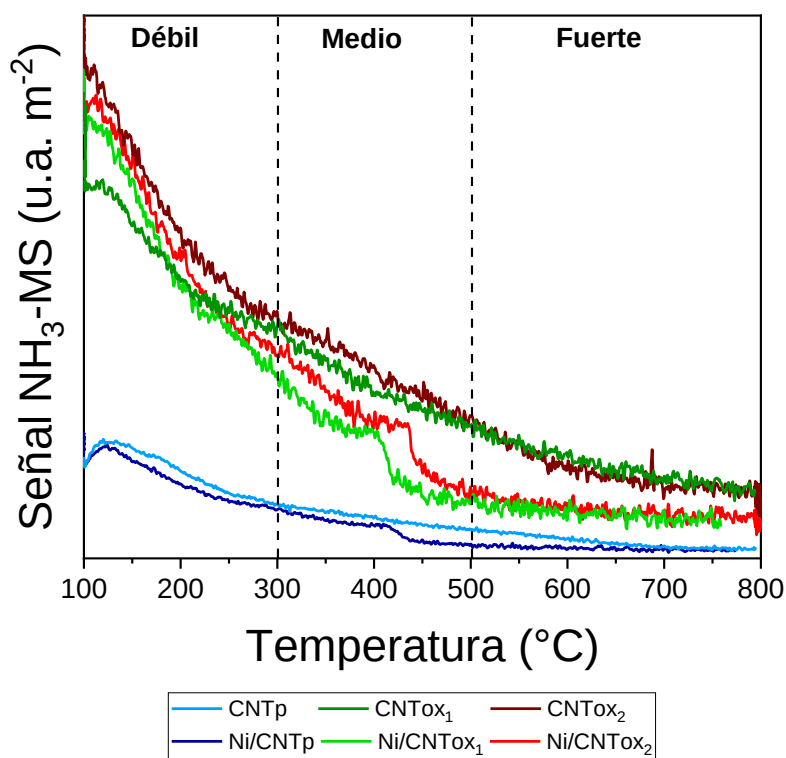


Figura 3.3 Perfiles de NH₃-TPD/MS de los soportes CNTs y catalizadores nanohíbridos Ni/CNTs.

Esta tendencia indica que un aumento en la intensidad de la oxidación resulta en un aumento de la densidad de sitios ácidos, lo cual puede ser relacionado con la generación de grupos superficiales oxigenados, lo cual se encuentra en concordancia con los resultados de He-TPD/MS. Además, la comparación de los perfiles de desorción de NH_3 entre cada soporte y su respectivo catalizador (ej. CNTp y Ni/CNTp) muestran que la cantidad de amoníaco desorbido disminuye luego de la incorporación de Ni. Esto implica que las nanopartículas de Ni fueron ancladas y dispersadas sobre los GSO.

3.1.1.3 Fisisorción de N_2 a -196°C

La **Figura 3.4a** muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de los soportes CNTs calcinados. Se observa que, de acuerdo con la clasificación IUPAC [95], el soporte CNTp presenta una isoterma tipo IV, típica de materiales mesoporosos, mientras que los soportes modificados CNTox₁ y CNTox₂ muestran una isoterma tipo II, clásica de sólidos macroporosos. Adicionalmente, en la **Figura 3.4a** se muestran sus correspondientes gráficas de BJH (insertadas en el gráfico). En esta figura, el soporte puro CNTp presenta un diámetro promedio de poros centrado en 11 nm, correspondiente a estructuras mesoporosas, mientras que los soportes modificados CNTox₁ y CNTox₂ muestran un incremento en el diámetro promedio de poros igual a 62 y 58 nm, respectivamente. Estos resultados sugieren que los tratamientos ácidos de funcionalización favorecen la formación de estructuras macroporosas, destruyendo así la estructura mesoporosa [109]. Las **Figuras 3.4b-d** muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores Ni-soportados. Luego de la deposición de las nanopartículas de Ni sobre los CNTs, no se observa modificación significativa en el tipo de isoterma y la cantidad adsorbida de N_2 sobre todos los catalizadores.

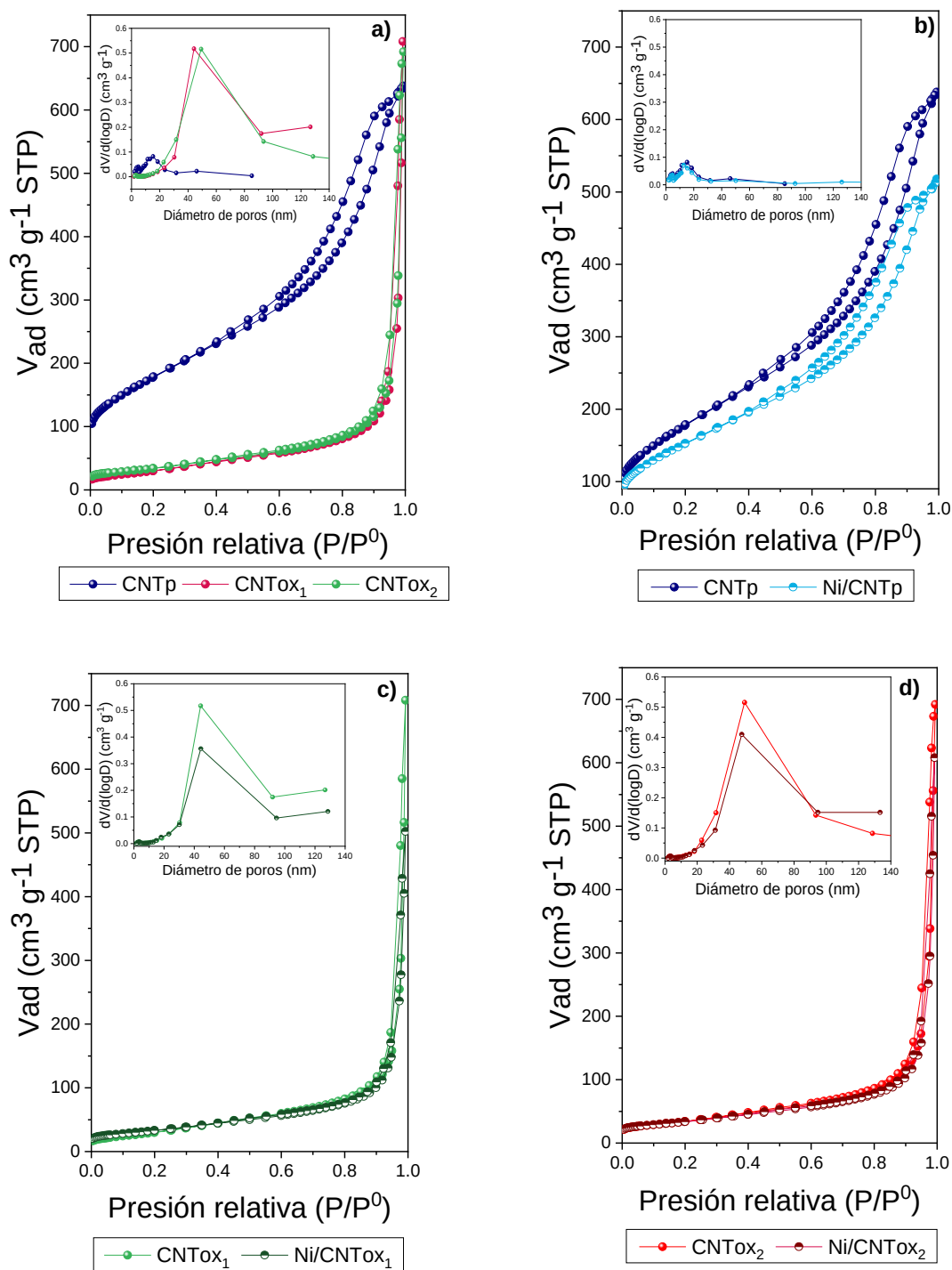


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y los cálculos de BJH (insertados) de **a)** soportes CNTs calcinados; y los catalizadores **b)** Ni/CNTp; **c)** Ni/CNTox₁ y **d)** Ni/CNTox₂.

En la **Tabla 3.1** se resumen los resultados obtenidos de superficie específica (S_{BET}), superficie específica estimada (S^*_{BET}), volumen total de poros (V_p) y diámetro de poros (d_p) de los soportes y los catalizadores Ni/CNTp, Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂. Se observa que la superficie específica disminuye significativamente luego de la oxidación de los soportes con ambos tratamientos ácidos (ácido nítrico y mezcla de ácidos). Sin embargo, se ha reportado que la impregnación con HNO₃ concentrado durante 4 horas disminuye ligeramente la superficie específica de los MWCNT debido a la apertura de los extremos de los tubos [92]. Por lo tanto, tiempos extensos de impregnación (24 h) con HNO₃ induce una pérdida de la estructura gráfica, disminuyendo así la S_{BET} . Adicionalmente, no se puede descartar la apertura de los extremos de los CNTs.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los soportes CNT y de los catalizadores Ni/CNTs medidos mediante fisisorción de N₂.

Catalizador	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$S^*_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m ² g ⁻¹)	V_p^{b} (cm ³ g ⁻¹)	d_p^{c} (nm)
CNTp	634		0.98	11
Ni/CNTp	550	571	0.88	14
CNTox ₁	115		1.06	62
Ni/CNTox ₁	119	104	0.75	57
CNTox ₂	126		1.05	58
Ni/CNTox ₂	119	113	0.91	63

^a Superficie específica estimada calculada en base a la contribución del soporte (El valor de S_{BET} de los soportes CNTs, $S^*_{\text{BET}} = S_{\text{BET}}(\text{soporte}) \times \% \text{CNT}(\text{en cataliz.})$)

^b Registrado a una presión relativa de 0.96.

^c Estimado mediante la relación $4V/A$ a partir de BET. Donde V es referido al volumen total de poros y A a la superficie específica.

Por otra parte, la comparación de los valores de S_{BET} con S^*_{BET} de los catalizadores Ni/CNTp, Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂ (**Tabla 3.1**) muestran valores similares de superficie específica (considerando que la medida de S_{BET} está asociada a un error de 10-15%), sugiriendo que no hay bloqueo de poros.

3.1.1.4 Reducción Térmica Programada (H₂-TPR)

En la **Figura 3.5** se muestran los perfiles de H₂-TPR de los catalizadores nanohíbridos Ni/CNTs. Todos los catalizadores muestran un *peak* de reducción a 380 °C y una banda ancha de reducción a 487 °C. Además, se observó un *peak* de reducción adicional sobre los catalizadores Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂ a 291 °C. De acuerdo a lo reportado en la literatura, se ha demostrado que la naturaleza del soporte utilizado y las condiciones de síntesis del catalizador pueden afectar la reducibilidad de las especies de níquel [111]. Ma y col. reportaron que para los catalizadores de níquel soportados en nanotubos de carbono, se han observado diferentes perfiles de TPR dependiendo de la superficie química, tamaño de partícula y/o ubicación de las partículas metálicas en el nanotubo de carbono [112]. Por lo tanto, el primer *peak* de reducción observado a 380 °C puede ser asignado a la reducción de especies de NiO ubicadas en el exterior de las paredes del CNT [108,111]. El *peak* de reducción observado a bajas temperaturas de reducción a 291°C puede ser asignado a la reducción de nanopartículas de NiO con diferente fuerza de interacción con el soporte o a la reducción de NiO dispersadas en el interior del nanotubo de carbono [113]. Un comportamiento similar fue reportado para catalizadores de Ru/CNTox [92]. Este resultados sugiere que las nanopartículas de níquel ubicadas dentro del nanotubo de carbono son más fáciles de reducir que aquellas ubicadas en la superficie externa, debido a la baja reactividad de la superficie interna de los CNT en comparación con la superficie externa defectuosa [114]. Considerando que la

etapa previa de oxidación pudo abrir en cierto grado los extremos de los nanotubos de carbono, esto podría explicar la presencia del *peak* de reducción a bajas temperaturas, en concordancia con lo reportado por Ding y col. [115]. Adicionalmente, sobre los catalizadores Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂ se puede observar que, mientras aumenta la señal de reducción a 291 °C disminuye la señal de reducción a 380 °C. Este comportamiento puede ser asociado a la deposición preferencial de las nanopartículas de níquel dentro del CNT, debido a las fuerzas capilares de los tubos [115]. Adicionalmente, se ha reportado que el *peak* de consumo de H₂ observado a altas temperaturas cercanas a 487 °C es asociado a la reducción del soporte, ya que los metales de transición soportados pueden actuar como catalizadores en la formación de metano [116].

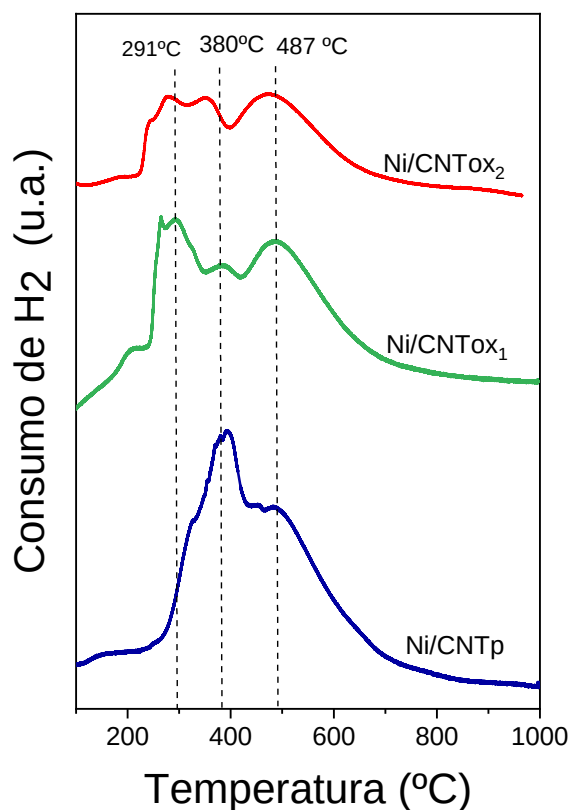


Figura 3.5 Perfiles de reducción térmica programa de los catalizadores Ni/CNTs.

3.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

Las micrografías de HR-TEM con sus respectivos histogramas de distribución de tamaño de partícula de Ni de los catalizadores Ni/CNTs se muestran en la **Figura 3.6**. Se observa que la morfología del soporte en el catalizador Ni/CNTp (**Figura 3.6a-b**) consiste en largas paredes gráficas y rectas con una mínima cantidad de defectos o carbono amorfo presente en la superficie. Además, se puede observar que la mayoría de los extremos del soporte sin modificar se encuentran cerrados y presentan un diámetro interno de 5 nm (**Figura 3.6b**). Adicionalmente, se observa claramente que la mayoría de las partículas de níquel están depositadas en el exterior del nanotubo (ver Anexo B), lo cual concuerda con el único *peak* de reducción de níquel observado a mayor temperatura mediante H₂-TPR. En las **Figuras 3.6b-f** se observa que ambos materiales de carbono oxidados presentan una mayor cantidad de defectos en sus paredes gráficas. Además, algunos tubos aparecen curvados, sugiriendo que ambos tratamientos de modificación favorecen la creación de defectos a través de la formación de grupos funcionales superficiales, en concordancia con los resultados de He-TPD/MS. Adicionalmente, se observa que la mayoría de los extremos de los nanotubos de carbono se encuentran abiertos, lo que permite la deposición de las nanopartículas de níquel en el interior de los CNTs. Este resultado concuerda con los observado por H₂-TPR. Además, una exposición prolongada de tratamientos ácidos conduce a la formación adicional de nanopartículas de carbono amorfo, que cubren los tubos más pequeños (**Figura 3.6f**), en concordancia con lo reportado por Bower y col. [117].

Los histogramas de distribución de tamaño de partículas de Ni de los catalizadores Ni/CNTp, Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂ mostraron una distribución centrada en 6.3 ± 0.3 , 3.7 ± 0.2 y 2.8 ± 0.1 nm, respectivamente. Este resultado implica que el tamaño de partícula de Ni disminuye con el aumento de intensidad del tratamiento oxidante, destacando así que la formación de GSO

mejora la dispersión de las nanopartículas de Ni.

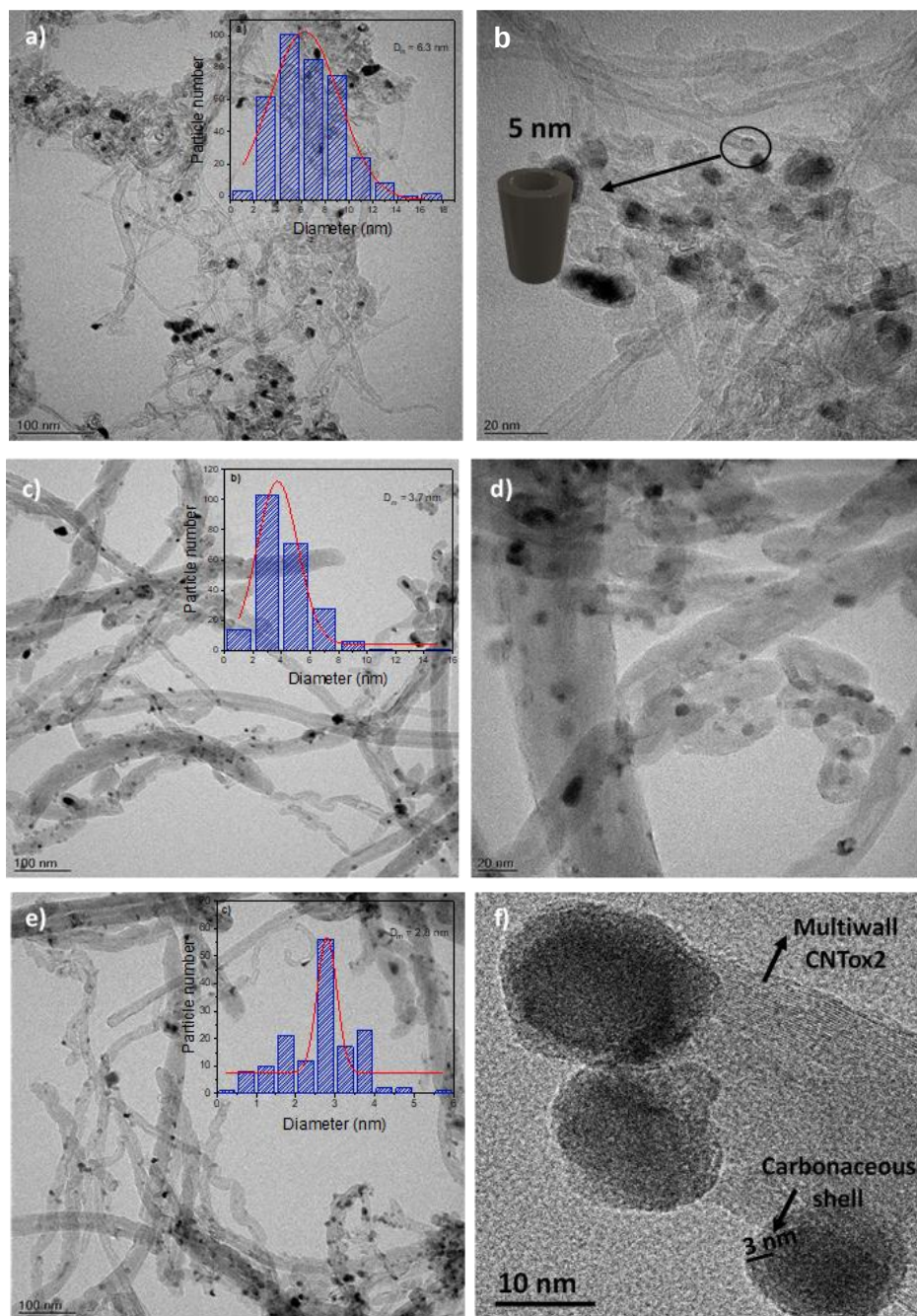


Figura 3.6 Micrografías HR-TEM de los diferentes catalizadores reducidos: **a)** y **b)** Ni/CNTp, **c)** y **d)** Ni/CNTox₁ y **e)** y **f)** Ni/CNTox₂. El grafico insertado corresponde al histograma de distribución de tamaño de partículas de níquel.

3.1.1.6 Quimisorción de CO

Para estimar la dispersión metálica de las nanopartículas de Ni, se realizaron medidas de quimisorción de CO y los resultados se encuentran resumidos en la **Tabla 3.2**. Cuando las nanopartículas de Ni se depositaron sobre los soportes oxidados CNTox₁ y CNTox₂, se detectó un pronunciado aumento del consumo de CO. En la **Tabla 3.2**, la dispersión se expresa como la razón atómica CO/Ni. En comparación con el catalizador Ni/CNTp, la relación atómica CO/Ni aumenta 5.7 y 14.8 veces para los catalizadores Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂, respectivamente. Esto sugiere que hay una mejora de la dispersión de las nanopartículas de Ni debido a la formación de GSO sobre los soportes después de la funcionalización, tanto con ácido nítrico como con la mezcla de ácidos. Estos resultados se encuentran en concordancia con reportes previos [114] y con los resultados obtenidos por He-TPD/MS. Además, el tamaño de partículas de Ni disminuye con el aumento de la intensidad del tratamiento oxidativo, lo que está en concordancia con la tendencia observada por HR-TEM. Estos resultados confirman que el aumento de los GSO, logrado mediante funcionalización con ácido, mejora la dispersión de las nanopartículas de Ni.

Tabla 3.2 Dispersión metálica de los catalizadores Ni/CNTs obtenidos mediante medidas de quimisorción de CO.

Catalizador	Consumo de CO (cm ³ g ⁻¹)	CO/Ni	Tamaño de partícula (nm)
Ni/CNTp	3.73	0.098	7
Ni/CNTox ₁	21.5	0.563	2
Ni/CNTox ₂	55.13	1.44	0.7

3.1.1.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La **Figura 3.7** muestra los espectros de XPS de la región Ni 2p_{3/2} de los diferentes catalizadores de Ni/CNTs. El ajuste de la curva de los espectros reveló tres contribuciones parcialmente solapadas para todos los catalizadores. La **Tabla 3.3** resume las energías de ligadura (BE) de la señal más intensa del componente Ni 2p_{3/2}, su proporción relativa (mostrada en paréntesis) y la razón superficial atómica Ni/C y Ni/O. Todos los catalizadores presentan una BE de 852.8 ± 0.1 eV asignado a Ni⁰ y una BE a 855.9 ± 0.1 eV correspondiente a especies NiO [112,114]. Adicionalmente, todos los catalizadores muestran un *peak* satélite a una BE de 860 eV, confirmando la presencia de Ni²⁺ [114]. Los datos también muestran que la proporción relativa (mostrada en paréntesis) de Ni⁰ es mayor que la de Ni²⁺ en todos los catalizadores, sugiriendo que parte del Ni esta interaccionando fuertemente con el soporte.

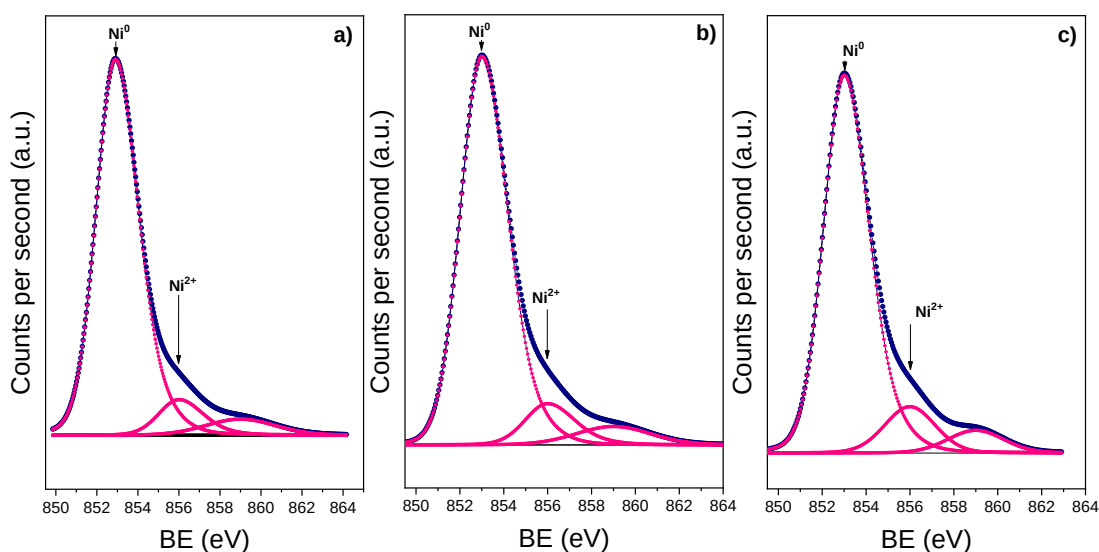


Figura 3.7 Espectros XPS de la región Ni 2p_{3/2} de los catalizadores **a)** Ni/CNTp, **b)** Ni/CNTox₁ and **c)** Ni/CNTox₂.

Tabla 3.3 Energías de ligaduras (eV) de los niveles nucleares y razones atómicas de los catalizadores.

Catalizadores	C 1s (eV)	O 1s (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	Ni/C (at./at.)	O/C (at./at.)
Ni/CNTp	284.8 (80)	530.4 (19)	852.8 (88)	0.005	0.036
	286.2 (15)	531.4 (28)	855.9 (12)		
	287.8 (5)	532.6 (34)			
		533.8 (19)			
Ni/CNTox ₁	284.8 (82)	530.4 (17)	852.9 (87)	0.007	0.035
	286.1 (14)	531.4 (18)	856.0 (13)		
	287.9 (4)	532.6 (34)			
		533.8 (31)			
Ni/CNTox ₂	284.8 (83)	530.4 (12)	852.9 (89)	0.008	0.053
	286.2 (13)	531.4 (23)	856.1 (11)		
	288.0 (4)	532.6 (27)			
		533.8 (38)			

Adicionalmente, en la **Tabla 3.3** se muestran las energías de ligadura (BE) de la región C 1s y O 1s de los catalizadores (los espectros no se muestran). Se puede observar para todos los catalizadores que para la región C 1s tiene tres contribuciones ubicadas a 284.8, 286.2 y 287.8 ± 0.1 eV, mientras que la región de O 1s presenta cuatro contribuciones a una BE de 530.4, 531.4, 532.6 y 533.8 ± 0.1 eV. En este contexto, la contribución de la región C 1s con una BE a 284.8 eV representa al carbono grafitico [105,108]; mientras que, la contribución de C 1s ubicada a una BE de 286.2 eV y la señal de O 1s a 532.6 eV corresponden al enlace C-O de grupos fenólicos y éteres [118,119]. Los grupos carbonilos/carboxilos pueden ser correlacionados con la contribución localizada a 287.8 eV (región C 1s) así como también con las BE a 530.4 y 531.4 eV (región O 1s) [120]. La contribución a 533.8 eV de la

región O 1s puede ser asignada al enlace C-O de grupos anhídridos carboxílicos. Adicionalmente, las proporciones relativas (región C 1s, mostrada en paréntesis) indica la predominancia de carbono gráfico. Además, puede ser deducido que la proporción relativa (región O 1s) asociadas a las especies ácidos carboxílicos, grupos carbonílos y grupos fenólicos/éteres disminuyen en comparación con el catalizador sin funcionalizar. Sin embargo, debe ser mencionado que la proporción relativa de las especies de oxígeno asociadas a los grupos anhídridos carboxílico (BE a 533.8 ± 0.1 eV) de los catalizadores Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂ aumentan en comparación con el catalizador Ni/CNTp. Estos resultados sugieren que, el tratamiento de oxidación favorece la formación de anhídridos carboxílicos en los CNT, en concordancia con los resultados de He-TPD/MS.

Las razones atómicas Ni/C y O/C de los catalizadores también se presentan en la **Tabla 3.3**. En el caso de los catalizadores Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂ se observa un ligero aumento de la razón Ni/C. De acuerdo con los resultados obtenidos por quimisorción de CO, se obtuvo un marcado incremento de la dispersión (la dispersión aumentó en un factor de 5.7 y 14.8 para los catalizadores Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂, respectivamente). Como se mencionó anteriormente, se puede observar una pérdida de la estructura gráfica después de los tratamientos con ácidos, lo que aumenta el número de átomos de carbono en la superficie. Al mismo tiempo que, el número de nanopartículas de Ni aumentó en la superficie, lo que lleva a la conclusión de que el aumento de la razón atómica superficial Ni/C no es significativo. Se ha observado el mismo comportamiento en la razón atómica superficial O/C sobre el catalizador Ni/CNTox₁, para el cual el aumento no fue significativo comparado con el catalizador Ni/CNTp. Sin embargo, se puede observar que la razón atómica superficial O/C sobre el catalizador Ni/CNTox₂ aumenta a pesar de la pérdida de la estructura gráfica, lo que implica un aumento significativo del número de átomos de oxígeno. Estos resultados concuerdan

con los resultados de fisisorción de N₂ y de He-TPD/MS, y confirman la mejora de la dispersión de las nanopartículas de Ni debido al aumento de la cantidad de GSO.

3.1.1.8 Medida del ángulo de contacto (θ)

Para evaluar la humectabilidad de los catalizadores Ni/CNTs se realizaron medidas del ángulo de contacto y los resultados se muestran la **Figura 3.8**. Se ha reportado que las nanopartículas hidrofílicas con un ángulo de contacto inferior a 90° tienden a formar emulsiones *oil-in-water* (o/w), mientras que las nanopartículas hidrofóbicas con un ángulo de contacto superior a 90° es probable que formen gotas de emulsión *water-in-oil* (w/o) [75]. Como se puede observar en la **Figura 3.8**, el catalizador Ni/CNTp presenta un ángulo de contacto de 143°, característico de materiales con fuerte carácter hidrofóbico. El catalizador funcionalizado con HNO₃ (Ni/CNTox₁), muestra un valor de ángulo de contacto de 127°. En contraste, luego del tratamiento con la mezcla de ácidos, el catalizador Ni/CNTox₂ solo presenta un ángulo de contacto de 25°. Este resultado indica que el tratamiento oxidante con HNO₃ reduce el carácter hidrofóbico de los CNTs de forma controlada, haciéndolo más amfifílico. En contraste, un aumento de la intensidad del tratamiento de funcionalización (mezcla de HNO₃ y H₂SO₄) disminuye drásticamente el ángulo de contacto, formando así un material extremadamente hidrofílico. Este resultado combinado con los resultados de He-TPD/MS y XPS apuntan al hecho de que el aumento de GSO producen una reducción del carácter hidrofóbico para obtener un sólido amfifílico. Sin embargo, un mayor aumento de la cantidad de GSO conduce a una mayor humectación del material incrementando su carácter hidrofílico. Adicionalmente, se ha reportado en la literatura que, si las partículas son muy

hidrofílicas (bajo θ) o muy hidrofóbicas (alto θ) tienden a permanecer dispersas en la fase acuosa o en la fase orgánica, respectivamente, dando lugar a emulsiones muy inestables [47] que coalescen rápidamente luego de su formación. Por consiguiente, los resultados obtenidos sugieren que las emulsiones formadas por los catalizadores Ni/CNTp y Ni/CNTox₂ serían menos estables que las gotas de emulsión formadas por el catalizador Ni/CNTox₁.

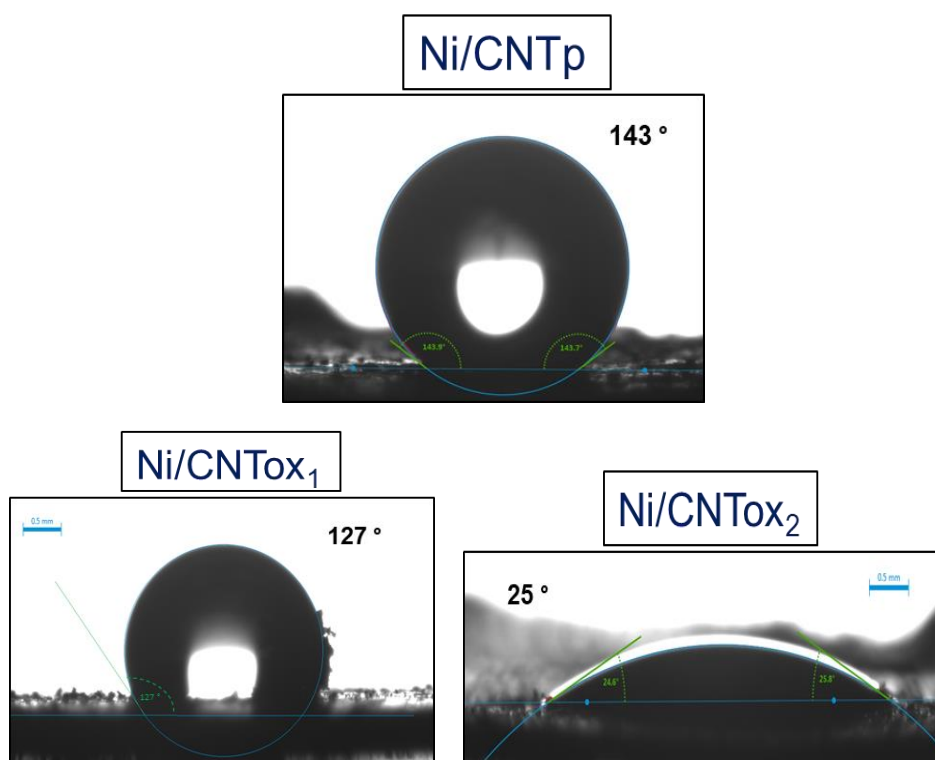


Figura 3.8 Ángulo de contacto para la serie de catalizadores estudiados. Las imágenes fueron capturadas inmediatamente después de que una gota de agua fue depositada en la superficie de los soportes prensados.

3.1.1.9 Microscopía óptica/fluorescente

En las emulsiones Pickering, la adsorción de las pequeñas partículas sólidas en la interfase acuoso-orgánico evitan estéricamente la coalescencia de las gotas y estabilizan de forma efectiva la emulsión [121]. Con el objetivo de investigar las propiedades emulsionantes de los diferentes catalizadores se obtuvieron micrografías ópticas/fluorescentes, las cuales son mostradas en las **Figura 3.9 y Figura 3.10**. Todas las emulsiones fueron preparadas bajo las mismas condiciones experimentales, manteniendo constante la razón de solvente dodecano/agua y la masa de catalizador. Cuando la mezcla de dodecano-agua fue sonicada en presencia del catalizador Ni/CNTox₁, las partículas amfifílicas fueron dispersadas en la interfase líquido-líquido y se observó la formación efectiva de gotas de emulsión (**Figura 3.9a**). Además, se puede observar que la emulsión presenta un tamaño homogéneo de gotas de 34.5 μm . Después de haber agregado un colorante fluorescente y soluble en agua, fue posible identificar el tipo de emulsión formada en presencia del catalizador Ni/CNTox₁.

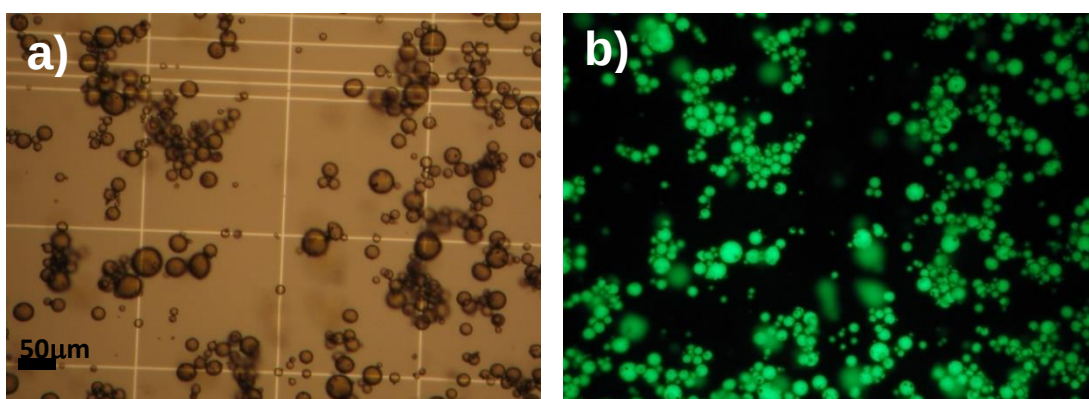


Figura 3.9 Micrografía **a)** óptica y **b)** fluorescente de las gotas de emulsion w/o estabilizadas sobre el catalizador Ni/CNTox₁. Para identificar el tipo de emulsión se adicionó un colorante fluorescente y soluble en medio acuoso (Fluoresceína de Na, color verde).

En la **Figura 3.9b**, se puede observar que el área interna de las gotas de emulsión presenta fluorescencia, demostrando así que las partículas anfifílicas Ni/CNTox₁ son capaces de formar gotas de emulsión tipo *water/oil* (w/o). Se ha reportado que, las partículas completamente hidrofílicas (o hidrofóbicas) pueden mostrar la tendencia a estar sólo en una de las fases, reduciendo así la estabilidad de las emulsiones [122]. En la **Figura 3.10** se muestran micrografías ópticas de las emulsiones formadas por los catalizadores Ni/CNTp y Ni/CNTox₂. Se puede observar claramente que después de la sonicación de la mezcla de dodecano-agua con ambos catalizadores (Ni/CNTp y Ni/CNTox₂) no se observó la formación de gotas de emulsiones.

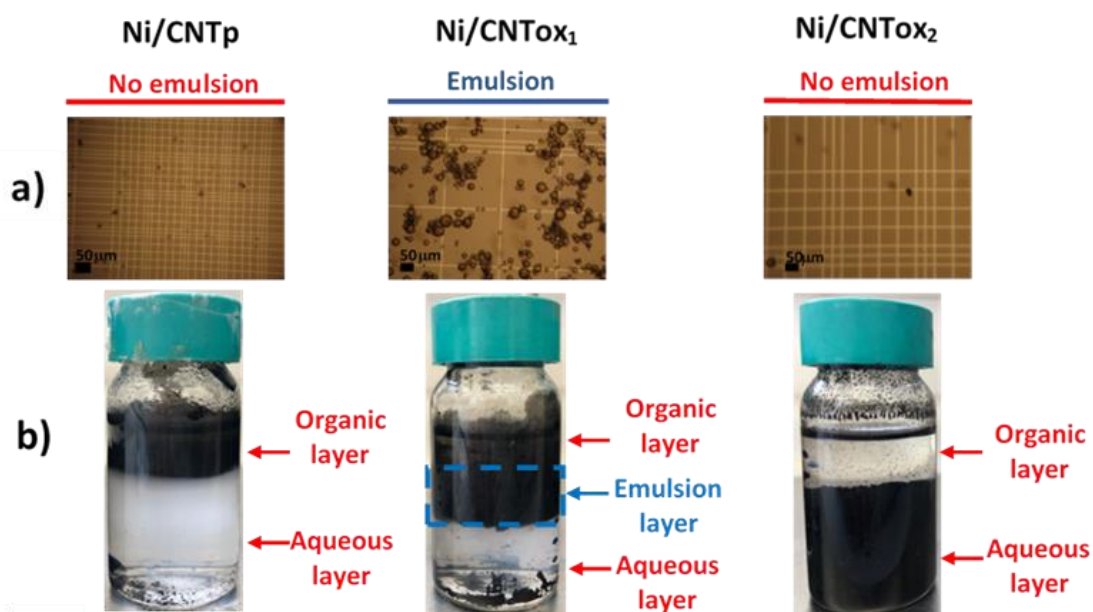


Figura 3.10 a) Micrografías ópticas de las emulsiones preparadas con los catalizadores nanohíbridos Ni/CNTp, Ni/CNTox₁ y Ni/CNTox₂ y **b)** apariencia de la emulsion luego de 30 minutos de sonicación. No se observaron gotas de emulsión sobre los catalizadores Ni/CNTp y Ni/CNTox₂.

Este resultado sugiere que sí las partículas sólidas son extremadamente hidrofóbicas (Ni/CNTp, alto valor de $\theta = 143^\circ$) o muy hidrofílicas (Ni/CNTox₂, bajo valor de $\theta = 25^\circ$) tienden a permanecer dispersas en la fase orgánica u acuosa, respectivamente (**Figura 3.10b**), en concordancia con lo observado mediante ángulo de contacto. Esto da como resultado gotas inestables que coalescen rápidamente luego de su formación. Esto a su vez implica que, si la superficie de las partículas sólidas presenta una muy alta o baja concentración de GSO (Ni/CNTp o Ni/CNTox₂) no se podrán formar emulsiones estables. Por lo tanto, el ajuste de la humectabilidad del catalizador, modificada por la severidad del tratamiento con ácido, desempeña un papel clave con respecto a la formación de emulsiones estables.

3.1.2 Medidas de actividad catalítica

La **Figura 3.11** muestra la conversión catalítica de furfural (FAL) y el rendimiento de los productos sobre los catalizadores Ni/CNTs. Se observa que cuando la reacción tiene lugar sobre el catalizador Ni/CNTp, la conversión de FAL alcanzó un 63% después de 4 horas de reacción. Además, bajo las mismas condiciones de reacción el catalizador funcionalizado Ni/CNTox₁ presentó la mayor conversión de FAL (94%), mientras que el catalizador Ni/CNTox₂ mostró una disminución en la conversión de FAL (55%). El aumento de la conversión de FAL (94%) mostrada por el catalizador Ni/CNTox₁ puede ser atribuida a una mejora en la dispersión de las partículas de níquel por efecto del aumento de los GSO, en concordancia con los resultados obtenidos por quimisorción de CO, HRTEM, XPS y He-TPD/MS.

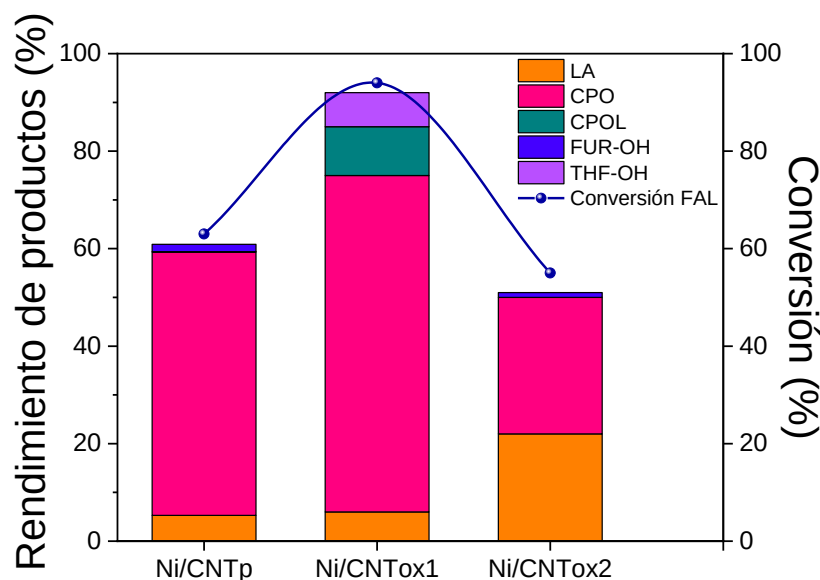


Figura 3.11 Actividad catalítica y rendimiento de productos en la hidrogenación de furfural (FAL) sobre catalizadores Ni/CNT-funcionalizados. Condiciones de reacción: 200 °C, 2.0 MPa de H₂, 4h, razón de solvente 1/1. Productos de reacción: LA: ácido levulínico; CPOL: ciclopentanol; CPO: ciclopentanona; FUR-OH: alcohol furfurílico; THF-OH: alcohol tetrahidrofurfurílico.

Sin embargo, la disminución de la conversión de FAL sobre el catalizador Ni/CNTox₂ no fue correlacionado con la dispersión metálica. Esto implica que hay otros parámetros que afectan la actividad catalítica, como por ejemplo la humectabilidad de las nanopartículas sólidas. La cantidad más baja y alta de GSO presentes sobre los catalizadores Ni/CNTp y Ni/CNTox₂ inducen más bien un carácter hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente, evitando así la formación de gotas de emulsiones estables, confirmado a través de las medidas de ángulo de contacto y micrografías ópticas. Por lo tanto, la menor conversión de FAL observada sobre el catalizador Ni/CNTp y Ni/CNTox₂ puede ser relacionado con la ausencia de formación de emulsiones estables. Jimaré y col. reportaron que las reacciones catalíticas llevadas a cabo en medio bifásico tienden a ser más lentas comparadas con la conversión en emulsiones [123]. Los autores reportaron que la formación de emulsiones estables aumenta notablemente el valor de los coeficientes volumétricos globales de transporte de masa debido al aumento de la superficie interfacial. Al aumentar los coeficientes de transporte de masa por la emulsificación producida por las partículas sólidas, la velocidad de la reacción puede ser altamente mejorada. Por lo tanto, los resultados de actividad catalítica y las propiedades amfifílicas de los catalizadores a base de Ni soportadas en CNT sugieren que la conversión catalítica de FAL sobre los catalizadores Ni/CNTp y Ni/CNTox₂ se llevó a cabo en un medio bifásico en lugar de un sistema en emulsión. Esto provoca varios problemas relacionados con la difusión del reactante hacia los sitios activos, reduciendo así la actividad catalítica resultante. En conclusión, todos los resultados indican que la mayor conversión de FAL alcanzada sobre el catalizador Ni/CNTox₁ se logra en base a dos fenómenos simultáneos: una mejora general de la dispersión de Ni junto con la posibilidad de formar gotas de emulsiones estables, logrado mediante un aumento controlado de GSO durante la funcionalización con HNO₃. Además, la **Figura 3.11** muestra el rendimiento de los productos de reacción obtenidos durante la conversión de FAL sobre los diferentes catalizadores a base de Ni soportados en CNTs

después de 4h de reacción. Se observa que el producto principal sobre el catalizador Ni/CNTp es ciclopentanona (CPO, 54%), seguido de ácido levulínico (LA, 5.3%) y alcohol furfurílico (FUR-OH, 1.5%) como productos secundarios. Cuando FAL fue convertido sobre el catalizador Ni/CNTox₁, se observó un aumento hacia la formación de CPO (69%). Como productos secundarios se detectaron ciclopentanol (CPOL, 10%), alcohol tetrahydrofurfurílico (THF-OH, 7%) y LA (6%). Para la reacción llevada a cabo sobre el catalizador Ni/CNTox₂, se observaron dos productos principales: LA (22%) y CPO (28%). Trazas de FUR-OH (1%) fue detectado.

Como se ha reportado en la literatura, furfural puede ser convertido en aditivo de combustible, así como también en productos químicos de alto valor agregado a través de diferentes rutas de reacción [29,31].

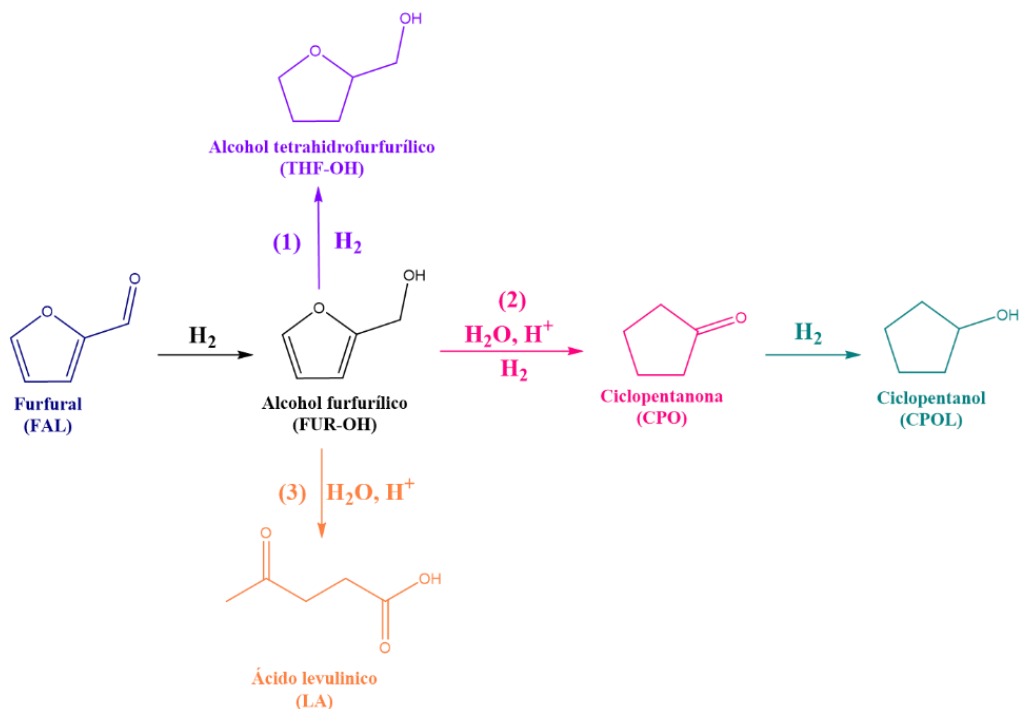


Figura 3.12 Esquema de reacción propuesto para la conversión catalítica de furfural (FAL), adaptado desde la literatura [21], mostrando las reacciones de hidrogenación, reordenamiento e hidrólisis.

La **Figura 3.12** muestra los principales productos obtenidos en la hidrogenación catalítica de FAL en medio acuoso en presencia de hidrogeno y catalizadores metal/acido-funcionalizados [29,33,39,124]. Se puede observar que FAL puede ser convertido a FUR-OH mediante hidrogenación directa del enlace C=O sobre los sitios metálicos [30]. Luego, FUR-OH puede ser transformado a través de tres rutas principales:

- 1) Hidrogenación del enlace C=C del anillo aromático para obtener THF-OH.
- 2) Reordenamiento del anillo a través de la reacción de Piancantelli [39], bajo atmósfera reductora y en medio acuoso, para formar ciclopentanona, la cual posteriormente puede ser hidrogenada a ciclopentanol.
- 3) Apertura directa del anillo a través del proceso de hidrólisis en medio ácido para obtener LA.

Bradley y col. [125] demostraron que la fuerte adsorción de furfural observada sobre metales del grupo 8-10 es debido a la interacción del orbital π con los orbitales d de los metales. Esta interacción debilita el enlace C-O, ayudando a estabilizar el complejo aldehído η^2 -(C-O) [126]. Este comportamiento podría explicar la apertura del anillo y reordenamiento de furfural a ciclopentanona sobre los catalizadores Ni/CNTp, Ni/CNTox₁ and Ni/CNTox₂ [127]. Además, Hronec y col. reportaron que cuando la reacción de furfural se realizó en atmósfera de N₂ o H₂ en ausencia de catalizador, no se detectó CPO u otros productos, indicando así que la reorganización del anillo furánico no ocurre directamente desde furfural [128]. Adicionalmente, durante la conversión catalítica de FAL en medio acuoso pueden ser formados diferentes intermediarios de reacción. Por ejemplo, 4-hidroxi-2-ciclopentenona (4HCPTO) y su producto de hidrogenación, 2-ciclopentenona (CPTO), son dos intermediarios importantes en la formación de CPO [37]. Sin embargo, durante

la conversión catalítica de FAL sobre los catalizadores nanohíbridos Ni/CNTs estos intermediarios no fueron observados. En una reacción controlada de 4HCPTO sobre el catalizador NiCu/SBA-15, Yang y col. reportaron que cuando una cantidad limitada de H_2 fue purgado, se obtuvo un 38% de 2-CPTO después de 4h de reacción, además de un 4% de CPO. Sin embargo, después de que se introdujo un exceso de H_2 en el reactor, la 2-CPTO es consumida, mientras que el rendimiento total de CPO y CPOL aumentó significativamente a 39% [36]. Por lo tanto, bajo un exceso de H_2 (por ejemplo 2.0 MPa de H_2), la formación de estos intermediarios ocurre rápidamente, y solo CPO puede ser observado. Adicionalmente, se ha reportado que el FUR-OH en presencia de sitios ácidos fuertes puede ser reordenado hacia LA [129]. Por lo tanto, el aumento de los sitios ácidos de mediana fuerza observados sobre el catalizador Ni/CNTox₂ podrían favorecer la formación de LA, en concordancia con los resultados de NH₃-TPD/MS.

Con el objetivo de enfatizar las ventajas de llevar a cabo una reacción catalítica en un sistema en emulsión, se llevó a cabo la conversión catalítica de FAL en los sistemas monofásicos acuoso y orgánico sobre el catalizador anfifílico Ni/CNTox₁. Los resultados obtenidos son mostrados en la **Figura 3.13**. Se observa que una baja conversión de FAL fue obtenida en ambos sistemas monofásicos (3% y 18% en fase acuosa y orgánica, respectivamente). La mayor conversión de FAL (34%), luego de 1 h de reacción fue observada en el sistema en emulsión. De acuerdo con estos resultados, la ausencia de formación de gotas de emulsiones estables hace que la difusión del reactante hacia los sitios activos sea más difícil, produciendo así una disminución en la conversión de FAL. Además, no podemos descartar una desactivación del catalizador producida por la adsorción irreversible de agua sobre los sitios activos [32].

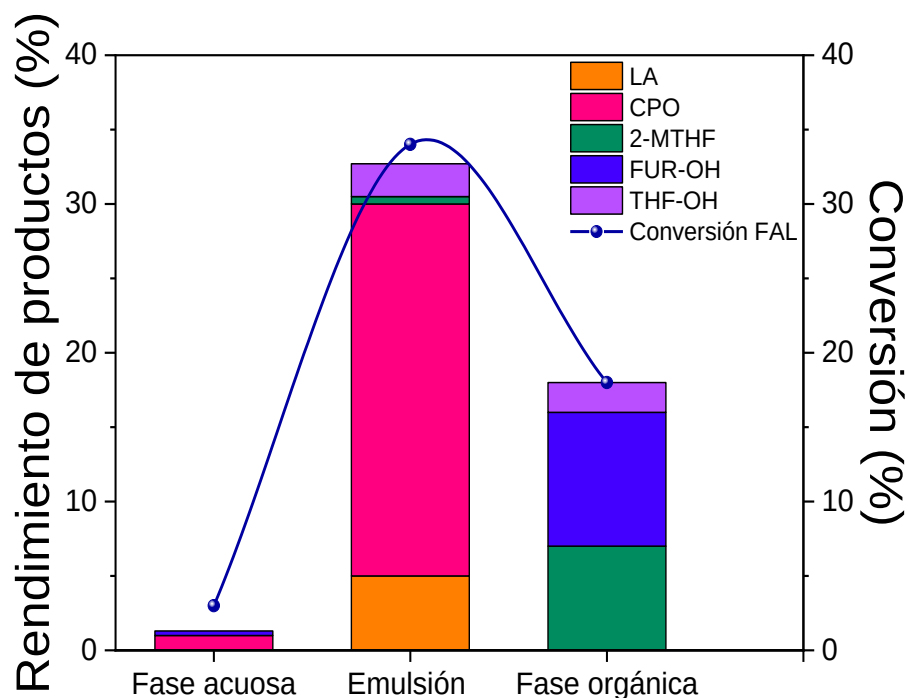


Figura 3.13 Conversión catalítica de furfural (FAL) y rendimiento de productos en fase acuosa, fase orgánica y emulsión sobre el catalizador anfifílico Ni/CNT_{ox1}. Condiciones de reacción: 200 °C, 2.0 MPa de H₂, 1h, razón de solvente 1/1. Productos de reacción: LA: ácido levulínico; CPO: ciclopentanona; FUR-OH: alcohol furfurílico; THF-OH: alcohol tetrahydrofurílico; 2-MTHF: 2-metiltetrahydrofurano.

En contraste, la mayor conversión de FAL obtenida en el sistema en emulsión puede ser atribuida a un aumento del área interfacial, producido a través de la formación de gotas de emulsiones estables. Este fenómeno permite la difusión facilitada del reactante hacia los sitios activos. La **Figura 3.13** también muestra el rendimiento de los productos obtenidos luego de 1 h de conversión de FAL en los diferentes medios de reacción. Se observa que cuando la reacción es llevada a cabo en medio orgánico, los productos principales fueron alcohol furfurílico (FUR-OH) y 2-metiltetrahydrofurano (2-

MTHF), mientras que alcohol tetrahidrofurano (THF-OH) fue obtenido en bajas cantidades. Este resultado sugiere que, en ausencia de agua solo son obtenidos los productos de hidrogenación directa de FAL. Por otro lado, cuando la reacción catalítica es llevada a cabo en medio acuoso, se obtiene como producto principal ciclopentanona (CPO) y trazas de FUR-OH. Este resultado implica que la presencia de agua inhibe en cierto grado la capacidad hidrogenante del catalizador. En contraste, cuando la conversión catalítica es llevada cabo en el sistema en emulsión, el rendimiento de CPO y ácido levulínico (LA) aumentan al doble en comparación con el rendimiento obtenido en el sistema monofásico. Además, el rendimiento de los productos de hidrogenación disminuye considerablemente.

Uno de los principales objetivos de los sistemas catalíticos en emulsiones es lograr la separación de los productos claves desde el medio de reacción en base a su solubilidad relativa. Sin embargo, los valores de solubilidad relativa de una molécula no siempre se encuentran fácilmente. De esta manera, un parámetro que ayuda a predecir el comportamiento de solubilidad de una molécula dada en un sistema *water-oil* es el coeficiente de partición octanol/agua ($\log P$). Este valor ha sido ampliamente usado como medida de la razón hidrofóbico/hidrofílico de una molécula. Un valor alto de $\log P$ indica una alta afinidad de la molécula por la fase orgánica, y viceversa [30]. La **Figura 3.14** muestra la partición de los productos de reacción entre la fase acuosa y la fase orgánica sobre los diferentes catalizadores. Se puede observar que cuando la conversión de FAL fue llevada a cabo sobre el catalizador Ni/CNTp, los productos de reacción CPO, LA y FUR-OH fueron mayormente solubles en la fase acuosa. Cuando FAL fue convertido sobre el catalizador Ni/CNTox₂, la ciclopentanona obtenida fue particionada en igual proporción entre ambas fases, mientras que LA fue mayormente solubilizado en fase orgánica. La adsorción de partículas sólidas en la interfase acuoso-orgánico requiere la humectación parcial del sólido por el agua y el solvente

orgánico. En efecto, las partículas sólidas con un alto carácter hidrofílico en la superficie podrían ser totalmente mojadas por el agua. Esta característica evita que las partículas sólidas puedan ser adsorbidas en la interfase, evitando así la formación de gotas de emulsión debido a que permanecen dispersas en la fase acuosa del sistema bifásico. Un comportamiento similar, pero en la fase orgánica puede ser esperado para partículas con un alto carácter hidrofóbico [130]. Debido a esto, en presencia de los catalizadores Ni/CNTp (partículas hidrofóbicas) y Ni/CNTox₂ (partículas hidrofílicas) FAL será convertido en un sistema bifásico en lugar de un sistema en emulsión, en concordancia con las medidas de ángulo de contacto y análisis de micrografía óptica. Además, la falta de formación de emulsiones estables desfavorece la difusión de los productos de reacción formados hacia la fase de mayor solubilidad relativa. De hecho, el valor log P de LA (-0.35) predice que el ácido levulínico se solubilizaría mayormente en la fase acuosa, sin embargo, este comportamiento fue opuesto al obtenido sobre el catalizador Ni/CNTox₂, confirmando el problema de difusión de los productos en el sistema bifásico. Por otro lado, el catalizador Ni/CNTox₁ mostró que LA se encontraba mayormente solubilizado en la fase acuosa y que el producto principal ciclopentanona fue solubilizado en la fase orgánica, en concordancia con los valores de log P (log P CPO, 0.89). Esto confirma que el catalizador Ni/CNTox₁ permite la formación de gotas de emulsión estables. Por lo tanto, la ciclopentanona migra hacia la fase orgánica luego de su formación. En contraste, el ácido levulínico permanece en la fase acuosa. Este comportamiento es mostrado en la **Figura 3.15**, en el cual la gota de emulsión formada es de tipo *water-oil*. Este resultado observado sobre el catalizador Ni/CNTox₁ ilustra la simultánea reacción y separación de los productos de reacción desde el medio reaccionante, simplificando así drásticamente los procesos de aislamiento y purificación de los productos claves.

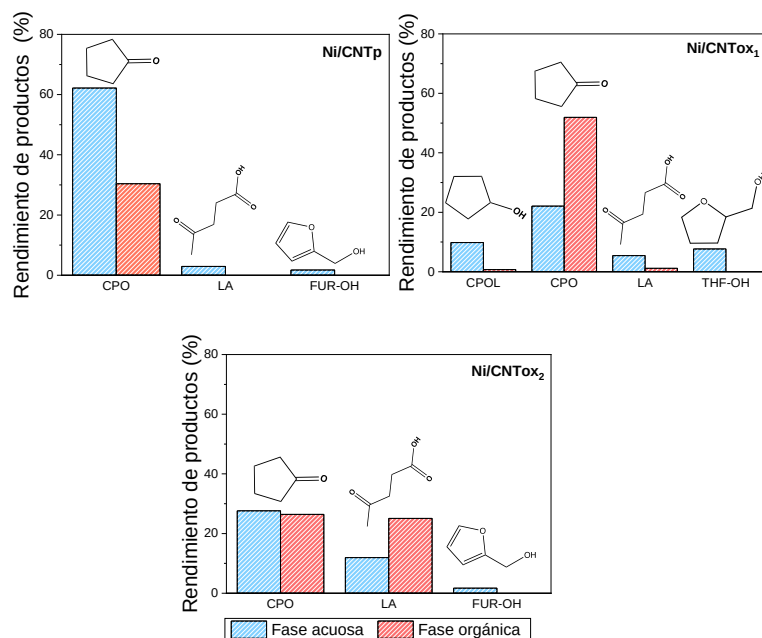


Figura 3.14 Partición de los productos de reacción entre las fases acuosas y orgánicas luego de 4 horas de reacción. Condiciones de reacción: FAL (0.232 mol L⁻¹), Ni/CNTs (Ni: 10% wt), razón de solvente 1/1, 200 °C, 2.0 MPa de H₂.

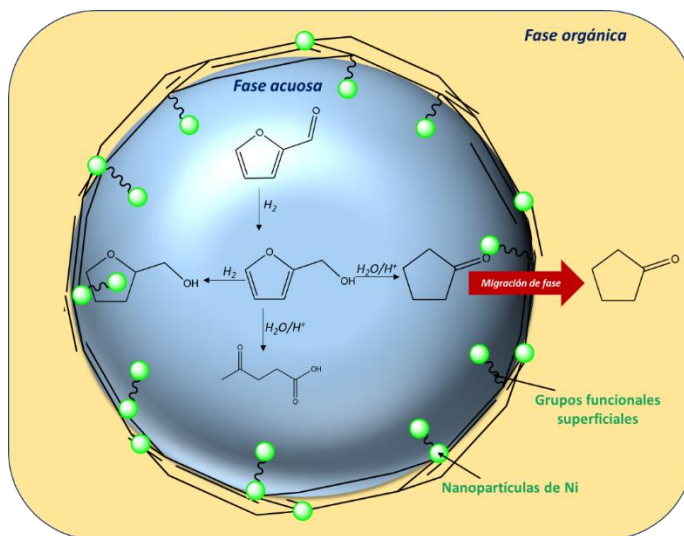


Figura 3.15 Ilustración esquemática de la reacción catalítica tomando lugar en la interfase *water-oil* de una gota de emulsión estabilizada por partículas sólidas del catalizador Ni/CNTox1.

3.2 Efecto del contenido metálico de Ni en los catalizadores soportados en nanotubos de carbono (CNT) modificados sobre la conversión de furfural en la interfase de emulsiones *water-oil*.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de actividad catalítica y selectividad de los catalizadores con diferentes contenidos de níquel soportados en nanotubo de carbono oxidados en la reacción de hidrogenación de furfural. Para el estudio del contenido metálico, los catalizadores fueron preparados con un contenido entre 2-15 % en peso de Ni. Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor batch a 2.0 MPa de H₂, 200 °C y una razón de solvente dodecano/agua de 1/1.

3.2.1 Caracterización de soportes y catalizadores

3.2.1.1 Descomposición térmica programada acoplada a masas (He-TPD/MS)

En la **Figura 3.16** se muestran los perfiles de descomposición térmica programada acoplado a masas de los nanotubos de carbono puro y oxidados. La **Figura 3.16a** muestra que el soporte CNTox presenta un aumento de la intensidad de la señal entre 300 y 470 °C. Además, se observa un notable incremento de la intensidad de la señal de descomposición entre 470-790 y 790-890 °C. Este resultado indica que la funcionalización química bajo las condiciones descritas generó un aumento de la concentración de GSO. Adicionalmente, al seguir la evolución de las señales de CO y CO₂ por espectrometría de masas, es posible identificar la presencia de diversos GSO presentes en los materiales de carbono [106]. La evolución de la señal de CO (**Figura 3.16b**) del soporte CNTp presenta dos *peaks* de descomposición: el primero en el rango intermedio de temperatura (455-560 °C) y el segundo en el rango de alta temperatura (560-815 °C).

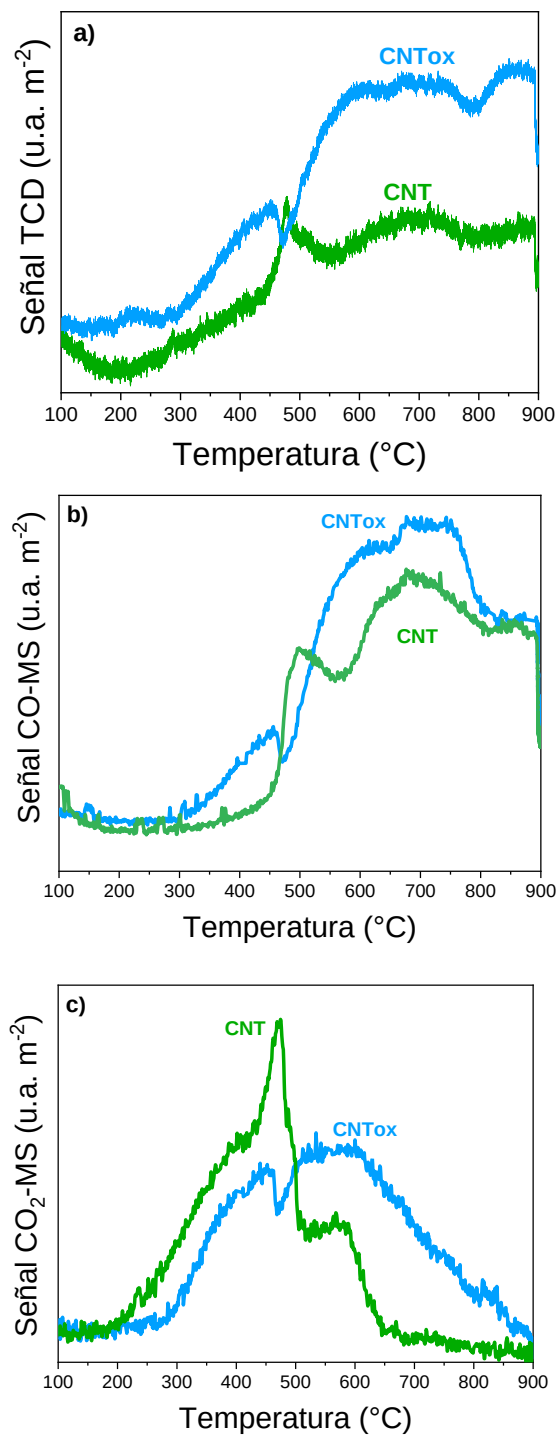


Figura 3.16 Perfiles de He-TPD/MS del soporte puro (CNTp) y el soporte modificado (CNTox). Las gráficas corresponden a la: **a)** señal del detector, **b)** señal CO-MS y **c)** señal CO₂-MS.

Por otro lado, el soporte modificado con ácido nítrico (CNTox) muestra tres *peaks* de descomposición: el primero a baja temperatura (300-470 °C), el segundo a temperatura intermedia (470-660 °C) y el tercero a alta temperatura (660-820 °C) de descomposición. De acuerdo con reportes previos [92,108], estos *peaks* provienen de la descomposición de los grupos aldehídos (227-427 °C), anhídridos carboxílicos (527-677 °C) y fenoles/éteres (677-727 °C), que conducen a la formación de CO, indicando la presencia de grupos funcionales con acidez débil, neutra y básicos [105–107]. Por otra parte, la evolución de la señal de CO₂ (**Figura 3.16c**) del soporte puro (CNTp) muestra tres *peaks* de descomposición: el primero corresponde a la descomposición de grupos de baja temperatura (200-430 °C), mientras que el segundo y tercer *peak* corresponden a la descomposición de grupos de temperatura media entre 430-515 °C y 515-650 °C, respectivamente. Por otra parte, el soporte modificado CNTox presentó dos *peaks* de descomposición: el primero corresponde a la descomposición de grupos a temperatura baja (280-470°C), mientras que el segundo *peak* ancho corresponde a la descomposición a grupos de temperatura media-alta (470-900 °C). Los *peaks* que aparecen en el perfil de CO₂-MS pueden ser asignados a grupos ácidos carboxílicos (227-427 °C), anhídridos carboxílicos (527-677 °C) y lactonas (627-827 °C) [92]. La descomposición de estos grupos funcionales libera CO₂ y es consistente con la presencia de grupos ácidos fuertes [108]. En consecuencia, estos resultados muestran que la funcionalización oxidativa bajo las condiciones indicadas favorece la formación de grupos tipo aldehídos, anhídridos carboxílicos, fenólicos/éteres, indicando la presencia de grupos funcionales con acidez débil. Por otra parte, el soporte puro (CNTp) presentó una menor concentración de grupos funcionales superficiales, sin embargo, la presencia de grupos funcionales de tipo ácidos carboxílicos y lactónicos le otorgan al soporte una mayor acidez superficial.

3.2.1.2 Desorción térmica programada de NH_3 acoplada a masas (NH_3 -TPD/MS)

La **Figura 3.17** muestra el perfil de TPD- NH_3 del soporte sin modificar (CNTp) y del soporte impregnado con ácido nítrico (CNTox). De acuerdo a lo reportado previamente en la literatura, la fuerza ácida de los sitios puede ser clasificada como sitios ácidos débiles ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$), sitios de acidez media ($300\text{ }^\circ\text{C} < T < 500\text{ }^\circ\text{C}$) y sitios ácidos fuertes ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) [131]. En la **Figura 3.17** se observa que el soporte sin modificar, CNTp, presenta una alta contribución de sitios ácidos débiles, seguida de una menor contribución de sitios de acidez media. Además, el soporte CNTp presenta una señal en el rango de temperatura mayor a $500\text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a sitios de acidez fuerte. Por otra parte, se observa que el soporte CNTox presenta una banda ancha en el rango de desorción de $100\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a la presencia de sitios con acidez débil y media.

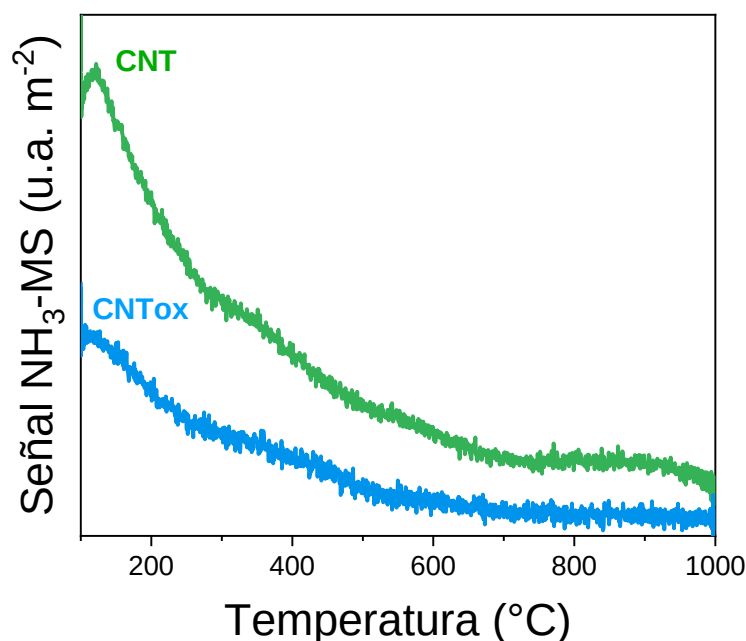


Figura 3.17 Perfiles de NH_3 -TPD/MS del soporte puro (CNTp) y el soporte modificado (CNTox).

En consecuencia, el soporte sin modificar (CNTp) presenta una mayor acidez superficial que el soporte modificado CNTox, atribuida a la presencia de grupos funcionales superficiales de tipo lactónicos y ácidos carboxílicos en concordancia con lo observado por He-TPD/MS.

En la **Figura 3.18** se muestra el perfil de NH₃-TPD/MS de la serie de catalizadores xNi/CNTox ($x = 2, 7, 10$ y 15%). En términos de fuerza ácida, se observa que la mayoría de los sitios ácidos presentados en los catalizadores son débiles (bajo 300 °C) con una menor contribución de sitios de acidez media (300 - 500 °C). Estos sitios ácidos presentes en los catalizadores nanohíbridos xNi/CNTox surgen de los diferentes GSO formados durante el tratamiento de funcionalización del soporte.

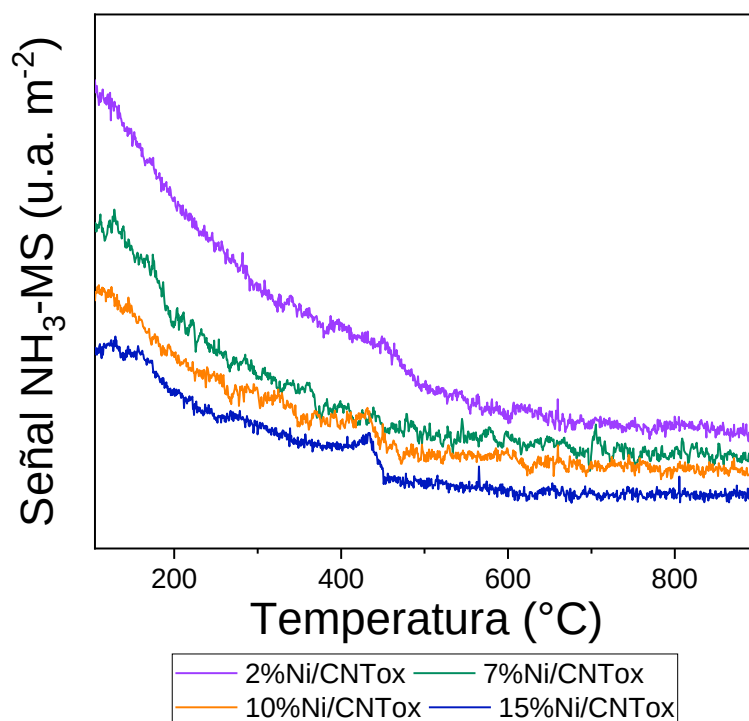


Figura 3.18 Perfiles de NH₃-TPD/MS de los catalizadores con un contenido metálico de Ni entre 2-15 % en peso.

Además, como se puede observar en la **Figura 3.18**, la cantidad de amoníaco desorbido disminuye en el siguiente orden: 2%Ni/CNTox > 7%Ni/CNTox > 10%Ni/CNTox > 15%Ni/CNTox. Se ha reportado que los GSO juegan un rol clave sobre las propiedades finales de los catalizadores. Bowden y col. demostraron que los grupos funcionales superficiales presentes en el soporte del catalizador actúan como centros de anclaje de las nanopartículas metálicas [132]. Por consiguiente, la tendencia experimental indica que un aumento del contenido de Ni reduce la densidad de sitios ácidos superficiales. Esto implica que las nanopartículas de Ni son ancladas y dispersadas preferentemente sobre los GSO, produciendo así una disminución de la densidad de sitios ácidos.

3.2.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

En la **Figura 3.19** se muestran los difractogramas del soporte puro (CNTp), el soporte funcionalizado (CNTox) y la serie de catalizadores xNi/CNTs (x = 2, 7, 10 y 15%). Todos los catalizadores y soportes de CNTs presentan los *peaks* de difracción a 25.9 y 42.7° (2θ), correspondiente a los planos de difracción (002) y (100) del grafito, respectivamente (ICDD N°01-075-0444) [107]. Además, este resultado muestra que el tratamiento con ácido nítrico bajo las condiciones descritas no produce pérdida de estructura gráfica. Adicionalmente, los catalizadores xNi/CNTs muestran los *peaks* de difracción a 44.2 y 51.7° (2θ), los cuales corresponden a los *peaks* característicos de los planos cristalinos (111) y (200) de Ni⁰ (JCPDS 04-0850). Además, el *peak* de difracción ubicado a 43.1°, el cual se encuentra parcialmente solapado con el plano (100) del grafito, puede ser asignado a NiO. Se puede observar que la intensidad de los *peaks* de difracción observados a 44.2 y 51.7° (correspondiente a Ni⁰) aumentan gradualmente con el incremento del contenido de Ni, lo cual es consistente con el contenido

de Ni en los catalizadores. La presencia de NiO en los catalizadores puede ser atribuido a la fuerte interacción de algunas especies de óxido de níquel con el soporte o a la capa de pasivación.

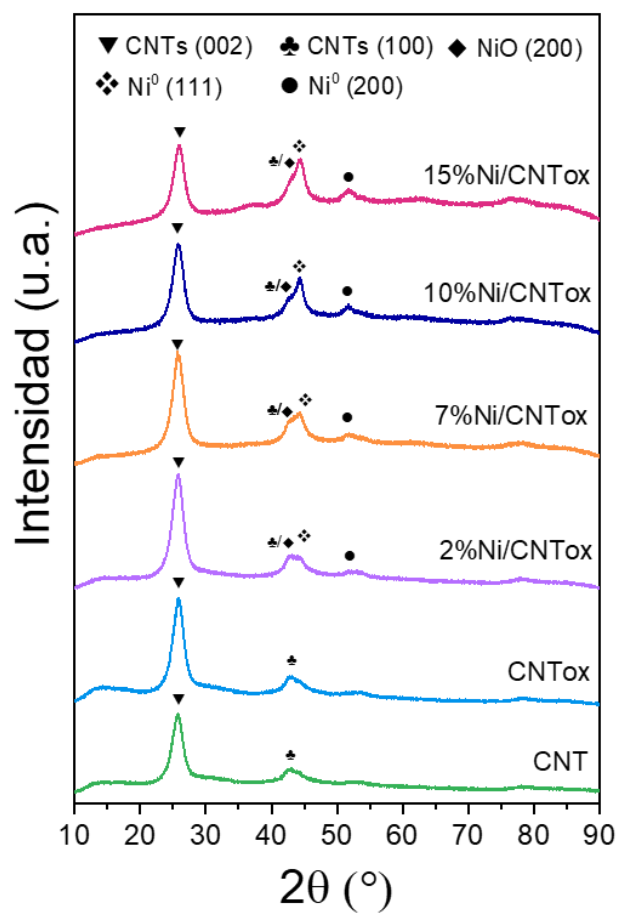


Figura 3.19 Patrones de XRD del soporte puro y funcionalizado y de los catalizadores nanohíbridos xNi/CNTs ($x = 2, 7, 10$ y 15%).

3.2.1.4 Fisisorción de N₂ a -196 °C

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de los soportes CNTs y de los catalizadores nanohíbridos xNi/CNTs ($x = 2, 7, 10$ y 15%) son mostrados en la **Figura 3.20**. Se puede observar que, el soporte puro (CNTp) y el soporte oxidado (CNTox) muestran una isoterma tipo II (**Figura 3.20a**), típica de materiales macroporosos, en base a la clasificación IUPAC [95]. Adicionalmente, en la **Fig. 3.20a** se muestran sus correspondientes gráficas de BJH (insertadas en el gráfico). En esta figura, el soporte puro CNTp presenta un promedio de diámetro de poros centrado en 42 nm, mientras que el soporte modificado, CNTox muestra un promedio de diámetro de poros a 37 nm.

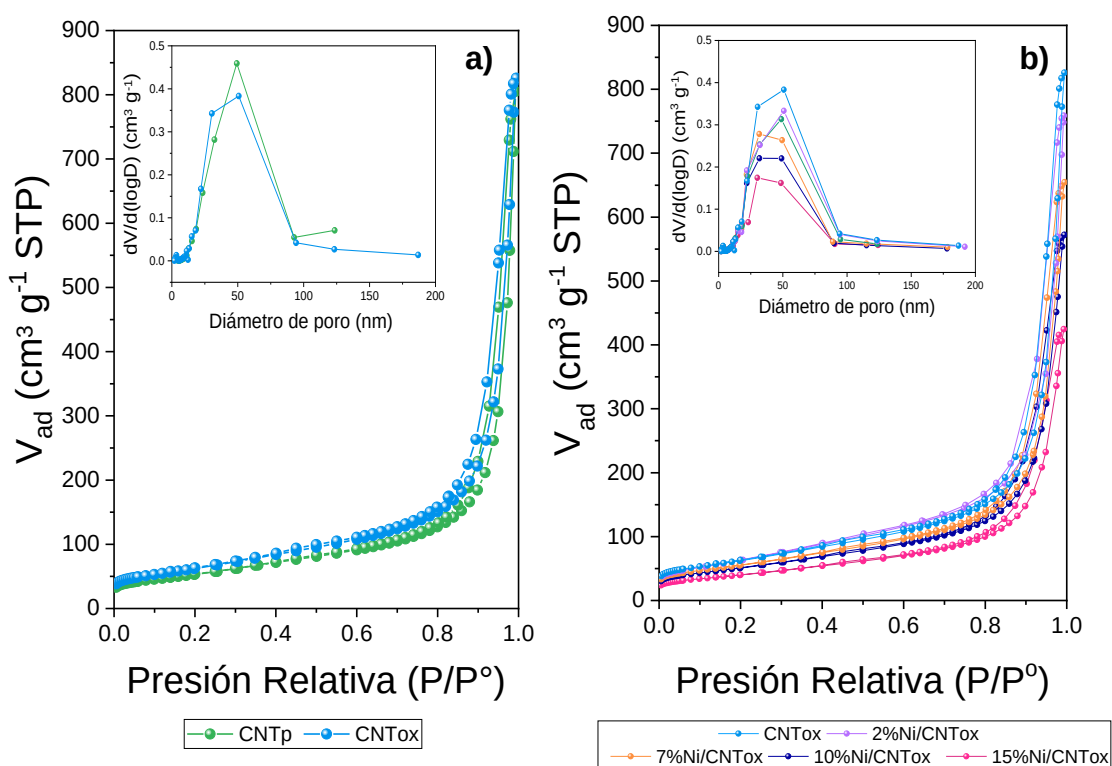


Figura 3.20 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y los cálculos de BJH (insertados) de **a)** soportes CNTs calcinados y **b)** catalizadores xNi/CNTox ($x = 2, 7, 10$ y 15%).

De acuerdo con los valores promedio de diámetro de poros, ambos soportes presentan la contribución de estructuras mesoporosas. Sin embargo, no podemos descartar la contribución de estructuras macroporosas. Adicionalmente, estos resultados sugieren que el tratamiento oxidante con HNO_3 no modifica las propiedades texturales del soporte, en concordancia con lo observado por XRD. En **Figura 3.20b** se observa que todos los catalizadores presentan una isoterma tipo II, correspondiente a sólidos macroporosos [95]. Adicionalmente, se observa que a medida que se aumenta el contenido de níquel, la cantidad adsorbida de N_2 disminuye, lo cual es consistente con la deposición de las partículas de níquel.

En la **Tabla 3.4** se resumen los resultados obtenidos de superficie específica (S_{BET}), superficie específica estimada (S^*_{BET}), volumen total de poros (V_p) y diámetro de poros (d_p) de los soportes y los catalizadores $x\text{Ni/CNTs}$ ($x = 2, 7, 10$ y 15%). Se observa que la superficie específica aumenta ligeramente (considerando un error de la medida de S_{BET} de 10%) luego de que los CNTs son oxidados con ácido nítrico. Este resultado sugiere que el proceso de funcionalización con ácido nítrico, bajo las condiciones experimentales descritas, produciría una apertura de los extremos de los nanotubos de carbono, aumentando la superficie específica disponible. Un comportamiento similar ha sido reportado por Dongil y col. [111] en la hidrogenación de guaiacol sobre catalizadores de Ni/CNTs modificados. Por otra parte, la comparación de los valores de S_{BET} con S^*_{BET} de los catalizadores a base de níquel con distinto contenido metálico (**Tabla 3.4**) muestran que a medida que aumenta el contenido de Ni metálico desde un 2 hasta 10% , la superficie específica no muestra variación significativa, sugiriendo que el Ni estaría altamente disperso. Sin embargo, el catalizador con un 15% en peso de Ni ($15\%\text{Ni/CNTox}$) presenta una disminución considerable de superficie específica. Estos resultados sugieren que sobre el catalizador $15\%\text{Ni/CNTox}$ existiría un bloqueo parcial de poros del soporte. Esta observación concuerda

bien con los resultados determinados para el volumen total de poros. Como se puede ver en la **Tabla 3.4**, todos los catalizadores mostraron un diámetro de poro promedio similar, lo que implica que este parámetro no fue modificado significativamente por el contenido de Ni.

Tabla 3.4 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores xNi/CNTs (x = 2, 7, 10 y 15%) calcinados, determinados mediante fisisorción de N₂.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S* _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	V _p ^b (cm ³ g ⁻¹)	dp ^c (nm)
CNTp	190	-	1.23	41.8
CNTox	224	-	1.27	37.6
2%Ni/CNTox	187	219	1.09	38.2
7%Ni/CNTox	198	208	1.01	34.0
10%Ni/CNTox	184	202	0.88	32.5
15%Ni/CNTox	144	190	0.65	31.6

^a Superficie específica estimada, calculada en base a la contribución del soporte (El valor de S_{BET} de los soportes CNTs, S*_{BET}= S_{BET}(soporte) X %CNT(en cataliz.))

^b Registrado a una presión relativa de 0.96.

^c Estimado mediante 4V/A de BET. Donde V es referido del volumen total de poros y A área superficial.

3.2.1.5 Reducción térmica programada acoplada a masas (H₂-TPR/MS)

En la **Figura 3.21** se muestran los perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores nanohíbridos xNi/CNTs ($x = 2, 7, 10$ y 15%). Se puede observar que todos los catalizadores presentan tres *peaks* de reducción a 290, 376 y 482 °C. En el trabajo publicado por Suhong y col. observaron que se pueden obtener diferentes perfiles de H₂-TPR dependiendo de la superficie química, tamaño de partícula y/o ubicación en el soporte [113]. Por lo tanto, el *peak* de reducción observado a 376 °C puede ser asignado a la reducción de especies de NiO ubicadas en la pared exterior de los CNTs [108,111].

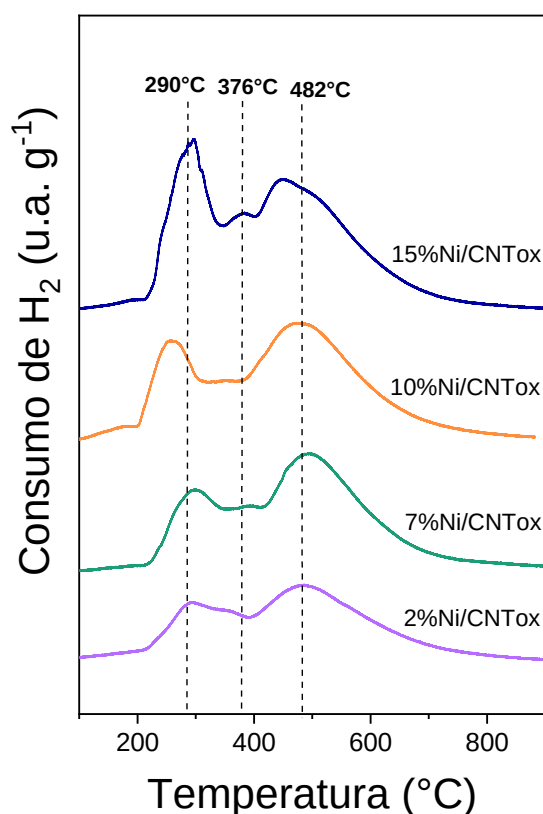


Figura 3.21 Perfil de H₂-TPR/MS de los catalizadores xNi/CNTox con un contenido metálico de Ni entre 2-15 % en peso.

Con respecto al *peak* de reducción observado a 290°C puede ser atribuido a la reducción de nanopartículas de NiO con diferente fuerza de interacción con el soporte o a la reducción de las nanopartículas de NiO depositadas en el interior del nanotubo de carbono [112]. Estos resultados sugieren que las nanopartículas de níquel ubicadas en el interior del nanotubo de carbono son más fáciles de reducir que aquellas ubicadas en la superficie externa [114] debido a que la superficie interna es menos reactiva que la defectuosa superficie externa. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado previamente por Dongil y col. [111]. Si consideramos que la etapa previa de oxidación puede haber abierto en cierto grado los extremos de los nanotubos de carbono, esto podría explicar la presencia del *peak* de reducción observado a bajas temperaturas. Adicionalmente, se ha reportado que el *peak* de reducción observado a altas temperaturas cercanas a 482 °C es asociado a la reducción del soporte con formación de metano [116].

En la **Tabla 3.5** se resumen los resultados de consumo parcial y total de H₂ y reducibilidad de los catalizadores xNi/CNTox. Estos resultados fueron determinados por deconvolución de sus respectivos perfiles de H₂-TPR. En base a estos datos, se observa un aumento significativo del consumo total de H₂ a medida que aumenta el contenido de Ni. Además, para todos los catalizadores se observa que el consumo de H₂ asociado a la reducción de nanopartículas de NiO a 280 °C se ve altamente favorecido en comparación a las observadas a 370 °C. Este comportamiento es asociado con la deposición preferencial de las nanopartículas de Ni en el interior de los nanotubos de carbono debido a las fuerzas capilares de los tubos [115]. Además, la reducibilidad de todos los catalizadores es similar (85-90 %), lo que sugiere una fuerte interacción de algunas especies de NiO con el soporte, en concordancia con los resultados de XRD.

Tabla 3.5 Consumo total y parcial de hidrogeno (mmol g^{-1}) and reducibilidad (%) de los catalizadores $x\text{Ni/CNTox}$ ($x = 2, 7, 10$ and 15%) obtenidos por deconvolución Gaussiana de los perfiles de H_2 -TPR.

Catalizadores	Consumo de H_2 (mmol g^{-1})			Reducibilidad (%)
	Peak 1	Peak 2	Total	
	(280 °C)	(370 °C)		
2%Ni/CNTox	0.212	0.029	0.241	90
7%Ni/CNTox	0.672	0.123	0.795	85
10%Ni/CNTox	0.891	0.288	1.178	88
15%Ni/CNTox	1.569	0.219	1.788	89

3.2.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la **Figura 3.22** se muestran las micrografías TEM de los catalizadores $x\text{Ni/CNTox}$ ($x = 2, 7, 10$ y 15%), y los correspondientes histogramas de la distribución de tamaño de partículas de Ni. Se puede observar que en todos los catalizadores (**Figura 3.22a-d**) la morfología del soporte oxidado consiste en largas paredes gráficas con presencia de defectos creados durante el proceso de funcionalización. Además, se puede observar que la mayoría de los extremos del soporte se encuentran abiertos, lo que permite la deposición de las nanopartículas de Ni en el interior de los canales de los CNTs. Esta observación se encuentra en concordancia con los *peaks* de reducción de níquel obtenidos por H_2 -TPR. Los histogramas de distribución de tamaño de partículas de Ni de los catalizadores 2, 7, 10 y $15\%\text{Ni/CNTox}$ mostraron una distribución centrada en 9.2 ± 0.3 nm, 6.7 ± 0.1 nm, 7.4 ± 0.1 nm and 7.2 ± 0.2 nm, respectivamente. Este resultado sugiere

que a medida que aumenta el contenido de Ni no se observa un cambio significativo en el tamaño de las partículas de níquel, sugiriendo una distribución homogénea de las nanopartículas sobre el soporte.

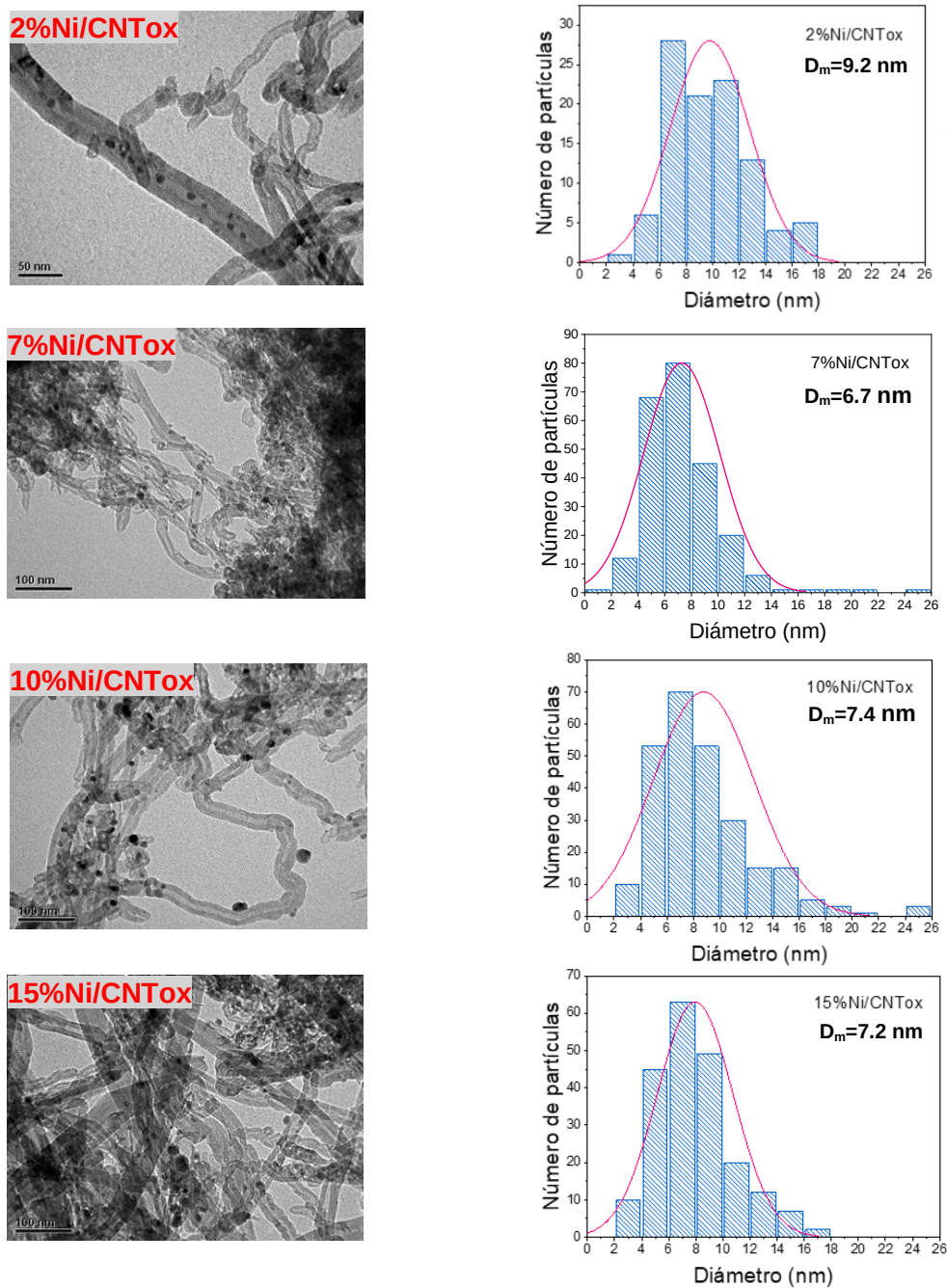


Figura 3.22 Imágenes TEM y distribución de tamaño de partícula de los catalizadores soportados en CNTox con distinto contenido de Ni.

3.2.1.7 Quimisorción de CO

La **Tabla 3.6** resume los resultados de quimisorción de CO de los catalizadores nanohíbridos xNi/CNTox (x = 2, 7, 10 and 15%). Se puede observar que el consumo de CO aumenta a medida que el contenido de Ni aumenta. Además, en la **Tabla 3.6** se expresa la dispersión como la razón atómica CO/Ni. La razón atómica CO/Ni demuestra que la dispersión no presenta una variación significativa con el aumento del contenido de Ni en los catalizadores. Este resultado sugiere que las nanopartículas de Ni se dispersan homogéneamente sobre la superficie de los CNT oxidados. Adicionalmente, el promedio de tamaño de partícula de 10.2 nm concuerda bien con los resultados obtenidos mediante TEM.

Tabla 3.6 Dispersión metálica de los catalizadores Ni/CNTs obtenidos mediante medidas de quimisorción de CO.

Catalizador	Consumo de CO (cm ³ g ⁻¹)	CO/Ni	Tamaño de partícula (nm)
2%Ni/CNTox	0.49	0.09	11.5
7%Ni/CNTox	1.87	0.10	9.6
10%Ni/CNTox	2.44	0.10	10.6
15%Ni/CNTox	4.19	0.11	9.2

3.2.1.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La **Figura 3.23** muestra los espectros de la región Ni 2p_{3/2} de los catalizadores nanohíbridos xNi/CNTox (x = 2, 7, 10 y 15%) medidos mediante XPS. El ajuste de la curva revela tres *peaks* parcialmente solapados.

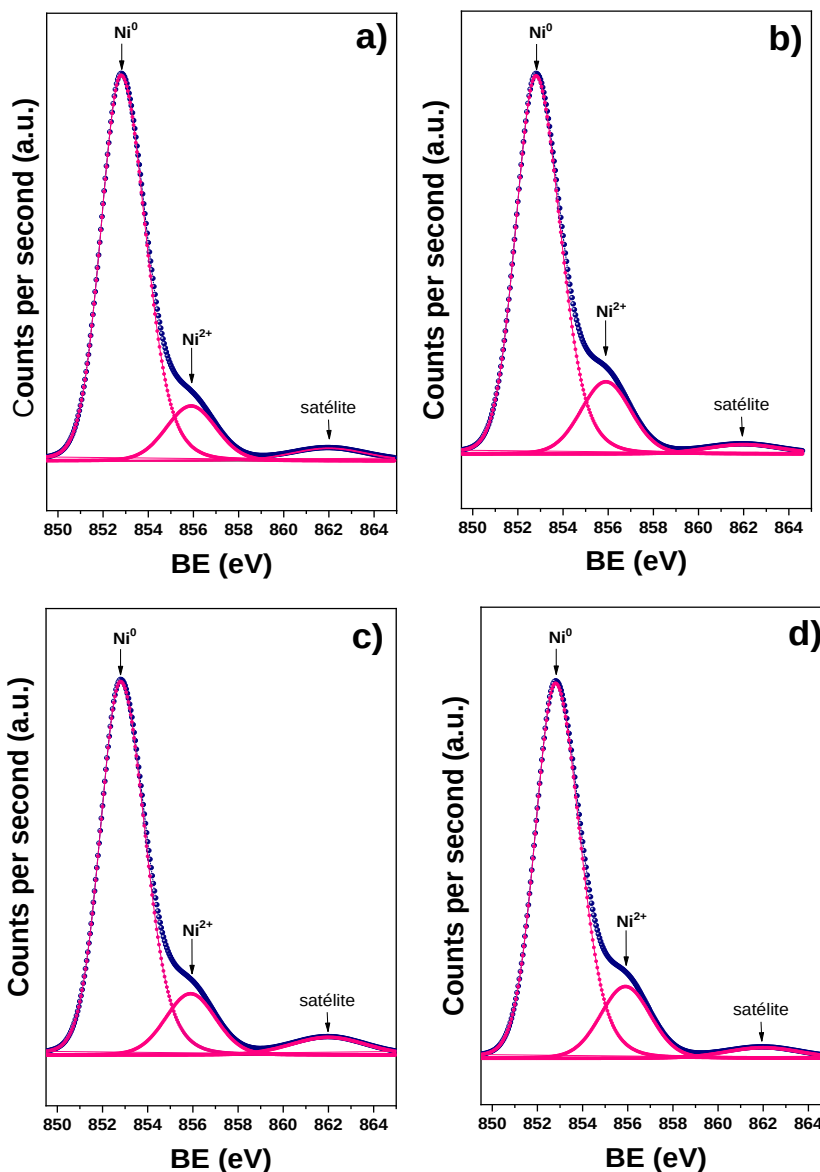


Figura 3.23 Espectros XPS de la región Ni 2p de los catalizadores **a)** 2%Ni/CNTox, **b)** 7%Ni/CNTox, **c)** 10%Ni/CNTox y **d)** 15%Ni/CNTox.

En la **Tabla 3.7** se resumen las energías de ligadura (BE) de la señal más intensa del componente Ni 2p_{3/2}, su proporción relativa (mostrada en paréntesis) y la razón atómica superficial Ni/C. Se puede observar que todos los catalizadores presentan un *peak* a una BE de 852.8 ± 0.1 eV asignado a Ni⁰ y, un segundo *peak* a una BE de 855.9 ± 0.1 eV correspondiente a especies NiO [112,114]. Adicionalmente, en todos los catalizadores se observa un *peak* satélite a una BE de 862 eV, confirmando la presencia de Ni²⁺ [114]. Los resultados de proporción relativa (mostrada en paréntesis) indican que las especies de Ni⁰ se encuentran en mayor proporción que la de Ni²⁺ en todos los catalizadores. Este resultado sugiere que parte de las especies de Ni esta interaccionando fuertemente con el soporte. Esto, a su vez, va de la mano con el grado de reducibilidad (85-90%) obtenido por H₂-TPR y XRD.

Tabla 3.7 Energías de ligaduras (eV) y razones atómicas superficial de los catalizadores Ni/CNTox con distintos contenidos metálico.

Catalizador	C 1s (eV)	O 1s (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	Ni/C (at./at.)
2%Ni/CNTox	284.8 (79)	531.3 (24)	852.8 (87)	0.0011
	286.1 (17)	532.6 (35)	855.9 (13)	
	288.0 (4)	533.8 (41)		
7%Ni/CNTox	284.8 (81)	531.3 (20)	852.8 (86)	0.0026
	286.1 (16)	532.6 (36)	856.0 (14)	
	287.9 (3)	533.8 (44)		
10%Ni/CNTox	284.8 (78)	531.3 (27)	852.7 (85)	0.0037
	286.2 (18)	532.6 (34)	856.0 (15)	
	288.0 (4)	533.8 (39)		
15%Ni/CNTox	284.8 (80)	531.3 (23)	852.8 (88)	0.0050
	286.2 (15)	532.6 (35)	856.0 (12)	
	288.0 (5)	533.8 (42)		

Adicionalmente, la **Tabla 3.7** también muestra las energías de ligadura (BEs) asociadas a la región C 1s y O 1s de los catalizadores (no se muestran los espectros). Para todos los catalizadores, se puede observar que la región C 1s consiste en tres contribuciones localizadas a 284.8, 286.2 y 288.0 ± 0.1 eV. La región O 1s también presenta tres contribuciones ubicadas a una BE de 531.3, 532.6 y 533.8 ± 0.1 eV. Con respecto a la región C 1s, la contribución con BE a 284.8 eV representa al carbono gráfico [105,108]. La contribución de la región C 1s con una BE a 286.2 eV y la señal de la región O 1s a 532.6 eV corresponde al enlace C-O de grupos fenólicos y éteres [118,119]. La presencia de grupos carboxílicos/carbonilos puede ser correlacionada con la contribución ubicada a 288.0 eV (región C 1s) y 531.4 eV (región O 1s) [120]. La contribución localizada a 533.8 eV de la región O 1s puede ser asignada al enlace C-O en grupos anhídridos carboxílicos. Además, la proporción relativa de las especies de carbono de todos los catalizadores muestra similar composición y la especie predominante corresponde a la estructura gráfica del soporte. Adicionalmente, se observa que la proporción relativa (región O 1s) no cambia con el aumento del contenido de Ni y confirma la generación de diferentes GSO, producidos durante el proceso de funcionalización del soporte CNT.

La razón atómica superficial Ni/C es una medida directa de la distribución del Ni sobre la superficie externa del soporte. La **Figura 3.24** muestra la relación entre la razón atómica superficial Ni/C y el contenido de Ni en los catalizadores soportados en CNT. En la figura se observa que la razón atómica Ni/C aumenta linealmente en función del contenido de Ni impregnado. Este resultado sugiere que las partículas de Ni se encuentran dispersas homogéneamente sobre la superficie del soporte, en concordancia con los resultados observado mediante quimisorción de CO y TEM.

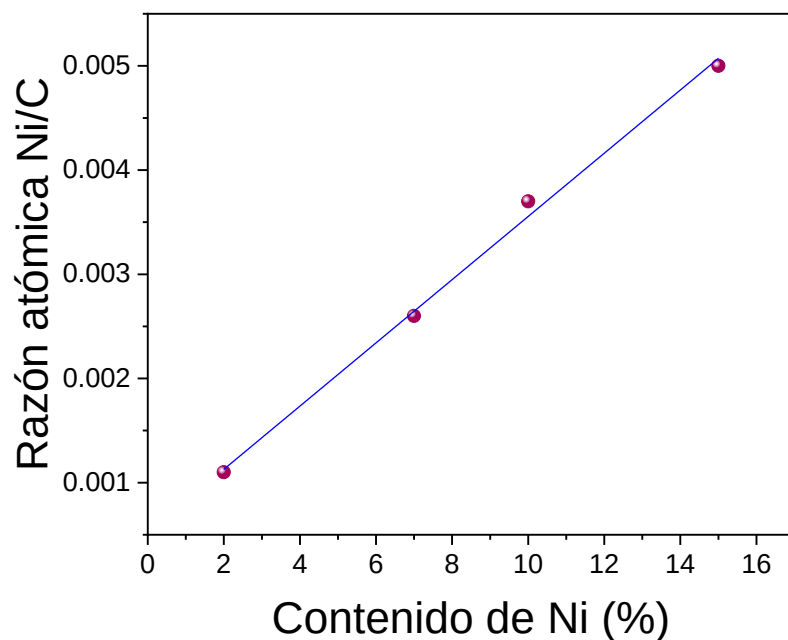


Figura 3.24 Relación entre la razón atómica Ni/C obtenida mediante los análisis de XPS y el contenido de Ni (%) para la serie de catalizadores xNi/CNTox.

3.2.1.9 Medidas del ángulo de contacto

Para evaluar el efecto del contenido de Ni en la humectabilidad de los catalizadores nanohíbridos xNi/CNTox se realizaron medidas del ángulo de contacto, y su resultado son mostrados en la **Figura 3.25**. Para las partículas que estabilizan las emulsiones Pickering, el ángulo de contacto θ es el equivalente del HLB (equilibrio hidrofílico-lipofílico) de los agentes tensioactivos [90]. Como se mencionó anteriormente, las partículas sólidas con un ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$ tienden a formar emulsiones o/w, mientras que las partículas sólidas que forman en la interfase un $\theta > 90^\circ$ estabilizan emulsiones w/o [75]. Con respecto a los materiales de carbono, son conocidos por ser mayormente hidrofóbicos debido a su estructura gráfica. Sin embargo,

es posible incorporar sitios hidrofílicos (representados por GSO) en la superficie de los materiales sólidos a través de una funcionalización oxidativa [65,66]. Como se puede observar en la **Figura 3.25**, los catalizadores con un contenido de Ni de 2, 7, 10 y 15% presentan un ángulo de contacto de 119, 123, 127 y 135°, respectivamente. Este resultado indica que un aumento del contenido de Ni tiende a aumentar el carácter hidrofóbico de los catalizadores, reduciendo así el carácter anfifílico de las partículas sólidas. El anclaje preferencial de las nanopartículas de Ni sobre los GSO creados (sitios hidrofílicos) produce un bloqueo parcial de estos centros hidrofílicos. Por lo tanto, estos resultados junto con los resultados obtenidos mediante NH₃-TPD/MS apuntan hacia el hecho de que altos contenidos de Ni reducen el carácter ácido y anfifílico de los catalizadores a base de Ni.

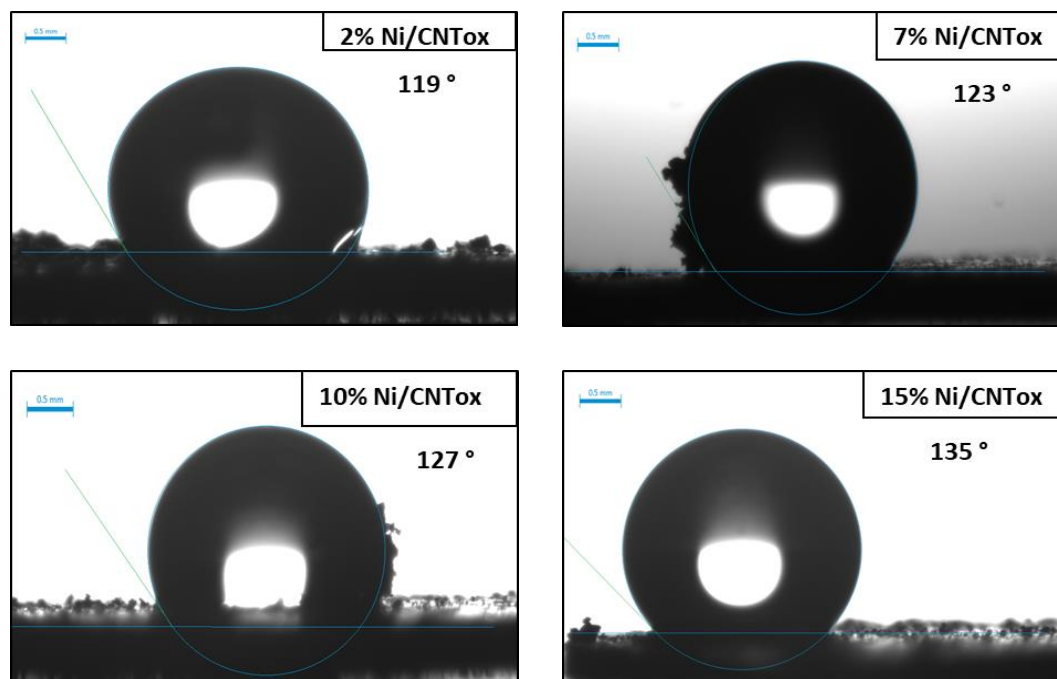


Figura 3.25 Ángulo de contacto para la serie de catalizadores con distinto contenido de Ni.

3.2.1.10 Microscopía óptica/fluorescencia

En la **Figura 3.26** se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica/fluorescencia de las gotas de emulsión formadas en presencia de los catalizadores nanohíbridos $x\text{Ni/CNTox}$ ($x = 2, 7, 10$ y 15%). Cuando la mezcla de dodecano-agua fue sonicada en presencia de los catalizadores $x\text{Ni/CNTox}$, las partículas amfifílicas fueron dispersadas en la interfase líquido-líquido y se observó la formación efectiva de gotas de emulsión. Sin embargo, se observaron diferencias significativas con respecto al tamaño de las gotas de emulsión formadas.

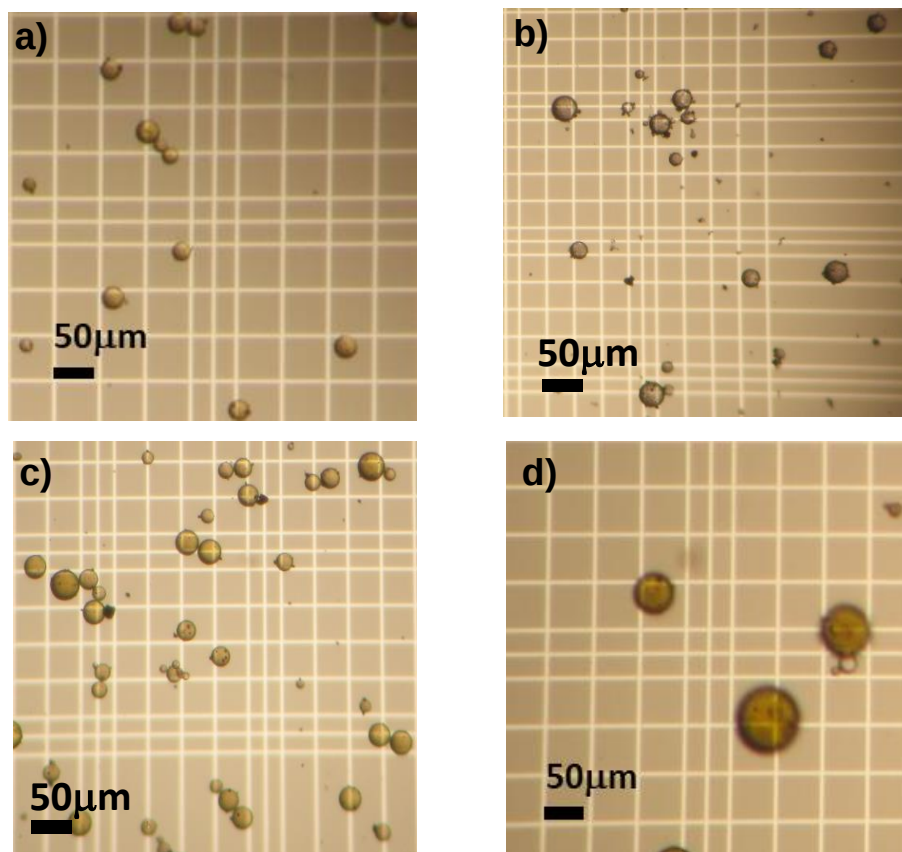


Figura 3.26 Imágenes de microscopio óptico/fluorescencia de emulsiones w/o estabilizadas sobre los catalizadores: **a)** 2%Ni/CNTox; **b)** 7%Ni/CNTox; **c)** 10%Ni/CNTox y **d)** 15%Ni/CNTox.

En las **Figuras 3.26a-d** se observa que los catalizadores con un contenido de Ni de 2, 7, 10 y 15% presentan un tamaño promedio de gota de emulsión de 20 ± 6 , 28 ± 8 , 29 ± 7 y $44 \pm 2 \mu\text{m}$, respectivamente. Ruiz y col. demostraron que un aumento de la concentración de partículas sólidas conduce a un aumento de la fracción de emulsión formada y a una disminución del tamaño de las gotas de emulsión, produciendo así emulsiones más estables [77]. El carácter anfifílico de los nanohíbridos hace que segreguen naturalmente en la interfase *water/oil*, permitiendo así la estabilización de emulsiones con tamaño de gotas pequeño y una notable estabilidad [75]. Por lo tanto, para contenidos de Ni inferiores al 10% en peso, se pueden formar emulsiones con un tamaño de gota pequeño, mientras que para un contenido de Ni del 15% en peso las gotas de emulsión son más grandes y, por lo tanto, menos estables.

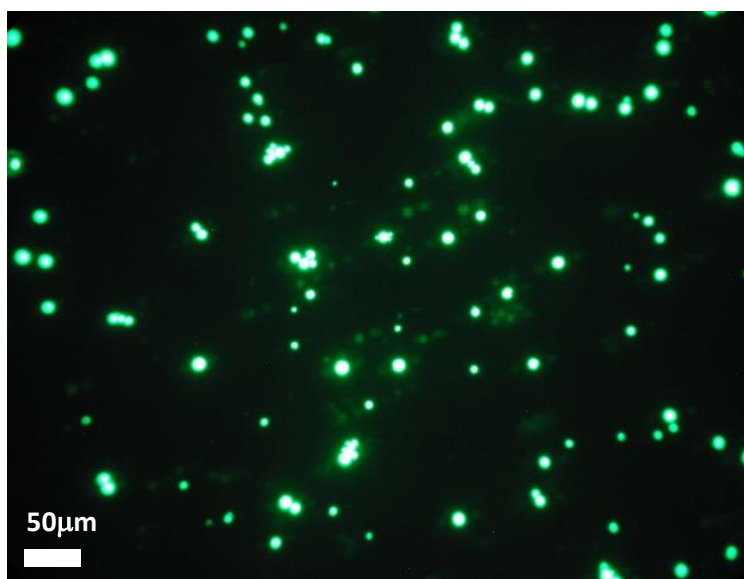


Figura 3.27 Imágenes de microscopio óptico/fluorescentes de gotas de emulsiones w/o estabilizadas con el catalizador 2%Ni/CNTox. En la imagen se agregó fluoresceína de Na, un colorante soluble y fluorescente en medio acuoso.

Claire y col. reportaron que la humectabilidad de las partículas sólidas es esencial para controlar el tipo de emulsión (o/w o w/o, simple o múltiple) y el tamaño de la gota [46]. Después de la adición de un colorante fluorescente y soluble en agua, fue posible identificar el tipo de emulsión formada sobre los catalizadores xNi / CNTox ($x = 2, 7, 10$ y 15% en peso). A modo de ejemplo, en la **Figura 3.27** se muestra la micrografía fluorescente de las gotas de emulsiones formadas sobre el catalizador 2%Ni/CNTox. Se puede observar que el área interna de las gotas de emulsiones formadas presenta fluorescencia, lo cual prueba que los catalizadores anfifílicos xNi/CNTox son capaces de formar emulsiones w/o. Este resultado está en concordancia con lo obtenido mediante las medidas de ángulo de contacto.

3.2.2 Medidas de actividad catalítica

La **Figura 3.28** muestra la actividad catalítica en términos de la velocidad inicial de la reacción ($\times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{FAL}} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) obtenida de la **Figura 3.29** sobre los catalizadores $x\text{Ni}/\text{CNTox}$ ($x = 2, 7, 10$ y 15%) en la reacción de hidrogenación de furfural. Se observa que la velocidad inicial aumenta linealmente hasta un contenido de Ni de 10% , luego a contenidos más altos (15% de Ni) se aprecia una pérdida de linealidad. El aumento de la actividad catalítica puede ser generalmente relacionada con el aumento del número de sitios activos en la superficie (dispersión) y, por lo tanto, una pérdida de la linealidad a altos contenidos metálicos puede ser asociado a la formación de aglomerados [133,134].

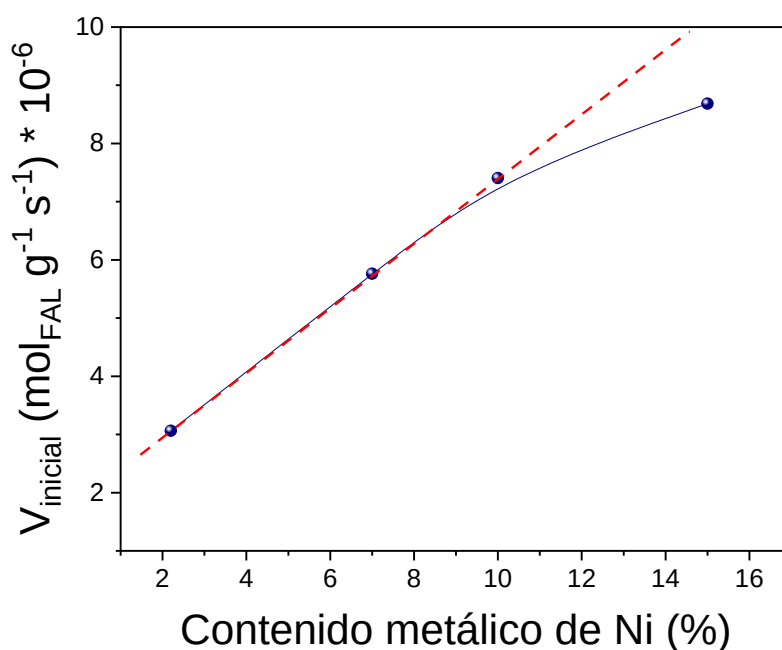


Figura 3.28 Velocidad inicial de la conversión de furfural (FAL) en función del contenido metálico de Ni sobre los catalizadores Ni/CNTox. La línea punteada representa la tendencia teórica lineal.

El aumento de la actividad catalítica hasta un contenido de 10% de Ni puede estar relacionado con la accesibilidad de los sitios de Ni en la superficie como lo sugieren los resultados de TEM, quimisorción de CO y XPS. Sin embargo, para mayores contenidos de Ni (15% en peso), los resultados observados no pueden ser correlacionados con una pérdida de dispersión ya que los resultados de caracterización de estos catalizadores muestran lo contrario. Esto implica que hay otros parámetros que afectan la actividad catalítica en el sistema de emulsión, como la humectabilidad de las nanopartículas sólidas y el tamaño de las gotas de emulsión. Las gotas de emulsión grandes generan gotas menos estables y son propensas al proceso de coalescencia [77,135]. Las micrografías ópticas confirmaron que el tamaño pequeño de gota no cambió significativamente con un contenido creciente de Ni hasta 10% en peso. En contraste, cuando se incorporó un 15% en peso de Ni sobre la superficie del soporte, el tamaño promedio de la gota de emulsión aumentó notablemente (factor de 2). Esto puede ser explicado en base a una inhibición parcial de los sitios hidrofílicos (GSO), cambiando así la humectabilidad de las partículas sólidas, formando gotas de emulsión más grandes y que tienden a ser menos estables. Por lo tanto, la pérdida de la actividad catalítica de los catalizadores que contienen más de un 10% en peso de Ni podría atribuirse al aumento del tamaño de la gota y la reducción de la estabilidad de las gotas más grandes.

La **Figura 3.29** muestra la conversión de furfural (FAL) y la formación de productos en función del tiempo sobre los catalizadores xNi/CNTox ($x = 2, 7, 10$ y 15%). Se puede observar que sobre todos los catalizadores el producto principal fue ciclopentanona (CPO), mientras que se observaron menores cantidades de 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) y ciclopentanol (CPOL). Con respecto a los productos secundarios detectados, se observaron cambios importantes en función del contenido metálico.

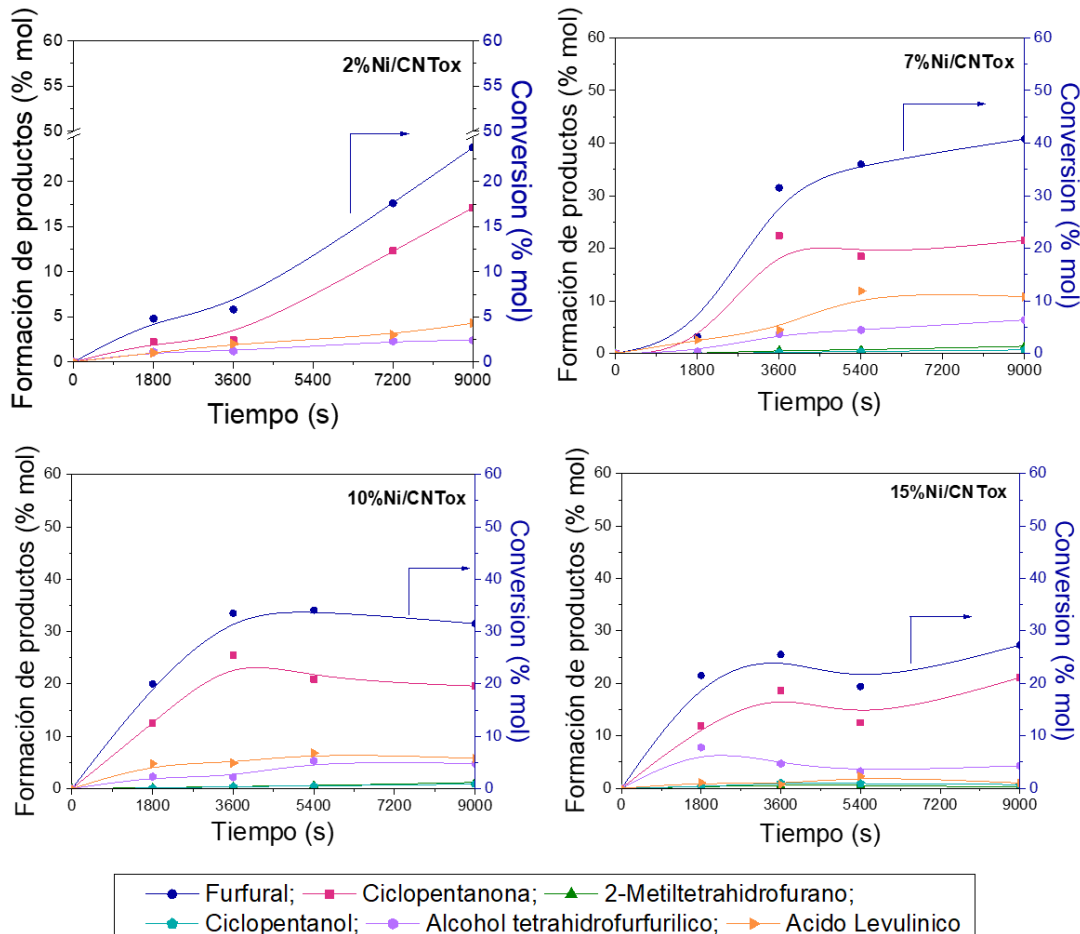


Figura 3.29 Conversión de furfural (FAL) y formación de productos en función del tiempo sobre los catalizadores Ni/CNTox con diferente contenido metálico. Condiciones de reacción: 200 °C, 2.0 MPa de H₂ y razón de solvente 1/1.

Cuando la conversión de FAL fue llevada a cabo sobre los catalizadores con un contenido de Ni hasta un 10%, se formó principalmente ácido levulínico (LA). En el caso del catalizador 15%Ni/CNTox, se formó principalmente alcohol tetrahydrofurfurílico (THF-OH). Estos resultados indican que con un alto contenido de Ni (15% en peso) la capacidad de deshidratación de los sitios ácidos se minimiza, mientras que la capacidad de hidrogenación se incrementa, de acuerdo con la **Figura 3.30**. Esto podría explicarse por una

modificación de los sitios activos como se infiere de los resultados de caracterización. La **Figura 3.30** muestra los principales productos obtenidos en la hidrogenación de FAL en medio acuoso en presencia de catalizadores funcionalizados metal/ácido [39,136]. Se observa que FAL puede ser inicialmente convertido a alcohol furfurílico (FUR-OH) mediante hidrogenación directa del enlace C=O sobre los sitios metálicos [30]. La formación de ciclopentanona (CPO) toma lugar vía reordenamiento del anillo furánico a través de la reacción de Piancantelli [39], bajo atmósfera reductora y en medio acuoso, mientras que ciclopentanol (CPOL) es obtenido por hidrogenación consecutiva de CPO. Además, el alcohol tetrahidrofurfurílico (THF-OH) puede ser obtenido vía hidrogenación directa de FUR-OH. La hidrogenólisis de FUR-OH permite la formación de 2-metilfurano (2-MF) [137], el cual es rápidamente hidrogenado a 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF). Finalmente, el ácido levulínico (LA) es obtenido vía apertura directa del anillo a través del proceso de hidrólisis en medio ácido [128]. Se ha reportado que diferentes parámetros pueden afectar la conversión de FAL hacia CPO [39,138]. Hronec y col. estudiaron la conversión en medio acuoso de FAL hacia CPO sobre catalizadores Pd-Cu/C [139]. Los autores reportaron que la mayor actividad catalítica mostrada por estos catalizadores estaba relacionada con la distribución adecuada de las especies Pd⁰ y Cu⁺. Además, la formación de CPO fue estudiada por Bradley y col. [125], quienes demostraron que la fuerte adsorción de FAL sobre los metales de los grupos 8-10 está relacionada a la interacción entre el orbital π y los orbitales d de los metales. Esta interacción debilita el enlace C-O, lo que ayuda a estabilizar el complejo aldehído η^2 -(C-O). Este comportamiento podría potencialmente explicar la apertura del anillo furánico y el reordenamiento de FUR-OH hacia CPO sobre los catalizadores xNi/CNTox (x = 2, 7, 10 and 15%).

En la **Figura 3.31** se muestra el mecanismo de reordenamiento catalítico de FAL hacia CPO sobre los sistemas catalíticos descritos.

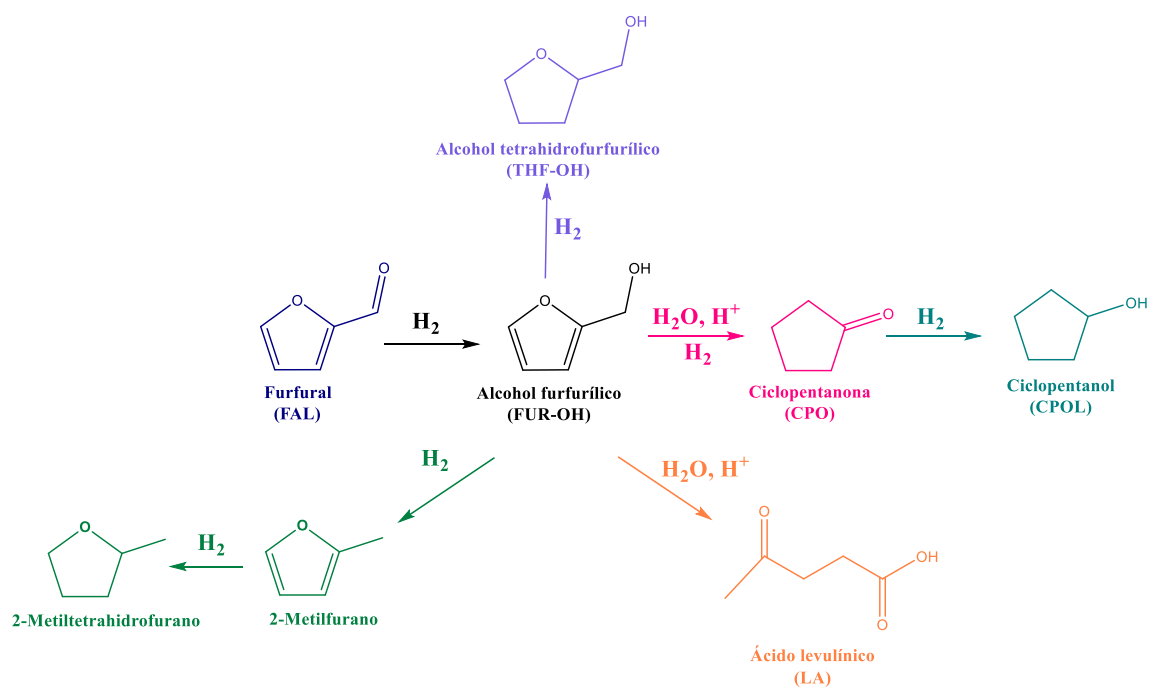


Figura 3.30 Esquema de conversión de furfural sobre los catalizadores Ni/CNTox con diferente contenido metálico.

Como se mencionó anteriormente, en la primera etapa de la reacción se produce la hidrogenación de FAL para formar FUR-OH sobre los sitios metálicos de Ni^0 (A). En esta etapa la formación de FUR-OH es clave en la reacción de reordenamiento y su rendimiento afecta directamente la concentración de CPO formada [35]. En una segunda etapa, la molécula de agua ataca la quinta posición del anillo furánico para formar el oxicatión [34] (B). Luego, bajo condiciones ácidas, ocurre el reordenamiento del oxicatión hacia 4-hidroxi-2-ciclopentenona (4HCPTO) a través del reordenamiento de Piancatelli con apertura y cierre del anillo y la pérdida de un mol de agua (C).

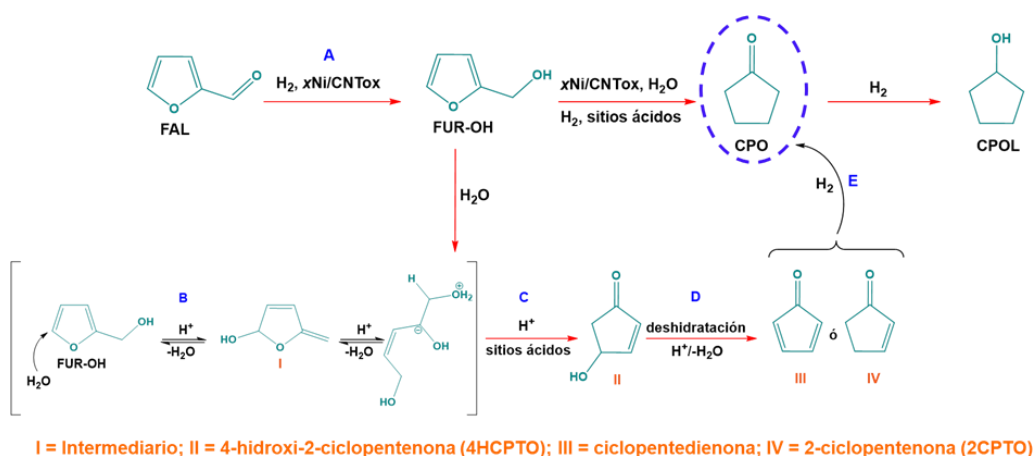


Figura 3.31 Esquema de reacción propuesto para la conversión catalítica de furfural (FAL) hacia ciclopentanona (CPO), adaptado desde la literatura [33–35], mostrando las reacciones de hidrogenación, reordenamiento y deshidratación.

Posteriormente, ocurre la deshidratación de 4HCPTO, catalizada por sitios ácidos, dando lugar a un intermediario muy inestable ciclopentenedienona o al intermediario 2-ciclopentenona (2-CPTO) **(D)**. Finalmente, es llevada a cabo la hidrogenación de 2CPTO bajo condiciones reductivas para formar CPO [128] **(E)**.

La **Figura 3.32** muestra la selectividad de los productos calculada a un 10% de conversión de furfural. Se puede observar que todos los catalizadores son altamente selectivos a la formación de CPO (63% aprox.) a baja conversión de FAL. Además, se observa que la selectividad hacia los productos secundarios se ve fuertemente modificada por la adición de altos contenidos de Ni. Los catalizadores Ni/CNTox con un contenido de Ni hasta un 10% mostraron una alta selectividad hacia LA (> 20%) con una baja selectividad hacia THF-OH (cercano a 10%).

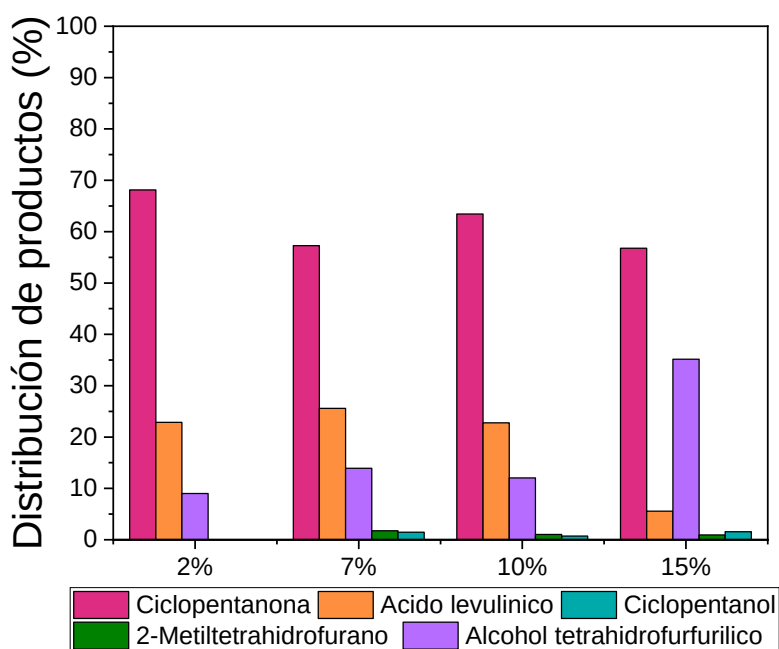


Figura 3.32 Distribución de productos calculada al 10% de conversión de furfural sobre los catalizadores Ni/CNTox con diferente contenido metálico.

En contraste, el catalizador 15%Ni/CNTox mostró la selectividad más alta hacia THF-OH (35%) con una selectividad más baja a LA (5%). Estos resultados demuestran claramente que un aumento del contenido de Ni al 15% en peso disminuyó la capacidad de deshidratación de los sitios ácidos, lo que condujo a una modificación del mecanismo de reacción. Se ha reportado que los cambios de selectividad hacia un producto específico depende en gran medida de las propiedades ácido-base del soporte (tipo de acidez, fuerza y cantidad de sitios ácidos) [140–142]. Mellmer y col. reportaron la producción selectiva de ácido levulínico (LA) a partir de FUR-OH sobre catalizadores tipo H-ZSM5 [143]. En un primer *screening* de catalizadores, los autores reportaron que los catalizadores sólidos con sitios ácidos de Brönsted mayoritariamente débiles o medios, produjeron menores rendimientos de LA, lo que sugiere que para obtener LA como producto principal son necesarios catalizadores con

sitios ácidos fuertes de Brönsted. Según los resultados experimentales, los catalizadores a base de Ni con un contenido inferior al 10% en peso muestran una concentración más alta de sitios ácidos (con acidez débil) en comparación con el catalizador 15%Ni/CNTox (**Figura 3.18**), lo que favorece la formación de LA como producto secundario. La formación preferencial de THF-OH fue influenciada por la deposición de Ni. Las nanopartículas metálicas se depositarían preferiblemente sobre los GSO. Sin embargo, en caso de un mayor contenido de Ni (15% en peso), se puede lograr una inhibición de los GSO, minimizando así la función ácida del catalizador. En consecuencia, se observaron cambios en la selectividad. Además, no se puede descartar la modificación de la distribución de productos debido a un cambio en el entorno de las nanopartículas de Ni, producidas por grandes gotas de emulsión.

3.3 Efecto de la razón de solvente orgánico/acuoso, temperatura de reacción y presión de H₂ sobre el catalizador anfifílico Ni/CNTox en la reacción de hidrogenación de furfural en la interfase de emulsiones.

En este capítulo se presenta el efecto de la variación de los parámetros experimentales: razón volumétrica orgánico/acuoso, temperatura de reacción y presión de H₂ sobre la actividad catalítica del catalizador anfifílico Ni/CNTox en la conversión de furfural. El catalizador fue preparado mediante impregnación incipiente con un contenido metálico de níquel de 10% en peso. La discusión relacionada con la caracterización del catalizador fue realizada en el capítulo 3.2, por lo cual será omitida en esta sección y sólo se presentarán los resultados de caracterización de las emulsiones en función de la razón de solvente. Las medidas de actividad catalítica fueron llevadas a cabo en un reactor batch, a 150, 200 y 250 °C y con una presión de H₂ de 2, 3 y 5 MPa. Las razones volumétricas utilizadas de dodecano/agua fueron: 16/0, 3/1, 1/1, 1/3 y 0/16.

3.3.1 Caracterización de emulsiones

3.3.1.1 Microscopía óptica/fluorescencia

En la **Figura 3.33** se muestran las micrografías ópticas y fluorescentes de las emulsiones preparadas con distinta proporción de solventes. Se observa que, independiente de la razón de solvente, el catalizador se encuentra ensamblado en la interfase de las gotas de emulsión. Sin embargo, se observaron diferencias significativas con respecto al tamaño, tipo y fracción de emulsión formadas (**Tabla 3.8**). La **Figura 3.33a** muestra que una pequeña adición de agua (fase dispersa) al solvente orgánico (fase continua), permite la obtención de emulsiones tipo w/o (razón 3/1) y favorece la formación de pequeñas gotas de emulsión (diámetro promedio de 15 µm) con un gran

número de aglomeraciones, lo cual podría fuertemente evitar la estabilización de la emulsión, permitiendo la formación de sólo un 35% de fracción de emulsión.

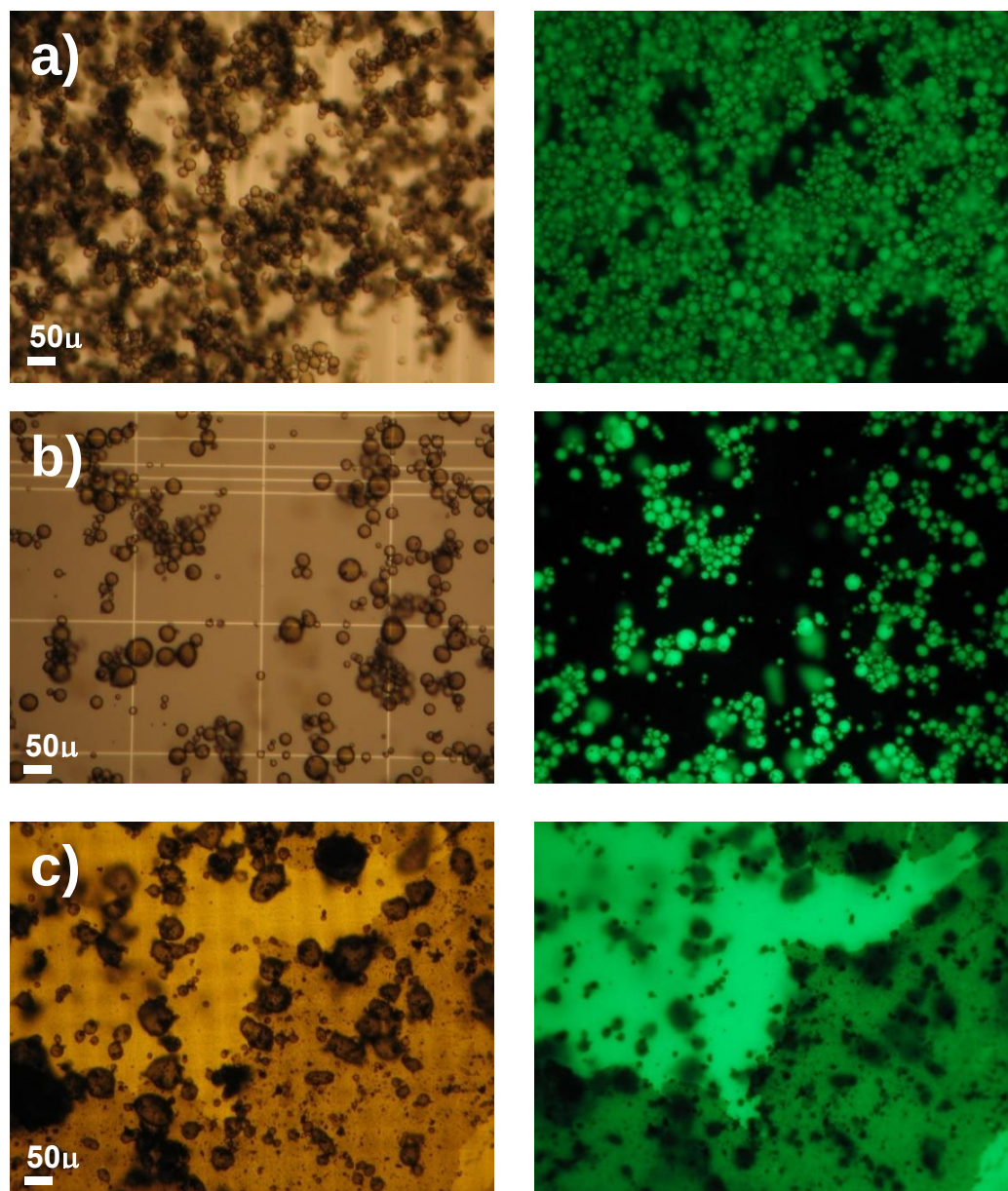


Figura 3.33 Micrografías ópticas/fluorescentes de las gotas de emulsión formadas sobre el catalizador Ni/CNTox con una razón dodecano/agua **a)** 3/1, **b)** 1/1, **c)** 1/3. Se adicionó fluoresceína de Na, colorante verde soluble en agua, para identificar el tipo de emulsión.

Tabla 3.8 Efecto de la variación de la razón de solvente dodecano/agua en la fracción de emulsión y el tamaño de gota de la emulsión sobre el catalizador Ni/CNTox.

Razón de solvente dodecano/agua	Fracción de emulsión (%)	Tamaño promedio de gota de emulsión (μm)	Tipo de emulsión
3/1	35	15	w/o
1/1	55	29	w/o
1/3	20	45	o/w

En contraste, cuando la emulsión es preparada con la misma proporción de solventes (**Figura 3.33b**, razón 1/1) se produce un aumento del tamaño de gotas (diámetro promedio de 29 μm) y se favorece la formación de emulsiones tipo w/o. Esto produce que las gotas de emulsión se encuentren dispersadas uniformemente en la fase continua, favoreciendo la estabilidad y la formación de una mayor fracción de emulsion (55%) [144]. Finalmente, la adición de una gran proporción de agua (**Figura 3.33c**, razón 1/3), genera una inversión de las gotas de emulsión, formando emulsiones tipo o/w. Además, se observa que las gotas de emulsión obtenidas son irregulares en forma y de mayor tamaño (diámetro promedio de 45 μm), haciendo que la emulsión formada sea menos estable. El aumento inicial observado tanto en la fracción de emulsión como en el tamaño de las gotas con el aumento de la cantidad de agua se debe principalmente a una mayor cantidad de agua que llena las gotas en la emulsión, lo que lleva a un aumento de tamaño. En otras palabras, un aumento de la relación de fase dispersa conduce a un aumento del área interfacial. Sin embargo, si la cantidad de partículas sólidas permanecen constante, no es posible estabilizar un área interfacial más grande, lo que induce a la formación de gotas de emulsion más grandes y de menor estabilidad [53]. Sin embargo,

este proceso tiene un límite, más allá del cual el catalizador nanohíbrido Ni/CNTox ya no puede estabilizar las gotas de emulsión y, en consecuencia, la emulsión colapsa [52]. Estos resultados son consistentes con hallazgos previos que han demostrado que la proporción de solvente puede producir un cambio en el tipo de emulsión [145].

3.3.2 Hidrogenación de furfural

La conversión catalítica de furfural (FAL) fue estudiada sobre el catalizador anfifílico Ni/CNTox, variando los parámetros experimentales razón de solvente dodecano/agua, temperatura de reacción y presión de H₂. Los resultados de conversión de FAL y formación de productos sobre el catalizador Ni/CNTox en función de la razón de solvente orgánico/acuoso son mostrados en la **Figura 3.34**. Se observa que la conversión de FAL en dodecano (razón 16/0) es 18 veces mayor que en agua (razón 0/16), luego de 1 h de reacción. Además, se observa que la conversión de FAL aumenta gradualmente con la adición de agua (razón 3/1), hasta alcanzar un máximo de conversión de FAL (35%) cuando la reacción es llevada a cabo en igual proporción de dodecano y agua (razón 1/1).

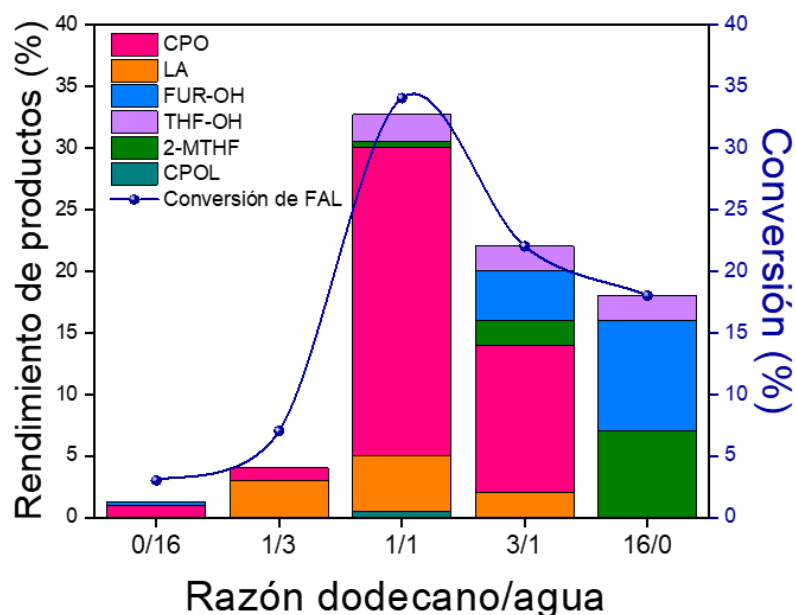


Figura 3.34 Conversión de FAL y formación de productos en función de la razón orgánico/acuoso sobre el catalizador Ni/CNTox, luego de 1 hora de reacción, 200 °C y 2.0 MPa de H₂.

Sin embargo, un aumento significativo de la proporción de agua en el medio (razón 1/3) genera una notable disminución de la conversión de FAL. La menor conversión de FAL en medio acuoso puede ser atribuida a una baja dilución de H_2 en esta fase (ver Anexo C). Sin embargo, no podemos descartar una desactivación del catalizador producido por la adsorción irreversible del agua sobre los sitios activos [32] o a cambios en las propiedades de las gotas de emulsión formadas, tal como se observó por microscopía óptica. No obstante, la tendencia general de reactividad observada en los sistemas de emulsión (razón 3/1, 1/1 y 1/3) no puede correlacionarse con la dilución de hidrógeno porque la fracción de masa de hidrógeno es la misma independientemente de la composición fraccional del medio (ver Figura en Anexo C4). Por lo tanto, el aumento gradual de la conversión de FAL (relación 3/1) puede atribuirse a la formación de pequeñas gotas de emulsión, aunque la presencia de aglomerados de emulsión conduce a una pérdida de sitios activos. La más alta conversión FAL alcanzada sobre el sistema con igual volumen de solventes (razón 1/1) puede atribuirse a la formación de gotas de emulsión estables y se racionaliza de la siguiente manera. Las gotas de emulsión homogéneas dispersas en la fase continua proporcionan un área interfacial más alta, facilitando la difusión del reactivo hacia los sitios activos [123], en concordancia con las micrografías ópticas obtenidas. Adicionalmente, la presencia de dodecano (solvente apolar), podría evitar que la presencia de agua desactive los sitios activos, a través de la formación de un *film* hidrofóbico en la interfase de las gotas de emulsión.

En la **Figura 3.34** se muestra la distribución de los productos obtenidos luego de 1 hora de reacción. Se observa una clara dependencia del rendimiento de los productos en función de la razón de solvente. Cuando la reacción fue llevada a cabo con una razón 16/0 (solo en dodecano), los productos principales fueron alcohol furfurílico (FUR-OH) y 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF), mientras que alcohol tetrahidrofurfurílico

(THF-OH) fue obtenido en menor cantidad. Este resultado sugiere que, en ausencia de agua se favorece la formación de los productos de hidrogenación de FAL. Por otro lado, cuando la reacción fue llevada a cabo en medio acuoso (razón 0/16), el principal producto observado fue ciclopentanona (CPO), mientras que solo fueron obtenidas trazas de FUR-OH, sugiriendo que la presencia de agua inhibe en cierto grado la capacidad hidrogenante del catalizador. Cuando la conversión de FAL fue llevada a cabo con una razón 3/1, se obtuvo como producto principal CPO y en menor cantidad los productos de hidrogenación de FAL (FUR-OH, THF-OH y 2-MTHF) y ácido levulínico (LA). Es importante destacar que el rendimiento de CPO y LA aumentaron al doble cuando la conversión catalítica de FAL fue llevada a cabo con una misma proporción de solventes (razón 1/1), mientras que los productos de hidrogenación de FAL disminuyeron considerablemente. Un posterior aumento de la proporción de agua en el medio de reacción (razón 1/3) favorece la formación de LA como producto principal, seguido de CPO. Interesantemente, los productos de hidrogenación de FAL no fueron obtenidos. La diferencia en el rendimiento del producto CPO en emulsiones *o/w* (razón 1/3) y *w/o* (razones 3/1 y 1/1), podría estar relacionado con las reacciones involucradas en la formación de CPO, a través del reordenamiento de FUR-OH [88]. El FUR-OH es más soluble en agua que en dodecano (de acuerdo con el valor del coeficiente de reparto logP). Por lo tanto, la reacción que tiene lugar en la interfase acuosa contribuiría principalmente al rendimiento catalítico completo. Como hay una menor cantidad de agua en el sistema *w/o* (4 y 8 mL) que en el sistema *o/w* (12 mL), el FUR-OH una vez formado estaría más concentrado en el primer sistema que en el segundo. En consecuencia, el reordenamiento sería acelerado en la emulsión *w/o*. En resumen, los resultados obtenidos sugieren que existe una razón de solvente (orgánico/acuoso) óptima para favorecer la conversión catalítica de FAL y así modular la distribución de los productos de reacción.

En la **Figura 3.35** se muestra el efecto de la temperatura de reacción, en el rango de 150 - 250 °C sobre la actividad catalítica. La conversión de FAL aumenta de 24% a 39% a medida que la temperatura incrementa de 150 °C a 200 °C. Sin embargo, un posterior aumento de la temperatura a 250 °C no produce cambio significativo en la conversión de FAL, después de 1 hora de reacción. Este comportamiento puede ser atribuido a una desactivación del catalizador o una pérdida de estabilidad del sistema en emulsión a esta temperatura. Además, los resultados muestran que la temperatura de reacción tiene un efecto significativo en el rendimiento hacia ciclopentanona (CPO).

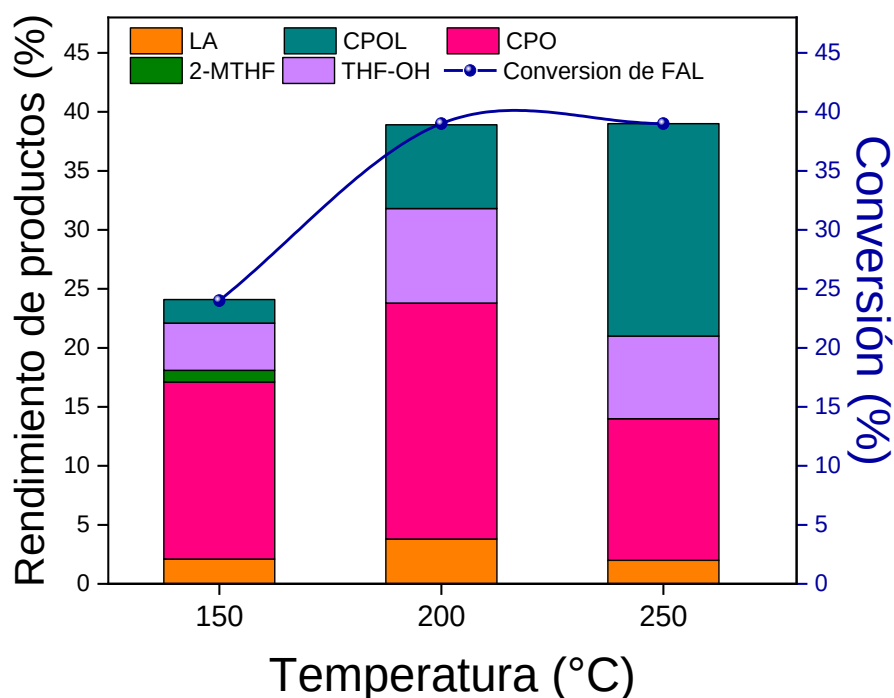


Figura 3.35 Conversión de furfural (FAL) y formación de productos en función de la temperatura de reacción sobre el catalizador Ni/CNTox. Condiciones de reacción: 5.0 MPa de H₂, 1h de reacción y razón de solvente 1/1.

La formación de ciclopentanona (CPO) aumenta desde un 15% a 20% con el incremento de la temperatura desde 150 a 200 °C, pero posteriormente disminuyó a 12% con el aumento de la temperatura a 250 °C. Los rendimientos de THF-OH y LA siguieron la misma tendencia (inicialmente aumentaron y luego disminuyeron con la temperatura). En contraste, el rendimiento de ciclopentanol (CPOL) aumentó sustancialmente con la temperatura. Estos resultados sugieren que un aumento de la temperatura de reacción aumenta la capacidad de hidrogenación del catalizador Ni/CNTox, en concordancia con lo reportado por Paraskevi y col. [146]. Según los resultados de este estudio, una temperatura de reacción de 200 °C es óptima para la conversión catalítica de FAL hacia CPO.

Finalmente, en la **Figura 3.36** se muestra el efecto de la presión de H₂ en el rango de 2 a 5 MPa sobre la actividad catalítica y formación de productos, luego de 1 hora de reacción. La conversión de FAL aumenta ligeramente con el aumento de la presión de H₂, alcanzando un máximo de 39% a 5 MPa de presión. Sin embargo, la formación de CPO se ve favorecida a bajas presiones de H₂, mientras que la producción de THF-OH y CPOL mejora a altas presiones de H₂. Un comportamiento similar fue reportado por Liu y col. [147] en la conversión de FAL en medio acuoso sobre el catalizador Ru/CNT. Estos resultados demuestran que existe una presión de H₂ adecuada para favorecer la formación de CPO, es decir, la presión no debe ser demasiado alta como para causar una hidrogenación excesiva de CPO o demasiado baja para no permitir la hidrogenación de los productos intermediarios que favorecen el reordenamiento del anillo furánico hacia CPO. Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos de razón de solvente, temperatura de reacción y presión de H₂, las condiciones experimentales óptimas para llevar a cabo la hidrogenación de furfural, y que permita un alto rendimiento hacia CPO sobre el catalizador Ni/CNTox, son con una razón de solvente 1/1, 200 °C y 2.0 MPa de H₂ de presión.

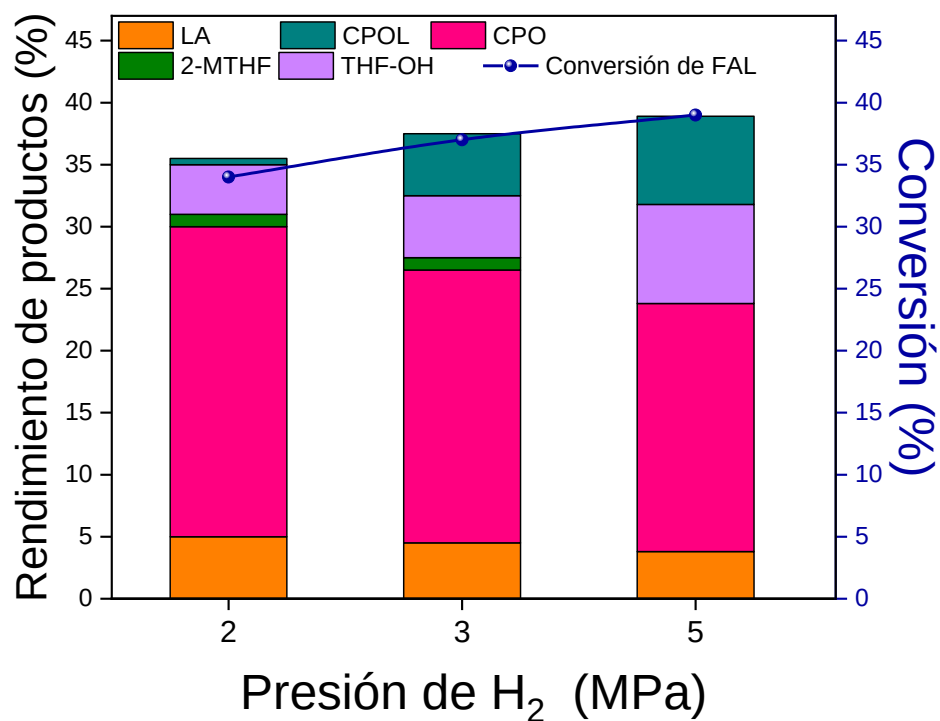


Figura 3.36 Conversión de furfural (FAL) y formación de productos en función de la presión de H₂ sobre el catalizador Ni/CNTox. Condiciones de reacción: 200 °C, 1h de reacción y razón de solvente 1/1.

Capítulo IV:

Conclusiones

4. Conclusiones

- La funcionalización del soporte con HNO_3 genera un incremento en la concentración de grupos funcionales superficiales y por consiguiente incrementa el carácter anfifílico de las partículas sólidas. En contraste, una funcionalización más intensa con una mezcla de ácidos (HNO_3 y H_2SO_4) incrementa considerablemente el carácter hidrofílico de las partículas sólidas.
- La mayor actividad catalítica observada sobre el catalizador Ni/CNTox_1 puede ser atribuida a una mejora de la dispersión de las nanopartículas de Ni, junto con la formación de gotas de emulsiones estables, debido al aumento de la concentración de grupos funcionales superficiales y así su carácter anfifílico.
- La menor conversión de furfural observada sobre los catalizadores Ni/CNTp y Ni/CNTox_2 fue atribuido a la falta de formación de emulsiones estables, debido al alto carácter hidrofóbico e hidrofílico de las partículas sólidas, respectivamente.
- El catalizador Ni/CNTox_1 presentó la selectividad más alta hacia la formación de CPO con una alta solubilidad en la fase orgánica, permitiendo su separación desde el medio de reacción. Este resultado destaca la simultánea reacción y separación del producto clave en emulsiones Pickering.
- A altos contenidos de Ni (superior a 15% en peso) se observa una pérdida de la actividad catalítica que puede ser atribuida a la inestabilidad de las gotas de emulsión formadas de mayor tamaño, producidas por la inhibición de los grupos hidrofílicos en el catalizador.

- Los catalizadores Ni/CNTox con un contenido de Ni entre 2-10% presentan una mayor concentración de sitios ácidos, favoreciendo la formación de ciclopentanona (CPO) como producto principal y ácido levulínico (LA) como producto secundario. Por el contrario, a contenidos mayores de 10% de Ni, se observa un cambio en la distribución de los productos con un incremento significativo de alcohol tetrahidrofurfurílico (THF-OH). Este comportamiento se debería a que las nanopartículas de Ni se depositarían preferentemente sobre los grupos funcionales superficiales, inhibiendo las funciones ácidas y, en consecuencia, una disminución de la acidez del catalizador. El catalizador es menos deshidratante y más hidrogenante, favoreciendo la formación de alcohol tetrahidrofurfurílico (THF-OH) como producto secundario.

- La conversión de furfural en dodecano fue 18 veces mayor que en agua, lo cual fue atribuido a una desactivación del catalizador producida por la adsorción irreversible del agua sobre los sitios activos y una menor dilución de H₂ en medio acuoso. Por otro lado, en los sistemas en emulsión, la conversión de furfural aumenta gradualmente con la adición proporcional de agua hasta alcanzar un máximo de conversión cuando la reacción es llevada a cabo en igual proporción de dodecano y agua. Luego, un exceso de agua produjo una disminución de la conversión de furfural. Este comportamiento fue atribuido a cambios en las propiedades de las gotas de emulsión formadas.

- La conversión de FAL aumentó a medida que la temperatura de la reacción incrementó hasta 200 °C. Luego, un posterior aumento a 250 °C no produjo cambio significativo en la conversión de FAL, sugiriendo una menor estabilidad de las emulsiones formadas a altas temperaturas. Además, los resultados muestran que la temperatura de reacción tiene

un efecto significativo en el rendimiento de ciclopentanona (CPO), observándose que a 200 °C es posible llevar a cabo la hidrodesoxigenación selectiva hacia CPO.

- La conversión de FAL aumentó ligeramente con el incremento de la presión de H₂ de 2 a 5 MPa. Sin embargo, se observó que el rendimiento de CPO fue altamente desfavorecido con el aumento de la presión de H₂.
- Los análisis llevados a cabo sobre el catalizador anfifílico Ni/CNTox demostraron que la alta conversión de FAL y rendimiento hacia CPO fue obtenida a 200 °C, 2.0 MPa de H₂ de presión y con una razón de solvente dodecano/agua igual a 1/1. Este resultado fue asociado con la formación de gotas de emulsion pequeñas y uniformes, lo que beneficia la estabilidad del sistema catalítico.

Capítulo V:

Publicaciones y participaciones en congresos derivados de la tesis

5. Publicaciones y participaciones en congresos derivados de la tesis

5.1 Publicaciones en revista de especialidad

- C. Herrera, D. Fuentealba, I.T. Ghampson, C. Sepúlveda, J.L. García-Fierro, Roberto I. Canales, N. Escalona. "Selective conversion of biomass-derived furfural to cyclopentanone over carbon nanotube-supported Ni catalyst in Pickering emulsions". *Cat. Comm.* 144 (2020) 106092.
- C. Herrera, J. Pinto-Neira, D. Fuentealba, C. Sepúlveda, A. Rosenkranz, M. González, N. Escalona. "Biomass-derived furfural conversion over Ni/CNT Catalysts at the interface of water-oil emulsion droplets". *Cat. Comm.* 144 (2020) 106070.
- C. Herrera, L. Barrientos, A. Rosenkranz, C. Sepúlveda, J.L. García-Fierro, M.A. Laguna-Bercero, N. Escalona. "Tuning amphiphilic properties of Ni/Carbon nanotubes functionalized Catalysts and their effect as emulsion stabilizer for biomass-derived furfural upgrading". *Fuel* 276 (2020) 118032.
- C. Herrera, J. Pinto-Neira, D. Fuentealba, C. Sepúlveda, A. Rosenkranz, J. L. García-Fierro, M. González, and N. Escalona. "Effect of Ni metal content on emulsifying properties of Ni/CNTox catalysts for catalytic conversion of furfural in Pickering emulsions". *ChemCatChem* (En revisión).
- C. Herrera, I.T. Ghampson, K. Cruces, C. Sepúlveda, L. Barrientos, D. Laurenti, C. Geantet, R. Serpell, D. Contreras, V. Melin and N. Escalona. "Valorization of biomass derivatives through the conversion of phenol over silica-supported Mo-Re oxide Catalysts". *Fuel* 259 (2020) 116245. (Publicación desarrollada durante la tesis doctoral).

5.2 Trabajos presentados en congresos nacionales

- XXXIII Jornadas Chilenas de Química, 2020, Puerto Varas – Chile. “Efecto del contenido metálico en la hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Ni/CNTox ensamblados en la interfase de emulsiones *water/oil*”.

C. Herrera, **J. Pinto-Neira**, N. Escalona.

- X Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, 2018, Linares – Chile. “Efecto de las propiedades químicas superficiales de catalizadores Ni/CNTs sobre la conversión de furfural en la interfase de emulsiones *water-oil*”.

C. Herrera, A. Rosenkranz, J. L. García-Fierro, N. Escalona.

5.3 Trabajos presentados en congresos internacionales

- 4th International Congress on Catalysis for Biorefineries, 2017, Lyon – Francia. “Effect of reaction conditions on the hydrogenation of furfural over Ni/CNT-H nanohybrid catalyst at the water/oil interface”.

C. Herrera, C. Sepúlveda, R. García, N. Escalona.

- 26th North American Catalysis Society Meeting, 2019, Chicago – Estados Unidos. “Hydrogenation of furfural over Ni/CNTox catalysts at the water-oil emulsions: Effect of metal loading content”.

C. Herrera, J. Pinto-Neira, M. González, N. Escalona.

- 5th International Congress on Catalysis for Biorefineries, 2019, Turku – Finlandia. “Effect of the oil/water solvent ratio in the catalytic activity of Ni/CNTox catalyst ensembled at the interface of emulsion droplet for the hydrogenation of furfural”.

C. Herrera, J. L. García-Fierro, N. Escalona.

- XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT), 2020, Plataforma Zoom. “Conversión catalítica selectiva de furfural sobre el catalizador Ni/CNTox en emulsiones Pickering”.

C. Herrera, I. T. Ghampson, D. Fuentealba, N. Escalona

6. Bibliografía

- [1] B. Young, M. Krynock, D. Carlson, T.R. Hawkins, J. Marriott, B. Morelli, M. Jamieson, G. Cooney, T.J. Skone, *Int. J. Greenh. Gas Control* 91 (2019) 102821.
- [2] P.C. Torres-Mayanga, D. Lachos-Perez, A. Mudhoo, S. Kumar, A.B. Brown, M. Tyufekchiev, G. Dragone, S.I. Mussatto, M.A. Rostagno, M. Timko, T. Forster-Carneiro, *Biomass and Bioenergy* 130 (2019) 105397.
- [3] S.K. Maity, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 1427–1445.
- [4] C.K. Yamakawa, F. Qin, S.I. Mussatto, *Biomass and Bioenergy* 119 (2018) 54–60.
- [5] A.K.P. Meyer, E.A. Ehimen, J.B. Holm-Nielsen, *Biomass and Bioenergy* 111 (2018) 154–164.
- [6] J.R. Moreira, S.A. Pacca, V. Parente, *Energy Policy* 65 (2014) 7–15.
- [7] E. Monedero, M. Lapuerta, A. Pazo, L.A. Díaz-Robles, E. Pino-Cortés, V. Campos, F. Vallejo, F. Cubillos, J. Gómez, *Biomass and Bioenergy* 130 (2019) 105387.
- [8] C.A. Mullen, A.A. Boateng, *Energy and Fuels* 22 (2008) 2104–2109.
- [9] D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Catal. Today* 257 (2015) 185–199.
- [10] Y. Lin, G.W. Huber, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 68–80.
- [11] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, *Appl. Catal. B Environ.* 145 (2014) 10–23.
- [12] J.U. Hernández-Beltrán, I.O. Hernández-De Lira, M.M. Cruz-Santos, A. Saucedo-Luevanos, F. Hernández-Terán, N. Balagurusamy, *Appl. Sci.* 9 (2019) 3721.
- [13] J.A. Oyebanji, P.O. Okekunle, O.A. Lasode, S.O. Oyedepo, *Biofuels* 9 (2018) 479–487.
- [14] M. Ozagac, C. Bertino-Ghera, D. Uzio, M. Rivallan, D. Laurenti, C. Geantet, *Biomass and Bioenergy* 95 (2016) 182–193.
- [15] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López

- Granados, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144–1189.
- [16] S. De, B. Saha, R. Luque, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 108–118.
- [17] J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepúlveda-Escribano, A. Sepulveda-Escribano, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5266–5281.
- [18] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513.
- [19] T. Werpy, G. Petersen, *US Dep. Energy* 1 (2004) 1–65.
- [20] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539–554.
- [21] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* 16 (2014) 516–547.
- [22] H.J. Brownlee, C.M. S., *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 201–204.
- [23] H. Ji, L. Chen, J.Y. Zhu, R. Gleisner, X. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 11253–11259.
- [24] V. V. Ordonsky, J.c. Schouten, J. Van Der Schaaf, T.A. Nijhuis, *Appl. Catal. A Gen.* 451 (2013) 6–13.
- [25] X. Li, P. Jia, T. Wang, *ACS Catal.* 6 (2016) 7621–7640.
- [26] and M.M.A.-O. Ashish Bohre, Saikat Dutta, Basudeb Saha, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 1263–1277.
- [27] K. Yan, A. Chen, *Energy* 58 (2013) 357–363.
- [28] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Green Chem.* 16 (2014) 617–626.
- [29] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 663–676.
- [30] S. Bhogeswararao, D. Srinivas, *J. Catal.* 327 (2015) 65–77.
- [31] S. Sitthisa, W. An, D.E. Resasco, *J. Catal.* 284 (2011) 90–101.
- [32] R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, T.I. Gulyaeva, A.I. Nizovskii, A. V. Kalinkin, V.I. Bukhtiyarov, A. V. Lavrenov, V.A. Likholobov, *Catal. Today* 249 (2015) 145–152.
- [33] N.S. Date, S.E. Kondawar, R.C. Chikate, C. V. Rode, *ACS Omega* 3 (2018) 9860–9871.
- [34] M. Hronec, K. Fulajtarová, *Catal. Commun.* 24 (2012) 100–104.

- [35] M. Zhou, J. Li, K. Wang, H. Xia, J. Xu, J. Jiang, *Fuel* 202 (2017) 1–11.
- [36] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, *Green Chem.* 15 (2013) 1932–1940.
- [37] M. Hronec, K. Fulajtárová, I. Vávra, T. Soták, E. Dobročka, M. Mičušík, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 210–219.
- [38] X.L. Li, J. Deng, J. Shi, T. Pan, C.G. Yu, H.J. Xu, Y. Fu, *Green Chem.* 17 (2015) 1038–1046.
- [39] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj, *Appl. Catal. A Gen.* 437–438 (2012) 104–111.
- [40] C.M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 195–199.
- [41] M. Makosza, M. Fedorynski, *Catal. Rev.* 45 (2003) 321–367.
- [42] F. Joó, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 738–745.
- [43] S.U. Pickering, *J. Chem. Soc.* 91 (1907) 2001–2021.
- [44] *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3007–3016.
- [45] B.Y.W.D. Bancroft, *Chem. Technol. Anal. Oils, Fat Waxes* 2 (1904) 879–883.
- [46] C. Albert, M. Beladjine, N. Tsapis, E. Fattal, F. Agnely, N. Huang, *J. Control. Release* 309 (2019) 302–332.
- [47] J.H. Schulman, J. Leja, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 598–605.
- [48] Y. Zhu, J. Sun, C. Yi, W. Wei, X. Liu, *Soft Matter* 12 (2016) 7577–7584.
- [49] W.J. Zhou, L. Fang, Z. Fan, B. Albela, L. Bonneviot, F. De Campo, M. Pera-Titus, J.M. Clacens, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4869–4872.
- [50] B.P. Binks, P.D.I. Fletcher, B.L. Holt, P. Beaussoubre, K. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 11954–11966.
- [51] D.E. Tambe, M.M. Sharma, *Adv. Colloid Interface Sci.* 52 (1994) 1–63.
- [52] M. Shen, D.E. Resasco, *Langmuir* 25 (2009) 10843–10851.
- [53] Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang, J. Gao, *ACS Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 4843–4855.
- [54] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2959–2967.

- [55] M. Tang, T. Wu, X. Xu, L. Zhang, F. Wu, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 118–129.
- [56] S. Levine, E. Sanford, *Can. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 258–268.
- [57] S. Abend, G. Lagaly, *Clay Miner.* 36 (2001) 557–570.
- [58] N.P. Ashby, B.P. Binks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5640–5646.
- [59] A. Gelot, W. Friesen, H.A. Hamza, *Colloids and Surfaces* 12 (1984) 271–303.
- [60] S. Melle, M. Lask, G.G. Fuller, (2015) 2158–2162.
- [61] I.A. Udoetok, L.D. Wilson, J. V Headley, *Adv. Mater. Sci.* 1 (2016) 24–33.
- [62] H. Wang, E.K. Hobbie, *Langmuir* 19 (2003) 3091–3093.
- [63] N.M. Briggs, J.S. Weston, B. Li, D. Venkataramani, C.P. Aichele, J.H. Harwell, S.P. Crossley, *Langmuir* 31 (2015) 13077–13084.
- [64] F. Laredj-Bourezg, Y. Chevalier, O. Boyron, M.A. Bolzinger, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 413 (2012) 252–259.
- [65] S. Watanabe, V. Arunajatesan, in: *Top. Catal.*, 2010, pp. 1150–1152.
- [66] M. Zeiger, N. Jäckel, V. Mochalin, V. Presser, *J. Mater. Chem. A* 4 (2015) 3172–3196.
- [67] H. Hu, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13838–13842.
- [68] M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Ansón, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J.L.G. Fierro, W.K. Maser, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 2247–2256.
- [69] M. Grujicic, G. Cao, A.M. Rao, T.M. Tritt, S. Nayak, *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003) 289–303.
- [70] T. Savage, S. Bhattacharya, B. Sadanadan, J. Gaillard, T.M. Tritt, Y.P. Sun, Y. Wu, S. Nayak, R. Car, N. Marzari, P.M. Ajayan, A.M. Rao, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 5915–5921.
- [71] A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, *Nanotechnology* 17 (2006) 1954–1959.

- [72] S.C. Tsang, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature* 362 (1993) 520–522.
- [73] C. Alberto, P. Gonzalez-Morones, C. Jos Espinoza-Gonzalez, J. Guillermo, M.G. Neira-Velzquez, A. Senz-Galindo, L. Itzel Lopez-Lopez, *Synth. Appl. Carbon Nanotub. Their Compos.* 8 (2013).
- [74] B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 497–503.
- [75] D.E. Resasco, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 798–806.
- [76] R.H. Venderbosch, A.R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H.J. Heeres, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 674–686.
- [77] M.P. Ruiz, J. Faria, M. Shen, S. Drexler, T. Prasomsri, D.E. Resasco, *ChemSusChem* 4 (2011) 964–974.
- [78] E. van Steen, M. Claeys, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 655–666.
- [79] M. Tang, X. Wang, F. Wu, Y. Liu, S. Zhang, X. Pang, X. Li, H. Qiu, *Carbon* N. Y. 71 (2014) 238–248.
- [80] Z. Zhu, H. Tan, J. Wang, S. Yu, K. Zhou, *Green Chem.* 16 (2014) 2636–2643.
- [81] E. Lam, J.H.T. Luong, *ACS Catal.* 4 (2014) 3393–3410.
- [82] H. Hattori, *Mater. Chem. Phys.* 18 (1988) 533–552.
- [83] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D.E. Resasco, *Science* 327 (2010) 68–72.
- [84] J. Faria, M. Pilar Ruiz, D.E. Resasco, *ACS Catal.* 5 (2015) 4761–4771.
- [85] X. Yang, X. Wang, J. Qiu, *Appl. Catal. A Gen.* 382 (2010) 131–137.
- [86] X. Yang, Y. Liang, Y. Cheng, W. Song, X. Wang, Z. Wang, J. Qiu, *Catal. Commun.* 47 (2014) 28–31.
- [87] X. Yang, Y. Liang, X. Zhao, Y. Song, L. Hu, X. Wang, Z. Wang, J. Qiu, *RSC Adv.* 4 (2014) 31932–31936.
- [88] Z. Zhu, H. Tan, J. Wang, S. Yu, K. Zhou, *Green Chem.* 16 (2014) 2636.
- [89] P.A. Zapata, J. Faria, M.P. Ruiz, R.E. Jentoft, D.E. Resasco, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8570–8578.
- [90] J. Faria, M.P. Ruiz, D.E. Resasco, *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 2359–

2364.

- [91] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4110–4115.
- [92] B.F. Machado, M. Oubenali, M. Rosa Axet, T. Trang Nguyen, M. Tunckol, M. Girleanu, O. Ersen, I.C. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* 309 (2014) 185–198.
- [93] G. Satishkumar, M. V. Landau, T. Buzaglo, L. Frimet, M. Ferentz, R. Vidruk, F. Wagner, Y. Gal, M. Herskowitz, *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 276–284.
- [94] C. Herrera, I.T. Ghampson, K. Cruces, C. Sepúlveda, L. Barrientos, D. Laurenti, C. Geantet, R. Serpell, D. Contreras, V. Melin, N. Escalona, *Fuel* 259 (2020).
- [95] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [96] K.A. Cychosz, M. Thommes, *Engineering* 4 (2018) 559–566.
- [97] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, K. Sapag, *Microporous Mesoporous Mater.* 200 (2014) 68–78.
- [98] F.A. Garcés, N. Budini, R.R. Koropecski, R.D. Arce, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 551–560.
- [99] S.S. Ahmed, Z. Messali, A. Ouahabi, S. Trepout, C. Messaoudi, S. Marco, *Entropy* 17 (2015) 3461–3478.
- [100] P. a Webb, *MIC Tech. Publ.* 13 (2003) 1–4.
- [101] G.A. Martin, R. Dutarte, J.A. Dalmon, *Surface and Chemisorption Properties of Small Nickel Particles as Studied by High Field Magnetic Methods, and Catalytic Activity with Respect to Ethane Hydrogenolysis and Benzene Hydrogenation*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- [102] M.T. Greiner, T.C.R. Rocha, B. Johnson, A. Klyushin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie* 228 (2014) 521–541.

- [103] T. Prasomsri, D. Shi, D.E. Resasco, Chem. Phys. Lett. 497 (2010) 103–107.
- [104] C.K. Schoff, CoatingsTech 3 (2006) 36–43.
- [105] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Carbon N. Y. 37 (1999) 1379–1389.
- [106] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, Carbon N. Y. 34 (1996) 983–998.
- [107] I.T. Ghampson, C. Sepulveda, R. Garcia, J.L.G. Fierro, N. Escalona, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 4356–4369.
- [108] M. Martin-Martinez, B.F. Machado, P. Serp, S. Morales-Torres, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, Catal. Today (2019) 1–9.
- [109] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Carbon N. Y. 46 (2008) 833–840.
- [110] I.T. Ghampson, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, A. Videla, N. Escalona, Appl. Catal. B Environ. 208 (2017) 60–74.
- [111] A.B. Dongil, L. Pastor-Pérez, A. Sepúlveda-Escribano, R. García, N. Escalona, Fuel 172 (2016) 65–69.
- [112] Q. Ma, D. Wang, M. Wu, T. Zhao, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Fuel 108 (2013) 430–438.
- [113] S. Lu, C. Zhang, Y. Liu, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 1939–1948.
- [114] A.B. Dongil, I.T. Ghampson, R. Garcia, J.L.G. Fierro, N. Escalona, RSC Adv. 6 (2016) 2611–2623.
- [115] Y. Ding, X. Bao, H. Luo, Z. Fan, X. Pan, W. Chen, Nat. Mater. 6 (2007) 507–511.
- [116] H. Yang, S. Song, R. Rao, X. Wang, Q. Yu, A. Zhang, J. Mol. Catal. A Chem. 323 (2010) 33–39.
- [117] C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, O. Zhou, Chem. Phys. Lett. 288 (1998) 481–486.
- [118] A.B. Dongil, I.T. Ghampson, R. Garcia, J.L.G. Fierro, N. Escalona, RSC Adv. (2015) 2611–2623.

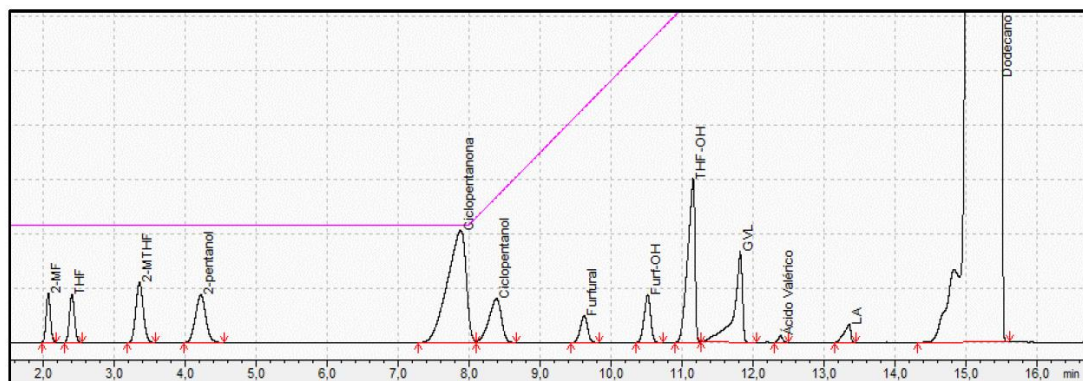
- [119] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkoski, *Carbon N. Y.* 35 (1997) 1799–1810.
- [120] S.D. Gardner, C.S.K. Singamsetty, G.L. Booth, G.-R. He, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 587–595.
- [121] M. Pera-Titus, L. Leclercq, J.M. Clacens, F. De Campo, V. Nardello-Rataj, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 2006–2021.
- [122] T. Meng, R. Bai, W. Wang, X. Yang, T. Guo, Y. Wang, *Catalysts* 9 (2019) 78.
- [123] M.T. Jimare, F. Cazaña, A. Ramirez, C. Royo, E. Romeo, J. Faria, D.E. Resasco, A. Monzon, *Catal. Today* 210 (2013) 89–97.
- [124] M. Zhou, H. Zhu, L. Niu, G. Xiao, R. Xiao, *Catal. Letters* 144 (2014) 235–241.
- [125] M.K. Bradley, J. Robinson, D.P. Woodruff, *SUSC* 604 (2010) 920–925.
- [126] S. Sitthisa, D.E. Resasco, *Catal. Letters* 141 (2011) 784–791.
- [127] X. Zhang, T. Wang, L. Ma, C. Wu, *Fuel* 89 (2010) 2697–2702.
- [128] M. Hronec, K. Fulajtárová, T. Soták, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 650–655.
- [129] J.P. Lange, W.D. van de Graaf, R.J. Haan, *ChemSusChem* 2 (2009) 437–441.
- [130] Y. Chevalier, M.A. Bolzinger, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 439 (2013) 23–34.
- [131] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, C. V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 154–167.
- [132] B. Bowden, M. Davies, P.R. Davies, S. Guan, D.J. Morgan, V. Roberts, D. Wotton, *Faraday Discuss.* 208 (2018) 455–470.
- [133] A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, N. Escalona, *RSC Adv.* 6 (2016) 26658–26667.
- [134] K. Leiva, R. Garcia, C. Sepulveda, D. Laurenti, C. Geantet, M. Vrinat, J.L. Garcia-Fierro, N. Escalona, *Catal. Today* 296 (2017) 228–238.
- [135] Y. Maphosa, V.A. Jideani, *Sci. Technol. Behind Nanoemulsions* (2018).

- [136] S. Bhogeswararao, D. Srinivas, J. Catal. 327 (2015) 65–77.
- [137] M.J. Gilkey, P. Panagiotopoulou, A. V. Mironenko, G.R. Jenness, D.G. Vlachos, B. Xu, ACS Catal. 5 (2015) 3988–3994.
- [138] G. Piancatelli, A. Scettri, S. Barbadoro, Tetrahedron Lett. 17 (1976) 3555–3558.
- [139] K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobročka, M. Omastová, Appl. Catal. A Gen. 502 (2015) 78–85.
- [140] I.T. Ghampson, C. Sepúlveda, R. Garcia, L.R. Radovic, J.L.G. Fierro, W.J. Desisto, N. Escalona, Appl. Catal. A Gen. 439–440 (2012) 111–124.
- [141] M. Shetty, K. Murugappan, W.H. Green, Y. Roma, Sust. Chem. Eng. 5 (2017) 5293–5301.
- [142] A.B. Dongil, L. Pastor-Perez, N. Escalona, A. Sepulveda-Escribano, Carbon N. Y. 101 (2016) 296–304.
- [143] M.A. Mellmer, J.M.R. Gallo, D. Martin Alonso, J.A. Dumesic, ACS Catal. 5 (2015) 3354–3359.
- [144] S. Drexler, J. Faria, M.P. Ruiz, J.H. Harwell, D.E. Resasco, Energy and Fuels 26 (2012) 2231–2241.
- [145] Y. Tan, K. Xu, C. Niu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, B.P. Binks, Food Hydrocoll. 36 (2014) 70–75.
- [146] P. Panagiotopoulou, N. Martin, D.G. Vlachos, J. Mol. Catal. A Chem. 392 (2014) 223–228.
- [147] Y. Liu, Z. Chen, X. Wang, Y. Liang, X. Yang, Z. Wang, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 744–751.
- [148] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244–1260.
- [149] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5510–5515.
- [150] M.R. Dean, J.W. Tooke, Ind. Eng. Chem. 38 (1946) 389–393.
- [151] W. Devaney, J.M. Berryman, P.L. Kao, B. Eakin, High Temperature VLE Measurements for Substitute Gas Components, Gas Processors Association, 1978.

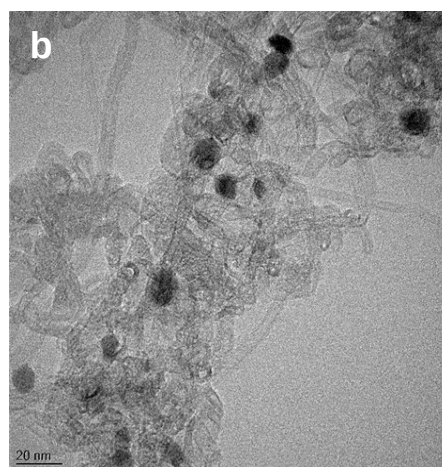
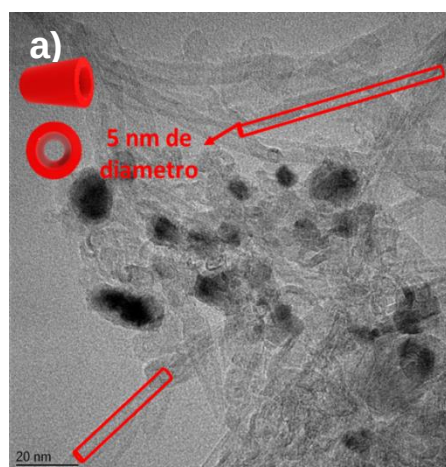
- [152] R.L. Stevenson, D.S. LaBracio, T.A. Beaton, M.C. Thies, *Fluid Phase Equilib.* 93 (1994) 317–336.
- [153] V.G. Skripka, *Chem. Technol. Fuels Oils* 15 (1979) 88–90.

7. Anexos

Anexo A: Ejemplo de cromatograma obtenido para el análisis de tiempos de retención de los patrones estudiados.



Anexo B: Imágenes HR-TEM del catalizador Ni/CNTp mostrando **a)** diámetro interno del soporte CNTp y **b)** Nanopartículas de Ni depositadas en el exterior de las paredes del CNT.



Anexo C:

Anexo C1: Metodología cálculos de dilución de H₂, PC-SAFT

El equilibrio líquido-líquido-vapor para la mezcla ternaria compuesta por hidrogeno + dodecano + agua a 200 °C y 2.0 MPa fue estimada usando el modelo PC-SAFT [148,149] implementado en el software Aspen Plus® V10. Los parámetros de los componentes puros utilizados en los cálculos son mostrados en la Tabla **Anexo C2**. Los parámetros de interacción binarios utilizados en este trabajo fueron $k_{\text{hidrogeno/dodecano}} = 0,023427$ y $k_{\text{hidrogeno/agua}} = -0,475062$, and $k_{\text{agua/dodecano}} = 0$. Los parámetros binarios para el sistema hidrogeno + dodecano se ajustaron a los datos de Dean y Tooke [150] a 93.32 °C y 148.83 °C a un rango de presión de 36.20 a 347.15 bar. Los parámetros binarios del sistema hidrogeno + agua se ajustaron a DeVaney y col. [151] a 204.4 °C en un rango de presión de 13.79 a 110.32 bar. Luego, los cálculos fueron extrapolados a las condiciones de reacción utilizadas en este estudio, por ejemplo 200 °C y 2.0 MPa. Con el objetivo de validar los cálculos para la mezcla agua + dodecano, las predicciones PC-SAFT fueron comparadas con la literatura [152,153], obteniendo resultados dentro del orden de magnitud para la fase rica en dodecano y resultados cualitativos para la composición baja del dodecano en la fase rica en agua.

Anexo C2: Parámetros de los componentes puros PC-SAFT: Número de segmentos (m), Diámetro de los segmentos (σ), Energía de dispersión (ε/k), Volumen de asociación (κ^{AiBj}), Energía de asociación (ε^{AiBj}/k).

Component	m	σ (Å)	ε/k (K)	κ^{AiBj}	ε^{AiBj}/k (K)
Hidrogeno ^a	0,8285	2,9729	12,53	0	0
Dodecano ^b	5,3060	3,8959	249,21	0	0
Agua ^c	1,0656	3,0007	366,51	0,034868	2500,7

^aBase de datos Aspen Plus.

^bGross y Sadowski [148].

^cGross y Sadowski [149] con sitios de asociación de 1 donator and 1 acceptor.

Anexo C3: Predicciones PC-SAFT del sistema ternario compuesto por hidrogeno + dodecano + agua a 200 °C y 20 bar utilizando los parámetros de la Tabla Anexo C1.

Composición dodecane/water	Fase Agua			Fase Dodecano			Fase Gaseosa		
	W_{agua}	$W_{dodecano}$	$W_{hidrógeno}$	W_{agua}	$W_{dodecano}$	$W_{hidrógeno}$	W_{agua}	$W_{dodecano}$	$W_{hidrógeno}$
Binaria (0/16)	1.0E+00	0.0E+00	1.4E-05	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	9.7E-01	0.0E+00	2.7E-02
Ternaria (1/3)	1.0E+00	1.0E-03	1.2E-05	8.7E-02	9.1E-01	7.4E-05	7.3E-01	2.6E-01	1.7E-02
Ternaria (1/1)	1.0E+00	1.0E-03	1.2E-05	8.7E-02	9.1E-01	7.4E-05	7.3E-01	2.6E-01	1.7E-02
Ternaria (3/1)	1.0E+00	1.0E-03	1.2E-05	8.7E-02	9.1E-01	7.4E-05	7.3E-01	2.6E-01	1.7E-02
Binaria (16/0)	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.0E+00	3.7E-04	0.0E+00	7.6E-01	2.4E-01

Anexo C4: Conversión de FAL y formación de productos en función de la razón orgánico/acuoso sobre el catalizador Ni/CNTox, luego de 1 hora de reacción, 200 °C y 2.0 MPa de H₂.

