LIBRO DE RESÚMENES

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

XII JCATAD

XII JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

LINARES, CHILE

15-17 NOVIEMBRE 2023

www.catalisisyadsorcionchile.cl

STALab SOLUCIONES TECNOLÓGICAS AVANZADAS

SAGU COMERCIAL Y ASESORA INTERNACIONAL SAGU LTDA.

alta tecnologia s.a.

CSC NÚCLEO MILENIO Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable

Tabla de contenidos

NOTA EDITORIAL **3**

COMITÉ ORGANIZADOR **4**

COMITÉ CIENTÍFICO **4**

CONFERENCISTAS INVITADOS **5**

CONFERENCIAS PLENARIAS *5*

KEYNOTES *5*

PROGRAMA DE ACTIVIDADES **7**

PROGRAMA EXTENDIDO **8**

Miércoles 15 de noviembre de 2023 ..... *8*

Jueves 16 de noviembre de 2023 ..... *9*

Viernes 17 de noviembre de 2023 ..... *11*

LISTADO DE PÓSTERS ACEPTADOS **12**

Pósters y códigos *13*

RESÚMENES DE TRABAJOS ACEPTADOS **16**

Nuevos Adsorbentes y Aplicaciones *16*

Fotocatálisis y Cálculos Teóricos *34*

Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Heterogénea *16*

Catálisis Aplicada a Biorrefinerías *17*

BIOGRAFÍAS DE PLENARISTAS Y PREMIOS **18**

NOTA EDITORIAL

Las Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción tienen como objetivos promover la disciplina mediante el intercambio de ideas, fomentar la colaboración, apoyar el desarrollo de jóvenes investigadores y estudiantes de pre y postgrado en esta área. Además, proporcionan un espacio para la construcción de lazos de amistad y camaradería entre colegas.

Este año, durante las XII Jornadas de Catálisis y Adsorción, volveremos a encontrarnos presencialmente para compartir nuestras experiencias, después de un largo período de trabajo telemático. En esta oportunidad, las JCAC se abren a todas las áreas relevantes de la catálisis, con un total de 51 trabajos, de los cuales 21 serán presentados de forma oral en charlas estándar de 20 minutos, mientras que 30 se presentarán en modalidad de posters.

Agradecemos profundamente a los conferencistas invitados, los profesores Pedro Ávila, Joan M. Rodríguez, Noé Díaz de León y David Contreras, por su disposición y amabilidad al presentar sus más recientes trabajos, que son una fuente de inspiración para jóvenes investigadores y la comunidad catalítica chilena en su conjunto. También extendemos nuestras felicitaciones a la Dra. Gina Pecchi, quien recibirá el premio Senior de nuestra División en reconocimiento a su destacada trayectoria como investigadora y formadora de nuevas generaciones, y a la Dra. Carla Herrera, premiada por la mejor Tesis de Doctorado.

Extendemos también nuestros más sinceros agradecimientos a los miembros del comité científico por su tiempo dedicado a revisar exhaustivamente todas las contribuciones recibidas.

Esperamos que disfruten de estas Jornadas y agradecemos su activa participación.

Prof. Francisco Gracia
Universidad de Chile
Presidente Comité Organizador

Prof. Luis E. Arteaga-Pérez
Universidad del Bío-Bío
Presidente Comité Científico

XII JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN

15 AL 17 DE NOVIEMBRE DE 2023

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente	Prof. Francisco Gracia, Universidad de Chile
Vicepresidente	Prof. Cristian Campos, Universidad de Concepción
Tesorera	Prof. Cecilia Torres, Universidad Andrés Bello
Secretario	Prof. Alejandro Karelovic, Universidad de Concepción

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente	Prof. Luis E. Arteaga, Universidad del Bío-Bío
Integrantes	Prof. Catherine Sepúlveda, Universidad de Concepción
	Prof. Sichem Guerrero, Universidad de los Andes
	Prof. Elodie Blanco, Pontificia Universidad Católica
	Prof. David Contreras, Universidad de Concepción
	Prof. Fabiola Medina, Universidad del Bío-Bío
	Prof. Ximena Zárate, Universidad Autónoma de Chile

CONFERENCISTAS INVITADOS

CONFERENCIAS PLENARIAS

Prof. Pedro Ávila (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, España)

"DEPURACIÓN DE AIRE INTERIOR. DIFICULTADES, RIESGOS Y NUEVAS PERSPECTIVAS"

Prof. Joan M. Rodríguez (Universidad Técnica de Manabí, Ecuador)

"NANOCOMPUESTOS HÍBRIDOS: DE BIOMASAS A NANOCATALIZADORES CON APLICACIÓN AMBIENTAL"

Prof. Noé Díaz de León (Universidad Autónoma de México, México)

"NANOMATERIALES APLICADOS A PROCESOS QUÍMICOS Y SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA"

KEYNOTES

Prof. Gina Pecchi (Universidad de Concepción)

"DISEÑO DE CATALIZADORES EN UNA ESTRUCTURA CORE@SHELL"

"VALORIZACIÓN DE FURFURAL EN LA INTERFASE DE EMULSIONES ACUOSA-ORGANICA EN PRESENCIA DE CATALIZADORES HIBRIDOS Ni-CNTs"

Prof. Carla Herrera (Universidad de Concepción)
Premio Junior FISOCAT 2020

Prof. David Contreras (Universidad de Concepción)

"ESPECIES REACTIVAS E INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAS)"

AUSPICIADORES

SAGU
COMERCIAL Y ASESORA
INTERNACIONAL SAGU LTDA.

STALab
SOLUCIONES TECNOLÓGICAS AVANZADAS

alta tecnologia s.a.

CSC NÚCLEO MILENIO
Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE ACTIVIDADES

XII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción

15 al 17 de Noviembre

Horario	15 de noviembre	16 de noviembre	Horario	17 de noviembre
08:30-09:15		Plenaria: Dr. Joan Rodríguez	9:30-10:15	Plenaria 3: Noé Díaz
09:15-09:35		FC-04	10:15-10:35	CAB-15
09:35-09:55		FC-05	10:35-10:55	CAB-16
9:55-10:15		FC-06	10:55-11:15	CAB-17
10:15-10:35		AC-07	11:15-11:35	CAB-18
10:35-11:00		Café	11:35-11:50	Café
11:00 -11:30		Keynote 2: David Contreras	11:50 -12:10	CAB-19
11:30-11:50		AC-08	12:10-12:30	CAB-20
11:50-12:10		AC-09	12:30-12:50	CAB-21
12:10-12:30		AC-10	12:50-13:30	Clausura y Reunión de División de Catálisis y Adsorción
12:30-12:50		AC-11		
13:00-15:00	Inscripción y entrega de material Horario de Almuerzo	Horario de Almuerzo		Horario de Almuerzo
15:00-15:30	Palabras Prof. Francisco Gracia (10 min) Plenaria Dr. Pedro Ávila (40 min)	Keynote 3: Carla Herrera		
15:30 - 15:50		AC-12		
15:50-16:10	AD-01	CAB-13		
16:10-16:30	AD-02	CAB-14		
16:30-16:50	ET-03	Pósters/Café. **FOTO GRUPAL**		
16:50-17:30	Keynote 1/Premio Senior: Dra. Gina Pecchi			
17:30-19:00	Cóctel	LIBRE		
19:00-21:00	Receso de sesiones	Cena Congreso		

Acrónimo	Áreas
FC	Foto y Electro catálisis
CAB	Catálisis aplicada a biorrefinerías y química verde
AC	Fundamentos y aplicaciones de la catálisis heterogénea
ET	Estudios teóricos con aplicaciones en catálisis y adsorción
AD	Nuevos adsorbentes y aplicaciones

Cóctel de bienvenida, coffee breaks y cena de finalización están incluidos en la inscripción al evento.
Los participantes que no se alojan en las Termas de Quinamávida deben pagar por separado a las Termas los almuerzos y cenas.

Normas para Presentación de Trabajos Orales: Los trabajos bajo la modalidad oral deberán presentarse en un tiempo de 15 minutos y luego se destinarán 5 min a preguntas.
Keynotes: Las charlas tipo keynotes deberán presentarse en un tiempo de 25 minutos y luego se destinarán 5 min a preguntas.
Plenarias: Las charlas tipo plenarias deberán presentarse en un tiempo de 35 minutos y luego se destinarán 5 min a preguntas.
Posters: Las dimensiones máximas de los posters son 180 cm de alto y 80 cm de ancho. Puede ser menos, ojalá no menor de 120 cm de alto.
Habrá una comisión para la evaluación y premiación de los posters y presentaciones orales.

PROGRAMA EXTENDIDO

Miércoles 15 de noviembre de 2023

15:00 - 15:10	Palabras de Bienvenida Prof. Francisco Gracia (Universidad de Chile), Presidente de la División de Catálisis de la Sociedad Chilena de Química
15:10 - 15:50	**Conferencia Plenaria 1** "DEPURACIÓN DE AIRE INTERIOR. DIFICULTADES, RIESGOS Y NUEVAS PERSPECTIVAS" **Prof. Pedro Ávila** (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC) (España). **Presenta**: Prof. Sichem Guerrero (Universidad de los Andes)
15:50 –	**Sesión 1: Nuevos Adsorbentes, aplicaciones y Estudios Teóricos** **Modera**: Prof. María Paz Domínguez (Universidad Técnica Federico Santa María, Chile)
15:50 - 16:10	AD01 - ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN MATERIALES A BASE DE ÓXIDO DE CERIO PREPARADOS MEDIANTE PROCESO HIDROTERMAL CONVENCIONAL Y SÍNTESIS HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS R.J. Chimentão, Chin Li Cheung, Martha Morton, Erika De Leon, Julio Colmenares-Zerpa, F. Gispert-Guirado, Doris Ruiz, J.L.M. Barros, J.B.O. Santos.
16:10 - 16:30	AD02 - ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN CARBÓN ACTIVADO. EFECTO DE LA ADICION DE Cu Y Ni Daniel Parra, Karin Walter, Claudia Ulloa, Ximena García
16:30 - 16:50	ET03-EVALUACIÓN TEÓRICA DE CATALIZADORES SINGLE-ATOM ENCAPSULADOS EN ZEOLITAS MFI PARA LA ACTIVACIÓN Y CONVERSIÓN DE CO_2 G. Alonso, J. Herrera, H. Prats, P. Gamallo & R. Sayós
16:50 –	**Sesión 2: Keynote 1 y Presentación Premio Senior** **Modera**: Prof. Catherine Sepúlveda (Universidad de Concepción)
17:00 – 17:30	**Presentación Premio Senior** **Keynote 1:** "DISEÑO DE CATALIZADORES EN UNA ESTRUCTURA CORE@SHELL" **Prof. Gina Pecchi** (Universidad de Concepción) **Presenta**: Prof. Catherine Sepúlveda (Universidad de Concepción)
17:30 - 18:30	CÓCTEL DE CAMARADERIA

Jueves 16 de noviembre de 2023

8:30 – 8:35	**Sesión 3: Fotocatálisis** **Modera:** Prof. Serguei Alejandro (Universidad del Bío-Bío)
8:35 - 09:15	**Conferencia Plenaria 2** "NANOCOMPUESTOS HÍBRIDOS: DE BIOMASAS A NANOCATALIZADORES CON APLICACIÓN AMBIENTAL" **Prof. Joan M. Rodríguez** (Universidad Técnica de Manabí, Ecuador) **Presenta**: Prof. Luis E. Arteaga-Pérez (Universidad del Bío-Bío)
09:15 - 09:35	FC04 - ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UN TiO_2 CON ALTA EXPOSICIÓN DE LA CARA {001} SENSIBILIZADO POR ACOPLAMIENTO CON AgBr O Ag_3PO_4 F. Puga, M.A. Paulete-Romero, J.M. Córdoba, M.C. Hidalgo, J.A. Navío
09:35 - 09:55	FC05 - IMPLEMENTACIÓN DE UNA RED ORGANOMETÁLICA DE Ti FUNCIONALIZADA CON UN COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE MONOTERPENOS CON LUZ UV-VIS Y O_2. Laura M. Valdivieso, Fernando Martínez, David Contreras
09:55 - 10:15	FC06 - NANORODS DE DIÓXIDO DE TITANIO REDUCIDO FOTOACTIVO COMO POTENCIAL PLATAFORMA PARA EL TRATAMIENTO DEL CÁNCER Estefanía Vélez-Peña, Cecilia C. Torres, Verónica A. Jiménez, Joaquín Manzo-Merino, Joel B. Alderete, Cristian H. Campos
10:15 - 10:35	AC07 - DETALLES MECANÍSTICOS EN LA HIDROGENACION DE CO_2 SOBRE CATALIZADORES In_2O_3/ZrO_2 Francisco Villagra-Soza, Ignacio Tapia, Samuel Pavez, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez
10:35 - 11:00	Café
11:00-	**Sesión:** Fundamentos y aplicaciones de la catálisis heterogénea **Modera**: Prof. Nestor Escalona (P. Universidad Católica)
11:00 - 11:30	**Keynote 2:** "ESPECIES REACTIVAS E INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAS)" **Prof. David Contreras** (Universidad de Concepción) **Presenta:** Prof. Nestor Escalona
11:30 - 11:50	AC08 - REFORMADO SECO DE GLICEROL (G) SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ni-Fe SEGREGADOS DESDE PEROVSKITAS $La_{1-a}Ni_{1-X}Fe_XO_3$: RESISTENCIA A LA DEPOSICIÓN DE CARBÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA Einar Coronado-Delgadillo, Néstor Escalona-Burgos, Francisco García-García

11:50 – 12:10	AC09 - MECANISMO PLAUSIBLE DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE BENZALDEHÍDO/ACETONA SOBRE UiO-66 MONO- Y BIMETÁLICO C. Pazo-Carballo, E. Camú, A. Dongil, X. Zárate, E. Schott, N. Escalona
12:10 - 12:30	AC10 - ESTUDIO IN-SITU Y OPERANDO-FTIR DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL EN CATALIZADORES DE MoO_3/TiO_2 Gabriel Galdames, Bastian Fuentes, Romel Jimenez, Alejandro Karelovic
12:30 - 12:50	AC11 - SÍNTESIS CONTROLADA DE CeO_2 CON DISTINTAS MORFOLOGÍAS COMO SOPORTE EN CATALIZADORES DE NÍQUEL PARA METANACIÓN DE CO_2 Adriana Blanco-Leal, Francisco Gracia
13:00 - 15:00	Almuerzo
15:00-	**Sesión:** Catálisis aplicada a biorrefinerías y química verde **Modera**: Prof. Tatiana Bustamante (Universidad de Concepción)
15:00 - 15:30	**Keynote 3:** "VALORIZACIÓN DE FURFURAL EN LA INTERFASE DE EMULSIONES ACUOSA-ORGANICA EN PRESENCIA DE CATALIZADORES HIBRIDOS Ni-CNTs" **Prof. Carla Herrera** (Universidad de Concepción) Premio Junior FISOCAT 2023 **Presenta**: Prof. Cristian Campos (Universidad de Concepción)
15:30 - 15:50	AC12- METANACIÓN DE CO2 SOBRE Ni/ZrO2: SENSIBILIDAD ESTRUCTURAL, MECANISMO DE REACCIÓN Y MODELACIÓN CINÉTICA Francisco Villagra, Aníbal Gutiérrez, Verónica Sanhueza, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez
15:50 - 16:10	CAB13- HIDRODEOXIGENACION DE 4-(2-FURIL)-3-BUTEN-2-ONA SOBRE RE SOPORTADO UTILIZANDO ÁCIDO FÓRMICO COMO FUENTE DE H2 Claudio C. Díaz, I.Rodríguez-Ramos, Ana Belén Dongil, Néstor Escalona
16:10 - 16:30	CAB14-HIDROPIRÓLISIS DE BIOMASA TORREFACTADA EN PRESENCIA DE CATALIZADORES DE GALIO Y ZINC SOPORTADOS EN ZEOLITA NATURAL Kevin J. Fernández-Andrade [a,b], Joan M. Rodríguez-Díaz [c], Serguei Alejandro-Martín
16:30 - 17:20	**Sesión de Pósters** **Foto Grupal de las Jornadas**

Viernes 17 de noviembre de 2023

9:30 –	**Sesión (cont.):** Catálisis aplicada a biorrefinerías y química verde **Modera**: Prof. Catherine Sepúlveda (Universidad de Concepción)
09:35 - 10:15	**Conferencia Plenaria 3** "NANOMATERIALES APLICADOS A PROCESOS QUÍMICOS Y SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA" **Prof. Noé Díaz** (Universidad Autónoma de México, Mexico) **Presenta**: Prof. Catherine Sepúlveda (Universidad de Concepción)
10:15 - 10:35	CAB15 - NANOPARTICULAS METALICAS DE ORO y PLATA SOPORTADAS EN NANOVARILLAS DE Al2O3 PARA APLICACIONES ANTIMICROBIANAS Carlos Reyes-Escobar, Luis Amsteins-Romero, Daniela González-Vera, Estefania Vélez-Peña, Maximiliano Matus Köhler, Santiago Bedoya, Gerardo González-Rocha, Andrés Opazo-Capurro, Cecilia C. Torres, Cristián Campos.
10:35 - 10:55	CAB16- FOSFURO DE NIQUEL PARA LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS DERIVADOS DE PIRROLIDONA A PARTIR DE ÁCIDO LEVULÍNICO Araya-López, Claudio; Escalona, Néstor
10:55 - 11:15	CAB17-HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL SOBRE PEROVSKITAS COMO PRECURSOR DE CATALIZADORES METÁLICOS K. Lara, D. Arias, C. Sepúlveda, G. Pecchi, C. Herrera
11:15 - 11:35	CAB18- SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NITRUROS DE RENIO PARA LA CONVERSIÓN DE GUAIACOL COMO MOLÉCULA MODELO DERIVADA DE LA BIOMASA P. Cabeza, M. Rojas, J. Seguel, C. Contreras, A. B. Dongil, N. Escalona
11:35 - 11:50	Receso
11:50 - 12:10	CAB19- NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN NANOTUBOS DE TiO2 PARA FOTO-OXIDACIÓN SELECTIVA ALCOHOLES HACIA ALDEHIDOS Henry Martínez, Cecilia C. Torres, Cristian H. Campos
12:10 - 12:30	CAB20- EFECTO DE LA PRESENCIA DE Fe EN LA REDUCIBILIDAD Y ACTIVIDAD CATALITICA DE PEROVSKITAS DE LANTANO T.Fonseca, D. Arias, C. Sepúlveda, G. Pecchi, C. Herrera
12:30 - 12:50	CAB21- CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE CATALIZADORES DEL TIPO MxNy/CNTs (M=Co, Ni, Cu y Mo). I.Pafian, C.Herrera, G.Pecchi, C.Sepúlveda, D.Arias, T.Fonseca,K.Lara
12:50 - 13:30	Palabras de Cierre y reunión de la División de Catálisis y Adsorción

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

LISTADO DE PÓSTERS ACEPTADOS

DIVISIÓN DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN
División de la Sociedad Chilena de Química

Pósters y códigos

TÍTULO DEL TRABAJO/AUTORES	**Cod.**
ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES USANDO CARBÓN ACTIVADO ELABORADO A PARTIR DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO Claudia Ulloa T, Lisdelys González R, Ximena García C.	P01
DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE CARBON DE MATERIAL DE EMBALAJE María Paz Domínguez, Marco Lobos, Jeamilette Mendoza	P02
REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE MASCARILLAS DE USO ÚNICO: RESULTADOS PRELIMINARES María Paz Domínguez, Ornella Beninati, Jeamilette Mendoza	P03
EFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MCM-41 COMO SOPORTE DE NANOPARTICULAS DE RU PARA ALMACENAMIENTO DE H_2 Tatiana M. Bustamante, Santiago Bedoya, Daniela González-Vera, Cristian H. Campos	P04
PROMOCION POR NICKEL DE CATALIZADORES DE RENIO PARA LA EFECTIVA DESHIDROXIGENACION DE GUAIACOL N. Mora, J. Seguel, E. Blanco, N. Escalona	P05
MODULACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DEL $Bi_4Ti_3O_{12}$ POR MEDIO DE HETEROUNIONES PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE BIOMASA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Juan C. Murillo-Sierra, David Contreras, David Briceño, Javiera Mann, Adolfo Henriquez	P06
EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE REACCIÓN PARA AUMENTAR EL RENDIMIENTO DE ÁCIDO LÁCTICO EN LA OXIDACIÓN DE HIDROXIACETONA SOBRE EL CATALIZADOR CU/ZrO_2 Julio Colmenares-Zerpa, Giancarlo Gonzalez, A.F. Peixotoc, Monize Picinini,E.A. Urquieta-Gonzalez, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão	P07
EFECTO DE TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES METÁLICOS BASADO EN COMPUESTOS METAL – ORGÁNICOS DURANTE LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 Martín Asenjo, Mónica Soler, Adriana Blanco, Stefano Enzo, Francisco Gracia	P08
EFECTO DEL DISOLVENTE EN LA DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL SOBRE UN CATALIZADOR DE CU/ZrO_2 Giancarlo Gonzalez, Julio Colmenares-Zerpa, Jorge Gajardo, A.F. Peixoto, R.J. Chimentão	P09
EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN DE FE POR CO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE $LaCO_XFe_{1-X}O_3$@C (X=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 Y 1) EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE FURFURAL D. Díaz, C. Sepúlveda, G. Pecchi, C. Herrera	P10
AMINACIÓN REDUCTIVA DE ALCOHOL FURFURÍLICO CON ANILINA MEDIANTE AUTOTRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO CATALIZADORES DE Pd/TiO_2 John A. Vergara, Luis E. Arteaga-Pérez, Cristian H. Campos	P11
CO-HYDROPYROLYSIS OF CHILEAN OAK AND POLYETHYLENE: SYNERGISTIC EFFECT AND MECHANISTIC APPROACH Puentes Navarro, Bastián, Vallejo Gallardo, Fidel, Alejandro-Martín, Serguei	P12
SÍNTESIS DE 3-METILINDOL A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN -CICLACIÓN DE NITROBENCENO Y ACETOL SOBRE NI/TiO_2	P13

Daniela González-Vera, Tatiana M. Bustamante, José Noé Díaz de Leon, Marcelo E.Domine, Cecilia C. Torres, Cristian H. Campos	
RESPUESTA DINÁMICA DE UN REACTOR MONOLÍTICO DE METANACIÓN DE CO_2 FRENTE A UNA FLUCTUACIÓN DE LA CARGA DE H_2. EFECTO DEL CATALIZADOR Y CINETICA Douglas E. Pérez V., Ximena García C.	P14
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES VO SOPORTADOS SOBRE CNT FUNCIONLIZADOS CON -COOH Y -NH_2 Pedro Rodríguez, Carolina Parra, J. Noe Díaz de León, Gina Pecchi, Catherine Sepúlveda	P15
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA ACERCA DEL DISEÑO RACIONAL DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE AMONÍACO Elvis Medina, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic	P16
POLIMERIZACIÓN MEDIANTE APERTURA DE ANILLO INICIADA POR $Al(CH_3)_2OCH_3$. EXPLORACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL Y DEL MECANISMO DE INICIACIÓN DE UNA SERIE DE LACTONAS Y CARBONATOS CÍCLICOS Juan Garcés Guzmán, Stefan Vogt-Geisse	P17
DECIPHERING THE KINETICS OF PHENOL REDUCTIVE AMINATION OVER RH/C AND Pd/C CATALYSTS Maray Ortega, Benjamin Garrido, Camilo Solar, Romel Jiménez, Luis E. Arteaga-Pérez	P18
CONVERSIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE CATALIZADORES $La_{1-X}Sr_XCOO_3$ CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA Dana Arias, Catherine Sepúlveda, Gina Pecchi, Carla Herrera	P19
ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE P-CIMENO A PARTIR DE LOS VAPORES PIROLÍTICOS DEL CAUCHO NATURAL EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES ÁCIDO-METÁLICOS Jorge Poblete-Matthies, Romel Jiménez, Luis E. Arteaga-Pérez	P20
EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE MOLIBDENO EN LA CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE METANOL Bastián Fuentes, Gabriel Galdames, Alejandro Karelovic	P21
ESTUDIO DE ADSORCIÓN COMPARATIVA DE IBUPROFENO Y PARACETAMOL A PARTIR DE UNA SOLCUCIÓN ACUOSA SOBRE DIFERNTES ADSORBENTES B. Pasten, C. Matus, F. Ramírez, J. Ojeda, P. Baeza	P22
VALORIZATION OF RGO/ANATASE {001}TiO_2 NFS FOR SOLAR PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ANTI-INFLAMMATORY DRUGS F. Puga, M.A. Paulete-Romero, J.M. Córdoba, M.C. Hidalgo2, J.A. Navío	P23
CO-HIDROPIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA/PLÁSTICO: INFLUENCIA DEL USO DE CATALIZADOR DE Ni/C-Al_2O_3 DERIVADO DE MIL-53 (AL) C. A. Romero-Unda, K. J. Fernández-Andrade, S. Alejandro-Martín	P24
DESDE LA NATURALEZA DE SITIOS ACTIVOS HASTA LA COMPRENSIÓN DE MECANISMOS DE REACCIÓN: CASO DE ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 EN $CuCeO_X/TiO_2$ Tomás Vergara, Daviel Gómez, Bruno Lacerda de Oliveira Campos	P25
PIRÓLISIS CATALÍTICA DE LIGNINA KRAFT: CONTROL DE LA SELECTIVIDAD HACIA MONOAROMÁTICOS USANDO Pd/Al_2O_3 José R. Colina-López, Maray Ortega, Alex Fernández, Luis E. Arteaga-Pérez	P26

AMINACIÓN REDUCTIVA DE FURFURAL CON Pd/ ZrO_2-TiO_2: EFECTO DE LA NATURALEZA ÁCIDA DEL SOPORTE Alex Fernández-Andrade, Cristian H. Campos, Luis E. Arteaga-Pérez	P27
FOTOSENSIBILIZACIÓN DE NANOTUBOS DE HALOISITA Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO ADSORBENTE FOTOACTIVO Keila Barrera, Estefanía Vélez, Rosa Meneau, Joel B. Alderete y Cristian H. Campos	P28
DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR LUZ VISIBLE CON TIO_2 NEGRO Jany Rodríguez, Estefanía Vélez-Peña, Cristian H. Campos, Joel B. Alderete	P29
ADSORCIÓN DE FURFURAL EN AGUA SOBRE COMPOSITOS BASADOS EN MIL-53 Y CARBÓN ACTIVADO Josselyn Vilca, Esteban Camú, Néstor Escalona	P30

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

RESÚMENES DE TRABAJOS ACEPTADOS

Área: Nuevos Adsorbentes y Aplicaciones

DIVISIÓN DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN
División de la Sociedad Chilena de Química

ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES USANDO CARBÓN ACTIVADO ELABORADO A PARTIR DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO

Claudia Ulloa T[a]., Lisdelys González R[b]., Ximena García C[c].
[a] Departamento de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción; [b]Facultad de Ingeniería y Negocios, Universidad de Las Américas; [c] Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes (CE) son motivo de una creciente preocupación debido a la evidencia respecto de sus efectos en los ecosistemas acuáticos y la salud humana. La eliminación efectiva de estas sustancias en agua debe ser llevada a cabo mediante la incorporación de tecnologías avanzadas a los sistemas tradicionales de tratamiento. La adsorción usando carbón activado (CA) es considerada una de las alternativas más costo efectivas para el abatimiento de CE debido a su versatilidad, naturaleza regenerativa y bajo costo[1]. Debido a los desafíos que plantea la economía circular, en los últimos años diversas investigaciones se han centrado en la elaboración de CA a partir de materiales residuales, entre ellos los neumáticos fuera de uso (NFU). Anualmente en el mundo se descartan cerca de 1.4 billiones de NFU, los que son mayoritariamente dispuestos en rellenos sanitarios u otros sitios impactando el medio ambiente. La pirolisis es una de las tecnologías estado del arte en materia de valorización de NFU. Este proceso genera un subproducto sólido carbonoso denominado *char* pirolítico o *carbon black*. La activación de este material para producir un adsorbente efectivo en la adsorción de CE en agua ha sido estudiada por diferentes investigadores[2]. La mayoría de los trabajos ha abordado el estudio del CA en soluciones monocomponente de CE, en agua pura. En este estudio se investiga la efectividad de CA obtenido a partir de *char* pirolítico de NFU en la adsorción de 5 CE en soluciones mono y multicomponente, en matrices de agua pura y agua de río.

METODOLOGÍA: El CA fue producido mediante activación física de char priolítico (1000°C, CO_2, 2h). El adsorbente fue caracterizado mediante adsorción física de N_2 (77 K, Micromeritics TriStar II 3020) para determinar área BET y distribución de tamaños de poros. Los grupos superficiales fueron analizados mediante FTIR (Nicolet iS10 Thermo Scientific) y el punto de carga cero (pH_{pzc}) del material fue medido usando el método drift. Se llevaron ensayos de adsorción, cinéticos (dosis:40 y 100 mg/L) y en el equilibrio (dosis 10 a 190 mg/L), usando agua ultrapura y de río (Biobío), en soluciones mono y multicomponente (C_o= 5 mg/L) de los siguientes CE: Atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), cafeína (CAF), sulfametaxolzol (SMX) e ibuprofeno (IBU). Las concentraciones de CE fueron medidas mediante HPLC (Agilent 1260 Infinity II).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El CA exhibió un área BET de 350 m^2/g, volumen total de poros de 0.36 cm^3/g y una distribución de tamaños de poros con un máximo en la zona mesoporosa (diámetro medio de 42.38 A). Las figuras 1 ay b muestran las isotermas de adsorción en soluciones mono y multicomponente en agua pura, respectivamente. En los sistemas monocomponente, la capacidad de adsorción en el equilibrio fluctúa entre 49.29-74.40 mgg^{-1}, mientras que en soluciones multicomponente estas capacidades decaen al rango 12.80-43.08 mgg^{-1}. En ambos casos la capacidad máxima de adsorción sigue el siguiente orden:: ATZ>CBZ>CAF>SMX>IBU. La figura 2 muestra los resultados relativos a los ensayos cinéticos en soluciones monocomponente (Fig. 2 a) y multicomponente (Fig. 2.b) (Dosis: 100 mg/L, agua pura). La eficiencia de remoción varió entre 63.30%-95.94% y 10.87%-52.73% en sistemas mono y multicomponente, respectivamente. Finalmente (no mostrado en

resumen), en una matriz de agua de río, la eficiencia de remoción cae ligeramente (cerca de 10%), debido a la competencia, por los sitios de adsorción con la materia orgánica natural.

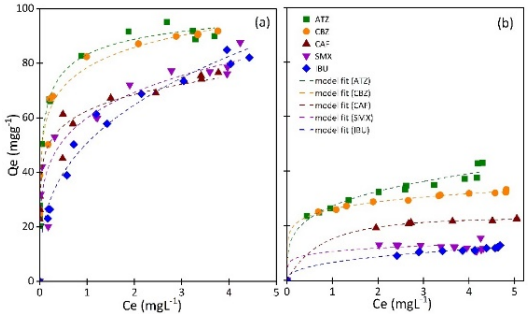


FIGURA 1. Isotermas de adsorción. (a) solución monocomponente, (b) solución multicomponente.

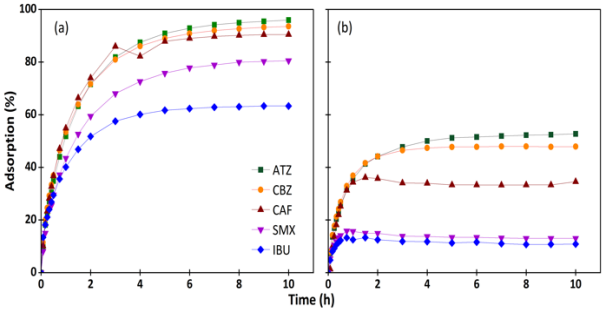


FIGURA 2. Eficiencia de remoción en (a) solución monocomponente y (b) solución multicomponente

CONCLUSIONES:

Los resultados experimentales muestran la efectividad del CA desarrollado en la remoción de CE en agua pura, de río así como en sistemas mono y multicomponente. Esta investigación ofrece una alternative para la valorización de NFU en el marco de la nueva Ley de Responsabilidad Extendida del Productor.

AGRADECIMIENTOS: Proyectos ANID Fondef IT19I10004 e ID22I10006.

REFERENCIAS:

1. Shahrokhi-Shahraki, R.; Benally, C.; El-Din, M.G.; Park, J. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere* **2021**, *264*, 128455, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.12845
2. Gonzalez, J.M.; Shipitalo, M.J.; Smith, D.R.; Warnemuende-Pappas, E.; Livingston, S.J. Atrazine Sorption by Biochar, Tire Chips, and Steel Slag as Media for Blind Inlets: A Kinetic and Isotherm Sorption Approach. J. Water Resour. Prot. 2016, 08, 1266–1282, doi:10.4236/jwarp.2016.813097.

ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN MATERIALES A BASE DE ÓXIDO DE CERIO PREPARADOS MEDIANTE PROCESO HIDROTERMAL CONVENCIONAL Y SÍNTESIS HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS

R.J. Chimentão[a], Chin Li Cheung[b], Martha Morton[b], Erika De Leon[b], Julio Colmenares-Zerpa[a,c], F. Gispert-Guirado[d], Doris Ruiz[e], J.L.M. Barros[f], J.B.O. Santos[f]

[a] Laboratorio de Investigación de Procesos Catalíticos y Adsorción (LIPROCAD), Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Casilla 160-C, Chile.
[b] Department of Chemistry, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, Nebraska 68588, USA.
[c] Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.
[d] Servei de Recursos Científcs, Universitat Rovira I Virgili, 43007 Tarragona, Spain.
[e] Laboratorio CATSVAL, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Casilla 160-C, Chile.
[f] Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.

INTRODUCCIÓN

El aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera contribuye con el calentamiento global[1]. Por lo tanto, urge reducir las emisiones de CO_2. El uso del CeO_2, como adsorbente sólido, se destaca por sus propiedades ácido-base requeridas para interactuar con la molécula de CO_2[2]. El método de síntesis posee un efecto directo en las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes modulando la adsorción. Este trabajo evaluará materiales de CeO_2 preparados por tratamiento hidrotermal convencional y por síntesis hidrotermal asistida por microondas en la captación de CO_2. Comparado con el método convencional, las microondas proveen una velocidad de calentamiento más rápida y uniforme con tiempos más cortos de síntesis[3].

METODOLOGÍA:

Los materiales se prepararon mediante la adición de una solución acuosa de urea con una solución acuosa de nitrato de cerio en un vaso con agitación a 333 K. El sólido precipitado se trató hidrotermalmente en una autoclave a 333 K por 36 h. A modo de comparación, se trató el sólido con microondas a 373 K por 10 min y una potencia de 1200 W. Se sintetizaron materiales conteniendo 1% m/m de La referido al CeO_2. Las muestras obtenidas se caracterizaron por DRX, FTIR de CO_2, SEM-EDS, adsorción N_2 (77 K), de CO_2 (273 K) y de CO_2 por TGA (298 K). Los datos de adsorción a 273 y 298 K fueron evaluados con los modelos Freundlich y Avrami[4], respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de caracterización vía adsorción de CO_2 a 273 K, adsorción de CO_2 a 298 K vía TGA y DRX están ilustrados en la Figura 1. El material de CeO_2 preparado vía tratamiento hidrotermal asistido por microondas presentó la mayor cantidad adsorbida de CO_2 a 273 K (q_e = 1,23 mmol·g^{-1}, Tabla 1) junto con la mayor constante cinética de pseudo-primer orden (k_1=0,2583 min^{-1}, Tabla 1). Igualmente, la adsorción de CO_2 a 298 K medida por TGA reveló una mayor capacidad de adsorción en el CeO_2 asistido hidrotermalmente por microondas. La irradiación de las microondas formó materiales de CeO_2 con mayor área superficial y menor tamaño de cristalitos cuando fueron comparados con los materiales obtenidos por tratamiento hidrotermal convencional. Es inferido que una mayor adsorción de CO_2 del CeO_2 posee correlación con una mayor área superficial (S_{BET}) y menor tamaño del cristalito (Tabla 1). Los datos de adsorción de CO_2 a 273 K fueron mejor ajustados con el modelo de Freundlich comparado con el modelo de Langmuir sugiriendo una adsorción en una superficie no uniforme e interacción entre las moléculas de CO_2 adsorbidas.

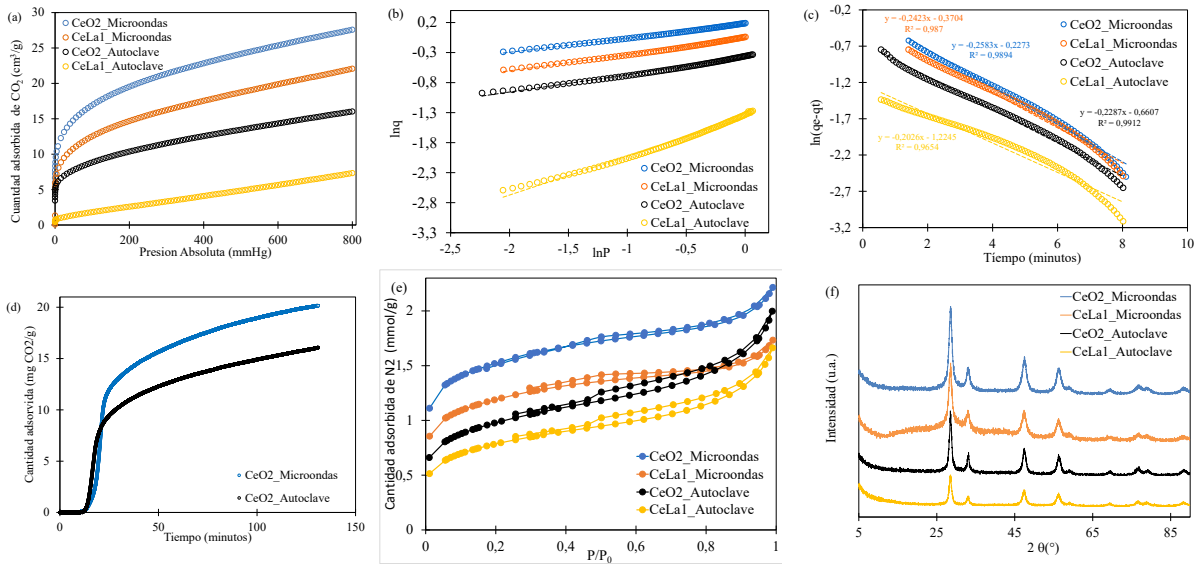


Figura 1. a) Adsorción de CO_2 a 273 K, b) Ajuste de Freundlich de la fisisorción a 273 K, c) Modelo cinético de pseudo-primer orden, d) Adsorción de CO_2 vía TGA a 298 K, e) Fisisorción de N_2 a 77 K y f) DRX.

Tabla 1: Propiedades de adsorción de los materiales a base de CeO_2 y resultados de DRX.

Muestra	q_e[a] mmol·g^{-1}	k_1 min^{-1}	Isoterma Freundlich				Fisisorción N_2 (77 K)	DRX
			K_F[b] mmol$^{1-(1/n)}$·g$^{1/n}$·g^{-1}	n[b]	R^2	$\Delta G°$ kJ·mol^{-1}	S_{BET} m^2·g^{-1}	Tamaño Cristalito[c] nm
CeO_2-Microondas	1,23	0,2583	1,19	4,3	0,996	-4,5	106	5,4
$CeLa_1$-Microondas	0,98	0,2423	1,06	3,7	0,994	-4,7	84	4,9
CeO_2 – Autoclave	0,72	0,2287	0,68	3,5	0,991	-3,6	72	7,2
$CeLa_1$ - Autoclave	0,27	0,2026	0,25	1,5	0,988	-0,4	57	9,2

[a] Adsorción de CO_2 a 273 K. [b] Constantes del modelo de Freundlich. [c] Calculado por la Ecuación de Scherrer.

CONCLUSIONES:

Materiales de CeO_2 preparados con tratamiento hidrotermal asistido por microondas proporcionaron una mayor capacidad de adsorción de CO_2 cuando fueron comparados con los materiales obtenidos por tratamiento convencional. Mayor S_{BET} y menor tamaño del cristalito fueron alcanzados para las muestras de CeO_2 sometidas a acción de las microondas.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1220355.

REFERENCIAS:

1- M. Fasihi, O. Efimova, C. Breyer, J. Cleaner Prod. 224 (2019) 957–980.
2- Y. Kamimura, M. Shimomura, A. Endo, J. Colloid Interface Sci. 436 (2014) 52-62.
3- W. Luo, S. Y. Huang, Constr. Build. Mater. 330 (2022) 127235.
4- M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103–1112.

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE CARBON DE MATERIAL DE EMBALAJE

María Paz Domínguez[a], Marco Lobos[a], Jeamilette Mendoza[a]
[a] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, Campus San Joaquín

INTRODUCCIÓN

La industria textil presenta un alto requerimiento de agua de proceso, con una demanda de 100 a 200 L de agua para producir un kilogramo de productos textiles[1]. Las aguas residuales resultan altamente contaminadas por la presencia de distintos compuestos la mayoría tóxicos y no biodegradables, entre los cuales se encuentran los colorantes (moléculas orgánicas sintéticas, con alta estabilidad a la luz, al calor y a los agentes oxidantes) que por su compleja estructura molecular hacen difícil su degradación[2]. Se han analizado diferentes procesos de tratamiento para este tipo de aguas residuales, dentro de los cuales el proceso de adsorción ha demostrado una alta eficiencia, sin embargo, los altos costos asociado al material adsorbente utilizado (carbón activado) han motivado investigaciones asociadas a buscar generar materiales adsorbentes de menor costo, principalmente a partir de residuos[3]. En este contexto, el objetivo general de este trabajo es determinar el potencial de remoción de azul de metileno utilizando carbones obtenidos a partir de material de embalaje de vidriería como adsorbente, los cuales no pueden ser reciclados como cartón por estar plastificados. La materia prima fue proporcionada por Vidrierías Chile.

METODOLOGÍA:

La carbonización se realizó en un horno de atmósfera inerte de nitrógeno (flujo: 0,2 l/min) con una rampas de calentamiento de 25 y 27 °C/min para temperatura máxima de 600 y 700 °C respectivamente, utilizando material de embalaje en cuadros de 1 cm x 1 cm. La materia prima se caracteriza mediante área BET. Se analiza isoterma de adsorción de azul de metileno en modo batch y continuo para distintas concentraciones iniciales de adsorbato, utilizando espectrofotometría UV-Visible para cuantificar la concentración azul de metileno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

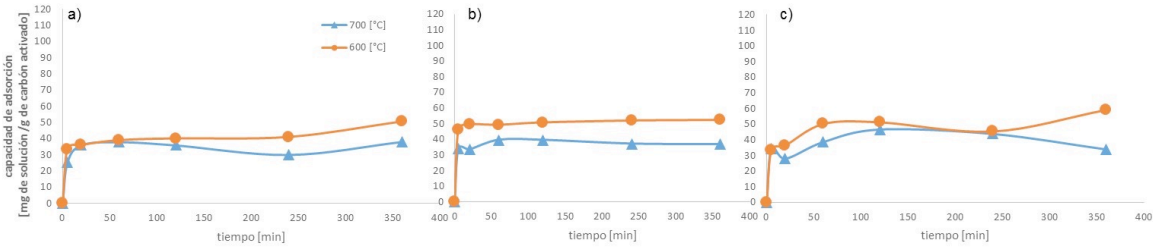


Figura 1. Capacidad de adsorción batch de material de embalaje para concentraciones iniciales de azul de metileno de a) 40 ppm b) 50 ppm c) 75 ppm.

Los resultados de la figura 1 indican que para el proceso de adsorción en batch, la capacidad de adsorción para 40 y 75 ppm de concentración inicial de azul de metileno, no presentan diferencias significativas, en el caso de los carbones obtenidos a 600 °C se observa un leve incremento en la capacidad de adsorción para una concentración inicial de 50 ppm. Las áreas BET de los carbones obtenidos a 600 y 700 °C son de 2,1569 m²/g y 1,8120 m²/g

respectivamente, y comparando con los resultados de adsorción podríamos indicar que esta diferencia no tiene efecto significativo en el proceso de remoción.

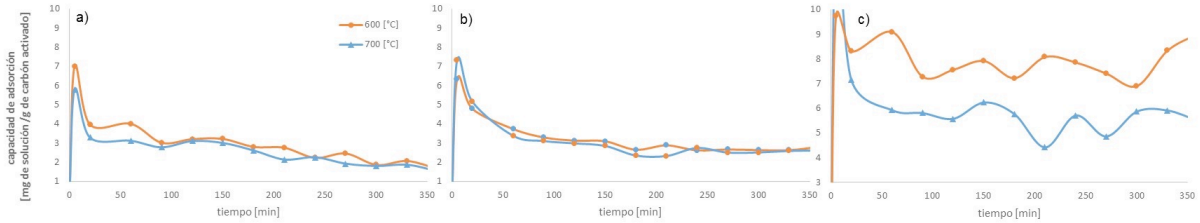


Figura 2. Capacidad de adsorción en continuo de material de embalaje para concentraciones iniciales de azul de metileno de a) 40 ppm b) 50 ppm c) 75 ppm

Respecto de las pruebas en continuo (Figura 2) se observa que no existen diferencias significativas en la capacidad de adsorción de los carbones para concentraciones iniciales de 40 y 50 ppm azul de metileno, sin embargo para 75 ppm se observa que el tiempo de saturación es mucho menor, al igual que los valores de capacidad, lo que indica que los carbones se saturan con mayor rapidez en estas condiciones. Los valores de remoción obtenidos son superiores a los reportados para carbón activado obtenido en condiciones similares a partir de cuescos de damascos, cascaras de almendra y corteza de maíz, sin embargo están por debajo por ejemplo de carbones activados obtenidos a partir de cuescos de aceituna y cascara de coco[4].

CONCLUSIONES:

- No se observan diferencias significativas en las capacidad de absorción tanto en batch como en continuo para los carbones obtenidos a 600 y 700 °C
- Solo se observa efecto de la concentración inicial de azul de metileno para las pruebas en continuo considerando una concentración inicial de 75 ppm que provoca una saturación casi inmediata de del sistema
- Los valores de capacidad de adsorción de los carbones son similares a los obtenidos para otros tipos de residuos, indican potencial de uso del material obtenido como adsorbente, sin embargo se sugiere ampliar la investigación a una mayor escala para definir eficiencias y costos operacionales del sistema antes de sugerir su uso a escala industrial.

REFERENCIAS:

1- Carvalho J.C., Bessegato G.G. y Zanoni M.V. (2016). Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. Water Res. 98, 39-46. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.004R.
2- Fu Y., Viraraghavan T. (2001) Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Boiresour. Technol, 79, 251– 262
3- Crini G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresour. Technol. 97, 1061-1085.R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 1 Interscience Publishers, New York, 1963.
4- Rafatullaha, M.,Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad A. (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Haz. Mat. 177, 70-80. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047

REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO MEDIANTE MASCARILLAS DE USO ÚNICO: RESULTADOS PRELIMINARES

María Paz Domínguez[a], Ornella Beninati[a], Jeamilette Mendoza[a]
[a] Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, Campus San Joaquín

INTRODUCCIÓN

La pandemia de COVID-19 incremento el uso de material de protección personal, incrementando de forma significativa los residuos asociados a las mascarillas de uso único[1]. Muchos de estos residuos están contaminando cursos de agua, convirtiéndose en una importante fuente de microplásticos[2]. En este contexto resulta de importancia poder entregar alternativas a la disposición final de estos residuos, siendo una de las alternativas el reciclaje para producción de plástico, sin embargo se ha sugerido que los procesos de transformación termoquímica podrían entregar productos de valor agregado, especialmente carbón activado que podría ser utilizado en el tratamiento de aguas residuales[3]. En este contexto y como una primera aproximación al uso de este material en tratamiento de residuos líquidos, la presente investigación se centra en determinar la capacidad de remoción de azul de metileno de las mascarillas de uso único en batch, como línea de base de la investigación en torno a eficiencias de remoción de carbones activados obtenidos de este material.

METODOLOGÍA:

Se utilizan mascarillas de uso único nuevas como materia prima y se analiza cinética e isotermas de adsorción en modo batch utilizando espectrofotometría UV-Visible para cuantificar la concentración azul de metileno. Las pruebas se realizaron en triplicado. Las condiciones de operación fueron: concentración inicial de azul de metileno: 8 mg/L; 2,6 g de mascarilla; 130 rpm; temperatura de operación: 20 y 8°C; tiempo de contacto: 80 minutos; tamaño: 0.5 x 0.5 cm^2 y 1 x 1 cm^2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

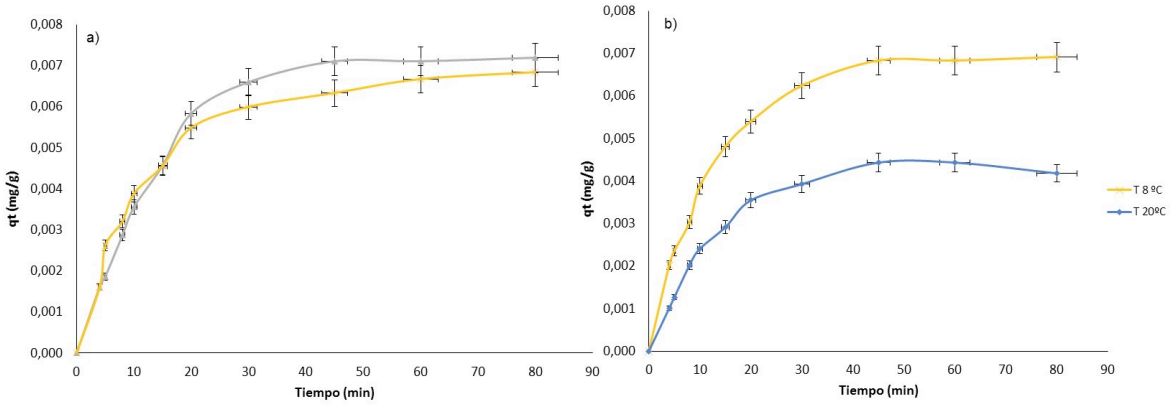


Figura 1. Capacidad de adsorción de mascarillas de uso único a 8 y 20°C para tamaños de partícula cuadrados de a) 1x1 cm^2 b) 0.5x0.5 cm^2

Los resultados presentados en la figura 1 muestran para el material de mayor tamaño no existen diferencias significativas al modificar la temperatura de operación respecto de la capacidad de adsorción, sin embargo para el material de menor tamaño presenta una disminución de su capacidad de absorción de aprox. un 45% (valor en saturación) al

incrementar la temperatura de operación, indicando a través de los valores de error que si existen diferencias significativas entre ambas curvas. Para todos los experimentos realizados los valores de adsorción reportados son menores a los indicados para el mismo material otras publicaciones[4], sin embargo, no se reporta tamaño de partícula ni efectos del cambio de temperatura sobre las curvas de adsorción. Estos resultados indicarían que al incrementar el área de transferencia de materia el efecto de la temperatura se hace más evidente, indicando que la adsorción se favorecería para menores tamaños de partículas y menores temperaturas. El estudio de curvas de cinética y efecto del pH entregará mayor claridad sobre los mecanismos asociados para explicar el comportamiento observado.

CONCLUSIONES:

- Para tamaño de partícula cuadrado de 1x1 cm^2 no existen diferencias significativas en la capacidad de adsorción (saturación: 0.007 mg/g) al incrementar la temperatura.
- Para tamaño de partícula cuadrado de 0.5x0.5 cm^2 se observan diferencias significativas al incrementar la temperatura, con un descenso de un valor de saturación de 0.007 mg/g app. para pruebas a 8°C versus un valor de saturación de 0.004 mg/g app. para pruebas a 20°C.
- Se requieren mayor cantidad de análisis para explicar las variaciones en las curvas de adsorción del material

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDEF IDeA ID23I10091

REFERENCIAS:

1- Ministerio de Medio Ambiente de Chile (2021) Basura Covid- 19: contaminación de mascarillas usadas causa preocupación; https://mma.gob.cl/basura-covid-19-contaminacion-de-mascarillas-usadas-causa-preocupacion/ (revisado 11-08-2023)
2- OECD (2022), Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options, OECD Publishing, Paris, https://doi.org/10.1787/de747aef-en.
3- Asim, N., Badiei, M., Kamaruzzaman Sopian, K. (2021) Review of the valorization options for the proper disposal of face masks during the COVID-19 pandemic. Env. Tech. Inn. Vol 23, 101797. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101797
4- Anastopoulos, I., Pashalidis, I. (2021) Single-use surgical face masks, as a potential source of microplastics: Do they act as pollutant carriers?. J. Molec. Liq. Vol 323, 115247

EFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MCM-41 COMO SOPORTE DE NANOPARTICULAS DE Ru PARA ALMACENAMIENTO DE H_2

Tatiana M. Bustamante[a], Santiago Bedoya[b], Daniela Gonzalez-Vera[b], Cristian H. Campos[b].
[a]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
[b]Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

Encontrar una forma segura y de bajo impacto ambiental de almacenar y transportar hidrógeno es una de las demandas más desafiantes que aún espera una solución. El almacenamiento de hidrógeno en forma de portadores orgánicos líquidos (LOHC) por sus siglas en inglés es un enfoque relativamente nuevo que utiliza la reacción reversible entre materia orgánica líquida insaturada e hidrógeno para realizar el almacenamiento y liberación de hidrógeno a través de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación[1]. Tienen las ventajas de una alta densidad de almacenamiento de hidrógeno, bajos requisitos de contenedores, transporte conveniente y uso reciclable[2]. Algunas de las sustancias probadas como portadores de H_2 por su capacidad de almacenamiento son[3] el amoníaco (17,6% en peso), ácido fórmico (4,4% en peso) y tolueno-metilciclohexano (6,1% en peso). Un proceso más eficiente implica el uso de catalizadores heterogéneos principalmente a base de rutenio[4]. Sin embargo, este metal noble tiene un alto coste relacionado con su baja abundancia, lo que hace necesario el diseño racional de catalizadores que mejoren su eficiencia y sean reciclables. Este desafío se puede abordar con el desarrollo de soportes meso-estructurados modificados superficialmente con moléculas orgánicas que permitan controlar la carga metálica, así como la dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte[5]. Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo la preparación de catalizadores a base de rutenio utilizando la metodología asistida por organo-trialcoxisilanos para depositar nanopartículas metálicas sobre la superficie de sílice meso-estructurada y producir sistemas eficientes para el almacenamiento de hidrógeno utilizando tolueno como molécula modelo.

METODOLOGÍA:

El soporte meso-estructurado del tipo MCM-41 se preparó utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente estructurante seguido de la adición gota a gota de TEOS y agitación a 35 °C durante 24 h. El producto final se lavó con etanol/H_2O, seguido de procesos de secado y calcinación. La funcionalización del soporte se realizó en acuerdo con protocolos reportados[6], usando 3-amino-propil-trimetoxisilano (APTMS) y anhidrido succínico como moléculas orgánicas para modificar la superficie con la función amino y ácido carboxílico (AC) respectivamente. Finalmente, el catalizador al 0.5% p/p de Ru se preparó por impregnación húmeda del acetilacetonato de rutenio (III) como precursor del metal, seguido de un proceso de secado y reducción a 350°C en H_2. Los materiales fueron caracterizados por DRX, FTIR, TGA, adsorción-desorción de N_2 a 77K y TEM. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrogenación de tolueno a metilciclohexano en un reactor batch a 120°C, 20 bar de H_2, 100 mg de catalizador, 5 ml de tolueno y una relación mol tolueno/mol Ru: 9500.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de las propiedades texturales (Tabla 1), así como la morfología observada en las micrografías TEM (Figura 1-a) permiten evidenciar la obtención de la sílice meso estructurada del tipo MCM-41. La funcionalización de la MCM-41 con grupos amino y ácido

carboxílico fue confirmada por FTIR y análisis termogravimétrico, en donde se pudieron distinguir las vibraciones correspondientes a los grupos -NH_2 y -COOH, así como la cuantificación de la pérdida de masa en el rango de 25 a 500°C atribuida a la calcinación de APTMS unido covalentemente. El proceso de impregnación genera en todos los casos catalizadores de Ru, con tamaño de partícula y dispersión del metal dependiente de la funcionalización realizada en la superficie del soporte. Preliminarmente, la funcionalización con grupo ácido carboxílico genera una mayor dispersión y un menor tamaño de partícula de Ru como se puede observar en la Figura 1-d. Los resultados de actividad catalítica muestran unas conversiones elevadas y un aumento en la actividad en los catalizadores modificados superficialmente.

Tabla 1: Datos de isotermas de adsorción-desorción de N_2 de nitrógeno a 77K y actividad catalítica de los catalizadores.

Material	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_P ($cm^3\ g^{-1}$)	d_{poro} (nm)	Conversión tolueno* (%)
MCM-41	923	0.79	3.1	-
0.5%Ru/MCM41	896	0.78	3.1	74
0.5%Ru/APTMS-MCM41	720	0.34	2.6	99
0.5%Ru/AC-MCM41	579	0.29	2.5	83

***** Conversión obtenida en 6 horas de reacción.

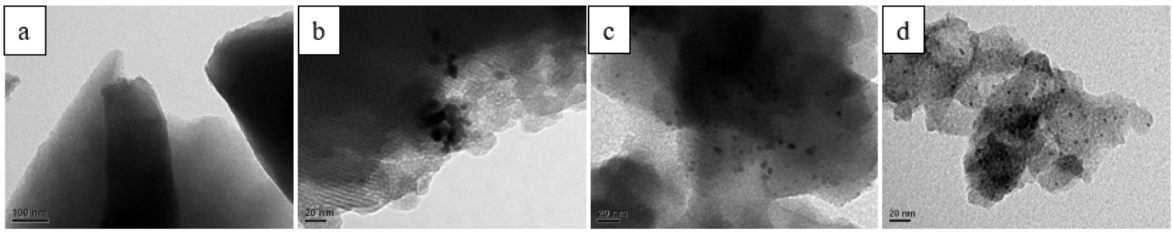


Figura 1. Imágenes TEM a) MCM41, b) 0.5%Ru/MCM41, c) 0.5%Ru/APTES-MCM41, d) 0.5%Ru/AC-MCM41.

CONCLUSIONES: Se ha logrado preparar sílices meso estructuradas del tipo MCM-41 con y sin funcionalización amino y ácido carboxílico en su superficie. La funcionalización de la superficie del soporte permite controlar el tamaño de partícula, así como la dispersión de la fase activa. Todos los sistemas presentan actividad catalítica en la hidrogenación de tolueno generando sistemas promisorios para el almacenamiento de H_2 a través de LOHC.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al proyecto VRID INICIACIÓN 2023000811INI de la Universidad de Concepción.

REFERENCIAS:

1- Modisha, P. M., Ouma, C. N., Garidzirai, R., Wasserscheid, P., & Bessarabov, D. (2019). Energy & fuels, 33(4), 2778-2796.
2- Reuß, M., Grube, T., Robinius, M., Preuster, P., Wasserscheid, P., & Stolten, D. (2017). Applied energy, 200, 290-302.
3- Pawelczyk, E., Łukasik, N., Wysocka, I., Rogala, A., & Gębicki, J. (2022). Energies, 15(14), 4964.
4- Wu, Y., Yu, H., Guo, Y., Zhang, Y., Jiang, X., Sun, B., ... & Li, X. (2019). Journal of Materials Chemistry A, 7(28), 16677-16684.
5- Erigoni, A., & Diaz, U. (2021). Catalysts, 11(1), 79.
6- An, Y., Chen, M., Xue, Q., & Liu, W. (2007). Journal of colloid and interface science, 311(2), 507-513.

ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN CARBÓN ACTIVADO. EFECTO DE LA ADICION DE Cu Y Ni

Daniel Parra[a], Karin Walter[a], Claudia Ulloa[b], Ximena Garcia[a]
[a] Laboratorio CARBOCAT, Depto. Ingeniería Química, Universidad de Concepción; [b] Depto. De Ingeniería Ambiental, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción.

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno verde es considerado el combustible del futuro para reemplazar a los combustibles fósiles. A pesar del vertiginoso desarrollo que ha experimentado la economía del hidrógeno, aún existen desafíos tecnológicos relativos a su almacenamiento debido a su baja densidad másica (0,089 kg/m^3). Se requiere de sistemas de almacenamiento reversibles, seguros, eficientes, costo-efectivos y densos gravimétrica y volumétricamente [1-3]. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) ha definido como objetivo, al año 2025, lograr sistemas de almacenamiento de hidrógeno para medios de transporte con capacidades gravimétricas de 5,5% (p/p) de H_2 [4]. Esta meta es un hito crítico para el desarrollo futuro de las celdas de combustible en vehículos eléctricos, especialmente aquellos de tamaño pequeño (p/ej automóviles). Dentro de las múltiples alternativas tecnológicas, desarrolladas y en estudio, la adsorción en materiales porosos de elevada área superficial ha sido destacada por los bajos riesgos operacionales. Entre los materiales porosos, los carbones activados destacan por su costo inferior, estabilidad, reversibilidad y la posibilidad de producirlos a partir de diversos precursores. El área superficial (> 2000 m^2/g), la microporosidad y la química superficial determinan la capacidad de almacenamiento del carbón activado. En este trabajo se utiliza carbón activado producido a partir de carbón mineral de la Zona de Arauco. En un trabajo anterior se establecieron las condiciones de activación más favorables para alcanzar las propiedades superficiales anteriores. En este trabajo se estudia el efecto de la adición de los metales Cu y Ni sobre el área superficial y la capacidad de adsorción de H_2. Adicionalmente se formula un modelo basado en códigos de AI, capaz de simular los resultados de adsorción obtenidos y proyectar el comportamiento de los carbones activos preparados, a diferentes condiciones de adsorción de H_2.

METODOLOGÍA:

Se preparó carbón activado (CA) mediante activación química utilizando KOH, a 750 °C, y razón KOH/Carbón precursor de 4/1, durante 2.5 h. Como precursor del agente activante se utilizó KNO_3. Posteriormente, la adición de los metales Cu y Ni se llevó a cabo mediante impregnación húmeda incipiente. La concentración de metal se varió en el rango 0.5-2,5 % p/p. Los carbones dopados fueron sometidos a reducción con 50 mL/min de H_2 a 400°C (Cu) y 550 °C (Ni), ambos con una rampa de 5°C/min. Se determinó el área superficial BET mediante adsorción de N_2 a 77K. Se calculó el volumen de microporos mediante el modelo de Dubinin-Radushkevich. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno se determinó a partir de las isotermas de adsorción de hidrógeno a 77K y 1 atm. Se desarrolló un modelo basado en inteligencia artificial, usando la base de datos publicada por Tanh [6] que consiste en 566 datos y 11 variables independientes. Se estableció la variable capacidad de H_2 en exceso como variable objetivo. Se dividió el conjunto de datos aleatoriamente en un 80% para entrenamiento y un 20% para prueba. Se emplearon diversos algoritmos de aprendizaje automático, tales como Random Forest, AdaBoost, Gradient Boost, XGBoost y LightGBM. Además, se realizó una búsqueda de hiperparámetros mediante 'grid search' y se utilizó la

técnica de validación cruzada con una división en 5 conjuntos de datos para evaluar el rendimiento de cada modelo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El carbón precursor utilizado es de categoría subituminoso, con elevado contenido de carbono (81,2 % p/p) y bajo contenido de cenizas y azufre (2,82 y 1,01 % p/p)

Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 exhibieron un patrón de tipo I, característico de materiales microporosos con una distribución de poros en un rango estrecho. Las únicas excepciones fueron las muestras 2.5%Ni-KOH-AC y 1.0%Cu-KOH-AC y, que mostraron también un comportamiento de tipo IV, característicos de materiales que incluyen mesoporos. El tamaño promedio de los poros es de 2 nm, y el volumen de microporos es superior al 85%. La muestra 2.5%Ni-KOH-AC se presenta como la excepción, ya que exhibe una distribución más amplia de poros.

En la Figura 1 se presentan las áreas BET y capacidades de adsorción de H_2 en función del contenido de metal. La muestra sin dopar exhibe la mayor capacidad, con un valor de 2.9% p/p H_2. Al incorporar metal, la capacidad de adsorción disminuye levemente, hasta alcanzar un mínimo de 2.30% p/p H_2

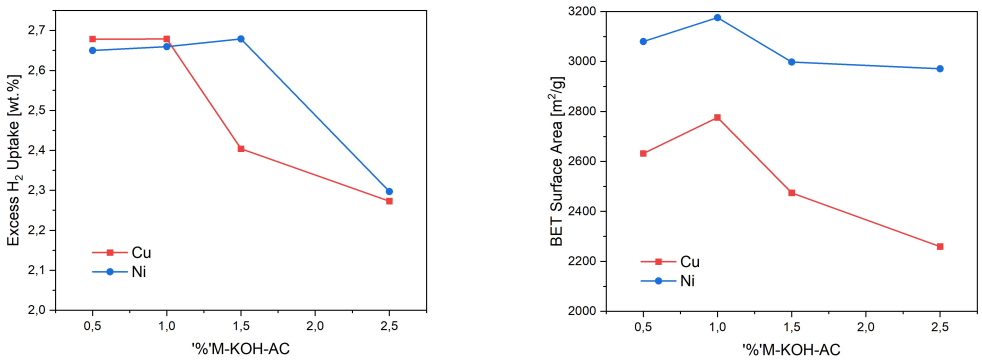


Figura 1: Relación entre la cantidad de metal dopado y (a) Capacidad de adsorción de hidrógeno (b)Área BET

La introducción de metal conlleva una disminución en la cantidad de hidrógeno adsorbido que se mantiene relativamente constante hasta alcanzar una concentración del 1.0% en el caso del cobre (Cu) y del 1.5% en el caso del níquel (Ni). A partir de ese punto, se evidencia una disminución continua, llegando a su valor mínimo cuando se alcanza la concentración máxima estudiada del 2.5%. Para Cu, esta disminución se correlaciona con el área BET. Sin embargo, no ocurre lo mismo para Ni observándose un leve incremento del área BET en las muestras con Ni que no se traduce en una mejora en su capacidad de almacenamiento. La explicación podría estar en la interacción entre Ni y N_2, aspecto actualmente en investigación. Además, se determinará el volumen de ultramicroporos y la distribución de tamaño de poros en el rango de microporos a partir de adsorción de CO_2 a 273K.

Respecto de la modelación, el algoritmo XGBoost presenta el mejor ajuste; de este modo, permite predecir una capacidad de adsorción de H_2 a 77 K y 1bar de 2.51 %p/p, que representa un 13% de error respecto del valor medido (2.9%). Finalmente, a 40 bar y 77K, el modelo proyecta una capacidad de almacenamiento de 5.36% p/p H_2, lo que indica un resultado positivo y promisorio para los carbones estudiados.

CONCLUSIONES:

La incorporación de Cu y Ni en los carbones activos de este trabajo reduce levemente su capacidad de adsorción de H_2, medida a 77 K y 1 atm. Existe un efecto desfavorable sobre el área superficial en el caso de Cu y favorable en el caso de Ni. Sin embargo, las proyecciones modeladas confirman el efecto positivo de la presión con valores de capacidad esperados para los carbones de este trabajo, del orden de las metas impuestas por la DOE.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen financiamiento de ANID, proyectos FONDEF ID 22I10008, y 23I10002.

REFERENCIAS:

1. Simanullang, M.; Prost, L., Nanomaterials for on-board solid-state hydrogen storage applications, Int. J. Hydrogen Energy, (2022) 29808-846
2. Abe, JO; Popoola, AP; Ajenifuja, E.; Popoola, OM, Hydrogen energy, economy and storage, Int. J. Hydrogen Energy,(2019) 15072-086.
3. Abdin, Z.; Zafaranloo, A.; Rafiee, A.; Merida, W.; et al. Hydrogen as an energy vector, Renew and Sust. Energy rev,(2020) 109620.
4. Department of energy, DOE, "Target explanation document. Onboard hydrogen storage for light duty fuel cell vehicles. US Drive, (2017).
5. Jagiello, J., & Olivier, J. P. (2013b). Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. Adsorption, 19(2–4), 777–783. https://doi.org/10.1007/s10450-013-9517-4
6. Thanh, H.; Taremsari, S.; Ranjbar, B.; Mashhadimoslem, H. et al.; Hydrogen storage on porous carbón adsorbents: Rediscovery by nature- derived algorithms in random forest machine learning model, Energies (2023), 16, 2348.

ESTUDIO DE ADSORCIÓN COMPARATIVA DE IBUPROFENO Y PARACETAMOL A PARTIR DE UNA SOLCUCIÓN ACUOSA SOBRE DIFERNTES ADSORBENTES

B. Pastén[a], C. Matus[a], F. Ramírez[a], J. Ojeda[b], P. Baeza[a]
[a] Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile.
[b] Facultad de Farmacia, Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, extensos estudios han demostrado la presencia de contaminantes emergentes (CEs) y sus metabolitos en diversos cuerpos de agua[1]. Estos compuestos conforman una amplia gama de productos químicos artificiales, de los cuales los productos farmacéuticos han suscitado una creciente preocupación por la detección de su presencia a mayores concentraciones en los cuerpos de agua, lo cual plantea una gran preocupación por su toxicidad y peligro potencial para los organismos acuáticos y la salud humana[2]. El grupo terapéutico de fármacos más comunes y consumidos en todo el mundo, son los analgésicos no opiáceos y los (AINEs), dentro de este grupo están el Ibuprofeno (IBU) y Paracetamol (APAP). Entre las numerosas técnicas disponibles para su remoción, la adsorción con materiales sólidos, denominados adsorbentes, surge como un proceso sencillo, útil y eficaz.

En este sentido, se presenta el estudio de adsorción de una mezcla de IBU y APAP sobre una serie de adsorbentes que han sido elegido por sus propiedades físicas y químicas, entre ellos dos adsorbentes convencionales como el Carbón activado (CA) y la Alúmina (Al) y Almidón de maíz (AM) como una nueva clase de adsorbente no convencional de bajo costo y renovable a base de polisacárido.

METODOLOGÍA:

Los materiales adsorbentes se caracterizaron por técnicas como: Migración Electroforética (ME), Determinación potenciométrica de la acidez (FA), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Adsorción - desorción de N_2 (BET).

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en un sistema tipo Batch, utilizando CA, Al y AM como adsorbentes y una solución acuosa de la mezcla de fármacos a una concentración de 20 ppm. La detección y cuantificación se realizó en un cromatógrafo líquido de alta resolución con detector UV (HPLC-UV).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los valores máximos de la Capacidad de adsorción de IBU en CA fueron 11,44 mg g^{-1}, mientras que para Al y AM fueron 4,36 y 3,45 mg $g^{-1,}$ respectivamente. Los resultados de las caracterizaciones y la capacidad de adsorción se pueden ver en la Tabla 1. Como resultado se observa una mayor capacidad de adsorción de IBU para Al y AM, mientras que CA fue el que mayor rendimiento tuvo de los tres.

La variación de los valores de adsorción de los fármacos sobre los soportes estudiados puede explicarse por diferentes características, como la superficie específica del soporte, el tamaño del adsorbato, la hidrofobicidad y la naturaleza de los grupos funcionales que determinan la interacción entre el adsorbente y los adsorbatos, tales como interacciones π-π, electrostáticas y enlaces de hidrógeno. Para confirmar la interacción entre de los fármacos y soportes, se compararon con los valores de PIE de CA, Al y AM con el valor de pKa de IBU y APAP (4,9 y 9,4). En consecuencia, mientras que la adsorción de los fármacos sobre los soportes se realizó a pH 5,5 (pH de la suspensión de adsorbentes y fármacos), a este valor de pH, la superficie de CA y AM estaban cargadas negativamente debido a que su PIE estaba

por debajo de este pH, mientras que el Al tenía carga positiva. Además, como el paracetamol tiene un pKa de 9,4, su estructura se encuentra principalmente en su forma molecular. Por tanto, se puede establecer que las interacciones electrostáticas no se ven afectadas por la adsorción de paracetamol sobre los soportes estudiados. En el caso del IBU su pKa es de 4,9 por lo tanto se encontraría desprotonado, al mismo tiempo CA y AM estarían cargados negativamente por lo que se repelerían a diferencia de la Al que estaría cargada positivamente. En este sentido el CA obtiene un mayor rendimiento debido a su mayor área específica y de la interacción entre los sistemas π de paracetamol con los sistemas π aromáticos de grupos presentes en la superficie de los carbones activados.

Tabla 1: Resultados experimentales de FA, numero de sitios ácidos, PIE, S_{BET} y CA.

Adsorbente	**FA (mV)**	**N° de sitios ácidos (meq g-1)**	**PIE**	**Área específica BET(m^2g^{-1})**	**CA (mg IBU(g ads)$^{-1}$)**	**CA (mg APAP(g ads)$^{-1}$)**
CA	-152,2	1,02	3,67	690	11,44	14,53
Al	-51,8	1,37	8,14	205	4,36	0,85
AM	-150,1	1,29	2,8	-	3,45	0,7

CONCLUSIONES:

Los resultados de adsorción de IBU y APAP en los diferentes adsorbentes mostraron una mayor capacidad de adsorción de carbón activado, esto debido a que presenta una mayor área específica y diferentes grupos funcionales en su sistema aromático por lo que podría haber una mayor interacción con los fármacos. El estudio del almidón como adsorbente se presenta como un muy buen camino para seguir trabajando en la eliminación de contaminantes emergentes.

AGRADECIMIENTOS: Beca de Doctorado Nacional ANID N°21212266 y Proyecto DI 039.321

REFERENCIAS:

1- V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E.A.T.M. van de Zee, C.J. Ritsema, Int. Soil Water Conserv. Res. 3 (2015) 57–65
2- M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, N. Biotechnol. 32 (2015) 147–156.

ADSORCIÓN DE FURFURAL EN AGUA SOBRE COMPOSITOS BASADOS EN MIL-53 Y CARBÓN ACTIVADO.

Josselyn Vilca[a], Esteban Camú[a, b], Néstor Escalona[a, b, c]
[a] *Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile*
[b] *Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable*
[c] *Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile*

INTRODUCCIÓN

El desarrollo y obtención de combustibles y productos químicos renovables ha sido tema de investigación activa durante décadas, impulsando hacia la sustentabilidad. Dentro de los procesos químicos como hidrólisis, pirolisis de la biomasa se produce una mezcla compleja de compuestos orgánicos (fenoles, ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, moléculas heterocíclicas entre otros) formados a través de la descomposición química de celulosa, hemicelulosa y lignina[1]. El compuesto derivado de la biomasa furfural (FUR) es una excelente plataforma molecular para la producción sustentable de varios compuestos de gran demanda en la industria química y combustibles líquidos. El aumento de la producción ha generado una gran preocupación por el control de emisiones, especialmente la eliminación de furfural de baja concentración en las aguas residuales. Se necesitan estrategias eficientes y respetuosas con el medio ambiente para la adsorción/recuperación de furfural[2]. Por lo cual la adsorción surge como una alternativa para extraer esta molécula desde distintas matrices. Por otro lado, los MOFs (Metal Organic Frameworks), corresponden a una serie de estructuras compuestas por un centro metálico y ligandos orgánicos, los que han sido utilizado ampliamente en distintas aplicaciones[3]. MIL-53 posee una alta tolerancia al medio acuoso[4], y es por lo que fue seleccionado para la síntesis de compositos basados en MIL-53 y carbón activado para su utilización en la remoción de furfural en agua.

METODOLOGÍA:

La síntesis de MIL-53 se realizó mediante síntesis solvotermal, utilizando una solución de DMF con las cantidades necesarias de $AlCl_3$ y ácido tereftálico, mientras que los compositos fueron preparados siguiendo el mismo procedimiento, incorporando distintas cantidades de carbón activado (15, 30 y 45 mg). Los materiales fueron caracterizados por adsorción-desorción de N_2, ATR-FTIR, TPD-NH_3 y migración electroforética. Los estudios de adsorción se realizaron en un reactor batch a distintas temperaturas, obteniendo las isotermas de adsorción para los distintos materiales y ajustadas con los modelos cinéticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich y Langmuir-Freundlich[5]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La figura 1 muestra los resultados de caracterización de los materiales, indicando que la incorporación de carbón activado no genera cambios significativos en el área específica de los materiales o cambios en las vibraciones relacionadas con la morfología de MIL-53. Sin embargo, el TPD-NH_3 muestra una disminución en la cantidad de sitios ácidos disponibles al momento de incorporar el carbón activado, debido probablemente a efectos electrónicos por parte del carbón sobre el metal presente (Al) en MIL-53. Las mediciones de migración electroforética dan cuenta de variaciones en el punto isoeléctrico de los adsorbentes, disminuyendo desde 8,48 (MIL-53) a 7,59 (MCA15) y luego aumentando a 7,98 (MCA30) y 8,17 (MCA45).

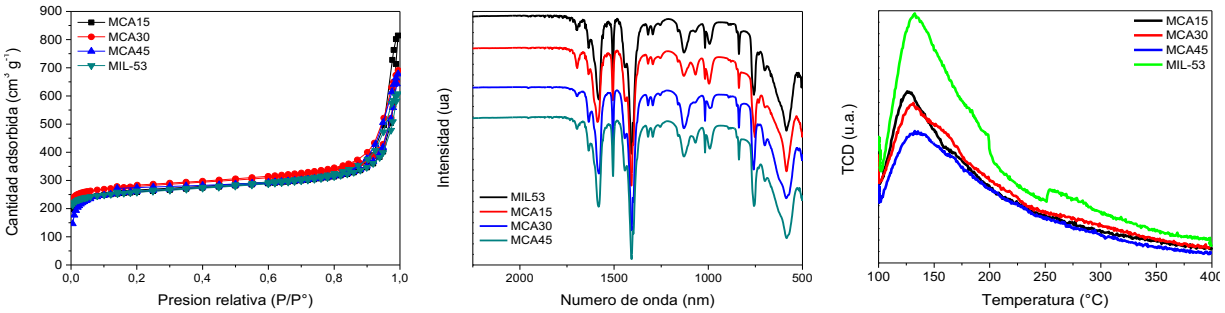


Figura 1: Resultados de caracterización de los materiales estudiados: (izquierda) isoterma de adsorción-desorción de N_2; (centro) ATR-FTIR; (derecha) TPD-NH_3

En la figura 2 se puede observar que el material modificado con 15 mg de carbón activado (MCA15) presenta una mayor capacidad de adsorción de furfural respecto a los otros materiales, esto puede deberse al punto isoeléctrico del material (más bajo respecto a los otros materiales) favoreciendo una mayor interacción entre el furfural y el adsorbente, considerando que el proceso de adsorción se realiza en medio acuoso. Finalmente, el ajuste de los datos experimentales da cuenta de un comportamiento tipo Langmuir-Freundlich.

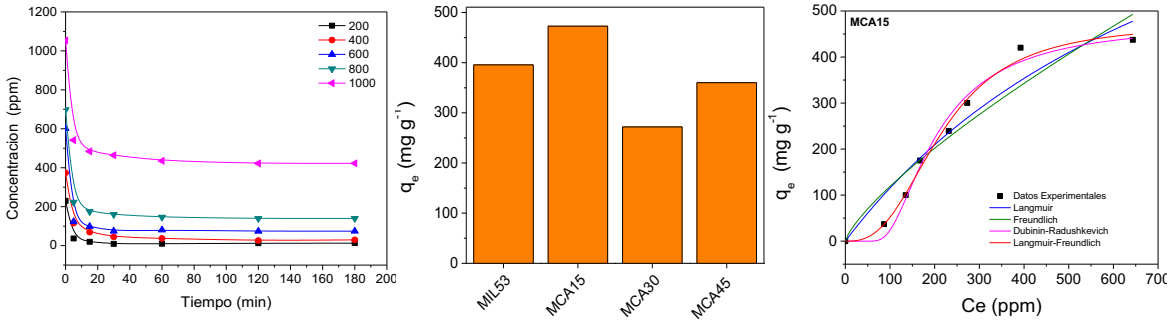


Figura 2: Resultados de adsorción de furfural. (izquierda) cambio de concentración en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de furfural; (centro) capacidad de adsorción (mg g^{-1}) de los materiales estudiados; (derecha) Ajustes cinéticos para la isoterma de adsorción de MCA15 a 25°C.

CONCLUSIONES:

Los resultados de caracterización indican que la incorporación de carbón activado a MIL-53 no genera cambios significativos en la estructura microporosa del material. Respecto a la adsorción de furfural, con la modificación de MIL-53 se genera un aumento en la capacidad de adsorción, la cual es dependiente del punto de carga cero del material.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 3200468 y Programa Milenio ANID_NCN2021_090

REFERENCIAS:

1- C. Tempelman, R. Oozeerally, V. Degirmenci. Catalysts, 11 (2021) 861 - 882
2- Lei, T. Yongsheng, L. Yang, J. Inorg. Chem. Comm 140 (2022) 109405 – 109410
3- Wenping, Y. Xiaxia, L. Yan, L. Rongmei, Z. Huang, P. Advanced Materials 31 (2019) 1804740
4- Ahmed, I., & Jhung, S. H. Materials Today 17 (2014) 136-146
5- Qiu, H., Lv, L., Pan, Bc. et al. J. Zhejiang Univ. Sci. A 10 (2009) 716–724

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

RESUMENES DE TRABAJOS ACEPTADOS

Área: Fotocatálisis y Cálculos Teóricos

DIVISIÓN DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN
División de la Sociedad Chilena de Química

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UN TiO_2 CON ALTA EXPOSICIÓN DE LA CARA {001} SENSIBILIZADO POR ACOPLAMIENTO CON AgBr O Ag_3PO_4

F. Puga[1], M.A. Paulete-Romero[2], J.M. Córdoba[2], M.C. Hidalgo[2], J.A. Navío[2]

[1] Instituto de Ciencias Agroalimentarias, Animales y Ambientales, Campus Colchagua (ICA3), Universidad de O´Higgins, Km 3 Ruta I-50, San Fernando, Chile

[2] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio 49, Sevilla 41092, España

INTRODUCCIÓN

El TiO_2 es el semiconductor más utilizado y estudiado en fotocatálisis heterogénea para la degradación de contaminantes. No obstante, su bajo rendimiento cuántico es un importante obstáculo para su aplicación general. Estudios teóricos y experimentales han demostrado que la actividad fotocatalítica de la cara {001} de la fase anatasa es mayor que la de la cara {101}, termodinámicamente estable. En consecuencia, es razonable suponer que la mayor energía superficial de la cara {001} da como resultado una adsorción más eficaz de las moléculas reactivas en comparación con la cara {101}[1]. En este contexto, el objetivo de este estudio fue explorar las actividades fotocatalíticas de un TiO_2 con alta exposición de la cara {001}, sensibilizado por el acoplamiento con AgBr o Ag_3PO_4, con el fin de obtener un material que no solo tenga mayor capacidad de degradación de contaminantes, sino que también sea fotoactivo bajo iluminación visible.

METODOLOGÍA

El procedimiento detallado de la síntesis del TiO_2 con alta exposición de la cara {001}, así como algunas características fisicoquímicos y reactividad fotocatalítica, se pueden encontrar en el siguiente artículo[2]. Los materiales acoplados AgBr/TiO_2 y Ag_3PO_4/TiO_2 fueron preparados por un proceso de precipitación-deposición de AgBr o Ag_3PO_4 sobre una suspensión acuosa de TiO_2 previamente sintetizado.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diversas técnicas, como difracción de rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, entre otras técnicas. La actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores fue evaluada estudiando la degradación de soluciones acuosas de rodamina B (RB) y ácido cafeico (AC), bajo irradiación UV o visible.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización, se pudo observar que la incorporación de AgBr o Ag_3PO_4 al TiO_2 induce una disminución del área superficial del sistema acoplado, y un desplazamiento de la absorción de luz hacia la región visible (Tabla 1).

Bajo iluminación UV, la actividad fotocatalítica de los sistemas acoplados AgBr/TiO_2 y Ag_3PO_4/TiO_2 no presentaron una diferencia significativa frente a la fotoactividad del TiO_2, mientras que bajo iluminación visible ambos sistemas acoplados obtuvieron una fotoactividad considerablemente superior a la del TiO_2, alcanzando porcentajes de conversión similares a los obtenidos bajo iluminación UV. Este resultado fue observado con ambos sustratos, RB y AC (Figura 1). Las pruebas de fotoestabilidad usando RB como sustrato, indicaron que la muestra AgBr(50%)/TiO_2 alcanza un 100% de conversión bajo luz UV y visible tras cinco ciclos de reuso consecutivos, mientras que la muestra Ag_3PO_4(50%)/TiO_2 presenta un descenso en el porcentaje de conversión a partir del cuarto ciclo bajo iluminación visible.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos de las muestras indicadas

Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	Eg (eV)	Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	Eg (eV)
TiO_2	91,0	3,1			
AgBr	2,68	2,6	Ag_3PO_4	2,73	2,3
AgBr(10%)/TiO_2	39,3	2,5	Ag_3PO_4(10%)/TiO_2	38,7	2,2
AgBr(20%)/TiO_2	34,9	2,5	Ag_3PO_4(20%)/TiO_2	29,3	2,3
AgBr(50%)/TiO_2	23,4	2,5	Ag_3PO_4(50%)/TiO_2	16,7	2,3

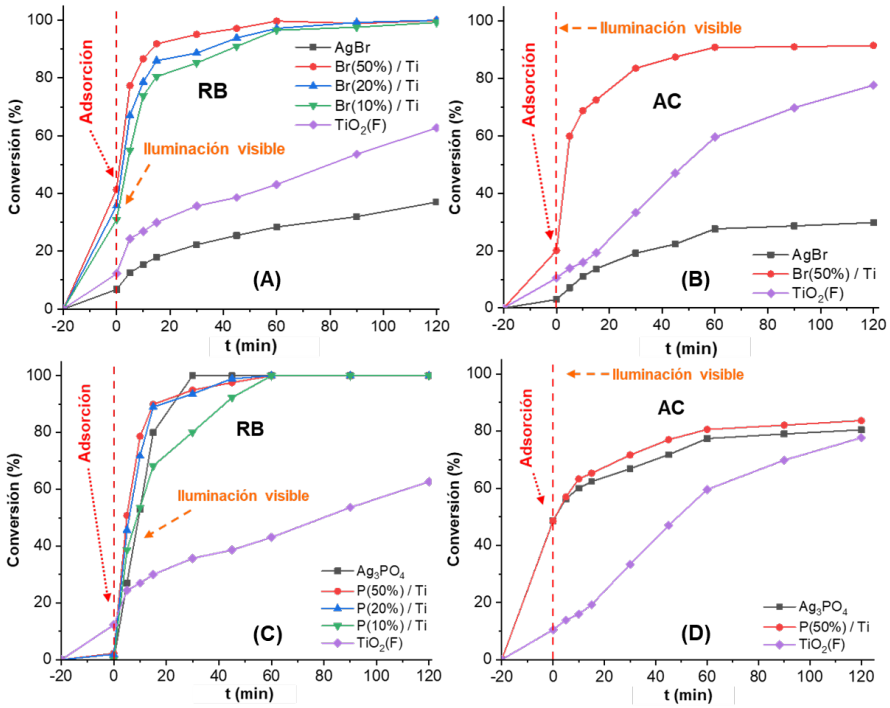


Figura 1. Gráficos de conversión de la transformación fotocatalítica de RB (**A** y **C**) y AC (**B** y **D**) usando los fotocatalizadores indicados bajo iluminación visible.

CONCLUSIONES

El estudio de la fotoactividad de los materiales acoplados nos permite concluir que la muestra AgBr(50%)/TiO_2 presenta una mayor fotoactividad que la muestra Ag_3PO_4(50%)/TiO_2. Estas diferencias están asociadas no solo a la estabilidad frente a la fotocorrosión de cada material, sino también a los cambios superficiales que se producen tras los procesos de iluminación.

AGRADECIMIENTOS

Beca Chile (Doctorado en el extranjero), convocatoria 2018.

REFERENCIAS

5- J. Yu, J. Fan, K. Lv, Anatase TiO2 nanosheets with exposed (001) facets: Improved photoelectric conversión efficiency in dye-sensitive solar cells, Nanoscale. 2 (2010) 2144-2149.
6- M.A. Lara, M.J. Sayagués, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, A facile shape-controlled synthesis of highly photoactive fluorine containing TiO_2 nanosheets with high {001} facet exposure, J. Mater. Sci. 53 (2018) 435-446

IMPLEMENTACIÓN DE UNA RED ORGANOMETÁLICA DE (Zr/Ti) FUNCIONALIZADA CON UN COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE MONOTERPENOS CON LUZ UV-VIS Y O_2

Laura M. Valdivieso[a], Fernando Martínez[a], David Contreras[b].
[a] Centro de Investigación en catálisis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
[b]Laboratorio de procesos de oxidación avanzada y química verde, Universidad de Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN

El complejo de dioxo-molibdeno$^{(VI)}$: $Mo(=O)_2$ [MoO_2Ln_2] es un catalizador utilizado en la oxidación selectiva de compuestos orgánicos mediante la Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO). La oxidación selectiva de monoterpenos, formando una variedad de productos como epóxidos, cetonas, aldehídos, ácidos y alcoholes es interesante por el uso de materiales renovables como los aceites esenciales.[1] Con el objeto de aumentar el número de unidades catalíticas (MoO_2Ln_2) en un soporte, se ha usado las redes órgano-metálicas o MOFs tal como la UiO-67 (Zr), en la cual la sustitución del ligando 4,4'-bifenildicarboxilato (bpdc) por la 2,2-bipiridina-5,5-dicarboxilato (bpdyc) en la red permite la formación del complejo de dioxo de molibdeno$^{(VI)}$, el cual permite la oxidación selectiva del α-pineno mediante una reacción TAO fotoinducida, usando el O_2 como agente oxidante y radiación UV-Vis.

METODOLOGÍA:

UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc): Se agregaron 1.08 g de $ZrCl_4$ a un balón volumétrico de 250 mL, seguido de 0.109 mL de agua destilada y 180 mL de DMF calentando a 100 °C. Luego, se agregaron 5.3 mL de ácido fórmico y 1.13 g de los ligandos (bpdc-bpydc) en la proporción molar y se dejó la reacción a 100 °C por 96 h. Se centrifugó y lavó el sólido con DMF y 2-propanol y posteriormente secado a 120 °C por 12 h.[2]

UiO-67 (Ti/Zr) (bpdc:bpydc): En una glovebox se pesó 9 mg del complejo $TiCl_4$•$(THF)_2$ y se mezclaron con 5 mL de DMF en un vaso. Se transfirió la solución a un autoclave y se adicionaron 50 mg de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) y se mantuvo en una estufa de aire a 120 °C por 6 días. Se centrifugó, se lavó con DMF, etanol y éter dietílico para ser secado en un horno a 40 °C por 12 h.[3]

UiO-67 (Ti/Zr) (bpdc:bpydc) (Mo): Usando línea de Schlenk, se disolvieron 0.170 g de MoO_2Cl_2 en 10 mL de THF. Se añadió 0.150 g de la UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) con agitación 6 h, Se centrifugó y lavó con acetona para secarse por 12 h a 60 °C.[4]

Oxidación selectiva del α-pineno: En un microrreactor discontinuo de 15 mL (ACEGLASS) se agregó una solución de $1x10^{-2}$ M del α-pineno. Se adicionó 15 mg de la UiO-67 (Zr/Ti) (bpdc:bpydc) (Mo) y se iluminó con radiación UV (350 nm) por 5 h en N_2 para observar la TAO estequiometrica. Seguido, se realizó la reoxigenación del complejo de Mo$^{(IV)}$ reducido usando O_2 en la oscuridad por 12 h. Posteriormente, se cambió nuevamente a una atmosfera de N_2 y se irradio para evidenciar nuevamente la TAO fotoinducida del complejo reoxigenado.[5]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se observó que los perfiles de XRD de polvo de U(Zr)bpy(60), U(Zr/Ti)bpy(60) y U(Zr)bpy(60)(Mo) mantuvieron la estructura de la UiO-67 a pesar de la introducción del Ti y el anclaje del Mo. El patrón U(Zr/Ti)bpy(60) respecto a U(Zr)bpy(60) presentó un ligero corrimiento hacia la izquierda, atribuido a la modificación del grupo Zr-oxo.[8] U(Zr)bpy(60)(Mo) en comparación con U(Zr/Ti)bpy(60) exhibió un desplazamiento hacia

posiciones 2θ mayores, por posibles cambios en la forma y el ángulo de los enlazadores a causa de la presencia del complejo.[6] Las mediciones del espectro UV-Vis-DR para U(Zr)bpy(60) y U(Zr/Ti)bpy(60) muestran que la MOF con Zr exhibió una λ_{max} de 324 nm atribuida a la adsorción UV de los oxoclusters de Zr-O, mientras que al introducir el Ti se observa un ligero aumento de λ_{max} a 330 nm debido la absorción de parte del Ti-O oxo.[7] Se realizó el análisis XPS para U(Zr)bpy(60), U(Zr/Ti)bpy(60) y U(Zr)bpy(60)(Mo). Para la U(Zr)bpy(60) se observó el circonio (Zr3p, Zr3d), en U(Zr/Ti)bpy(60) un pico designado al titanio (Ti2p) y la MOF Zr/Ti-Mo presenta el pico del molibdeno (Mo3d).

La oxidación del monoterpeno se llevó a cabo con la evolución del número de moles del α-pineno por mol de complejo de dioxo-Mo anclado en la red U(Zr)bpydc(60)(Mo), expresado como ([mol epóxido/mol MoO_2]*100) por ciclos (1) "N_2+luz", (2) "O_2+oscuridad" y (3) "N_2+luz". En la etapa 1, se observa la formación de un mol de epóxido por mol de $MoO_2Cl_2^{(VI)}$ anclado debido a la transferencia del átomo de O estequiometrico, disponible en el catalizador, provocándose la formación de la especie reducida de $MoO^{(IV)}$ anclada. La segunda etapa, en la oscuridad el O_2 reoxidó la unidad $MoO^{(IV)}$ con la formación del oxo-peroxo $MoO(O_2)^{(VI)}$. En la etapa 3, la atmósfera de O_2 fue reemplazada por una de N_2 y se irradió nuevamente, observando la transferencia de dos átomos de O que producen dos moles del epóxido por mol de dioxo-Mo.[8]

CONCLUSIONES:

La síntesis de la MOF tipo UiO-67 (Zr) con una mezcla de ligandos bpdc:bpydc, modificada mediante el intercambio iónico postsintético del Zr por Ti permite el anclaje del complejo de dioxo-Mo (MoO_2Cl_2). Debido a que la UiO67 presenta una alta área superficial (>1000 m^2/g) permite introducir un número significativo de unidades catalíticas (MoO_2) en función de las unidades del ligando de bipiridina. La introducción de Ti en la red permite una modificación de las propiedades foto-electrónicas del material hacia el UV-Vis, lo cual favorece un transporte electrónico hacia la unidad dioxo-Mo que promueve la salidad del átomo de oxígeno hacia el monoterpeno. Los resultados catalíticos observados de las unidades de dioxo-Mo incluidas en la estructura de la MOF permiten la oxidación selectiva hacia el respectivo epóxido (100%) del α-pineno, evidenciando que ocurrió una reacción TAO fotoestimulada por la luz UV (350 nm); además, este sistema catalítico permite usar el O_2 como agente oxidante.

AGRADECIMIENTOS: Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Programa Ecosistema Científico-Colombia Científica del Fondo Francisco José de Caldas; Subvención RC-FP44842-212-2018, a la UIS por el proyecto 3708 (Dief-Ciencias), al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) de Chile, Proyecto 1201895 y a las becas del programa Alianza del pacífico 2023.

REFERENCIAS:

1. Amador, R. N., Carboni, M., & Meyer, D. (2017). https://doi.org/10.1039/c6ra26552a
2. Cancino, P. (2016). Catalizadores heterogéneos 3d-4f tipo MOFs en reacciones de oxidación de olefinas (tesis doctoral). Universidaad de Chile.
3. Leus, K., Liu, Y. Y., Meledina, M., Turner, S., Van Tendeloo, G., & Van Der Voort, P. (2014).. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.019
4. Martinez Q, H., Amaya, Á. A., Paez-Mozo, E. A., Martinez O, F., & Valange, S. (2021). https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.053
5. Martínez Q, H., Paez-Mozo, E. A., & Martínez O, F. (2020).. https://doi.org/10.1007/s11244-020-01355-3
6. Øien, S. (2012). Synthesis and characterization of modified UiO-67 metal-organic frameworks (Thesis for the Master's degree in chemistry). In UNIVERSITY OF OSLO. UNIVERSITY OF OSLO.
7. Sun, D., Ye, L., & Li, Z. (2015).. https://doi.org/10.1039/c5ra24135a

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA ACERCA DEL DISEÑO RACIONAL DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE AMONÍACO.

Elvis Medina, Romel Jiménez, Alejandro Karelovic

Laboratorio de Carbono y Catálisis (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN: El crecimiento de la economía del hidrógeno (H_2), vector energético del futuro, se encuentra parcialmente limitado por el desarrollo de alternativas tecno-económicamente viables de almacenamiento y transporte. A pesar de que el uso de amoníaco (NH_3), como portador (almacenador químico) de H_2, representa una alternativa atractiva por su alto contenido de H_2, 17.8 % p/p, infraestructura disponible para su fácil manejo, corriente de productos libre de COx, entre otras, existen una serie de desafíos que previamente deben ser resueltos para su consolidación. Especialmente, aquellos enfocados en la síntesis de sistemas catalíticos eficientes de bajo impacto ambiental y costos asociados, alternativos al precio y escasez del rutenio, el sistema catalítico más activo en la descomposición de amoníaco. Pese a que metales no nobles como el cobalto, níquel y molibdeno, han sido plenamente identificados como compuestos activos en la descomposición de NH_3, aún persisten aristas que deben ser abordadas con mayor profundidad, especialmente aquellas asociadas al estudio de las aleaciones resultantes de dichos metales de transición. Es por ello qué la presente revisión bibliográfica persigue contextualizar el grado de avance que ha tenido en los últimos años el diseño y evaluación racional de catalizadores bimetálicos implementados en la descomposición catalítica de amoníaco.

METODOLOGÍA: Investigación documental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: En base al estado del arte, la energía de enlace de átomos de nitrógeno sobre la superficie de los metales de transición es un buen descriptor de actividad de los catalizadores presentes en la descomposición catalítica de amoníaco. Siendo, precisamente, la desorción recombinante de los átomos de nitrógeno sobre la superficie metálica el RDS (Rate Determinig Step) mayormente reportado. Es decir, la activación del enlace N-Metal (desorción) y la formación del enlace N-N (recombinación). A través del principio de Sabatier, racionalmente se han establecido pautas fundamentales para el diseño de catalizadores bimetálicos alternativos al Ru. Se ha propuesto que el catalizador óptimo para la descomposición de amoníaco debe cumplir dos funciones: (i) enlazar el nitrógeno lo suficientemente fuerte para estabilizar las especies intermediarias NH_x, y alcanzar un alto recubrimiento de estas especies y una baja barrera energética para su deshidrogenación; (ii) enlazar el nitrógeno lo suficientemente débil para permitir la recombinación de los átomos de nitrógeno y su desorción a la fase gas[1]. A modo de referencia, este peculiar comportamiento se ha reportado para sistemas de Ni-MoN_x, Co-Ni, Co-Mo, entre otros, siendo igual o superior a la cinética exhibida por los sistemas basados en Ru. En consecuencia, se considera como principal variable de ajuste funcional de esta energía de enlace, la composición molar de la fase activa.

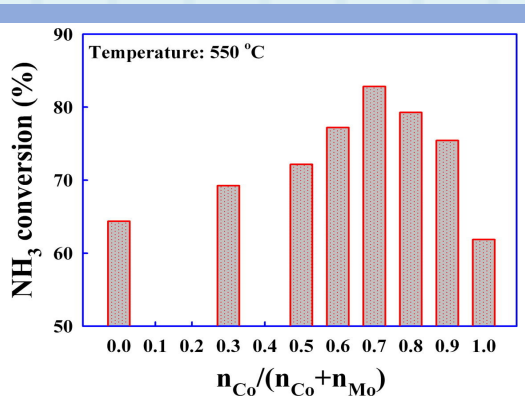


Figura 1. Catalizadores bimetálicos Co-Mo (5 wt%) soportados en MCM-41, preparados mediante IWI.[2]

Si bien se observa un comportamiento "volcano shape", el principal desafío de los sistemas bimetálicos reside en superar la alta inestabilidad térmica, bajo condiciones de reacción (400-600 °C), y evitar la segregación y/o sinterización de sus compuestos monometálicos. Según la literatura, dichos efectos podrían mitigarse con la síntesis de compuestos intermetálicos[3]. Es decir, compuestos bimetálicos con una estructura cristalina y estequiometría molecular definida, distinta a los compuestos de origen. Bajo esta lógica, una variable indirecta para el ajuste de la fuerza de enlace es el método de síntesis empleado, la cual ha demostrado incidencia significativa en la actividad de catalizadores monometálicos. No obstante, la búsqueda del mismo enfoque para sistemas bimetálicos no ha sido fructífera [4, 5].

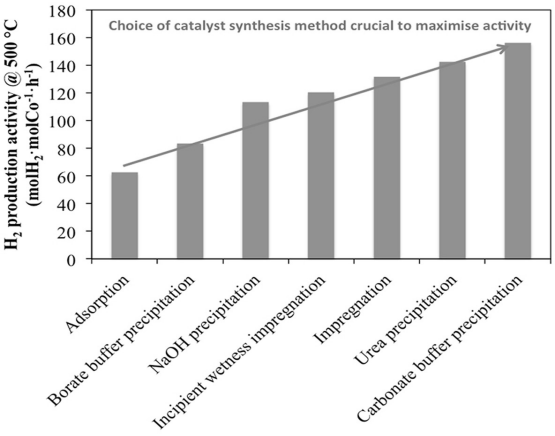


Figura 2. TOF (h^{-1}) en función del método de síntesis utilizado en catalizadores Co / γ-Al_2O_3 [4]

CONCLUSIONES: En retrospectiva, la relación composicional y los métodos de síntesis no son considerados como entradas (o inputs) en los primeros modelos teóricos basados en el principio de Sabatier, que establecieron tendencias coherentes mediante descriptores de actividad. Sin embargo, para su adecuada materialización, es evidente que su efecto sobre la actividad resultante no puede simplificarse. La finalidad de la presente revisión bibliográfica se ve orientada a la inclusión de tales variables al enfoque, de lo que actualmente se conceptualiza como diseño racional de catalizadores en la descomposición catalítica de amoníaco, la cual, por supuesto, puede extenderse a la reacción de síntesis.

AGRADECIMIENTOS: Agradecemos al equipo del Laboratorio CarboCat de la Universidad de Concepción y al programa de Becas de Doctorado Nacional ANID – 2021.

REFERENCIAS

1. Hansgen, D.A., D.G. Vlachos, and J.G. Chen, *Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction.* Nature Chemistry, 2010. **2**(6)
2. Duan, X., et al., *MCM-41 supported CoMo bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production by ammonia decomposition.* Chemical Engineering Journal, 2012. **s 207–208**
3. Wong, A., et al., *Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports.* Science, 2017. **358**(6369)
4. Bell, T.E., et al., *Hydrogen production from ammonia decomposition using Co/γ-Al2O3 catalysts – Insights into the effect of synthetic method.* International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(51)
5. Fujitani, T., et al., *Effect of Catalyst Preparation Method on Ammonia Decomposition Reaction over Ru/MgO Catalyst.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2020. **93**(10)

EVALUACIÓN TEÓRICA DE CATALIZADORES SINGLE-ATOM ENCAPSULADOS EN ZEOLITAS MFI PARA LA ACTIVACIÓN Y CONVERSIÓN DE CO_2.

G. Alonso[a], J. Herrera[b], H. Prats[c], P. Gamallo[d] & R. Sayós[d].

[a] Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción.
[b] Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica, Universidad de Concepción.
[c]Department of Chemical Engineering, University College London.
[d] Facultat de Química & Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona.

INTRODUCCIÓN

La captura, separación y utilización de CO_2 (CCSU) son procesos imperativos para reducir el impacto medioambiental de los procesos de combustión. Una de las metodologías viables para capturar y separar CO_2 de una mezcla de gases es su adsorción selectiva en zeolitas. Alternativamente, la utilización de CO_2 puede lograrse mediante su conversión a productos de mayor valor agregado mediante catalizadores heterogéneos. Entre estos catalizadores, los catalizadores de metales de transición "*Single-Atom*" (TM-SAC) soportados emergen como una alternativa a las nanopartículas o superficies extendidas por su alta actividad asociada a una baja coordinación[1]. Aun así, los TM-SACs sufren de alta movilidad sobre los soportes y tienden a aglomerar en nanopartículas que reducen su actividad natural.
Una forma de prevenir la aglomeración de TM-SACs es mediante su encapsulación en una zeolita, la cual dificulta la movilidad de los TMs debido a su estructura 3D. En este contexto, se propone que zeolitas (Tipo MFI), que son buenos materiales para capturar CO_2, podrían usarse simultáneamente para convertir catalíticamente CO_2 en otros productos de mayor valor agregado al encapsular TMs en su estructura. Para evaluar la viabilidad de estos materiales, se ha simulado la estabilidad de TM-SACs en una estructura modelo de Silicalita (TM_1@S-1) mediante cálculos de estructura electrónica[2]. Adicionalmente, se ha calculado la capacidad de los TMs para adsorber reactivos y la facilidad que tienen para convertir CO_2 a CO mediante las rutas redox y asistidas por H_2[3].

METODOLOGÍA:

La estabilidad y propiedades electrónicas de 29 estructuras de TM_1@S-1 se simuló adsorbiendo cada TM en estructuras de S-1 mediante cálculos periódicos DFT (PBE-D3) con VASP. Adicionalmente, se evaluó la capacidad catalítica de cada TM_1@S-1 construyendo los perfiles de reacción que muestran su respectiva habilidad de adsorber y convertir CO_2 a CO. Los estados de transición se calcularon mediante NEB-CI y los perfiles de reacción se corrigieron a energía libre usando aproximaciones de gas ideal y oscilador harmónico para fase gas y fase adsorbida, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se han encontrado sólo 6 sitios distintos donde los TM pueden ser estabilizados, en función de su naturaleza (Figura 1). Se observa que los metales que menos se adsorben en la estructura son los cercanos a d^5 y d^{10} por tener capa electrónica llena o semi-llena, mientras que el resto se absorben más intensamente, habitualmente asociados a una transferencia de carga TM → Zeolita. Adicionalmente, se exploraron las energías de adsorción (Figura 3a,d), de reacción (Figura 3b,e) y barreras (Figura 3c,f) para las etapas de adsorción y rotura de CO_2 y H_2 en todos los TM_1@S-1. Los resultados muestran que la superficie es meramente estructural y que el CO_2 solo se adsorbe y se rompe en los TMs, preferentemente en los de la primera mitad de la tabla periódica (favoreciendo el camino Redox), mientras que el H_2 lo hace para TMs de los grupos 9–10 (Favoreciendo los caminos asistidos por hidrógeno).

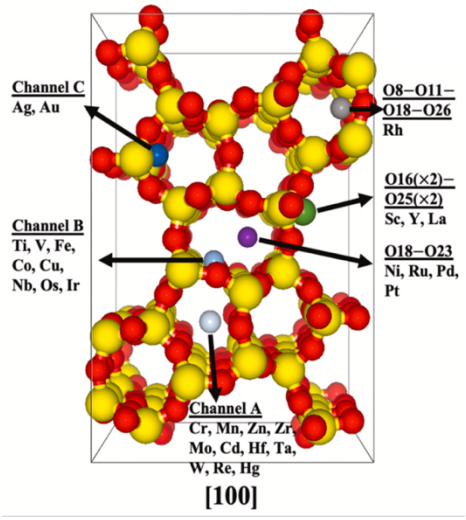


Figura 1. Posiciones óptimas para la encapsulación de TM en S-1.

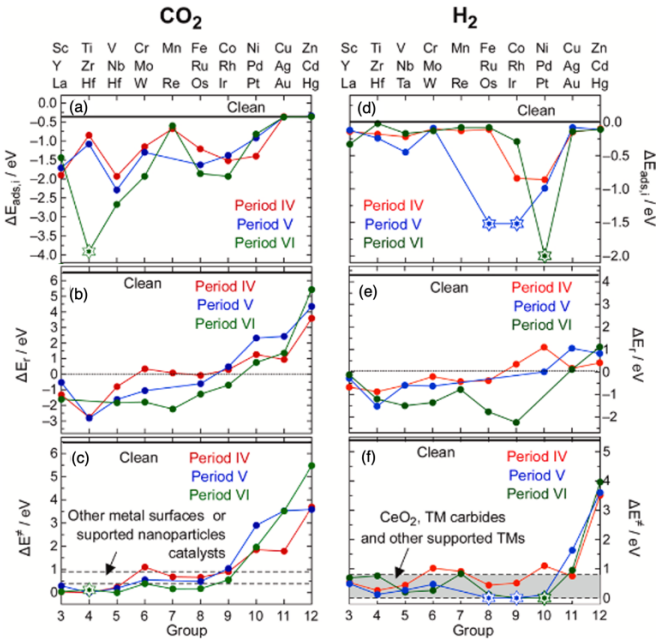


Figura 2. Perfiles energéticos de adsorción y rotura de CO_2 e H_2 en TM_1@S-1

CONCLUSIONES:

Se ha observado que mantener una dispersión de SACs en zeolita S-1 es termodinámicamente inestable, pero los TMs = Sc, Y, La, Ru, Rh, Ni, Pd, Pt interaccionan lo suficiente con la pared para ser cinéticamente estables. De todos los TMs, aquellos en la primera mitad de la tabla periódica rompen el CO_2 mediante el camino redox, mientras que para los de la segunda mitad, los caminos asociativos compiten con el redox. En concreto, para los TMs más estables se ha obtenido: **Redox**: Sc, Y, La, Ru / **COOH**: Rh, Pt / **HCOO**: Ni, Pd.

AGRADECIMIENTOS: Red Española de Supercomputación (QS-2020-1-0028) y proyecto Maria de Maeztu (MDM-2017-0767).

REFERENCIAS:

1- S.K. Kaiser, Z. Chen, D.F. Akl, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez. Chem. Rev. 120 (2020) 11703-11809
2- H. Prats, G. Alonso, R. Sayós, P. Gamallo, Micropor. Mesopor. Mat. 308 (2020) 110462:1-8.
3- G. Alonso, E. Lopez, F. Huarte-Larrañaga, R. Sayós, H. Prats, P. Gamallo, J. CO2 Util. 54 (2021) 101777:1-8

POLIMERIZACIÓN MEDIANTE APERTURA DE ANILLO INICIADA POR $Al(CH_3)_2OCH_3$. EXPLORACIÓN DE LAS SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL Y DEL MECANISMO DE INICIACNIÓN DE UNA SERIE DE LACTONAS Y CARBONATOS CICLICOS

Juan Garcés Guzmán [a], Stefan Vogt-Geisse [a]
[a] Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

El interés en el desarrollo de polímeros biodegradables derivados de ésteres y carbonatos cíclicos como la poli(caprolactona) y el poli(ácido glicólico), así como aquellos con centros quirales como el poli(ácido láctico) y la poli(beta-butirolactona) y el poli(carbonato de propileno) siguen creciendo debido al impacto ambiental causado por los plásticos sintéticos[1].

Entre los iniciadores usados en la polimerización mediante apertura de anillo (ROP), se han estudiado ampliamente los alcóxidos de aluminio. Estos iniciadores han conducido a mejoras significativas en el control de la morfología del polímero resultante. Sin embargo, requieren mayores cargas de catalizador y tiempos de reacción más largos[2]. En este trabajo se realiza el estudio de la etapa de iniciación de la polimerización de una serie de lactonas y carbonatos cíclicos utilizando metóxido de dimetil-aluminio (dimethylaluminum methoxide) como iniciador modelo.

METODOLOGÍA:

En este trabajo se examinó las superficies de energía potencial (SEP) y los mecanismos de iniciación de la polimerización de varias lactonas y carbonatos cíclicos de interés industrial, incluidas ε-caprolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, β propiolactona, (R) y (S)-β-butirolactona, carbonato de etileno. , (R)- y (S)-carbonato de propileno y (R)- y (S)-carbonato de glicerol, carbonato de trimetileno (trimethylene carbonate) y carbonato de tetrametileno (tetramethylene carbonate) utilizando metóxido de dimetil-aluminio $Al(CH_3)_2OCH_2$ como iniciador modelo. Se utilizó la teoría del funcional de la densidad (DFT) para explorar las vías de reacción de la etapa de iniciación de ROP. Se empleó QCExplore, una plataforma para ayudar en la exploración de SEP, basada en la recopilación de datos de QCArchive. QCExplore es una herramienta semiautomática desarrollado en el grupo QCMM de la Universidad de Concepción. Esta es una secuencia de Jupyter-nootebook basados en QCFractal, la cual funciona como interfaz de distintos programas de estructura electrónica y permite acceder a los resultados de una forma uniforme y simplificada. Esta herramienta abarca todos los pasos involucrados en el análisis de las SEP. Estos son: sampling y optimización, Scan relajado, optimización del estado de transición, cálculo de matriz Hessiana del estado de transición, caracterización del estado de transición, optimización de reactantes y productos y cálculo de energía de estado de transición

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Hasta ahora, nuestra observación indica que, entre las lactonas, la δ-valerolactona presenta la barrera energética más alta durante la primera parte del inicio de la ROP, mientras que la β-propiolactona muestra la barrera energética más baja, debido a su mayor tensión en el anillo. La ε-caprolactona y la γ-butirolactona exhiben barreras energéticas similares. En cuanto a los carbonatos, no hay diferencia entre los isómeros *R* y *S* del carbonato de propileno. Sin embargo, cabe destacar que el isómero *R* del carbonato de glicerol exhibe una barrera energética mayor que su enantiómero *S*, debido a la formación observada de

un enlace de hidrógeno entre el grupo metoxilo del iniciador y el grupo hidroxilo del isómero *R* del carbonato de glicerol

Tabla 1: Parte de los resultados de las energías del estado de transición para 4 de las lactonas estudiadas en la etapa de iniciación de la polimerización por apertura de anillo.

Sistema Iniciador – monómero	Energía del estado de transición (kcal/mol)
$Al(CH_3)_2OCH_3$ / ε-caprolactona	10.6
$Al(CH_3)_2OCH_3$ / δ-valerorolactona	12.4
$Al(CH_3)_2OCH_3$ / γ-butirolactona	10.5
$Al(CH_3)_2OCH_3$ / β-propiolactona	8.4

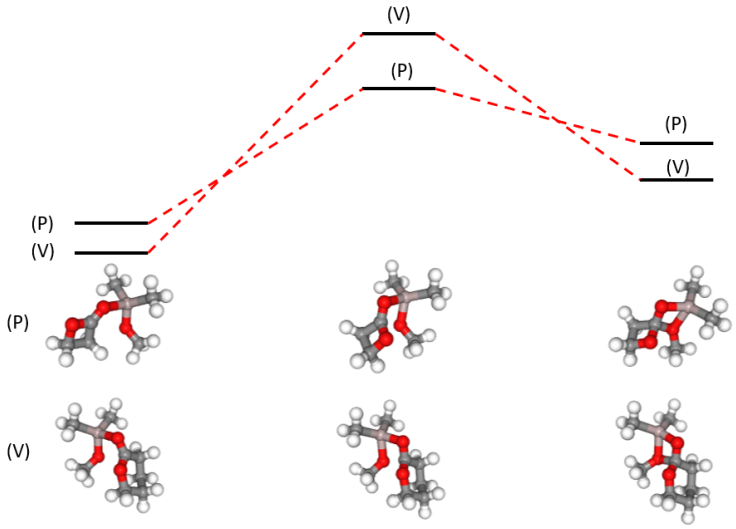


Figura 1: Esquema de la inserción del grupo metoxilo a la lactona en la etaba de iniciación de la polimerización por apertura de anillo. (P) corresponde a la β-propiolactona y (V) a la δ-valerorolactona.

CONCLUSIONES:

Del estudio del mecanismo de iniciación de la polimerización de lactonas y carbonatos cíclicos mediante el mecanismo de apertura de anillo se ha podido determinar a priori que la tensión del anillo de los monómeros influye directamente en la barrera energética del mecanismo.

AGRADECIMIENTOS: VRID 2022000507INV y Beca Postgrado Universidad de Concepción

REFERENCIAS:

1-Fazekas, E. et al. Main group metal polymerisation catalysts. Chemical Society Reviews vol. 51 8793–8814 (2022).
2-Li, P. et al. A DFT study on ring-opening polymerization of ε-caprolactone initiated by Mg and Al complexes. Inorganica Chim Acta 477, 34–39 (2018).

FOTOSENSIBILIZACIÓN DE NANOTUBOS DE HALOISITA Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO ADSORBENTE FOTOACTIVO

Keila Barrera[a], Estefanía Vélez[a], Rosa Meneau[a], Joel B. Alderete[b] y Cristian H. Campos*[a]

[a] Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Cs Químicas, Universidad de Concepción, Chile. [b] Instituto de Química de Recursos Naturales (IQRN), Universidad de Talca, Chile.

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de haloisita (HNT) son nanomateriales mesoporosos biocompatibles de morfología naturalmente tubular cuya superficie externa está compuesta tetraedros de SiO_2 y el lumen de octaedros de Al_2O_3, lo que permite la adsorción o modificación química selectiva de una o ambas superficies, es por ello que tienen aplicación en diversos campos[1]. Las moléculas fotoactivas Toluidina Blue O (TBO) y Chlorin e6 (Ce6) adsorben en la región visible del espectro y al ser irradiadas con luz visible son capaces de producir especies reactivas de oxígeno (ROS)[2]. Es por lo anterior que este trabajo se basa en funcionalizar covalentemente la superficie externa de HNT con moléculas fotoactivas de modo que se obtengan nanocompositos que produzcan ROS al ser irradiados con luz LED sin que se perjudique la capacidad de adsorber moléculas propias de los nanotubos.

METODOLOGÍA:

El nanomaterial HNT@Ce6 se preparó mediante una dispersión de HNT en tolueno seco, luego se añadió el agente de acople 3-aminopropiltrimetoxisilano y permaneció en un sistema de reflujo durante 24 h. Luego se activaron los grupos carboxílicos de Ce6 mediante la estrategia DCC-NHS (N,N'-Diciclohexilcarbodiimida - N-Hidroxisuccinimida) en atmósfera de argón y oscuridad para ser añadido a las dispersión y se genere el enlace amida que indica la formación del material. Para HNT@TBO se mezcló el agente de acople 3-isocianatoproplitrietoxisilano con TBO en DMSO generando el enlace urea, luego se añade a una dispersión de HNT en tolueno seco y se deja en reflujo por 24 h. Los nanomateriales fueron caracterizados fisicoquímicamente por medio de Espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) e isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, y caracterizados fotoquímicamente al seguir la fluorescencia de las sondas Hydroxyphenyl Fluorescein (HPF) y Singlet Oxygen Sensor Green (SOSG), que indican la producción de las especies reactivas de oxígeno (ROS) hidroxilo radical (·OH) y oxígeno singlete ($^1O_2$), respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La caracterización FTIR para HNT@Ce6 reveló señales características a 1644 cm^{-1} atribuidas al C=O que junto con 1558 cm^{-1} para N–H que indican que se ha logrado la formación del enlace amida entre el grupo amino de la molécula de acople y el grupo carboxilo más disponible de Ce6. Luego, para el sistema HNT@TBO se detectaron las bandas a 1649 cm^{-1} que se correlaciona con la vibración del enlace C=O, 1460 cm^{-1} para la presencia de enlaces N–H y a 1373 cm^{-1} para enlaces C–N lo que confirma la conjugación TBO en la superficie de HNT. El análisis por TGA estimo que el porcentaje de injerto de Ce6 fue 3% aprox. y de TBO un 12%, respectivamente.

Se realizó la caracterización por isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C para los materiales preparados los que mostraron perfiles típicos del tipo IV con un ciclo de histéresis de tipo H_3 típico para este tipo de materiales mesoporosos de poros cilíndricos y se

determinó tanto el área de superficie específica como el diámetro de poro utilizando las ecuaciones Brunauer-Emmett-Teller (BET) (tabla 1).

Tabla 1: Propiedades texturales

Nanomaterial	S_{BET} (m^2 g^{-1})	d_P (nm)
HNT prístino	51	13.4
HNT@TBO	33	13.6
HNT@Ce6	40	13.5

Para evaluar las propiedades de los materiales, se realizaron medidas por medio de fluorescencia de la producción de ·OH y $^1O_2$ para confirmar la capacidad fotodinámica de los materiales preparados tal como se muestra en la Figura 1. Se confirmó la producción de ambas especies por parte de los nanomateriales en las condiciones de radicación con luz LED fría empleadas.

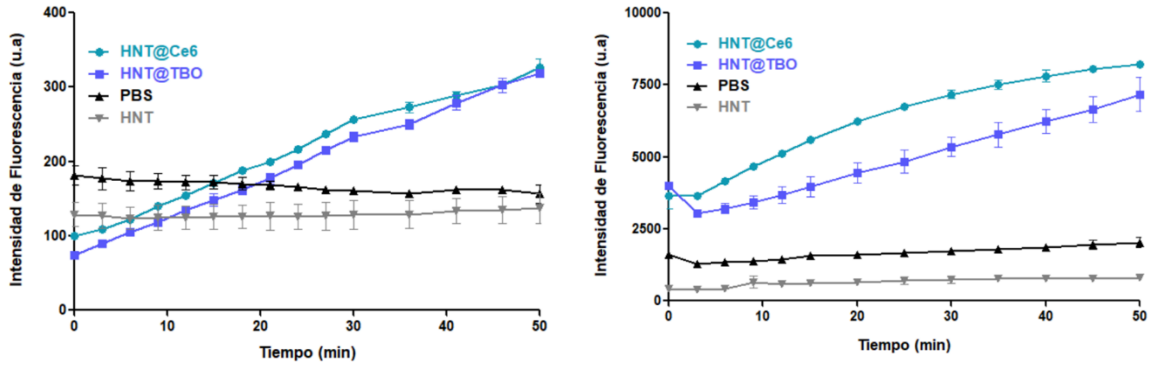


Figura 1. Producción de ROS nanomateriales evaluados y PBS pH 7.4. (izq.) ·OH y (der..) $^1O_2$

CONCLUSIONES:

Se logró sintetizar nanomateriales en base a haloisita que tuvieron la capacidad de manifestar efecto fotodinámico al ser irradiados con luz LED fría. Se espera que de acuerdo a las propiedades de estos materiales se puedan emplear en terapía fotodinámica y con una potencialidad aplicación en fotoquimioterapia empleando fármacos adecuados para este propósito.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1231352 y K. Barrera agradece a la Dirección de postgrado por su beca de estudios de Doctorado.

REFERENCIAS:

1. E. Nyankson and R. V. Kumar, Materials Today Advances, 2019, 4, 100025.
2. C. Donohoe, M. O. Senge, L. G. Arnaut and L. C. Gomes-da-Silva, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Cancer, 2019, 1872, 188308.

NANORODS DE DIÓXIDO DE TITANIO REDUCIDO FOTOACTIVO COMO POTENCIAL PLATAFORMA PARA EL TRATAMIENTO DEL CÁNCER

Estefanía Vélez-Peña[a], Cecilia C. Torres[b], Verónica A. Jiménez[b], Joaquín Manzo-Merino[c], Joel B. Alderete[d], Cristian H. Campos[a].
[a] Universidad de Concepción [b] Universidad Andrés Bello [c] Instituto Nacional de Cancerología [d] Universidad de Talca.

INTRODUCCIÓN

El uso de nanomateriales en aplicaciones biomédicas ha surgido como una alternativa prometedora para el desarrollo de sistemas con la capacidad de propiciar modalidades de tratamiento combinadas para mejorar la eficacia y abordar las limitaciones actuales relacionadas a las estrategias convencionales empleadas en el tratamiento contra el cáncer. En ese contexto, las nanoplataformas de dióxido de titanio (TiO_2) han atraído especial atención debido a su bajo costo de preparación, estabilidad química y excepcional biocompatibilidad, características que lo postulan como una excelente alternativa para su uso como bionanomateriales, al estar constituidos por un importante semiconductor con actividad fotodinámica reportada[1]. No obstante, el TiO_2 presenta una desventaja importante debido a que es fotoquímicamente activo en la región del ultravioleta, la cual no es adecuada para un sistema orientado a este tipo de aplicaciones. Sin embargo, se ha encontrado que con la reducción a titanio negro es posible generar una respuesta fotodinámica empleando luz en el espectro visible e incluso infrarrojo cercano[2]. Por lo anterior, en este trabajo, se propone la síntesis de nanotransportadores de fármacos en base a nanorods de dióxido de titanio sin reducir y reducido para ser caracterizados y evaluados en experimentos de foto-quimiotoxicidad empleando como modelo la línea celular HeLa.

METODOLOGÍA:

La preparación de la nanoestructura prístina de TiO_2 se llevó a cabo empleando un método hidrotermal[3]. Posteriormente, el nanomaterial se calcinó a 500 °C durante 2.5 h para obtener nanorods de TiO_2 (NRTBs). Seguidamente, se mezclaron los NRTBs con $NaBH_4$ (proporción 1:1) a temperatura ambiente y la mezcla homogénea obtenida se transfirió a un reactor de calcinación en atmósfera de argón el cual fue calentado a 10 °C/min hasta 400 °C durante 1 h. El sólido negro obtenido se lavó con agua desionizada y etanol[4] obteniéndose los (NRTNs). La caracterización de los nanomateriales se llevó a cabo mediante isotermas de adsorción y desorción de N_2, XRD, TEM, FTIR, XPS, EPR, DRS. La generación de radical hidroxilo y oxígeno singlete se evaluó usando Hidroxifenil Fluoresceína (HPF) y Sensor de Oxígeno Singlete Verde (SOSG), respectivamente[3]. La evaluación de los sistemas preparados para inducir muerte de células cancerosas se realizó a través de experimentos *in vitro* de fototoxicidad y fotoquimiocitotoxicidad empleando como modelo la línea celular HeLa a través de un método colorimétrico y a su vez tinción con cristal violeta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

De acuerdo con los resultados obtenidos, los NRTNs exhiben una superficie específica de 145 $m^2\ g^{-1}$ similar a los sistemas sin tratamiento de reducción (NRTBs). A su vez, presentan un corrimiento en la absorción hacia el espectro de la luz del infrarrojo (Figura 1A), que según lo reportado[2] se debe a la presencia defectos como vacancias de oxígeno y sitios Ti^{3+}. Según los resultados obtenidos mediante análisis de XPS, para los NRTNs se observó un desplazamiento en las señales asociadas a Ti hacia menores energías de ligadura con respecto a las señales obtenidas para NRTBs lo cual se atribuye a la presencia de especies

Ti^{3+} en concordancia con los resultados obtenidos mediante EPR en los cuales se presentó la señal característica de dicha especie. Por otro lado, se realizaron medidas para evaluar el potencial de los sistemas para aplicaciones fotodinámicas impulsadas por luz visible mediante la medición de especies reactivas de oxígeno tales como el oxígeno singlete y radical hidroxilo al irradiar suspensiones de los sólidos encontrando producción de tales especies para los sistemas reducidos en el espectro visible. Además, los experimentos de fototoxicidad *in vitro* con células HeLa se obtuvo disminución en los porcentajes de viabilidad después de 15 min de irradiación con luz LED fría (150 W m^{-2}) de las suspensiones los NRTNs en concentraciones entre 20 a 300 ug mL^{-1}.

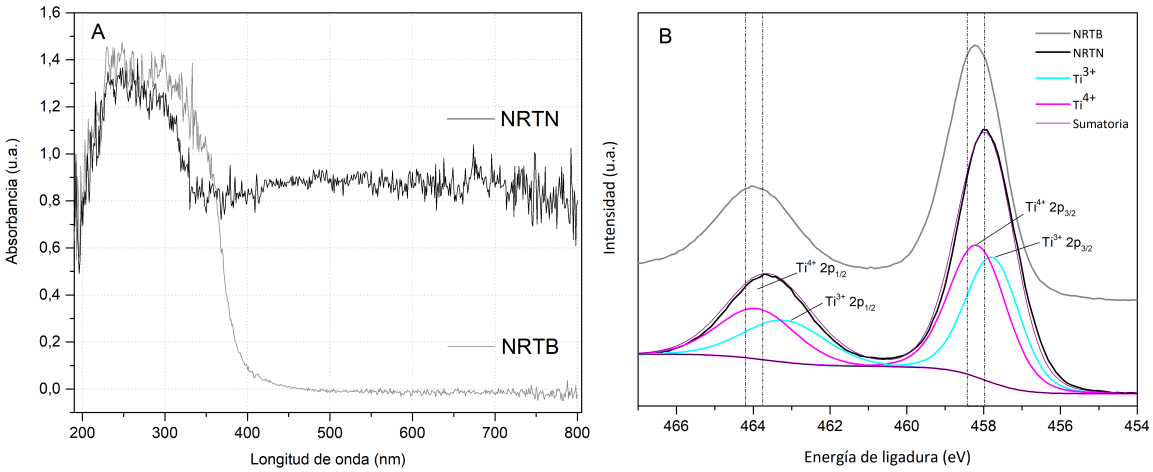


Figura 1. (A) Espectros de absorción para los NRTB y NRTN (B) Espectro XPS de alta resolución para Ti 2p.

CONCLUSIONES:

Se obtuvieron y evaluaron NRTBs/NRTNs con capacidad para adsorber y liberar fármacos de uso típico en quimioterapia, como nanoplataformas potenciales para aplicaciones de fototerapia impulsadas por luz visible, lo cual se confirmó mediante la medición de $^1O_2$ y °OH, así como ensayos de fotocitotoxicidad con células HeLa.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1220674 y beca Doctorado ANID 24210396.

REFERENCIAS:

1. Z. Youssef, V. Jouan-Hureaux, L. Colombeau, P. Arnoux, A. Moussaron, F. Baros, J. Toufaily, T. Hamieh, T. Roques-Carmes, C. Frochot, Titania and silica nanoparticles coupled to Chlorin e6 for anti-cancer photodynamic therapy, Photodiagnosis Photodyn Ther, 22 (2018) 115-126.
2. W. Ren, Y. Yan, L. Zeng, Z. Shi, A. Gong, P. Schaaf, D. Wang, J. Zhao, B. Zou, H. Yu, G. Chen, E.M. Brown, A. Wu, A Near Infrared Light Triggered Hydrogenated Black TiO2 for Cancer Photothermal Therapy, Adv Healthc Mater, 4 (2015) 1526-1536.
3. Jiménez, V.A., et al., Visible-light-responsive folate-conjugated titania and alumina nanotubes for photodynamic therapy applications. Journal of Materials Science, 2020. 55(16): p. 6976-6991
4. Vadakkekara, R. and S.R. Jadkar, 3D Urchin-like Hierarchical Black TiO2 Hollow Nanospheres: A Highly Active and Stable Electrocatalyst for Water Oxidation in Alkaline and Neutral Media. ACS Applied Energy Materials, 2021. 5(1): p. 674-684.

MODULACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE BANDAS DEL $Bi_4Ti_3O_{12}$ POR MEDIO DE HETEROUNIONES PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE BIOMASA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Juan C. Murillo-Sierra[a], David Contreras[b], David Briceño[b], Javiera Mann[b], Adolfo Henriquez[b]
[a] Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y Medio Ambiente, Universidad Tecnológica Metropolitana, Las Palmeras 3360, Santiago de Chile, Chile.

[b]Departamento de Química Analítica e Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

La fotocatálisis heterogénea es una tecnología que ha llamado la atención de la comunidad científica y de la industria en los últimos años debido a sus grandes ventajas, como la utilización de fuentes de energía renovables y que se puede operar bajo condiciones amigables con el medio ambiente como presión atmosférica y temperatura ambiental[1]. Esta tecnología ha sido usada para la conversión de biomasa lignocelulósica en compuestos de alto valor, así como hidrógeno verde, sin embargo, algunas de sus principales desventajas son la alta tasa de recombinación de pares e^-/h^+ y la baja selectividad debido a la formación de especies radicales de oxígeno altamente oxidantes.

En este contexto, la construcción de materiales heteroestructurados ofrece la posibilidad de atacar ambos problemas por medio de la separación eficiente de cargas y la modulación de la estructura de bandas, lo que produce mayor eficiencia en la producción de portadores de carga y genera a su vez una modificación en la reactividad del sistema fotocatalítico[2,3]. De esta forma la conversión de biomasa en productos de interés se ve grandemente favorecida aumentando la conversión y selectividad simultáneamente. En el presente trabajo se sintetizaron heterouniones combinando $Bi_4Ti_3O_{12}$ y BiOI en diferentes proporciones molares (12.5, 17 y 25 %) para ser usadas en la conversión fotocatalítica de alcohol veratrílico hacia la producción del aldehído correspondiente bajo luz solar simulada alcanzando conversiones del 100% con selectividades de alrededor del 95%.

METODOLOGÍA:

La síntesis de las diferentes heterouniones se llevó a cabo por medio de la combinación del método hidrotérmico y coprecipitación. Los materiales se caracterizaron por distintas técnicas analíticas como XRD, UV-Vis, fisisorción de nitrógeno, HRTEM y pruebas electroquímcas. Las pruebas de actividad fotocatalítica se realizaron en reactores por lotes de 50 mL con 20 ppm de sustrato (alcohol veratrílico) y una carga de catalizador de 0.5 g/L, como fuente de irradiación se usó luz solar simulada. La concentración tanto del sustrato como del producto (veratraldehído) se cuantificó por medio de HPLC en fase reversa. Con el fin de estudiar el efecto de la modulación de la estructura de bandas en la reactividad del fotocatalizador se realizaron pruebas de inhibidores durante la oxidación de alcohol veratrílico así como pruebas de atrapadores de spin por medio de espectroscopia EPR, usando como sonda la nitrona DMPO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados revelaron que la actividad fotocatalítica en la oxidación del alcohol veratrílico hacia la formación de veratraldehído se favoreció significativamente en los fotocatalizadores con heterounión con respecto a los semiconductores individuales, mostrando conversiones entre 4 y 20 veces mayores que usando $Bi_4Ti_3O_{12}$ y BiOI, respectivamente. Adicionalmente, se alcanzó una selectividad de cerca de 100% únicamente con las heterouniones siendo el

fotocatalizador con 12.5% de incorporación de BiOI el que presentó la mejor combinación entre rendimiento (195.2 µmol $gcat^{-1}$) y selectividad (93%) comparado con el $Bi_4Ti_3O_{12}$ sin modificar (63% de selectividad y 36.2 µmol $gcat^{-1}$). Estas evidentes mejoras se atribuyeron a la formación de la heterounión con mecanismo de transferencia de cargas tipo pn lo que incrementó significativamente la separación de cargas, la modulación de la estructura de bandas, y por consiguiente, los potenciales redox y la reactividad del sistema que favorecen la oxidación directa del sustrato. Las pruebas de inhibidores revelaron que las especies activas participando en la oxidación fueron los h^+ y los e^-, lo cual fue corroborado por medio de EPR demostrando la supresión en la producción de radicales hidroxilo y superóxido debido a la heterounión y la oxidación directa en la superficie a través de los h^+, con el radical catión alcohol veratrílico como el intermediario clave en el proceso de oxidación selectiva como se ilustra en la figura 1.

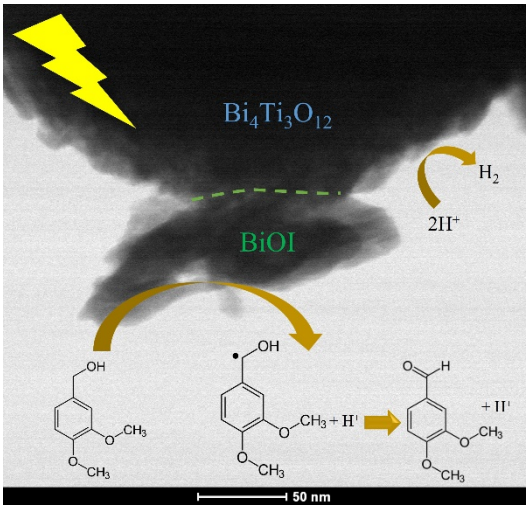


Figura 1. Mecanismo de reacción propuesto

CONCLUSIONES:

El estudio del mecanismo fotocatalítico reveló que la sustancial mejora en el rendimiento catalítico se atribuye a la formación de la heterounión, mejorando tanto la separación de cargas como modulando la estructura de bandas, al mismo tiempo que la reactividad, promoviendo la oxidación directa del sustrato sin mediación de especies reactivas de oxígeno con alta eficiencia y selectividad.

AGRADECIMIENTOS: A ANID por la financiación a través del Proyecto FONDECYT postdoctoral 3220016 y proyecto FONDECYT regular 1201895. Un agradecimiento especial a la Dra. Gina Pecchi por los análisis de fisisorción realizados para los catalizadores.

REFERENCIAS:

1. Tyagi, A., Yamamoto, A. & Yoshida, H.. *RSC Adv.* **8**, 24021–24028 (2018).
2. Meng, S., Zhang, J., Chen, S., Zhang, S. & Huang, W. *Appl. Surf. Sci.* **476**, 982–992 (2019).
3. Dai, X., Xie, M., Meng, S., Fu, X. & Chen, S.. *Appl. Catal. B Environ.* **158–159**, 382–390 (2014).

VALORIZATION OF rGO/ANATASE {001}TiO_2 NFs FOR SOLAR PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ANTI-INFLAMMATORY DRUGS

Pugazhenthiran Nalandhiran[a,*], Lucas Ponce Aros[a,b]

[a] Department of chemistry, [b]Department of chemical engineering, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaiso.
*pugazh.n@usm.cl

INTRODUCTION

Water is an essential compound for life and has a major impact on all aspects of living things including health, energy, and food. However, the improper discharge of the pharmaceuticals products from the both human made, and industrial activities are leads to contaminate the natural aquatic environment. Though the synthetic nature of pharmaceuticals, a very small concentration present in the aquatic environment can cause wide-ranging impacts on ecosystems and human health. The photocatalysis is one of the best technologies for complete removal of toxic contaminants from the water through activation of the photocatalyst under natural solar light irradiation.[1,2] The anatase form of {001} facets TiO_2 has been extensively investigated for the photocatalytic degradation of toxic organic pollutants. Hence, there is a crucial research goal to explore a method to synthesize anatase TiO_2 with a high percentage of {001} facets.[3] In addition, graphene is the ideal nanostructure product to be paired with titanium dioxide, increasing its capability of adsorption of organic pollutants on the catalyst surface, excellent electron acceptor and transporter as a result, enhanced photocatalytic degradation activity against the toxic organic pollutants. Therefore, the current work aimed to develop highly efficient and recyclable graphene modified anatase TiO_2 nanoflowers with exposed {001} facets for the photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in aqueous environment.

METHODOLOGY

***1. Synthesis and characterization of graphene modified anatase TiO_2 nanoflowers*:** The eco-friendly green synthesis of graphene (rGO) modified anatase TiO_2 nanoflowers with exposed {0 0 1} facets was obtained via a solvothermal method.[3] Further, the prepared photocatalysts characterized in detail through sophisticated analytical instruments such as HRTEM, SEM, AFM, XRD, Raman spectroscopy, DRS, FT-IR, and BET studies.

***2. Evaluation of photocatalytic activity of graphene modified anatase TiO_2 nanoflowers*:** The photocatalytic activity of the prepared photocatalysts was studied by assessing the photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs in the presence of natural Solar radiation (Intensity~90-95mW/cm^2). In a typical experiment, recirculation tank was filled with 1 L of aqueous non-steroidal anti-inflammatory drugs solution of desired concentration and appropriate amount of immobilized graphene (rGO) modified anatase TiO_2 nanoflowers with exposed {001} facets is packed into the fixed-bed photocatalytic reactor. The apparent degradation kinetics was determined by following its concentration using HPLC analysis. Prior to the analysis, the photocatalysts were separated from the suspension by using a 0.2 µm PTFE filter.

RESULTS AND DISCUSSION: A facile, fluorine-free and non-toxic one-pot solvothermal technique was adopted to synthesis TiO_2 nanoflowers with anatase phase having 98% highly exposed {001} facets (TiO_2 {0 0 1} NFs). The morphology, grain size and crystallinity of pure TiO_2 {001} NFs and reduced graphene oxide (rGO) sheets modified TiO_2 {001} NFs (rGO- TiO_2 {001} NFs) were inspected by transmission electron microscopy (TEM) X-ray diffractometry (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffuse reflectance

spectroscopy (DRS). In addition, the TEM images and the selected area electron diffraction (SAED) pattern obtained for the TiO_2 {001} NFs and rGO-TiO_2 {001} NFs are presented in Fig. 1. The TEM images (Fig. 1(a–c)) show the nanoflower morphology of TiO_2 {001} with an average diameter of ~515 nm that indicates the formation of cluster of small nanosheets at its edges with average grain size of ~20 nm. The magnified TEM image (Fig. 1(d)) of the rGO-TiO_2 {001} NFs obviously discloses that the TiO_2 {001} NFs are wrapped by rGO. The valorization of photocatalytic efficiency of synthesized photocatalysts was assessed with a fixed bed photocatalytic reactor using non-steroidal anti-inflammatory drugs (Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, Paracetamol) as a target pollutants under natural solar light irradiation. In addition, photocatalytic activity was compared to benchmark TiO_2 (DegussaP25). The experimental results indicate that ~95% of the drugs is oxidized within 60 min of solar light irradiation in the presence of rGO-TiO_2 {001} NFs having higher photocatalytic efficiency than benchmarked TiO_2 nanoparticles(Degussa P25). The rGOTiO_2 {001} NFs boost the photocatalytic activity through their virtue of new properties and the rapid electron-hole separation at the rGO and {001} TiO_2 NFs interfaces. The synthesized rGO-TiO_2 {001} NFs result to be highly stable 20 consecutive operating cycles (work under progress). The observed results suggested that the rGO-TiO_2 {001} NFs could be used for the effective removal of various pharmaceuticals in large wastewater treatment plants by exploiting the natural solar light.

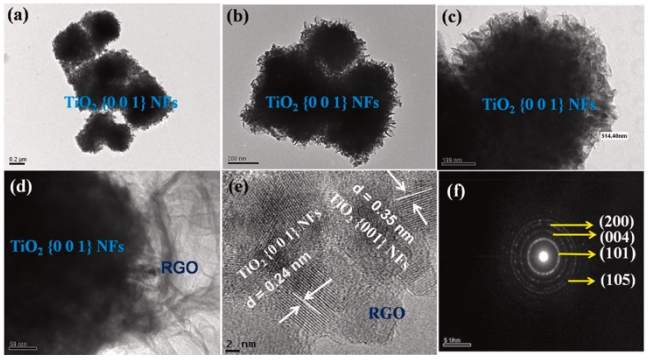


Fig. 1. TEM images of (a–c) TiO_2 {001} NFs & (d) RGO-TiO_2 {001} NFs, (e) HRTEM image and (f) SAED pattern of RGO-TiO_2 {001} NFs.

CONCLUSIONS:

The present work aimed to overcome the limitations of TiO_2 photocatalyst through modification of it's bandgap, crystal facet, size, and shape by simple solvothermal method. More specifically, anatase TiO_2 nanoflowers with highly exposed {001} facets and rGO-TiO_2 {001} NFs were prepared by a facile, fluorine-free and non-toxic one-pot solvothermal method. The formation of anatase TiO_2 nanoflowers with highly exposed {001} facets, involves a cluster of small nanosheets at its edges, each with an average grain size of ~20 nm. About 95 % of drugs was degraded within 60 min, by photocatalytic oxidation using rGO-TiO_2 {001} NFs in natural solar light irradiation. The rGO-TiO_2 {001} NFs could maintain their catalytic activity for 20 consecutive cycles tested. Based on the above facts, this investigation offers a new photocatalyst for the effective removal of emerging pharmaceutical pollutants present in a large volume of wastewater.

ACKNOWLEDGEMENTS: The authors acknowledges the FONDECYT INICIACIÓN project (No. 11190600), Government of Chile.

REFERENCIAS:

1- N. Pugazhenthiran, S. Murugesan, ….S. Anandan, Chemical Engineering Journal 241 (2014) 401–409
2- N. Pugazhenthiran, S. Murugesan, S. Anandan, Journal of Hazardous Materials 263 (2013) 541–549
3- N. Pugazhenthiran, R.V. Mangalaraja, S. Anandan, Solar Energy 211 (2020) 1017–1026

DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR LUZ VISIBLE CON TiO_2 NEGRO

Jany Rodríguez[a], Estefanía Vélez-Peña[b], Cristian H. Campos[b], Joel B. Alderete[a]
[a]Universidad de Talca, [b] Universidad de Concepción

INTRODUCCIÓN

El TiO_2 conocido como titania, es un excelente fotocatalizador en el rango ultravioleta (UV), pero su actividad fotocatalítica bajo luz visible es extremadamente baja[1]. La actividad fotocatalítica del TiO_2 ocurre cuando la irradiación con fotones de energía es igual o superior a la energía de la banda prohibida (band gap) 3.0 eV, que puede ser excitada a una longitud de onda λ = 387 nm correspondiente a la luz UV[2], lo cual limita la eficiencia práctica para aplicaciones con luz visible. Para mejorar la eficiencia del TiO_2 es necesario modificar el nanomaterial de ahí que sea muy común emplear el TiO_2 negro (TiO_2N) como fotocatalizador en la purificación de agua contaminada con colorantes por ser más fotoactivo con luz visible[6]. Este trabajo se basa en el uso de TiO_2 negro como potencial material para ser empleado en la foto-degradación de colorantes donde se ha empleado como sustrato test el azul de metileno (MB).

METODOLOGÍA:

La síntesis utilizada en este estudio se basa en mezclar nanopartículas de TiO_2 blanco con $NaBH_4$ (50% en masa), bajo atmosfera de argón a una temperatura de 400ºC durante 3 h. El material obtenido fue caracterizado por técnicas como XRD, isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C, EPR en estado sólido, FT-IR, DRS UV-vis y TEM. En este estudio se siguió la actividad fotocatalítica del TiO_2 negro mediante la degradación fotocatalítica, mediada por luz LED visible, de una solución de azul de metileno (MB). La cantidad de fotocatalizador utilizado en el experimento fue de 1mg/ml, mientras que la concentración de la solución de azul de metileno fue de 0.1 mg/ ml. La fuente de luz fue una lámpara LED HALUX 70W. La muestra de colorante se analiza a intervalos de 0.5 min durante los 5 primeros minutos; luego se fue ajustando el tiempo de lectura en 5;10;20;30 min hasta llegar a los 100 min de lectura total, reportando la absorbancia leída a una λ= 660 nm con espectrofotómetro UV-Vis (BIOBASE BK-UV 1800). Para el segundo ensayo se añade a la cubeta, 0.2 ml de la solución de MB, 3.0 ml de agua y 0.5 ml de la dispersión TiO_2N previamente preparada y se coloca en la oscuridad y se va monitoreando la absorbancia del MB del mismo modo que en el ensayo anterior. Los ensayos 3 y 4 son dos ensayos idénticos, en los cuales solo se varía la densidad de fotones, por tanto, en cada cubeta de cuarzo se añaden 0.2 ml de la solución de MB, 3.0 ml de agua y 0.5 ml de la solución del catalizador y son colocadas a una distancia de 10 cm (190 W/m^2) y 5 cm (490 W/m^2) de la lámpara LED respectivamente. La variación de absorbancia se siguió de la misma manera que en los ensayos anteriores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La caracterización fisicoquímica demostró por DRX que el material que se obtuvo presenta fases atribuidas a la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} durante el proceso de síntesis. Esto se confirmó con EPR en estado sólido donde se detectan las señales atribuidas a la presencia de Ti^{3+} en la estructura del sólido. A su vez, se observó por DRS UV-vis un corrimiento en la absorción desde el UV hacía hacia el espectro de la luz del infrarrojo[3], lo que se atribuye a la presencia defectos como vacancias de oxígeno y sitios Ti^{3+}. En la figura 1 muestra cómo la eliminación

del MB por el TiO_2N incluye adsorción y degradación fotocatalítica. En la curva de color amarillo se observa que el MB es relativamente estable, presentando muy baja capacidad de autodegradación en presencia de luz visible sin catalizador. La curva de color azul presenta una notable disminución, en comparación con la anterior, de la absorbancia del MB una vez añadido el catalizador, este ensayo se realizó en la oscuridad. Las curvas naranja y gris se ven afectadas por la densidad de fotones, mostrando una mayor disminución en la absorbancia del MB en el tiempo a medida que aumenta la densidad de potencia de la radiación LED blanca, esto se debe a la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), la cuales son capaces de degradar al MB presente en este ensayo.

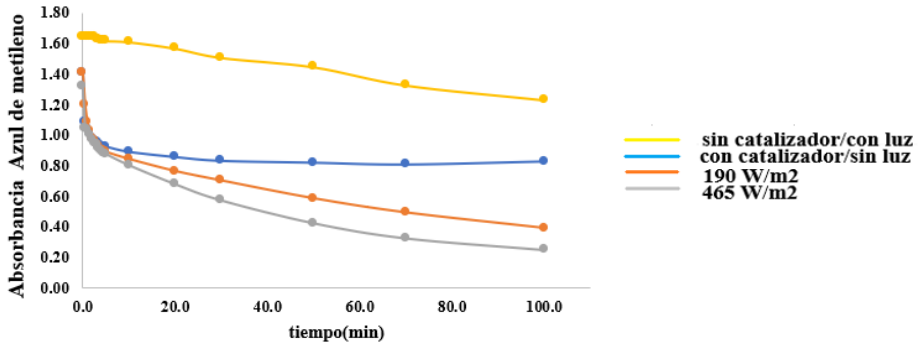


Figura 1. Gráfico de Absorbancia en función del tiempo monitoreada a una λ= 660nm.

La velocidad de degradación fotocatalítica del MB para las potencias de 190W/m^2 y 465 W/m^2 se ajustaron a cinéticas de primer orden. Se determinó que las constantes de velocidad fueron k_{190} = 0.0072 min^{-1} y k_{465} = 0.0132 min^{-1} demostrando que el proceso de degradación fotocatalítica del MB es más rápida cuanto mayor sea la densidad de fotones disponibles en el medio de reacción.

CONCLUSIONES:

Se logró preparar un material en base a TiO_2 negro estable que presento características fisicoquímicas que permitieron ampliar su rango absorción de luz y efecto fotocatalítico hacía el espectro de la luz visible mostrando actividad degradante para el azul de metileno bajo radiación de luz LED visible.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1220674.

REFERENCIAS:

1- Anca Diana Racovita. Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity: A Review. Int. J. Environ. Res. Public Health 2022 2022. https://doi.org/10.3390/ijerph19095681.
2- Xing Chen, Dongxu Zhao, Kewei Liu, Chunrui Wang, Lei Liu, Binghui Li, Zhenzhong Zhang,; and Dezhen Shen. Laser-Modified Black Titanium Oxide Nanospheres and Their Photocatalytic Activities under Visible Light. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015. https://doi.org/DOI: 10.1021/acsami.5b04568.
3- W. Ren, Y. Yan, L. Zeng, Z. Shi, A. Gong, P. Schaaf, D. Wang, J. Zhao, B. Zou, H. Yu, G. Chen, E.M. Brown, A. Wu, A Near Infrared Light Triggered Hydrogenated Black TiO2 for Cancer Photothermal Therapy, Adv Healthc Mater, 4 (2015) 1526-1536.

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

RESUMENES DE TRABAJOS ACEPTADOS

Área: Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Heterogénea

DIVISIÓN DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN
División de la Sociedad Chilena de Química

SÍNTESIS CONTROLADA DE CeO_2 CON DISTINTAS MORFOLOGÍAS COMO SOPORTE EN CATALIZADORES DE NÍQUEL PARA METANACIÓN DE CO_2

Adriana Blanco-Leal, Francisco Gracia
Depto. de Ingeniería Química y Biotecnología, FCFM, Universidad de Chile, Beauchef 851, Santiago, Chile.

INTRODUCCIÓN

La creciente concentración de CO_2 en la atmósfera, resultado de la actividad humana, plantea un desafío ambiental significativo. Una alternativa prometedora es la hidrogenación del CO_2 para obtener metano, un vector energético crucial en sectores como la industria, la energía y el transporte [1]. Esto ha despertado un renovado interés en la comunidad científica por desarrollar catalizadores más eficaces para esta reacción. En este contexto, esta investigación está dirigida hacia el diseño y funcionalización de óxidos metálicos, comúnmente empleados como soportes en catalizadores de níquel [2], cuyas propiedades puedan adaptarse para obtener catalizadores con alta dispersión metálica, resistencia a la sinterización y mayor actividad catalítica. Se aborda en particular el óxido de cerio (CeO_2) mediante la modificación de su dimensionalidad, considerando que el tamaño de partícula, los planos cristalinos expuestos y los defectos como vacancias de oxígeno, son factores que afectan las interacciones metal-soporte, así como con las especies involucradas en la reacción y, por lo tanto, su actividad catalítica.

METODOLOGÍA: Se sintetizó CeO_2 en forma de nanopartículas y láminas, mediante precipitación controlada a PH 11, utilizando nitrato de cerio como precursor. La estructura laminar se obtuvo agregando óxido de grafeno como plantilla, eliminada durante la calcinación a 400°C [3]. Los materiales fueron caracterizados mediante DRX, TPD de CO_2, TPR y potencial Z, comparándolos con CeO_2 comercial. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda, con 10% de níquel, se liofilizaron, calcinaron a 400°C y se redujeron a 500ºC en H_2. La actividad catalítica se evaluó en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica con una relación H_2: CO_2 estequiométrica (4:1) y un GHSV de 96$Lh^{-1}gcat^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: El CeO_2 sintetizado se muestra en la Figura 1 (der), donde se aprecia una morfología tipo "escama", además posee baja densidad en comparación con las partículas (izq). En los patrones DRX se observan los picos de característicos del CeO_2 cubico (JCPDS nº: 34-0394), con una menor intensidad en las CeO_2 sintetizadas, característico de las nanoestructuras. Asimismo, los CeO_2 sintetizados presentan un área superficial especifica S_{BET} de 103 (*l*), y 139 (*nps*), mientras que el comercial tiene 28 m^2g^{-1}.

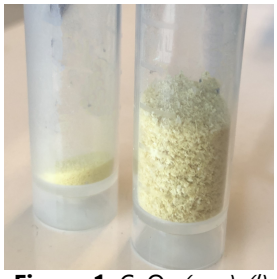


Figura 1. CeO_2 *(nps), (l)*

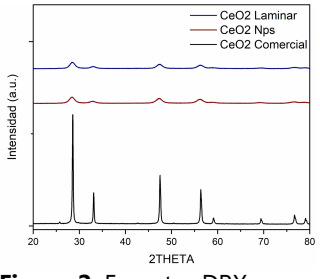


Figura 2. Espectro DRX

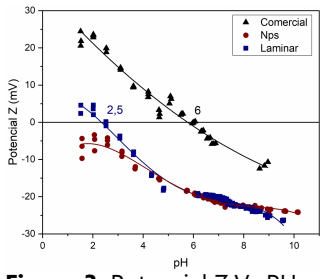


Figura 3. Potencial Z Vs PH

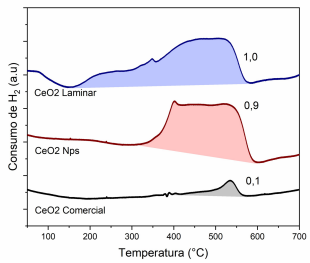


Figura 4. Reducción a temperatura programada

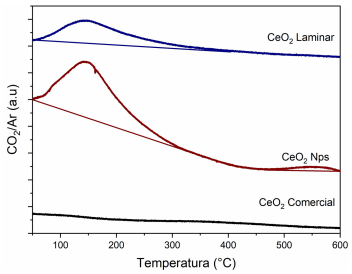


Figura 5. Desorción de CO_2 a temperatura programada

En la Figura 3 se observa una variación en la carga superficial. Las nps mantienen una carga negativa y el punto isoeléctrico para el CeO_2 laminar fue de 2,5, mientras que el comercial tiene un punto isoeléctrico de 6, haciendo que al PH del agua (5,5) en la cual se disuelve el precursor durante la impregnación, los materiales sintetizados se carguen negativamente atrayendo a los cationes Ni^{2+} disueltos, lo que favorece la interacción y la dispersión. Por otro lado, los soportes sintetizados mostraron un mayor consumo de H_2 en el TPR, generando un soporte de mayor reducibilidad y capacidad de formación de defectos-vacancias de oxígeno que pueden participar de la reacción [4]. Además, se observó que la X_{CO2} a CH_4 en los catalizadores sintetizados alcanzó su punto máximo a 325°C, en contraste con los 400°C necesarios para el comercial. Este fenómeno se atribuye a la mayor facilidad de reducción en el CeO_2 sintetizado y posiblemente a una mayor interacción entre el metal y el soporte, debida a su carga superficial, que favorece la interacción y dispersión durante la impregnación.

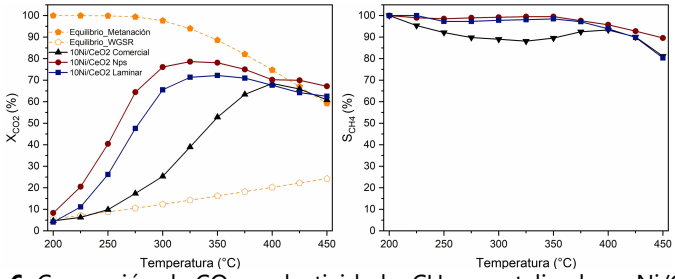


Figura 6. Conversión de CO_2 y selectividad a CH_4 en catalizadores Ni/CeO_2 *(l)*

CONCLUSIONES:

Se sintetizaron catalizadores Ni/CeO_2 con X_{CO2} de 70-80% y una S_{CH4} cercana al 100% a 325 °C. Fue posible comprobar por medio de TPR y mediciones de potencial Z, la influencia de la morfología, la dimensionalidad y los defectos que esto incorpora en la estructura, en la carga superficial del soporte y en su capacidad de formación de vacancias de oxígeno, teniendo un efecto positivo en la actividad de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo financiero ANID: Proyecto FONDECYT no. 1201468, Proyecto FONDEQUIP EQM210016.

REFERENCIAS:

[1] M. Götz et al., Renew Energy, vol. 85, pp. 1371–1390, Jan. 2016.
[2] N. D. M. Ridzuan, et al., Catalysts, vol. 12, p. 469, 2022.
[3] T. R. Reina, et al., Appl Catal B, vol. 242, pp. 358–368, 2019.
[4] G. Zhou et al., Appl Surf Sci, vol. 383, pp. 248–252, Oct. 2016.

DECIPHERING THE KINETICS OF PHENOL REDUCTIVE AMINATION OVER Rh/C AND Pd/C CATALYSTS

Maray Ortega[a], Benjamin Garrido[a], Camilo Solar[a], Romel Jiménez[b], Luis E. Arteaga-Pérez[a]
[a] Laboratorio de Procesos Térmicos y Catalíticos (LPTC), Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío-Bío, Chile.
[b]Laboratorio de Carbón y Catálisis. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Concepción. Chile.

INTRODUCTION

Phenol reductive amination with cyclohexylamine proceeds via a complex mechanism involving hydrogenation of phenol to cyclohexanone, with a subsequent nucleophilic attack of the amine to form an intermediary imine. Thereafter, the imine undergoes hydrogenation or dehydrogenation to yield the corresponding secondary amines. In previous papers, we have developed a systematic study assessing the effect of the reaction conditions on the performance of Pd/C and Rh/C for the reductive amination of phenol[1]. These results provided preliminary evidence on the reaction pathways and surface interactions of substrates (based on apparent reaction orders). However, the analysis was not mechanism-focused; thus, surface-related issues and thermodynamic consistency of the kinetic parameters were not inspected in detail. Therefore, inspired by the effectiveness of carbon-supported Pd and Rh and the availability of reliable experimental data here we provide a pioneering study on the reaction mechanism and the kinetic performance of phenol reductive amination over Pd/C and Rh/C.

METHODOLOGY:

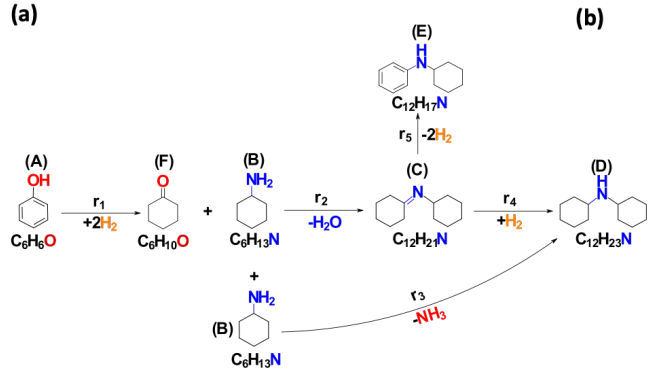
Catalysts & characterization: Commercial Pd/C and Rh/C catalysts at 10 wt.% (CAS-87104) and 5 wt.% (CAS-7440-16-6) were used. The catalysts were treated at 400 °C (1.5 °C/min) for 2 h under flowing H_2 (40 mL/min) before characterization by HRTEM, XPS, TEM, BET and XRD. All the activity tests were performed using reduced Pd/C and Rh/C.

Catalytic activity tests: Dynamic experiments for kinetic analysis were performed in 20 mL autoclave reactor varying temperature (100 – 160 °C), reagent´s concentration (0.1 – 0.4 mol/L) and H_2 pressure. Aliquots of the reaction mixture were taken via a GC-Septa using a 100 µL Hamilton syringe for ex-situ GC analysis in an SRI chromatograph (Model 8610. All the measurements were performed under a kinetically-controlled regime.

Kinetic analysis: Kinetic data was interpreted by a mechanism-based model applying the LHHW formalisms for a single and double-site model to the reaction map describing phenol amination with cyclohexylamine (main field approximations were assumed, H_2 was dissociative adsorbed on Pd). The mass balance for a batch reactor was solved and kinetic parameters estimated by using the Levenberg-Marquardt algorithm.

RESULTS AND DISCUSSION:

Both Rh/C and Pd/C featured high dispersions (43 – 33%), surface area (832 – 854 m^2/g), pore volume (0.52 – 0.58 cm^3/g) and similar acidity (9 – 14•10^{-3} μmol_{NH3} $m^{-2}g^{-1}$). Moreover, after reduction the zero-valence metal sites were the most abundant on the catalysts surface (confirmed after XPS measurements), while structural properties were similar (confirmed by HRTEM and XRD). These results allow comparing the role of the metal site nature on the kinetics of phenol reductive amination process without interference of structure effects.



(b)

Simplified rate expression

$$r_1 = \frac{P_1 C_A}{\left(1 + P_H C_{H_2}^{0.5} + P_6 C_A + P_7 C_B + P_8 C_C + P_9 C_D + P_{10} C_E + P_{11} C_F\right)^5}$$

$$r_2 = \frac{P_2 C_F C_B}{\left(1 + P_H C_{H_2}^{0.5} + P_6 C_A + P_7 C_B + P_8 C_C + P_9 C_D + P_{10} C_E + P_{11} C_F\right)^2}$$

$$r_3 = \frac{P_3 C_B^2}{\left(1 + P_H C_{H_2}^{0.5} + P_6 C_A + P_7 C_B + P_8 C_C + P_9 C_D + P_{10} C_E + P_{11} C_F\right)^2}$$

$$r_4 = \frac{P_4 C_C}{\left(1 + P_H C_{H_2}^{0.5} + P_6 C_A + P_7 C_B + P_8 C_C + P_9 C_D + P_{10} C_E + P_{11} C_F\right)^3}$$

$$r_5 = \frac{P_5 C_C}{\left(1 + P_H C_{H_2}^{0.5} + P_6 C_A + P_7 C_B + P_8 C_C + P_9 C_D + P_{10} C_E + P_{11} C_F\right)^5}$$

Fig. 1: a) reaction pathways for phenol amination, b) Simplified rate expressions for single-site mechanism.

The **Fig. 1**, shows the details on the reaction map and rate expressions deduced for the single-site (competitive adsorption) model in its simplified form. The power law model suggested that phenol won´t be limiting specie in the surface of Pd/C; however, the results for Rh were not concluding (apparent order ~ 1.8). In the case of H_2, power law orders confirm its dissociative adsorption on both Pd and Rh (apparent order ~ 0.55).

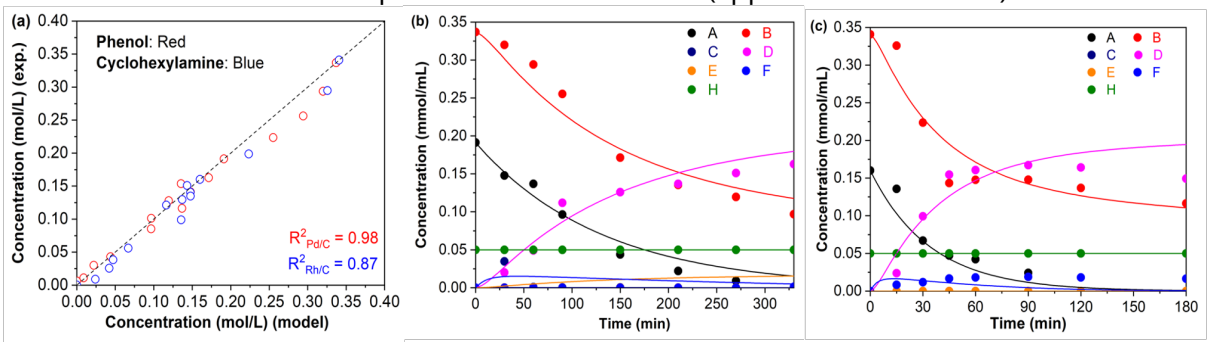


Fig 2. a) Parity curve on model reproducibility and simulated concentration curves for the single-site kinetic model for b) Pd/C and c) Rh/C.

The results from the kinetic analysis for the dual-site model (not shown) were mathematically consistent but the values of $\left|-\Delta S^0_{ad}\right| > S°_i$ and $\left|-\Delta H_{ad}\right| > 0$ for several reaction steps, which allows discarding this model. On the other hand, the single-site (competitive) model also described the experimental data with high accuracy (**Fig. 2a-c**), while all the parameters were physiochemically consistent. The adsorption heats for cyclohexanone and amines were in the same order as those previously reported for the same catalysts under similar reaction conditions (84^{Pd} – 39^{Rh} kJ/mol and 89^{Pd} – 118^{Rh} kJ/mol). Finally, the results suggest that phenol and imine hydrogenation could be the RDS, which could explain the differences in the product´s selectivity for Pd/C and Rh/C.

CONCLUSIONS:

The kinetic model describing the reductive amination of phenol on Pd/C and Rh/C catalysts is reported for the first time. Further analysis is required regarding mechanistic details by using FTIR-supported measurements confirming thermodynamic parameters.

AKNOWLEDGEMENTS: Fondecyt 1190063.

REFERENCES:

[1] M. Ortega, R. Manrique, R. Jiménez, M.E. Domine, L.E. Arteaga-Pérez, Catalysts, 13 (4) (2023) 654.

EFECTO DE TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES METÁLICOS BASADO EN COMPUESTOS METAL – ORGÁNICOS DURANTE LA HIDROGENACIÓN DE CO_2

Martín Asenjo[a], Mónica Soler[a], Adriana Blanco[a], Stefano Enzo[b], Francisco Gracia[a]
[a] Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beaucheff 851, Santiago, Chile. [b]Departamento de Química y Farmacia, Universidad de Sassari, Via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italia.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética asociada a la urbanización y el crecimiento de la población en el mundo ha decantado en un alto consumo de combustibles fósiles tales como petróleo y gas natural [1]. Las emisiones derivadas de este consumo corresponden principalmente a dióxido de carbono (CO_2) y son responsable del aumento en la tasa de calentamiento planetaria, la cual ha aumentado en 0,1 [°C/década] en los últimos 40 años [2]. Considerando la captura del CO_2 como un proceso principal [3] en este reto medioambiental, se han estudiado dos formas de procesamiento, siendo la primera el almacenamiento y la segunda la conversión [2].

El objetivo de este trabajo corresponde al estudio de tratamientos térmicos post-síntesis en catalizadores soportados del tipo níquel sobre redes metal-orgánicas (MOF) cristalinas y porosas, evaluando el efecto del tratamiento sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2).

METODOLOGÍA:

La metodología de trabajo está dividida en 6 pasos: (1) Síntesis y caracterización de los MOF UiO66 y UiO67 que serán utilizados como soporte. (2) Formación de catalizadores xNi@UiO66 y xNi@UiO67 mediante la impregnación de iones Ni^{+2} vía doble solvente, para lo cual se utilizan Hexano y Etanol. (3) Estudio de la actividad catalítica entre 200 y 450 [°C] para la reacción de hidrogenación de CO_2, evaluando conversión y selectividad a metano (CH_4) de los catalizadores sintetizados. (4) Aplicar tratamiento térmico consistente en la calcinación de los catalizadores formados, en un rango de temperaturas de 300 [°C] hasta 500 [°C]. (5) Estudio de la actividad catalítica entre 200 y 450 [°C] para la reacción de hidrogenación de CO_2, evaluando conversión y selectividad a metano (CH_4) de los catalizadores tratados térmicamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Para la síntesis de los MOFs UiO66/UiO67 se utiliza el método de síntesis solvotermal, utilizando como modulante ácido clorhídrico y ácido acético respectivamente. Mediante difracción de rayos X se determina un parámetro de celda de 20.7 [Å] y 26.9 [Å] respectivamente, ambos con un grupo espacial Fm-3m característico de celda cúbicas. Estos parámetros son determinados según el método de Rietveld. Complementariamente, los materiales presentes obtienen áreas BET de 1495 [m^2/g] y 2335 [m^2/g] respectivamente. Ambos parámetros indican la presencia la fase MOF UiO66/UiO67, la cual se caracteriza por ser materiales altamente cristalinos y con una alta área superficial.

La estabilidad térmica del MOF dada por el análisis termogravimétrico (Figura 1) permite determinar las temperaturas de calcinación para ambos soportes. Así, la temperatura en la cual existe una estructura térmicamente estable es en el rango 350 – 500 [°C]. Superior a este rango (sobre 550 [°C]), se forma una estructura de óxido del centro metálico (ZrO_2), perdiendo las características atribuibles al MOF.

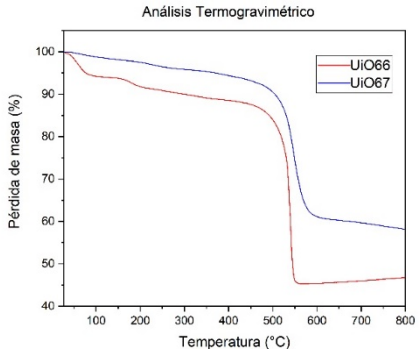


Figura 1: Análisis termogravimétrico para los soportes UiO66 y UiO67.

A partir de los resultados preliminares de las temperaturas 300, 350 y 400 [°C] se observa un efecto positivo de los tratamientos térmicos sobre la actividad (Figura 2), principalmente a la conversión de CO_2. Este aumento se debe a la exposición de los centros activos, mediante el estrechamiento de la estructura del soporte.

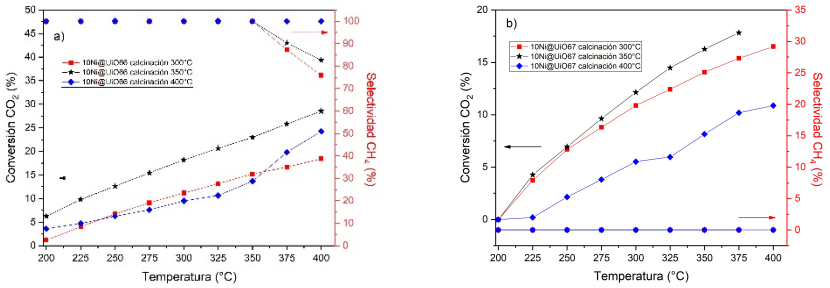


Figura 2: Actividad catalítica catalizadores de níquel soportado por UiO66 (a) y UiO67 (b).

CONCLUSIONES:

Fue posible obtener el soporte UiO66 y UiO67 mediante síntesis solvotermal, obteniendo materiales altamente cristalinos y porosos.

Se alcanzan conversiones de sobre 10 % con un aumento de hasta 24 % gracias a los tratamientos térmicos realizados (350 y 400 [°C]).

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1201468 y Proyecto ANILLO ACT210059.

REFERENCIAS:

1. Rafael Luque, ZeidA. ALOthman, Alina M. Balu, Leonid Voskressensky. 2021. Catálisis heterogenea para impulsar el concepto de conversión de residuos en productos farmacéutico: de furánicos a ingredientes farmacéuticos activos. Molecules. 26, 6738. https://doi.org/10.3390/molecules26216738 [en linea]
2. X. Yu et al., "Trends in Research and Development for CO 2 Capture and Sequestration," ACS Omega, Mar. 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c05070.
3. Hyeok Joon Jun, Dong Kyu Yoo,Sung Hwa Jhung. 2022. Redes metal - orgánicas (MOF -808) funcionalizadas con etilenaminas: Adsorbente selectivo para la captura de CO2 a baja presión. Revista de utilización de CO2. 58, 101932. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101932 [en linea]

DESDE LA NATURALEZA DE SITIOS ACTIVOS HASTA LA COMPRENSIÓN DE MECANISMOS DE REACCIÓN: CASO DE ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 EN $CuCeO_x/TiO_2$

Tomás Vergara[a,b], Daniel Gómez[c], Bruno Lacerda de Oliveira Campos[b], Karla Herrera Delgado[b], Patricia Concepción[c], Romel Jiménez[a] y Alejandro Karelovic[a*]

[a]*Laboratorio de Carbono y Catálisis, Universidad de Concepción, Concepción (Chile)*
[b]*Institute of Catalysis Research and Technology, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe (Alemania)*
[c]*Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (España)*

Introducción

En la actualidad, la necesidad de reducir la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera ha llevado a buscar catalizadores alternativos para la síntesis de metanol a partir de CO_2. La utilización de promotores óxido-metálicos como CeO_2 en catalizadores de Cu ha demostrado resultados prometedores en términos de selectividad hacia metanol. Sin embargo, el estado del arte carece de un consenso respecto de la naturaleza del sitio activo o de los mecanismos de reacción. En este respecto, se ha sugerido que la interfaz entre CeO_2 y Cu sería capaz de adsorber y activar el CO_2, transformándose en el sitio activo para la síntesis de metanol[1-2]. Adicionalmente, basándose en simulaciones DFT, se ha propuesto que esta reacción ocurriría siguiendo un mecanismo del tipo r-WGSR + hidrogenación de CO[2]. En contraste, Zhu et al[3] afirman que los sitios interfaciales Cu – Ce estarían bloqueados por carbonatos formados irreversiblemente, desplazando entonces la síntesis de metanol hacia la superficie de cobre. En este caso, además se propone que la reacción ocurriría mediante la hidrogenación de formiatos en Cu[3]. Adicionalmente, se ha reportado acerca del efecto positivo del TiO_2 en la síntesis de metanol, pero este ha sido descrito únicamente desde un punto de vista cinético y su efecto estructural y en el mecanismo de reacción permanecen sin esclarecerse. En este trabajo, se despejaron las interrogantes asociadas con los sitios activos y el mecanismo de reacción en $CuCeO_x/TiO_2$ mediante la combinación de técnicas de caracterización *in situ*, análisis cinéticos, estudios de intercambio isotópico (H_2/D_2, $^{13}CO_2/^{12}CO_2$) y espectroscópicos (*operando*-DRIFTS). A partir de la información mecanística obtenida, se derivaron modelos cinéticos para la síntesis de metanol y la r-WGSR, los cuales son consistentes con los datos experimentales medidos bajo condiciones de operación relevantes para la industria.

Metodología

Se prepararon catalizadores $CuCeO_x/TiO_2$ y $CuCeO_x/SiO_2$ mediante impregnación húmeda. El contenido de Cu se mantuvo constante en 6 wt. % mientras la razón molar $\alpha = n\text{Ce}/(n\text{Cu} + n\text{Ce})$ se modificó entre 0 y 0.60. Las muestras se caracterizaron mediante H_2-TPR, XRD, TEM, *quasi in situ* XPS y adsorción de CO a baja temperatura. Se llevaron a cabo análisis cinéticos a distintas temperaturas (220 – 280 °C), presiones totales (8, 30 y 50 bar) y diferentes composiciones de alimentación. Se estudió el impacto de la velocidad espacial y el efecto cinético isotópico H_2/D_2. Se realizaron análisis *operando*-DRIFTS bajo condiciones en estado estacionario y transitorio. Se llevaron a cabo análisis $^{12}CO_2/^{13}CO_2$ SSITKA-DRIFTS/MS sobre las muestras soportadas en TiO_2 con fracciones de CeO_2 iguales a 0.15 y 0.45.

Resultados y discusión

Los resultados cinéticos demostraron que el CeO_2 promueve la síntesis de metanol hasta fracciones $\alpha = 0.30$, sin afectar la velocidad de formación de CO (Figura 1). De acuerdo con

la información obtenida a partir de XPS, este fenómeno estaría asociado con la generación de sitios interfaciales Cu-Ce compuestos por vacancias de oxígeno. Por el contrario, la utilización de TiO_2 como soporte inhibe la r-WGSR (Figura 1), resultando en un incremento de la selectividad. Las caracterizaciones estructurales demostraron que esto está relacionado con (i) la generación de una fase de Cu altamente dispersa sobre TiO_2 y (ii) con la cobertura parcial de la superficie de las partículas de Cu (i.e. sitios activos para la r-WGSR) por el SMSI entre esta especie y el soporte. De esta forma, se concluyó que el CeO_2 promueve la síntesis de metanol mediante la generación de nuevos sitios interfaciales, independientemente del soporte y la presión del sistema, mientras TiO_2 afecta los sitios activos para la r-WGSR[4]. Mediante la combinación de técnicas cinéticas, isotópicas y espectroscópicas, se demostró que la síntesis de CO ocurre asistida por hidrógeno, a la vez que se descartó el mecanismo de reacciones secuenciales r-WGSR + hidrogenación de CO para metanol. En la misma línea, a partir de las mediciones *operando*-DRIFTS, se sugirió que la formación de metanol ocurriría a través de la hidrogenación de formiatos. Esto fue posteriormente demostrado a partir de las mediciones SSITKA-DRIFTS/MS, las cuales exhiben una consistencia cualitativa y cuantitativa entre formiatos y metanol (Figure 2). Se propuso un modelo cinético para $CuCeO_x/TiO_2$ – 0.45 basado en las evidencias experimentales, el cual fue capaz de ajustar adecuadamente los datos experimentales y predecir la naturaleza de sitios y comportamiento para las demás muestras.

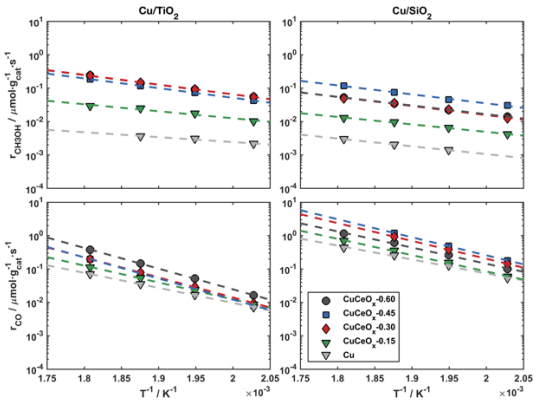


Figura 1. Arrhenius plot de la síntesis de metanol y de CO sobre $CuCeO_x/TiO_2$ y $CuCeO_x/SiO_2$. P = 8 bar, 20 mL·min^{-1}, CO_2:H_2 = 1:3.

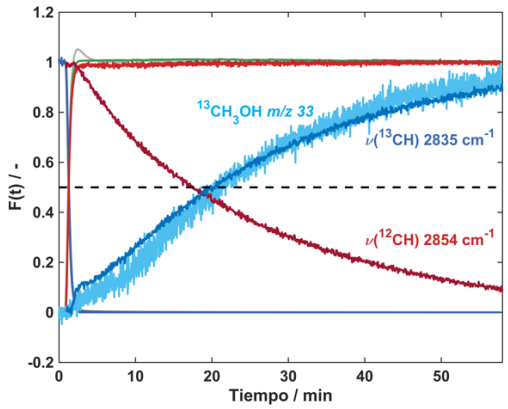


Figura 2. SSITKA-DRIFTS sobre $CuCeO_x/TiO_2$ – 0.45. P = 2 bar, T = 220 °C, 25 mL·min^{-1}, CO_2:H_2 = 1:7.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo por parte del proyecto Fondecyt 1221281 (ANID) y del Helmholtz Research Program "Materials and Technologies for the Energy Transition (MTET), Topic 3: Chemical Energy Carriers".

Referencias

1- Y. Bu, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet, and H. O. A. Fredriksson ACS Catal (2016) 6, 7994–8003
2- J. Graciani et al., Science (2014) 345, 546–550.
3- J. Zhu, Y. Su, J. Chai, V. Muravev, N. Kosinov, and E. J. M. Hensen, ACS Catal (2020) 10, 11532–11544
4- T. Vergara et al. J Catal, (2023) 426 200–213.

REFORMADO SECO DE GLICEROL (G) SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ni-Fe SEGREGADOS DESDE PEROVSKITAS $La_{1-\alpha}Ni_{1-x}Fe_xO_3$: RESISTENCIA A LA DEPOSICIÓN DE CARBÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Einar Coronado-Delgadillo[a] , Néstor Escalona-Burgos[a, b], Francisco García-García[c]

[a] Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Pontifica Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.

[b] Millenium Nuclei on Catalytic Processes towards Sustainable Chemistry (CSC).

[c] School of Engineering, The University of Edinburgh, EH9 3FB, Edinburgh, United Kingdom.

INTRODUCCIÓN:

Dentro de la búsqueda de procesos para producir H_2 a partir de fuentes renovables, destaca el reformado seco de glicerol (GDR) por ser una ruta potencial de producción a partir residuos (CO_2 y glicerol). Sin embargo, los catalizadores de Ni que han sido ampliamente utilizados debido a su elevada actividad y amplia disponibilidad, se desactivan rápidamente por sinterización y elevada deposición de carbón[1]. Al respecto, la escasa literatura reporta que se han estudiado catalizadores de Ni sobre diferentes soportes con razones CO_2/Glicerol (CO_2/G)=0.5-5 entre 600-900°C [2]. Por otra parte la combinación de Ni con otros metales resulta en un desempeño catalítico basado en la naturaleza de cada metal[3], por ejemplo las excelentes propiedades redox del hierro (Fe) pueden ayudar a reducir la deposición de carbón. En este sentido con el propósito de desarrollar un catalizador altamente resistente, perovskitas con una estequiometría $La_{1-\alpha}Ni_{1-x}Fe_xO_3$ fueron desarrolladas como precursores de catalizadores de Ni-Fe, con el objetivo de evaluar el efecto de la sustitución de Ni por Fe en la actividad y estabilidad catalítica a 500°C y con razones CO_2/G=0-1en el proceso GDR.

METODOLOGÍA:

Perovskitas con estequiometría $La_{1-\alpha}Ni_{1-x}Fe_xO_3$ fueron sintetizadas por el método sol-gel Pechini, posteriormente se calcinaron a 700°C por 8 horas con una rampa de 1°/min. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, XPS y SEM-EDX.

Se realizaron pruebas de actividad y estabilidad catalítica por 8 horas, en un reactor de lecho fijo de cuarzo, con 100 mg de catalizador reducido in situ a 700°C por 1 hora. Se alimentó 2.5 Nml/min de glicerol, CO_2 de acuerdo con la relación molar requerida y N_2 fue utilizado como gas de arrastre para generar un flujo total de alimentación de 50 Nml/min.

La corriente de salida fue analizada en línea por un cromatógrafo de gases Shimadzu 2030, provisto de válvulas de 6 y 10 vías, una pre-columna y detectores FID/TCD. Este arreglo permitió analizar simultáneamente glicerol y gases de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Las propiedades texturales de la perovskitas sintetizadas se muestran en la Tabla1.

Tabla 1. Propiedades texturales.

Composición	S_{BET}(m^2g^{-1})	V_P(cm^3g^{-1})
$LaNiO_3$	6	0.03
$LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	3	0.02
$LaNi_{0.50}Fe_{0.50}O_3$	5	0.04
$LaNi_{0.25}Fe_{0.75}O_3$	8	0.06
$LaFeO_3$	11	0.11

Tabla 2. Parámetros de celda Ni.

Perovskita	Fase	2θ (°)	a (Å)
$LaNiO_3$	Ni	44.39	3.532
$LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	Ni-Fe	44.22	3.545
$LaNi_{0.50}Fe_{0.50}O_3$	Ni-Fe	43.94	3.567
$LaNi_{0.25}Fe_{0.75}O_3$	Ni-Fe	44.04	3.558
$LaFeO_3$	Fe	----	----

Los patrones de difracción DRX (Figura 1) de las perovskitas reducidas muestran que en el caso de $LaNiO_3$ hay una destrucción de la estructura y picos que corresponden a fases segregadas de $La(OH)_3$, La_2O_3 y Ni. Con la incorporación de Fe los picos de estas fases se hacen menos intensos, se ven planos que corresponden a la fase de $LaFeO_3$ y, el pico de Ni

se desplaza hacia ángulos menores lo que genera la distorsión de su celda unitaria (Tabla 2).

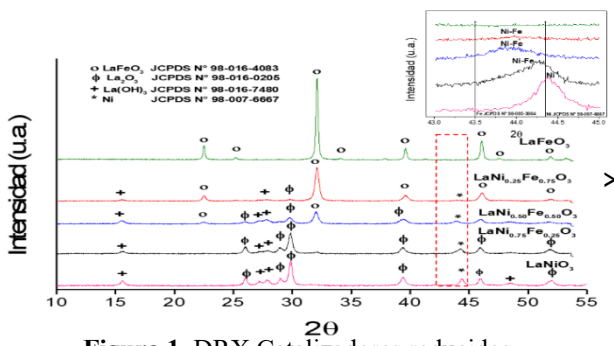


Figura 1. DRX Catalizadores reducidos

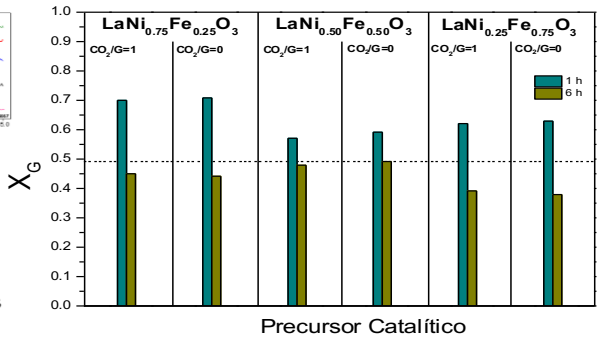


Figura 2. Conversión de Glicerol (X_G)

En Figura 2 se ve que la X_G es independiente de la relación CO_2/G lo que indica que glicerol se descompondría catalíticamente sin reaccionar con CO_2. Además, luego de una desactivación inicial se alcanza estado estacionario a las 6 h y el catalizador más activo es $LaNi_{0.50}Fe_{0.50}O_3$ lo que implica que la actividad catalítica podría estar determinada por la composición de las partículas Ni-Fe y por la interacción con la fases sobre las que son segregadas. En la figura 3 se observa que a las condiciones de reacción las rutas de producción de CO_2 son mayores que sus rutas de consumo y además hay mayor producción de H_2 cuando solo se alimenta glicerol.

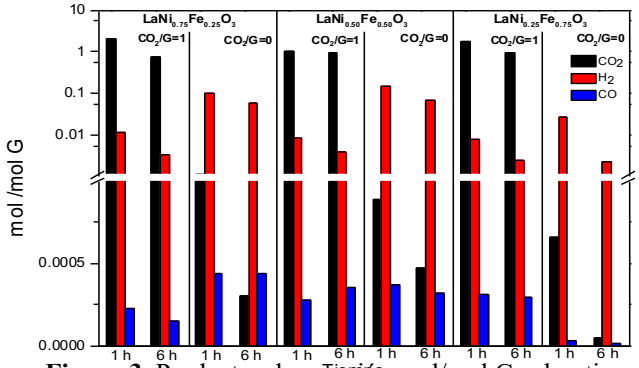


Figura 3. Productos de reacción mol/mol G sobre tiempo

CONCLUSIONES:

- La incorporación de Fe desplaza el pico más intenso de la fase Ni hacia ángulos 2θ menores y distorsiona su celda unitaria, lo que sugiere la formación de partículas bimetálicas Ni-Fe con mejor actividad catalítica.

-La actividad y estabilidad catalítica dependen de la composición de las partículas bimetálicas Ni-Fe, y de la interacción con el soporte. Las partículas bimetálicas segregan sobre fases de La_2O_3 y $LaFeO_3$, lo que implica diferencias en la interacción con estas fases.

-La mayor producción de H_2 cuando se alimenta glicerol puro sugiere que a las condiciones de operación el CO_2 afecta el equilibrio químico de la reacción *water gas shift*.

AGRADECIMIENTOS: Beca Doctorado Nacional ANID Folio N°21210297.
Millennium Science Initiative Program NCN2021_090.

REFERENCIAS:

1- N.A. Roslan, S.Z. Abidin, A. Ideris, N. Dai-Viet Vo, International Journal of Hydrogen Energy (2020) 45, 36, 18466-18489, 0360-3199.
2- M. Ozden, Z. Say, Y. Kocak, K. E. Ercan, A. Jalal, E. Ozensoy, A.K. Avci, Applied Catalysis A: General 636 (2022), 118577.
3- A. Umar, D. Neagu, J.T.S. Irvine, Biofuel Research Journal 29 (2021) 1342-1350.

EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE MOLIBDENO EN LA CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE METANOL

Bastián Fuentes[a], Gabriel Galdames[a], Alejandro Karelovic[a]
[a] Laboratorio de Carbono y Catálisis (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

La deshidrogenación oxidativa de metanol es una reacción donde se produce formaldehído (FA), formiato de metilo (MF) y dimetoximetano (DMM). Recientemente Chin et al.[1] proponen que existe una preferencia en la formación de productos según el tipo de sitio activo donde se desarrolla la reacción, indicando que FA se forma en sitios redox, DMM en sitios ácidos tipo Brønsted, mientras que MF se forma tanto en sitios ácidos tipo Lewis mediante la reacción de Tishchenko, como en sitios redox debido a la reducción de hemiformal (generado en sitios Brønsted), el cual es el intermediario para formar DMM y/o MF. Sin embargo, es en este último punto donde otros autores[2] proponen que a través de otras especies intermediarias como el formiato y dioximetileno se produce MF. Por lo tanto, esta reacción resulta intrigante de estudiar para esclarecer el mecanismo de reacción, donde la utilización de óxido de molibdeno es ideal dado que entrega sitios redox como Brønsted[3], además presenta una alta actividad para producir FA, lo que ha llevado a este metal a ser uno de los más utilizados industrialmente.

METODOLOGÍA:

Síntesis de Catalizadores: Preparación mediante impregnación húmeda con cargas crecientes de Mo: 0.5, 2.5, 8, 15 y 25 átomos de Mo/nm^2 sobre titania P-25. Las muestras impregnadas fueron secadas a 105°C (overnight) y calcinadas en aire estático a 500°C (10°C/min) por 3h.

Caracterización de Catalizadores: Las muestras fueron caracterizadas mediante XRD, TPR-H_2 y fisisorción de N_2.

Pruebas cinéticas: La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de 100 a 300°C y 1 atm. Se alimentó 50 ml/min que contiene 4% de metanol, 9% de O_2 y 87% de N_2 (inerte). El flujo fue analizado en un cromatógrafo de gases (SRI8610C).

Se hicieron pruebas variando el tiempo de residencia a temperatura cte., manteniendo el lecho catalítico de 0.158 g_{cat} diluido en arena de cuarzo, pero variando el flujo total de alimentación de 30 a 120 $g_{cat} \cdot h/m^3{}_{flujo}$, poseyendo la misma composición señalada anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Las pruebas de caracterización demostraron que existe una fase cristalina del MoO_3 una vez superada la monocapa teórica calculada por Wachs[4], esto también se observa en la conversión de metanol indicando un impacto directo de la fase cristalina y, por ende, de los sitios redox aportado por el MoO_3 en la actividad. También se observó que, al comparar los catalizadores a una misma temperatura, la adición de MoO_3 en el soporte produce más DMM alcanzando un máximo en el catalizador de $8MoO_3/TiO_2$, posteriormente a mayores cargas de MoO_3 se visualiza un descenso en la producción de DMM. Por otro lado, el MF presentó un alto rendimiento (y selectividad) en el catalizador de $2.5MoO_3/TiO_2$ (véase figura 1), permitiendo dilucidar que al estar bajo la monocapa existe mayor accesibilidad a los sitios Lewis aportado por la titania. En caso contrario, cuando no existe una accesibilidad de los

sitios Lewis y, por ende, la adición del MoO_3 está sobre la monocapa como en caso del catalizador de $15MoO_3/TiO_2$, se presenta un alto rendimiento hacia FA en un amplio espectro de temperaturas (véase figura 2), lo que indica que la cristalinidad del MoO_3 en la superficie favorece la desorción de FA, de modo que la formación de DMM y MF tenga un bajo rendimiento en este catalizador. La figura 3 muestra como las pruebas de tiempo de residencia indican una clara relación entre DMM y MF, lo cual fue observado en el catalizador de 2.5 y 15 MoO_3/TiO_2, entregando indicios de que el intermediario de la reacción entre estos componentes es efectivamente el hemiformal. Sin embargo, no se puede descartar la participación de otros intermediarios de reacción para formar MF, dada la diferencia cuantitativa entre la selectividad y rendimiento entre los catalizadores bajo y sobre la monocapa teórica.

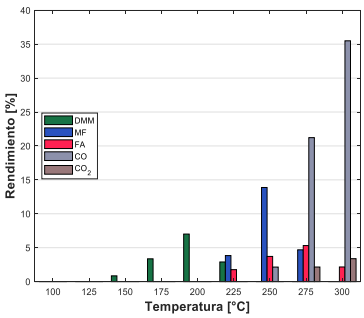


Figura 1. Rendimiento del catalizador de 2.5 MoO_3/TiO_2.

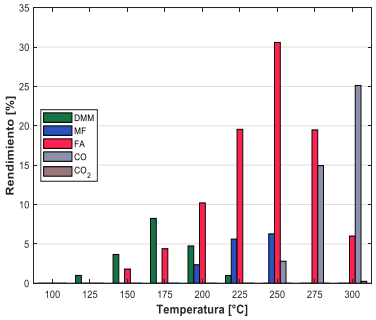


Figura 2. Rendimiento del catalizador de 15 MoO_3/TiO_2.

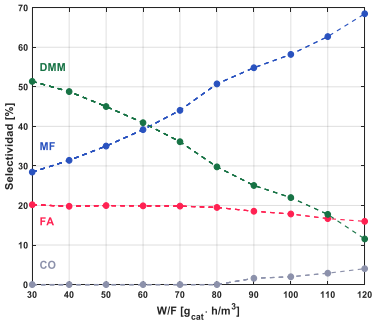


Figura 3. Selectividad del catalizador de 2.5 MoO_3 a 225°C variando tiempo de residencia.

CONCLUSIONES:

Los resultados discutidos anteriormente llevan a considerar las siguientes afirmaciones:

- Catalizadores que están bajo la monocapa teórica, sin una fase cristalina, dan a lugar a la exposición de sitios activos entregados por la superficie (TiO_2), favoreciendo la formación de MF mediante la vía de los sitios Lewis, sin embargo, las pruebas de tiempo de residencia muestran la relación entre DMM y MF mediante hemiformal, por lo que, en estos tipos de catalizadores, existe más de una vía reactiva para el MF.
- Catalizadores sobre la monocapa teórica, al cubrir completamente la superficie y presentar una fase cristalina, favorece completamente la formación y desorción de formaldehído en los sitios redox entregados por el óxido de molibdeno.
- La adición de MoO_3 sobre TiO_2 aumenta la capacidad ácida de catalizador, lo que conlleva a una mayor producción de DMM, sin embargo, esta propiedad llega a un máximo afectando la formación de este producto.

REFERENCIAS:

1. Broomhead, W. T., Tian, W., Herrera, J. E. & Chin, Y. H. C. *ACS Catal* **12**, 11801–11820 (2022).
2. Kaichev, V. V. *et al. J Catal* **311**, 59–70 (2014).
3. Badlani, M. & Wachs, I. E. *Catalysis Letters* vol. 75 (2001).
4. Wachs, I. E. *Catal Today* **27**, 437–455 (1996).

METANACIÓN DE CO_2 SOBRE Ni/ZrO_2: SENSIBILIDAD ESTRUCTURAL, MECANISMO DE REACCIÓN Y MODELACIÓN CINÉTICA

Francisco Villagra, Aníbal Gutiérrez, Verónica Sanhueza, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez
Carbon and Catalysis Laboratory (CarboCat), Department of Chemical Engineering, Universidad de Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN

El aumento de emisiones de CO_2 a la atmósfera es una de las principales causas del calentamiento global, lo que deriva en la elevación del nivel del mar y el cambio climático. Así, la captura y uso del dióxido de carbono, por ejemplo, a través de su hidrogenación a CH_4, representa una alternativa energética atractiva para disminuir, simultáneamente, su concentración atmosférica y la dependencia de los combustibles fósiles[1]. Los catalizadores de Ni destacan para esta reacción por su alta actividad catalítica y selectividad a CH_4, además de un bajo costo[1]. Sin embargo, se mantiene el debate científico sobre la sensibilidad estructural y el mecanismo de este sistema reactivo[2], motivado por la búsqueda de catalizadores más eficientes y por el entendimiento del mecanismo que conduzca a la modelación cinética, y con ello al diseño de reactores y la optimización del proceso. Esta investigación evalúa el efecto del tamaño de nanopartícula de Ni sobre la reactividad y selectividad para la metanación de CO_2, así como profundiza en la comprensión del mecanismo y la cinética de las reacciones involucradas.

METODOLOGÍA:

Se prepararon catalizadores mediante impregnación húmeda de 0.5%, 1%, 5% y 10% en masa de Ni sobre ZrO_2 con el fin de obtener distintas dispersiones de metal. Se compara con $10\%Ni/SiO_2$ para evaluar efecto del soporte. Las muestras fueron caracterizadas mediante superficie específica BET, TEM, XRD y doble TPR-H_2 con oxidación intermedia a baja temperatura usando N_2O. Se desarrolló un estudio cinético sobre $10\%Ni/ZrO_2$ en un reactor de lecho fijo en operación diferencial a 1 atm, alimentando diferentes presiones parciales de CO_2 (0.5–3 kPa), H_2 (5–45 kPa) en balance de N_2, a temperaturas entre 200°C y 280°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Se confirmó la sensibilidad estructural de la reacción, con mayor actividad y selectividad a metano sobre catalizadores con menor dispersión de Ni. También se observó un significativo efecto del soporte al comparar catalizadores con similar tamaño medio de nanopartículas metálicas; así, los átomos de Ni sobre ZrO_2 resultaron casi 6 veces más activo y con mayor selectividad hacia CH_4 que el soportado en SiO_2 (Tabla 1), incluso a mayores dispersiones.

Tabla 1: Caracterización estructural y funcional de los catalizadores.

Catalizador	$\overline{d_p}$ (nm)	E_{ap}-CH_4	E_{ap}-CO	TOF_{CH4} (h^{-1})*	S_{CH4} (%)*
$0.5\%Ni/ZrO_2$	< 3	85.1	63.1	-	87
$1\%Ni/ZrO_2$	< 3	76.0	63.0	-	99
$5\%Ni/ZrO_2$	< 3	73.0	75.1	-	100
$10\%Ni/ZrO_2$	7.8	78.2	66.8	400	100
$5\%Ni/SiO_2$	9.0	94.2	83.1	75	45

* 2 kPa CO_2 – 25 kPa H_2 – 280°C

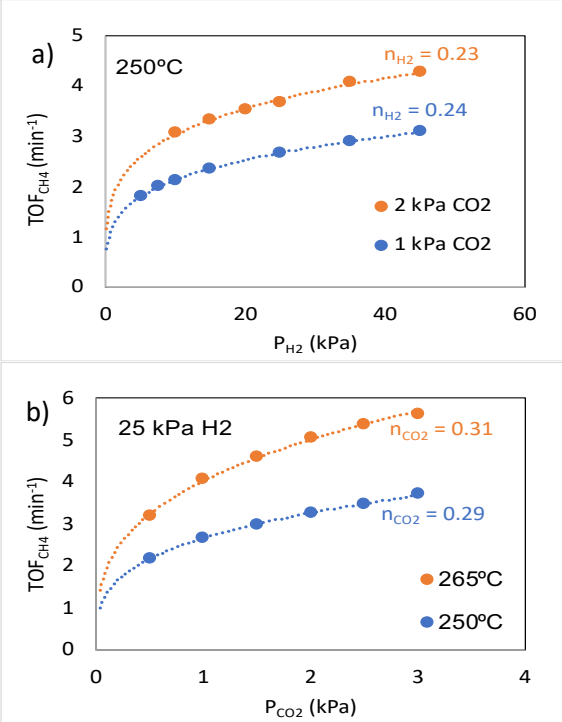


Figura 1. Velocidad de formación de CH_4 expresada por Ni expuesto (TOF_{CH4}) en función de: a) presión parcial de H_2 ; b) presión parcial de CO_2, sobre 10%Ni/ZrO_2.

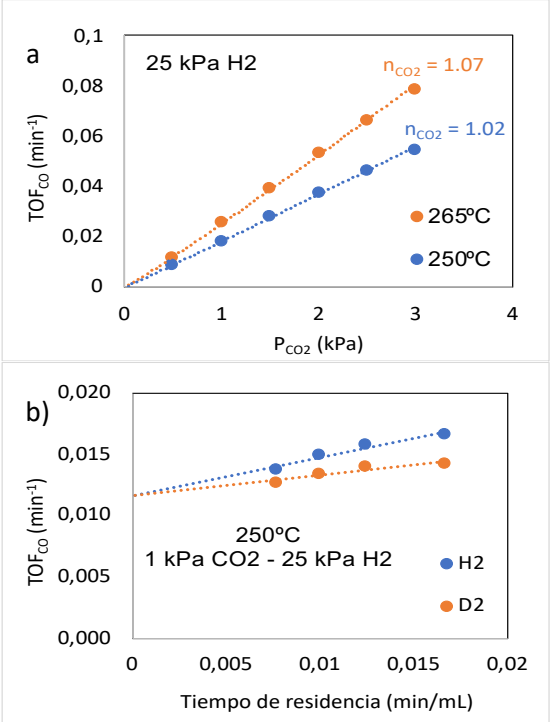


Figura 2. Velocidad de formación de CO por Ni expuesto (TOF_{CO}) en función de: a) P_{CO2} ; b) Efecto cinético de isótopo (H_2/D_2-KIE) en función del tiempo de residencia, sobre 10%Ni/ZrO_2.

La velocidad de formación de metano (Figura 1) aumenta con P_{H2} y P_{CO2} de manera asintótica, con órdenes aparentes ~0.2 y ~0.3, respectivamente. Considerando el formalismo langmuiriano, esto sugiere una expresión cinética de la forma $r_{CH4} = \frac{k_{ef} \cdot P_{H2} P_{CO2}}{\left(1+K \cdot P_{H2}^{0.5} P_{CO2}\right)^2}$. La TOF_{CH4} mostró un H_2/D_2-KIE inverso (< 1) (no se muestra), lo que confirma la participación del hidrógeno en la etapa limitante de velocidad (RDS) para la formación de CH_4. Por su parte, se observa un orden aparente ~1 de la TOF_{CO} con respecto a P_{CO2} (Fig.2a) y KIE = 1 para tiempos de residencia extrapolados a cero (Fig 2b). Esto sugiere que el hidrógeno no está involucrado en el RDS para la formación de CO_2 y que el balance de sitios de la TOF_{CO} no contiene especies carbonosas (ej. $r_{CO} = k_{ef} \cdot P_{CO2}$).

CONCLUSIONES:

Se evidenció la sensibilidad estructural de la reacción. Se logra mayor dispersión del Ni sobre ZrO_2 que sobre SiO_2 para iguales contenidos de Ni y superficies específicas del soporte. Los átomos expuestos de Ni sobre ZrO_2 son mucho más activos y selectivos a CH_4 que sobre SiO_2. La formación de CO y CH_4 ocurre en sitios diferentes. El H_2 participa en la formación de metano pero no en la de CO, la cual procedería vía disociación directa de CO_2.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1231469, Proyecto VRID No2021000183INV y Beca ANID Doctorado Nacional 2021/21210586.

REFERENCIAS:

1- F. Ocampo, B. Louis, and A. C. Roger, Applied Catalysis A: General 369, no. 1–2 (2009) 90–96.
2- C. Vogt et al., Nature Catalysis, vol. 1, no. 2 (2018) 127–134.

DETALLES MECANÍSTICOS EN LA HIDROGENACION DE CO_2 SOBRE CATALIZADORES In_2O_3/ZrO_2

Francisco Villagra-Soza, Ignacio Tapia, Samuel Pavez, Alejandro Karelovic, Romel Jiménez

Carbon and Catalysis Laboratory (CarboCat), Department of Chemical Engineering, Universidad de Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN

La síntesis de combustibles verdes, a través de la hidrogenación de CO_2, muestra una gran proyección debido a su relevancia en el sector industrial y energético, el cual permite disminuir las emisiones netas de gases efecto invernadero y reducir del uso de recursos fósiles[1]. En este sentido el metanol se considera una molécula clave para la transición energética desde una economía basada en el uso de recursos fósiles a una basada en energías renovables[1]. El obstáculo observado se debe a una elevada formación de CO durante la reacción de síntesis de metanol vía hidrogenación de CO_2. Los catalizadores en base a In_2O_3 han mostrado un mejor desempeño que los catalizadores convencionales en base a Cu[2], los que se han utilizados en la producción de metanol a través de gas de síntesis, pero exhiben una actividad, selectividad y estabilidad limitada cuando su fuente de carbono es CO_2. Adicionalmente la ZrO_2 muestra ser un interesante soporte debido a que facilitaría la creación de vacancias de oxígeno (O_v) sobre el In_2O_3, las cuales, mediante cálculos teóricos, se han considerado como los sitios activos para la formación de metanol[2,3]. En este trabajo se estudió el desempeño catalítico y los aspectos mecanísticos que lo determinan en los catalizadores soportados In_2O_3/ZrO_2 y no soportados In_2O_3 hacia la formación de metanol, variando su carga para determinar los efectos de interacción entre ambos óxidos y evidenciar el rol y la naturaleza de las vacancias de oxígeno sobre las velocidades de formación de CH_3OH y CO.

METODOLOGÍA:

Se prepararon catalizadores de In_2O_3 puros, mediante el método de precipitación y descomposición térmica. Los catalizadores de In_2O_3 soportados en ZrO_2 fueron sintetizados con diferentes razones molares In/Zr a través del método de impregnación húmeda. Los materiales se caracterizaron mediante XRD, adsorción-desorción de N_2 a 77 K y N_2O-RFC (reactive frontal chromatography), este último permite la cuantificación de O_v. Las mediciones de desempeño catalítico se llevaron a cabo en un reactor diferencial de lecho fijo a temperaturas entre 220-280°C y presión absoluta de 8 bar. El análisis cinético se llevó a cabo variando la composición de los reactantes (H_2 y CO_2) y midiendo su composición mediante un cromatógrafo de gases. Las mediciones del efecto cinético de isótopo (KIE) se llevaron a cabo en el mismo sistema, sustituyendo la alimentación de H_2 por D_2 y midiendo la razón de velocidades de formación de CO y CH_3OH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Las velocidades de formación de CO y CH_3OH expresadas por vacancia de oxígeno mostraron comportamientos dispares, Fig 1a. La formación de CO es insensible a la carga de In, mientras que la velocidad específica de formación de CH_3OH es mayor a menor carga de In. El diferente comportamiento sugiere que la formación de CH_3OH y CO sucede en sitios activos distintos y que la menor carga de In permite una mayor interacción In-Zr que mejora la actividad del sitio activo hacia la formación de CH_3OH.

El análisis cinético evidenció una dependencia lineal de la formación de metanol con la presión de H_2, Fig 1b, sugiriendo que dos átomos de H estarían involucrados en la etapa

determinante de velocidad (RDS) de formación de CH_3OH, probablemente a través de la etapa de hidrogenación de la especie formiato (*HCOO), tanto para el catalizador soportado como para el no soportado. Por otro lado, el comportamiento asintótico que evidencia la formación de CO con la presión de H_2, Fig 1c, sostiene que su formación se da en otro tipo de sitio, donde especies hidrogenadas, posiblemente *COOH, son abundantes en superficie. Además, las velocidades de formación de ambos productos mostraron una tendencia asintótica con respecto a la presión parcial de CO_2 (no se muestra), lo que sugiere expresiones del tipo $r_{CH_3OH} = \frac{k_{CH_3OH} P_{CO_2} P_{H_2}}{(1+K_{CO2} P_{CO2})}$ y $r_{CO} = \frac{k_{CO} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{(1+K P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5})}$. Sumado a lo anterior, este estudio evidenció una ausencia de KIE global para la formación de metanol, lo que sería causado por el efecto termodinámico de isótopo presente en la activación del H_2, el cual genera una compensación de las constantes, mientras que la formación de CO mostró un KIE inverso, lo que confirma la participación del H en el RDS de su ruta de formación.

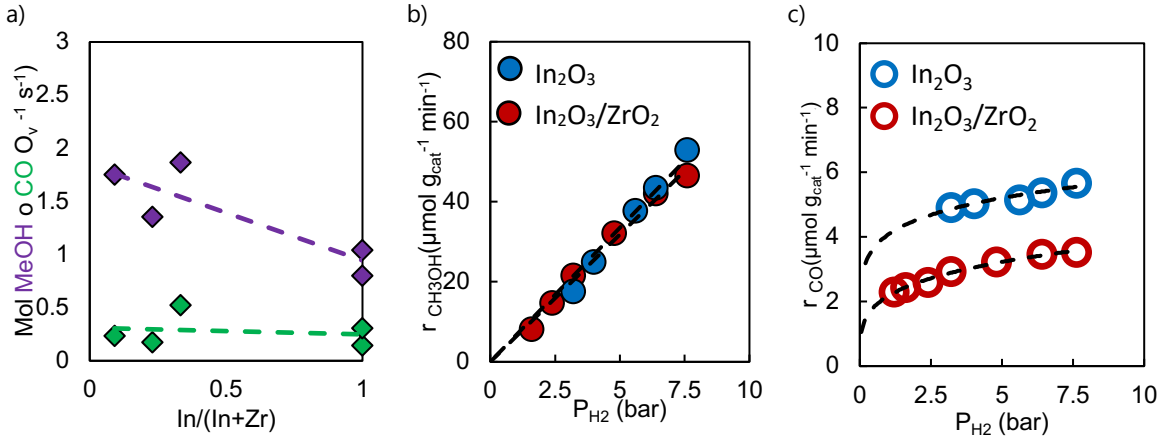


Figura 1. Moles de CH_3OH o CO formado por vacancia de oxígeno (H_2/CO_2=4). Velocidad de formación de b) CH_3OH y c) CO en función de la presión de H_2 sobre catalizadores In_2O_3/ZrO_2 y In_2O_3 a 280°C y P_T=8 bar

CONCLUSIONES:

Se evidenció que la formación de CO es independiente del contenido de In, mientras que el rendimiento a CH_3OH y su actividad normalizada por O_v sugiere un sitio de mayor actividad (calidad) a mayor razón Zr/In, lo que se relacionaría con la mayor interacción In-Zr.

El distinto comportamiento de la velocidad de formación de CO y CH_3OH con respecto a la P_{H2} sugiere que los productos se forman en distintos tipos de sitios. La ausencia de KIE para la formación de CH_3OH se debería al efecto termodinámico de isótopo, el cual genera una compensación del valor medido. El comportamiento cinético similar entre los catalizadores soportados y no soportados sugiere que el sitio activo de ambos productos se encontraría sobre el In_2O_3 y la diferencia en desempeño sería causada por la mayor interacción In-Zr.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1231469, Beca ANID Doctorado Nacional 2021/21210586

REFERENCIAS:

1- Li, Y., Pérez-Ramírez, J., Wang, X. et al., iScience, 102513 (2021).
2- Martin, O., Martin, A.J., Pérez-Ramírez, J., et al., Angew. Chem. Int. Ed., 55,6261-6265(2016).
3- Frei, M., Mondelli, C., Pérez-Ramírez, J., et al. ACS Catal. 2020, 10, 1133-1145 (2020).

MECANISMO PLAUSIBLE DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE BENZALDEHÍDO/ACETONA SOBRE UiO-66 MONO- Y BIMETÁLICO

C. Pazo-Carballo[a,f], E. Camú[b,f], A. Dongil[c], X. Zárate[d,f], E. Schott[e,f], N. Escalona[a,b,f].

[a] Departamento de Química Física, Facultad de Química y Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile.
[b] Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile.
[c] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España
[d] Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Universidad Autónoma de Chile.
[e] Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química y Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile.
[f] Millennium Nuclei on Catalytic Processes towards Sustainable Chemistry (CSC)-Chile.

INTRODUCCIÓN

En la condensación aldólica, tras la deshidratación del aldol, se lleva a cabo el acoplamiento C-C entre sustancias que contienen C=O para producir compuestos a,b-insaturados de gran interés industrial [1]. Este trabajo describe el uso de mallas metal-orgánicas (MOFs) isoreticulares mono- y bi-metálicos de UiO-66 en la condensación cruzada de benzaldehído y acetona con enfoque en el mecanismo de reacción sobre Zr/Hf-UiO-66, así como comprender la influencia de la sinergia metálica durante el ciclo catalítico en transformaciones moleculares basadas en biomasa.

METODOLOGÍA:

Los materiales fueron sintetizados siguiendo el procedimiento solvotermal publicado por Cavka, *et al.* [2], utilizando las cantidades adecuadas de $ZrCl_4$, $HfCl_4$, DMF y HCl. Los sólidos obtenidos se fueron caracterizados empleando diversas técnicas analíticas para evidenciar las características texturales, cristalográficas y químicas. La reacción catalítica se llevó a cabo en un reactor discontinuo a 110°C durante 4 horas y los productos de reacción fueron analizados usando un GC-FID.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los catalizadores fueron caracterizados utilizando diversas técnicas analíticas. Todos los materiales sintetizados presentaron área superficial entre 845 y 1368 $m^2\ g^{-1}$ coincidiendo con los reportado en la literatura [2] observándose una distribución de tamaño de poros típico del UiO-66 con cavidades tetraédrica (8 Å), octaédrica (12 Å) y ventana de interconexión de poros (6 Å). Respecto al análisis por XPS para el Zr/Hf-UiO-66 se observó un ligero corrimiento en las energías de ligadura experimentales para el Zr y Hf con respecto a los valores teóricos de ambos elementos metálicos en la estructura del MOF. Este corrimiento se explica por una interacción electrónica por la presencia de ambos metales con relación atómica 1:1 en el clúster. La Figura 1 muestra diferencias entre los TOF calculados, lo que sugiere que hay un efecto electrónico implicado en el mecanismo de reacción generado por una deformación del clúster metálico. Esta deformación proporciona un efecto sinérgico para mejorar los sitios activos y, en consecuencia, aumenta la velocidad de reacción del Zr/Hf-UiO-66. La Figura 2 propone un mecanismo de reacción en la superficie de los catalizadores de acuerdo con el modelo de Langmuir-Hinshelwood, basado en los modelos cinéticos de la Figura 3.

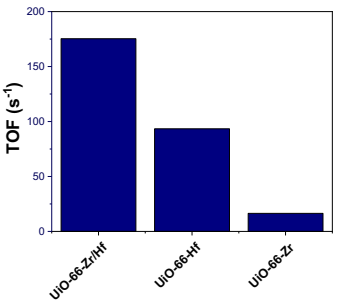


Figura 1. Actividad catalítica de los catalizadores sobre la condensación aldólica.

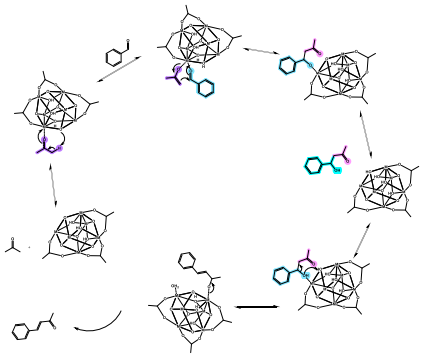


Figura 2. Mecanismo cinético propuesto para la condensación aldólica Benzaldehído/Acetona.

Los resultados del ajuste de los modelos cinéticos con los datos experimentales se muestran en la Fig. 3. Como se puede apreciar, es el modelo L-H para un sitio el que mejor se ajusta a los datos experimentales cuando la reacción se lleva a cabo usando un MOF monometálico. Mientras que el modelo L-H, para dos sitios se ajusta para el MOF bimetálico. Esto sugiere que la reacción se lleva a cabo por la adsorción de acetona y posterior adsorción del benzaldehído dependiendo de la naturaleza del sitio metálico presente en el clúster metálico.

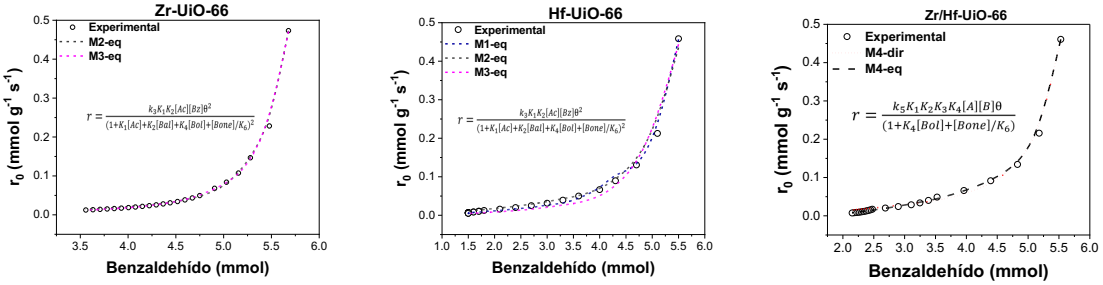


Figura 3. Ajuste de los modelos cinéticos a los resultados experimentales de la condensación del benzaldehído

CONCLUSIONES:

La mayor actividad catalítica por Zr/Hf-UiO-66 se explica por efecto sinérgico de los metales en el clúster del MOF que promueven un cambio en la naturaleza de los sitios activos favoreciendo la conversión del benzaldehído. Asimismo, el análisis cinético de los datos experimentales para UiO-66 muestra que la reacción se basa en el modelo Langmui-Hinshelwood donde la acetona se desprotona fácilmente para producir un enolato adsorbido sobre el MOF y luego se efectúa el ataque nucleofílico sobre el carbono carbonílico del benzaldehído adsorbido, para generar a,b-insaturado posterior a la deshidratación del aldol.

AGRADECIMIENTOS: FONDECYT 1201880, 1231194, ANID/FONDAP/1522A0006, Programa de Iniciativa Científica Milenio ANID-NCN2021_090 y beca Doctorado ANID 21211190.

REFERENCIAS:

1- Bui, T. v; Crossley, S.; Resasco, D. E. C-C Coupling for Biomass-Derived Furanics Upgrading to Chemicals and Fuels. http://dx.doi.org/10.1002/9783527698202.ch17.

2- J. H. Cavka *et al.*, *J Am Chem Soc*, 130 (2008), 42, 13850–13851.

ESTUDIO IN-SITU Y OPERANDO-FTIR DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL EN CATALIZADORES DE MoO_3/TiO_2

Gabriel Galdames[a], Bastian Fuentes[a], Romel Jimenez[a], Alejandro Karelovic[a]
[a] Laboratorio CarboCat, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

INTRODUCCIÓN

La oxidación deshidrogenativa de metanol es una reacción de interés que produce formaldehido (FA), formiato de metilo (MF) y dimetoximetano (DMM), intermediarios químicos con alto valor agregado. Un mecanismo redox tipo Mars-van Krevelen ha sido propuesto para esta reacción, con la deshidrogenación de metanol para producir formaldehido adsorbido como el paso cinéticamente relevante. Sin embargo, no hay total claridad en cuanto al mecanismo o a los intermediarios de reacción de MF y DMM[1,2]. Recientemente, se ha sugerido que el formiato de metilo sigue dos vías distintas dependiendo del grado de cubrimiento de los sitios activos del soporte, haciéndose una distinción entre bajo y sobre la monocapa de oxido cristalino[1]. De esta manera, en este trabajo, estudios *in-situ* y *operando*-FTIR fueron desarrollados de manera de estudiar las especies intermediarias adsorbidas en superficie en catalizadores de MoO_3/TiO_2, buscando dilucidar el mecanismo e identificar especies adsorbidas relevantes en el mecanismo de reacción.

METODOLOGÍA:

Catalizadores de MoO_3/TiO_2 fueron preparados por impregnación húmeda con densidad superficial de 2.5 y 15 at. Mo/nm^2. Mediciones de FTIR fueron realizadas en un espectrómetro equipado con una celda-reactor de alta temperatura con ventanas de KBr. Se soportaron pastillas de catalizador, las cuales fueron *in-situ* pretratadas en un flujo de 30 ml/min de aire a 300 °C para luego ser enfriadas a la temperatura de reacción. Argón fue utilizado como estándar interno. En un experimento tipo, 50 ml/min de una mezcla con 10% de argón, 10% de O_2, 1% de CH_3OH y balance de N_2 fue alimentada al reactor (1: $CH_3OH/O_2/N_2$); luego de logrado el estado estacionario, CH_3OH fue removido de la alimentación manteniendo el mismo flujo total (2: O_2/N_2); posteriormente, se cambió el O_2 por N_2 y se saturó la superficie con CH_3OH (3: CH_3OH/N_2); finalmente, se removió el CH_3OH y cambió el N_2 por O_2, de manera de oxidar las especies en superficie (4: O_2/N_2). La evolución de las señales m/z = 60 (MF), 75 (DMM) y 40 (Ar) a la salida de la celda IR fueron analizadas por un espectrómetro de masa cuádruple.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La figura 1 muestra la evolución de las bandas infrarrojo en un espectro infrarrojo tipo, hasta alcanzar el estado estacionario. Las bandas 2959/2928 y 2853/2832 cm^{-1}, así como la banda 2752 cm^{-1}, han sido previamente asignadas a especies metoxiladas en la superficie, junto a las bandas 1455 y 1445 cm^{-1} en la zona de menor frecuencia. Las bandas 2938, 2897, 1360 y 1560 cm^{-1} son atribuidas a formiatos, mientras que la banda 1610 cm^{-1} ha sido asignada a agua desplazada por metanol adsorbido en sitios Lewis[3]. Otros autores han asignado la banda 2924 cm^{-1} a dioximetileno y la banda 1650 cm^{-1} a formiato de metilo adsorbido[2]. La figura 2 muestra la evolución de la intensidad relativa de las bandas de posibles intermediarios, formiato y dioximetileno, así como la intensidad relativa de la señal MS del MF y DMM, respectivamente. Se puede observar como las especies 2939 y 2924 cm^{-1} aumentan en presencia de CH_3OH, para luego consumirse al reemplazar este por O_2. Este

comportamiento es similar al de las bandas 2960, 2855 y 2830 cm^{-1}, sugiriendo que pertenecen a especies metoxiladas en superficie. Por otro lado, las bandas asignadas a formiato, 1650, 1551, 1377 y 1359 cm^{-1}, aumentan en presencia de O_2, en línea con la oxidación del metanol adsorbido. Durante la adsorción de CH_3OH en flujo de N_2 (fig. 2.b), la formación de MF presenta una tendencia diferente a la del DMM, sugiriendo que ambos son el producto de distintos intermediarios de reacción, donde el primero se consume rápidamente en ausencia de O_2. Se descarta la posibilidad que el MF forme DMM, ya que a 250 °C MF es el único producto de reacción y la tendencia es la misma. Más aún, en presencia de CH_3OH, el comportamiento de los formiatos es similar al del MF en estado estacionario, sugiriendo que el formiato podría ser intermediario de su formación. Junto a estudios *in-situ* y *operando*-FTIR de las especies en superficie en el catalizador de 15 MoO_3/TiO_2, se podrá validar o desmentir experimentalmente lo sugerido por Chin *et al.* sobre las vías de formación del MF, las cuales dependerían del grado de cubrimiento del metal sobre el soporte[1].

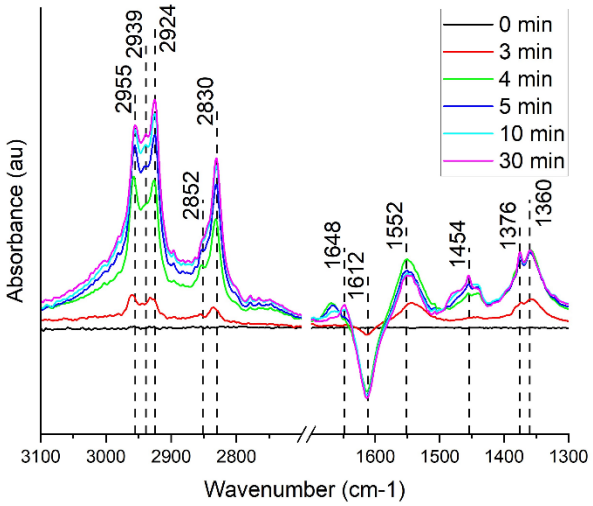


Figura 1: Absorbancia durante *in-situ* FTIR dinámico en 2.5 Mo/nm^{-2} a 250 °C (10 kPa Ar, 10 kPa O_2, 0.5 kPa CH3OH, balance N_2)

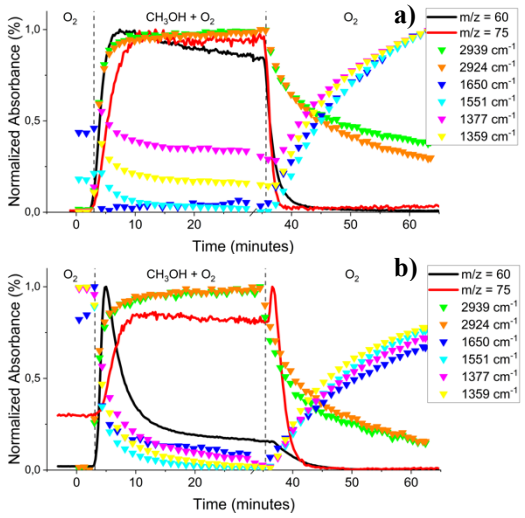


Figura 2: absorbancia normalizada y señal MS en función del tiempo durante *operando*-FTIR en 2.5 Mo/nm^{-2} a 200 °C: b) cambio de $CH_3OH/O_2/N_2$ a O_2/N_2 y c) cambio de CH_3OH/N_2 a O_2/N_2.

CONCLUSIONES:

Estudios *in-situ* y *operando* FTIR sobre un catalizador MoO_3/TiO_2 con densidad superficial 2.5 Mo/nm^{-2} demostraron un comportamiento distinto entre la formación dinámica de MF y DMM, sugiriendo un mecanismo e intermediario de formación distinto entre ellos. La formación de MF seguiría un mecanismo en base a intermediarios formiato.

AGRADECIMIENTOS: beca Doctorado ANID 21201192.

REFERENCIAS:

1- W. T. Broomhead, W. Tian, J. E. Herrera, Y. C. Chin, ACS Catal. 12 (2022), 11801−11820.
2- V. V. Kaichev et al., Journal of Catalysis 311 (2014) 59–70.
3- L. J. Burcham, M. Badlani, I. E. Wachs, Journal of Catalysis 203 (2001) 104–121

RESPUESTA DINÁMICA DE UN REACTOR MONOLÍTICO DE METANACIÓN DE CO_2 FRENTE A UNA FLUCTUACIÓN DE LA CARGA DE H_2. EFECTO DEL CATALIZADOR Y CINETICA

Douglas E. Pérez V., Ximena García C.
[a]Laboratorio de Carbonos y Catálisis. Depto. Ingeniería Química, Universidad de Concepción

INTRODUCCIÓN

La metanación de CO_2 es una reacción relevante en los procesos Power to Gas, reconocidos como alternativa válida para el almacenamiento químico de H_2 verde[1]. Debido a los inconvenientes operacionales causados por la exotermicidad de la reacción, se han desarrollado en los últimos años alternativas tecnológicas más eficientes entre las que se cuentan los reactores monolíticos tipo panal de abeja[1]. El uso de H_2 verde en la metanación, genera fluctuaciones de flujo causadas por las intermitencias de las energías renovables usadas en su producción, las que a su vez pueden generar inestabilidades operacionales indeseables[1]. Se requiere por tanto estudiar el efecto de estas fluctuaciones sobre el comportamiento operacional de este tipo de reactor. En este trabajo se presenta este estudio para una fluctuación consistente en la reducción equivalente a 20% del flujo de hidrógeno alimentado a un reactor monolítico de metanación de CO_2. En específico se analiza el efecto del catalizador (Ni vs Ru) y de la expresión cinética considerada.

METODOLOGIA

Se formuló un modelo matemático del reactor de escala completa, 2D, axial-simétrico, heterogéneo y transiente. Se consideraron limitaciones de transferencia de masa inter/intrapartícula en el recubrimiento catalítico de los canales, calculándose el factor de eficacia mediante su definición formal. Adicionalmente, se incluyeron los efectos de la resistencia de transferencia de calor interpartícula en el recubrimiento, y la dispersión de masa/calor axial del gas en los canales. Se seleccionó una sal fundida (Dynalene MS2) como medio de enfriamiento. Al cabo de 100 s de reacción, se aplicó una reducción de flujo de H_2, tipo escalón, de 20%. Se seleccionó la cinética de Koschany et al. [2] y catalizador de $NiAl(O)_X$ como caso base. Como caso de estudio 1 se cambia el catalizador de Ni por uno de 0.5 % wt Ru/Al_2O_3, empleando la cinética de Falbo et al.[3] Como caso 2, se mantiene Ni como fase activa, pero se aplica una ley cinética que incluye la presencia de la reacción water-gas -shift inversa (RWGS) (Villagra Soza et al.[4]). Para todos los casos, se obtiene la temperatura y ubicación del punto caliente, la conversión y la selectividad (caso2). Se escogió una relación de H_2/CO_2 de 4 a1,1 atm y 280 °C. Las dimensiones del reactor y de sus canales corresponden a las usadas por Groppi et al.[5]. Se aplicaron tres tests de validación del modelo desarrollado.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1, el tiempo de recuperación del nuevo estado estacionario ($t_{rec,ss}$) es menor para el caso 1, en contraste con el caso base y el caso 2. Adicionalmente, la temperatura máxima del reactor (T_{max}) es más baja al utilizar el catalizador de Ru, la cual permanece constante durante la operación dinámica del reactor (Figura 1). También se observa en la Figura 1 que la ubicación del punto caliente en la coordenada axial adimensional (z/L) está más lejos de la entrada del reactor para el caso 1. Estas tendencias son consistentes con lo mencionado para el Ru en la literatura (mejor estabilidad térmica y dinámica comparada con Ni[1]). En la Tabla 1 y en la Figura 2, la mayor conversión de CO_2 (X_{CO2}) a la salida del reactor (z/L = 1) se obtiene para el caso base, debido a la mayor actividad catalítica que tiene el catalizador de

Koschany et al[2] ($NiAl(O)_X$), en comparación a los catalizadores de Falbo et al[3] (0.5 % wt Ru/Al_2O_3) y Villagra Soza et al.[4] (5 % wt $Ni_{0.4}Co_{0.6}/SiO_2$). También es importante destacar que, mientras Koschany y Falbo señalan que sus catalizadores son completamente selectivos hacia CH_4 (no hay presencia de CO y de otros hidrocarburos de mayor tamaño), esto no es así por definición para el catalizador de Villagra Soza, donde se obtuvo en este trabajo que la selectividad instantánea hacia metano fue de 0.29 para el caso 2, implicando que la RWGS prevalece para las condiciones de operación planteadas en este estudio. Esto tiene como efecto, disminuir el incremento de temperatura causado por el calor de reacción liberado durante la metanación de CO_2, razón por la cual no se observó ningún punto caliente durante la operación dinámica del reactor monolítico para el caso 2. Por último, esta reacción colateral también contrarresta el aumento de temperatura provocado por la reducción repentina de la carga de H_2, donde incluso es capaz de enfriar el reactor.

Tabla 1: Parámetros dinámicos, térmicos y de desempeño catalítico del reactor

Parámetro	Caso Base	Caso 1	Caso 2
$t_{rec,ss}$ [s]	46.00	4.00	68.00
T_{max} [°C]	291.33	282.41	280.84
X_{CO2} [%] en z/L = 1	28.11	6.15	14.15

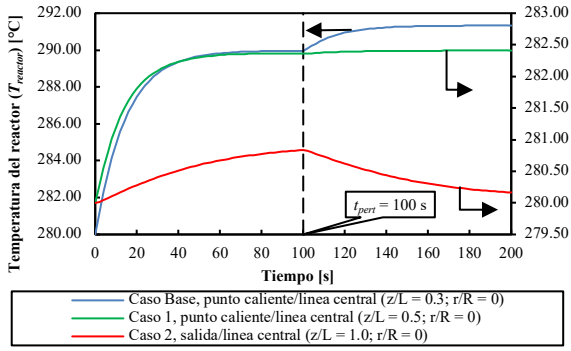


Figura 1. Perfil de temperatura en función del tiempo en la línea central del reactor.

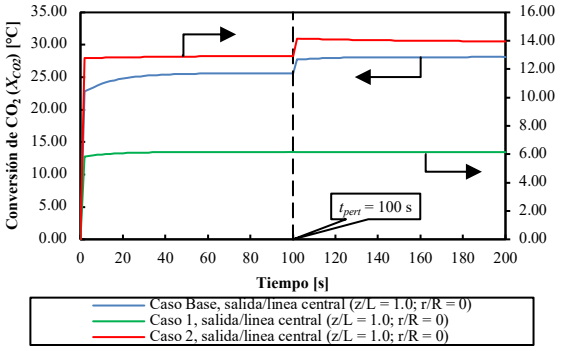


Figura 2. Perfil de conversión de CO_2 en función del tiempo en la línea central del reactor.

Condiciones de operación
P_{in} =1 atm, T_{in} = 280 °C, $GHSV_{STD}$ = 1,62·10^{-4} h^{-1}, H_2/CO_2 = 4/1. $\delta_{washcoat}$ = 200 µm, $\delta_{Support}$ = 612 µm, $\rho_{washcoat}$ = 900 kg/m^3, Sustrato = Cordierita.
Configuración: cocorriente/horizontal, Tipo de enfriamiento: doble tubo con enfriamiento externo, $u_{coolant,in}$ = $u_{gas,in}$, $T_{coolant,in}$ = $T_{gas,in}$

CONCLUSIONES:

Los resultados de este trabajo muestran una mayor estabilidad térmica y dinámica del reactor al utilizar un metal noble como Ru, en contraste con un catalizador de Ni. Por otra parte, la reacción RWGS controla el aumento de la temperatura del reactor generado por la fluctuación de la carga de H_2 durante la operación dinámica de la reacción de Sabatier, siendo capaz incluso capaz de enfriar el reactor. De esta forma, se afirma que el reactor monolítico panal de abeja representa una excelente alternativa para obtener un desempeño aceptable de la metanación de CO_2, demostrando una respuesta adecuada contra la perturbación de la carga del H_2 verde, ante diferentes tipos de tendencias cinéticas y en presencia de la reacción RWGS.

AGRADECIMIENTOS: Douglas E. Pérez Vilela agradece a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) por la Beca Doctoral, ANID/Doctorado Nacional 2020-21200674.

REFERENCIAS:

1- J. Ashok, L. Falbo, S. Das, N. Dewangan, C. G. Visconti, S. Kawi, An Economy Based on Carbon Dioxide and Water, Springer International Publishing, 2019.
2- F. Koschany, D.Schlereth, O. Hinrichsen, Appl. Catal. B: Environ. 181 (2016) 504-516.
3- L. Falbo, M. Martinelli, C. G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, P. Deiana, Appl. Catal. B: Environ. 225 (2018) 354-363.
4- F. Villagra-Soza, S. Godoy, A. Karelovic, R. Jiménez, J. Catal. 414 (2022) 1-15.
5- G. Groppi, E. Tronconi, C. Cortelli, R. Leanza, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 7590-7596.

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

RESUMENES DE TRABAJOS ACEPTADOS

Área: Catálisis Aplicada a Biorrefinerías

DIVISIÓN DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN
División de la Sociedad Chilena de Química

EFECTO DE LA PRESENCIA DE Fe EN LA REDUCIBILIDAD Y ACTIVIDAD CATALITICA DE PEROVSKITAS DE LANTANO.

T.Fonseca[1,2], D. Arias[1,2], C. Sepúlveda[1,2], G. Pecchi[1,2], C. Herrera[1,2].
[1]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.
[2]Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (NM-CSC).

INTRODUCCIÓN:

La biomasa lignocelulósica emerge como la opción más adecuada para reemplazar los combustibles fósiles, ya que tiene el potencial de producir productos químicos de manera sostenible y sin emisiones de CO_2. La importancia de la valorización de la biomasa lignocelulósica está en constante aumento debido a su abundancia en la naturaleza, bajo costo y su carácter renovable[1]. La biomasa lignocelulósica puede ser tratada mediante diferentes procesos los cuales pueden generar diversas moléculas plataforma como lo es el m-cresol el cual, a través de reacción de hidrogenación catalizada puede formar diversos productos químicos de interés. Los tradicionales catalizadores de metales nobles exhiben una alta actividad, sin embargo, su aplicación en la industria se ve limitada debido a su elevado costo y escasa disponibilidad[2]. En este trabajo se evalúa una serie de perovskitas de metales de transición en estado puro: $LaFeO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ y también sustituidas, como $LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O_3$, $LaFe_{0,5}Co_{0,5}O_3$ y $LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ para ser utilizadas como precursores para preparar catalizadores metálicos y ser empleados en la reacción de hidrogenación de m-cresol a una temperatura de 200°C y una presión de H_2 de 50 bar.

METODOLOGÍA:

El procedimiento de síntesis de las perovskitas fue llevado a cabo mediante el método citrato[2]. Una vez sintetizados los catalizadores, fueron sometidos a un proceso de calcinación a 700°C y luego reducidos a 500°C durante 4h y pasivados. La actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor batch discontinuo equipado con agitador mecánico y controlador de temperatura. Se recolectaron muestras periódicamente durante 4 h y se analizaron en un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de llama (FID). Se utilizó una columna capilar RTX-58. Después de la reacción, el catalizador fue recuperado por filtración, se secó a 120°C durante 24 h y se reutilizó sin un proceso de activación posterior. Los catalizadores fueron caracterizados en su forma calcinada y reducida mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de rayos X (XPS), fisisorción de N_2 a -196 °C, reducción térmica programada (RTP-H_2) y desorción térmica programada de CO_2 (DTP-CO_2).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de caracterización muestran que las perovskitas que contienen Fe en el catión B ($LaFeO_3$, $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ y $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$) no se reducen bajo las condiciones de reducción. Un comportamiento diferente lo muestran las perovskitas de $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ y $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ en las que DRX y XPS muestran la reducción del/los metales en el catión B a Co° y Ni ° en estado metálico. En la Figura 1.a) se muestra la conversión de m-cresol en función del tiempo para todas las perovskitas reducidas a 200°C y 50 bar de presión de H_2. Se observa que las perovskitas que contienen hierro en su estructura muestran una baja conversión de m-cresol después de 4 h de reacción. Por el contrario, la mayor actividad de las perovskitas de $LaCoO_3$, $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ y $LaNiO_3$ se atribuye a la presencia del/los metales en estado metálico capaces de hidrogenar al m-cresol. Estas perovskitas siguen la ruta de la hidrogenación del anillo aromático del m-cresol para la formación de 3-metilciclohexanol

como producto principal siendo la perovskita de $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ la con mayor formación de 3-metilciclohexanol y productos de HDO.

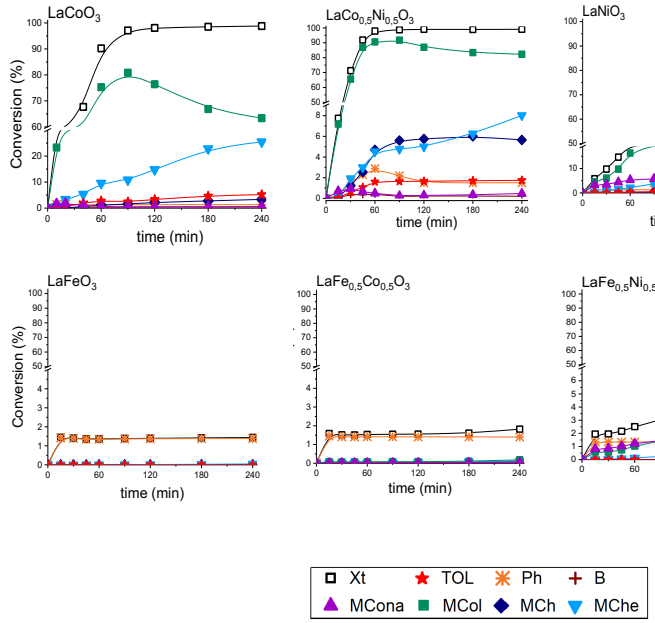


Figura 1. Conversión de m-cresol a 200 °C y 50 bar de presión de H_2.

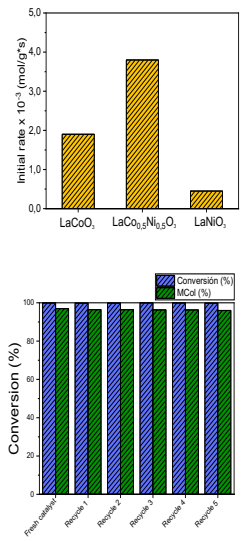


Figura 2a. Velocidad inicial. **2b** conversión de m-cresol en los reciclos para $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ a 200 °C y 50 bar de presión de H_2.

Para la perovskita de $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ se evaluó la estabilidad operacional mediante reciclos. Para cada reacción de reciclo el catalizador fue recuperado mediante filtración, lavado con metanol y secado por 12 h, luego se realizó la reacción sin una activación previa del catalizador. En la Figura 1.b) se observa que no se produce desactivación después de 5 ciclos de reacción.

CONCLUSIONES:

Se detectaron grandes diferencias en la reducibilidad de las perovskitas con y sin contenido de Fe en el catión B. La mayor conversión de m-cresol de los catalizadores reducidos sin contenido en Fe se atribuye a la presencia superficial de Ni° y Co° metálico. La perovskita reducida de $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ presenta la mayor conversión de HDO y formación de 3-metilciclohexanol.

AGRADECIMIENTOS: Proyectos FONDECYT 3210008, 1210142 y 1220130, NM-CSC.

REFERENCIAS:

1- Lang, M., & Li, H. (2023). Heterogeneous metal-based catalysts for cyclohexane synthesis from hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics. *Fuel*, *344*, 128084.

2- Seguel Rebolledo, Juan. (2022). Mo en estructura de tipo perovskita y nitruro, c. y. *Valorización de ácido levulínico sobre catalizadores de Co y Mo en estructura de tipo perovskita y nitruro.*

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL SOBRE PEROVSKITAS COMO PRECURSOR DE CATALIZADORES METÁLICOS

K. Lara[1,2], D. Arias[1,2], C. Sepúlveda[1,2], G. Pecchi[1,2], C. Herrera[1,2].
[1]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.
[2]Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (NM-CSC).

INTRODUCCIÓN

Con la disminución de las reservas de combustibles fósiles, diversas investigaciones científicas se han centrado en utilizar materias primas renovables, como la biomasa lignocelulósica para la obtención de biocombustibles y productos químicos de mayor valor agregado[1]. Dentro de las moléculas plataformas obtenidas de la biomasa, destaca el furfural. La transformación catalítica de furfural puede generar diversos productos químicos de mayor valor agregado a través de reacciones de hidrogenación, oxidación, entre otras, obteniendo como productos principales alcohol furfurílico (FUR-OH), 2-metilfurano (2-MF), 2-metil tetrahidrofurano (2-MTHF), alcohol tetrahidofurfurílico (THF-OH), entre otros[2]. Se ha estudiado la hidrogenación de furfural en diversos sistemas catalíticos, destacando por su alta actividad catalítica los catalizadores a base de metales nobles[3]. Sin embargo, su alto costo, inestabilidad en medio de reacción líquido y sinterización ha impulsado la búsqueda de nuevas rutas de síntesis de partículas metálicas. Es por esto que, una opción atractiva es utilizar una estructura perovskita como precursor de nanopartículas metálicas. El objetivo de este trabajo es evaluar la actividad catalítica de catalizadores reducidos de $LaFeO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ y sustituidas en un 50% del catión B de $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$, $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ y $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ sobre la hidrogenación de furfural en fase líquida.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores fueron sintetizados mediante el método de citrato[4], los cuales fueron calcinados a 700°C y luego reducidos a 500°C durante 4h con un flujo de 20 mL/min de H_2, y pasivado en un baño de alcohol isopropílico con N_2(l) durante 1h con un flujo de 30ml/min de una mezcla 5% O_2/N_2 y dejado 1,5h a temperatura ambiente. Los catalizadores fueron caracterizados mediante fisisorción de N_2 a -196°C, reducción a temperatura programada (RTP-H_2), difracción de rayos X (DRX), desorción a temperatura programada de CO_2 y NH_3 (DTP-CO_2, DTP-NH_3), espectroscopía de absorción atómica (AAS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las medidas de actividad catalítica fueron llevadas a cabo en un reactor batch con una presión de 30 bar de H_2 y una temperatura de reacción de 200 °C. Se recolectaron muestras periódicamente, las cuales fueron analizadas en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID) utilizando como gas carrier He.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de fisisorción de N_2 a -196°C sobre los catalizadores que contienen Co-Ni (ej. $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ y $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$) indican que la S_{BET} aumenta luego del proceso de reducción y pasivación, sugiriendo una pérdida de la estructura cristalina. Este fenómeno fue corroborado mediante DRX, encontrando que los catalizadores posteriores a la reducción presentan aparición de fases segregadas junto con la formación de especies metálicas de Co y Ni. Por otro lado, los perfiles de RTP-H_2 muestran un efecto cooperativo entre Ni y Co en la estructura del catalizador bimetálico $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$. Adicionalmente, mediante XPS se corroboró la creación de especies metálicas de Ni y Co en la superficie de los catalizadores $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ y $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$, presentando este último la mayor razón atómica superficial

de Co^0 y Ni^0. Las perovskitas de $LaFeO_3$, $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ y $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ no tuvieron cambios significativos en su estructura, lo cual fue atribuido a que estas no se redujeron a las condiciones experimentales. Con respecto a la actividad catalítica, se observa que los catalizadores de $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ y $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ muestran una alta conversión de furfural en contraste con las de $LaFeO_3$, $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ y $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$. Estos resultados se encuentran en concordancia con lo obtenido en las técnicas de caracterización. Adicionalmente, el catalizador de $LaNiO_3$ presentó una alta selectividad hacia el producto THF-OH, mientras que el catalizador de $LaCoO_3$ presentó una mayor selectividad hacia el FUR-OH. Este resultado fue atribuido al modo de adsorción de furfural sobre la superficie de Co y Ni metálico, analizado mediante DFT.

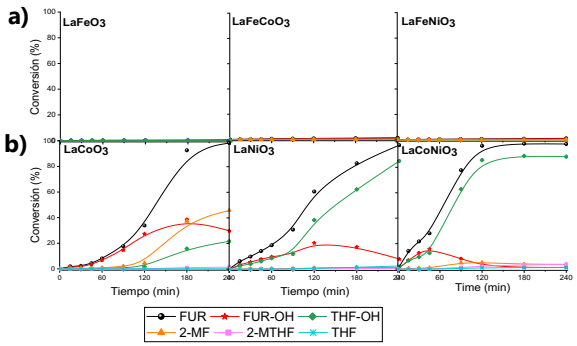


Figura 1. Conversión de furfural en función del tiempo para catalizadores que a) contienen-Fe y b) contienen Ni/Co.

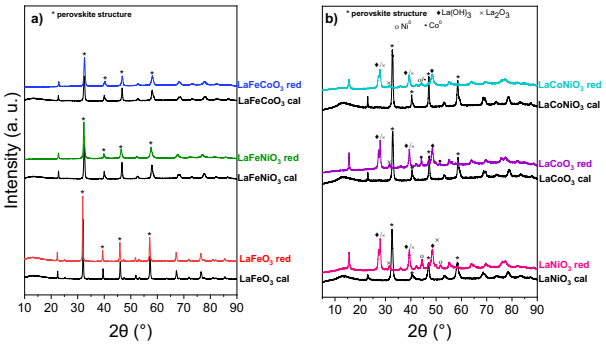


Figura 2. DRX perovskita calcinada y reducida para materiales que a) contienen-Fe b) contienen-Ni/Co.

CONCLUSIONES

Las perovskitas que contienen Fe no se redujeron bajo las condiciones experimentales y por consiguiente presentaron una baja actividad catalítica. En contraste, las perovskitas con contenido de Ni y Co metálico presentaron una alta conversión de furfural cercana al 100%. El catalizador de $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ presentó la mayor actividad catalítica, atribuida a una mayor cantidad de especies de Ni y Co metálico en la superficie.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 3210008, 1210142 y 1220130, NM-CSC.

REFERENCIAS:

1. Herrera, C., Pinto-Neira, J., Fuentealba, D., Sepúlveda, C., Rosenkranz, A., González, M., & Escalona, N. (2020). Biomass-derived furfural conversion over Ni/CNT catalysts at the interface of water-oil emulsion droplets. *Catalysis Communications*, *144*.
2. Mamman, A. S., Lee, J. M., Kim, Y. C., Hwang, I. T., Park, N. J., Hwang, Y. K., Chang, J. S., & Hwang, J. S. (2008a). Furfural: Hemicellulose/xylosederived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *2*(5), 438–454.
3. Taylor, M. J., Durndell, L. J., Isaacs, M. A., Parlett, C. M. A., Wilson, K., Lee, A. F., & Kyriakou, G. (2016). Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, *180*, 580–585.
4. Taguchi, H., Yamada, S., Nagao, M., Ichikawa, Y., & Tabata, K. (2002). Surface characterization of LaCoO3 synthesized using citric acid. *Materials Research Bulletin*, *37*(1), 69–76.

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE CATALIZADORES $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

Dana Arias[a,b], Catherine Sepúlveda[a,b], Gina Pecchi[a,b], Carla Herrera[a,b]
[a]Depto. Físico-Química, Fac. Cs. Químicas, Universidad de Concepción (Chile)
[b]Millenium Nuclei on Catalytic Process towards Sustainable Chemistry (CSC), (Chile)
*darias@udec.cl.

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores desafíos de la sociedad actual consiste en la transición de los recursos fósiles hacia una sociedad más sostenible basada en materia prima y energía renovable[1]. La biomasa lignocelulósica se considera la fuente de carbono renovable más abundante en la tierra y está compuesta principalmente de celulosa y hemicelulosa, biopolímeros que a través de hidrólisis en condiciones ácidas genera ácido levulínico (AL). El AL es una importante molécula plataforma, cuya conversión catalítica permite obtener varios productos químicos de mayor valor agregado como: γ-valerolactona (GVL), 1,4-pentadiol, ácido pentanoico, angelica lactona (ALA) y 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF). Recientemente se ha reportado una alta actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de AL empleando óxidos mixtos con estructuras de tipo perovskita como catalizadores. En el presente trabajo se propone sustituir parcialmente La^{3+} por Sr^{2+} en una estructura de $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 0.20) para aumentar la fuerza básica y la cantidad de oxígeno de la red y así mejorar sus propiedades catalíticas en la hidrogenación de AL[1].

METODOLOGÍA:

La síntesis de los catalizadores $La_{1-x}Sr_xCoO_3$; X_{Sr} =0.00, 0.05, 0.10, 0.20 se llevó a cabo mediante el método de citrato[2]. A partir de cantidades estequiométricas de las disoluciones de las sales precursoras de $La(NO_3)_3{\bullet}6H_2O$, $Co(NO_3)_2{\bullet}6H_2O$ y $Sr(NO_3)_2$, usando ácido cítrico como complejante. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de AL, en un reactor batch, con una presión de 50 bar de H_2 y una temperatura de 250°C. Sobre el catalizador más activo, se realizó un estudio del efecto de la temperatura de reacción (130°C-200°C) a presión constante, y un estudio del efecto de la presión de H_2 (10-35 Bar) a temperatura constante. Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopía de absorción atómica (AAS), fisisorción de N_2 a -196°C, difracción de rayos X (DRX), desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP-NH_3), desorción a temperatura programada de CO_2 (DTP-CO_2) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El análisis elemental de los metales para las perovskitas sintetizadas muestra que las desviaciones relativas entre el valor nominal y experimental son despreciables. Los resultados de DRX (**Fig. 1**) indican que después de la calcinación se forma la estructura perovskita a 2θ = 24°, 33°, 41°, 47° y 59°. Sin embargo, para X_{Sr}=0.20 se evidencia la presencia de $SrCO_3$ a 2θ = 25° y 51° y Co_3O_4 a 2θ = 37° y 43° como fases segregadas. Los

resultados obtenidos por fisisorción de N_2 a -196°C indican que todos los sólidos presentan una isoterma tipo II, indicativo de sólidos no porosos (S_{BET}). El perfil de desorción de NH_3 (m/z = 17) muestra una señal amplia entre 700 °C y 900 °C, correspondiente a sitios ácidos fuertes. A medida que la sustitución con Sr aumenta la cantidad de sitios ácidos incrementa. Se observa que la razón superficial de Co^{3+}/Co^{2+} disminuye con la sustitución de Sr hasta X_{Sr}=0.10, favoreciendo la formación de Co^{2+} superficial. El espectro XPS de Sr 3d muestra que el Sr $3d_{5/2}$ puede ser deconvolucionado en una componente superficial, correspondiente a especies de $SrCO_3$, en concordancia con los resultados de DRX (**Fig.1**), y otra componente estructural, que evidencia la presencia de especies Sr^{2+} en la estructura de la perovskita.

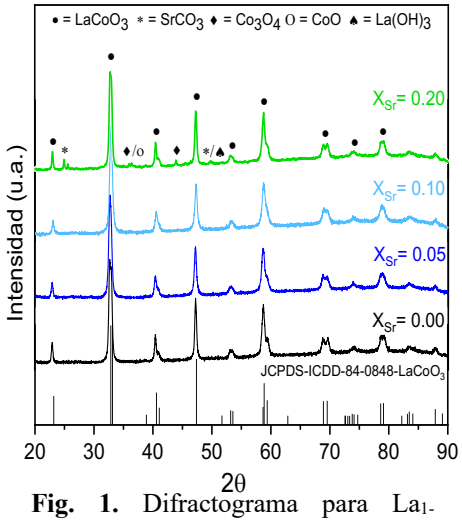


Fig. 1. Difractograma para $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 020).

Las medidas de actividad catalítica muestran que la perovskita X_{sr}= 0.10 presenta la mayor conversión de AL y una alta selectividad a GVL. De la serie de catalizadores sustituidos $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, se observa que al aumentar la sustitución de Sr aumenta la rapidez inicial de reacción hasta X_{Sr}= 0.10 (**Tabla 1**). Luego, a un contenido superior de Sr la rapidez inicial y actividad catalítica disminuyen. Se observa que la formación de GVL se ve favorecida vía formación del intermediario 4-HPA para el catalizador $LaCoO_3$ y para la serie sustituida $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (X_{Sr}= 0.05, 0.10, 0.20) se ve favorecida vía ALA (**Fig. 2**).

Tabla 1. Rapidez inicial de reacción (r_0) para $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 020).

Catalizador	r_0 $molg_{cat}^{-1}min^{-1}x10^{-3}$
$LaCoO_3$	3.6
$La_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$	2.0
$La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$	2.7
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	1.9

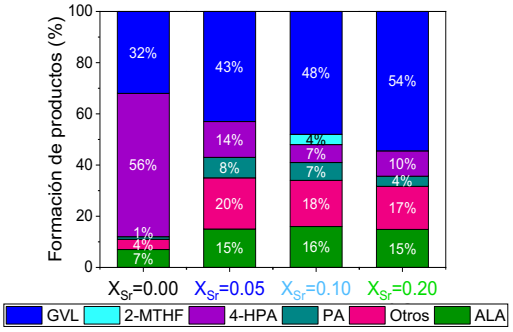


Fig. 2. Distribución de productos al 10% de conversión para $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (X_{Sr}= 0.00, 0.05, 0.10, 020).

CONCLUSIONES:

Los resultados indican que la sustitución con Sr en la perovskita aumenta la conversión de AL, atribuido a una mayor cantidad de especies de Co^{2+} superficial hasta X_{Sr}=0.10. La posterior disminución en la conversión para un 20% de Sr se asocia a la presencia de fases segregadas.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 3210008, 1210142 y 1220130, NM-CSC.

REFERENCIAS:

1- Seguel J, Leal E, Zarate X, et al.. *Fuel.* 2021;301:121071. doi:10.1016/j.fuel.2021.121071
2- J.A. Villoria, M.C. Alvarez-Galvan, S.M. Al-Zahrani, P. Palmisano, S. Specchia, V. Specchia, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, Applied Catalysis B: Environmental, Vol 105,3–4,2011, 276-288

Efecto de la sustitución de Fe por Co sobre la actividad catalítica de $LaCo_xFe_{1-x}O_3$@C (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1) en la oxidación parcial de furfural

D. Díaz[1,2], C. Sepúlveda[1,2], G. Pecchi[1,2], C. Herrera[1,2].
[1]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.
[2]Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (NM-CSC).

INTRODUCCIÓN

Con el constante agotamiento de las reservas petrolíferas, la creciente demanda de la industria de los combustibles y los severos daños ambientales causados por el uso de combustibles fósiles, se ha buscado la utilización de nuevas energías como la biomasa lignocelulósica para la fabricación de biocombustibles y compuestos químicos de alto valor agregado [1], entre estos compuestos se encuentra el furfural, el cual es una molécula plataforma para la formación de diversos productos que se obtienen de diversos tratamientos, donde se destaca la oxidación catalítica de furfural, obteniéndose como productos principales el ácido maleico, ácido furoico, anhídrido maleico, ácido succínico entre otros[11]. Dentro de esta oxidación catalítica de furfural destaca el uso de perovskitas, esto debido a su estructura y excelentes propiedades catalíticas. En este trabajo se evaluó la actividad catalítica en la oxidación parcial de furfural, con la de serie de perovskitas de $LaCo_xFe_{1-x}O_3$@C (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0)

METODOLOGÍA:

Los catalizadores fueron sintetizados mediante el método del citrato, y se le generó carbono *in situ* en la estructura en el último paso del método, cambiando la atmosfera de O_2 por N_2. Los catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 a -196°C, reducción térmica programada de H_2 (RTP-H_2) y desorción térmica programada de CO_2 (DTP-CO_2). Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor Batch a 150°C y 30 bar de O_2, se tomaron muestras de manera secuencial durante 4 h y se analizaron en un cromatógrafo de gases con detector de ionización a la llama (FID).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la Figura 1, se muestran los difractogramas de rayos-x en los que se observa que al sustituir gradualmente Fe por Co en $LaFeO_3$@C se va perdiendo la estructura cristalina tipo perovskita, indicando que el Co no se incorpora en la estructura, sino que queda como fase segregada. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por fisisorción de N_2, que a medida que aumenta la sustitución con Co, los resultados de S_{BET} muestran una disminución, al igual que DTP-CO_2, que muestra una diferencia en los tipos de sitios activos. Con relación a la actividad catalítica, se observa que al aumentar la sustitución con Co disminuye la conversión de furfural, así como también la velocidad inicial, tal como se muestra en la Tabla 1. En la Figura 2 se observa el cambio en la selectividad con la sustitución gradual de Co, desde una mayor selectividad por el producto principal, ácido maleico hacia una mayor selectividad por el producto intermediario 5-hidroxi-2(5H)furanona.

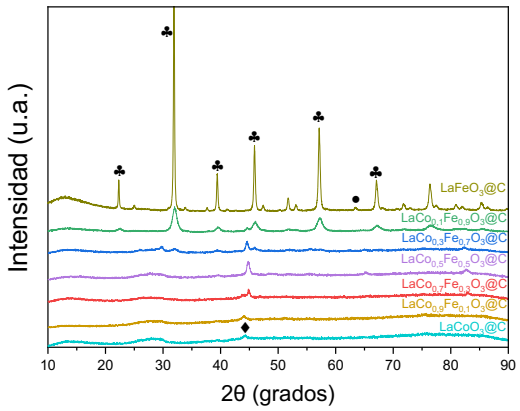


Figura 1. DRX de $LaCoxFe_{1-x}O_3$@C

Catalizador	velocidad inicial ($mol\ g^{-1}\ s^{-1}$) x 10^{-4}
$LaFeO_3$@C	7.10
$LaCo_{0.1}Fe_{0.9}O_3$@C	4.46
$LaCo_{0.3}Fe_{0.7}O_3$@C	4.63
$LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$@C	4.22
$LaCo_{0.7}Fe_{0.3}O_3$@C	4.41
$LaCo_{0.9}Fe_{0.1}$@C	4.95
$LaCoO_3$@C	5.08

Tabla 1. Velocidad inicial $LaCo_xFe_{1-x}O_3$@C.

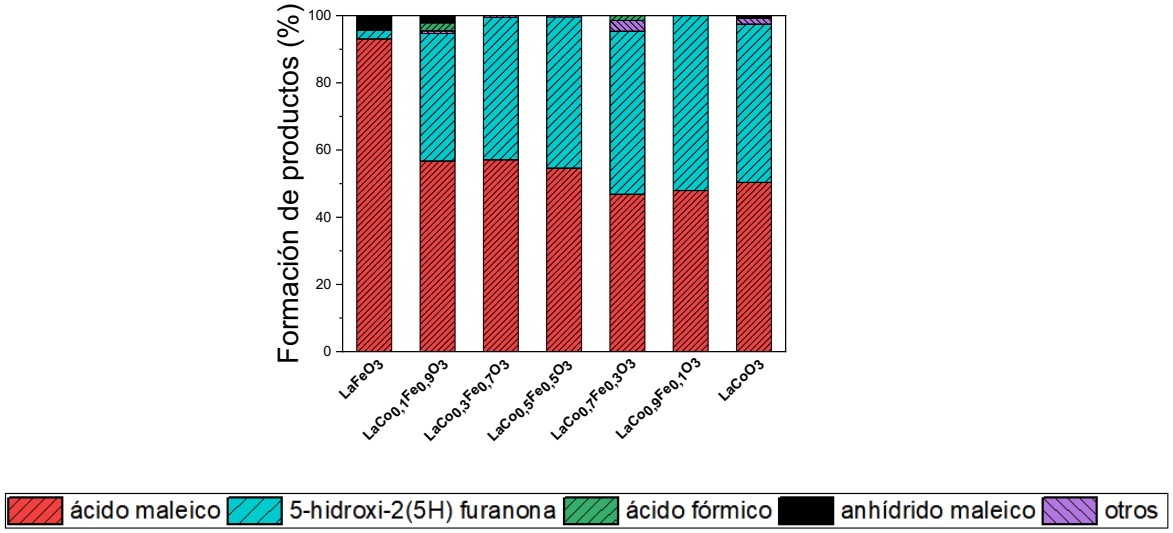


Figura 2. Distribución de productos al 20% de conversión sobre $LaCo_xFe_{1-x}O_3$@C.

CONCLUSIONES:

La perovskita de $LaFeO_3$@C presenta estructura cristalina, que se va perdiendo a medida que se sustituye el Fe por Co. La perovskita pura de $LaFeO_3$@C fue la más activa en la oxidación parcial de furfural, atribuido a su estructura cristalina tipo perovskita, otorgándole una mejor movilidad de oxígeno y mayor cantidad de sitios activos en la oxidación parcial de furfural.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 3210008 y 1210142.

REFERENCIAS:

1- Zhang, Xu. Xu, Siquan. Li, Qinfang. Zhou, Guilin. Xia, Haian. (2021). Recent advances in the conversion of furfural into bio-chemicals through chemo- and bio-catalysis. RSC Advances. 11. 27042-27058. https://doi.org/10.1039/D1RA04633KR.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 1 Interscience Publishers, New York, 1963.
2- Anil K. Mathew, Amith Abraham, Kiran Kumar Mallapureddy, Rajeev K. Sukumaran. (2018). Lignocellulosic Biorefinery Wastes, or Resources? Waste Biorefinery: Potential and Perspectives. 267-297. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00009-4.

EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE REACCIÓN PARA AUMENTAR EL RENDIMIENTO DE ÁCIDO LÁCTICO EN LA OXIDACIÓN DE HIDROXIACETONA SOBRE EL CATALIZADOR Cu/ZrO_2

Julio Colmenares-Zerpa[a,b], Giancarlo Gonzalez[a], A.F. Peixoto[c], Monize Picinini[d], E.A. Urquieta-Gonzalez[d,e], J.B.O. Santos[d], R.J. Chimentão[a]

[a] Laboratorio de Investigación de Procesos Catalíticos y Adsorción (LIPROCAD), Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Casilla 160-C, Chile.
[b] Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.
[c] LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal.
[d] Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.
[e] Research Center on Advanced Materials and Energy, Federal University of São Carlos, São Carlos, Brazil.

INTRODUCCIÓN:

El ácido láctico (AL) es una molécula de plataforma muy importante debido a su uso en la industria alimentaria, cosmética, farmacéutica y de polímeros[1]. La fermentación de azúcares lidera la producción mundial de AL. Sin embargo, se requieren largos tiempos de reacción y se generan desechos perjudiciales para el medio ambiente[1,2]. Por lo tanto, la oxidación de hidroxiacetona (HA) hacia AL surge como una ruta alternativa, sustentable y amigable con el ambiente. Se ha reportado que la transformación de HA en AL es posible usando catalizadores heterogéneos, tanto ácidos como básicos[2-4]. Esta investigación se origina como una propuesta para explorar la oxidación de la HA sobre el catalizador Cu/ZrO_2 y buscar condiciones de reacción que permitan elevar los rendimientos de AL.

METODOLOGÍA:

El catalizador Cu/ZrO_2 se preparó por impregnación incipiente (5% m/m de Cu) referido al ZrO_2. El material fue caracterizado por fisisorción de N_2, DRX, quimisorción de N_2O, TPD-NH_3, FTIR-piridina, XPS y TPR-H_2. Previo a los ensayos catalíticos, el sólido calcinado a 400 °C fue reducido en H_2 (20 mL/min) en un reactor de cuarzo hasta 400 °C (5 °C/min) por 4 h. Para iniciar la prueba catalítica, se adicionó 60-150 g de una solución acuosa de HA 0.5-10% m/m en un reactor Parr 4760, 250 mg de catalizador, se cerró el reactor, se calentó a 90-150 °C y la presión fue ajustada a 20 bar con 5% O_2/N_2 fijando una agitación de 650 rpm. Los productos de reacción fueron analizados en un HPLC YL9100 con columna ICSep ICE-COREGEL 87H3 y detectores DAD y RID. La conversión de HA (X_{HA}), la selectividad (S_i) y el rendimiento (Y_i) del producto i fueron calculados a partir de las ecuaciones 1, 2 y 3.

$$X_{HA} = \frac{(n_{HA}^0 - n_{HA}^t) \times 100\%}{n_{HA}^0} \quad \text{(Ec. 1)} \qquad S_i = \frac{n_i^t \times 100\%}{n_{HA}^0 - n_{HA}^t} \quad \text{(Ec. 2)} \qquad Y_i = \frac{X_{HA} \times S_i}{100\%} \quad \text{(Ec. 3)}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La fisisorción de N_2 mostró una ligera caída de los parámetros texturales del catalizador Cu/ZrO_2 comparado al ZrO_2. La DRX del catalizador Cu/ZrO_2 mostró picos característicos de la fase tetragonal del ZrO_2 sin evidencia de alguna fase adicional formada, indicando una alta dispersión del cobre (55% de acuerdo con la quimisorción de N_2O). La acidez del catalizador medida por TPD-NH_3 fue de 236 µmol/g, mientras que la acidez de Lewis detectada por FTIR-piridina fue de 134 µmol/g. La Figura 1 muestra el efecto de la variación de las condiciones de reacción evaluadas en la conversión de HA y el rendimiento del AL.

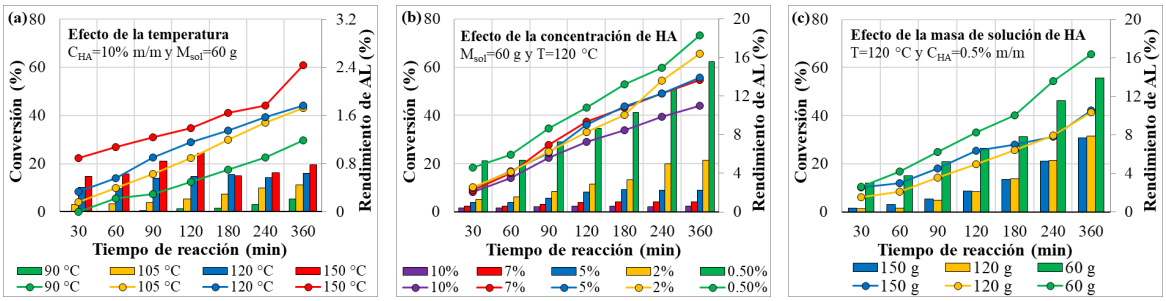


Figura 1. Curvas de conversión de HA (líneas) y de rendimiento del AL (columnas) en función del tiempo sobre Cu/ZrO_2 variando **(a)** la temperatura, **(b)** la concentración de HA y **(c)** la masa de la solución de la HA.

En primer lugar, el aumento de la temperatura (T) en la reacción muestra un incremento de la conversión y del rendimiento hacia AL en función del tiempo (Fig. 1a). Sin embargo, a 150 °C es posible ver que el rendimiento hacia AL disminuye después de 120 minutos, generando un proceso que va desfavoreciendo su formación. Por ende, se tomó la temperatura de 120 °C que, a su vez, promete un sistema en una condición de reacción más suave. Luego, se estudió el efecto de la concentración de la HA (C_{HA}) y se observó que el rendimiento hacia AL es visiblemente favorecido con la disminución de la C_{HA}, dando a entender que la condición de 0.5% m/m es la más optima (Fig. 1b). Por último, se observa que la menor masa de solución (M_{sol}) de HA evaluada favoreció tanto la conversión de HA como el rendimiento hacia AL (Fig. 1c). Por lo tanto, se escogió 60 g de solución. La Tabla 1 presenta los parámetros cinéticos derivados de estas condiciones de reacción, que refuerzan las condiciones experimentales elegidas.

Tabla 1: Valores de rapidez inicial específica (r_0) y constante de velocidad (k).

Efecto de la temperatura			**Efecto de la concentración de HA**			**Efecto de la masa de solución**		
T (°C)	r_0 (mol/g_{cat}·min)	k (min^{-1})	C_{HA} (%m/m)	r_0 (mol/g_{cat}·min)	k (min^{-1})	M_{sol} (g)	r_0 (mol/g_{cat}·min)	k (min^{-1})
90	$3.5x10^{-4}$	$1.1x10^{-3}$	0.5	$4.8x10^{-5}$	$4.5x10^{-3}$			
105	$6.2x10^{-4}$	$2.1x10^{-3}$	2	$1.6x10^{-4}$	$3.3x10^{-3}$	60	$8.8x10^{-4}$	$3.3x10^{-3}$
120	$7.8x10^{-4}$	$2.8x10^{-3}$	5	$4.6x10^{-4}$	$3.6x10^{-3}$	120	$5.2x10^{-4}$	$1.8x10^{-3}$
150	$8.2x10^{-4}$	$3.2x10^{-3}$	7	$7.1x10^{-4}$	$3.9x10^{-3}$	150	$6.2x10^{-4}$	$2.3x10^{-3}$
			10	$7.8x10^{-4}$	$2.8x10^{-3}$			

CONCLUSIONES:

Se demostró que las condiciones de reacción para incrementar el rendimiento hacia AL en la oxidación de HA sobre un catalizador Cu/ZrO_2 se ajustó a una temperatura de 120 °C, una concentración de HA de 0.5% m/m y una masa de la solución acuosa de la HA igual a 60 g.

AGRADECIMIENTOS: Proyectos FONDECYT 1180243 y 1220355, Beca de Doctorado Nacional ANID 21201413 y Programa UCO 1866 de la Universidad de Concepción.

REFERENCIAS:

1- D. Esposito, M. Antonietti, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 5821-5835.
2- E.M. Albuquerque, L.E.P. Borges, M.A. Fraga, Green Chem. 17 (2015) 3889-3899.
3- E.M. Albuquerque, L.E.P. Borges, M.A. Fraga, J. Mol. Catal. A-Chem. 400 (2015) 64-70.
4- Y. Wan, M. Zhuang, S. Chen, W. Hu, *et. al*, ACS Catal. 7 (2017) 6038-6047.

EFECTO DEL DISOLVENTE EN LA DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL SOBRE UN CATALIZADOR DE Cu/ZrO_2

Giancarlo Gonzalez[a], Julio Colmenares-Zerpa[a,b], Jorge Gajardo[a], A.F. Peixoto[c], R.J. Chimentão[a]

[a] Laboratorio de Investigación de Procesos Catalíticos y Adsorción (LIPROCAD), Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Casilla 160-C, Chile.
[b] Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.
[c] LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal.

INTRODUCCIÓN

El glicerol es una fuente de biomasa versátil para la producción de productos químicos de valor agregado. La deshidratación catalítica del glicerol para la producción de hidroxiacetona (HA) en atmósfera inerte es una ruta química de interés. La HA es utilizada como intermediario en la producción de diversos compuestos químicos[1]. La deshidratación de glicerol depende de la acidez del catalizador y de la cantidad de sitios metálicos. Los catalizadores que contienen cobre son selectivos para la obtención de HA a partir del glicerol[2]. Además, la producción de hidrógeno *in-situ* a partir de disolventes próticos presentes en el medio de reacción figura como una ruta relevante e independiente del uso de H_2 externo. Este trabajo evalúa la conversión del glicerol en una atmósfera inerte junto con el uso de 3 diferentes disolventes (agua, acetona y 2-propanol) sobre un catalizador de Cu/ZrO_2.

METODOLOGÍA:

La deshidratación del glicerol fue realizada en un reactor Parr que contenía una masa de 60 g de una disolución acuosa de 80% m/m de glicerol a 220 °C con presión autógena. Tres disolventes fueron evaluados (agua, 2-propanol y acetona). Los ensayos catalíticos fueron así denotados: GW (agua), GP (2-propanol) y GK (acetona). Los productos de reacción fueron analizados por HPLC (columna ICSep ICE-COREGEL 87H3 y detectores DAD y RID) junto con un CG (autosystem XL, columna capilar Nukol y detector FID). Los catalizadores fueron caracterizados por Fisisorción de N_2 (77 K), DRX, XPS, Infrarrojo y TPO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Una conversión de glicerol en torno de 20% fue observada en el intervalo de 300 minutos de reacción cuando 2-propanol o agua fueron empleados como disolvente (Fig. 1a). En estas condiciones de reacción la hidroxiacetona (HA) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO) fueron los principales productos (Fig. 1b y 1c). Esto sugiere que la HA formada a partir del glicerol fue hidrogenada hacia 1,2-PDO por especies de hidrógeno provenientes de estos disolventes y/o de rutas de deshidrogenación. Por otro lado, la reacción realizada en presencia de acetona como disolvente alcanzó una conversión de glicerol de 14% en el intervalo de 300 minutos. En estas condiciones, el producto mayoritario fue 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (solketal) a partir de la reacción de acetalización del glicerol con la acetona (Fig. 1d). La relación entre la selectividad de 1,2-PDO/HA presentó las mayores relaciones para el ensayo con 2-propanol como disolvente (Fig. 1e). También, se observaron bandas alrededor de 2900 y 1360 cm^{-1} que se atribuyen, respectivamente, a la vibración de tensión y de deformación C-H asociadas a especies orgánicas adsorbidas en los catalizadores post reacción (Fig. 1f).

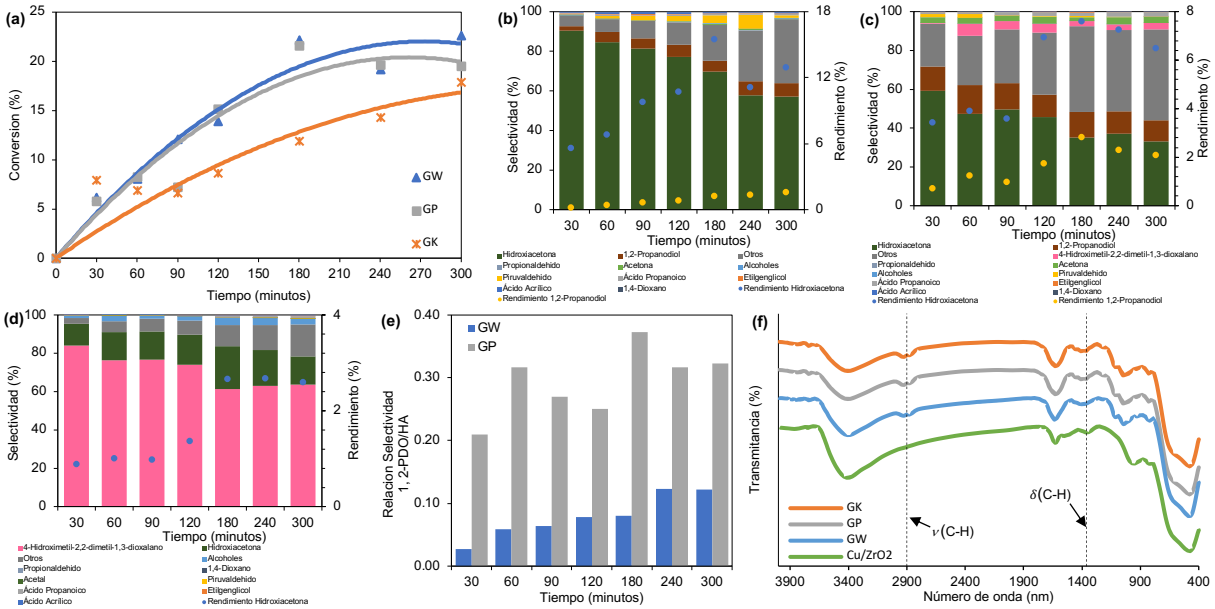


Figura 1. (a) Conversión del glicerol (ensayos catalíticos GW, GP y GK). Selectividad y rendimiento de HA: **(b)** GW, **(c)** GP y **(d)** GK. **(e)** Relación entre la selectividad de 1,2-PDO/HA (ensayos GW y GP). **(f)** Espectros infrarrojos de los catalizadores post-reacción.

Las propiedades texturales de los catalizadores post-reacción disminuyeron en comparación con la muestra fresca debido a la deposición de carbón (Tabla 1). Las constantes cinéticas más elevadas fueron alcanzadas para los ensayos realizados con agua y 2-propanol. El TPO de la muestra GK cuantificó una mayor deposición de carbón en su superficie (Tabla 1).

Tabla 1: Propiedades de textura, actividad catalítica y deposición de carbón (TPO).

Muestra	Fisisorción de N_2 (77 K)			Actividad	(TPO)	
	S_{BET} ($m^2 \cdot g_{cat}^{-1}$)	V_{poro} ($cm^3 \cdot g_{cat}^{-1}$)	d_{poro} (nm)	k (min^{-1})	T (°C)	CO_2 ($\mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$)
ZrO_2	153	0.16	3.6	N/A	N/A	N/A
Cu/ZrO_2 (fresco)	126	0.16	3.5	N/A	N/A	N/A
GW	118	0.13	3.5	1.4×10^{-3}	245	442
GP	85	0.09	3.4	1.2×10^{-3}	246	554
GK	16	0.04	3.4	0.9×10^{-3}	287	1345

N/A: No aplica.

CONCLUSIONES:

Los compuestos HA y 1,2-PDO fueron los principales productos de la conversión de glicerol con agua y 2-propanol como disolventes. En presencia de acetona como disolvente, la reacción de acetalización ocurrió formando 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (solketal).

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1180243 y 1220355.

REFERENCIAS:

[1] C. Zhou, J.N. Beltramini, Y. Fan, G.Q. Lu. Chem. Soc. Rev. (2008), 37, 527-549.
[2] R.B. Mane, A. Yamaguchi, A. Malawadkar, M. Shirai, C.V. Rode. RSC Advances, 3, (2013), 16499-16508.

CO-HIDROPIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA/PLÁSTICO: INFLUENCIA DEL USO DE CATALIZADOR DE Ni/C-Al_2O_3 DERIVADO DE MIL-53 (Al)

C. A. Romero-Unda[a,c], K. J. Fernández-Andrade[a,c], S. Alejandro-Martín[a,b,c]

[a]Laboratorio de Cromatografía de Gases y Pirólisis Analítica, Universidad de Bío-Bío, Chile.
[b]Departamento de Ingeniería en Maderas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Bío-Bío, Chile.
[c]Doctorado en Ingeniería de Materiales y Procesos Sustentables, Facultad de Ingeniería, Universidad de Bío-Bío, Chile.

INTRODUCCIÓN

La co-hidropirólisis catalítica se presenta como un proceso termoquímico prometedor para la generación de compuestos de alto valor añadido a través de la revalorización de residuos plásticos y lignocelulósicos. Los catalizadores derivados de estructuras metal-orgánicas poseen el potencial de mejorar la selectividad hacia compuestos aromáticos debido a la alta dispersión de los nodos metálicos en su superficie, lo que favorece las reacciones de hidrogenación. En este estudio, se investiga el impacto del níquel soportado en carbo-alúmina (Ni/C-Al_2O_3) en la selectividad de compuestos aromáticos (*benceno*, *tolueno* y *xileno*) obtenidos mediante co-hidropirólisis de biomasa/plástico.

METODOLOGÍA:

El MIL-53(Al) se calentó a 800°C para producir el soporte de carbo-alúmina (C-Al_2O_3) y luego se impregnó con un 15% de níquel por humedad incipiente. Se utilizaron XRD, TPD-NH_3 y Fisisorción-N_2 para caracterizar los catalizadores. Los ensayos de co-hidropirólisis se realizaron a 550°C/150 PSI de H_2 en un sistema Py-GC/MS (CDS5200-Clarus689/SQ-8T), combinando madera de roble chileno (*ChO*), HDPE y LDPE.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La formación de C-Al_2O_3 amorfo y las nanopartículas de Ni soportadas (8.6 nm) se confirmaron mediante los patrones de XRD. Luego del pretratamiento térmico, el C-Al_2O_3 presentó un área superficial menor y un tamaño de poro mayor en comparación con su precursor (ver Tabla 1). Adicionalmente, la impregnación de Ni en el C-Al_2O_3 no tuvo un impacto significativo en las propiedades texturales. Sin embargo, este demostró ser eficaz en las reacciones de hidrodesoxigenación, lo que condujo a la reducción de los compuestos oxigenados (COs). En la *Figura 1A*, se observa una producción mínima de COs (1%) a tasas de calentamiento más elevadas y un menor tiempo de contacto con los gases (*Figura 2*), lo que minimizó las reacciones de formación de subproductos. A menores tasas de calentamiento (*Figura 1B*), la selectividad hacia los hidrocarburos aumentó (72%), al igual que la concentración de COs, debido a reacciones adicionales[1]. Los hidrocarburos aromáticos se generaron a partir de las reacciones de Diels-Alder entre furanos y olefinas[2], así como de la hidrodesoxigenación de fenoles[3]. El Ni soportado activó el hidrógeno, mientras que las moléculas más grandes se fragmentaron en los sitios ácidos del C-Al_2O_3[2,3].

Tabla 1: Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{ADS} (cm^3g^{-1})	V_{DES} (cm^3g^{-1})	d_{poro} (nm)
MIL-53	698	0.15	0.13	4.9
C-Al_2O_3	272	0.26	0.22	13.3
Ni/C-Al_2O_3	216	0.29	0.26	7.0

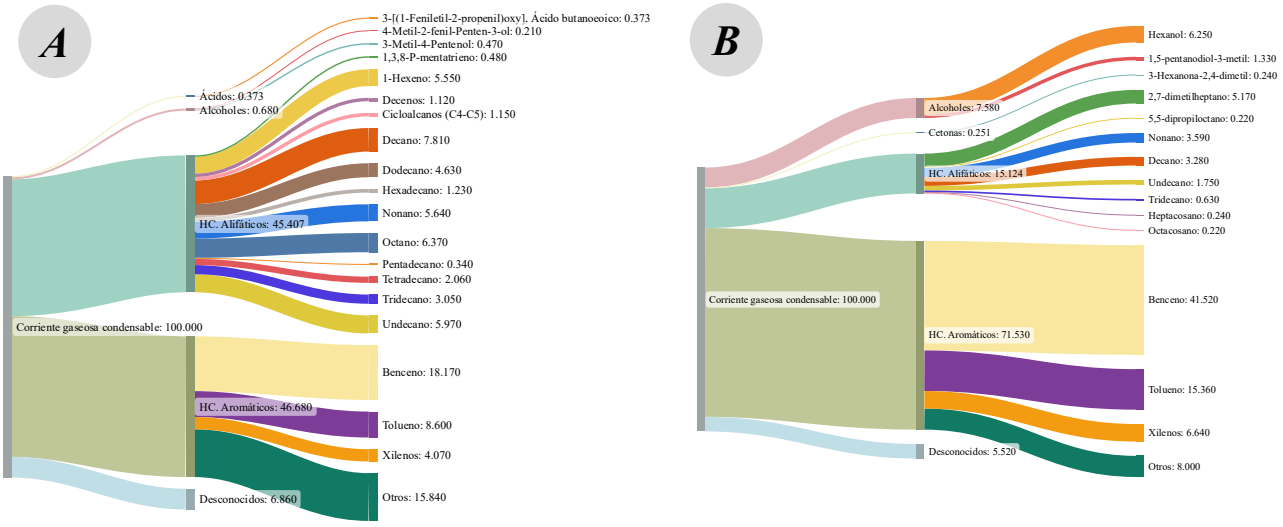


Figura 1: Distribución de productos utilizando 86% Ni/C-Al_2O_3.
(A) LDPE, 67% ChO, 10000°C/s. y (B) LDPE, 33% ChO, 12.5°C/s

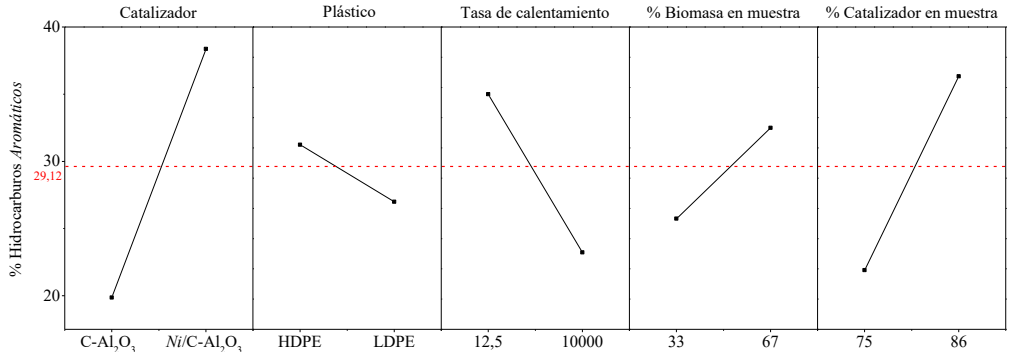


Figura 1: Gráfico de *efectos principales* para la producción de hidrocarburos aromáticos en la co-hidropirólisis de ChO y PE

CONCLUSIONES:

En resumen, la elección de la ruta térmica se reveló esencial al proporcionar un soporte amorfo, óptimo para la co-hidropirólisis de biomasa/plástico. Los resultados destacan la relevancia de factores como la *bifuncionalidad* del catalizador, el contenido de muestra y la tasa de calentamiento, los cuales tuvieron un impacto estadísticamente *significativo* en la distribución de hidrocarburos aromáticos. Además, se observó un sustancial aumento en el contenido de BTX a través de la co-hidropirólisis catalizada por Ni soportado en C-Al_2O_3.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo de los proyectos FONDEQUIP EQM-170077 y Proyecto Interno UBB 2160341 IF/R, así como la beca interna DIMPROS.

REFERENCIAS:

1- Huang, M., Zhu, L., Zhang, W., Zhu, L., Ma, Z., & Chen, D. (2022). Fuel, 324, 124699.
2- Wang, C., Lei, H., Qian, M., Huo, E., Zhao, Y., Zhang, Q., Mateo, W., Lin, X., Kong, X., Zou, R., & Ruan, R. (2020). Sustainable Energy & Fuels, 4.
3- Cai, Q., Gong, T., Yu, T., & Zhang, S. (2023). Fuel Processing Technology, 240, 107564.

ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE P-CIMENO A PARTIR DE LOS VAPORES PIROLÍTICOS DEL CAUCHO NATURAL EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES ÁCIDO-METÁLICOS

Jorge Poblete-Matthies[a,b] , Romel Jiménez[a], Luis E. Arteaga-Pérez[b].
[a] Carbon and Catalysis Laboratory (CarboCat), Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
[b] Laboratory of Thermal and Catalytic Processes (LPTC-UBB), Departamento de Ingeniería en Maderas, Universidad del Bío-Bío (UBB), Facultad de Ingeniería, Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

La pirólisis destaca como un proceso altamente eficiente para valorizar neumáticos fuera de uso (NFU). Uno de los productos clave en este proceso es el líquido pirolítico de neumático (LPN), el cual contiene compuestos de alto valor comercial, como el d,l-limoneno y mono-aromáticos (BTX y p,o-cimeno). Sin embargo, la baja selectividad a algunas de estas familias de compuestos ha impulsado la investigación sobre el uso de catalizadores para controlar la composición de vapores pirolíticos (VP). En este sentido la transformación del d,l-limoneno en cimeno mediante isomerización y deshidrogenación, ha ganado interés. Trabajos anteriores[1], sugieren que el cimeno se formaría por isomerización y posterior deshidrogenación de derivados del limoneno, sobre sitios de Lewis y metálicos, respectivamente. Sin embargo, aún persisten incógnitas acerca del mecanismo de reacción y la cinética de este proceso. Siendo un sistema reaccionante sumamente complejo, se requieren nuevos métodos de análisis que permitan interpretar los datos a nivel analítico y ofrecer una comprensión fenomenológica del problema. Este trabajo ofrece un análisis preliminar de la problemática, a través de la evaluación de catalizadores y la interpretación cinética de datos de pirólisis analítica de caucho natural (NR) como modelo de NFU y la propuesta de pasos de reacción.

METODOLOGÍA:

Los ensayos de pirólisis de NR, se realizaron en un sistema de micro-pirólisis analítica (CDS5200, CDS Analytical Co., Ltd) conectado en línea con un GC/MS (Claurus 690, QS8. PerkinElmer). La cuantificación del contenido de d,l-limoneno y la distribución de productos en los VP se realizó empleando la metodología descrita por Klemetsrud et al[2]. El soporte ácido 10%Zr-TiO_2 utilizado en la pirólisis catalítica fueron sintetizados mediante impregnación húmeda de butóxido de zirconia sobre TiO_2 (anatasa). Posteriormente, se realizó la impregnación húmeda de Pd (1 %p/p) empleando como precursor $PdCl_2$, este catalizador con Pd fue reducido con H_2 a 200°C (2 horas). El soporte 10%Zr-TiO_2 fue caracterizado con fisisorción de N_2, TPD-NH_3 y XRD. Mientras que el diámetro de las partículas de Pd se midió a través de TEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la Figura 1, se presenta el ajuste realizado para la generación de d,l-limoneno desde la pirólisis de NR sin presencia de catalizador, asumiendo la serie de pasos de reacción mostrados. La descripción matemática de los datos arrojó un coeficiente de correlación promedio entre las tres temperaturas de 0.95, siendo consistente con procesos de conversión sólido-fluido. El catalizador sintetizado resultó ser un sólido mesoporoso con un diámetro de poro promedio de 6.7 nm, un área superficial BET de 142 m^2/g, con acidez principalmente débil-media (medida por NH_3-TPD) y con diámetros de partícula promedio de Pd de 20 nm.

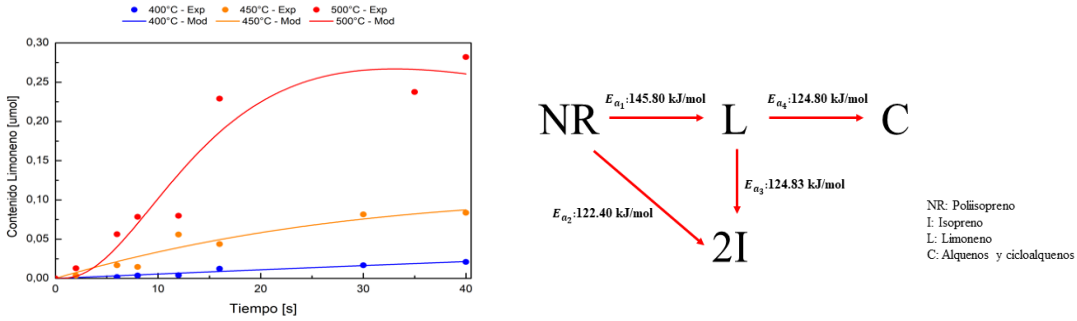


Figura 1. Ajuste cinético realizado para la generación de d,l-limoneno desde la pirólisis de NR.

Por otro lado, en la Figura 2 se presentan la distribución de productos del VP generado con y sin catalizador. Se puede observar que la presencia de cimeno en los VPs sólo para el catalizador con un aumento notable de selectividad a 500°C (15.2%). Otros productos de interés comercial como los compuestos monoaromáticos y cicloalquenos, también aumentaron en selectividad, presumiblemente producto de reacciones de isomerización, alquilación y deshidrogenación.

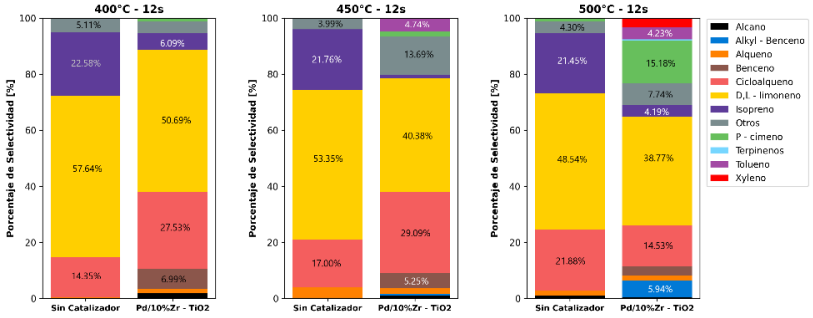


Figura 2. Distribución de productos obtenidos de la pirólisis de NR con y sin catalizador a 400°C, 450°C y 500°C.

CONCLUSIONES:

Al modelar la generación de d,l-limoneno se obtuvieron valores de energía de activación consistentes con los informados en la literatura. El Pd/10%Zr-TiO promueve la promoción de cimeno, especialmente a 500°C, mediante el catalizador. Además, se evidenció que el isopreno y el d,l-limoneno son los principales compuestos consumidos en presencia del catalizador ácido-metálico. Se recomienda trabajar en la síntesis del catalizador para generar partículas metálicas de menor tamaño para incrementar la dispersión de la fase activa y favorecer la activación de H_2 sobre el Pd.

AGRADECIMIENTOS: A la Beca de Doctorado ANID y al Laboratorio de Cromatografía Gaseosa y Pirólisis Analítica (LCGPA) de la UBB.

REFERENCIAS:

1- Osorio-Vargas, P. *et al. Ind Eng Chem Res* **60**, 18806–18816 (2021).
2- Klemetsrud, B., Klinger, J., Bar Ziv, E. & Shonnard, D. *J Anal Appl Pyrolysis* **128**, 353–362 (2017).
3-

CO-HYDROPYROLYSIS OF CHILEAN OAK AND POLYETHYLENE: SYNERGISTIC EFFECT AND MECHANISTIC APPROACH

Puentes Navarro, Bastián [a], Vallejo Gallardo, Fidel [a], Alejandro-Martín, Serguei [a,b]
[a] Laboratorio de Cromatografía Gaseosa y Pirólisis Analítica, Universidad del Bío-Bío
[b] Departamento de Ingeniería en Maderas, Universidad del Bío-Bío

INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de energía ha provocado un aumento sostenido del consumo de combustibles fósiles llegando, hasta el año 2021, a cerca de 159 peta-kWh de energía primaria, generando 34 millones de toneladas de CO_2 y otros gases de efecto invernadero que contribuyen al cambio climático[1]. Por otro lado, los desechos plásticos representan una amenaza para los ecosistemas, proyectándose que se triplicarán en los próximos 20 años. La búsqueda de fuentes de energía sostenibles y la valorización de residuos basados en carbono han cobrado un fuerte impulso en las últimas décadas, resaltando la biomasa como recurso renovable y casi neutro en carbono con excelente potencial para reemplazar los combustibles fósiles por biocombustibles alternativos. La pirólisis permite convertir la biomasa en biocombustibles, sin embargo, el alto contenido de compuestos oxigenados le otorga una baja calidad y bajo poder calorífico[2]. Una de las alternativas es la co-hidropirólisis de biomasa/plásticos, con resultados prometedores en la disminución de compuestos oxigenados, así como en valorización de residuos[3]. Esta investigación aborda el estudio de los factores operacionales y su influencia en la obtención de compuestos oxigenados, proponiendo un esquema de reacción integral para la co-hidropirólisis mediante el análisis de las interacciones y reacciones químicas entre la biomasa y los plásticos.

METODOLOGÍA:

Materia prima: Se utilizó roble nativo chileno (ChO, *Nothofagus obligua*) y polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE) con d_p entre 0,125 y 0,225 mm. Todas las materias primas y sus mezclas fueron estudiadas por análisis termogravimétrico registrando su descomposición térmica en atmósfera de hidrógeno.

Configuración experimental: La co-hidropirólisis de ChO/plástico se realizó a 550°C en un sistema Py-GC/MS, utilizando 0,5 mg de muestra. Se utilizó una atmósfera controlada (H_2), considerando diferentes velocidades de calentamiento y relaciones ChO/(HDPE o LDPE). Los compuestos resultantes fueron identificados mediante la biblioteca NIST MS de 2017.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Las figuras a continuación presentan los principales resultados obtenidos en este trabajo.

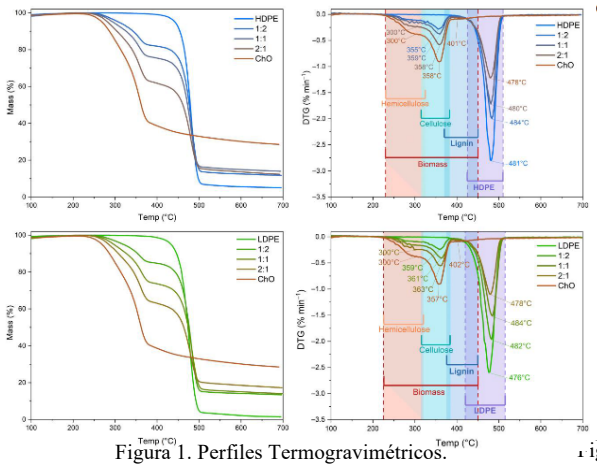


Figura 1. Perfiles Termogravimétricos.

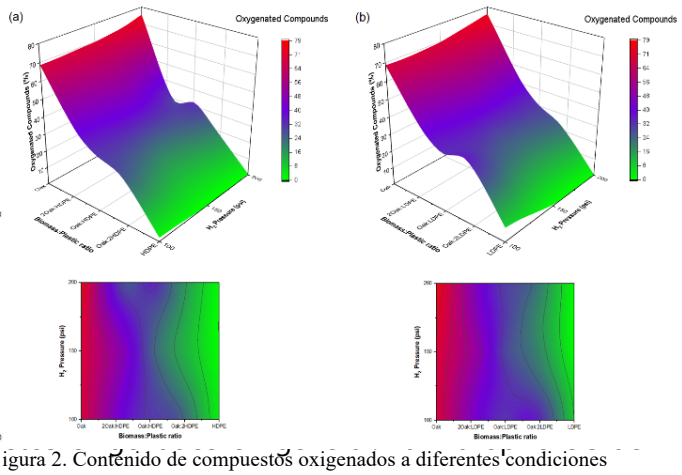


Figura 2. Contenido de compuestos oxigenados a diferentes condiciones

roble presentó el mayor contenido de compuestos oxigenados (70,13%), mientras que en las co-hidropirólisis fue menor al 30%. Para el HDPE a velocidades de calentamiento menores bajas y una presión de H_2 de 150 psi, se lograron reducciones de hasta el 350%, mientras que en mezclas con LDPE demostró reducciones de hasta el 200%. Con los resultados obtenidos, y basado en la distribución de productos se propuso un esquema de reacción para la descomposición simultánea de biomasa y cadenas de polímeros de polietileno, para la formación de productos bio-basados y demostrando cómo la atmósfera de hidrógeno modula e influye en las vías de reacción y la distribución de productos.

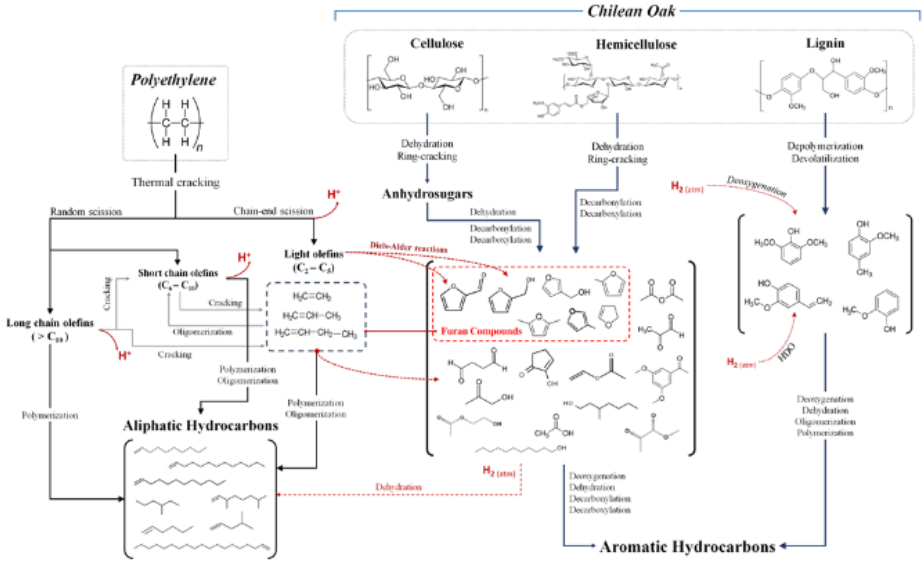


Figura 1. Esquema de reacción propuesto para la co-hidropirólisis de roble chileno y polietileno

CONCLUSIONES:

La co-hidropirólisis de ChO y LDPE demostró una reducción en los niveles de alcoholes, cetonas, fenoles y compuestos oxigenados totales en comparación con la pirólisis convencional. Se registraron efectos sinérgicos significativos en la co-hidropirólisis, lo que resultó en niveles reducidos de compuestos oxigenados. La dilucidación de un esquema de reacción aporta información valiosa para futuros estudios sobre co-hidropirólisis, con énfasis a eliminar subproductos no deseados.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDEQUIP EQM-170077 y Proyecto Interno 2160341 IF/R de la Universidad del Bío-Bío, Grupo de Investigación CarboCat-UdeC.

REFERENCIAS:

1- Radhakrishnan, K.; Senthil Kumar, P.; Rangasamy, G.; Praveen Perumal, L.; Sanaulla, S.; Nilavendhan, S.; Manivasagan, V.; Saranya, K. A Critical Review on Pyrolysis Method as Sustainable Conversion of Waste Plastics into Fuels. *Fuel* **2023**, *337*, 126890, doi:10.1016/j.fuel.2022.126890.

2- Wang, Z.; Burra, K.G.; Lei, T.; Gupta, A.K. Co-Pyrolysis of Waste Plastic and Solid Biomass for Synergistic Production of Biofuels and Chemicals-A Review. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, *84*, 100899, doi:10.1016/J.PECS.2020.100899.

Chen, W.; Lu, J.; Zhang, C.; Xie, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Zhang, R. Aromatic Hydrocarbons Production and Synergistic Effect of Plastics and Biomass via One-Pot Catalytic Co-Hydropyrolysis on HZSM-5. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *147*, doi:10.1016/J.JAAP.2020.104800.

PIRÓLISIS CATALÍTICA DE LIGNINA KRAFT: CONTROL DE LA SELECTIVIDAD HACIA MONOAROMÁTICOS USANDO Pd/Al_2O_3

José R. Colina-López[a], Maray Ortega[a], Alex Fernández[a], Luis E. Arteaga-Pérez[a]
[a] Laboratorio de Procesos Térmicos y Catalíticos (LPTC), Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío-Bío, Chile.

INTRODUCCIÓN

La lignina es un biopolímero aromático complejo que tiene potencial para ser utilizado como bloque sintético en la obtención de compuestos químicos de alto valor. Una de las alternativas factibles para valorizar la lignina es su fraccionamiento por vía pirolítica, desde la cual se obtiene un líquido multicomponente, gases con alto poder calorífico y carbones con capacidad multifuncional[1]. Recientemente, se ha demostrado que la presencia de catalizadores con potencial hidrogenante como el Pd, Rh y Pt, promueven la formación selectiva de fenoles y monoaromáticos en los líquidos de pirólisis de lignina[2]. Sin embargo, esta selectividad depende del tipo de lignina, de las condiciones de reacción y de la naturaleza de los sitios activos en el catalizador[3]. En este contexto, esta investigación propone evaluar, a nivel analítico, el efecto de catalizadores Pd/Al_2O_3, en la selectividad hacia compuestos aromáticos y fenólicos obtenidos de la pirólisis de lignina Kraft.

METODOLOGÍA:

Preparación y caracterización del catalizador:

El catalizador de Pd/Al_2O_3 fue preparado mediante impregnación del soporte con la adecuada cantidad de solución de $PdCl_2$ para obtener 10% m/m de carga metálica. Se controló el pH de la solución (1,5) y se utilizó trietanolamina para dispersar homogéneamente el metal sobre el soporte. A continuación, el catalizador fue calcinado a 500 °C durante 4 h para producir el precursor oxidado, el cual posteriormente se redujo en flujo de H_2 a 400 °C. El catalizador se caracterizó por diferentes técnicas: HRTEM, TEM, FTIR-Pyr, BET y XRD.

Caracterización de las ligninas:

Dos tipos de Lignina Kraft comercial, Lignina-1 (Domtar, Montreal, Canadá) y Lignina-2 (Stora Enzo, Helsinki, Finlandia), fueron utilizadas en este trabajo. La composición de las ligninas fue determinada mediante análisis elemental, análisis proximal y FTIR-ATR. La estabilidad térmica fue determinada por TGA y la capacidad antioxidante se determinó usando los ensayos de DPPH, ABTS y Folin-Ciocalteu.

Estudios de pirólisis analítica:

Las muestras de lignina/catalizador soportado (500 µg, relación de masa 1/5) fueron pirolizadas una unidad de micropirólisis conectada a un cromatógrafo de gases equipado con un detector de espectrometría de masas (Py-GC/MS). Los ensayos se realizaron entre 500 y 700 °C, durante 6 s y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ms. La identificación de los compuestos se realizó considerando una coincidencia mínima de 80 %, respecto a la base de datos de espectros de masas del NIST.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El patrón de difracción de rayos X (Fig. 1a) mostró que el Pd en el soporte posee una estructura fcc, con presencia de reflexiones asignadas a Pd^0. Se encontró que el catalizador es un material mesoporoso con alta área superficial (221 $m^2\ g^{-1}$) y estrecho tamaño de poros (10.8 nm). El catalizador también posee una alta densidad de sitios ácidos de Lewis (371 $mmol\ g^{-1}$), los cuales presentaron una acidez media predominantemente. Por otro lado, el

espectro IR de las ligninas mostró intensas bandas de absorción entre 3000-3640 cm^{-1} y 1020-1380 cm^{-1}, confirmando la presencia de grupos guaiacilo, siringilo y p-hidroxifenilo en sus estructuras. El análisis TG demostró que ambas ligninas se descomponen térmicamente siguiendo patrones similares, caracterizados por picos a 96 y 415 °C y 101 y 423 °C. La energía de activación promedio para estas descomposiciones fue similar (83.9 – 90.2 kJ/mol) sugiriendo un comportamiento homólogo durante la pirólisis. Las Figs. 1b y 1c muestran que la pirólisis de las ligninas (sin catalizador) generó mayoritariamente compuestos fenólicos, principalmente guaiacol, creosol y 4-vinilfenol. Sin embargo, la presencia del catalizador promovió la conversión de compuestos fenólicos a compuestos monoaromáticos, entre los que se encontraron mayoritariamente benceno, tolueno y xilenos (BTXs). Este efecto puede explicarse debido a la gran cantidad de sitios ácidos de Lewis presentes en el catalizador, los cuales podrían favorecer reacciones de hidrodeoxigenación en los productos primarios generados de la pirólisis.

Tabla 1: Caracterización del catalizador de Pd/Al_2O_3

Catalizador	Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)	d sitios ácidos ($mmol_{NH3}\ g_{cat}^{-1}$)	T. partícula (nm) TEM	T. poro (nm)
Pd/Al_2O_3	221	371	3.6 ± 0.7	10.8

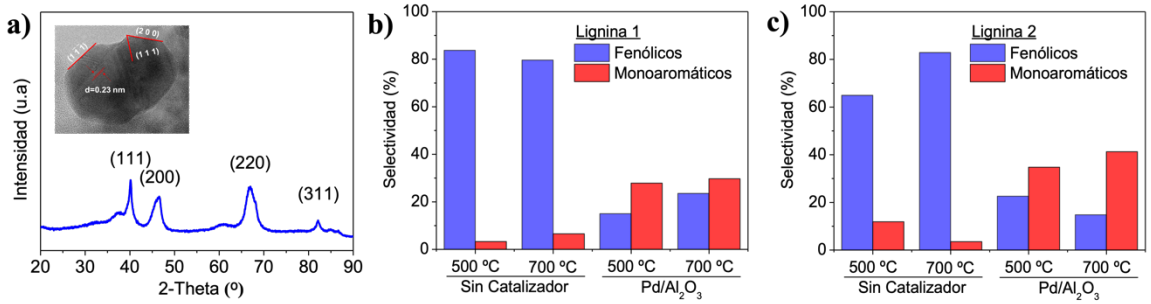


Fig. 1: Caracterización del catalizador Pd/Al_2O_3 y su efecto en la selectividad de los productos obtenidos de la pirólisis de las ligninas. a) patrón de difracción de RX del catalizador, inserto, imagen de una partícula del catalizador obtenida mediante HRTEM; b) y c) selectividad de compuestos fenólicos y aromáticos obtenidos de la pirólisis de la lignina 1 y lignina 2, respectivamente.

CONCLUSIONES:

El catalizador de Pd soportado en Al_2O_3 demostró tener una alta área superficial, dispersión de un 20% aproximadamente, presencia de Pd^0 y predominancia de sitios ácidos de Lewis, sugiriendo capacidad para promover reacciones de hidrodeoxigenación. Las ligninas Kraft son químicamente similares con una abundante cantidad de grupos fenólicos en su estructura. El catalizador de Pd/Al_2O_3 demostró promover la conversión de compuestos fenólicos en compuestos monoaromáticos de alto valor para la industria química, como los BTXs.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT de Postdoctorado 3230605.

REFERENCIAS:

1- R. Purushothaman, G. van Erven, D. van Es, et al., RSC Advance 13 (2023) 4898-4909.
2- M. Kumar, V. Prabhudesai, R. Vinu, Molecular Catalysis 549 (2023) 2-13.
3- M. Ortega, D. Gómez, R. Manrique, et al., React. Chem. Eng. 1 (2023) 1-17.

SÍNTESIS DE 3-METILINDOL A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN -CICLACIÓN DE NITROBENCENO Y ACETOL SOBRE Ni/TiO_2

Daniela González-Vera[a], Tatiana M. Bustamante[b], José Noé Díaz de Leon[c], Marcelo E. Domine[d], Cecilia C. Torresc[e], Cristian H. Campos[a]

[a] Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile
[b] Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile
[c] Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Autónoma de México, Ensenada, B.C., México
[d] Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España
[e] Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andres Bello, Sede Concepción, Talcahuano, Chile

INTRODUCCIÓN

Los indoles son compuestos orgánicos con gran interés industrial, entre ellos destaca el 3-metilindol (3-ML), que ha atraído considerable atención debido a su uso como intermediario en la producción de diferentes productos bioactivos y farmacológicamente activos[1]. Se ha encontrado que es posible obtener 3-ML mediante la deshidrogenación de glicerol con anilina (AN) empleando catalizadores basados en metales nobles. Además, se ha encontrado que es de gran interés la obtención de 3-ML a partir de la hidrogenación de nitrobenceno (NB) y acetol (AC), producto de la valorización de polioles como el glicerol. El objetivo de este trabajo se basa en la síntesis y evaluación catalítica del sistema Ni/TiO_2 obtenido a partir de la reducción térmica con H_2 de la ilmenita $NiTiO_3$ como una alternativa económicamente viable para ser evaluado como catalizador en la reacción de hidrogenación/ciclación de NB y AC.

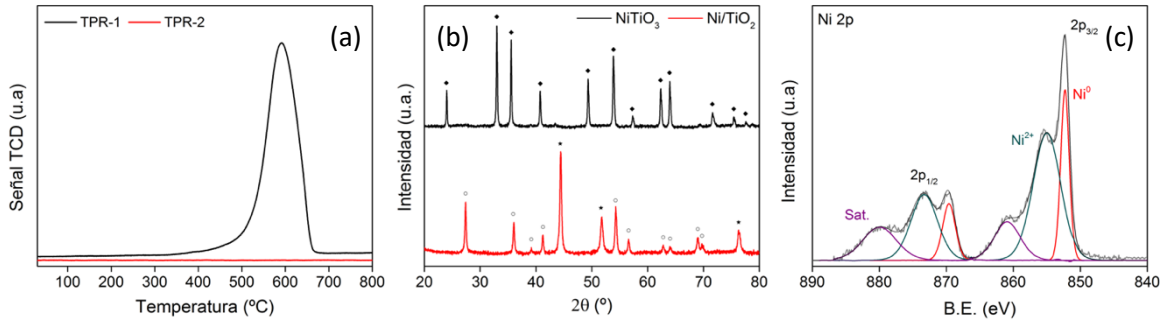
METODOLOGÍA:

La ilmenita de $NiTiO_3$ fue sintetizada y reducida para formar el catalizador de Ni/TiO_2 a partir de reducción térmica asistida por H_2 utilizando metodologías previamente reportadas por nuestro grupo[2]. El catalizador fue caracterizado mediante DRX, XPS, HR-TEM, ICP, H_2-TPR. La actividad catalítica fue llevada a cabo en un reactor de acero inoxidable, el cual se cargó con 0.010 g de catalizador con una relación moles de sustrato/moles metal en superficie = 100 en 5 mL de solvente. La reacción se llevó a cabo empleando una presión de H_2 de 20 bar y temperatura de reacción de 150°C. El avance de la reacción se siguió mediante un CG-FID con un equipo Agilent Technologies 7890A equipado con una columna HP-5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los perfiles de reducción de la **Fig. 1a** muestran una única señal de reducción centrada a 590°C atribuida a la reducción de Ni^{2+} en la estructura del óxido (TPR-1). Posteriormente, al precursor de $NiTiO_3$ se le realizó una reducción *in situ* a 550°C por 5h con un flujo de H_2 puro para determinar la reducibilidad del sistema en estas condiciones (TPR-2), se observa que después del tratamiento térmico que el material no muestra señal de reducción lo que permite sugerir que el metal se encuentra completamente reducido. En la **Fig. 1b** se observan las señales de difracción del material de sacrificio y reducido, donde se confirma la formación de la estructura tipo ilmenita $NiTiO_3$ (ICSD 1-5988) y no se evidencia la presencia de fases segregadas de NiO_x o TiO_x. Para el material reducido Ni/TiO_2 se encuentran señales de TiO_2-rutilo (ICSD 0-9161) y Níquel metálico (ICSD 5-2231) debido al colapso de la estructura para producir las NPs metálicas y el TiO_2 como soporte. Se realizó XPS para obtener información de las caracteristicas superficiales del catalizador Ni/TiO_2 como se muestra en la **Fig. 1c**, las energías de ligadura deconvolucionadas de Ni $2p_{3/2}$ son

atribuidos a las especies de Ni^0 y Ni^{2+}, permitiendo diferenciar las contribuciones superficiales de las especies reducidas Ni^0 (29%) y oxidadas en superficie Ni^{2+} (71%).
Figura 1. Caracterización fisicoquímica de Ni/TiO_2. (a) H_2-TPR. (b) DRX. (c) XPS.



La actividad catalítica del sistema de Ni/TiO_2 se realizó en diferentes solventes como se muestra en la **Tabla 1**, con el fin de evaluar el efecto del solvente en la obtención de 3-ML. Los resultados muestran que el catalizador es capaz de obtener conversiones de NB >90% con todos los solventes. Sin embargo, se evidencia un cambio significativo en la selectividad, siendo el tolueno el solvente que muestra una mayor eficiencia en la obtención de 3-ML.

Tabla 1. Resultados actividad catalítica de Ni/TiO_2).

Solvente	Conversión	Selectividad		
		3-ML	AN	Otros
Acetato de etilo	96.7	4.2	35.4	60.4
Acetonitrilo	99.9	7.6	43.7	48.7
Tolueno	96.9	38.9	25.1	36.0
1,4-dioxano	90.1	25.6	43.7	30.7

Ademas, se realizó el estudio del efecto de la dosificación de AC en el medio, la temperatura de reacción y la reciclabilidad del catalizador en las condiciones óptimas de operación. Se encontró que la relación de NB:AC es de 1:2 y la temperatura de 150ºC son las condiciones óptimas para la producción de 3-ML. Finalmente, el catalizador muestra una reciclabilidad moderada hasta 4 ciclos consecutivos de reacción.

CONCLUSIONES:

Se logró preparar el catalizador de Ni/TiO_2 a partir de la reducción del óxido mixto tipo ilmenita el cual mostraró ser activo y selectivo en la obtención de 3-ML a partir de la hidrogenación/ciclación catalítica de NB y AC.

AGRADECIMIENTOS: Proyectos FONDECYT 1231352 y 1231395. Beca Doctorado ANID 21200167.

REFERENCIAS:

1- A. Lia, C. Huanga, C. Luoa, W. Yia, Z. Chao, RSC Adv., 2017, 7, 9551.
2- D. González-Vera, T.M. Bustamante, J.N. Díaz de León, R. Dinamarca, R. Morales, P.A. Osorio-Vargas, C.C. Torres, C.H. Campos, Mater. Today Comm., 2020, 24, 101091.

HIDROPIRÓLISIS DE BIOMASA TORREFACTADA EN PRESENCIA DE CATALIZADORES DE GALIO Y ZINC SOPORTADOS EN ZEOLITA NATURAL

Kevin J. Fernández-Andrade [a,b], Joan M. Rodríguez-Díaz [c], Serguei Alejandro-Martín [a,b]
[a] Laboratorio de Cromatografía de Gases y Pirólisis Analítica, Universidad del Bío-Bío (UBB), Concepción (Chile)
[b] Departamento de Ingeniería de Maderas, Fac. de Ingeniería, UBB, Concepción (Chile)
[c] Departamento de Procesos Químicos, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo (Ecuador)

INTRODUCCIÓN

La transformación de biomasa a través de pirólisis destaca como un método prometedor para la obtención de productos bio-basados de alto valor agregado, como los furanos, fenoles y cetonas los cuales figuran como potenciales sustitutos de derivados del petróleo[1]. Sin embargo, la complejidad de la matriz lignocelulósica conlleva a una serie de reacciones múltiples obteniéndose una variedad de compuestos que disminuyen la selectividad del proceso. Una alternativa prometedora es la aplicación de catalizadores y los diferentes pretratamientos a la biomasa, modificando la distribución de productos[1]. Este trabajo se estudia el efecto de catalizadores de zinc y galio soportados en zeolita natural chilena, sobre la selectividad hacia furanos, fenoles y cetonas de la hidropirólisis de biomasa torrefactada.

METODOLOGÍA

La biomasa utilizada, roble chileno (*Nothofagus obliqua*), fue sometida a un pretratamiento de torrefacción a 250°C durante 30 min y 120 ml/min de N_2. Los ensayos de hidropirólisis catalítica y no catalítica se realizaron en un Py-GC/MS (Pyroprobe 5200HPR-Perkin Elmer Clarus 690/Perkin Elmer Clarus SQ-8T MS). Todos los ensayos se realizaron en atmósfera de H_2 a 150 PSI, 550°C, 15 s y 1000°C/min. Los catalizadores utilizados fueron a base de zeolita natural chilena (NZ) transformada a su forma ácida (H2NHZ) a través de intercambio iónico con sulfato de amonio a 90°C durante 2 h y desgasificada en flujo de N_2 a 550°C durante 1 h [2]. Los catalizadores finales preparados por impregnación húmeda incipiente con zinc y galio (M) al 2% (H2NHZ-M2C) y 5% (H2NHZ-M5C) fueron calcinados a 550°C durante 4 h y luego caracterizados por: difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF) y fisisorción de N_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La relación Si/Al en ZN fue 4.4 y se mantuvo después del intercambio iónico, aunque el contenido de Ca y Na se redujo un 62% y 77%, respectivamente (Tabla 1). La fases cristalográficas de la zeolita (cuarzo, mordenita y clinoptilolita) también se mantuvieron después del intercambio iónico y de la carga de los metales. De acuerdo con los difractogramas, los metales formaron pequeñas nanopartículas (11 y 13 nm) de óxidos de galio (Ga_2O_3) y de zinc (zinc) con una carga metálica ligeramente inferior a la esperada. Esto permitió que el área superficial sea relativamente igual en todos los catalizadores preparados evitando diferencias en efectos difusionales en cada tipo de catalizador utilizado.

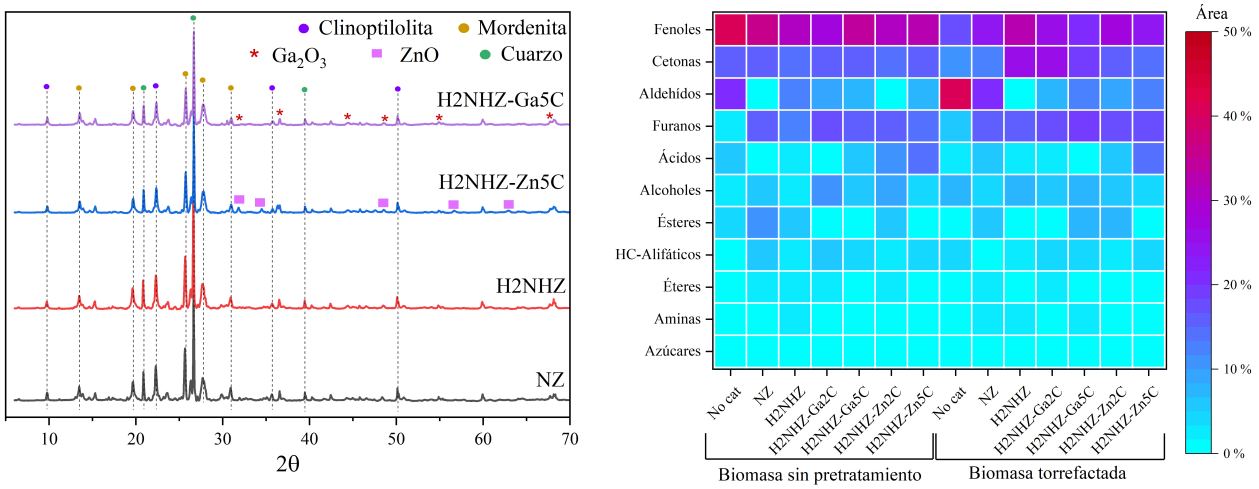
Los líquidos recuperados de la torrefacción de la biomasa presentaron un alto contenido de agua, ácidos orgánicos producto de la descomposición parcial de la hemicelulosa y un cierto contenido de fenoles. La descomposición parcial de la hemicelulosa y lignina provocaron la disminución en el contenido fenólico (< 33%) y ácido (0%) en la hidropirólisis de las muestras torrefactadas respecto a las muestras sin pretratamiento (< 41% fenoles y 6% ácidos)

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de catalizadores

Catalizador	S^{1}_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Si[2] (%)	Al[2] (%)	Ca[2] (%)	Na[2] (%)	Metal[2] (%)	Fases Cristalinas (tamaño de cristal)[3]
NZ	146	28	6.3	2.1	1.3	---------	Cuarzo/Mordenita/Clinoptilolita
H2NHZ	138	29	6.6	0.8	0.3	---------	Cuarzo/Mordenita/Clinoptilolita
H2NHZ-Ga2C	177	27	6.0	0.8	----	1.7	C/M/Q – Ga_2O_3 (-------)
H2NHZ-Ga5C	179	27	6.0	0.8	----	3.0	C/M/Q – Ga_2O_3 (11 nm)
H2NHZ-Zn2C	137	26	5.8	0.7	----	1.8	C/M/Q – ZnO (-------)
H2NHZ-Zn5C	136	26	5.8	0.8	----	3.7	C/M/Q – ZnO (13 nm)

[1]Fisisorción de N_2, [1]FRX, [3]DRX.

El uso de catalizadores promovió el aumento en el contenido fenólico en todos los casos (18% a 33%), que puede asociarse a reacciones recombinatorias de las fracciones poliméricas más susceptibles a la descomposición termoquímica. Un efecto similar ocurrió con los catalizadores de Ga, que gracias a su capacidad hidrogenante redujeron el contenido de ácidos (6% a 0%) hacia cetonas (11% a 25%) y de furanos (5% a 19%).



a) b)

Figura 1. a) Patrones DRX de los catalizadores utilizados y b) distribución de productos obtenidos en hidropirólisis de biomasa sin pretratamiento y biomasa torrefactada.

CONCLUSIONES:

La torrefacción redujo el contenido de ácidos resultantes de la hidropirólisis de biomasa y pese a que el contenido de fenoles también disminuyó, los catalizadores hidrogenantes recuperaron el contenido fenólico e incrementaron las cetonas y furanos de interés.

AGRADECIMIENTOS: Beca de Investigación de Postgrado 2023 VRIP, Proyecto FONDEQUIP EQM-170077, Proyecto Interno 2160341 IF/R, Grupo Carbocat UdeC.

REFERENCIAS:

1- Cerda-Barrera, C., Fernández-Andrade, K. J., Alejandro-Martín, S., Polymers 15 (2023) 2698.
2- Alejandro-Martín, S., Valdés, H., Manero, M.-H., Zaror, C. A. Catalysts 8 (2018) 211.

AMINACIÓN REDUCTIVA DE FURFURAL CON Pd/ ZrO_2-TiO_2: EFECTO DE LA NATURALEZA ÁCIDA DEL SOPORTE

Alex Fernández-Andrade[a], Cristian H. Campos[b], Luis E. Arteaga-Pérez[a]
[a] Laboratory of Thermal and Catalytic Processes (LPTC-UBB), Universidad del Bío-Bío, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería en Maderas, Concepción, Chile
[b]Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN

El furfural (FUR) es una de la principales moléculas derivadas de biomasa lignocelulósica y por su versatilidad, es una alternativa interesante para obtener productos químicos de alto valor a nivel industrial como las aminas secundarias. Una de la rutas más atractivas para obtener aminas secundarias a partir de FUR es la aminación reductiva directa. Sin embargo, esta reacción en presencia de hidrógeno y sitios metálicos presenta desafíos importantes asociados a las reacciones secundarias de hidrogenación de anillos aromáticos y la formación de subproductos alcohólicos no deseados[1]. La literatura ha revelado la importancia de los sitios ácidos del soporte para contrarrestar las reacciones secundarias e incrementar la selectividad de los sistemas catalíticos. No obstante, hasta la fecha no existe un estudio sistemático que haya dilucidado la participación diferenciada de los sitios ácidos Lewis y Brønsted en este mecanismo. Por este motivo, este trabajo pretende estudiar el rol de la naturaleza de los sitios ácidos en catalizadores Pd/ZrO_2-TiO_2 sobre la aminación reductiva de FUR con anilina para la producción de aminas secundarias.

METODOLOGÍA:

Síntesis y caracterización de catalizadores

Los soportes (ZrO_2-TiO_2) se prepararon por impregnación húmeda variando el porcentaje de circonio con butóxido como precursor. La mezcla se homogenizó por 30 min y luego se rotoevaporó el solvente a 40 °C. Los soportes se secaron a 50 °C por 24h, para finalmente ser calcinados a 500°C por 2h en flujo de aire. Los catalizadores Pd/ZrO_2-TiO_2 se prepararon al 1,5% de Pd, siguiendo el procedimiento reportado por Ortega y col.[2] Previo a los ensayos catalíticos y de caracterización, los catalizadores se redujeron con H_2 a 200°C por 2h. Finalmente, los soportes y catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas (BET, TPD-NH_3, PZC, XRD, TEM) para conocer sus propiedades texturales, estructurales y ácido-base.

Reacciones preliminares de actividad catalítica

Los experimentos catalíticos se realizaron a 100 °C en un reactor de vidrio reforzado de 4 mL. Se agregó furfural (0,5 M) y anilina (0.5 M) y se aforó el reactor con alcohol ter-amílico hasta 3 mL. Luego se añadieron 50 mg del catalizador y se presurizó el sistema con H_2 a 3 bar (t_0). La mezcla se mantuvo en agitación durante 3h (t_f). Luego de este tiempo, los productos se cuantificaron en un cromatógrafo de gases SRI (GC-modelo 8610), equipado con un detector FID y una columna MTX-5. La identificación de los productos se realizó utilizando cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

El difractograma XRD del soporte mostró una prevalencia de la estructura cristalina de TiO_2 anatasa con una señal característica fuerte en la cara 001. Mientras que el ZrO_2 no se observó en forma cristalina, lo que podría indicar una buena dispersión sobre TiO_2 (fig. 1a). El soporte presentó una superficie mesoporosa con un área de 130 $m^2\ g^{-1}$ y tamaño promedio de poros de 5 nm. Estos resultados BET fueron comparados con SiO_2 como soporte neutro. El TPD-

NH_3 reveló la presencia de sitios ácidos de distinta fuerza (débil, media y fuerte) en el soporte y una modulación en la naturaleza ácida respecto a TiO_2 (no mostrado).

Tabla 1: Propiedades texturales de los sólidos catalíticos

Soportes	S_{BET} (m^2 g^{-1})	V_p (cm^3 g^{-1})	Tamaño poro (nm)	**Catalizadores**	Dispersión
3% ZrO_2-TiO_2	130	0,26	5	**Pd/3% ZrO_2-TiO_2**	0,16
SiO_2	251	0,93	16,4	**Pd/SiO_2**	0,21

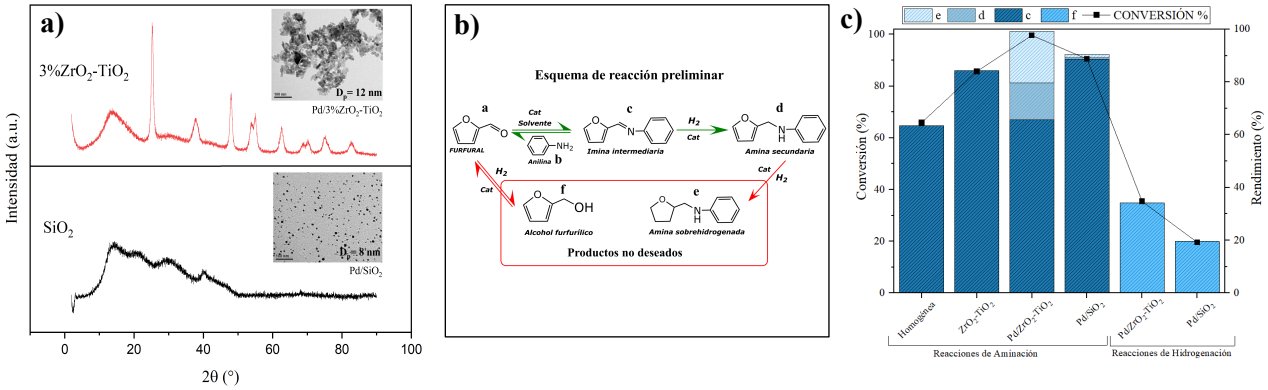


Fig. 1. Resultados preliminares. a) Patrón de XRD de los soportes, imágenes TEM de catalizadores; b) Esquema de reacción preliminar; c) Conversión de furfural y rendimiento de productos.

Los resultados de actividad se interpretaron usando como base el esquema de reacción de la Fig. 1b. Como puede apreciarse (Fig. 1c) la reacción en fase homogénea indicó que la imina intermediaria se puede formar en ausencia de sitios activos, pero al agregar el sitio ácidos del soporte la conversión incrementó hasta 85,7%. Además, la conversión de furfural aumentó de manera exponencial cuando se utilizó Pd/3%ZrO_2-TiO_2, y se detectaron productos tanto en condiciones de aminación (>99%) como en las reacciones de hidrogenación (35,4%) con respecto a Pd/SiO_2. Además, el catalizador Pd/3%ZrO_2-TiO_2 promovió la formación de la amina secundaria con un rendimiento mayor (13,9%) que el obtenido con Pd/SiO_2 (0,54%), probablemente por la participación de los sitios ácidos Lewis y el Pd, en el paso de hidrogenación de la imina. Estos resultados aún están en etapa incipiente por lo que se espera complementar el estudio antes de la presentación de estos en las Jornadas.

CONCLUSIONES:

El soporte 3%ZrO_2-TiO_2 mostró alta área superficial con mesoporos y con fuerza ácida modulada después de la adición de ZrO_2 en TiO_2. La presencia de sitios ácidos en el soporte incrementó la conversión de furfural. Mientras que, el Pd/3%ZrO_2-TiO_2 fue activo para la formación de aminas secundarias a partir de la aminación reductiva de furfural con anilina.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt Regular 1190064.

REFERENCIAS:

1- K. Murugesan, T. Senthamarai, V.G. Chandrashekhar, et al. Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 6273–6328.
2- M. Ortega, D. Gómez, R. Manrique, G. Reyes, J.T. García-Sánchez, et al. RCE. 8 (2023) 47–63.

HIDRODEOXIGENACION DE 4-(2-furil)-3-buten-2-ona SOBRE Re SOPORTADO UTILIZANDO ÁCIDO FÓRMICO COMO FUENTE DE H_2

Claudio C. Díaz [a,b,c], I.Rodríguez-Ramos.[b], Ana Belén Dongil,[b,*] Néstor Escalona,[a,c]
[a] *Laboratorio de materiales catalíticos, Escuela de ingeniería, pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile*

[b] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España*
[c] *Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable* (CSC).

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es un vector energético y uno de los principales reactivos para la síntesis de compuestos de alto valor agregado. Sin embargo, 96% del H_2 mundial es obtenido a partir de recursos no renovables. Asimismo, los compuestos derivados de la biomasa como el HCOOH (FA) son interesantes como recurso renovable debido a que son más fáciles de manipular, transportar y almacenar que el $H_{2(g)}$ [1]. Recientemente, catalizadores basados en metales nobles como el Pt, han sido evaluados para la hidrodeoxigenación (HDO) con formación de hidrógeno in situ mediante la descomposición de FA [2]. En trabajos recientes, el Renio ha sido utilizado de manera eficaz en un gran número de reacciones de hidrodeoxigenación, pero no han sido realizados estudios de HDO utilizando FA como fuente de hidrogeno. En este trabajo, realizamos una comparativa entre el uso de H_2 exógeno y el ácido fórmico como fuente de H_2 en la reacción de hidrodeoxigenación de la 4-(2-furil)-3-buten-2-ona (**FAc**) como molécula modelo.

METODOLOGÍA:

Se prepararon catalizadores impregnando con NH_4ReO_4 en grafito de alta área superficial (Timrex). Parte de ellos se redujo a 350°C y 650°C en H_2, mientras que el resto se trató a 350°C con N_2. Se etiquetaron como Re/G 350 o 650°C y ReOx/G, respectivamente. Se caracterizaron mediante XRD y XPS. Los experimentos se realizaron en un reactor batch Parr con H_2 (30 bar) o HCOOH con presión autógena, usando H_2O como solvente a 200°C. Los productos se analizaron con GC-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la *figura 2* se aprecia la distribución de productos a 30% de conversión. Es observable que las reacciones empiezan a partir de la hidrogenación del C=C de la insaturación externa, con excepción de "Re/G 650°C" y el "ReOx/G" utilizando **FA**, en donde no es apreciado el producto "**B**" (Esquema en *figura 1*), por lo que se especula que puede generarse una hidrogenación simultánea de "**B**" a "**D**" muy rápida. Las velocidades iniciales, se mantienen similares al utilizar tanto el H_2 exógeno como el **FA**. Re/G 350°C tiene una velocidad inicial más alta esto se debe a que se encuentra más disperso como es apreciado en la relación Re/C en los XPS (no mostrado), esto es consistente con los difractogramas de la *figura 3,* donde cabe destacar que no es posible apreciar planos de difracción de Renio en Re/G 350°C, lo que sugiere que tiene un tamaño de cristales pequeño. Además, la distribución de productos se ve afectada por el uso de **FA**, esto puede deberse al aumento de la acidez en el medio debido al **FA**, a su vez es apreciable una correlación entre la cantidad de fase oxidada del Re y la formación del producto "**H**", "**I**" y "**N.R.**"(N.R: = No Reconocido), esto puede sugerir que el óxido de Re sea más ácido y propicie de manera más rápida la apertura del anillo fúranico formando el rearreglo, mientras que Re/G 350°C propicia la hidrogenación de la insaturación, debido a su carácter mayormente metálico.

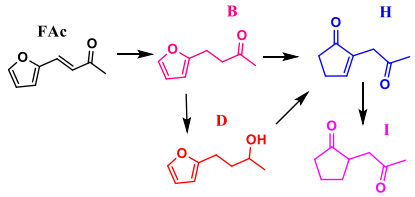


Figura 1: esquema de reacción

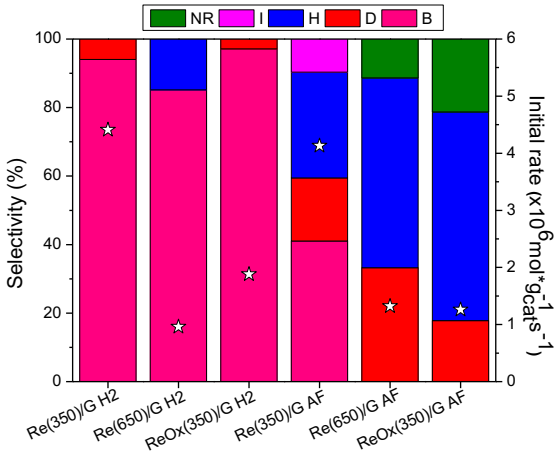


Figura 2. Distribución de Productos y velocidades iniciales de los diferentes catalizadores catalizadores con H_2 exógeno y ácido fórmico como fuente de hidrógeno

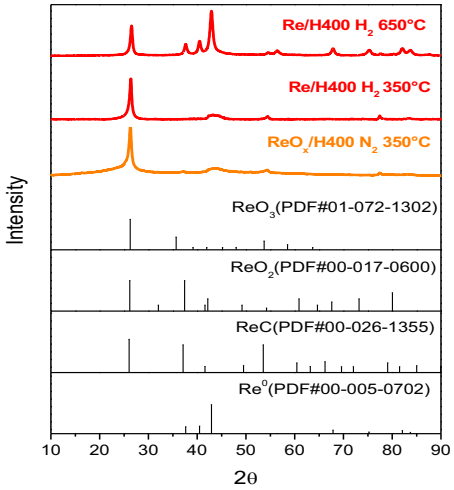


Figura 3. difractogramas de Re soportado en grafito

CONCLUSIONES PRELIMINARES:

- El uso de ácido fórmico como fuente de H_2 cambia la distribución de productos rearreglando el anillo furánico, debido a la ácidez formada en el medio acuoso.
- La fase metálica de Re tiende a ser más activa que la oxidada, sin embargo, la distribución de productos sugiere que el mecanismo con la fase metálica debe partir a través de "**B**", mientras que de las fases más oxidadas es a través del producto "**D**".
- La reducción de Re a mayores temperaturas sinteriza la fase metálica.

AGRADECIMIENTOS: Agradecemos a la *beca de la Agencia Nacional de investigación y Desarrollo (ANID), doctorado nacional 2021-n°21211077, BIOALL E.U.H2020-MSCA GA. Nº 101008058, RYC2020-030626-I (MCIN),20228AT002 (CSIC) y el programa cientifico de iniciativa Milenio –NCN2021_09 de ANID*

REFERENCIAS:

1- P. Xu, F.D. Bernal-Juan, L. Lefferts, J Catal. 394 (**2021**) 342–352.

2- Y. Zeng, Z. Wang, W. Lin, W. Song, J. Chem. Eng. 320 **(2017)** 55-62.

PROMOCION POR NICKEL DE CATALIZADORES DE RENIO PARA LA EFECTIVA DESHIDROXIGENACION DE GUAIACOL

N. Mora[a,b], J. Seguel[a,b], E. Blanco[a,b], N. Escalona[a,b].

[a] Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile.

[b] Millenium Nuclei on Catalytic Process towards Sustainable Chemistry (CSC), (Chile)

INTRODUCCIÓN

La biomasa lignocelulósica es una alternativa promisoria a las fuentes no renovables, ya que su transformación permite la obtención de químicos finos, bio-oil y materiales biodegradables. En el caso del bio-oil, se requiere de un proceso de hidrodesoxigenación (HDO) para disminuir el contenido de oxígeno y así mejorar sus propiedades fisicoquímicas. Para estudiar la HDO se utilizan varias moléculas, entre las que destaca el guaiacol, una molécula que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un grupo metóxido. En HDO de guaiacol se han utilizado principalmente catalizadores basados en metales nobles debido a su alta capacidad hidrogenante, sin embargo, su alto costo ha incentivado el estudio de catalizadores alternativos no convencionales tales como carburos, nitruros y fosfuros. Los carburos han demostrado excelente actividad en reacciones de HDO por sus propiedades electrónicas similares a las de los metales nobles. Entre ellos, el carburo de renio ha mostrado ser activo en la HDO de guaiacol y selectivos a BTX. Por otra parte, estudios previos se han demostrado que la actividad de los carburos puede verse notablemente mejorada por el uso de promotores como el Ni. En este trabajo se estudió el efecto promotor de Ni sobre catalizadores de ReC en HDO de guaiacol.

METODOLOGÍA:

Los catalizadores se sintetizaron usando el método de impregnación humedad incipiente de un carbón activado comercial seguido de un tratamiento térmico (carburización y/o calcinación, reducción y pasivación). Los catalizadores bimetálicos se prepararon por impregnación sucesiva. La HDO de guaiacol se realizó en un reactor Batch de 300 ml durante 4 h a 350 °C y una presión de H_2 de 50 bar. En una reacción típica, el reactor se cargó con 200 mg de catalizador, 5.1 g de guaiacol, 96 g de dodecano y 2.1 ml de hexadecano. Se recogieron muestras periódicamente y se cuantificaron mediante cromatógrafo de gases Nexis GC-2030 (Shimadzu). Los catalizadores fueron caracterizados por XPS, DRX, TPR, Quimisorción de CO, adsorción/desorción de N_2 y TPD-NH_3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la figura 1, la señal Re4f para ReC-Ni(1%)/AC muestra contribuciones a 40.8; 42.4; 45.6 eV asociadas a ReC, Re^{4+}, Re^{7+} con vacancias de oxígeno y Re^{7+} respectivamente. Los catalizadores ReC-Ni(3%)/AC y ReC-Ni(5%)/AC presentan contribuciones a 40.3, 41.0, 44.4 y 46.0 eV correspondientes Re^0, ReC, Re^{6+} and Re^{7+} in ReO_4^- respectivamente. En la señal $Ni2p_{3/2}$ se observa una contribución para Re-Ni(x)/AC (x=1, 3 y 5%) a 852.9 eV, la cual corresponde a Ni^0, con perdida de densidad electrónica por la interacción con Re. Los resultados de quimisorción de CO muestran una dispersión de 5%, 7%, 16 y 17% para ReC/AC ReC-Ni (1, 3, 5%)/AC respectivamente, indicando que la adición de Ni promueve la redispersion de las partículas de Re.

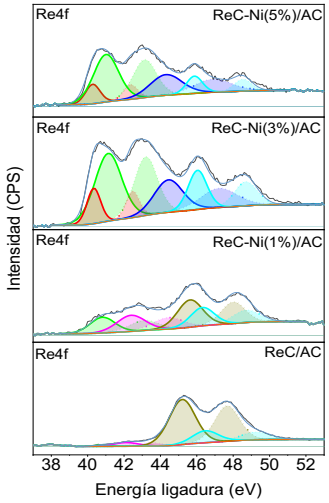


Figura 1. XPS Re4f catalizadores de ReC y ReC-Ni.

En la figura 2 se observa que el catalizador ReC/AC alcanzo una conversión del 52% y luego, con la inclusión del Ni la conversión aumento, alcanzando un 80% para ReC-Ni(1%)/AC y un 100% para ReC-Ni(x)/AC (3 y 5%). En la figura 2 se muestra la selectividad donde el producto mayoritario fue el fenol para todos los catalizadores, sin embargo, el segundo producto pasa a ser el ciclohexanol con un 19%, 22% y 18% para ReC-Ni(1%)/AC, ReC-Ni(x)/AC (3 y 5%) respectivamente. Estos resultados muestran que la inclusión de Ni mejora la actividad catalítica de las especies de Re en los catalizadores debido a que promueve su redispersión, la formación de la aleación Ni-Re, Re metálico y el aumento de especies ReC en los catalizadores de ReC-Ni(3%)/AC y ReC-Ni(5%)/AC.

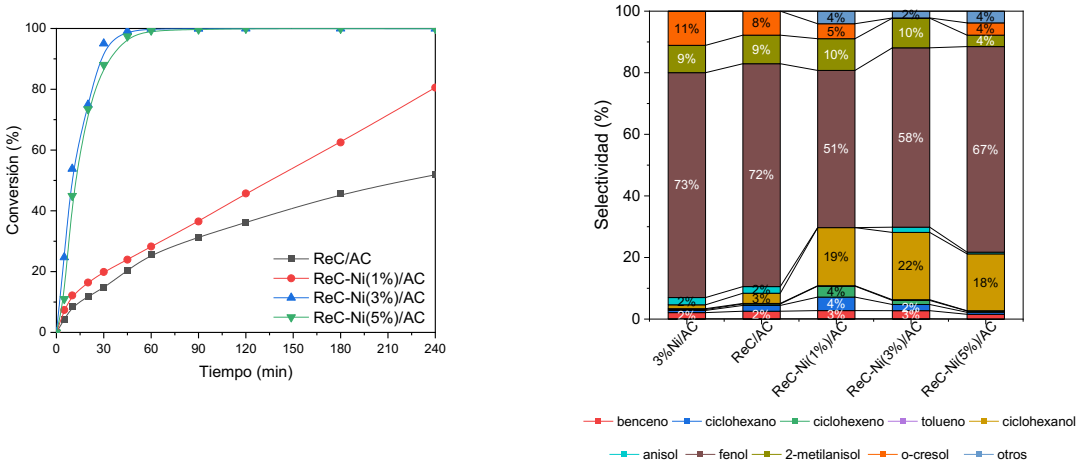


Figura 2. conversión en función del tiempo y selectividad para los catalizadores Re-Ni(x)/AC (x=0, 1, 3, 5%).

CONCLUSIONES:

La adición de Ni aumenta la dispersión y promueve la formación de especies Re-Ni y ReC, esto aumenta la actividad catalítica y la producción de ciclohexanol.

AGRADECIMIENTOS:

Proyecto FONDECYT 1220763, Programa de Iniciativa Cientifica Milenio ANID-NCN2021_090, Molymet y beca Doctorado CONICYT 6753/2022

REFERENCIAS:

1- Roldugina EA, Naranov ER, Maximov AL, Karakhanov EA. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts. Applied Catalysis A: General. 2018;553:24-35.
2- Blanco E, Cabeza P, Ovejero VN, Contreras C, Dongil AB, Ghampson IT, et al. Effect of carbon support and functionalization on the synthesis of rhenium carbide and its use on HDO of guaiacol. Catalysis Today. 2023:114031.

NANOPARTICULAS METALICAS DE ORO y PLATA SOPORTADAS EN NANOVARILLAS DE Al_2O_3 PARA APLICACIONES ANTIMICROBIANAS

Carlos Reyes-Escobar[a], Luis Amsteins-Romero[b], Daniela González-Vera[a], Estefania Vélez-Peña[a], Maximiliano Matus Köhler[b], Santiago Bedoya[a], Gerardo González-Rocha[b], Andrés Opazo-Capurro[b], Cecilia C. Torres[c], Cristián Campos H.[a].

[a] Dpto de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.
[b] Laboratorio de Investigación en Agentes Antibacterianos (LIAA), Facultad de Cs Biológicas, Universidad de Concepción, Chile.
[c] Dpto de Química, Facultad de Cs Exactas, Universidad Andrés Bello sede Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de nanomateriales en la fotocatálisis es muy variada encontrando un gran uso en medios altos en oxígeno ya que principalmente generan especies reactivas de oxígeno (ROS), esto representa un área prometedora en la lucha contra distintos agentes contaminantes y patógenos que existen en el medio acuoso[1]. En este contexto, los plasmones de Au y Ag soportados en nanovarillas inorgánicas han emergido como herramientas para mejorar la eficacia de las estrategias antibacterianas y descontaminantes por su capacidad de generar ROS en medio acuoso absorbiendo parte del espectro visible de la REM[1]. En este trabajo, se emplearon nanopartículas (NPs) de Au y Ag soportados en nanovarillas de alúmina (ANW) con el fin de evaluar su actividad fotodinámica y antibacteriana empleando LED visible en cepas bacterias grampositivas y gramnegativas.

METODOLOGÍA:

El soporte ANW se modificó con 3-aminopropiltrimetoxisilano siguiendo el protcolo un protcolo reportado por nuestro grupo de investigación[2]. Las NPs metálicas depositaron utilizando el precursor del metal adecuado disuelto en metanol ($AgNO_3$ o $HAuCl_4$) a partir de una impregnación húmeda para generar materiales al 10% en masa para Ag (Ag/ANW) y 5% en masa para Au (Au/ANW) soportados ANW y se trataron en las condiciones reportadas en literatura[2]. Los materiales obtenidos se caracterizaron por S_{BET}, TEM, DRX, DRS UV-vis, y EPR. La actividad antimicrobianos se determinó con bacterias obtenidas desde el LIAA, correspondientes a las especies *E. coli* y *S. aureus* como modelo de bacteria gramnegativa y grampositiva, respectivamente, siguiendo protocolos reportados en linteratura[3].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los materiales obtenidos muestran que poseen características mesoporosas alcanzando S_{BET} de alrededor de 170 m^2/g para ANW prístino y no varia significativamente al incorporar los metales en su superficie. En el caso de TEM se observan tamaños de partícula metálica promedio de 18.1 ± 0.8 nm para el sistema Ag/ANW y 14.5 ± 0.9 nm en el caso de Au/ANW, respectivamente. Esta información se relaciona directamente con los perfiles de DRX donde Au se logra observa la difracción típica para los ANW (γ-Al_2O_3) y para las fases metálicas de Ag y Au. Los DRS UV-vis muestran que ambos materiales son capaces de manifestar el efecto de plasmón de resonancia. En el caso del sistema Ag/ANW se detecta una banda asociada a la presencia de Ag metálica a ~ 450 nm mientras que en el caso del sistema Au/ANW se observa a los ~ 550 nm. Con esto se pudo determinar que los materiales preparados pueden manifestar un efecto plasmónico empleando luz LED fría. Los EPR de los materiales muestran que ambos sistemas son capaces de generar especies reactivas de oxígeno (ROS) del tipo

hidroxilo radical (·OH) y oxígeno singlete ($^1O_2$), respectivamente, cuando son irradiadas con luz LED fría.
Los materiales se evaluaron mediante ensayos de cultivabilidad para dos bacterias modelos como *E. coli* y *S. aureus* empleando los materiales en condiciones de oscuridad y de irradiación tal como se muestra en la Figura 1.

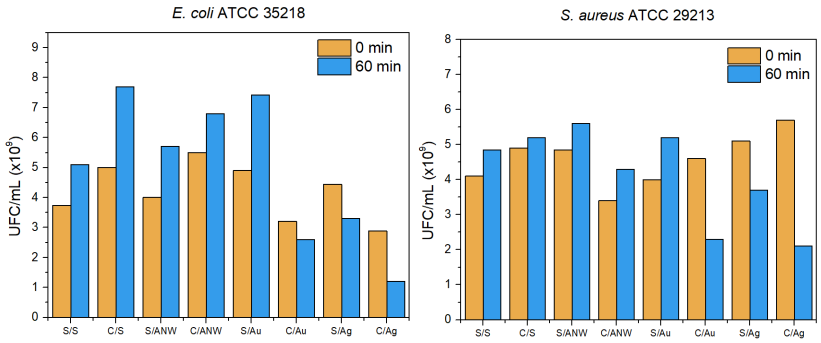


Figura 1 Concentración de Unidades formadoras de colonias por mL (UFC/mL) de *S. aureus y E. coli* antes y después de incubar por 60 min con distintos sistemas. Sin luz (S), con luz (C), sin nanomateriales (S).

Se observa que la radiación lumínica en las condiciones evaluadas no es capaz de inducir efecto antibacteriano. El soporte prístino ANW en oscuridad o en presencia de radiación lumínica tampoco muestro efecto fotodinámico. No obstante, en el caso del sistema Ag/ANW se observa que posee un efecto antibacteriano incluso en oscuridad – en ambas cepas – el cual se atribuye a la naturaleza del metal en el material. Cuando el sistema ag/ANW se irradia la actividad antibacteriana se incrementa significativamente (< 10^5 UFC/ml). En el caso del sistema de Au/ANW se observa que no muestra efecto antibacteriano en oscuridad mientras que cuando se irradia con luz LED fría si muestra una actividad fotodinámica disminuyendo la proliferación de ambas cepas estudiadas.

CONCLUSIONES:

Se logró preparar nanomateriales fotoactivos en base a Au y Ag soportados en nanovarillas de Al_2O_3 que son capaces de generar ROS en medio acuoso pudiendo ejercer efecto fotodinámico como una respuesta antibacteriana en cepas de *E. coli* y *S. aureus*.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1191465, 1231352 y 1231395. C. Reyes agradece beca ANID 21230652, D. González-Vera beca ANID 21200167, E. Vélez beca ANID 24210396 y S. Bedoya a proyecto EDPG-UDEC por beca estudios de doctorado.

REFERENCIAS:

1. Tomar, R.; Abdala, A. A.; Chaudhary, R. G.; Singh, N. B. Photocatalytic degradation of dyes by nanomaterials. Materials Today: Proceedings 2020, 29, 967-973.
2. Shanmugaraj, K.; Bustamante, T. M.; Campos, C. H.; Torres, C. C. Liquid Phase Hydrogenation of Pharmaceutical Interest Nitroarenes over Gold-Supported Alumina Nanowires Catalysts. Materials 2020, 13 (4), 925.
3. Sikora, P.; Augustyniak, A.; Cendrowski, K.; Nawrotek, P.; Mijowska, E. Antimicrobial Activity of Al2O3, CuO, Fe3O4, and ZnO Nanoparticles in Scope of Their Further Application in Cement-Based Building Materials. Nanomaterials 2018, 8 (4), 212.

SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NITRUROS DE RENIO PARA LA CONVERSIÓN DE GUAIACOL COMO MOLÉCULA MODELO DERIVADA DE LA BIOMASA

P. Cabeza[a,b], M. Rojas [b], J. Seguel [a,d], C. Contreras [a, d] A. B. Dongil [c], N. Escalona [a,b,d]
[a] Nucleo Milenio sobre Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable (CSC), Chile. E-mail: mnrojas1@uc.cl, neescalona@ing.puc.cl
[b] Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, 7820436, Chile
[c] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, Marie Curie 2 28049, Madrid, España
[d] Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, 7820436, Chile
paula.cabeza@uc.cl

INTRODUCCIÓN

Una de las alternativas que se ha estudiado para reemplazar los combustibles fósiles es la biomasa, de la cual se pueden obtener productos químicos de alto valor agregado mediante distintos procesos catalíticos. Como molécula modelo para estudiar los derivados de biomasa lignocelulósica se utiliza el guaiacol (2-metoxifenol), el cual ha presentado interesantes resultados en catalizadores de metales de transición. Entre estos metales, se ha estudiado el renio en fases oxido y carburos con buenas conversiones y selectividad hacia fenol. Una fase que no se ha estudiado previamente es el nitruro de renio (ReN), por lo que en este trabajo se propone el estudio de ReN soportados sobre sílice (SiO_2) en la hidrodesoxigenación (HDO) de guaiacol. Se evalúa el efecto de las condiciones de nitración, el contenido metálico y se correlacionan las propiedades del catalizador con la actividad catalítica.

METODOLOGÍA:

La síntesis de los catalizadores fue realizada por impregnación húmeda del precursor perrenato de amonio (NH_4ReO_4) con distintos contenidos metálicos (5, 7, 10, 15 y 20% en masa) sobre sílice (SiO_2). La nitración fue realizada por 4 h bajo un flujo de NH_3 (59 mL min^{-1}) a 350°C con una rampa de 5°C min^{-1}. Posteriormente, las muestras son pasivadas en un flujo de 5% O_2/N_2 (60 mL min^{-1}), con un baño de N_2 líquido/isopropanol por 1.5 h. Además, se estudió la nitración a distintas temperaturas (300, 350 y 400°C). La reacción fue realizada en un reactor Batch a 350°C, bajo 5MPa de presión de H_2 y 650 rpm de agitación para evitar control difusional. El reactor fue cargado con 2.53 ml del sustrato (0.232 mol L^{-1}), 80 mL de dodecano, 700 µL de hexadecano como estándar interno y 200 mg de catalizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En los patrones de difracción de los catalizadores nitrados (no mostrados) se obtuvieron desplazamientos en algunas señales de ReOx que indican la deformación de la estructura cristalina por la inclusión de nitrógeno y se puede atribuir a la formación de oxinitruros. En la **Figura 1**, se muestran los espectros de XPS de la región Re4f para los catalizadores nitrados a distinta temperatura, en esta se observan tres contribuciones: La primera a 41.1 eV se asocia a especies de Re-N[1], la segunda a 43.2 eV a una especie Re^{+4} en ReO_2[2] y la tercera a 45.1 eV corresponde a especies de óxido de Re^{+7} con menor cantidad de átomos en su entorno[3].

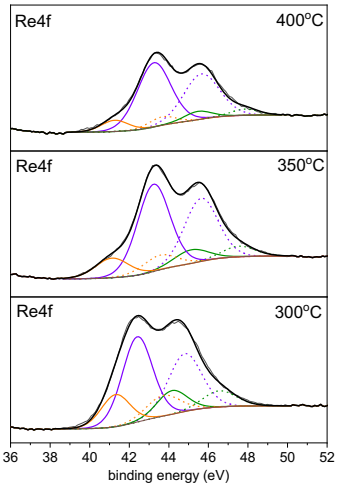


Figura 1: XPS de los catalizadores nitrados a distintas temperaturas**.**

En la **Figura 2a)** se observa que la actividad mejora al aumentar la temperatura de nitración de 300°C a 350°C y luego esta se mantiene al aumentar a 400°C. Para el caso del contenido metálico, en la **Figura 2b)** se observa un aumento de la actividad con el contenido de Re. Considerando los resultados de DRX y XPS, se puede decir que la actividad está asociada a la presencia de fases de oxinitruros de renio y óxidos de renio[3]. La selectividad al 40% de conversión indicaron que el producto principal fue el fenol (<90%), seguido de benceno y ciclohexano. Al final de la reacción, se consumió el fenol y aumento la formación de benceno y ciclohexano. Estos resultados indican que las fases de Re favorecen la demetoxilación del guaiacol, luego desoxigenación del fenol para formar benceno y finalmente productos de hidrogenación del anillo.

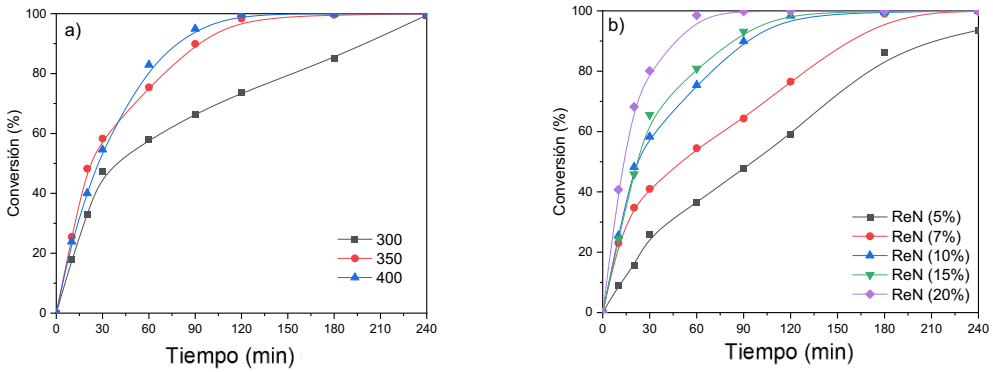


Figura 2: Conversión en función del tiempo para los catalizadores nitrados: a) Temperatura de nitración, b) Contenido metálico.

CONCLUSIONES:

Los catalizadores de nitruros de renio fueron activos a la reacción de HDO de guaiacol. El método de nitración no fue efectivo en su totalidad, obteniéndose especies de oxinitruros y óxidos de renio. Las fases de renio presentes en el catalizador favorecen la formación de compuestos aromáticos como el fenol y benceno, los cuales son químicos de alto valor agregado.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1220763, Molymet y Programa de Iniciativa Cientifica Milenio ANID-NCN2021_090.

REFERENCIAS:

1- Oktay, S., Kahraman, Z., Urgen, M., & Kazmanli, K. Applied surface science 328 (2015) 255-261.
2- Okal, J., Tylus, W., & Kępiński, L. Journal of Catalysis 225 (2004) 498-509.
3- Leiva, K., Garcia, R., Sepulveda, C., Laurenti, D., Geantet, C., Vrinat, M., Garcia-Fierro, J. L., & Escalona, N., Catal. Today 296 (2017) 228-238.

FOSFURO DE NIQUEL PARA LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS DERIVADOS DE PIRROLIDONA A PARTIR DE ÁCIDO LEVULÍNICO

Araya-López, Claudio[1,2]; Escalona, Néstor[1,2]

1 Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile
2 ANID – Millennium Science Initiative Program- Millennium Nuclei on Catalytic Process Towards Sustainable Chemistry (CSC), Chile

INTRODUCCIÓN

N-metil-pirrolidona (NMP) es un químico importante con una producción mundial de 200-250kton/y, y ha sido usado en procesos petroquímicos o industria de plásticos. Sin embargo, NMP es un compuesto altamente tóxico, peligroso y produce infertilidad y abortos espontáneos. Por lo tanto, y a partir del ácido levulínico surgen como alternativa los compuestos 5-metil-N-subtituidos-2-pirrolidonas (5MPs), que son moléculas prometedoras para reemplazar al NMP, siendo, además, compuestos no tóxicos ni cancerígenos. Los 5MPs pueden ser sintetizados a través de la aminación reductiva de ácido levulínico en conjunto con el uso de un agente nitrogenante usando H_2 como agente reductor. Actualmente, los catalizadores basados en metales nobles siguen estando vigentes en la investigación de la aminación de ácido levulínico, sin embargo, el alto costo de estos catalizadores hace imperante estudiar otras alternativas[1]. Lo anterior, abre una ventana que permitan reemplazar a los metales nobles, siendo una alternativa los catalizadores basados en fosfuro de níquel (Ni_2P), por presentar la capacidad de hidrogenar y tener un mayor grado de acidez producto del desplazamiento de la densidad electrónica del níquel debido al fósforo[2]. La investigación apunta a la síntesis de derivados de pirrolidona a través de la aminación reductiva usando Ni_2P como catalizadores heterogéneos. El **principal objetivo** es entender el rol de los diferentes soportes en la reacción, así como también entender el rol del contenido metálico de níquel en la aminación reductiva de ácido levulínico.

METODOLOGÍA:

Una solución de $Ni(NO_3)_2$ y $(NH_4)H_2PO_4$ es disuelta en agua acidificada con la finalidad de impregnar los soportes. Por ejemplo, para el soporte de SiO_2 se impregna utilizando el procedimiento de impregnación húmeda incipiente con un 10% de Ni en una razón molar de 2:1 P/Ni. El catalizador impregnado es dejado madurar durante la noche, para posteriormente, ser calcinado por 4h a 550°C y finalmente reducido bajo un flujo de H_2 de 100mL/min, utilizando una rampa de temperatura de 1K/min hasta 650°C. El catalizador es caracterizado a través de técnicas como TPD-NH_3, TPR, BET, XRD y XPS. El procedimiento se repite para impregnar otros soportes como ZrO_2 y TiO_2 manteniendo la densidad atómica. Eventualmente, se impregna el mejor soporte con distintos porcentajes de níquel (5% y 15%) manteniendo la razón molar de P/Ni:2/1. La reacción es llevada a cabo en un reactor Parr usando una cantidad estequiométrica de ácido levulínico con el agente nitrogenante en dioxano a 200°C y 50bar de H_2, usando 100mg de catalizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados de las cinéticas de reacción mostrados en la **Figura 1** respecto al efecto del soporte, donde los catalizadores Ni_2P/SiO_2 y Ni_2P/ZrO_2 no presentan diferencias significativas en la conversión de ácido levulínico, sin embargo, Ni_2P/TiO_2 presenta un comportamiento diferente a los otros dos, debido a que existe una selectividad hacia los intermediarios, pero no se promueve la hidrogenación. En cambio, Ni_2P/SiO_2 y Ni_2P/ZrO_2 no sólo promueven la reacción de condensación de los reactivos, si no que adicionalmente,

hidrogena los intermediarios para la obtención de 5-metil-2-fenilpirrolidona. La selectividad hacia 5-metil-2-fenilpirrolidona ha incrementado en el siguiente orden Ni_2P/TiO_2 < Ni_2P/ZrO_2 < Ni_2P/SiO_2. Adicionalmente, Ni_2P/SiO_2 fue comparado con Ni/SiO_2, y el catalizador Ni_2P/SiO_2 suprime el incremento de la γ-valerolactona en comparación al catalizador Ni/SiO_2, que promueve la hidrogenación y producción de γ-valerolactona. El mecanismo de aminación reductiva desde ácido levulínico incluye dos etapas de condensación, donde todos los catalizadores basados en Ni_2P han contribuido con estas etapas debido a la presencia de sitios ácidos promovida por el desplazamiento de la densidad electrónico del níquel debido al fósforo, aumentando los sitios ácidos de Lewis. El efecto del Ni_2P en los soportes ZrO_2 y SiO_2 permite la obtención del producto deseado, no obstante, en el caso del Ni_2P/TiO_2, la etapa de hidrogenación no se desarrolla, lo anterior, principalmente porque el hidrógeno adsorbido y el efecto del "*hydrogen spillover*" en la superficie de la TiO_2 es mucho menor que en los otros soportes, por ende, se promueve mayormente la etapa de condensación por sobre la hidrogenación.

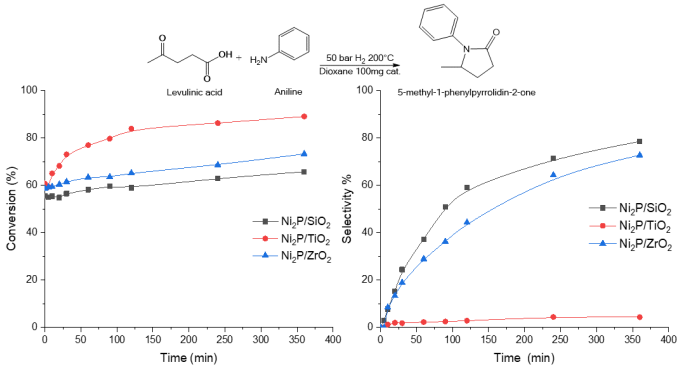


Figura 1: Conversión y selectividad en función del tiempo para Ni_2P

CONCLUSIONES:

En conclusión, el catalizador Ni_2P/SiO_2 muestra la mayor selectividad hacia la producción de pirrolidona en comparación a los otros soportes, observando la contribución de los sitios ácidos y la capacidad hidrogenante del catalizador. No obstante, Ni_2P/TiO_2 presenta la mayor conversión principalmente por promover la reacción de condensación, debido al menor hidrógeno presente en la superficie del TiO_2.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo es financiado por el FONDECYT postdoctoral N°3220395, FONDECYT 1220763 y Anid– *Millennium Science Initiative Program- Millennium Nuclei on Catalytic Process Towards Sustainable Chemistry (CSC) NCN2021_090*.

REFERENCIAS:

1- Touchy AS, Hakim Siddiki SMA, Kon K, Shimizu K. Heterogeneous Pt Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones
2- Bukhtiyarova M v, Bukhtiyarova GA. (2021). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021;143:110876.

CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO SOBRE CATALIZADORES DEL TIPO M_xN_y/CNTs (M=Co, Ni, Cu y Mo).

I.Pafian [a,b], C.Herrera[a,b], G.Pecchi[a,b], C.Sepúlveda[a,b], D.Arias [a,b], T.Fonseca [a,b] ,K.Lara [a,b].
[a]Depto. Físico-Química, Fac. Cs. Químicas, Universidad de Concepción, Chile.
[b]Millenium Nucleo on Catalytic Process towards Sustainable Chemistry (CSC), (Chile).

INTRODUCCIÓN

La valorización de la biomasa permite obtener compuestos de gran interés, entre los cuales se encuentra el ácido levulínico (AL), ya que, a partir de su transformación catalítica se pueden obtener compuestos químicos de mayor valor agregado que pueden ser usados como precursor de biodiésel o solventes químicos verdes. Nitruros de metales de transición se postulan como una buena fase activa por la presencia de sitios básicos, y la capacidad para almacenar hidrógeno intersticial que promueve la selectividad en la hidrogenación de enlace C=O.[1] Mo_2N/AC ha presentado buena actividad y selectividad HDO.[2] En cuanto a los nanotubos de carbono (CNT), diferentes estudios han encontrado que promueven el confinamiento de la fase activa, favoreciendo la dispersión y la estabilización de la fase metálica.[3] Por lo anteriormente expuesto, se estudia la actividad catalítica de nitruros de metales no-nobles (M=Co, Ni, Cu, Mo) soportados en CNT en la conversión catalítica selectiva de ácido levulínico hacia compuestos de mayor valor agregado.

METODOLOGÍA

Preparación de catalizadores: Los catalizadores del tipo M_xN_y/CNTs con 5% m/m del metal se prepararon mediante el método de impregnación incipiente de sus respectivas sales precursoras sobre el soporte CNT. Las muestras se dejaron a temperatura ambiente por 48 h y posteriormente fueron secadas a 100°C por 24 h. Para la nitruración del material, el sólido se purgo con N_2(g) por 30 min a temperatura ambiente, luego bajo flujo de NH_3(g) se calentó la muestra hasta 700°C con una velocidad de calentamiento de 1°C min^{-1}, y se mantuvo a esa temperatura por 2 h. Los catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de N_2 a -196°C, difracción de rayos X (DRX), reducción térmica programada de hidrógeno (RTP-H_2) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
Actividad catalítica: Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de AL, en un reactor batch, con una presión de 50 bar de H_2 y una temperatura de reacción de 200°C para una concentración de 0,200 molL^{-1} de AL en 50 mL de dioxano utilizando 50 mg de catalizador y hexadecano como estándar interno. Se tomaron muestras periódicamente en función del tiempo, y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases con detector FID.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los resultados de DRX (Fig 1) se identifica la formación de la fase nitruro de Co_4N y Mo_2N, mientras que para el Ni y Cu prevalece la fase óxido. Estos resultados están de acuerdo con los resultados de RTP-H_2 (Fig 2) donde se distingue la reducción de Co_4N a 300°C y Co^{+2} a Co^0 a 600°C, así Mo_2N a 310°C y MoO_2 a 610°C, mientras que para el Ni y Cu solo se detecta la reducción de Ni^{+2} a Ni^0 y Cu^{+2} a Cu^0. Adicionalmente, a partir de los resultados de TEM se detecta la formación de fases de nitruro al interior del CNT en los materiales de Mo y en menor medida en materiales de Co. Los resultados de adsorción de N_2 a -196°C (Tabla 1) sugieren una mayor nitruración en el catalizador de Mo, por la mayor disminución en la S_{BET} y V_p, lo cual concuerda con los resultados de obtenidos por TEM.

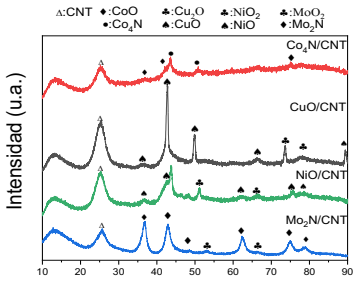


Figura 1. DRX Co_4N/CNT, CuO/CNT, NiO/CNT, Mo_2N/CNT.

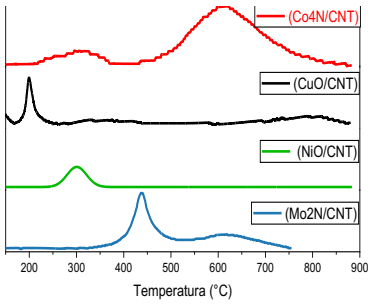


Figura2.TPR-H_2. Co_4N/CNT, CuO/CNT, NiO/CNT, Mo_2N/CNT

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores

	S_{BET}, m^2g^{-1}	V_{poro}, cm^3
CNT	241	0,43
Co_4N/CNT	235	0,32
CuO/CNT	226	0,36
NiO/CNT	237	0,33
Mo_2N/CNT	206	0,24

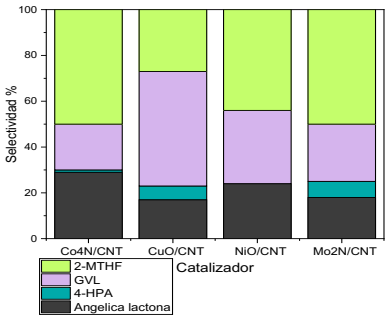


Figura 3. Selectividad al 10% de conversión de AL.

Se realizaron las medidas actividad catalítica a baja conversión para observar el comportamiento de los sitios activos en función de la nitruración de los catalizadores. La selectividad calculada al 10 % de conversión que se presenta en la Fig. 3 muestra que los catalizadores de Co_4N/CNT y Mo_2N/CNT presentan la mayor selectividad hacia 2-MTHF, asociado a la presencia de fase nitruro. Un resultado interesante es que la gamavalerolactona (GVL) no es el producto principal en esta reacción a diferencia de los reportado para otros catalizadores donde generalmente se obtiene del orden de 90-95 % de selectividad hacia este producto. El estudio de la influencia del soporte y propiedades ácido-base del catalizador están en proceso

CONCLUSIONES

Los materiales con fase de nitruro de Co y Mo tienen mayor conversión de AL hacia 2-MTHF, lo que indica que estos catalizadores son activos y selectivos hacia compuestos hidrogenados.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto FONDECYT 1120130, 3210008, 1210142 y Núcleo Milenio NM-CSC.

REFERENCIAS

[1] Wyvratt B., Gaudet J., Pardue D., Marton A., Rudic S., Mader E., Cundari T., Mayer J., Thompson L. Reactivity of Hydrogen on and in Nanostructured Molybdenum Nitride: Crotonaldehyde Hydrogenation. *ACS Catalysis*, (2016), 6 (9), 1-10.

[2] Ghampson I., Sepulveda C., Garcia R., Radovic L., Fierro J., Desisto W., Escalona N. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties. *Applied catalysis A: General*, (2012), (439-440), 111-124.

[3] Liu L., Lou H., Chen M. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/CNTs and bimetallic Cu-Ni/CNTs catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2016), 41 (33), 14721-14727.

NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN NANOTUBOS DE TiO_2 PARA FOTO-OXIDACIÓN SELECTIVA ALCOHOLES HACIA ALDEHIDOS

Henry Martínez[a,*], Cecilia C. Torres[b], Cristian H. Campos[a]

[a] Dpto de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.
[b] Dpto de Química, Facultad de Cs Exactas, Universidad Andrés Bello sede Concepción, Chile.

INTRODUCCIÓN

Dentro de las aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea en química fina es bien conocida la oxidación selectiva de alcoholes a aldehídos y/o cetonas, especialmente la del alcohol bencílico (BOH) a benzaldehído (BZ) usando nanopartículas (NPs) metálicas plasmónicas [1]. Las NPs de esta naturaleza son capaces de absorber luz en el rango de luz visible generando el efecto denominado resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR de sus siglas en inglés Localized Surface Plasmon Resonance) pudiendo fotoinducir procesos como la oxidación de alcoholes. Entre los sistemas plasmónicos, el oro (Au) ha sido el metal más estudiado ya que posee un plasmón de resonancia que se manifiesta en longitudes de onda que abarcan el espectro de luz visible entre los 500-600 nm [2]. En base a lo anterior, en este trabajo se propuso la síntesis de nanomateriales formados por nanopartículas de Au soportadas en nanomateriales de titanato de hidrógeno ($H_2Ti_3O_7$) en forma nanotubos (TNT) para ser evaluados como potenciales sistemas para la fotooxidación selectiva de BOH a BZ.

METODOLOGÍA

Los TNT se sintetizaron mediante el tratamiento hidrotermal a 110 °C, usando NPs de TiO_2 y 40 mL de una solución de 10 M de NaOH de acuerdo a metodologías previamente descritas en literatura por nuestro grupo de investigación [3]. Los catalizadores de Au soportado en los TNT fueron preparados mediante impregnación consecutiva (1.0, 3.0 hasta 5.0% en masa de oro), para ello el soporte fue dispersado y sonicado en agua. A continuación, fue adicionado el precursor de oro $[Au(en)_2Cl_3]$ necesario y se mantuvo en agitación durante 4 h. El sólido obtenido fue reducido con H_2 a 200 °C. Los materiales obtenidos se caracterizaron por TEM, DRX, DRS UV-vis, TG-O_2 e isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C. Los fotocatalizadores fueron evaluados en la oxidación selectiva de BOH empleando un reactor discontinuo de vidrio donde se cargó con 100 mg de catalizador, luz LED verde (~530 nm), acetonitrilo con burbujeo continuo de O_2 por un periodo de 3h de operación a una temperatura constante de 25 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las nanopartículas de oro fueron depositadas en los TNT se caracterizaron empleando TEM tal como se muestra en la Fig. 1. El tamaño observado para las NPs de Au permite corroborar que se consigue un crecimiento controlado de la fase metálica desde un promedio de 11 nm para el sistema $Au_{1.0}$/TNT hasta alcanzar un valor promedio de 42 nm para el sistema $Au_{5.0}$/TNT.

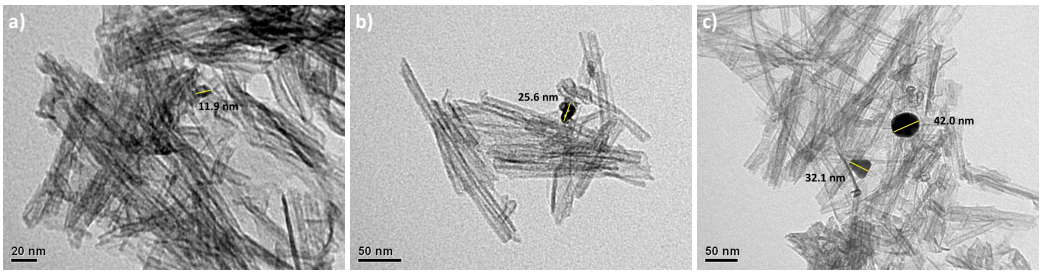


Figura 1. Micrografías TEM de los fotocatalizadores: a) $Au_{1.0}$/TNT, b) $Au_{3.0}$/TNT y c) $Au_{5.0}$/TNT.

En la Fig. 2 se muestra el espectro de absorción UV-vis de los nanomateriales preparados. TNT solo manifiesta absorción en la zona del UV mientras que los materiales que contienen Au en la superficie muestran una banda de absorción centrada alrededor de los 550 nm que corresponde al plasmón de resonancia. La intensidad del plasmón crece con el incremento del contenido de Au en el material lo que se correlaciona con la caracterización por TEM.

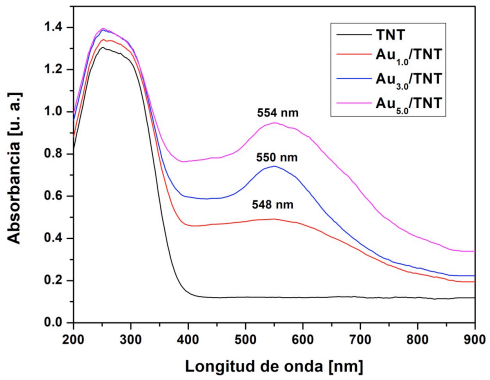


Figura 2. Espectros UV-Vis de los $Au_{1.0}$/TNT, $Au_{3.0}$/TNT y $Au_{5.0}$/TNT.

La caracterización por DRX mostró que las arquitecturas muestran perfiles típicos para la fase titanato de hidrógeno ($H_2Ti_3O_7$). En el caso de los catalizadores, a contenidos superiores a 1.0% en masa de Au se detecta la difracción para la fase metálica que se correlaciona con el tamaño promedio del cristal metálico en los sistemas $Au_{3.0}$/TNT y $Au_{5.0}$/TNT.

Los resultados preliminares de actividad catalítica muestras que los sistemas son moderadamente activos y muy selectivos a la transformación de BOH a BZ a las 3h de reacción alcanzando una tendencia en actividad creciente como $Au_{5.0}$/TNT > $Au_{3.0}$/TNT > $Au_{1.0}$/TNT.

CONCLUSIONES:

Se lograron preparar fotocatalizadores en base a Au soportados en TNT que mostraron ser moderadamente activos y de elevada selectividad a la producción del BZ a partir de la fotooxidación de BOH empleando como fuente radiante luz LED verde. Se espera poder mejorar la eficiencia del proceso ajustando las condiciones operacionales como el tiempo de irradiación y/o la naturaleza del solvente.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto postdoctorado FONDECYT 3230341.

REFERENCIAS:

1- Z. Wang, J. Feng, X. Li, R. Oh, D. Shi, O. Akdim, M. Xia, L. Zhao, X. Huang, G. Zhang, Journal of Colloid and Interface Science, 588 (2021) 787-794.
2- J.C. Scaiano, K.G. Stamplecoskie, G.L. Hallett-Tapley, , Chem Commun (Camb), 48 (2012) 4798-4808.
3- C.C. Torres, V.A. Jiménez, C.H. Campos, J.B. Alderete, R. Dinamarca, T.M. Bustamente, B. Pawelec, Molecular Catalysis, 447 (2018) 21-27.

AMINACIÓN REDUCTIVA DE ALCOHOL FURFURÍLICO CON ANILINA MEDIANTE AUTOTRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO CATALIZADORES DE Pd/TiO_2

John A. Vergara[a], Luis E. Arteaga-Pérez[b] y Cristian H. Campos[a]

[a]Departamento de Fisioquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile
[b]Laboratory of Thermal and Catalytic Processes (LPTC-UBB), Universidad del Bío-Bío, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería en Maderas, Concepción, Chile

INTRODUCCIÓN

Las furfurilaminas (FAMs) N-alquiladas representan a una clase de sustancias altamente reconocidas por su actividad biológica encontrándose en medicamentos como Barmastina, Furtethonium, Furesomida, entre otros [1]. Una alternativa para producir estos compuestos, fundamentalmente aquellos basados en anilina (AN) como amina, implica el uso de catalizadores metálicos que pueden operar en fase heterogénea mediante procesos de "borrowing" o "autotransferencia" de hidrógeno (BH) [2]. Es conocido el efecto del Pd como fase activa en procesos de hidrogenación/deshidrogenación por lo que surge como un metal interesante de estudiar en este proceso [3]. Por lo anterior es que este trabajo se basa en la preparación de FAMs vía síntesis *one-pot* empleando alcohol furfurílico (FOL) y anilina (AN) utilizando catalizadores en base a Pd – con diferente carga metálica – soportado en TiO_2 como una alternativa viable para preparar en una sola etapa el compuesto N-furfurilanilina (NFAN) evitando el uso de H_2 *ex situ* como agente reductor.

METODOLOGÍA

Los catalizadores se prepararon por impregnación de $PdCl_2$ (Merck®) disuelto en metanol sobre TiO_2-antasa (AlfaAesar®) comercial para preparar 1.0g de catalizador a 0.25%, 0.50% y 1.0% en masa de metal, respectivamente. Los sólidos impregnados fueron calcinados a 300°C por un tiempo de 2 horas. Luego los sistemas fueron reducidos empleando un flujo de H_2 de 30 mL/min desde temperatura ambiente hasta 200°C a una rampa de calentamiento de 5°C/min y manteniendo esa temperatura por 1 hora. Los catalizadores fueron caracterizados empleando técnicas de AAS, DRX, isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C, TEM y TPR-H_2. La actividad catalítica se evaluó en un reactor discontinuo tipo Parr® usando 50 mg de catalizador y asegurando en cada media una relación n_{FOL}/n_{Pd} = 250 y n_{FOL}/n_{AN} = 1.0. Las condiciones de operación fueron 120°C, agitación de 700 rpm empleando Ar como atmósfera inerte (2.0 bar) y diferentes solventes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización por AAS mostró que catalizadores poseen contenidos metálicos cercanos a los valores nominales. Las isotermas de adsorción mostraron que la S_{BET} del soporte es de 150 m^2/g y no muestra cambios significativos posterior a la adición del metal lo que se correlaciona con el bajo contenido metálico que se determinó por AAS. La caracterización por TEM mostró que los catalizadores poseen tamaños de partícula promedio que oscilan entre los 1.0 – 2.2 nm, 2.1 – 3.8 nm y 5.1 – 6.4 nm para los sistemas 0.25Pd/TiO_2, 0.50Pd/TiO_2 y 1.0Pd/TiO_2, respectivamente. Sin embargo, en el caso de DRX solo se detecta los perfiles difracción del soporte en los 3 catalizadores, lo que se atribuye a los tamaños de partícula promedio detectados por TEM, que son más pequeños que los que permite detectar la técnica de DRX. El TPR-H_2 del soporte y del sistema 0.25Pd/TiO_2 sólo mostraron línea base en todo el rango de temperaturas estudiado. Se sugiere, de acuerdo con estudios previos reportados en literatura [4], que el Pd al estar en baja concentración se reduce

espontáneamente a temperatura ambiente al inicio del análisis por lo que no se logra evidenciar su reducción. Sin embargo, los catalizadores 0.5Pd/TiO_2 y 1.0Pd/TiO_2 muestran una señal de reducción alrededor de los 50-70°C la que se atribuye a la reducción del Pd^{2+} a Pd^0 de *clusters* de mayor tamaño lo que esta en línea con los resultados obtenidos por TEM.

La actividad catalítica del sistema de 0.5Pd/TiO_2 se estudió, como catalizador control, en diferentes solventes como se muestra en la Tabla 1, con el fin de evaluar el efecto del solvente en la obtención de NFAN. Los resultados muestran que el catalizador es capaz de obtener conversiones de FOL > 80% sólo en acetato de etilo y 1,4-dioxano. Sin embargo, se evidencia un cambio significativo en la selectividad, siendo el 1,4 dioxano el solvente que muestra una mayor eficiencia en la obtención de NFAN.

Tabla 1. Resultados actividad catalítica de 0.5Pd/TiO_2 a 6h de reacción.

Solvente	Conversión	Selectividad		
		NFAN	Imina	Otros
Acetato de etilo	84.7	10.2	25.4	64.4
Ciclohexano	12.0	57.6	10.6	31.8
Tolueno	26.9	48.9	25.1	26.0
1,4-dioxano	100	86.6	13.7	0

Además, se realizó el estudio del efecto del contenido metálico empleando 1,4-dioxano como solvente a 6h de reacción donde se logra ver un efecto importante de la selectividad de la reacción pues el sistema 0.25Pd/TiO_2 mostró menor actividad (conversión del 80%) pero una elevada selectividad a la NFAN (> 99%) mientras que el sistema 1.0Pd/TiO_2 mostró una elevada actividad, pero acumulación del intermedio imina en el medio de reacción con una selectividad del 41.2%

CONCLUSIONES

Se logró preparar catalizadores con diferente tamaño de partícula de Pd soportados en TiO_2-anatasa los que fueron activos en la obtención de NFAN a partir de la autorreferencia de hidrógeno catalítica de FOL y AN. Estos resultados preliminares deben ser complementados con otras técnicas de caracterización y experimentos control para poder discriminar el efecto del tamaño de partícula metálica en la performance catalítica.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto Fondecyt Regular 1190064 y 1231352. J. Vergara agrede a ANID por su beca de estudios de doctorado 21220189.

REFERENCIAS:

1- L. Jia, X. Wang, X. Gao, M. Makha, X.-C. Wang, Y. Li, Green Synth. Catal. 3 (2022) 259-264.
2- K.-i. Shimizu, Catal. Sci. Tech, 5 (2015) 1412-1427.
3- E. Podyacheva, O.I. Afanasyev, D.V. Vasilyev, D. Chusov, ACS Catal. 12 (2022) 7142-7198
4- E. Pachatouridou, E. Papista, E.F. Iliopoulou, A. Delimitis, G. Goula, I.V. Yentekakis, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 815-821

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES VO SOPORTADOS SOBRE CNT FUNCIONLIZADOS CON -COOH Y -NH_2

Pedro Rodríguez[a,d], Carolina Parra[b,d], J. Noe Díaz de León[c], Gina Pecchi[a,d], Catherine Sepúlveda[a,d]

[a] Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129, Universidad de Concepción, Chile.
[b] Laboratorio de Recursos Renovables, Centro de Biotecnología, Universidad de Concepción, Chile.
[c] Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, B. C. México.
[d] Millennium Nuclei on Catalytic Process towards Sustainable Chemistry (CSC), (Chile).

INTRODUCCIÓN

Emplear el vanadio soportado sobre nanotubos de carbono (CNTs), constituye una alternativa a los sistemas homogéneos en reacciones de oxidación de la biomasa[1]. La insolubilidad de los nanotubos permite ser utilizados como soporte de catalizadores heterogéneos en medio acuoso; y la presencia de grupos funcionales superficiales[2] (-COOH y -NH_2) como puntos de anclaje para que formas oxidadas del V queden soportadas sobre la superficie de los CNTs[3]. En este trabajo se determinan las propiedades fisicoquímicas de los CNTs y los catalizadores de VO soportados sobre este tipo de materiales, permite conocer la acidez y basicidad que presentan los CNTs[4], la degradación que experimentan los CNTs al ser tratados química y térmicamente[5] durante la impregnación del V, conocer las especies de C, O, N y V en los diferentes materiales sintetizados, y los estados de oxidación del vanadio. Estos materiales serán potencialmente utilizados en la oxidación parcial del furfural[1].

METODOLOGÍA:

Los catalizadores de óxido de vanadio soportados en CNTs se prepararon sobre CNTs comerciales, sin funcionalizar y funcionalizados con grupos -COOH y -NH_2 por el método de impregnación húmeda. Los CNTs y catalizadores fueron caracterizados por análisis químico elemental (AQE) por espectroscopía de absorción atómica (EAA), difracción de rayos X (DRX), análisis textural (S_{BET}), análisis térmico (TGA-DTG), espectroscopia Raman, desorción a temperatura programada de NH_3 y CO_2 (DTP-NH_3 y CO_2) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

En la Tabla 1, los valores de S_{BET} disminuyen al impregnar los CNTs con V, y las medidas de DTP de NH_3 y CO_2 indican que todos los CNTs presentan propiedades ácido-base, con mayor presencia de sitios débiles tanto ácidos como básicos[2], entre 200 y 350°C.

Tabla 1: Contenido en %V por EAA, propiedades texturales y O/V superficial de los catalizadores VO/CNTs.

Soportes - Catalizador	V* (%m/m)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	O/V^{IV}	O/V^{V} (Superficial)
CNT – VO/CNT	6.6	241 - 160	2.0	2.5
CNT-COOH – VO/CNT-COOH	3.8	234 - 158	2.0	2.5
CNT-NH_2 – VO/CNT-NH_2	3.3	222 - 118	2.0	2.5

* %V nominal 8.71. O/V por XPS.

Figura 1, se muestran los DRX de los CNTs y de los catalizadores; los picos a 26 y 42° en *2θ* son característicos de los CNTs[4], y no se detectaron picos de difracción asociados a las

fases del vanadio, permitiendo inferir que dichas fases se consiguen bien dispersas sobre la superficie de los nanotubos. Los espectros Raman muestran que los catalizadores soportados producen un colapso parcial de la estructura con presencia de material tipo carbón amorfo[5], coherente con la disminución de la intensidad de los picos de DRX. En la Figura 2, los espectros XP del V2p, muestran dos componentes una 516.4 y otra a 517,5 eV correspondientes a la presencia de V^{IV} y V^{V} en su forma de óxidos VO_2 y V_2O_5 y cuyas O/V superficiales (Tabla 1) son 2 y 2.5, respectivamente[6]. El espectro XP del N1s en el VO/CNT-NH_2, indica que la señal a 402.8 eV[2] se deba a una interacción entre el V y el N del CNT-NH_2.

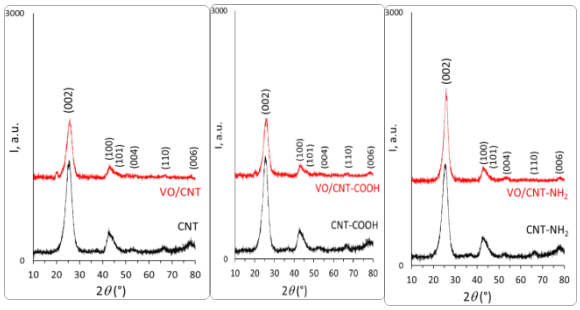


Figura 1. DRX para CNTs y VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH_2.

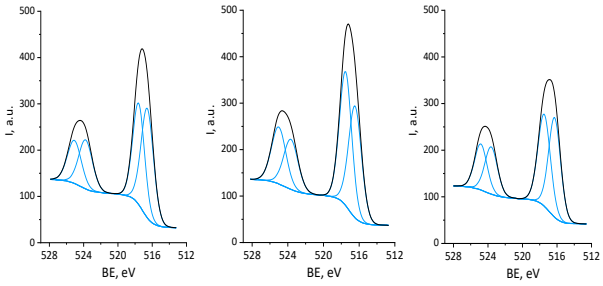


Figura 2. Espectros XP V2p de VO/CNT, VO/CNT-COOH, VO/CNT-NH_2

CONCLUSIONES:

Se logró determinar el contenido en %V en el siguiente orden 6.6V/CNT>3.8V/CNT-COOH>3.3V/CNT-NH_2. La presencia de carbón amorfo fue determinada por Raman, esto conlleva a la pérdida del ordenamiento y estructura de los CNTs por la presencia del V; así como la disminución de la S_{BET} hasta un 30%. Las fases de V más probables presentes en la superficie de los CNTs son VO_2 y V_2O_5 determinadas por XPS. El N en el CNT-NH_2, parece tener una interacción con el V, debido a la aparición de una señal a 402.8 eV del espectro XP, y es la única diferencia respecto a los otros CNTs empleados en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen por el soporte financiero al Fondecyt 1220130, ANID MN CSC NCN2021-090. FONDEQUIP EQM 160070.

REFERENCIAS:

1- Z. Tang, W. Deng, Y. Wang, E. Zhu, X. Wan, Q. Zhang, Y. Wang, Chem Sus Chem, 7 (2014) 1557-1567.
2- R.P. Rocha, J.P.S. Sousa, A.M.T. Silva, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Applied Catalysis B: Environmental, 104 (2011) 330-336.
3- B. Ye, S-I. Kim, M. Lee, M. Ezazi, H-D. Kim, G. Kwon, D.H. Lee, RSC Advances, 10 (2020) 16700-16708.
4- T. Belin, F. Epron, Materials Science and Engineering B 119 (2005) 105-118.
5- Y.Ch. Choi, K. InMin, M. S. Jeong Journal of Nanomaterials 2013 (2013) 615915.
6- J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, J.E. Spec. Rel. Phen. 71 (1995) 249-261.

SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

BIOGRAFÍAS DE PLENARISTAS Y PREMIOS

DIVISIÓN DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN
División de la Sociedad Chilena de Química

PEDRO ÁVILA GARCÍA

SCOPUS Author ID: 7006694430
ORCID https://orcid.org/0000-0002-0212-941X
PLENARISTA INVITADO

Trayectoria: El profesor Ávila ha centrado su atención en el desarrollo de catalizadores para ser utilizados industrialmente en procesos de descontaminación atmosférica, teniendo como resultado de sus investigaciones 90 Publicaciones en revistas y 13 Patentes de invención, de las cuales 9 han sido licenciadas a empresas e instaladas industrialmente.
Destaca su contribución a la estructuración de materiales porosos en diferentes formas geométricas, especialmente en estructuras de panal de abeja (monolitos), adaptando las propiedades de los catalizadores a las necesidades dinámicas de fluidos impuestas por los sistemas industriales de descontaminación, lo que permite su implementación industrial.
En 2008 se unió al Prof: Miguel A. Bañares, experto en caracterización avanzada de catalizadores mediante espectroscopía Raman "operativa" para formar el grupo "Espectroscopia y Catálisis Industrial" (SPEICAT), lo que les permite abordar el estudio de catalizadores industriales desde un punto de vista básico y así profundizar en estudios más detallados de las fases activas implicadas en los diferentes procesos estudiados.
Entre otros cargos ha sido: Vicedirector del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC (2002-2005 y 20014-2018), Jefe del Departamento de Ingeniería de Procesos Catalíticos, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC (1995-2002), representante Español en la FISOCAT (2017-2023).

JOAN M. RODRIGUEZ DIAZ
SCOPUS Author ID: 56625718200
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3791-8849
PLENARISTA INVITADO

Trayectoria: Licenciado en Ciencias Químicas (2003) y Master en Análisis de Procesos en la Industria Química (2007) por la Universidad Central de Las Villas. Doctorado en Química con mención en Química Analítica (2013), así como dos postdoctorados en la Universidad Federal de Pernambuco (2014-2015). Actualmente Profesor Principal II, Investigador Principal III, Coordinador de la Maestría en Ingeniería Química y Coordinador del Laboratorio de Análisis Químicas y Biotecnológico en la Universidad Técnica de Manabí (Ecuador). Desde 2019 y hasta la actualidad Profesor Visitante del Programa de Posgrado en Ingeniería Química en la Universidad Federal da Paraíba (Brazil). Director de varios proyectos de investigación y colaborador en otros proyectos, con universidades de Brazil, Portugal y Cuba. Tutor de estudiantes de varios estudiantes de Doctorado (8) y de maestrías (18), en programa de postgrado en la Instituto Politécnico de Leiria (Portugal), Universidad Técnica de Manabí (Ecuador), Universidade Federal de Pernambuco y Universidade Federal da Paraíba (Brazil). Ha publicado 12 capítulos de libros (Springer) y más de 45 trabajos de investigación (Scopus/WoS). Revisor de varias revistas, entre ellas, Research on Chemical Intermediates, Journal of Environmental Chemical Engineering, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences y Journal Cleaner and Production. Experiencia en Química Ambiental, en áreas de bio-sorción, nuevos materiales biadsorbentes, procesos de oxidación avanzados (AOP).

JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ

SCOPUS Author ID: 56677928400
ORCID: **http://orcid.org/0000-0002-5828-8583**
PLENARISTA INVITADO

Jorge Noé Díaz de León Hernández es Investigador Titular B de tiempo completo adscrito al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM desde 2017 y pertenece al Sistema Nacional de Investigadores de México con la distinción de Nivel 2. Además fue **vicepresidente** de la Academia de Catálisis AC México para el periodo 2022-2023 y **vicepresidente** de la Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis (FISOCAT) para el periodo 2022-2026.

Es Ingeniero Químico, realizó la maestría y el doctorado en la Universidad Autónoma Metropolita unidad Iztapalapa (1999-2010). Realizó sus estudios de doctorado en el marco del programa de cooperación de posgrado (PCP) Francia-México con los Dres. Michel Vrinat y José A. de los Reyes Heredia como asesores. Después realizó dos posdoctorados en proyectos relacionados a la producción de hidrocarburos ultra-limpios. Está interesado en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales nanométricos y de óxidos mixtos en diversas reacciones como **hidrodesulfuración**, **deshidratación de alcoholes, desplazamiento de vapor de agua, hidrogenación de CO_2, y fotodegradación de compuestos recalcitrantes**. Además, desarrolla infraestructura para la evaluación de materiales nanométricos in situ e in operando.
Ha publicado 76 artículos en revistas internacionales indizadas, tiene más de 1450 Citas a sus trabajos y un índice Hirsch de 20. Cuenta con un desarrollo tecnológico y dos patentes, una nacional y otra internacional en USA. Ha graduado a 12 alumnos de licenciatura, a 9 de maestría y a 1 de doctorado. Ha dictado conferencias y seminarios en diversos foros y presentado cerca de 140 trabajos en congresos nacionales e internacionales, impartido 30 cursos en diversas entidades académicas como la UAM-I, el CICESE, el CNyN-UNAM y en la Universidad de Concepción de Chile. Ha sido **Editor invitado** de las revistas Frontiers in Materials, Journal of the Mexican Chemical Society, Topics in Catalysis y de Catalysis Today, revisor de más de 10 revistas internacionales, de proyectos DGAPA y de CONAHCyT. Es **presidente** del Colegio del CNyN-UNAM 2021-2023, miembro del comando de respuesta a incidentes por derrames de hidrocarburos de la Secretaría de Marina segunda región Naval y perito certificado en hidrocarburos registrado en el estado de Baja California.

Mantiene colaboraciones a nivel nacional con la Universidad Autónoma Metropolitana, la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, la Universidad Autónoma de Sinaloa, el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Mientras que a nivel internacional colabora con el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid, España, el Instituto per lo Studi de Material Nanostrutturati de Palermo Italia así como con la Pontificia Universidad Católica de Santiago y la Universidad de Concepción, ambas en Chile.

GINA PECCHI SÁNCHEZ

SCOPUS Author ID: 7003407242
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8463-6361
PREMIO SENIOR: DIVISIÓN DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN
SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA

Trayectoria: Gina Angela Pecchi Sánchez, es Dra en Ciencias c/m en Química de la Universidad de Concepción y Profesora Titular de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile. Actualmente es la directora de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción y Directora del Programa de Doctorado en Ciencias con mención en Química de la misma universidad. Además, es Directora Alterna del Proyecto Núcleo Milenio de Procesos Catalíticos para una Química Sustentable (MN CSC) y Presidenta de la Federación Iberoamericana de Sociedades Catalíticas (FISOCAT) siendo también la representante Iberoamericana de esta organización ante la International Association of Catalysis (IACCS).

Su línea de investigación es la síntesis de materiales por el método sol-gel, óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y catalizadores nanoestructurados tipo core@shell para ser utilizados en reacciones de valorización de moléculas plataforma derivadas de la biomasa. En su destacada trayectoria cuenta con más de un centenar de publicaciones en las revistas más importantes de su área, decenas de estudiantes de doctorado y magister formados, así como un destacado apoyo a la formación de pregrado.

CARLA HERRERA

SCOPUS Author ID: 56625718200
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1001-1905

PREMIO JOVEN FISIOCAT (MEJOR TESIS DE DOCTORADO)
Federación Iberoamericana de Sociedades Catalíticas

Trayectoria: La Dra. Carla Herrera es profesora asistente del departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción y obtuvo su grado de Doctor en Química en la Pontificia Universidad de Católica de Chile el año 2020. Su investigación se encuentra centrada en la valorización de derivados furánicos provenientes de la biomasa hacia productos químicos de mayor valor agregado a través de procesos catalíticos tales como hidrogenación y oxidación parcial sobre catalizadores a base de carbono. Actualmente, la Dra. Herrera es editor revisor y miembro del consejo editorial de la revista *Nanoscience-Frontier in Chemistry* e investigador responsable del proyecto Fondecyt *"Catalytic conversion of biomass-derived furans to value-added acid anhydrides and dicarboxylic acids over new perovskite/carbon hybrid Catalysts".*

Su investigación de postgrado estuvo enfocada en la transformación catalítica de furfural sobre catalizadores nanohíbridos del tipo metal/CNT-funcionalizados en la interfase de sistemas en emulsión.