



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

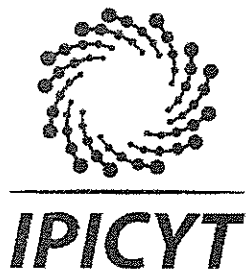
**Síntesis de materiales mesoporosos de SiO_2 y
sus aplicaciones en síntesis de azoxibenceno e
inactivación de *Tetraselmis suecica***

Tesis que presenta
Silvia Mares Barbosa

Para obtener el grado de
Maestra en Nanociencias y Materiales


Director de Tesis:
Dr. Vicente Rodríguez González

San Luis Potosí, S.L.P., octubre de 2017



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Síntesis de materiales mesoporosos de SiO₂ y sus aplicaciones en síntesis de azoxibenceno e inactivación de Tetraselmis suecica*" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Silvia Mares Barbosa** y aprobada el nueve de octubre del dos mil diecisiete por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



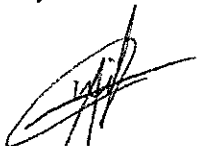
Dr. Vicente Rodríguez González
Director de la tesis



Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Marco Martín González Chávez
Miembro del Comité Tutorial



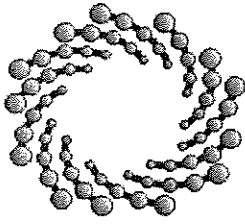
Dr. Agileo Hernández Gordillo
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea (LANOCAT) de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (592102) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. La beca mixta de para estancias en el extranjero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (712882). Un apoyo del *Global Research Laboratory (GRL)* de la Universidad “*Sun Moon*” de Corea del Sur. Tres apoyos por el Comité de Becas de la División de Materiales Avanzados, IPICYT, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 029 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 9 días del mes de octubre del año 2017, se reunió a las 11:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Agileo Hernández Gordillo	Presidente	UNAM
Dr. Marco Martín González Chávez	Secretario	UASLP
Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Sinodal	IPICYT
Dr. Vicente Rodríguez González	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Silvia Mares Barbosa

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de materiales mesoporosos de SiO₂ y sus aplicaciones en síntesis de azoxibenceno e inactivación de Tetraselmis suecica

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vicente Rodríguez González

El Jurado, después de deliberar, determinó

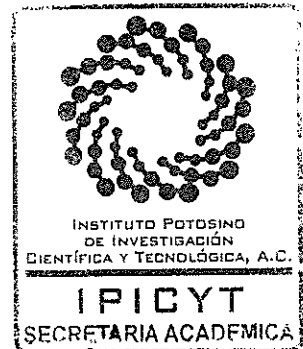
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 12:45 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 9 días del mes de octubre de 2017.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mi familia, amigos y profesores que me han ayudado a lo largo de mi trayectoria académica.

*<<Son muchas las manos y corazones
que contribuyen al éxito de una persona>>
-Walt Disney*

Agradecimientos

Estoy especialmente agradecida con mi familia y amigos por su apoyo incondicional brindado durante esta etapa.

En particular, me gustaría dar las gracias al Dr. Vicente, Dr. Haret, Dr. Marco y Dr. Agileo por su paciencia y contribuciones a este proyecto.

Agradecer también al Prof. Soo W. Lee y a su grupo de trabajo Yuwaraj, T. H. Kim, S.H. Kim, Gobinda, Bhupendra, Khagendra, Chhabilal, Schindra, Huyhao, Nguyen y Phuc del *Global Research Laboratory (GRL), Sun Moon University*, Corea del Sur.

A mis compañeros y excompañeros Etel, Claudia, Marisa, Carolina, Gloria, Paola, Sara, Victoria, Edi, Kim, Alberto, Jorge, Facundo, Roberto y principalmente con Blanquita del Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea, IPICYT, A. C.

Expresarle mi gratitud a Mauricio por todo el apoyo recibido durante este periodo.

A I.Q. Ma. Guadalupe Ortega Salazar y I.Q. Ma. del Carmen Rocha Medina y al al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

A M.C. Ana Iris Peña Maldonado, M.C. Beatriz A. Rivera Escoto, M.C. Fabiola E. Figueroa Cervantes y Dra. Gladis J. Labrada Delgado y Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

A Biol. Salvador Ámbriz Granados del departamento de Biología y Dr. Braulio Gutiérrez Medina, por facilitar el uso de sus equipos.

Al IPICYT, A.C. y su personal por las atenciones recibidas.

A las becas nacional (592102) y movilidad en el extranjero (291062) otorgadas por CONACYT.

ÍNDICE

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE TESIS.....	I
CRÉDITOS INSTITUCIONALES.....	II
ACTA DE EXAMEN.....	III
DEDICATORIA.....	IV
AGRADECIMIENTOS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
RESUMEN.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
INTRODUCCIÓN.....	XVI
OBJETIVOS.....	XVIII
HIPÓTESIS.....	XIX
SECCIÓN 1.....	1
1 MATERIALES MESOPOROSOS	2
1.1 Dióxido de silicio	3
1.1.1 Métodos de síntesis de SiO ₂	4
1.1.2 Aplicaciones de SiO ₂	5
SECCIÓN 2.....	6
2 INACTIVACIÓN DE MICROALGAS (ANTECEDENTES)	8
2.1 Marea verde (<i>Tetraselmis suecica</i>)	8
2.2 Óxido de aluminio	10
2.3 Plata.....	10
2.3.1 Uso como agente antimicrobiano	11
2.4 Recubrimientos de materiales.....	11
2.4.1 Método sonoquímico	12
2.4.2 Adsorción.....	12
2.5 Liberación controlada.....	12

3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
3.1	Síntesis de SiO_2NS_s con diferente concentración de tensoactivo	15
3.2	Síntesis de Al_2O_3	16
3.3	Recubrimiento del material sobre espumas vítreas y perlita	17
3.3.1	Recubrimiento por sonoquímica	18
3.3.2	Recubrimiento por adsorción.....	18
3.4	Adsorción y liberación de carvacrol sobre SiO_2 y Al_2O_3	19
3.4.1	Adsorción de Car	19
3.4.2	Liberación de Car	19
3.4.3	Curva de calibración de Car	19
3.5	Caracterización	20
3.5.1	Microscopia electrónica de barrido (<i>SEM</i>)	20
3.5.2	Difracción de rayos X (<i>XRD</i>).....	20
3.5.3	Dispersión de rayos X a bajo ángulo (<i>SAXS</i>)	21
3.5.4	Fisorción de N_2	21
3.5.5	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (<i>FT-IR</i>)	21
3.5.6	Inactivación de <i>T. suecica</i> con FWGS y perlita	21
3.5.7	Inactivación de la marea verde con carvacrol.....	22
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1	Nanoesferas de dióxido de silicio (SiO_2NSs)	23
4.2	Óxido de aluminio	26
4.3	Recubrimientos de SiO_2NSs y Al_2O_3 sobre FWGS y perlita.....	27
4.3.1	Evaluación en marea verde (microalga <i>Tetraselmis suecica</i>).....	30
4.4	Funcionalización de Car en SiO_2NSs y Al_2O_3	32
5	CONCLUSIONES	35

6	PERSPECTIVAS	36
	SECCIÓN 3	37
7	SÍNTESIS DE AZOXIBENCENO (ANTECEDENTES).....	38
7.1	Catálisis.....	40
7.1.1	Catálisis homogénea	40
7.1.2	Catálisis heterogénea	41
7.2	Dióxido de titanio.....	42
7.3	Óxido de tungsteno	42
7.4	Óxidos mixtos.....	43
7.4.1	Dióxido de silicio y óxido de aluminio	43
7.4.2	Dióxido de silicio y dióxido de titanio	43
7.5	Plata su uso como catalizador	43
8	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	44
8.1	Síntesis de TiO_2	45
8.2	Óxidos mixtos.....	45
8.3	Impregnación vía húmeda de Ag y WO_3	45
8.4	Evaluación en la reacción de oxidación de $phNH_2$ a AZY	46
8.4.1	Curvas de calibración de anilina y azoxibenceno	47
9	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
9.1	Evaluación parte I	49
9.1.1	Caracterización de óxidos mixtos	49
9.1.2	Evaluación en la reacción de oxidación de $phNH_2$	53
9.2	Evaluación parte II.....	56
9.2.1	Evaluación en la reacción de oxidación de $phNH_2$	58
10	CONCLUSIONES.....	67

11	PERSPECTIVAS.....	68
	BIBLIOGRAFÍA.....	69
	ABREVIATURAS.....	76
	GLOSARIO.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 <i>Reactivos empleados en el procedimiento experimental</i>	15
Tabla 3.2 <i>Concentraciones de CTAB</i>	16
Tabla 4.1 <i>Propiedades texturales de SiO₂NSs y Ag-SiO₂NSs</i>	26
Tabla 4.2 <i>Propiedades texturales de Al₂O₃ y Ag- Al₂O₃</i>	27
Tabla 8.1 <i>Reactivos empleados en el procedimiento experimental</i>	44
Tabla 8.2 <i>Condiciones de reacción</i>	46
Tabla 9.1 <i>Área superficial, volumen y tamaño de poro</i>	52
Tabla 9.2 <i>Área superficial, volumen y tamaño de poro</i>	57

ÍNDICE DE FIGURAS

	Título	Página
Figura 1.1	<i>Clasificación de materiales porosos de acuerdo a su tamaño de poro [1]</i>	2
Figura 1.2	<i>Diagrama de crecimiento de partículas de SiO₂ durante el crecimiento multietapa por hidrólisis de TEOS en medio alcohol-agua-amoniaco [7]</i>	5
Figura 2.1	<i>Imagen de la microalga T. suecica vista con un objetivo 10x</i>	9
Figura 2.2	<i>Materiales porosos: espuma vítrea (izquierda) y perlita (derecha)</i>	11
Figura 2.3	<i>Planta de tomillo y estructura de carvacrol</i>	14
Figura 3.1	<i>Procedimiento experimental para inactivación de microalgas</i>	15
Figura 3.2	<i>Recubrimiento por sonoquímica</i>	18
Figura 3.3	<i>a) Espectros UV-Vis de las disoluciones de Car, b) Curva de calibración de Car</i>	20
Figura 3.4	<i>Ensayo de inactivación de marea verde</i>	22
Figura 4.1	<i>Imágenes SEM e histogramas de las SiO₂NSs con la variación de CTAB: a) 0.92 mM (D=103±14.4 nm), b) 2.2 mM (D=94±13 nm), c) 4.4 mM (D=216±30) y d) 6.6 mM (D=217±40)</i>	23
Figura 4.2	<i>a) Difractogramas de XRD y b) bajo ángulo de las SiO₂NSs</i>	24
Figura 4.3	<i>Ag-SiO₂NSs: a) Imagen SEM de electrones retrodispersados y EDS; b) Difractograma de DRX y diagrama de palillos de Ag</i>	25
Figura 4.4	<i>Isotermas de fisisorción de N₂: a) SiO₂NSs y b) Ag-SiO₂NSs</i>	25
Figura 4.5	<i>a) Imagen SEM e histograma de Al₂O₃; b) Difractogramas</i>	26

XRD de Ag-Al₂O₃ y Al₂O₃

Figura 4.6	<i>Isotermas de fisisorción de N₂: a) Al₂O₃ y b) Ag-Al₂O₃</i>	27
Figura 4.7	<i>Imágenes SEM de los recubrimientos sobre FWGS: a) y b) FWGS, c) SiO₂NSSs, d) Ag-SiO₂NSSs, e) Al₂O₃, f) Ag-Al₂O₃</i>	28
Figura 4.8	<i>Imágenes SEM de los recubrimientos sobre perlita: a) y b) perlita, c) SiO₂NSSs, d) Ag-SiO₂NSSs, e) Al₂O₃, f) Ag-Al₂O₃</i>	30
Figura 4.9	<i>Gráficas de inactivación de Tetraselmis suecica con a) FWGS y b) Perlita</i>	31
Figura 4.10	<i>Espectros de espectroscopia infrarroja: a) Carvacrol y b) materiales funcionalizados</i>	33
Figura 4.11	<i>a) Adsorción y b) Liberación de Car</i>	33
Figura 4.12	<i>a) Porcentajes adsorción/liberación de Car, b) Inactivación de T. suecica con Car</i>	34
Figura 7.1	<i>Rutas de oxidación de anilina [42]</i>	39
Figura 7.2	<i>Pasos del ciclo catalítico heterogéneo sobre un sólido mesoporoso [3]</i>	41
Figura 8.1	<i>Procedimiento experimental</i>	44
Figura 8.2	<i>Procedimiento empleado para la oxidación de anilina</i>	47
Figura 8.3	<i>a) Cromatogramas de anilina y b) Curva de calibración de anilina</i>	48
Figura 8.4	<i>a) Cromatogramas de azoxibenceno y b) Curva de calibración de azoxibenceno</i>	48
Figura 9.1	<i>Imágenes SEM de electrones retrodispersados y EDS: a) AIP-SiO₂, b) TiP-SiO₂, c) Ag/AIP-SiO₂ y d) Ag/TiP-SiO₂</i>	49
Figura 9.2	<i>Imagen SEM de electrones retrodispersados de Ag/AIP-SiO₂ con el histograma de diámetro de AgNPs (a) y mapeo (b)</i>	50
Figura 9.3	<i>Imagen SEM de electrones retrodispersados de Ag/TiP-SiO₂ con el histograma de diámetro de AgNPs (a) y mapeo (b)</i>	51
Figura 9.4	<i>Difractogramas de los materiales a base de: a) Al₂O₃ y b)</i>	52

	<i>TiO₂</i>	
Figura 9.5	<i>Isotermas de fisisorción N₂ y gráficos de distribución de tamaño</i>	53
Figura 9.6	<i>a) Gráfica de conversión (rojo), selectividad (azul) y rendimiento (verde) de la reacción de oxidación de phNH₂ a AZY bajo las condiciones del inciso A) de la Tabla 2.4; b) Cromatograma por GC-MS de los productos obtenidos con Ag/TiP-SiO₂</i>	53
Figura 9.7	<i>Gráficas de conversión (rojo), selectividad (azul) y rendimiento (verde) de la reacción de oxidación de phNH₂ a AZY con Ag/TiP-SiO₂ bajo las condiciones de los incisos B) y C) de la Tabla 2.4: Variación de cantidad de H₂O₂ (a) y variación de masa de catalizador con una relación molar de H₂O₂ a anilina de 2.5:1 (b) y 5:1 (c)</i>	55
Figura 9.8	<i>Imágenes SEM de electrones retrodispersados y EDS: a) WO₃-Al₂O₃ y b) Ag-WO₃/TiP-SiO₂</i>	56
Figura 9.9	<i>Difractogramas de a) WO₃ sobre TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂; b) Ag-WO₃ y WO₃ sobre TiP-SiO₂ así como los diagramas de palillos de Ag y WO₃</i>	57
Figura 9.10	<i>Isotermas de fisisorción N₂ y gráficos de distribución de tamaño</i>	58
Figura 9.11	<i>Isotermas de fisisorción N₂ y gráficos de distribución de tamaño</i>	58
Figura 9.12	<i>Reacción de oxidación de phNH₂: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	59
Figura 9.13	<i>Reacción de oxidación de phNH₂ con SiO₂: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	60
Figura 9.14	<i>Reacción de oxidación de phNH₂ con WO₃-SiO₂: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja),</i>	60

	<i>selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	
Figura 9.15	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con $Ag-SiO_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	61
Figura 9.16	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con $TiP-SiO_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	61
Figura 9.17	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con $WO_3/TiP-SiO_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	62
Figura 9.18	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con $Ag/TiP-SiO_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	62
Figura 9.19	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con $Ag-WO_3/TiP-SiO_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	63
Figura 9.20	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con Al_2O_3: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	63
Figura 9.21	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con $WO_3-Al_2O_3$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	64
Figura 9.22	<i>Reacción de oxidación de $phNH_2$ con WO_3-TiO_2: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)</i>	65
Figura 9.23	<i>Gráfica de conversión (rojo), selectividad (azul) y rendimiento (verde) de los catalizadores analizados en la reacción de estudio</i>	65

RESUMEN

“Síntesis de materiales mesoporosos de SiO₂ y sus aplicaciones en síntesis de azoxibenceno e inactivación de *Tetraselmis suecica*”

Recientemente, los materiales mesoporosos a base de dióxido de silicio han adquirido atención relevante debido a sus excelentes propiedades como área superficial alta y tamaño de poro controlable que los hacen útiles tanto en aplicaciones biológicas y químicas.

En este trabajo fue realizada la inactivación de la microalga *T. suecica* causante de la marea verde por medio de FWGS y perlitas recubiertas con Ag-SiO₂ y Ag-Al₂O₃ obtenidas por el método de sonoquímica usando como agente estabilizante PVA, obteniendo el mejor resultado con el uso de FWGS recubiertas con Ag-Al₂O₃ dejando sólo el 6% de microalga viva después de 24 h. Así mismo, fue evaluada la liberación controlada de carvacrol, una molécula orgánica con propiedades antimicrobianas, sin embargo, el uso de ésta ocasiono un decremento del 50% en la población de las microalgas después de 8 h.

Considerando los resultados obtenidos las Ag-Al₂O₃/FWGS podrían ser una opción para resolver la problemática de la marea verde.

Por otro lado, fue realizada la síntesis de azoxibenceno por medio de la oxidación de anilina usando H₂O₂ como agente oxidante en presencia de catalizadores a base de SiO₂ modificados con TiO₂, WO₃ y AgNPs. Los mejores resultados fueron obtenidos con Ag-SiO₂ imp. siendo 70% de conversión de anilina, 70% de selectividad a azoxibenceno con 50% de rendimiento.

PALABRAS CLAVE. Dióxido de silicio, *T. suecica*, carvacrol, azoxibenceno, anilina.

ABSTRACT

"Synthesis of mesoporous materials of SiO₂ and its applications in azoxybenzene synthesis and *Tetraselmis suecica* inactivation"

Recently, mesoporous materials based on siliceous dioxide have acquired a lot of attention due to their excellent features such as high surface area and controllable pore size that make them useful both in biological and chemical applications.

In this thesis, we achieved the inactivation of the *T. suecica* microalgae, which is responsible for the green tide, by means of FWGS and perlites coated with Ag-SiO₂ and Ag-Al₂O₃ obtained by sonochemical method using PVA as stabilizing agent. The best result was obtained with FWGS coated with Ag-Al₂O₃ leaving only 6% of microalgae alive after 24 h. In addition, the controlled release of carvacrol, an organic molecule with antimicrobial properties, has been evaluated. However, its use caused a 50% decrease in the microalgae population after 8 h.

According to our results, Ag-Al₂O₃/FWGS could be employed to solve the problem of the green tide.

On the other hand, the azoxybenzene synthesis by the aniline oxidation using H₂O₂ as oxidizing agent was performed in the presence of SiO₂ catalysts modified with TiO₂, WO₃ and AgNPs. The best results were obtained with Ag-SiO₂ imp. being 70% aniline conversion, 70% selectivity to azoxybenzene and 50% yield.

KEYWORDS. Siliceous dioxide, *T. suecica*, carvacrol, azoxybenzene, aniline.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los materiales mesoporosos a base de dióxido de silicio han adquirido gran atención debido a sus aplicaciones catalíticas y biológicas gracias a sus excepcionales propiedades como área superficial alta, tamaño y volumen de poro controlable.

Las nanoestructuras de dióxido de silicio han abierto la posibilidad de desarrollar materiales bifuncionales que sean aplicables tanto a la industria química como biológica.

Tomando en cuenta que nuestro planeta tiene demasiados problemas de contaminación, entre los que se encuentra el crecimiento excesivo de microalgas tóxicas sobre la superficie marina comúnmente llamado marea verde o roja.

Este crecimiento ocasiona que el agua se torne verde o roja; algunos crustáceos se alimentan de éstas y llegan a los seres humanos por medio de la cadena alimenticia causando enfermedades gastrointestinales e incluso la muerte.

Con el fin de resolver este problema en el presente trabajo se obtuvieron nanocompuestos de Ag-SiO_2 y $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ inmovilizados sobre espumas vítreas o perlita para una fácil recuperación desde el medio acuoso, igualmente se funcionalizó una molécula orgánica con propiedades antimicrobianas para lograr la inactivación de *Tetraselmis Suecia* una microalga presente en la marea verde.

Por otro lado, atendiendo a las necesidades en el campo de la química, la síntesis de azobencenos es de gran importancia ya que éstos son utilizados como colorantes, agentes reductores, pantallas táctiles, entre otras. En consecuencia, es necesario desarrollar procesos que permitan la obtención de éste con selectividad y rendimiento altos.

Una forma de obtención de estos compuestos es por medio de la oxidación de anilinas, para que se lleve a cabo el proceso de oxidación es necesario usar un agente oxidante como peróxido de hidrógeno en presencia de algún catalizador.

Por lo tanto, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de azoxibenceno por medio de una reacción de oxidación de anilina con catalizadores a base de SiO_2 modificados con TiO_2 , WO_3 y AgNPs.

Debido a los temas desarrollados, este escrito se presenta en tres secciones:

- Sección 1 presenta una breve introducción de los materiales mesoporosos de dióxido de silicio.
- Sección 2 muestra lo referente a la inactivación de la microalga *T. suecica*.
- Sección 3 exhibe lo relativo a la síntesis de azoxibenceno.

OBJETIVOS

Objetivos generales

- Llevar a cabo la inactivación de la microalga tóxica *Tetraselmis suecica* causante de la marea verde con espumas vítreas (*FWGS*) y perlita recubiertas con nanocompuestos de Ag-SiO₂ y Ag-Al₂O₃, así como por la liberación controlada de una molécula orgánica, carvacrol (Car).
- Sintetizar azoxibenceno por medio de la oxidación de anilina en presencia de catalizadores a base de SiO₂ y TiP-SiO₂ modificados con WO₃ y AgNPs usando H₂O₂ como agente oxidante.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanoesferas de SiO₂ y Al₂O₃ por el método de Stöber modificado.
- Depositar nanopartículas de plata (AgNPs) sobre SiO₂ y Al₂O₃ por fotodepósito.
- Realizar recubrimientos de los nanocompuestos (Ag-SiO₂ y Ag-Al₂O₃) sobre *FWGS* y perlita por el método sonoquímico.
- Funcionalizar carvacrol sobre SiO₂ y Al₂O₃ y llevar a cabo su liberación controlada.
- Evaluar las *FWGS* y perlitas recubiertas en la inactivación de *T. suecica* así como los materiales funcionalizados con carvacrol.
- Obtener óxidos mixtos de Al₂O₃ y TiO₂ con el uso de hidroxipropilcelulosa.
- Impregnar WO₃ por medio del método de vía húmeda.
- Evaluar los catalizadores sintetizados en la reacción de oxidación de anilina a azoxibenceno.

HIPÓTESIS

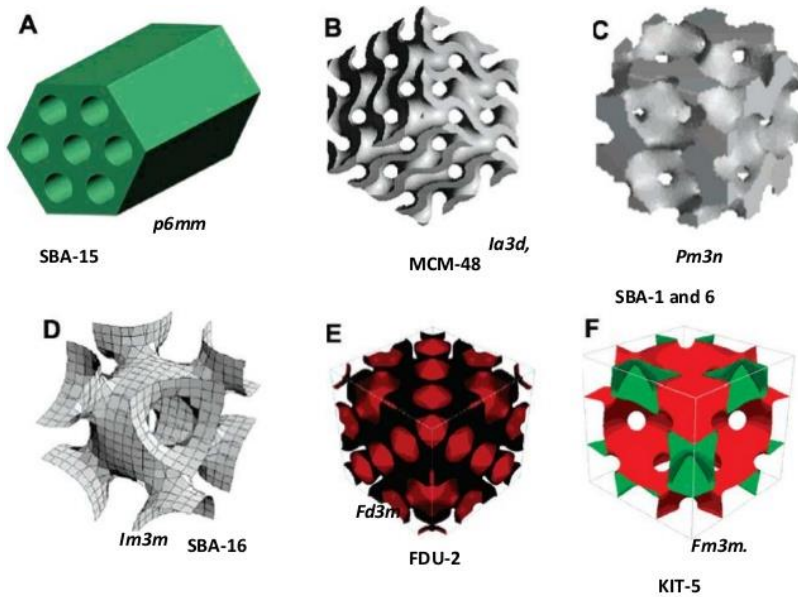
Por medio de materiales mesoporosos ordenados a base de dióxido de silicio será posible sintetizar materiales que sean aplicables en problemas ambientales así como en catálisis.

La inactivación de la microalga *T. suecica* podrá llevarse a cabo con espumas vítreas y perlitas recubiertas con nanocompuestos de plata sobre SiO₂ y Al₂O₃, así como con la liberación controlada de una molécula orgánica con propiedades antimicrobianas de alto espectro, carvacrol.

Por otro lado existirá la viabilidad de obtener azoxibenceno a partir de la oxidación de anilina usando H₂O₂ como agente oxidante por medio de catalizadores a base de SiO₂ modificados con TiO₂, WO₃ y AgNPs, ya que este soporte (SiO₂) permitirá una mejor dispersión de los sitios activos (TiO₂, WO₃ y AgNPs).

SECCIÓN 1

MATERIALES MESOPOROSOS



Materiales mesoporosos [1]

SECCIÓN 1

1 MATERIALES MESOPOROSOS

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*IUPAC* por sus siglas en inglés) ha clasificado a los sólidos nanoporosos dentro de tres categorías de acuerdo al tamaño de poro que ellos poseen: microporosos con un diámetro de poro menor de 2 nm, mesoporosos con un diámetro de poro en un intervalo de 2-50 nm y macroporosos con un diámetro de poro mayor a 50 nm (Figura 1.1).

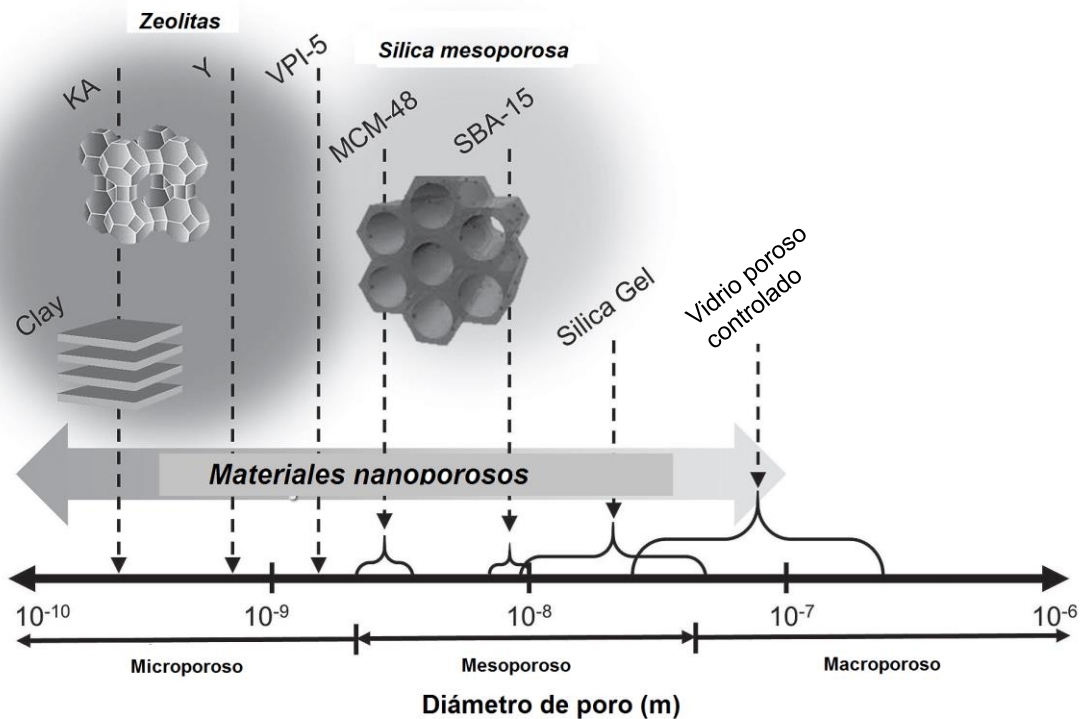


Figura 1.1 Clasificación de materiales porosos de acuerdo a su tamaño de poro [1]

La historia de los materiales mesoporosos empezó en las últimas décadas del siglo XX cuando materiales como el tipo MCM (*Mobil Composition of Matter*) fueron exitosamente sintetizados por científicos de *Mobil*. El desarrollo de la familia M41S de materiales mesoporosos ordenados con una dimensión de poro de 2-10 nm, área superficial alta ($\sim 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y un extenso volumen de poro ($\sim 1.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), por el uso de surfactantes alquilamonio cuaternarios como un tensoactivo, lo cual puede ser considerado un hito en el progreso de los materiales porosos [2].

La principal característica de los materiales mesoporosos, por lo cual muestran gran potencial para aplicaciones catalíticas y biológicas es la posibilidad de controlar su morfología y el entorno local del sitio activo dependiendo de los requerimientos de una reacción en particular.

Básicamente, las razones por las cuales los materiales porosos actúan como candidatos prometedores son:

- i) Tienen alta área superficial y pequeña distribución del tamaño de poro esencial para actuar como un soporte catalítico.
- ii) La dimensión de poros puede ser ajustada por la variación de grupos funcionales o ligandos para obtener selectividad alta para el producto de interés.
- iii) Alta adsorción, lo cual permite la fácil difusión de las moléculas de reactivos y productos durante la reacción.
- iv) Habilidad para variar el tipo y concentración de la funcionalidad superficial para cambiar sus propiedades texturales y polaridad, hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie en orden de influenciar el rendimiento de la reacción catalítica [3].

Entre los materiales mesoporosos ordenados descubiertos inicialmente se encuentran las sílicas mesoporosas, por ejemplo, MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16, SBA-15. Aunque hay algunas diferencias en las condiciones de síntesis y propiedades estructurales de éstas, la estrategia básica de síntesis es similar en todos los casos, y está basada sobre el autoensamblado supramolecular de surfactantes o tensoactivos [2]. Estos materiales son preparados por transformación hidrotérmica de geles de silicatos básicos o aluminosilicatos en presencia de amonio y surfactantes con diferentes longitudes de cadena alquílica [4].

1.1 Dióxido de silicio

Actualmente, se ha incrementado el interés y demanda para las nanopartículas de dióxido de silicio no sólo en el campo científico, sino también en el industrial, tal como catalizadores, estabilizadores, pigmentos, etc. El tamaño y

uniformidad de las partículas de sílica tienen gran influencia sobre las cualidades de estos productos.

1.1.1 Métodos de síntesis de SiO₂

Hay tres principales tipos de métodos propuestos para la síntesis de SiO₂. Pileni preparó partículas de SiO₂ en un intervalo de tamaño de decenas a centenas de nanómetros por el método de microemulsión. Este procedimiento funciona particularmente bien para partículas con un tamaño de 30-60 nm, esferas de SiO₂ con mejor promedio de monodispersibilidad en comparación con las obtenidas por el método de Stöber. Sin embargo, éste requiere cantidades de surfactantes (típicamente varias veces más que el peso de SiO₂) para la formación de micelas. Además las partículas necesitan ser limpiadas para remover los remanentes de surfactante. No obstante, sigue siendo un gran reto mantener las micelas separadas en las fases suaves y sensibles.

Balthis y Mendenhall reportaron la producción de partículas pequeñas y monodispersas a través de la hidrólisis dióxido de silicio elemental con agua usando amoniaco como catalizador en un intervalo de temperatura de 20-90 °C. Mientras tanto una notable desventaja de este método es que antes de la reacción, el silicio elemental puede ser activado por el lavado con ácido fluorhídrico acuoso, agua pura, alcohol y éter consecuentemente remover películas de SiO₂ desde la superficie de la partícula y exponer la superficie de silicio limpia.

No obstante, el método Stöber es considerado como la ruta más efectiva y simple para preparar esferas de sílice monodispersas porque los reactivos están en condiciones normales de reacción es controlable y fácil de llevar a cabo. [5].

W. Stöber sintetizó esferas de SiO₂ por hidrólisis de tetraetilortosilicato (TEOS) en una mezcla de hidróxido de amonio (NH₄OH), alcohol y agua en 1968. Aproximadamente, 30 años después el grupo de Unger preparó exitosamente esferas de SiO₂ con mesoporosidad ordenada en el mismo sistema pero introduciendo bromuro de cetiltrimetilamonio (C₁₆TAB) como un surfactante, posteriormente, este procedimiento se nombró <<método Stöber modificado>> [6].

Existen dos modelos que explican el proceso de formación de las partículas de SiO_2 por el método de Stöber (Figura 1.2). El primer modelo, el crecimiento de adición de monómero, el cual involucra la nucleación excedida por el límite de supersaturación y crecimiento de núcleos por condensación de monómeros de ácido silícico sobre la superficie de las partículas ya existentes. Este mecanismo de crecimiento resulta en la formación de la estructura interna de las partículas.

El segundo modelo implica el mecanismo de agregación controlada de subpartículas de varios nanómetros de tamaño. El mecanismo de crecimiento de la partícula cambia de un modelo a otro durante la reacción de hidrólisis de TEOS, por lo tanto, las partículas crecen únicamente por condensación de unidades de monómeros y dímeros de los silicatos sobre la superficie de la partícula [7].

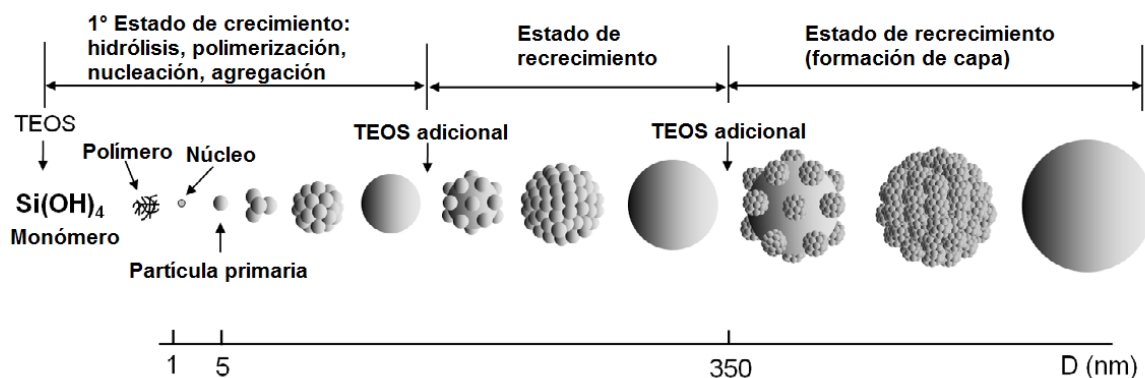


Figura 1.2 Diagrama de crecimiento de partículas de SiO_2 durante el crecimiento multietapa por hidrólisis de TEOS en medio alcohol-agua-amoniaco [7]

1.1.2 Aplicaciones de SiO_2

Las estructuras mesoporosas de SiO_2 son consideradas como soportes ideales para la catálisis heterogénea debido a su alta área superficial, sintonizable poro y alineación [8].

También ofrecen medios sin precedentes para el desarrollo de formulaciones para terapia oral. Estos materiales tienen estructuras periódicas ordenadas de poros uniformes. La posibilidad de cambiar tamaño de poro y química superficial de estos materiales es explorada para dispersar moléculas bioactivas y así romper sus interacciones intramoleculares para su separación sobre la superficie de SiO_2 para eludir los problemas de baja solubilidad de compuestos hidrofóbicos.

Los materiales de SiO₂ liberan fácilmente los compuestos hidrofóbicos adsorbidos en medio acuoso. Dicha cinética de liberación se explica por la competencia de adsorción entre las moléculas orgánicas y las de agua siendo en favor de estas últimas [9].

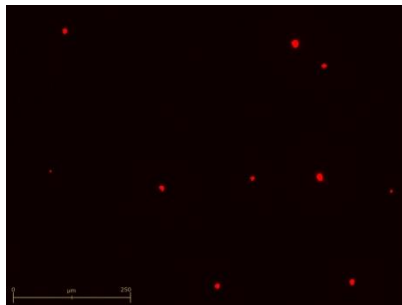
SECCIÓN 2

INACTIVACIÓN DE MICROALGAS

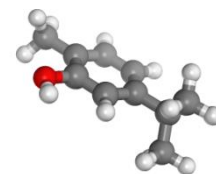
Perlita



**Imagen RFP de
*T. suecica***



Carvacrol



SECCIÓN 2

2 INACTIVACIÓN DE MICROALGAS (ANTECEDENTES)

2.1 Marea verde (*Tetraselmis suecica*)

Un conjunto de diferentes eventos pueden modificar severamente el balance de la vida en agua de mar y ríos. El alga dañina y el florecimiento de fitoplancton son la principal evidencia de eutrofización. Estos eventos son continuamente observados en océanos, ríos y lagos alrededor de todo el mundo.

Las mareas verde y roja son conocidas con el nombre de florecimiento de algas dañino (*HAB* por sus siglas en inglés). Debido al inexplicable incremento de la población de microalgas, las cuales están regularmente en bases de ríos y mares, el color del agua se torna rojo, café o verde.

Algunas especies de algas producen neurotóxicas y fitoplancton tóxico. Éstos pueden acumularse en los crustáceos los cuales se alimentan sobre algas, lo cual los haría venenosos. Otro tipo de algas pueden aniquilar la vida marina por la reducción de los niveles de oxígeno en el agua [10].

Los microorganismos marinos son pequeños, procariontes o unicelulares. Existen diferentes tipos de fitoplancton como bacterias, protistas, etc., entre el tipo más común se encuentran cianobacterias, diatomeas, dinoflageladas y alga verde.

La dinoflagelada *Tetraselmis suecica* (Figura 1.6) es un tipo de marea verde tóxica, el florecimiento de dinoflageladas produce potentes toxinas que se acumulan en animales marinos los cuales pueden tener efectos dañinos en los alrededores de la vida marina que se alimenta sobre diatomeas.

Debido a su rápido crecimiento en la fase de florecimiento, las toxinas pueden ser rápidamente llevadas por la cadena alimenticia e indirectamente pasadas dentro de los humanos por medio del consumo de peces y crustáceos, algunas veces resulta en desordenes gastrointestinales, daño neurológico permanente o muerte.

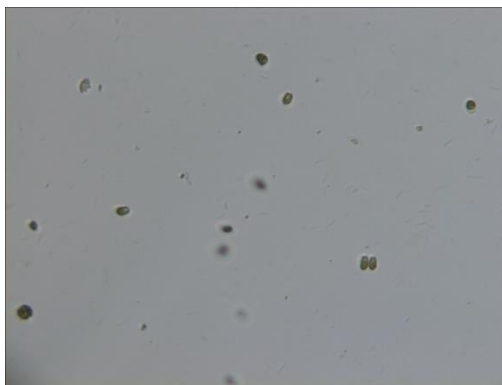


Figura 2.1 Imagen de la microalga *T. suecica* vista con un objetivo 10x

Muchos factores ambientales afectan el crecimiento de las bacterias pero los más importantes son alimentación, agua, pH, oxígeno y temperatura. La inactivación del alga marina en cortos periodos de tiempo necesita ser activada en conjunto con inhibidores de recrecimiento a la temperatura de la costa [11].

Existen diferentes reportes en los que ciertos materiales nanoestructurados pueden activar completamente la inactivación por UV del florecimiento de algas dañinas como *Cochlodinium polykrikoides* usando UVA/TiO₂ [12]. Degradación significativa de toxinas PbTxs, productos asociados con la marea roja, fueron inactivados con TiO₂ bajo irradiación UV y solar [13]. Inactivación fotocatalítica parcial de *Oedogonium*, un alga filamentosa sésil, fue descompuesta usando recubrimientos fotocatalíticos Pt-WO y Pt-TiO₂ [14]. También, se ha utilizado plata funcionalizada sobre CaTiO₃ bajo irradiación UV para la inactivación de *T. suecica* [11]. Otros semiconductores o degradación UV muestran actividad aceptable en la inactivación de alga marina.

Sin embargo, requieren de un periodo largo de tiempo para su aplicación práctica o la síntesis de los materiales requiere alta temperatura de reacciones de estado sólido. Por otro lado, se han utilizado espumas vítreas recubiertas con TiO₂ fotoimpregnado con nanopartículas de plata [15].

En estudio se evaluaron materiales mesoporosos de dióxido de silicio y óxido de aluminio fotoimpregnados con nanopartículas de plata inmovilizados sobre espumas vítreas y perlitas con el propósito de llevar a cabo la inactivación de *T. suecica* prescindiendo de irradiación UV.

2.2 Óxido de aluminio

El óxido de aluminio (Al_2O_3) es uno de los nanomateriales extensamente utilizado tanto en la investigación como en la industria debido a sus diversas aplicaciones, comúnmente es llamado alúmina. En tamaño nanométrico es relativamente dura, transparente, químicamente inerte en un ambiente fisiológico, estable a altas temperaturas, actúa como un aislante eléctrico por su resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, área superficial alta, resistencia a la corrosión, etc.

La estructura cristalina de Al_2O_3 existe en varias fases metaestables, como γ -, δ -, θ -, ι -, σ -, κ -, y η - Al_2O_3 con una fase termodinámicamente estable α - Al_2O_3 obtenida a elevada temperatura bajo presión. Las fases de Al_2O_3 no son similares en sus valores de energía de banda prohibida los cuales son relativamente específicos para cada fase.

γ - Al_2O_3 es un material extremadamente importante con numerosas aplicaciones en cerámicos y soportes catalíticos, es usado predominantemente como un absorbente, posee alta área superficial, es un óxido metálico poroso [16].

Los catalizadores basados en γ - Al_2O_3 son extensamente utilizados en diferentes procesos químicos industriales tal como hidrodesulfurización, metátesis, cracking, etc. Estos materiales muestran áreas superficiales altas (100 - $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), volumen de poro (0.3 - $1.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), así como, distribuciones de tamaño de poro no uniforme. También, exhibe propiedades ácido-base dependiendo de la coordinación del aluminio, grado de deshidración-deshidroxilación, presencia de agentes dopantes, condiciones de síntesis y tratamientos post-síntesis [17].

2.3 Plata

Las nanopartículas de metales nobles han sido estudiadas intensivamente por sus aplicaciones prometedoras en varios campos incluyendo biología y catálisis. Notablemente, plata (Ag) es considerada un material no costoso en comparación con otros metales nobles, tal como oro (Au), platino (Pt), paladio (Pd), además, Ag posee propiedades químicas y físicas buenas [18].

2.3.1 Uso como agente antimicrobiano

A menudo Ag es utilizada como un agente antibacterial, a fin de proporcionar un ambiente sanitario para la cicatrización de una herida. Ag fue considerada, históricamente, como una de las sustancias antibacteriales más frecuentes utilizadas antes de la invención de los antibióticos [19].

Es bien conocido que los iones plata (Ag^+) tienen fuerte inhibición y efectos bactericidas en un amplio espectro de actividades antimicrobianas. Varias propuestas han desarrollado una explicación para los efectos de Ag^+ sobre la bacteria. Es generalmente creído que el metal pesado reacciona con las proteínas por combinación de grupos SH, lo cual lleva a la inactivación de las mismas [20].

2.4 Recubrimientos de materiales

Hay infinidad de materiales porosos dentro de los cuales se puede mencionar espuma vítrea y perlita (Figura 2.2). La espuma vítrea es un material reciclado hecho de su mayoría de botellas de vidrio entre otros, con capacidad de adsorción alta y superficie áspera, tiene baja densidad (aproximadamente $0.41-0.44 \text{ cm}^{-3}$), por lo cual flotará sobre agua [15].

Por otro lado, perlita es un mineral de naturaleza volcánica con porosidad alta, de igual manera con baja densidad (alrededor de $0.41-0.44 \text{ cm}^{-3}$), no toxico y de bajo costo [21], [22].

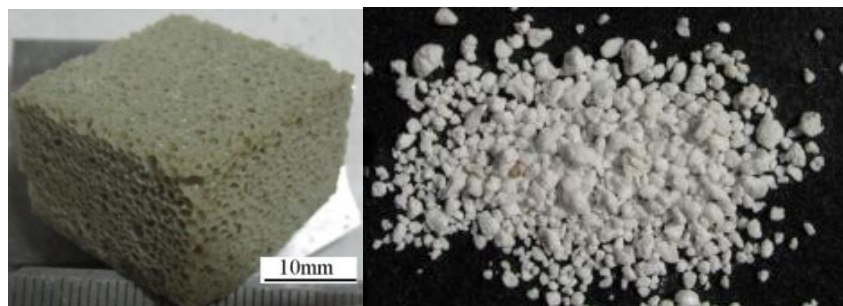


Figura 2.2 Materiales porosos: espuma vítrea (izquierda) y perlita (derecha)

Este tipo de materiales fungen como soportes lo cual hace posible la inmovilización o recubrimiento de óxidos sobre ellos lo que podría hacer más

eficiente su uso y más fácil su recuperación, existen diferentes métodos para llevar a cabo este propósito, como los que se describen a continuación.

2.4.1 Método sonoquímico

El método por asistencia de ultrasonido o sonoquímico ha demostrado ser una técnica interesante para el depósito de catalizadores en soportes diferentes. La actividad de irradiación ultrasónica por el fenómeno de cavitación acústica involucra la creación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas de la solución. Por consiguiente, esta técnica ha sido utilizada para el recubrimiento de diferentes óxidos dentro materiales porosos y fibras textiles [23].

Los efectos de ultrasonido son llevados primeramente, desde la formación de puntos calientes durante la cavitación acústica un proceso que dramáticamente concentra la densidad de baja energía de un campo de sonido.

Cuando los líquidos que contienen sólidos son irradiados con ultrasonido, fenómenos relacionados tienden a suceder. Ahí, ocurre cavitación cerca de una superficie extendida sólida y la cavidad colapsa es no esférica y conduce un chorro a alta velocidad de líquido dentro de la superficie. Estos chorros son asociados con choques de ondas pueden causar sustancialmente daño superficial y exponer la superficie a zonas muy calientes [24].

2.4.2 Adsorción

Este método se fundamenta en la capacidad que tienen los materiales de adsorber otros que se encuentran en un medio, generalmente acuoso. Por consiguiente, el material poroso atraparán en su superficie al óxido metálico.

2.5 Liberación controlada

Por décadas, las nanopartículas mesoporosas han atraído mucha atención, especialmente en la industria farmacéutica, biomédica, cosmética y alimenticia, debido a sus funcionales características.

Éstas han sido utilizadas como encapsulante o capa para proteger compuestos bioactivos localizados en su interior del contacto directo de condiciones severas, por ejemplo, luz, calor y oxígeno.

Además, funcionan como portadores para entregar los componentes activos a los órganos objetivo, y concomitantemente al control del lanzamiento de estos compuestos con el propósito de una propagación efectiva a nivel terapéutico. Otra función de las nanopartículas es mejorar la viabilidad de compuestos hidrofóbicos, por ejemplo, medicamentos lipofílicos y vitaminas [25].

La facilidad de que los materiales cerámicos puedan utilizarse como vehículo para la liberación de principios activos, reside, por una parte en el fenómeno de adsorción que se lleva a cabo en el interior de los poros del material, lo que permite el alojamiento de los fármacos hasta su liberación bajo condiciones adecuadas; y por otro lado, a través de interacciones y enlaces covalentes [26].

Los materiales mesoporosos ordenados de sílica ofrecen medios sin precedentes para el desarrollo de formulaciones para terapia oral. Estos materiales fácilmente liberan los compuestos hidrofóbicos adsorbidos en un medio acuoso. La rápida liberación cinética desde la superficie de la sílica ha sido explicada por la competencia de adsorción entre las moléculas orgánicas y de agua siendo en favor de la última [9].

Existe un gran interés por lograr la adsorción y liberación controlada de moléculas con propiedades terapéuticas y antimicrobianas. En este trabajo la molécula de interés fue Carvacrol.

2.5.1.1 Carvacrol

Actualmente, los aceites esenciales han recibido una atención creciente como conservadores naturales, especialmente en materiales para empaquetamiento de productos alimenticios. Esto es debido a su potente actividad en contra de un amplia gama de bacterias, hongos y patógenos tanto como sus efectos antioxidantes [27].

Carvacrol es un compuesto mayoritario en los aceites esenciales derivados de orégano, tomillo, mejorana y ajedrea de jardín, es generalmente reconocida como un aditivo alimentario seguro (Figura 2.3). Ha sido usado en varios productos como agente saborizante, antimicrobiano y antioxidante.

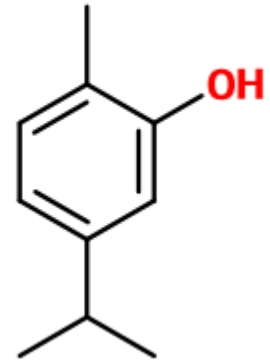


Figura 2.3 Planta de tomillo y estructura de carvacrol

Sin embargo, es un compuesto volátil el cual fácilmente se evapora y/o descompone durante el proceso alimenticio, la formulación cosmética y médica, la preparación de películas antimicrobianas, etc. debido a la exposición directa al calor, presión, luz u oxígeno [25].

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Esta parte del proyecto de investigación fue realizada siguiendo el diagrama mostrado en la Figura 3.1.

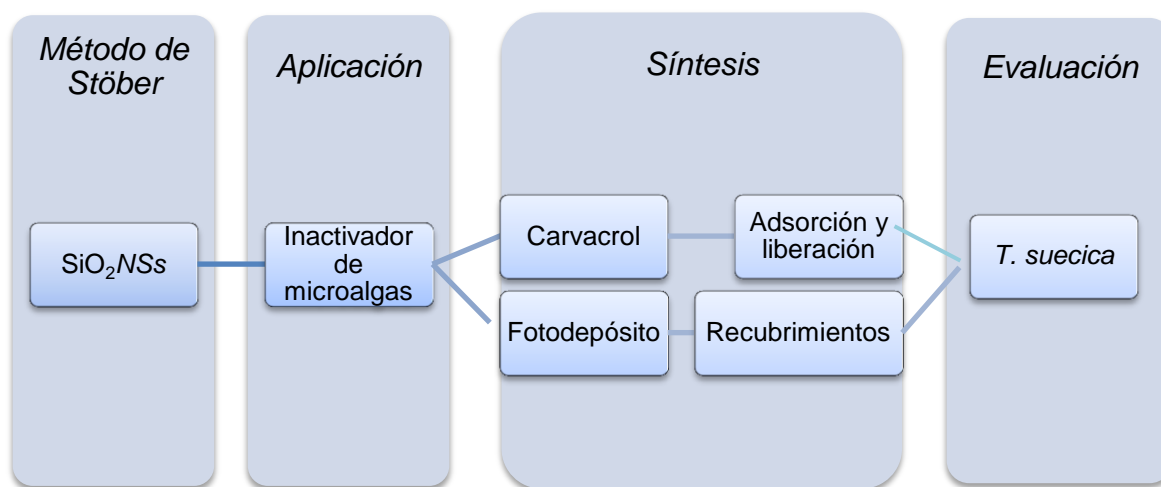


Figura 3.1 Procedimiento experimental para inactivación de microalgas

Los reactivos empleados se enlistan en la Tabla 3.1, fueron usados sin previa purificación.

Tabla 3.1 Reactivos empleados en el procedimiento experimental

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca
Ácido nítrico	HNO ₃	70 %	Daejung
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	≥99 %	Sigma Aldrich
Buffer salino de fosfatos (PBS)	-	Tabletas	Sigma Aldrich
Carvacrol (Car)	C ₁₀ H ₁₄ O	98 %	Sigma Aldrich
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	28-30 %	Sigma Aldrich
Isopropóxido de aluminio (AIP)	C ₉ H ₂₁ AlO ₃	≥98 %	Sigma Aldrich
Nitrato de plata	AgNO ₃	99.8 %	Daejung
Polietilenglicol 1500 (PEG)	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	-	Daejung
Polivinilalcohol 500 (PVA)	(C ₂ H ₄ O) _x	-	Junsei
Polivinilpirrolidona (PVP)	(C ₂ H ₄ O) _x	-	Sigma Aldrich

3.1 Síntesis de SiO₂/NS_s con diferente concentración de tensoactivo

La obtención de las nanoesferas de dióxido de silicio (SiO₂/NS_s) fue realizada por el método de Stöber modificado, usando como precursor el tetraetilortosilicato

(TEOS) y como tensoactivo el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). En este estudio se modificó la cantidad de tensoactivo, tal como, se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Concentraciones de CTAB

Concentración TEOS (M)	Concentración CTAB (mM)	Gramos de CTAB (g)
0.20	0.92	0.0670
0.20	2.20	0.1603
0.20	4.40	0.3207
0.20	6.60	0.4810

La síntesis fue elaborada en un reactor de fondo plano con 200 mL de agua destilada, se adicionó la cantidad de tensoactivo de acuerdo a la Tabla 2.2, el cual se agito hasta su completa disolución.

Después, se agregaron por goteo 8 mL de NH_4OH , se agitó por 5 min, de igual forma, se incorporaron 8.57 mL de TEOS, se elevó y mantuvo la temperatura a 90 °C durante 1 h, todo el procedimiento se realizó con una agitación constante de 750 rpm.

Posteriormente, se retiró la agitación y se dejó que la disolución alcanzara la temperatura ambiente. El material sintetizado fue recuperado por medio de centrifugado a 13000 rpm por 15 min y se lavó 3 veces con una disolución 1:1 etanol-agua, se secó a 80 °C por 12 h y se calcinó a 500 °C por 4 h, con el fin de remover subproductos del tensoactivo.

El material resultante se filtró con una disolución 1:1 etanol-agua en un sistema de vacío, luego se secó a 80 °C por 12 h. Finalmente, el material se pulverizó, peso y guardo para su futura caracterización.

3.2 Síntesis de Al_2O_3

La síntesis de este material fue elaborada con una metodología similar a la anterior, en este caso, se mantuvo constante la concentración molar de 4.4 mM del tensoactivo (CTAB), como precursor fue utilizado isopropóxido de aluminio (AIP).

En un reactor se adicionaron 200 mL de etanol y 0.32 g de CTAB, se agitó hasta la completa disolución del tensoactivo, posteriormente se agregaron 8 mL de NH_4OH por goteo y se dejó en agitación por 5 min, del mismo modo se agregó una disolución de AIP previamente preparada (7.9987 g de AIP en 20 mL de etanol). Después, se elevó la temperatura a 80 °C y se conservó durante 1 h, todo el proceso se hizo con una agitación constante de 750 rpm. El material fue recuperado siguiendo el mismo procedimiento de las SiO_2NSs . Fotodepósito de Ag

Los materiales sintetizados fueron decorados con el 5 % de plata, por medio del método de fotodepósito. Se realizaron los cálculos para obtener 500 mg de compuesto.

En 100 mL de etanol se agregaron 39.37 mg de AgNO_3 y se aplicó ultrasonido por 5 min para su completa disolución, posteriormente, se adicionó el material (475 mg) y se agitó vigorosamente (1000 rpm) por 1 h, posteriormente se irradió con dos lámparas UV Tipo C de 20 W por 2 h con agitación suave (300 rpm). El material se recuperó con un rotavapor a 80 °C, por último se secó durante 12 h a 80 °C.

3.3 Recubrimiento del material sobre espumas vítreas y perlita

Las SiO_2NSs y Al_2O_3 , así como las decoradas con el 5 % de plata, fueron depositadas sobre espumas vítreas por dos métodos: 2.7.1 sonoquímica y 2.7.2 adsorción, en ambos casos las espumas vítreas (*FWGS*) se cortaron en piezas con las siguientes medidas 2.0 cm x 1.5 cm x 0.5 cm. La perlita sólo fue recubierta por el método de sonoquímica.

Ambos materiales (*FWGS* y perlita) fueron lavados con agua bidestilada, se les aplicó ultrasonido por 2 h, a una frecuencia de 23.3 kHz y potencia 400 W, por último, se enjuagaron con agua bidestilada con ayuda de una pisseta y se secaron a 80°C por 12 h.

3.3.1 Recubrimiento por sonoquímica

Este recubrimiento fue realizado con diferentes polímeros PVA, PVP y PEG, para encontrar en cuál el material se dispersaba con mayor estabilidad y lograr un mejor depósito sobre las *FWGS* o perlita.

En una disolución de polímero con una concentración de 2.27×10^{-4} M, se aplicó ultrasonido por 30 min, 23.3 kHz, 800 W. Después se agregaron 7 piezas de *FWGS* (o 1 g de perlita) y 500 mg de material, nuevamente se aplicó ultrasonido en las mismas condiciones pero con una duración de 2 h, finalmente las espumas fueron retiradas de la disolución y secadas en un horno por 12 h a 80 °C (Figura 3.2).

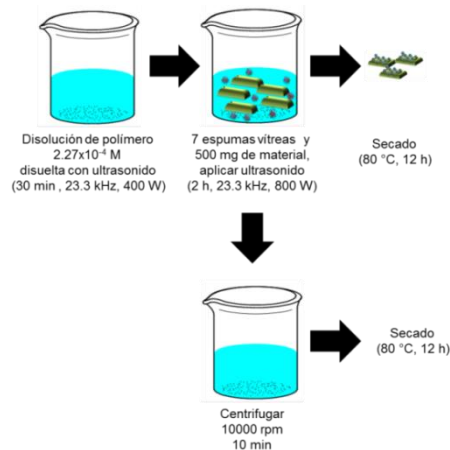


Figura 3.2 Recubrimiento por sonoquímica

3.3.2 Recubrimiento por adsorción

En 50 mL de etanol se dispersaron 500 mg de material, se ajustó el pH a 3.5 con HNO_3 y se aplicó ultrasonido por 15 min. Después, se agregaron 7 piezas de *FWGS*, éstas permanecieron en la disolución por un periodo de 60 min con agitación suave (100 rpm).

Pasado este tiempo, se retiró la agitación y se evaporó el disolvente a 80 °C, posteriormente las espumas vítreas se calcinaron a 450 °C por 30 min. Por último, se lavaron 2 veces con agua bidestilada y fueron secadas a 80 °C por 12 h.

3.4 Adsorción y liberación de carvacrol sobre SiO_2 y Al_2O_3

La molécula carvacrol (Car) fue adsorbida y liberada como se describe a continuación.

3.4.1 Adsorción de Car

En tubos de centrifuga que contenían 10 mL de etanol se agregaron las siguientes relaciones en peso de Car respecto a SiO_2NSs , 1:9, 2:8, 3:7, 1:1, 6:1 se mantuvo constante la cantidad de 200 mg de SiO_2NSs , estas disoluciones fueron sometidas a ultrasonido por 10 min y agitadas por 24 h a 20 rpm.

Posteriormente, el material se recuperó por centrifugación a 4000 rpm por 15 min, el sobrenadante se analizó por espectroscopia UV-Vis, el sólido se disolvió en 10 mL de etanol y aplicó ultrasonido por 10 min después se centrifugó en las mismas condiciones y se analizó el sobrenadante. Por último, el material se secó a 80 °C por 4 h. Con Al_2O_3 fue realizada la misma metodología, sólo con la relación 6:1.

3.4.2 Liberación de Car

En 50 mL de agua destilada se disolvieron 50 mg de $\text{SiO}_2\text{NSs-Car}$ o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Car}$, se agitaron a 180 rpm durante 8 h, se tomó muestra en determinados intervalos de tiempo, éstas se analizaron por espectroscopia UV-Vis. En este caso solo se consideraron los materiales funcionalizados con la relación 6:1.

3.4.3 Curva de calibración de Car

La curva de calibración de carvacrol para la determinación de cantidad adsorbida y liberada de Car funcionalizado sobre SiO_2NSs y Al_2O_3 fue realizada por espectroscopia UV-Vis.

Para lo antes mencionado, se preparó una serie de diluciones en etanol, a partir de una solución madre de Car con una concentración de 25 mg/mL. Las disoluciones obtenidas se evaluaron en un espectrómetro UV-Vis Cary 5000 UV-VIS-NIR Agilent Technologies.

Las medidas de absorbancia se efectuaron a la longitud de onda de 275 nm, puesto que en esta se presenta la banda característica del Car como se muestra en la Figura 3.3 a). Los valores de absorbancia registrados, se graficaron en

función de la concentración (en mg/mL) de las disoluciones de Car, para obtener la curva de calibración. La grafica resultante se muestra la Figura 2.3 b), en donde se incluye la ecuación de la recta estimada y el valor del coeficiente de correlación.

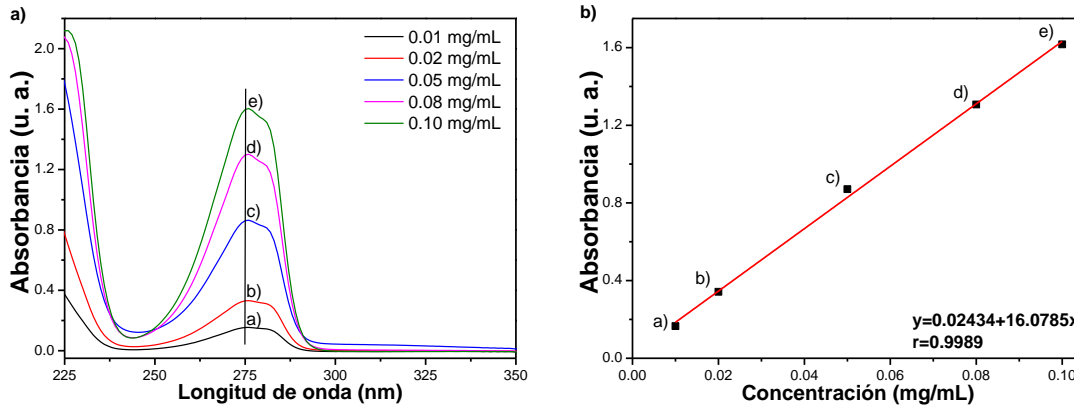


Figura 3.3 a) Espectros UV-Vis de las disoluciones de Car, b) Curva de calibración de Car

3.5 Caracterización

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas para elucidar sus características como morfología, cristalinidad, porosidad, área superficial, entre otras.

3.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales, así como los recubrimientos sobre FWGS y perlita fueron observadas con los microscopios electrónicos de barrido FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 y FEI-ESEM QUANTA FEG-250, en el caso de las FWGS y perlita fue necesario hacer un recubrimiento con oro.

3.5.2 Difracción de rayos X (XRD)

Con la finalidad de conocer la cristalinidad de las muestras, así como sus fases cristalinas, éstas fueron analizadas con un difractor de rayos X SmartLab Rigaku, en un intervalo de 10 a 90° en 2θ , velocidad angular del goniómetro de 0.02°/s, radiación de una lámpara de cobre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) a 35 kV y 25 mA.

3.5.3 Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Para averiguar la porosidad ordenada y tipo de poro de las SiO₂NSs fueron analizadas por SAXS, en un intervalo de 0.5 a 10° en 2θ, utilizando el difractor anterior así como, las demás condiciones.

3.5.4 Fisisorción de N₂

El área superficial, tamaño y volumen de poro de las muestras fueron determinados por medio de un aparato Quantachrome NOVAe, las muestras tuvieron un pretratamiento de desgasificación a 200 °C por 8 h; las isothermas fueron obtenidas en un rango de P/P₀ de 0.005-0.095 con 40 puntos de adsorción y 39 de desorción.

3.5.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo de SiO₂NSs y Al₂O₃, al igual que los funcionalizados con carvacrol fueron obtenidos en un espectrofotómetro Vertex 70 con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), con el objetivo de encontrar la presencia de las vibraciones características de los grupos siloxano y silanol, del mismo modo bandas que nos permitieran esclarecer la exitosa funcionalización de carvacrol. Inactivación de marea verde (microalga *Tetraselmis suecica*)

La inactivación de marea verde fue realizada con FWGS y perlita recubierta, así como, los materiales funcionalizados con Car, como se describe a continuación.

3.5.6 Inactivación de *T. suecica* con FWGS y perlita

En un cristalizador se agregaron 50 mL de una suspensión de *T. suecica* con una concentración de $9.8 \pm 1.8 \times 10^4$ cell mL⁻¹ y 7 FWGS o 1 g de perlita. Durante todo el proceso, se mantuvo una agitación de 180 rpm, por 24 h a 25 °C, en determinados intervalos de tiempo fue tomada una muestra de 100 µL.

Cada muestra de 100 µL fue llevada a un volumen final de 1 mL con PBS, posteriormente, se llenó una celda Sedgewick-Rafter con dicha muestra y fue cubierta con un portaobjetos. Después, fue observada en un microscopio óptico Motic-BA200, se contaron 50 cuadros por muestra. Para determinar la inactivación,

se consideraron como microalgas vivas las que mostraban un movimiento aleatorio, por otro lado, las muertas eran las que no se movían y presentaban una morfología celular redonda deformada (Figura 3.4).

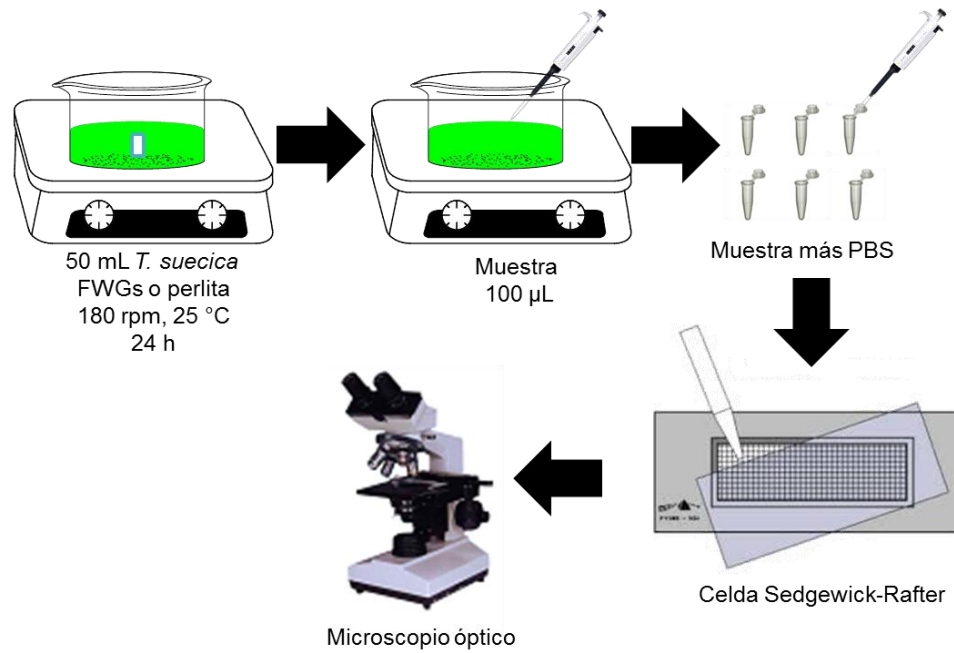


Figura 3.4 Ensayo de inactivación de marea verde

3.5.7 Inactivación de la marea verde con carvacrol

La evaluación de los materiales funcionalizados con Car fue realizada de manera similar a la anterior. De igual forma en un cristizador que contenía 50 mL de una suspensión de *T. suecica* se agregaron 50 mg del material funcionalizado con Car (SiO_2NSs o Al_2O_3), se tomaron muestras de 10 µL en determinados intervalos de tiempo.

La muestra tomada fue goteada sobre un portaobjetos y cubierta con por un cubreobjetos, posteriormente fue observada en un microscopio de fluorescencia JuliStage. La concentración de microalga viva fue determinada con un conteo rápido utilizando la cuenta de Breed, se consideraron como microalga viva las que presentaban fluorescencia al ser incididas con luz verde bajo una fluorescencia RFP.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Nanoesferas de dióxido de silicio (SiO_2NSs)

Por medio del método de Stöber modificado fue posible obtener SiO_2NSs con todas las concentraciones utilizadas de CTAB, en las imágenes SEM y su respectivo histograma (Figura 4.1) se observó que este parámetro presenta influencia en el tamaño de las nanoestructuras, ya que, a mayor concentración de tensoactivo se obtiene mayor diámetro en la esfera.

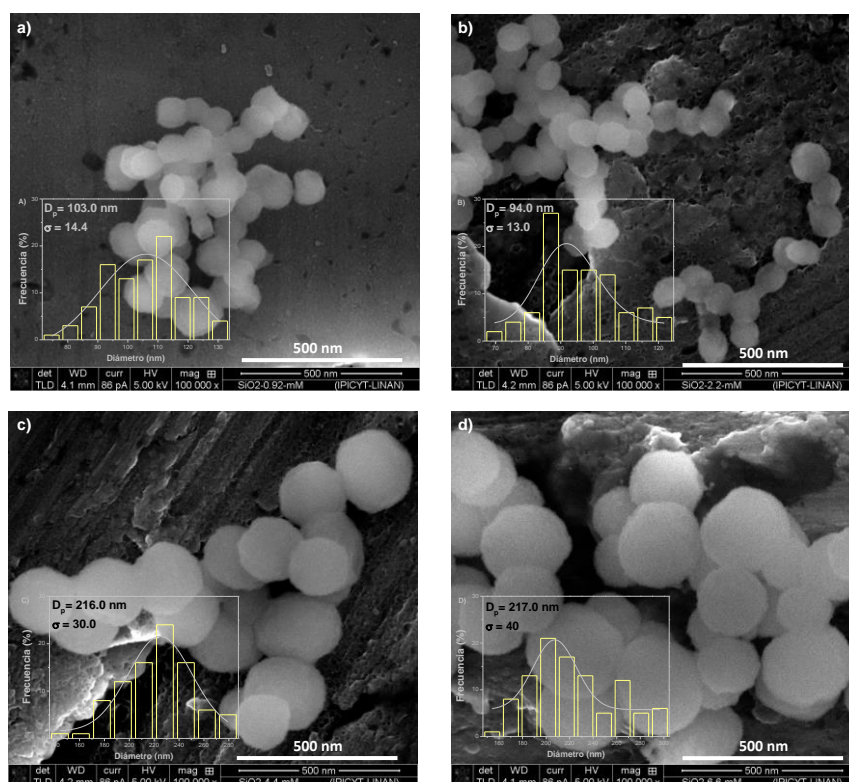


Figura 4.1 Imágenes SEM e histogramas de las SiO_2NSs con la variación de CTAB: a) 0.92 mM ($D=103\pm 14.4$ nm), b) 2.2 mM ($D=94\pm 13$ nm), c) 4.4 mM ($D=216\pm 30$) y d) 6.6 mM ($D=217\pm 40$)

La morfología no se ve afectada debido a que las concentraciones del surfactante son adecuadas para crear el número de micelas suficiente para obtener esferas. Sin embargo, otros autores han estudiado que la cantidad de CTAB tiene gran influencia en el volumen de poro y área superficial manteniendo el diámetro de poro intacto [28].

Las SiO_2NSs sintetizadas con el 2.2 mM presentan un menor tamaño y dispersión considerando la desviación estándar calculada. Por consiguiente, éstas

fueron las únicas que fueron caracterizadas por *XRD* y fisisorción de N_2 , así como en las aplicaciones del material.

El difractograma de rayos X (Figura 4.2 a) presenta el pico característico del dióxido de silicio amorfo alrededor de 24° en 2θ según la carta cristalográfica 00-029-0085, así mismo, permite observar la ausencia de impurezas en el material, por lo que se puede elucidar que el proceso de lavado fue el adecuado.

A través del difractograma de difracción de bajo ángulo (Figura 4.2 b) fue confirmado que el material obtenido tiene una estructura porosa, ya que, posee un pico intenso alrededor de 2.5° con un hombro asignado al plano (100), dos picos en 3.7° y 4.4° en 2θ estipulados a los planos (110) y (200) respectivamente que corresponden a un arreglo hexagonal [29].

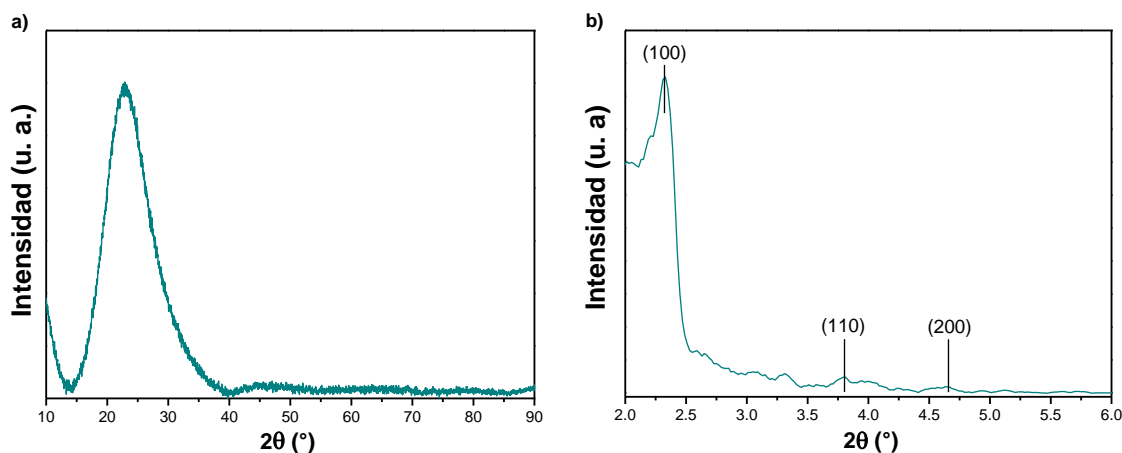


Figura 4.2 a) Difractogramas de *XRD* y b) bajo ángulo de las SiO_2NSs

De igual manera, se realizó la caracterización del compuesto $Ag-SiO_2NSs$, en la imagen *SEM* de electrones retrodispersados (Figura 4.3 a) podemos observar que la morfología de las esferas de SiO_2 no fue afectada al fotodepositar Ag , los puntos brillantes que aparecen en la misma son atribuidos a las nanopartículas de plata ($AgNPs$) obtenidas, lo cual fue confirmado en el espectro *EDS* adquirido. En su difractograma de rayos X (Figura 4.3 b), no fue posible apreciar ningún pico de difracción de Ag , por lo que se podría inferir que las $AgNPs$ se encuentran dispersas sobre todo el soporte (SiO_2).

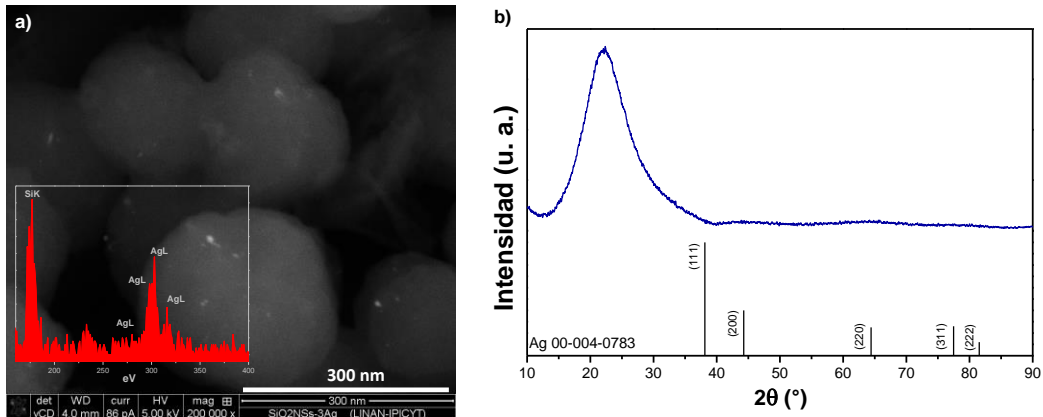


Figura 4.3 Ag-SiO₂NSs: a) Imagen SEM de electrones retrodispersados y EDS; b) Difractograma de DRX y diagrama de palillos de Ag

A través del análisis de fisisorción de N₂ fue confirmada la naturaleza mesoporosa de SiO₂NSs y Ag- SiO₂NSs, ya que, fueron obtenidas isothermas tipo IV consideradas por la IUPAC correspondientes a materiales mesoporosos, así mismo, las isothermas mostraron una histéresis tipo H5, la cual es distintiva de una estructura porosa que contiene mesoporos tanto abiertos como parcialmente bloqueados (Figura 4.4) [30].

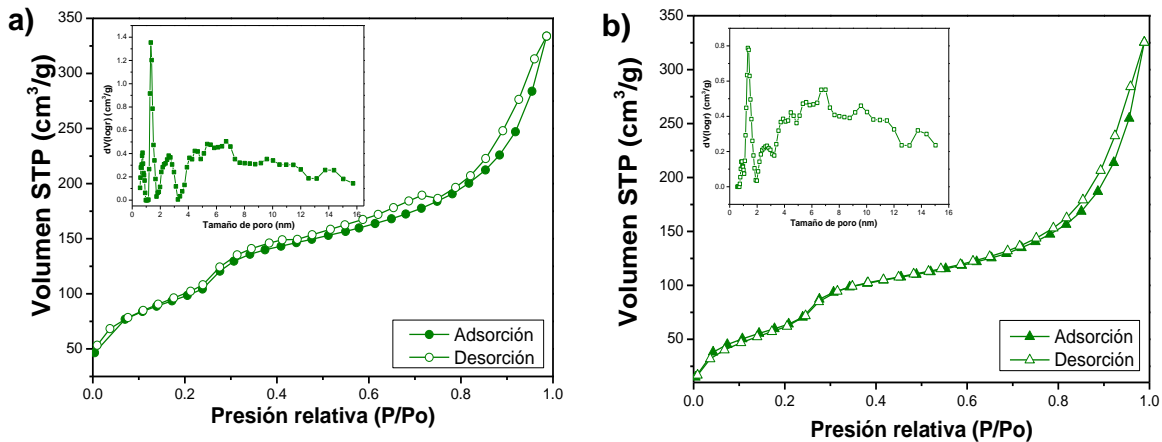


Figura 4.4 Isothermas de fisisorción de N₂: a) SiO₂NSs y b) Ag-SiO₂NSs

También, fueron calculadas las áreas superficiales por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el tamaño y volumen de poro por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) mostradas en la Tabla 4.1 y su distribución de tamaño de poro por teoría funcional de la densidad (DFT) mostrada dentro de las gráficas de las isothermas Figura 4.4.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de SiO₂NSs y Ag-SiO₂NSs

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)
SiO ₂ NSs	398.5	0.3580	2.671
Ag-SiO ₂ NSs	300.6	0.3988	1.607

Considerando los datos obtenidos para área superficial y tamaño de poro de SiO₂NSs y Ag-SiO₂NSs (Tabla 4.1) respectivamente, se observa una disminución de estos parámetros en la muestra que contiene Ag, debido a la presencia de AgNPs sobre la superficie de SiO₂NSs.

4.2 Óxido de aluminio

En el caso de Al₂O₃ también fue obtenida una morfología esférica mostrada en la Figura 4.5 a, con un tamaño promedio de 99±23 nm, en el difractograma de rayos X (Figura 4.5 b) se aprecia la fase γ-alúmina considerando la carta cristalográfica 01-074-2206, esta fase es la más utilizada en aplicaciones catalíticas debido a que tiene alta área superficial (<200 m²g⁻¹) [31]. Por otro lado, en el difractograma del compuesto obtenido es posible apreciar los picos de difracción característicos de Ag de acuerdo a la carta cristalográfica 00-004-0783.

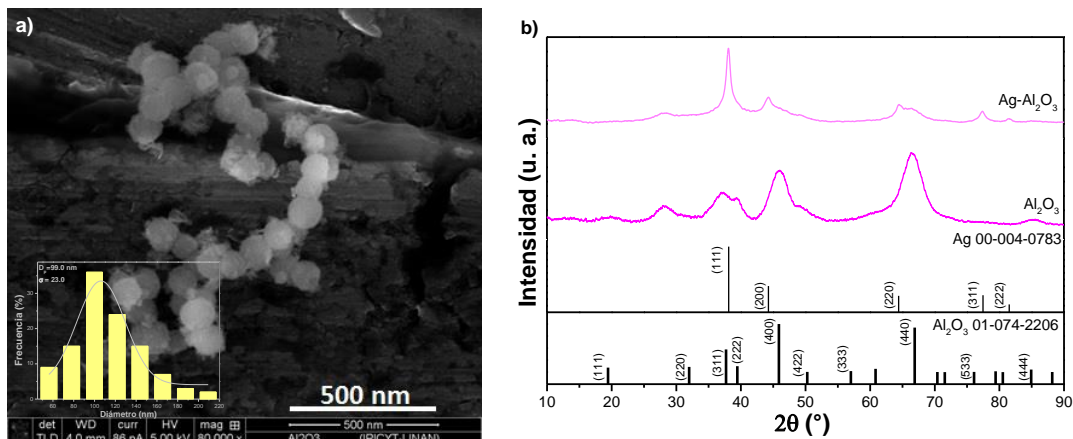


Figura 4.5 a) Imagen SEM e histograma de Al₂O₃; b) Difractogramas XRD de Ag-Al₂O₃ y Al₂O₃, así como los diagramas de palillos de Ag y Al₂O₃

De igual manera por fisisorción de N₂ fue elucidada la naturaleza mesoporosa de los materiales al obtener isothermas tipo IV mostradas en la Figura 4.6, en cambio, éstas mostraron una histéresis tipo H2 (b) que también es asociada con poros bloqueados pero la distribución de tamaño del ancho del

cuello es mayor [32]. Dentro de las isothermas se puede apreciar sus distribuciones de poro obtenidas por DFT.

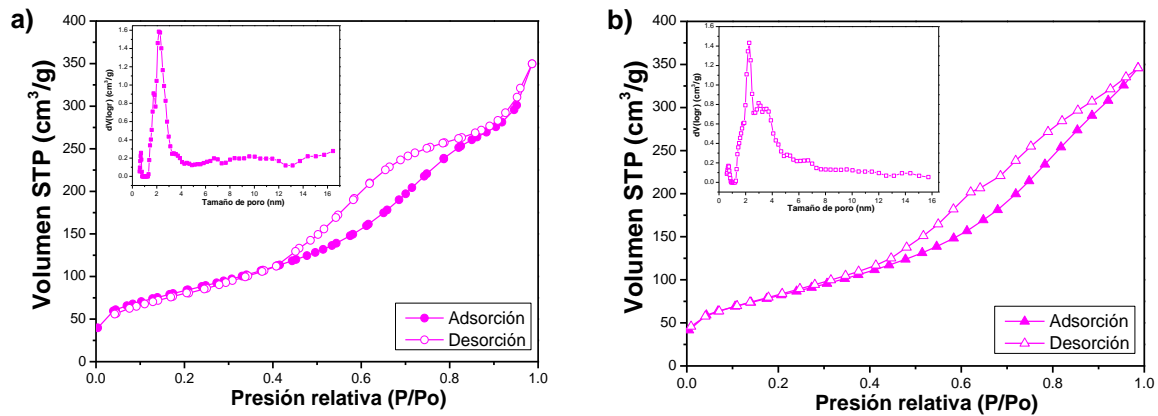


Figura 4.6 Isothermas de fisisorción de N_2 : a) Al_2O_3 y b) $Ag-Al_2O_3$

Igualmente, fueron calculadas sus áreas superficiales (BET), volumen y tamaño de poro (BJH) mostrados en la Tabla 4.2. Del mismo modo se observa un decremento en las propiedades estudiadas de $Ag-Al_2O_3$ en comparación de Al_2O_3 , atribuido a la presencia de AgNPs soportadas sobre alúmina.

Tabla 4.2 Propiedades texturales de Al_2O_3 y $Ag-Al_2O_3$

Material	Área superficial (m^2g^{-1})	Volumen de poro (cm^3g^{-1})	Tamaño de poro (nm)
Al_2O_3	300.9	0.4943	4.983
$Ag-Al_2O_3$	297.0	0.4921	2.846

4.3 Recubrimientos de SiO_2NSs y Al_2O_3 sobre $FWGS$ y perlita

Durante un proceso sonoquímico acuoso se forman tres regiones: (a) medio interno (fase gaseosa) de las burbujas colapsando, donde son producidas temperaturas y presiones altas causando pirolisis en radicales H y OH; (b) la región de interfase donde la temperatura es más baja que en la región gaseosa pero lo suficientemente alta para inducir una reacción sonoquímica; y (c) la disolución, la cual está a temperatura ambiente [33].

Considerando este proceso fue posible obtener los recubrimientos de los compósitos sobre $FWGS$ y perlita. En la Figura 4.7 se muestran las imágenes SEM por electrones retrodispersados de los recubrimientos sobre $FWGS$, en los

incisos a y b se observa la estructura macroporosa de las espumas vítreas, en c y d, se aprecia las SiO_2NSs dispersas sobre la espuma vítrea homogéneamente, considerando exclusivamente el inciso d, podemos percatarnos de la presencia de puntos brillantes que son atribuidos a AgNPs fotodepositadas previamente en SiO_2NSs .

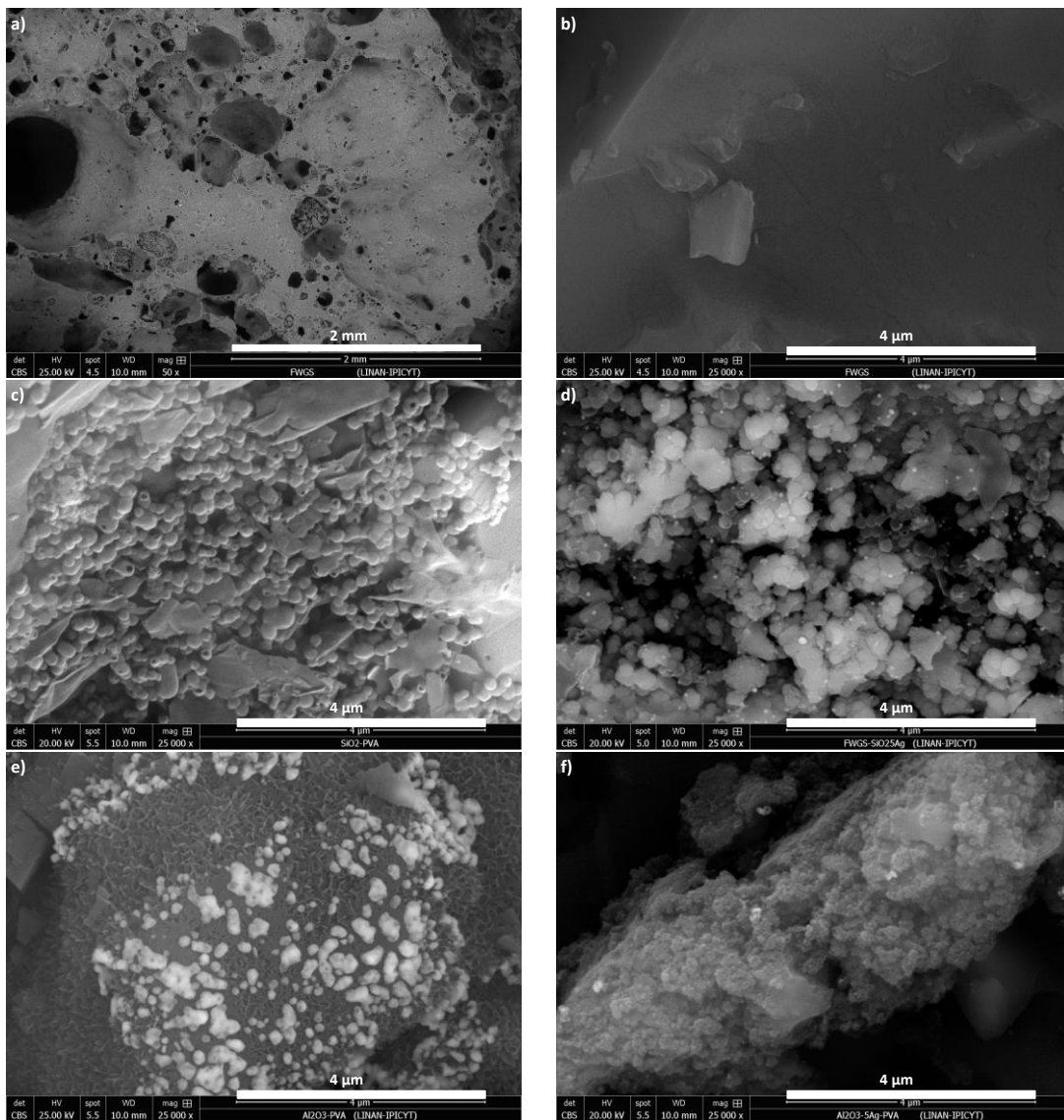


Figura 4.7. Imágenes SEM de los recubrimientos sobre FWGS: a) y b) FWGS, c) SiO_2NSs , d) $\text{Ag-SiO}_2\text{NSs}$, e) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NSs}$ and f) $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{NSs}$

En cambio, en los incisos e y f se observan agregados de Al_2O_3 y $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$, así como, una distribución menor de nanopartículas de plata, por lo cual, se puede inferir que los materiales a base de Al_2O_3 no se dispersaron homogéneamente en la disolución de PVA, por lo que no se logró apreciar un recubrimiento como en el

caso de los de SiO_2NSs , no obstante, se observaron aglomerados en toda la espuma vítrea distribuidos aleatoriamente.

Cabe mencionar que debido a la naturaleza macroporosa de la espuma vítrea existe la posibilidad que los materiales hayan quedado atrapados en la profundidad de los poros haciendo imposible su análisis por *SEM*, si este fuera el caso, hará más lenta su actividad en comparación que las de SiO_2NSs .

En la Figura 4.8, inciso a y b, se aprecia la superficie macroporosa de perlita aparentemente no se observan poros profundos como en el caso de las espumas vítreas. Tomando en cuenta c y d, observamos el recubrimiento de los materiales a base de SiO_2 homogéneamente sobre perlita, en este caso no fue posible apreciar puntos brillantes debido a que la perlita presenta una adsorción mayor a la de las espumas vítreas, por lo cual compósitos podrían estar embebidos sobre el soporte. De igual forma en los recubrimientos con los materiales a base de Al_2O_3 observamos la presencia de aglomerados de diversos tamaños.

De acuerdo con los recubrimientos obtenidos se podría explicar el mecanismo del depósito por sonoquímica como sigue: primeramente, la irradiación por ultrasonido ayuda a dispersar las partículas de SiO_2NSs y Al_2O_3 , así como, sus compósitos con Ag, el uso de PVA como surfactante inhibe la aglomeración de las partículas siendo más eficiente en los materiales a base de SiO_2 debido a que éste presenta menor tendencia a la aglomeración que Al_2O_3 ; lo cual permite un mayor efecto en la cavitación de las burbujas, permitiendo que las partículas de SiO_2 y Al_2O_3 sean fuertemente empujadas sobre la superficie de *FWGS* o perlita. Cuando las partículas chocan sobre la superficie del soporte (*FWGS* o perlita) pueden reaccionar entre sus enlaces libres de Si-O, Si-O-Si u Al-OH presentes en los materiales involucrados [34].

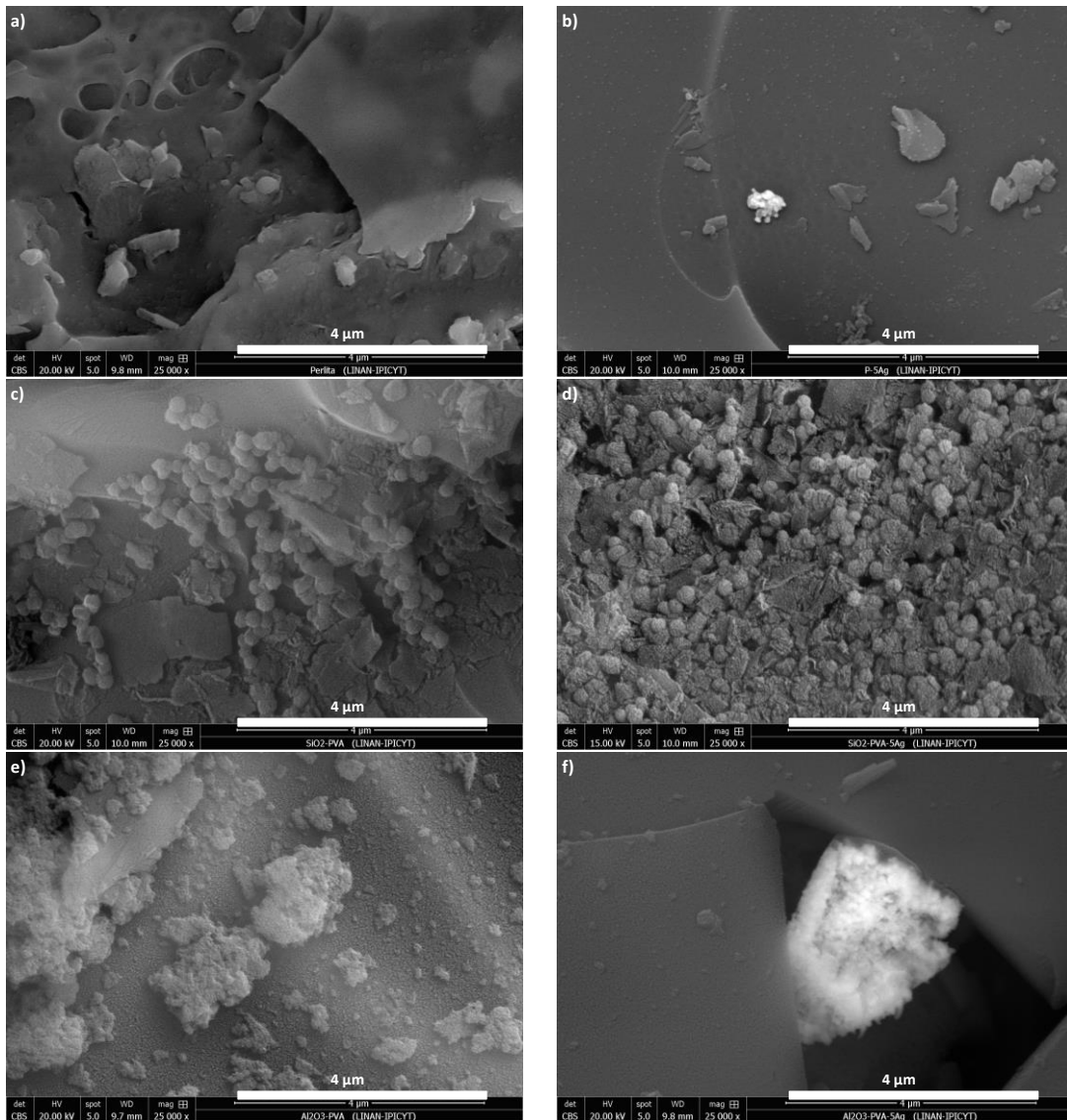


Figura 4.8 Imágenes SEM de los recubrimientos sobre perlita: a) y b) perlita, c) SiO₂NSs, d) Ag-SiO₂NSs, e) Al₂O₃NSs and f) Ag-Al₂O₃NSs

Por el método de sonoquímica es posible recubrir soportes porosos con óxidos metálicos y no metálicos sin alterar su morfología con ayuda de un agente estabilizante.

4.3.1 Evaluación en marea verde (microalga *Tetraselmis suecica*)

Los recubrimientos obtenidos con los compósitos fueron evaluados en la inactivación de la microalga *Tetraselmis suecica* que es causante de la marea verde. En la Figura 4.9 se muestran las gráficas del porcentaje de microalga viva en función del tiempo. En el inciso a, se aprecia el ensayo con FWGS, en el cual durante las primeras tres horas del contacto de la microalga con éstas hay un

ligero decremento en la población de *T. suecica*, conforme el paso del tiempo este hecho fue más evidente pero sin lograr un 100% de inactivación, sin embargo, fue logrado un porcentaje del 25% en el caso de *FWGS-Ag SiO₂NSs* y del 6% en el caso de *FWGS-Ag Al₂O₃*, así mismo, observamos que las *FWGS* no afectan significativamente a la población de microalga.

Con respecto a lo obtenido con perlita (Figura 4.9 b) se puede observar una disminución significativamente mayor a la obtenida con los recubrimientos de *FWGS* durante las primeras tres horas del ensayo después de este tiempo permaneció casi constante, logrando porcentajes superiores a los obtenidos con las *FWGS*, alrededor de 50% de microalga viva para *P-Ag Al₂O₃* y menor a un 25% para *P-Ag SiO₂NSs*.

Es bien conocido que Ag a nivel nanométrico tiende a aglomerarse haciendo ineficientes sus magníficas características, entre las que se encuentra su propiedad antimicrobiana [35]. Debido a esto, fue realizado un ensayo usando perlita previamente fotodepositada de Ag con el propósito de conocer su comportamiento sobre un soporte poroso, en el cual se obtuvo un 40% aproximadamente de microalga viva. De acuerdo con este resultado se puede deducir que se logra una mejor dispersión de AgNPs formando compósitos con estructuras mesoporosas como SiO_2 y Al_2O_3 , por consiguiente mejores efectos antimicrobianos.

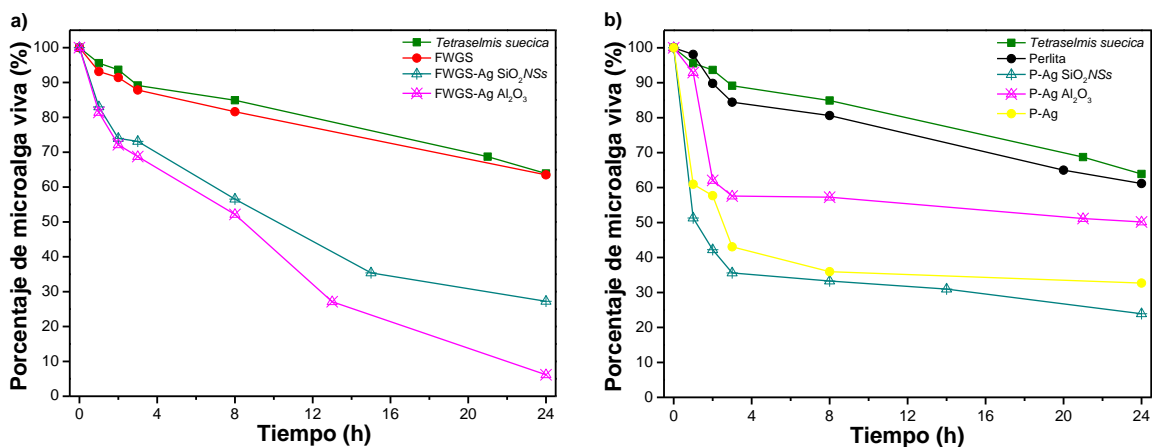


Figura 4.9 Gráficas de inactivación de *Tetraselmis suecica* con a) *FWGS* y b) *Perlita*

Realizando una comparación entre los soportes utilizados para inmovilizar los compósitos se puede observar que Ag-SiO₂ tuvo un porcentaje de microalga viva similar en ambos soportes; mientras que en Ag-Al₂O₃ se obtuvo un mejor porcentaje sobre FWGS. En el caso de Ag-SiO₂ podemos inferir que el material que fungió como soporte no tuvo un efecto significativo, en cambio en Ag-Al₂O₃ el soporte influyó de manera significativa siendo mejor en FWGS.

El efecto antimicrobiano de AgNPs depende de un área superficial alta, lo que permite una interacción entre los microorganismos y la superficie. Existen diferentes maneras del mecanismo de acción de Ag sobre los microorganismos, una de ellas incluye que AgNPs liberan Ag⁺, lo cual hace una contribución adicional al efecto antimicrobiano. También las nanopartículas de Ag contienen una concentración micromolar de Ag⁺, ambas especies químicas (Ag⁺ y Ag⁰) han demostrado que contribuyen a la actividad antimicrobiana [36].

4.4 Funcionalización de Car en SiO₂NSs y Al₂O₃

Los materiales mesoporosos de SiO₂NSs y Al₂O₃ fueron utilizados como soportes para la funcionalización de una molécula orgánica con propiedades antimicrobianas de gran espectro, carvacrol. En la Figura 4.10 a, se muestra el espectro de FT-IR del carvacrol donde observan las bandas características de este compuesto.

Los espectros de FT-IR SiO₂NSs y Al₂O₃, así como, éstos funcionalizados con Car se muestran en la Figura 4.10 b; en el espectro de FT-IR obtenido para SiO₂NSs aparecen bandas a 950 y 1090 cm⁻¹, debido a las vibraciones de Si-OH y Si-O-Si, respectivamente. Estas bandas son intensas y corresponden a la formación de la red de SiO₂ [37].

El espectro FT-IR de Al₂O₃ exhibe dos bandas características a 589 y 758 cm⁻¹ debido a las vibraciones de estiramiento del enlace Al-O en γ-Al₂O₃ [38]. En los espectros obtenidos para los materiales funcionalizados se puede observar la presencia de una banda débil alrededor de los 2900 cm⁻¹ atribuida a la vibración de estiramiento del enlace C-H y el sobretono entre 1900-1300 cm⁻¹ característico

de los compuestos aromáticos, por lo que se puede inferir que la funcionalización del monoterpeno fenólico fue llevada a cabo satisfactoriamente sobre los materiales mesoporosos utilizados.

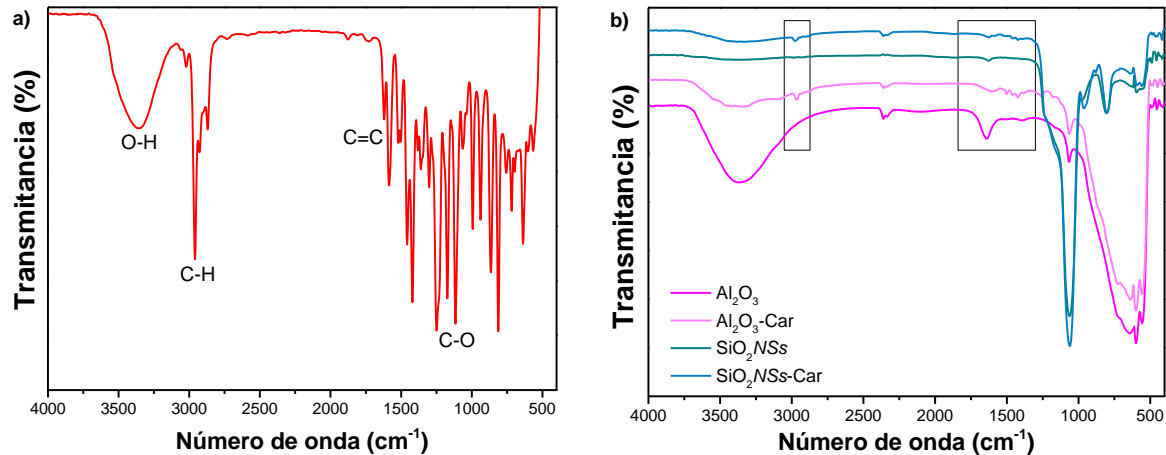


Figura 4.10 Espectros de espectroscopia infrarroja: a) Carvacrol y b) materiales funcionalizados

El comportamiento de adsorción y liberación de Car sobre los soportes (SiO_2NSs y Al_2O_3) fue analizado por espectroscopia de UV-Vis, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.11. El fenómeno de adsorción (inciso a) en ambos casos mostró un modelo cinético de segundo orden con una constante de velocidad de $7 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1}\text{mLh}^{-1}$ para SiO_2NSs y $5 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1}\text{mLh}^{-1}$ para Al_2O_3 , considerando las constantes de velocidad se puede apreciar que el proceso de adsorción es más rápido sobre la superficie de SiO_2NSs .

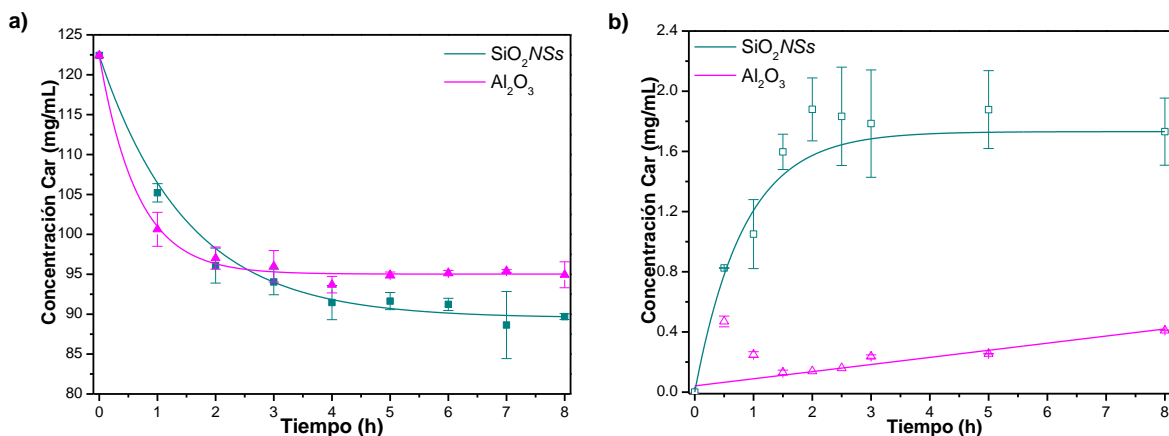


Figura 4.11 a) Adsorción y b) Liberación de Car

La liberación de Car fue llevada a cabo en medio acuoso (Figura 4.11, b), en este caso fue observado un comportamiento diferente para SiO_2NSs se ajustó

a un modelo cinético de primer orden con una $k=4.356 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$, considerando esto se puede decir que el Car es liberado proporcionalmente con el tiempo. En cambio en el caso de Al_2O_3 se concertó un modelo cinético de orden cero por lo cual la liberación de Car se lleva a cabo lentamente sobre medio acuoso con una $k=4.22 \times 10^{-2} \text{ mgmL}^{-1}\text{h}^{-1}$.

La cantidad de Car adsorbida sobre los soportes fue similar debido al orden cinético hallado y a sus propiedades texturales, sin embargo, la cantidad liberada de Car fue mayor en SiO_2/NSs llegando a un equilibrio después de 3 h, por otro lado en Al_2O_3 se mantuvo una liberación lentamente constante. En el porcentaje de adsorción/liberación (Figura 4.12 a) se puede observar que los materiales fueron capaces de adsorber el 30% aproximadamente de la cantidad total de Car; en cuanto a la liberación, SiO_2/NSs puede liberar más del 90% y Al_2O_3 alrededor del 20% de la cantidad adsorbida.

Finalmente, los materiales funcionalizados fueron evaluados en la inactivación de la microalga en la gráfica mostrada en la Figura 4.12 b, se puede observar después de 8 h de liberación fue logrado inactivar alrededor del 50% de la población de la microalga con ambos por lo cual se puede inferir que Car no es idóneo para participar en la inactivación de esta microalga.

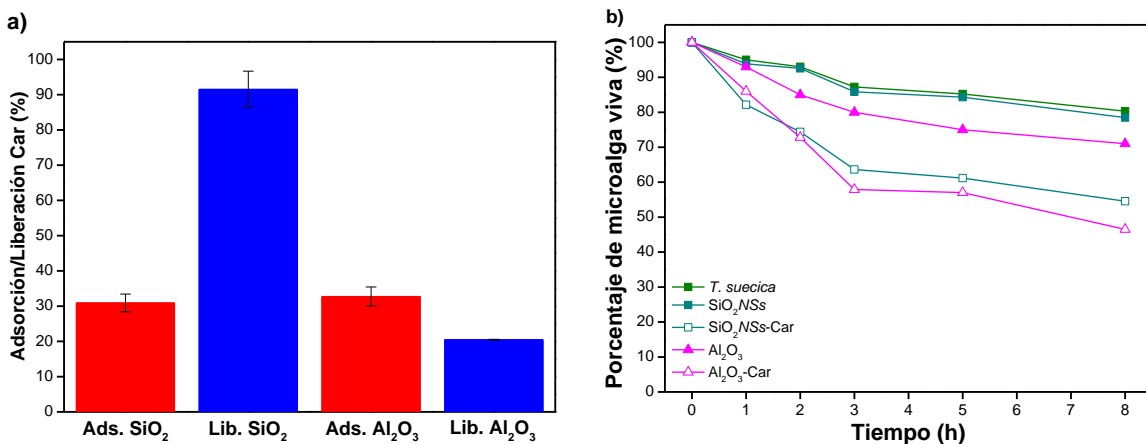


Figura 4.12 a) Porcentajes adsorción/liberación de Car, b) Inactivación de *T. suecica* con Car

5 CONCLUSIONES

- Por medio del método Stöber modificado fueron obtenidas nanoesferas de SiO_2NSs y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NSs}$ con el uso de CTAB como tensoactivo en un intervalo de concentración 0.96-4.4 mM.
- Las nanopartículas de plata fueron depositadas exitosamente por el método de fotodepósito de acuerdo con los difractogramas de *XRD*.
- Los materiales obtenidos son de naturaleza mesoporosa con áreas superficiales superiores a $290 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- El método de sonoquímico fue posible inmovilizar $\text{Ag-SiO}_2\text{NSs}$, SiO_2NSs , $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{NSs}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NSs}$ sobre *FWGS* y perlita usando PVA como agente estabilizante.
- La inactivación de *T. suecica* por medio de *FWGS* recubiertas con los nanocompuestos tuvo un mejor desempeño con $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ dejando sólo el 6% de microalga viva que con $\text{Ag-SiO}_2\text{NSs}$ que fue de 25% después de 24 h.
- En cambio con las perlitas recubiertas fueron obtenidos porcentajes de microalga viva mayores que con *FWGS* superiores al 25% para ambos compósitos.
- Las *FWGS* recubiertas pueden ser una opción para la inactivación de marea verde haciendo fácil su recuperación desde el medio.
- El carvacrol fue funcionalizado sobre SiO_2NSs y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NSs}$ exitosamente por medio de adsorción ajustándose a un modelo cinético de segundo orden.
- La liberación controlada de Car en medio acuoso siguió un modelo cinético de primer orden para SiO_2NSs y uno de orden cero para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{NSs}$.
- La inactivación de *T. suecica* por medio de Car no fue significativa dejando alrededor del 50% de microalga viva después de 8 h.

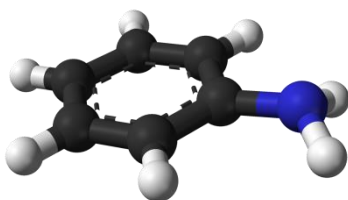
6 PERSPECTIVAS

- Realizar recubrimientos de Ag-Al₂O₃ sobre FWGS de mayor tamaño (10x10x2 cm) para llevar a cabo la inactivación de *T. suecica* en sistemas abiertos.
- Encontrar la concentración mínima de microalgas que pueden inactivar estos materiales.
- Efectuar la liberación controlada de Car sobre bacterias y hongos, como *E. coli* y *S. aureus* y encontrar la concentración mínima y máxima inhibitoria.

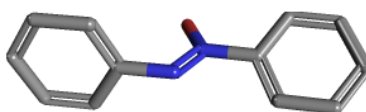
SECCIÓN 3

SÍNTESIS DE AZOXIBENCENO

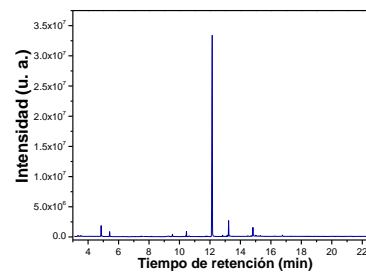
Anilina



Azoxibenceno



Cromatograma



SECCIÓN 3

7 SÍNTESIS DE AZOXIBENCENO (ANTECEDENTES)

Actualmente, las aminas e iminas han recibido mucha atención debido a su extensa usabilidad como intermediarios sintéticos en la producción de farmacéuticos, agroquímicos, química fina, compuestos bioactivos, y colorantes químicos [39].

La oxidación catalítica de aminas es de fundamental importancia desde ambos aspectos bioorgánicos y sintéticos. Aunque varios métodos han sido reportados; los métodos útiles para la oxidación catalítica son limitados, porque la oxidación selectiva de las aminas es extremadamente difícil como resultado de la sensibilidad de la amina. Usando peróxidos como oxidantes, varios catalizadores con metales de transición las transformaciones oxidativas de las aminas han sido exploradas [40].

Por lo tanto, la oxidación de anilina es importante para la síntesis de sus derivados oxigenados tales como hidroxilamina, nitroso, nitro, azo y azoxi compuestos. Entre éstos, los procedimientos de síntesis de compuestos nitroso y azoxi han adquirido especial importancia como intermediarios sintéticamente útiles (Figura 7.1).

Los compuestos nitroso aromáticos son utilizados en la vulcanización de caucho, estabilización de materiales halogenados y como antioxidantes en aceites lubricantes, mientras que los azoxibencenos son empleados como colorantes, agentes reductores, estabilizadores químicos e inhibidores de polimerización. Algunos derivados de azoxibencenos son usados como cristales líquidos en pantallas electrónicas y medicinas terapéuticas.

La oxidación de anilina en medio homogéneo esta reportada durante la transición de complejos metálicos de titanio, vanadio, hierro y molibdeno. En medio heterogéneo por diferentes tipos de fuentes moleculares y sílica mesoporosa con óxido de titanio nanométrico disperso [41].

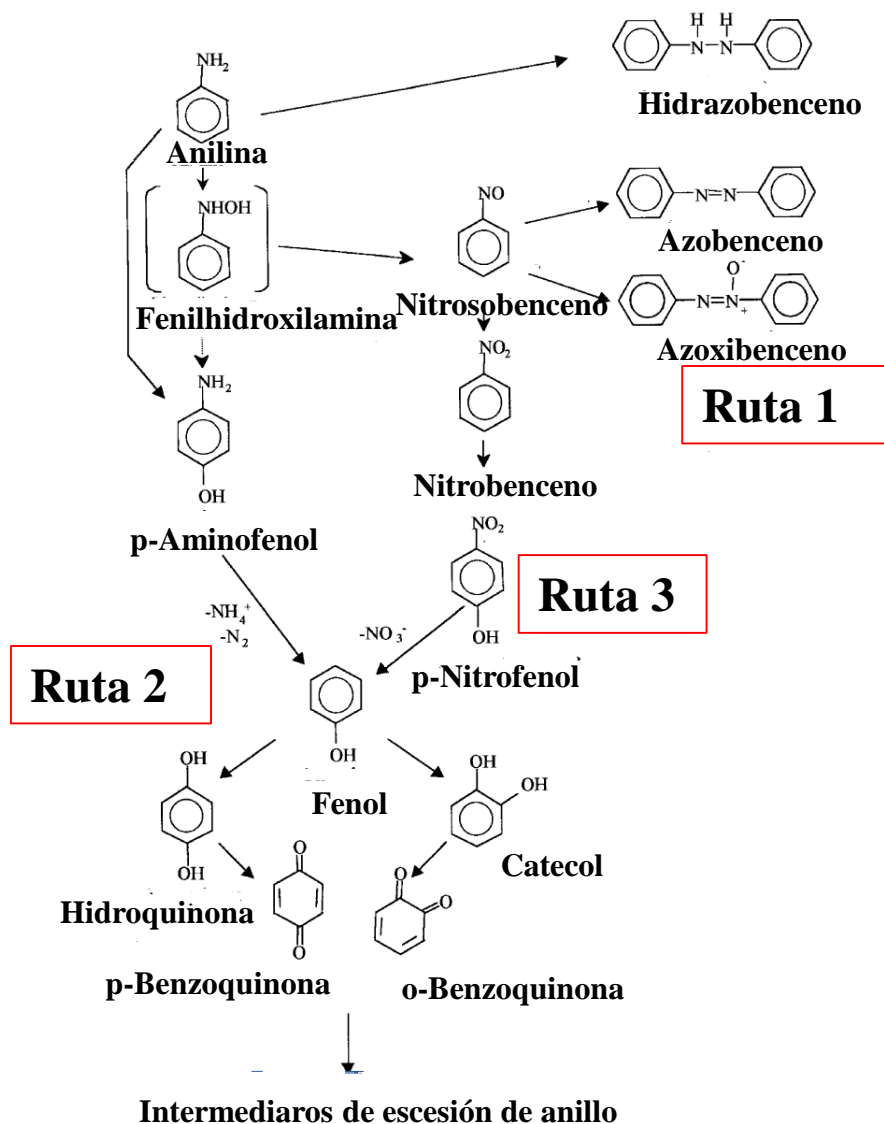


Figura 7.1 Rutas de oxidación de anilina [42]

Azoxibenceno y sus derivados representan una nueva clase de compuestos mostrando un extenso intervalo de aplicaciones potenciales en materiales porque tienen propiedades características emergentes desde los sistemas conjugados y funcionalidad polar. Además, este tipo de compuestos son precursores del reordenamiento Wallach, el cual brinda una manera simple para sintetizar hidroxiazobencenos [43].

7.1 Catálisis

Recientemente, catálisis es un tema de investigación intensa y una de las más importantes en progreso, desde una variedad de puntos de vista. Concordando con las estadísticas, más del 80% de la producción química global se realiza usando transformaciones orgánicas catalíticas.

Particularmente, los esfuerzos son con la expectativa de continuar incrementando los beneficios del catalizador y síntesis de químicos económicas. En consecuencia, muchos catalizadores a base de metales han atraído mucho la atención y son extensamente utilizados en varias reacciones orgánicas por su buena actividad catalítica y selectividad controlable [44].

El nombre <<catálisis>>, propuesto en 1835 por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), formado por las palabras griegas *kata*, la cual significa <<abajo>> y *lyein*, <<desatar>>. En un escrito corto resumiendo sus conceptos sobre <<catálisis>> como una nueva fuerza, Berzelius escribió: <<Es, entonces, demostrar que varios cuerpos simples o complejos, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer en otros cuerpos una acción muy diferente desde la afinidad química. Por medio de esta acción ellos producen, en estos cuerpos, descomposiciones de sus elementos y recombinación diferente de esos elementos a los cuales ellos permanecen indiferentes>>. Él llamó esta nueva fuerza una <<fuerza catalítica>> [45].

Las reacciones catalíticas son usualmente caracterizadas como homogéneas o heterogéneas. La ventaja extraordinaria de la catálisis heterogénea sobre la homogénea es la separación, la capacidad de recuperabilidad y reciclaje, lo cual lleva a la mínima contaminación ambiental involucrando síntesis verde [46].

7.1.1 Catálisis homogénea

Una reacción catalítica homogénea es donde el catalizador, los reactivos sobre los cuales se trabaja y los productos, están todos en la misma fase. El primer ejemplo formal de este tipo es la reacción involucra la descomposición de almidón a glucosa en agua hirviendo en la presencia de ácido sulfúrico como catalizador estudiada por el químico ruso G. S. Kirchhoff (1764-1833) en 1812 [3].

7.1.2 Catálisis heterogénea

En cambio, catálisis heterogénea es cuando el catalizador es sólido generalmente y pertenece como una fase distinta desde el medio de reacción líquido o gas, sobre el cual actúa. Por ejemplo, el hierro finamente dividido en el proceso Haber para la síntesis de amoníaco o el óxido de vanadio para la producción de ácido sulfúrico [47].

Una reacción catalítica sobre un soporte heterogéneo involucra pasos fundamentales como difusión y adsorción de reactivos sobre la superficie sólida, la reacción exitosa sobre ella, entonces la desorción de los productos en *bulk* con la regeneración del catalizador para el siguiente ciclo (Figura 7.2) [46].

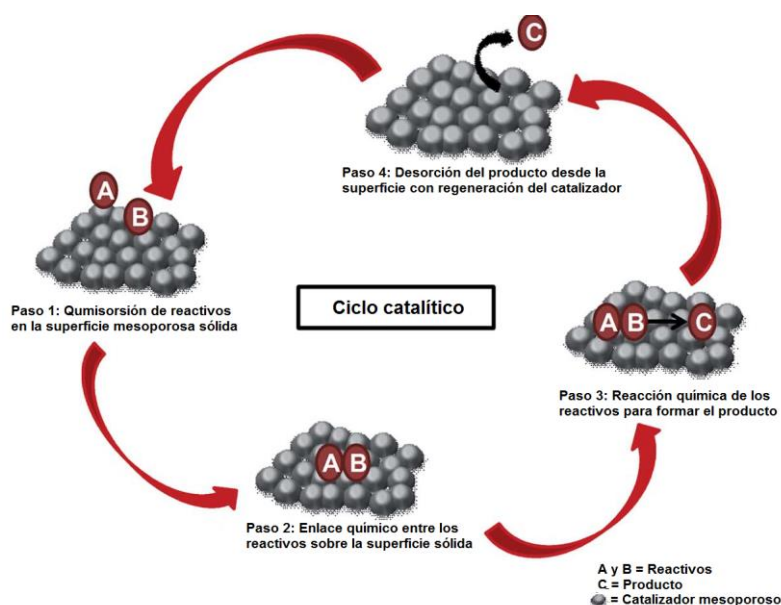


Figura 7.2 Pasos del ciclo catalítico heterogéneo sobre un sólido mesoporoso [3]

Existe gran variedad de materiales mesoporosos utilizados como soportes o catalizadores tal como SiO_2 , Al_2O_3 , así como sus mezclas con TiO_2 e impregnaciones con WO_3 y nanopartículas de Ag. En este trabajo se desarrollaron catalizadores a base de SiO_2 para llevar a cabo la oxidación de anilina a azoxibenceno.

7.2 Dióxido de titanio

Dióxido de titanio (TiO_2), un semiconductor, es uno de los óxidos metálicos de transición más importante debido a sus propiedades físicas y químicas superiores, tal como, estabilidad alta contra la corrosión química y la fotocorrosión, fuerte habilidad oxidante, fácil preparación y bajo costo, lo cual lo hace extensamente usado en fotocatalisis, catalisis, sensores de alto rendimiento de hidrógeno, electroquímica, celdas solares y desintoxicación [48].

Sin embargo, en la mayoría de los casos, la eficiencia de degradación de TiO_2 es relativamente baja en la aplicación práctica a causa de su área superficial pequeña y baja adsorción de contaminantes orgánicos sobre él [49].

Las fases cristalinas estables de TiO_2 son anatasa y rutilo. Comparado rutilo, con anatasa, ésta usualmente muestra mayor actividad catalítica. Por lo tanto, la síntesis de TiO_2 anatasa ha incrementado su atención en los últimos años, con el fin de mejorar el área superficial, y entonces incrementar el número de sitios activos han sido fabricados materiales con estructura mesoporosa [50].

7.3 Óxido de tungsteno

Los sólidos ácidos han sido extensamente utilizados como catalizadores o transportadores de catalizadores en la química del petróleo y síntesis orgánica por muchos años.

Sus aplicaciones fueron siempre encontradas para muchas reacciones incluyendo esterificación, eterificación, hidratación, hidrolisis, alquilación, isomerización, entre otras.

Los materiales que han sido utilizados como sólidos ácidos involucran óxidos metálicos, mezclas de óxidos, resinas de intercambio catiónico y zeolitas; óxidos metálicos tales como ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SnO_2 cargados con iones sulfato o óxidos metálicos ácidos, tal como WO_3 y MoO_3 con el fin de aumentar la superficie ácida de los óxidos, lo cual podría producir superácidos e incrementar el área superficial [51].

El óxido de tungsteno es un material importante en varias aplicaciones, tal como celdas solares, sensores, superconductividad alta T_c , catálisis heterogénea, etc. En 1976, Butler *et al.* demostraron que WO_3 era un excelente fotocatalizador en la oxidación del agua [52].

7.4 Óxidos mixtos

7.4.1 Dióxido de silicio y óxido de aluminio

Sílica-alúmina son materiales diferentes dependiendo del método de síntesis, relación Si/Al y pretratamientos. Sílica-alúminas amorfas (ASA) son materiales sintetizados por co-precipitación o co-gelificación desde la mezcla de los precursores de Si y Al. Su composición típica es SiO_2/Al_2O_3 con un radio molar de 10-12 correspondiente a un contenido de 12-15 wt.% de alúmina. Estos materiales usualmente tienen sitios ácidos Brønsted junto con sitios ácidos Lewis [53].

7.4.2 Dióxido de silicio y dióxido de titanio

Para corregir las desventajas del TiO_2 , se han desarrollado demasiados métodos para alterar la microestructura del catalizador, por ejemplo, combinar la titania con absorbentes, impregnación de metales, dopaje con no metales y controlando la forma de las nanopartículas. Entre estas estrategias, combinar la titania con adsorbentes ha demostrado ser fácil y efectiva. La sílica es uno de los mejores candidatos ya que no presenta absorción en el intervalo de UV, así como, área superficial alta [49].

7.5 Plata su uso como catalizador

Ag es particularmente adecuada para catálisis industrial y catálisis heterogénea porque es relativamente asequible, por ejemplo, menos que 1/50 de oro o platino y cerca de 1/25 de paladio [44]. Las nanopartículas de plata pueden ser usadas como catalizadores efectivos con alta reactividad y excelente selectividad. Sin embargo, éstas usualmente son fácilmente agregables juntas minimizando su área superficial, ocasionando atenuación de sus propiedades catalíticas [54].

8 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Esta sección fue realizada siguiendo el procedimiento experimental mostrado en el diagrama de la Figura 8.1.

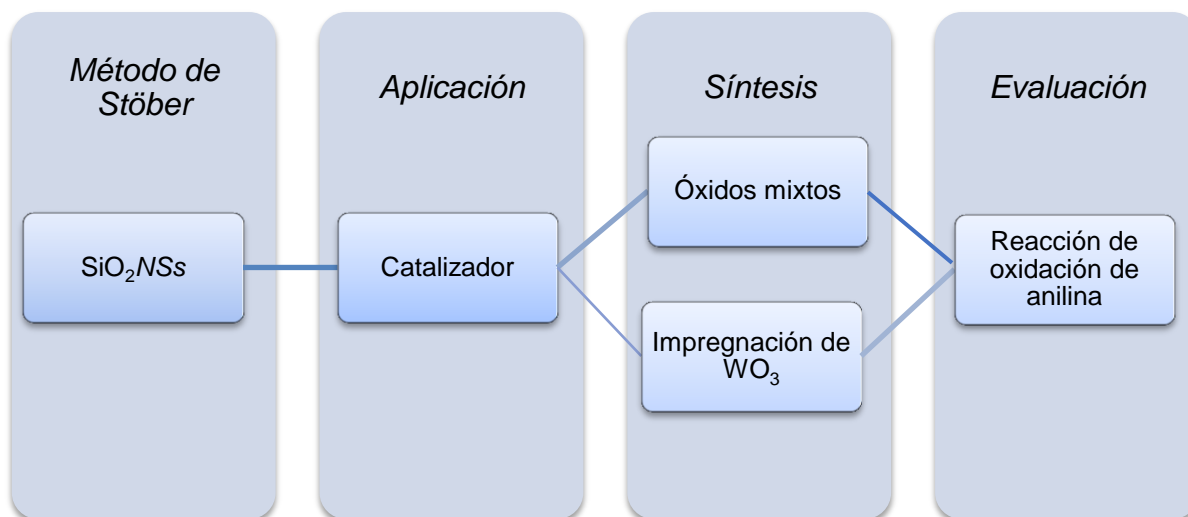


Figura 8.1 Procedimiento experimental

Los reactivos empleados se enlistan en la Tabla 8.1, de igual manera fueron usados sin previa purificación.

Tabla 8.1 Reactivos empleados en el procedimiento experimental

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	HPLC	Sigma Aldrich
Ácido túngstico	H ₂ WO ₄	99 %	Sigma Aldrich
Anilina (pH₂N)	C ₆ H ₅ NH ₂	≥99.5 %	Sigma Aldrich
Azoxibenceno (AZY)	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	Estándar	Chemservice
Hidroxipropilcelulosa (HPC)	-	99 %	Sigma Aldrich
Isopropóxido de aluminio (AIP)	C ₉ H ₂₁ AlO ₃	≥98 %	Sigma Aldrich
Isopropóxido de titanio (TiP)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	97 %	Sigma Aldrich
Nitrato de plata	AgNO ₃	99.8 %	Daejung
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	50 wt. %	Sigma Aldrich

La síntesis de SiO₂NSs y Al₂O₃ fue realizada por el método de Söber Modificado de acuerdo al punto 3.1 y 3.2 de la sección 2.

8.1 Síntesis de TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2) fue obtenido siguiendo el procedimiento experimental usado para la obtención de óxido de aluminio, el isopropóxido titanio fue usado como precursor.

8.2 Óxidos mixtos

Los óxidos mixtos fueron elaborados, usando SiO_2NSs y Al_2O_3 o TiO_2 previamente sintetizados o sus respectivos alcóxidos (isopropóxido de aluminio e isopropóxido de titanio).

En una disolución que contenía 300 mg de SiO_2NSs en 20 mL de etanol sometida durante 1 h a ultrasonido, se agregaron 0.15 g de HPC y 0.45 M de agua destilada. Posteriormente, se adicionó 0.12 M del material que se usaría para recubrir (AIP, TiP, Al_2O_3 o TiO_2), dicha disolución se mantuvo en agitación por 4 h.

Después, se hicieron ocho lavados con etanol y finalmente se calcinaron a 500 °C por 4 h.

8.3 Impregnación vía húmeda de Ag y WO_3

La impregnación vía húmeda de Ag fue realizada sobre SiO_2NSs , en 25 mL de etanol fueron agregados 39.37 mg de AgNO_3 y se mantuvieron en agitación hasta la completa disolución de la sal; posteriormente, se adicionaron 475 mg de SiO_2NSs y se dejó 1 h en agitación constante. Después, la mezcla fue llevada a sequedad durante agitación continua, por último, el material fue pulverizado.

En el caso del WO_3 , 33.3 mg de HWO_4 fueron disueltos en 25 mL de agua destilada con ayuda de H_2O_2 , posteriormente se elevó la temperatura hasta que la disolución cambio de color amarillo a transparente en este punto fueron agregados 475 mg de material (SiO_2NSs , Al_2O_3 , TiO_2 y TiP- SiO_2). Finalmente, la mezcla se mantuvo en agitación y temperatura constante hasta sequedad, así mismo, los materiales fueron pulverizados.

Todos los materiales fueron caracterizados por SEM, XRD, fisisorción de N_2 considerando la metodología del punto 3.5 sección 2.

8.4 Evaluación en la reacción de oxidación de pH_2NH_2 a AZY

Anilina fue tomada como molécula modelo para la obtención de azoxibenceno. En esta reacción fueron analizados diferentes parámetros como catalizador, cantidad de H_2O_2 , masa de catalizador y volumen de disolvente, tal como se muestra en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2 Condiciones de reacción

Condiciones de reacción	Catalizadores
A) 10 mL de acetonitrilo, 1 g de pH_2NH_2, 50 mg de catalizador, 70 °C, 8 h, relación molar H_2O_2 respecto a pH_2NH_2 5:1.	Ag-SiO ₂ /NSs, Ag/AlP-SiO ₂ , Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Ag/TiP-SiO ₂ , Ag/TiO ₂ -SiO ₂
B) Condiciones anteriores se cambió la relación molar de H_2O_2 a pH_2NH_2 (0:1, 2.5:1, 5:1)	Ag/TiP-SiO ₂
C) Condiciones anteriores se cambió la masa de catalizador y relación molar de H_2O_2 a pH_2NH_2 (10, 25 y 50 mg para 2.5:1 y 15, 25, 50 mg para 5:1)	Ag/TiP-SiO ₂
D) 20 mL de acetonitrilo, 1 g de pH_2NH_2, 25 mg de catalizador, 70 °C, 24 h, relación molar H_2O_2 respecto a pH_2NH_2 5:1.	SiO ₂ /NSs, Al ₂ O ₃ , Ag-SiO ₂ /NSs imp., WO ₃ -SiO ₂ , WO ₃ -Al ₂ O ₃ , WO ₃ -TiO ₂ , WO ₃ /TiP-SiO ₂ , Ag-WO ₃ /TiP-SiO ₂ , Ag/TiP-SiO ₂ , TiP-SiO ₂

La reacción de oxidación fue realizada en un matraz redondo de tres bocas, considerando las condiciones expuestas en la Tabla 8.2, durante todo el proceso se mantuvo en agitación constante (1000 rpm), en la Figura 8.2, se muestra el procedimiento de la reacción seguido.

Para conocer los productos obtenidos de la reacción se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases con una columna capilar, HP5 (5% fenilmetilsiloxano (30 m X 0.25m X 0.25 μm)) con un detector de ionización de flama (GC-FID) y en un cromatógrafo de gases con espectrometría de masas (GC-MS) con una columna capilar, HP-5ms (5% fenilmetilsiloxano (30 m X 0.25m X 0.25 μm)). El método utilizado para la evaluación del producto fue 3 min a 100 °C, luego un aumento de 25 °C por minuto hasta llegar a 250 °C, por último 3 min a 250 °C.

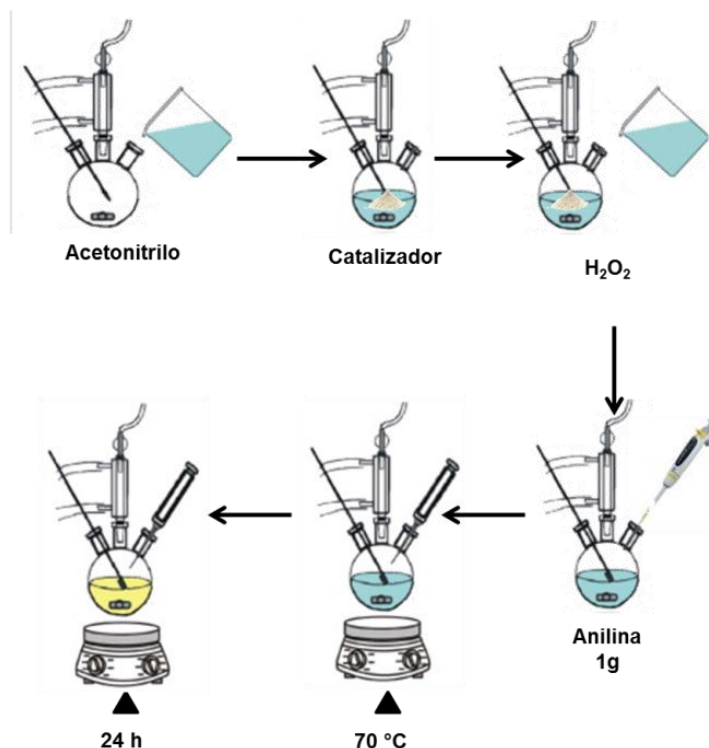


Figura 8.2 Procedimiento empleado para la oxidación de anilina

8.4.1 Curvas de calibración de anilina y azoxibenceno

Con el fin de determinar la cantidad de anilina reaccionada y azoxibenceno obtenido durante la reacción se realizaron sus curvas de calibración por medio de un cromatógrafo de gases Trace-FID Thermo Scientific con una columna capilar HP5 (5% fenilmetilsiloxano (30 m X 0.25m X 0.25 µm)).

Para la curva de calibración de pH_2NH_2 se preparó una solución madre de 102.20×10^3 ppm de pH_2NH_2 en acetonitrilo y se hizo una serie de diluciones. De las diluciones se obtuvieron sus respectivos cromatogramas, el pico de pH_2NH_2 tuvo un tiempo de retención de 1.9 min aproximadamente como se muestra en la Figura 8.3 a.

Posteriormente, se realizó el cálculo para el área relativa de cada pico por medio del software Chromeleon versión 7.1.2.1478, los valores de área relativa obtenidos, se graficaron en función de la concentración (en ppm) de las diluciones de pH_2NH_2 , para obtener la curva de calibración. La grafica resultante se muestra la Figura 8.3 b, en donde se incluye la ecuación de la recta estimada y el valor del coeficiente de correlación.

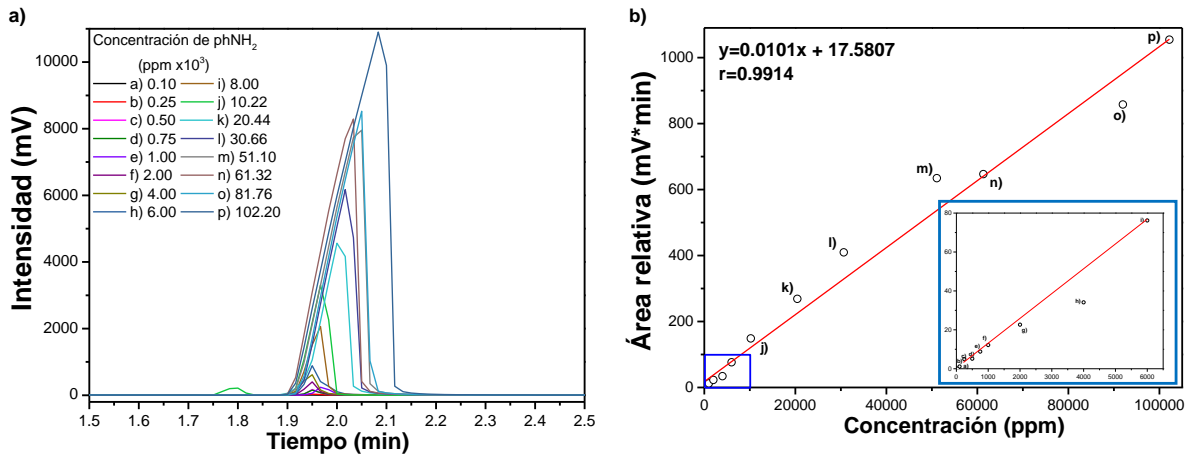


Figura 8.3 a) Cromatogramas de anilina y b) Curva de calibración de anilina

Del mismo modo para la curva de calibración de AZY se preparó una solución madre de 100.00×10^3 ppm de AZY en acetonitrilo y se hizo una serie de diluciones, se siguió el procedimiento anterior, el AZY presentó un tiempo de retención de 8.2 min aproximadamente como se muestra en la Figura 8.4 a. En la Figura 8.4 b, se muestra la curva de calibración obtenida.

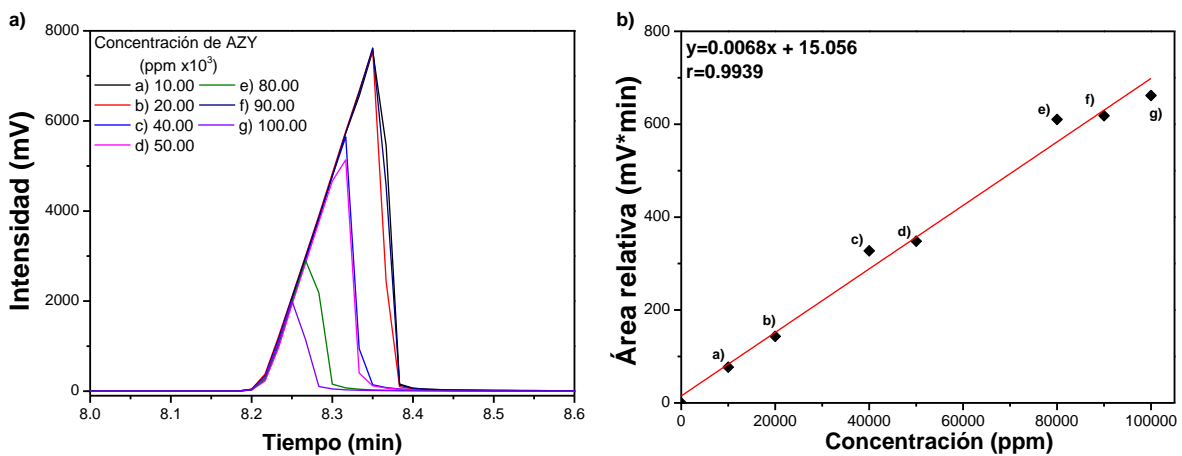


Figura 8.4 a) Cromatogramas de azoxibenceno y b) Curva de calibración de azoxibenceno

9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados logrados en la obtención de azoxibenceno se separan en dos partes, parte I evaluación de la reacción pHNH_2 considerando las condiciones A, B y C; parte II las condiciones D de la Tabla 8.2.

9.1 Evaluación parte I

9.1.1 Caracterización de óxidos mixtos

Los óxidos mixtos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido con el propósito de conocer su morfología, en la Figura 9.1 se muestran las imágenes *SEM* por electrones retrodispersados, así como su respectivo espectro de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (*EDS*).

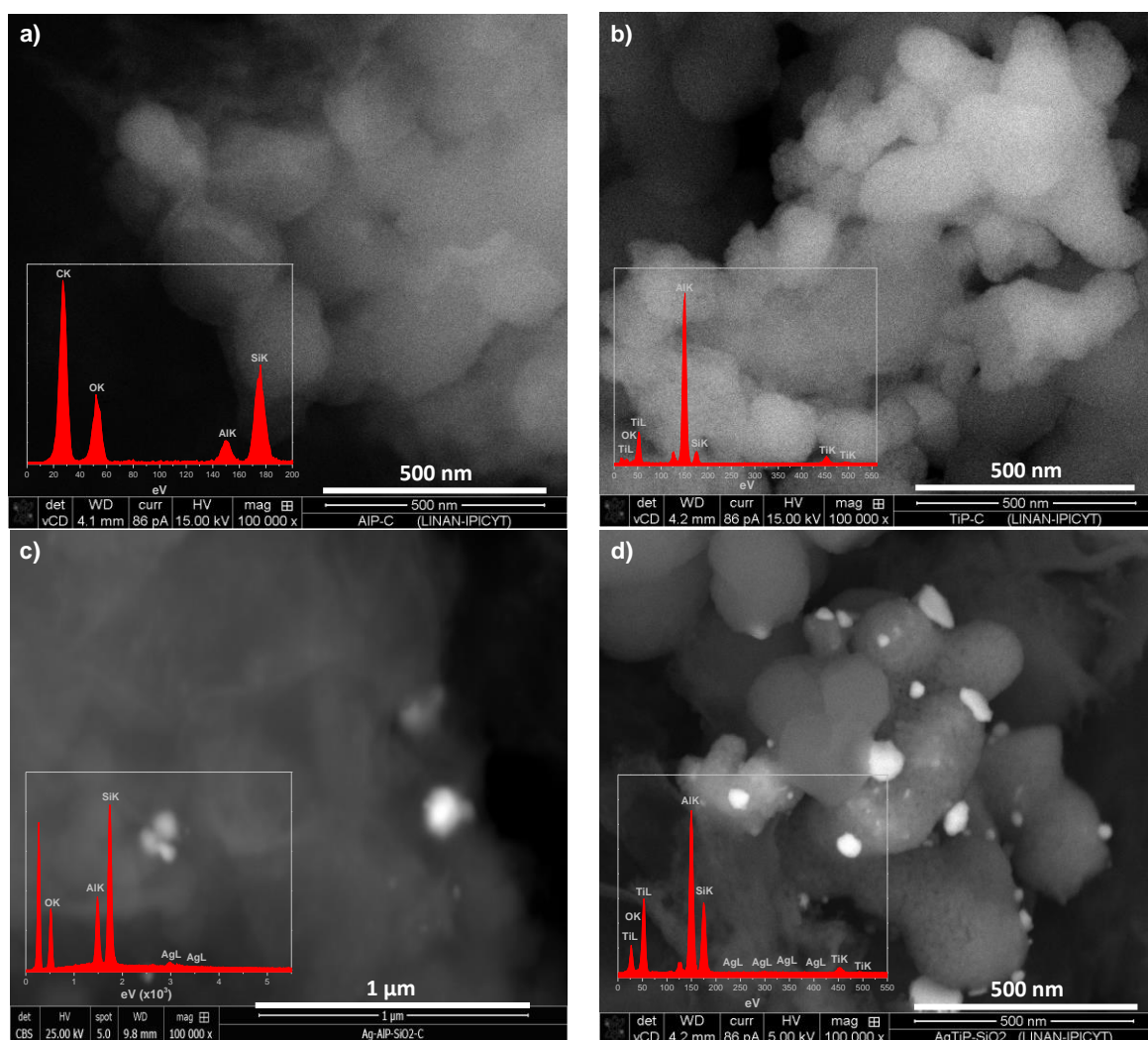


Figura 9.1 Imágenes SEM de electrones retrodispersados y EDS: a) AIP-SiO₂, b) TiP-SiO₂, c) Ag/AIP-SiO₂ y d) Ag/TiP-SiO₂

En los incisos a (AIP-SiO_2) y b (TiP-SiO_2), se puede observar la morfología cuasi esférica de ambos materiales, por medio de su espectro *EDS* confirmamos la existencia de aluminio y titanio, respectivamente. En c y d observamos las imágenes *SEM* y espectros *EDS* de los materiales con adición de plata por medio de fotodepósito, en ambas imágenes se observan AgNPs (puntos brillantes) así como su pico característico en los espectros de *EDS*.

Por medio del uso de hidroxipropilcelulosa (HPC) fue posible obtener óxidos mixtos de TiO_2 y Al_2O_3 ya sea por el uso de un alcóxido o de un óxido previamente sintetizado. Estos óxidos mixtos son posibles gracias a la hidrólisis del alcóxido utilizado (TiP y AIP) en una solución alcohólica en presencia de HPC, un surfactante estérico. La reacción sobre la superficie de SiO_2 puede ser escrita como sigue, en el caso de TiO_2 [55].

Para conocer la distribución de AgNPs sobre los óxidos mixtos fue realizado un mapeo, en la Figura 9.2 se muestran los resultados obtenidos para Ag/AIP-SiO_2 . En el inciso a, se muestra la imagen *SEM* y el histograma de AgNPs del material, por lo que se puede inferir la presencia de nanopartículas de plata con un tamaño promedio de 35.78 nm. Por otro lado, en el mapeo realizado (inciso b) no permite apreciar una diferencia entre los elementos presentes.

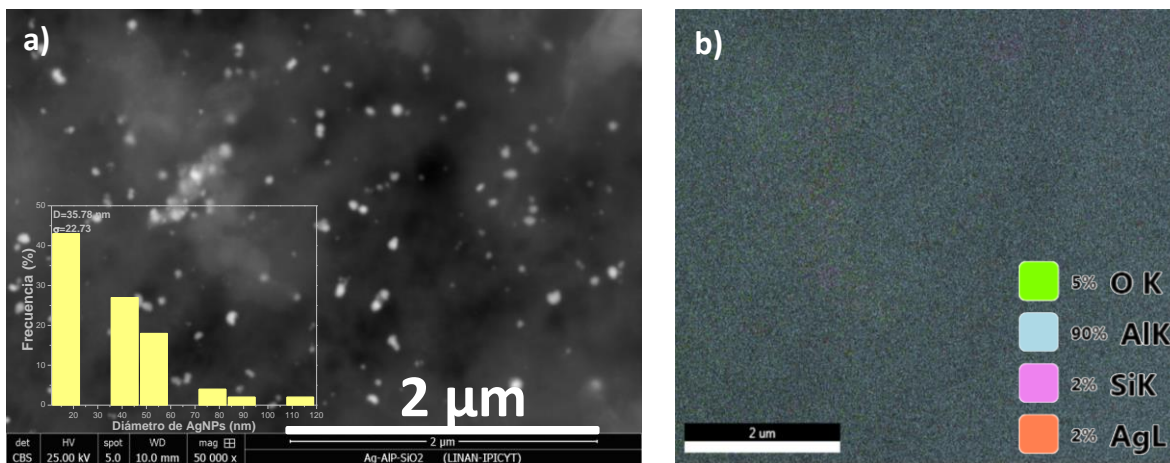


Figura 9.2 Imagen *SEM* de electrones retrodispersados de Ag/AIP-SiO_2 con el histograma de diámetro de AgNPs (a) y mapeo (b)

En la Figura 9.3, se muestra la imagen *SEM* e histograma de AgNPs (inciso a) y el mapeo (inciso b) correspondientes a la muestra Ag/TiP-SiO_2 , considerando

lo anterior se aprecia que el material tiene un morfología cuasi esférica decorada con nanopartículas de plata sobre su superficie con un tamaño promedio de 34.07 nm, en el mapeo se aprecia claramente la distribución homogénea de los elementos presentes.

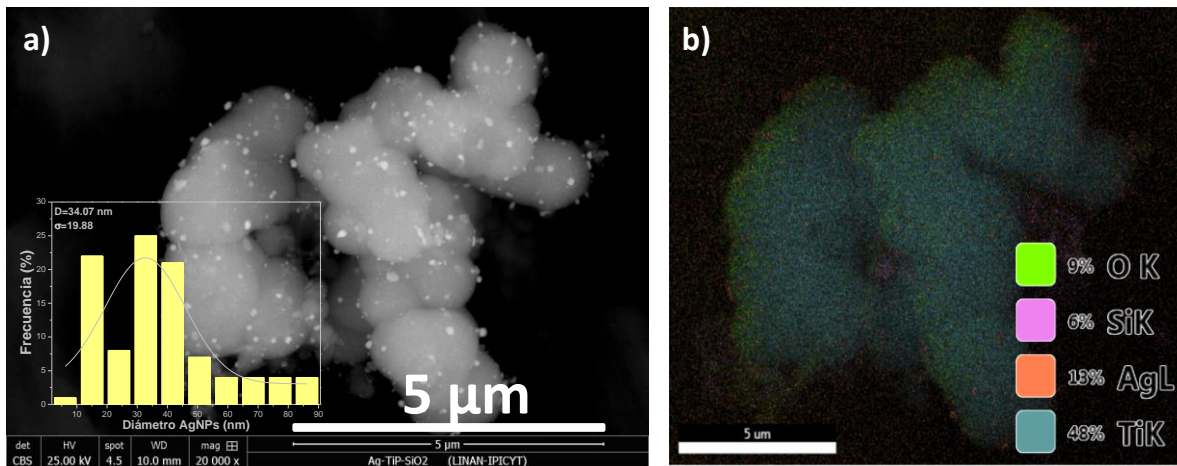


Figura 9.3 Imagen SEM de electrones retrodispersados de Ag/TiP-SiO₂ con el histograma de diámetro de AgNPs (a) y mapeo (b)

Con el objeto de conocer las fases cristalinas en los materiales se obtuvieron sus difractogramas de rayos X (Figura 9.4). En el inciso a, se muestran los difractogramas alusivos a los materiales de Al₂O₃-SiO₂, en los que podemos apreciar los picos de difracción característicos de la fase γ -Al₂O₃, así como el pico característico del dióxido de silicio amorfo alrededor de 24° en 2 θ . En las muestras con AgNPs, se apreciaron los picos de difracción característicos de plata de acuerdo a las cartas cristalográficas consultadas.

Por consiguiente, en el inciso b podemos examinar los difractogramas obtenidos para los materiales de TiO₂-SiO₂, los cuales muestran los picos característicos de la fase anatasa para TiO₂ de acuerdo con la carta cristalográfica 00-021-1272, de igual manera se observan el pico característico de SiO₂ amorfo y Ag.

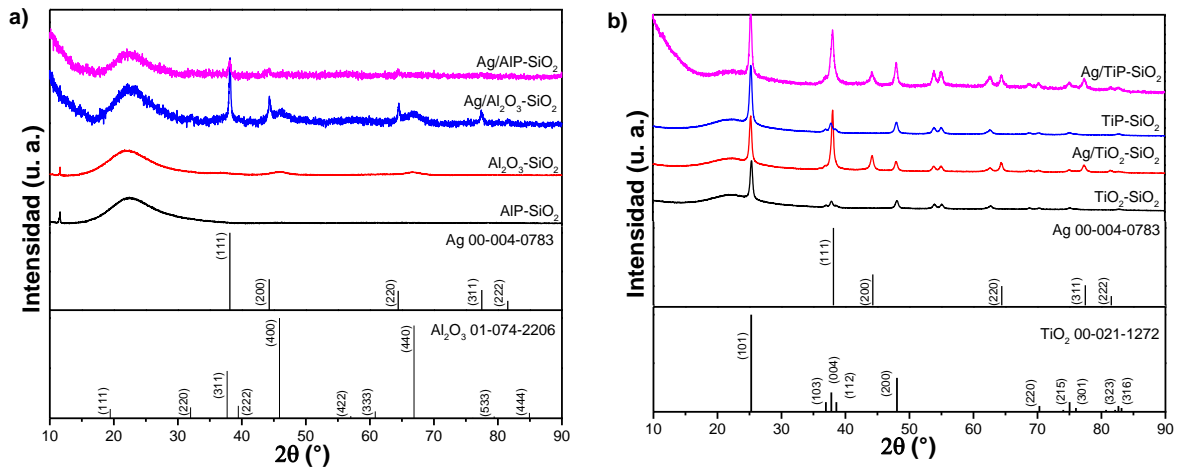


Figura 9.4 Difractogramas de los materiales a base de: a) Al₂O₃ y b) TiO₂

Por medio de fisorción de N₂ fue posible conocer las propiedades texturales de los materiales las cuales se engloban en la Tabla 9.1, el área superficial fue obtenida por el método BET y el volumen y tamaño de poro por el método BJH.

Tabla 9.1 Área superficial, volumen y tamaño de poro

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)
AIP-SiO ₂	332.6	0.5454	3.594
TiP-SiO ₂	279.8	0.2789	1.594

También, se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción de las cuales se puede discernir la naturaleza mesoporosa (Tipo IV) del material de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Figura 9.5, a) AIP-SiO₂NSs y b) TiP-SiO₂NSs) con histéresis tipo H5, asociadas con ciertas estructuras porosas que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

Observando los gráficos de distribución de tamaño de poro obtenidos por el modelo DFT se puede elucidar la inhomogeneidad de los mismos en la muestra de AIP-SiO₂, en cambio en TiP-SiO₂ se aprecia una distribución homogénea (gráficas indexadas en Figura 9.5).

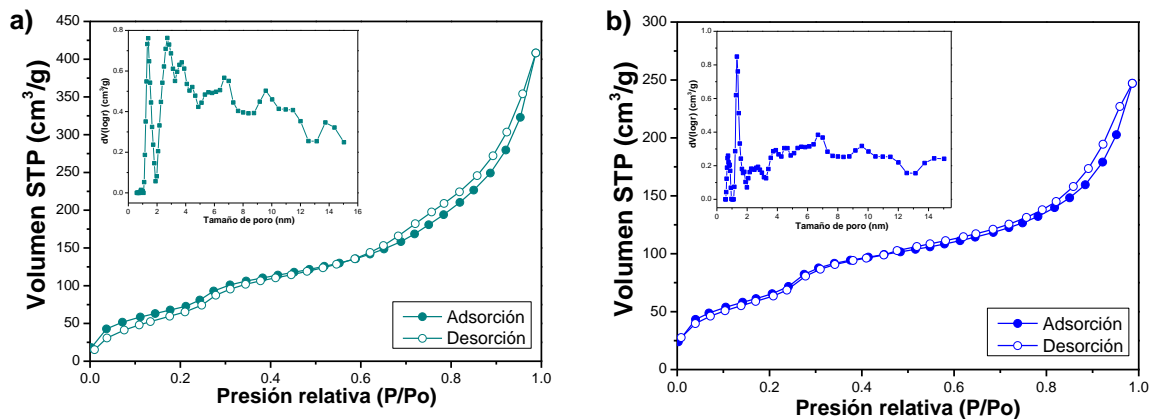


Figura 9.5 Isothermas de fisisorción N₂ y gráficos de distribución de tamaño:
a) AIP-SiO₂NSs y b) TiP-SiO₂NSs

9.1.2 Evaluación en la reacción de oxidación de phNH₂

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales caracterizados fue realizada una reacción de oxidación de anilina a azoxibenceno. En la Figura 9.6 a, se muestra el porcentaje de conversión de anilina, selectividad y rendimiento hacia azoxibenceno con respecto a los diferentes catalizadores utilizados. Por otro lado, en el inciso b se muestra el cromatograma de producto obtenido cuando se utilizó el catalizador Ag/TiP-SiO₂.

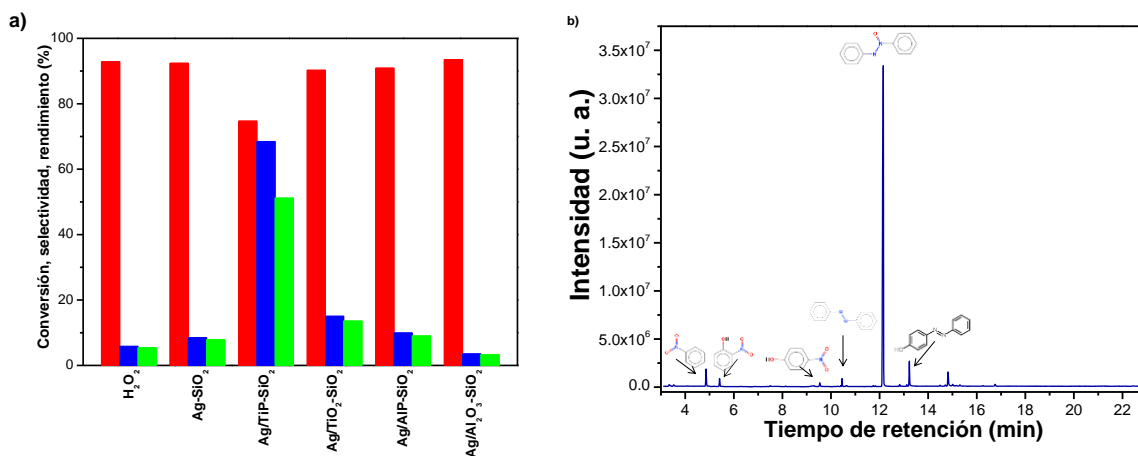


Figura 9.6 a) Gráfica de conversión (rojo), selectividad (azul) y rendimiento (verde) de la reacción de oxidación de phNH₂ a AZY bajo las condiciones del inciso A) de la Tabla 2.4; b) Cromatograma por GC-MS de los productos obtenidos con Ag/TiP-SiO₂

De acuerdo a esta gráfica se puede observar que la conversión de anilina no tiene un cambio significativo con los catalizadores empleados a excepción de Ag/TiP-SiO₂ en la cual fue alrededor de 80%.

Considerando la relación molar de 5:1 de H_2O_2 a $phNH_2$ utilizada se puede inferir que es la relación apropiada para que se lleve a cabo una alta conversión. En cambio, no presenta influencia importante en la selectividad hacia AZY y por consiguiente ni en el rendimiento de la reacción.

Tomando en cuenta la selectividad hacia AZY no fue logrado obtener una selectividad mayor al 20%, excepto con $Ag/TiP-SiO_2$ que fue de alrededor de 70% por lo que podemos atribuir que la presencia de TiO_2 precedida por un alcóxido es de suma importancia para que se obtenga alta selectividad hacia AZY bajo las condiciones de reacción establecidas.

El rendimiento de este grupo de reacciones con los catalizadores evaluados fue bajísimo para ser considerados apropiados para la obtención de AZY salvo $Ag/TiP-SiO_2$.

En el cromatograma obtenido por *GC-MS* mostrado en la Figura 9.6 b para el producto elaborado con el uso del catalizador $Ag/TiP-SiO_2$, en el cual se aprecian picos a diferentes tiempos de retención atribuidos a nitrobenzeno, 2 y 4-nitrofenol, 4-nitrofenol, azobenceno y 4-(fenilazo)fenal, algunos de estos compuestos son intermediarios de la ruta 1 de la reacción de $phNH_2$ a AZY y otros pertenecen a otras rutas de reacción.

Analizando la presencia de los compuestos mencionados, nos percatamos que el catalizador no es del todo selectivo para la ruta de nuestro interés; sin embargo, es el que presenta un rendimiento aceptable en comparación de los demás para la obtención de AZY.

De acuerdo a los resultados anteriores el catalizador más prometedor para la obtención de AZY es $Ag/TiP-SiO_2$, por lo que fueron realizadas dos variaciones en las condiciones de reacción, variación de masa de catalizador y relación molar de $H_2O_2:phNH_2$, con el objeto de encontrar las condiciones óptimas que logran el máximo rendimiento de la reacción.

En la Figura 9.7 se muestran los resultados logrados para las variaciones realizadas, en el inciso a la variación de H_2O_2 ; en b y c la masa de catalizador de

igual manera los resultados son mostrados en gráficas de barras que representan conversión, selectividad y rendimiento de la reacción.

En el inciso a, apreciamos el gráfico obtenido cuando variamos la cantidad de H_2O_2 y con una masa de catalizador constante (50 mg), apreciamos el incremento significativo en las magnitudes de estudio, siendo la más significativa cuando fue utilizada una relación molar 5:1 de H_2O_2 a pHNH_2 , puesto que con esta fue obtenido un porcentaje de rendimiento cercano a 50%.

La variación de masa de catalizador fue analizada con dos relaciones molares de H_2O_2 : pHNH_2 , en b fue de 2.5:1 y en c de 5:1, centrándonos en la gráfica b podemos observar que la conversión de pHNH_2 sufre un ligero incremento cuando fue aumentada la masa del catalizador, no obstante, no hay una tendencia que nos permita discernir porque no fue lograda una selectividad y un rendimiento mayor cuando fue utilizada una masa de catalizador de 50 mg ya que cuando fue utilizada una masa de 10 y 25 mg si hay incremento en éstas.

Ahora, observando c vemos que el hecho de utilizar una relación molar de 5:1 de H_2O_2 : pHNH_2 ocasiona una conversión mayor al 70% de igual forma no fue posible comprender una tendencia en las otras magnitudes de estudio.

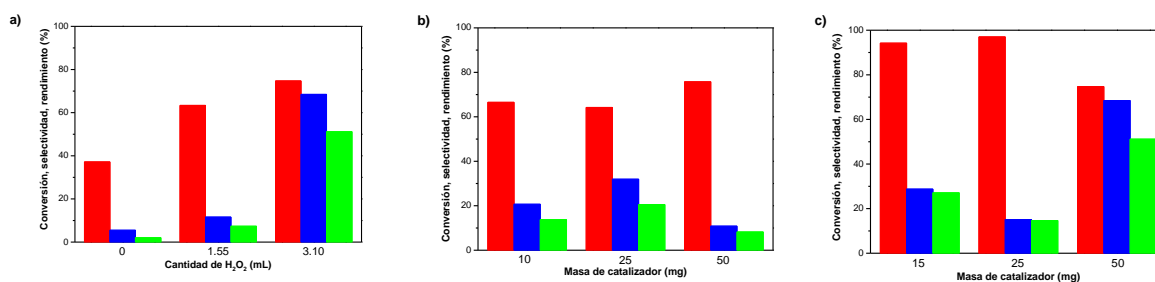


Figura 9.7 Gráficas de conversión (rojo), selectividad (azul) y rendimiento (verde) de la reacción de oxidación de pHNH_2 a AZY con Ag/TiP-SiO_2 bajo las condiciones de los incisos B) y C) de la Tabla 2.4: Variación de cantidad de H_2O_2 (a) y variación de masa de catalizador con una relación molar de H_2O_2 a anilina de 2.5:1 (b) y 5:1 (c)

Analizando los corolarios descritos anteriormente podemos inferir que las condiciones de reacción que permiten los mejores resultados en la obtención de AZY son 50 mg de catalizador (Ag/TiP-SiO_2) y una relación molar de 5:1 H_2O_2 : pHNH_2 .

Sin embargo, con el uso de Ag/TiP-SiO₂ como catalizador no fue logrado un porcentaje de rendimiento mayor al 60% por lo que fue realizada otra serie de catalizadores con la adición WO₃, con el fin de mejorar la obtención de AZY.

9.2 Evaluación parte II

Del mismo modo fue realizada su caracterización y evaluación como en el caso anterior. En la Figura 9.8, se muestran las imágenes SEM por electrones retrodispersados y sus respectivos espectros de EDS de WO₃-Al₂O₃ y Ag-WO₃/TiP-SiO₂, inciso a y b, respectivamente. En ambos casos se aprecia la presencia de W y de los demás elementos presentes en las muestras.

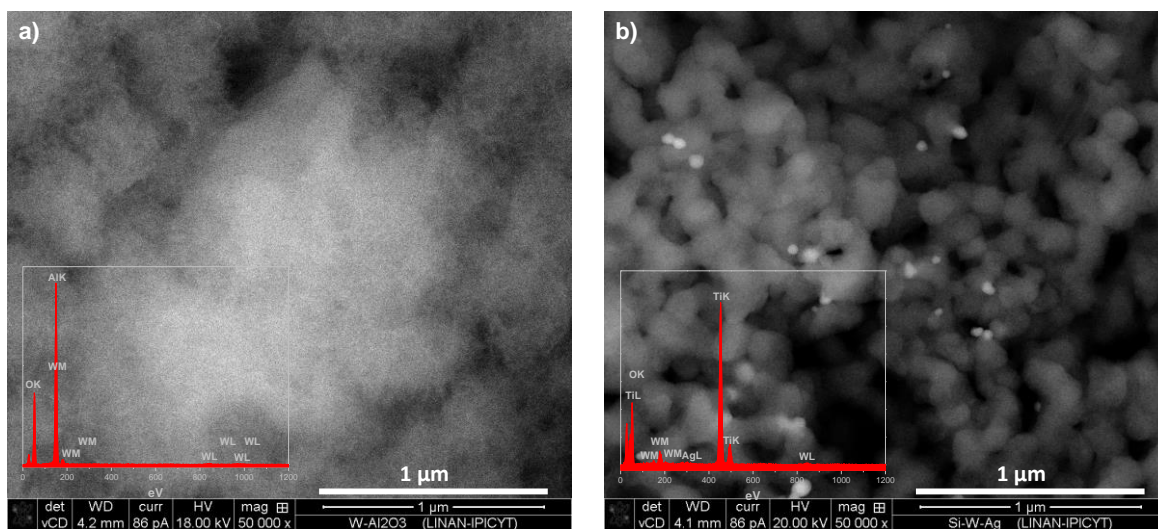


Figura 9.8 Imágenes SEM de electrones retrodispersados y EDS:
a) WO₃-Al₂O₃ y b) Ag-WO₃/TiP-SiO₂

Por medio de difracción de rayos X (Figura 9.9), verificamos la existencia de WO₃ en las muestras impregnadas de acuerdo a la carta cristalográfica 00-005-0388, en el caso de la muestra que contenía SiO₂ fue inapreciable el pico de difracción característico de WO₃ debido a que éste difracta a 24° en 2θ y se encuentra solapado por el del SiO₂ amorfo.

En cambio, en las muestras de TiP-SiO₂, fue apreciable el pico de difracción del plano (110) del WO₃ a 24°, debido a que en estas muestras las SiO₂/NSs tienen una capa de TiO₂ lo que permite que se pueda apreciar dicho pico.

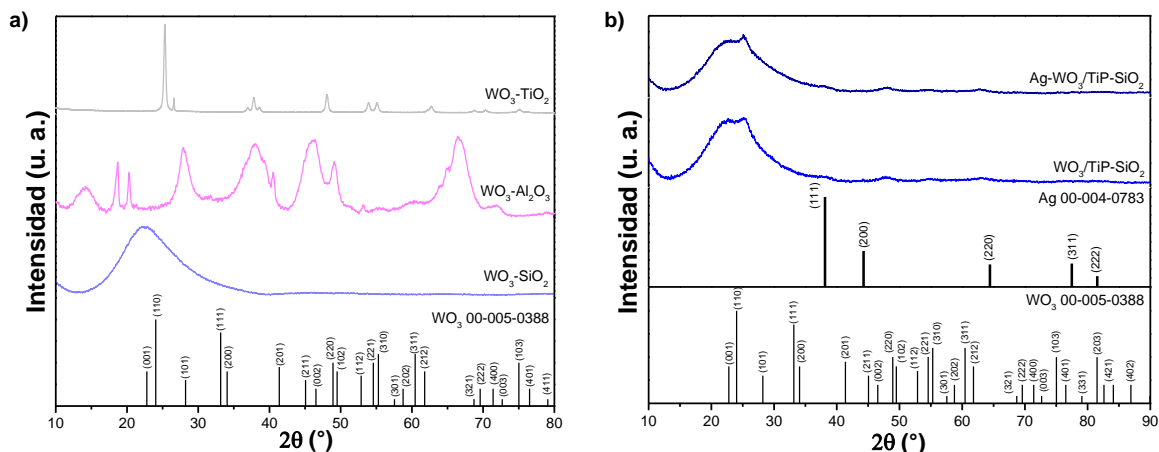


Figura 9.9 Difractogramas de a) WO_3 sobre TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 ; b) $Ag-WO_3$ y WO_3 sobre $TiP-SiO_2$ así como los diagramas de palillos de Ag y WO_3

Las propiedades texturales analizadas por fisisorción de N_2 se muestran en la Tabla 9.2 en donde se puede observar el área superficial obtenida por el método multipunto BET así mismo, el volumen y tamaño de poro por BJH.

Tabla 9.2 Área superficial, volumen y tamaño de poro

Material	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 g^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)
WO_3-SiO_2/NSs	368.30	0.2354	1.704
$WO_3-Al_2O_3$	280.40	0.4303	1.709
$WO_3/TiP-SiO_2$	382.60	0.2808	1.587
$Ag-WO_3/TiP-SiO_2$	375.20	0.2796	1.587

De acuerdo a las isotermas mostradas en la Figura 9.10 (a) WO_3-SiO_2/NSs y b) $WO_3-Al_2O_3$) observamos que la naturaleza mesoporosa del material no fue afectada con la adición de WO_3 . De igual forma presentan una histéresis tipo H5, característica de una distribución de poros abiertos y parcialmente bloqueados.

En cambio en la distribución del tamaño de poro por DFT nos percatamos que en el caso de $WO_3-Al_2O_3$ hubo un cambio significativo mostrando una tendencia multimodal siendo más intensa en un intervalo de 2-8 nm y en el caso de WO_3-SiO_2 se puede apreciar una distribución homogénea intensa aproximadamente en 2 nm.

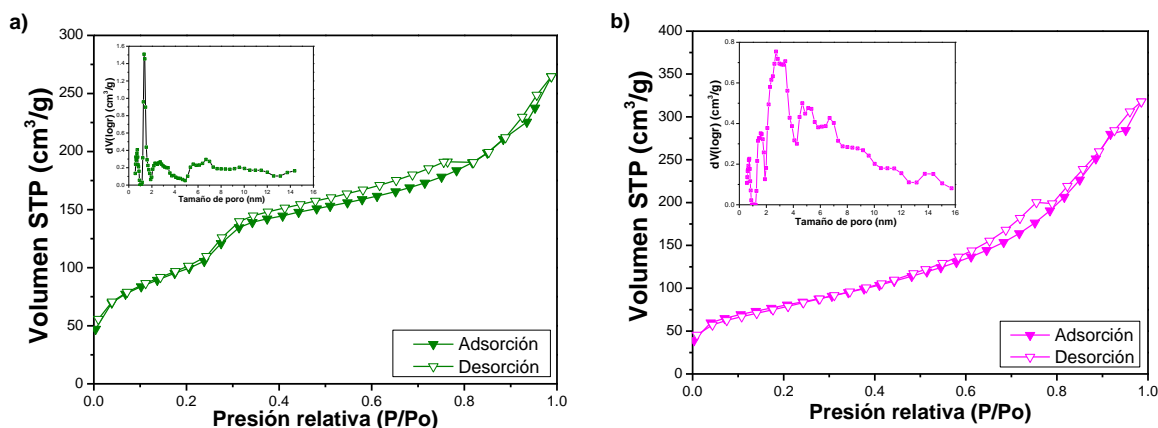


Figura 9.10 Isothermas de fisisorción N_2 y gráficos de distribución de tamaño:
a) WO_3-SiO_2NSs y b) $WO_3-Al_2O_3$

En cuanto a la Figura 9.11 apreciamos las isothermas obtenidas para los materiales a base de TiP-SiO₂, en el inciso a) $WO_3/TiP-SiO_2NSs$ y b) $Ag-WO_3/TiP-SiO_2NSs$ del mismo modo éstas pertenecen a materiales mesoporosos al ser de tipo IV, igualmente presentan una ligera histéresis tipo H5. Considerando su distribución de tamaño de poro por DFT se puede observar la homogeneidad del material con un tamaño de poro alrededor de 2 nm.

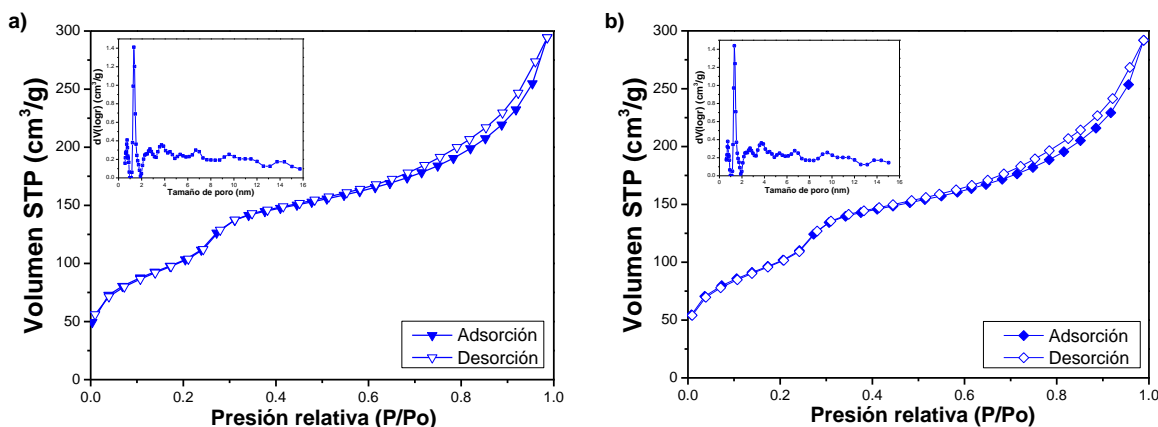


Figura 9.11 Isothermas de fisisorción N_2 y gráficos de distribución de tamaño:
a) $WO_3/TiP-SiO_2NSs$ y b) $Ag-WO_3/TiP-SiO_2NSs$

9.2.1 Evaluación en la reacción de oxidación de $phNH_2$

De igual manera esta serie de catalizadores fue evaluada en la reacción de oxidación de $phNH_2$ a AZY bajo las condiciones mostradas en la Tabla 8.2 inciso D. En la Figura 9.12 se muestran los cromatogramas obtenidos con sólo el uso de H_2O_2 en determinados intervalos de la reacción, en el inciso b se muestra la conversión de $phNH_2$ sin H_2O_2 después de 24h (línea negra), así como su

conversión de pH_2NH_2 , selectividad y rendimiento a AZY cuando se realizó la reacción con H_2O_2 . En los cromatogramas se puede observar un ligero decremento en el pico atribuido a pH_2NH_2 alrededor de 2 min y la aparición de nuevos picos siendo más intenso el de AZY a 8.2 min. Considerando sólo el uso de H_2O_2 se puede observar una conversión de pH_2NH_2 de 60% después de 24 h con una selectividad y rendimiento a AZY menor del 10%.

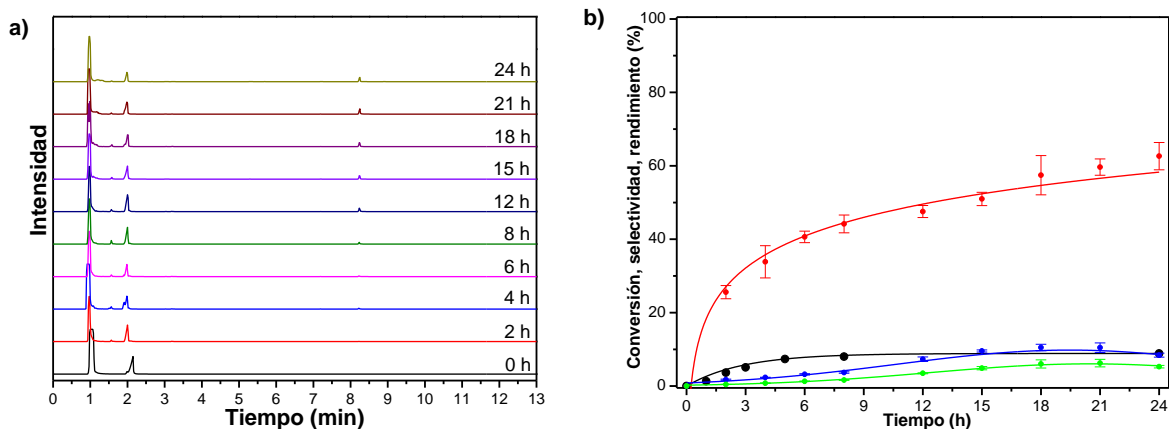


Figura 9.12 Reacción de oxidación de pH_2NH_2 : a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

De acuerdo a la gráfica anterior se puede deducir que la cantidad de H_2O_2 es suficiente para lograr la oxidación de pH_2NH_2 sin una selectividad significativa hacia a AZY, sin embargo, este es el producto mayoritario de la reacción.

Después, la reacción de oxidación pH_2NH_2 fue realizada con los catalizadores obtenidos y condiciones conforme la Tabla 8.2 inciso D. Los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores serán mostrados por medio de sus cromatogramas y gráficas de conversión de pH_2NH_2 , selectividad y rendimiento a AZY.

La Figura 9.13, muestra los resultados para SiO_2 , en los cromatogramas (inciso a) obtenidos se puede apreciar la presencia de productos antes del tiempo de retención de pH_2NH_2 , lo que se puede atribuir al rompimiento de la molécula, sin embargo, no es posible elucidar que compuestos pertenecen estos picos. De igual forma el pico más intenso es el de AZY.

En la gráfica (inciso b) se puede observar que el porcentaje de conversión no se vio afectado por la presencia de SiO_2 pero se logró en menor tiempo que en caso de H_2O_2 . La selectividad y rendimiento aumentaron significativamente, alcanzándose el máximo a las 21 h, alrededor del 40% y 25%, respectivamente.

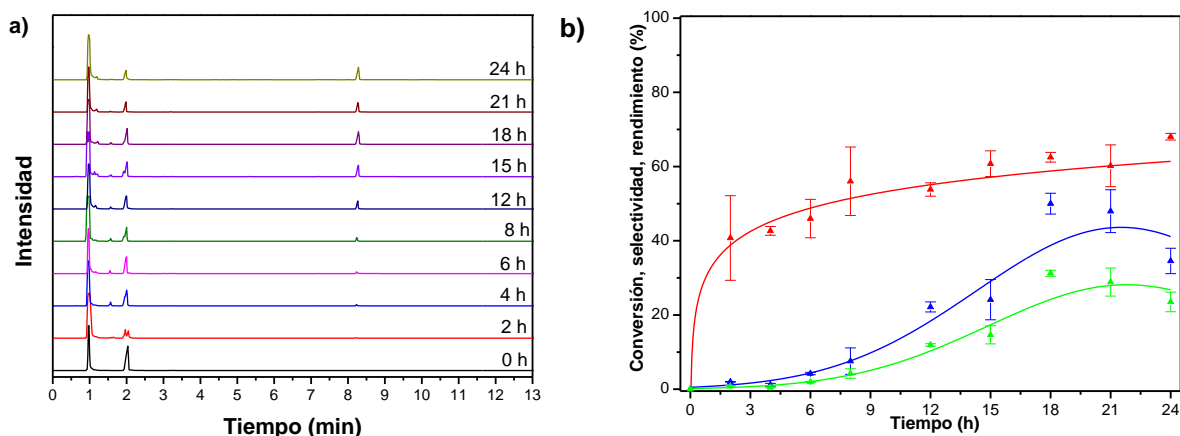


Figura 9.13 Reacción de oxidación de phNH_2 con SiO_2 : a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

Cuando $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ fue utilizado en la reacción de estudio se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 9.14, de igual manera se muestran los compuestos con un tiempo de retención menor a la molécula de estudio y es más intenso el pico atribuido a AZY. En la gráfica (inciso b) se muestra un incremento en la oxidación llegando alrededor de 75%, por otro lado la selectividad y rendimiento fueron afectados lográndose un 35% y 25%, respectivamente.

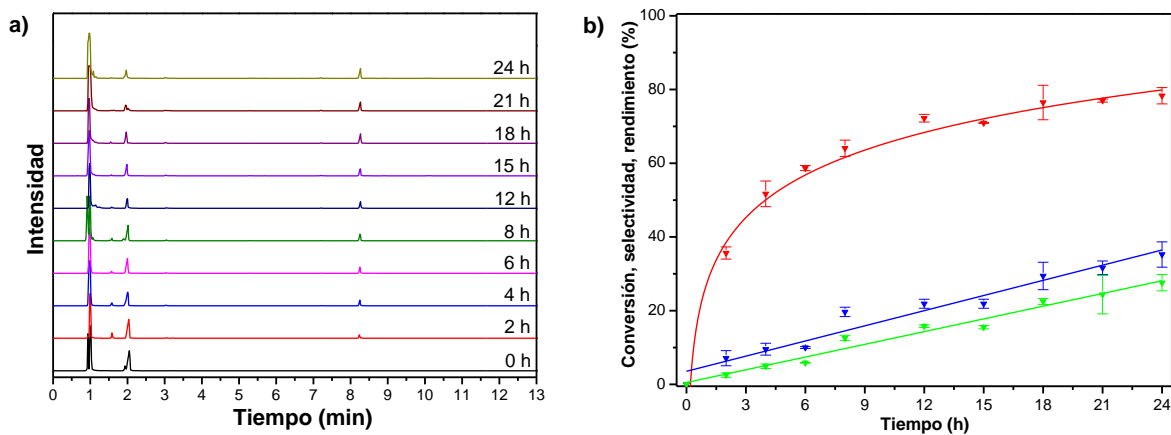


Figura 9.14 Reacción de oxidación de phNH_2 con $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

El catalizador de Ag-SiO₂ imp. logro los resultados expuestos en la Figura 9.15. En los cromatogramas se puede observar un decremento en el pico de phNH₂ y un aumento significativo en el de AZY, sin embargo se pueden apreciar la presencia de otros picos durante todo el intervalo analizado, atribuidos a intermediarios de la reacción conforme a las rutas que presenta la misma.

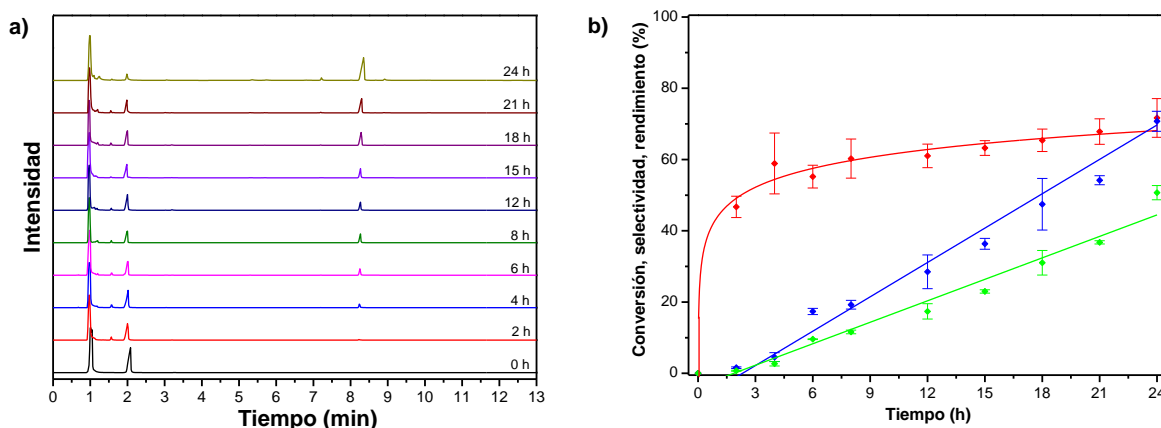


Figura 9.15 Reacción de oxidación de phNH₂ con Ag-SiO₂: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

Con el uso de TiP-SiO₂ se obtuvieron picos más intensos antes del tiempo de retención de phNH₂ que con los catalizadores anteriores de acuerdo con los cromatogramas obtenidos (Figura 9.16 a), por otro lado, con este material se obtuvo un 40% de conversión a las 2 h el cual no incremento significativamente después de las 24h de reacción, su selectividad y rendimiento fueron menores del 20 % (Figura 9.16 b).

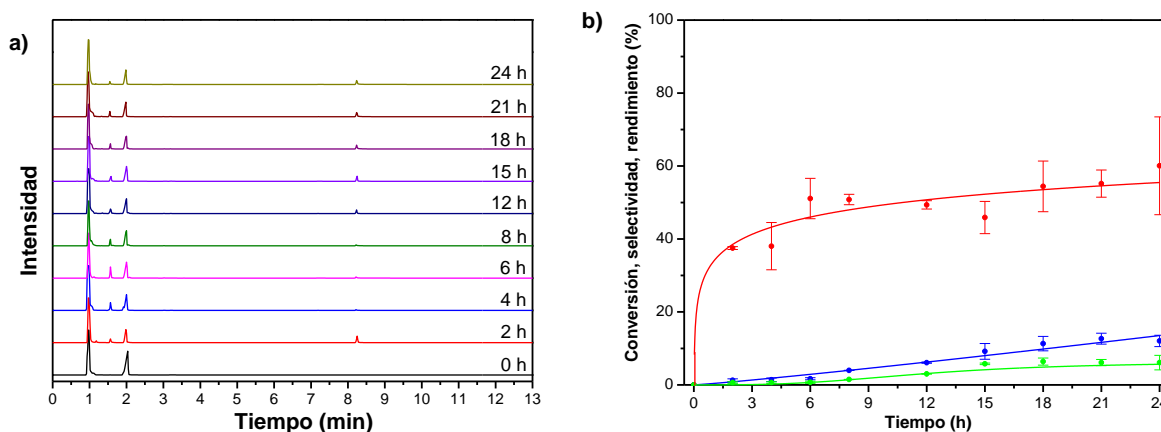


Figura 9.16 Reacción de oxidación de phNH₂ con TiP-SiO₂: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

La Figura 9.17 muestra los resultados de $\text{WO}_3/\text{TiP-SiO}_2$ considerando éstos se puede observar que la adición de WO_3 aumento la capacidad oxidante del catalizador puesto que se obtuvo alrededor del 100% de conversión, sin embargo, la selectividad fue de 40% y un rendimiento del 40%.

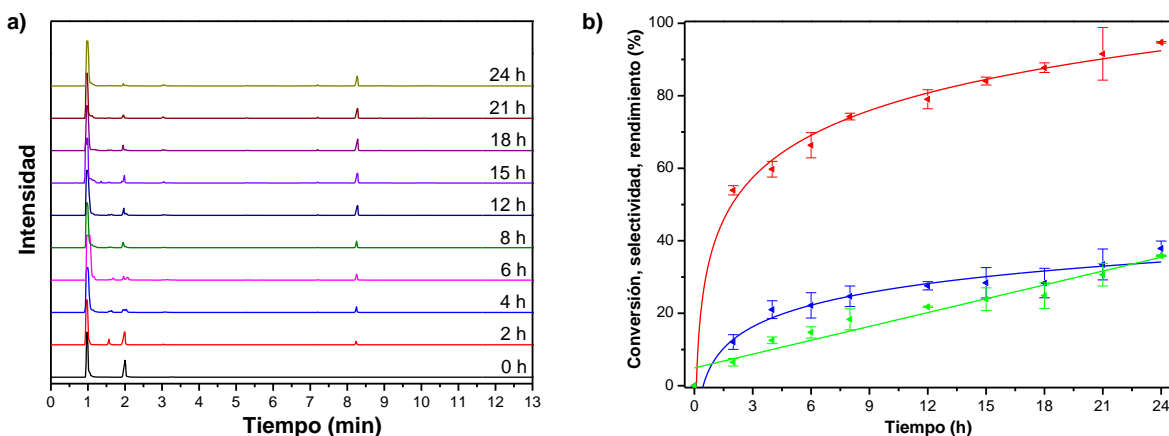


Figura 9.17 Reacción de oxidación de phNH_2 con $\text{WO}_3/\text{TiP-SiO}_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

Para el catalizador de Ag/TiP-SiO_2 , se obtuvieron compuestos antes del tiempo de retención de phNH_2 de acuerdo a los cromatogramas obtenidos pero al igual que con los demás catalizadores el pico más intenso fue el de AZY. La conversión de phNH_2 llegó a un máximo de 70% a las 8 h después no sufrió un aumento significativo, en cambio la selectividad tuvo un máximo de 25% a AZY a las 12 h (Figura 9.18).

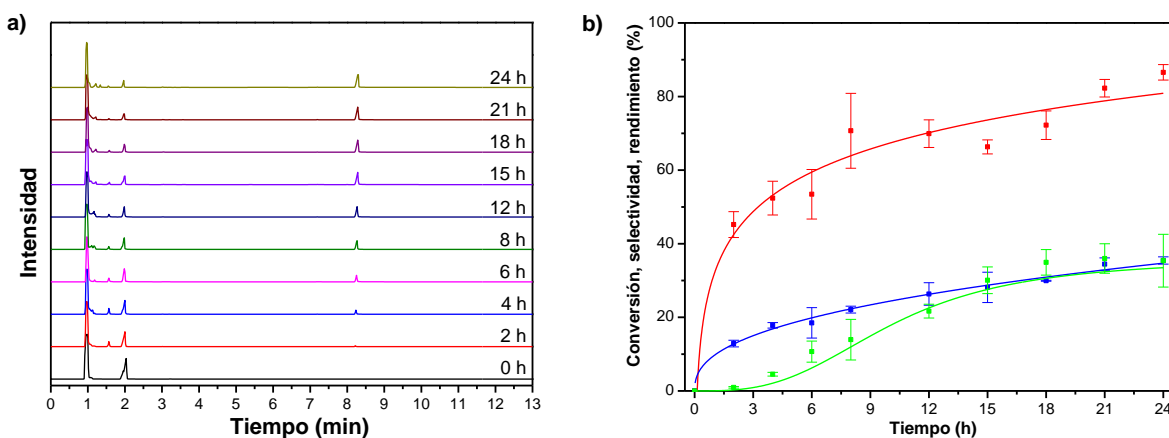


Figura 9.18 Reacción de oxidación de phNH_2 con Ag/TiP-SiO_2 : a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

El catalizador $\text{Ag-WO}_3/\text{TIP-SiO}_2$ (Figura 9.19) en los cromatogramas obtenidos para este catalizador se pueden apreciar picos antes del pico atribuido a pH_2NH al igual que con los demás catalizadores, sin embargo este muestra presencia significativa de otros picos entre los tiempos de retención de pH_2NH y AZY después de las 12 h (inciso a). De acuerdo a la gráfica presentada en el inciso b se puede observar que con el uso de este catalizador se alcanzó una conversión cercana al 100%, por otro lado, la selectividad y el rendimiento a AZY fueron cercanos al 40%

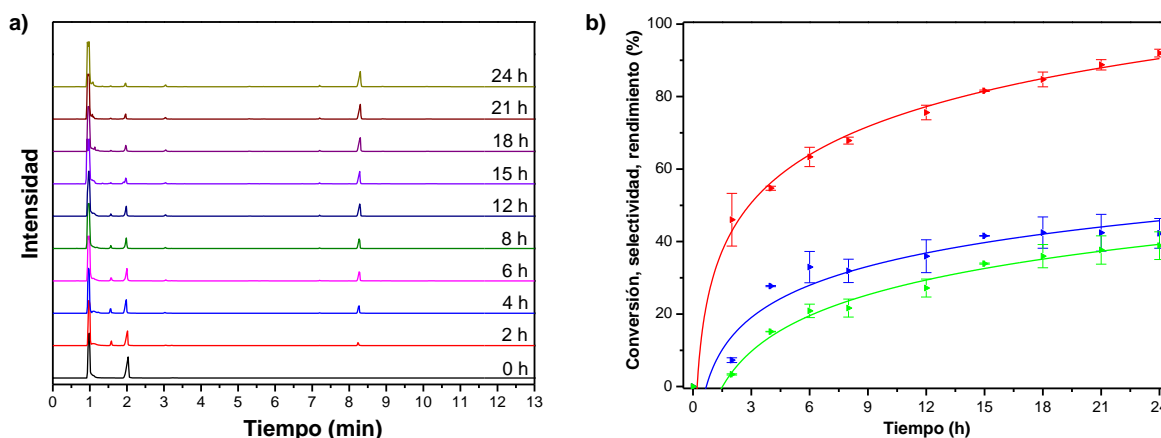


Figura 9.19 Reacción de oxidación de pH_2NH con $\text{Ag-WO}_3/\text{TIP-SiO}_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

De igual forma se obtuvieron los cromatogramas y gráfica de conversión, selectividad y rendimiento para el catalizador Al_2O_3 (Figura 9.20).

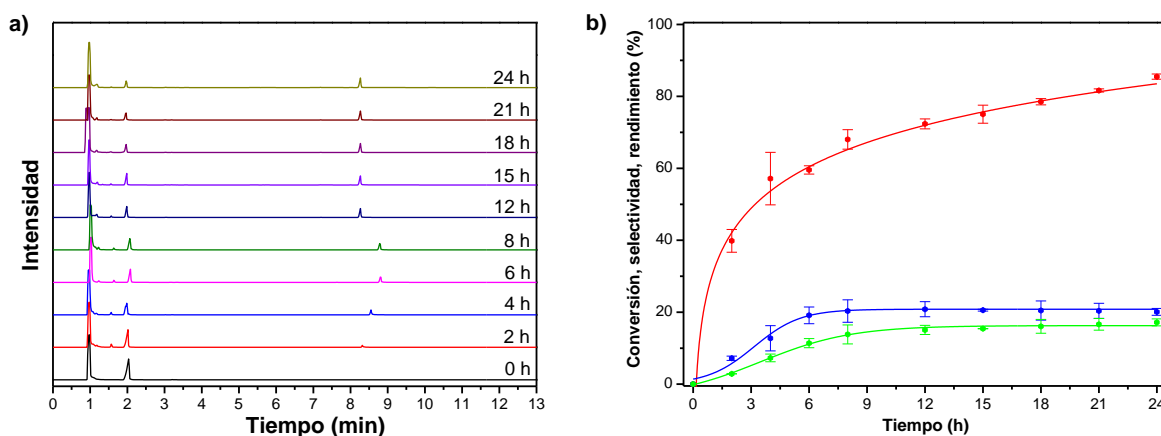


Figura 9.20 Reacción de oxidación de pH_2NH con Al_2O_3 : a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

En los cromatogramas se observa el decremento de pH_2NH y el aumento de AZY de acuerdo a sus tiempos de retención (Figura 9.20 a). Conforme se puede observar en la gráfica del inciso b, la conversión de pH_2NH incremento significativamente hasta las 8 h posterior a este tiempo, éste fue más ligero llegando a 90%. Por otro lado, la selectividad aumento rápidamente durante las primeras 6 h a 20%, el rendimiento mostró un comportamiento similar al último mencionado llegando a 10%.

Asimismo este catalizador fue impregnado con WO_3 su evaluación en la reacción de estudio se muestra en la Figura 9.21. En el inciso a, se observan los cromatogramas en los cuales se puede ver el decremento total de pH_2NH después de 24 h, tomando en cuenta el inciso b, se observa que se alcanzó el 100% de conversión de anilina con una selectividad y rendimiento cercanos al 40%.

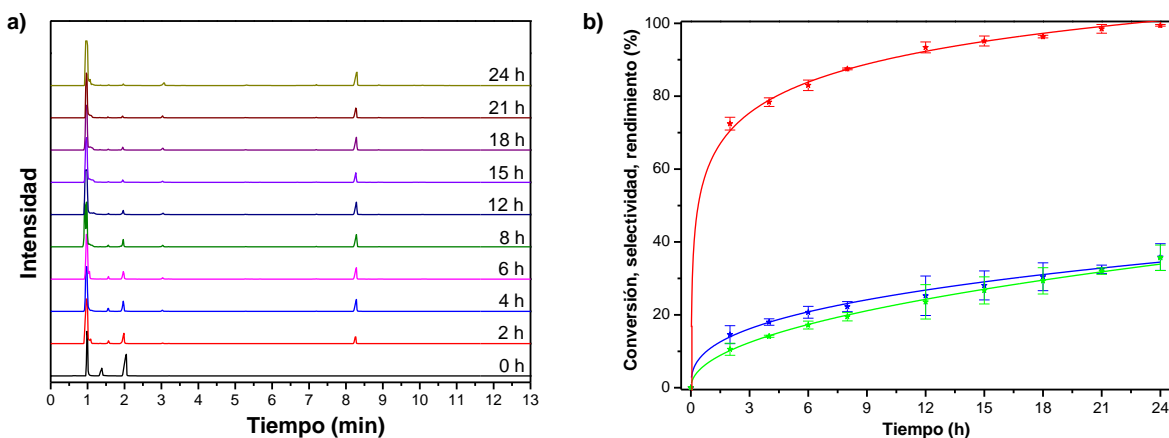


Figura 9.21 Reacción de oxidación de pH_2NH_2 con $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

Por último, fue analizado un catalizador a base de TiO_2 impregnado con WO_3 , los cromatogramas obtenidos así como su gráfica de conversión, selectividad y rendimiento se muestran en la Figura 9.22. En los cromatogramas se puede observar claramente la presencia de compuestos producto de la descomposición de pH_2NH_2 . El catalizador alcanzo alrededor del 100% de conversión y 30% de selectividad y rendimiento hacia AZY.

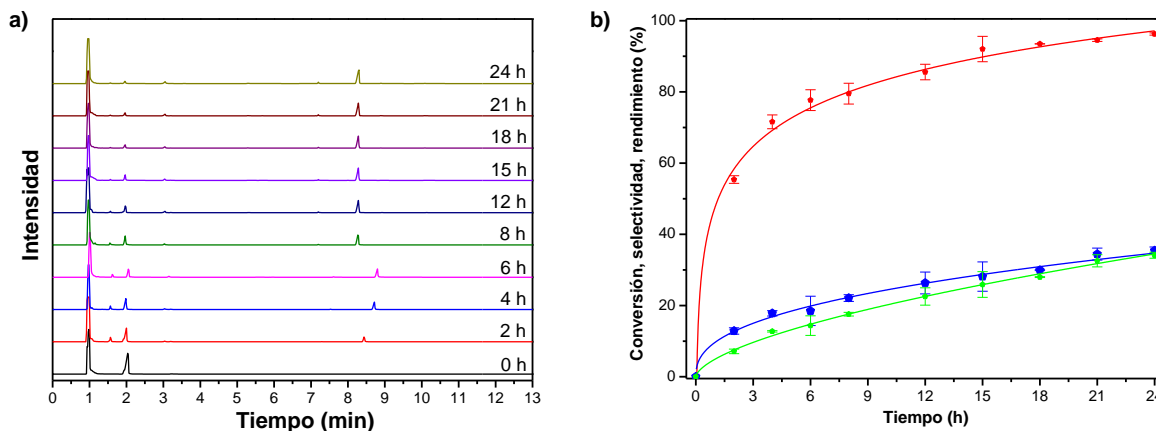


Figura 9.22 Reacción de oxidación de $p\text{NH}_2$ con $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$: a) Cromatogramas y b) Gráfica de conversión (roja), selectividad (azul) y rendimiento (verde)

En la Figura 9.23 se muestra una comparación entre los catalizadores utilizados en la reacción de oxidación de $p\text{NH}_2$ a AZY, en la cual se observa que con sólo el uso de H_2O_2 se obtienen los menores porcentajes de los parámetros estudiados en equiparación con los catalizadores utilizados.

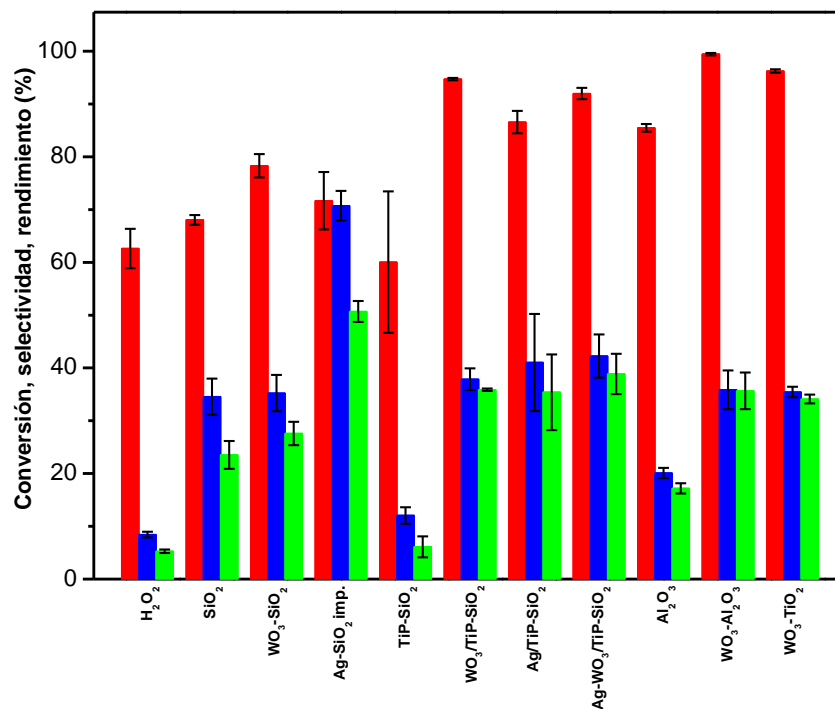


Figura 9.23 Gráfica de conversión (rojo), selectividad (azul) y rendimiento (verde) de los catalizadores analizados en la reacción de estudio

La adición de WO_3 sobre los soportes (SiO_2 , TiP- SiO_2 , Al_2O_3) ocasiono un mayor porcentaje de conversión de pH_2NH_2 debido a que este óxido metálico proporciona mayor acidez al soporte. De igual forma hubo un ligero incremento en la selectividad a AZY, por lo tanto un incremento en el rendimiento de la reacción. Con el aditamento de AgNPs hubo una ligera mejora en la selectividad de los catalizadores hacia el producto de interés

Los catalizadores que tenían WO_3 , AgNPs o ambos obtuvieron una selectividad alrededor del 40% a excepción de la obtenida con Ag- SiO_2 imp. que fue la más alta con el 70%.

10 CONCLUSIONES

- Por medio del uso de HPC fue posible obtener óxidos mixtos de Al_2O_3 y TiO_2 sobre SiO_2 conservando la naturaleza mesoporosa del material.
- El método de fotodepósito permitió obtener AgNPs con un diámetro promedio de 35 nm.
- WO_3 fue impregnando exitosamente sobre los soportes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiP- SiO_2) a través de vía húmeda.
- La reacción de oxidación de pH_2NH a AZY fue realizada con el uso de H_2O_2 y los catalizadores sintetizados, obteniéndose 40% de selectividad hacia AZY con la mayoría de los catalizadores.
- Con el uso de los catalizadores que contenían WO_3 se mejoró la conversión de pH_2NH (<90%), debido a las propiedades ácidas de éste.
- Ag- SiO_2 imp. fue el catalizador que obtuvo los mejores resultados en reacción de oxidación con el 70% de conversión de pH_2NH , 70% de selectividad a AZY y el 50% de rendimiento.

11 PERSPECTIVAS

- Realizar el estudio de los efectos de disolvente, temperatura, masa de catalizador con Ag-SiO₂ imp. con el fin de obtener mejores resultados en la obtención de AZY.
- Estudiar el efecto de AgNPs variando los porcentajes de éstas sobre SiO₂ y evaluándolos en la reacción de phNH₂.
- Desarrollar una serie de catalizadores a base de Al₂O₃ y TiO₂ con adición de WO₃ y AgNPs.
- Probar otros reactivos que permitan la obtención de AZY, tal como nitrobenceno o nitrosobenceno.
- Analizar los catalizadores en la degradación de phNH₂.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Malgras, V., *et al.*, *Nanoarchitectures for Mesoporous Metals*. *Adv Mater*, 2016. **28**(6): p. 993-1010.
2. Pal, N., *et al.*, *Catalytic activity of CeVO₂/Ce₂III₂O₃-silica mesoporous composite materials for oxidation and esterification reactions*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **262**: p. 1116-1125.
3. Pal N., *et al.*, *Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations*. *RSC Advances*, 2015. **5**: p. 24363.
4. Meléndez-Ortiz, H.I., *et al.*, *Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: Influence of the synthesis conditions in the structural properties*. *Ceramics International*, 2012. **38**(8): p. 6353-6358.
5. Xiao-Dong W., *et al.*, *Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate*. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010. **341**: p. 23–29.
6. Liu, S., Lu, *et al.*, *Further investigations on the modified Stöber method for spherical MCM-41*. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. **97**(2-3): p. 203-206.
7. Masalov, V.M., *et al.*, *Mechanism of formation and nanostructure of Stober silica particles*. *Nanotechnology*, 2011. **22**(27): p. 275718.
8. Song, H., *et al.*, *Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006. **128**(3027-3037).
9. Mellaerts, R., *et al.*, *Physical State of Poorly Water Soluble Therapeutic Molecules Loaded into SBA-15 Ordered Mesoporous Silica Carriers: A Case Study with Itraconazole and Ibuprofen*. *Langmuir*, 2008. **24**: p. 8651-8659.
10. Rodríguez González, V., *et al.*, *Silver–TiO₂ nanocomposites: Synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination* *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **98**: p. 229–234.

11. Lee, S.W., *et al.*, *Green tide deactivation with layered-structure cuboids of Ag/CaTiO₃ under UV light*, Journal of Hazardous Materials, 2013. **263**: p. 20-27.
12. Byung-Hoon K., *et al.*, *Inactivation of Cochlodinium polykrikoides using a UVa/TiO₂ reaction system*, Journal of Biotechnology, 2008. **136S**: p. S22–S71.
13. Khan, U., *et al.*, *UV and solar TiO(2) photocatalysis of brevetoxins (PbTxS)*. Toxicon, 2010. **55**(5): p. 1008-16.
14. Linkous, C.A., *et al.*, *Photocatalytic Inhibition of Algae Growth Using TiO₂, WO₃, and Cocatalyst Modifications*. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**: p. 4754-4758.
15. Lee, S.W., *et al.*, *Photocatalytic coatings of silver–TiO₂ nanocomposites on foamed waste-glass prepared by sonochemical process*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011. **221**: p. 71-76.
16. Gangwar, J., *et al.*, *Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis*. Nanoscale, 2015. **7**(32): p. 13313-44.
17. Aguado, J., *et al.*, *Sol–gel synthesis of mesostructured γ -alumina templated by cationic surfactants*. Microporous and Mesoporous Materials 2005. **83**: p. 181–192.
18. Abbas, M., *et al.*, *A novel approach for the synthesis of ultrathin silica-coated iron oxide nanocubes decorated with silver nanodots (Fe₃O₄/SiO₂/Ag) and their superior catalytic reduction of 4-nitroaniline*. Nanoscale Research Letters, 2015. **7**: p. 12192.
19. Geewoo N. *et al.*, *The Application of Bactericidal Silver Nanoparticles in Wound Treatment*. Nanomaterials and Nanotechnology, 2015. **5**(23).
20. Feng, Q.L., *et al.*, *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. John Wiley & Sons. Inc., 2000: p. 662.

21. Hosseini, S.N., *et al.*, *Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **74**: p. 53–62.
22. Hinojosa Reyes, M., *et al.*, *Gas-phase photocatalytic decomposition of ethylbenzene over perlite granules coated with indium doped TiO₂*, Chemical Engineering Journal, 2013. **224**: p. 106-113.
23. Obregón Alfaro, S., *et al.*, *Sonochemical deposition of silver–TiO₂ nanocomposites onto foamed waste-glass: Evaluation of Eosin Y decomposition under sunlight irradiation*. Catalysis Today 2011. **166**: p. 166-171.
24. Kurikka V. P., *et al.*, *Sonochemical Preparation of Silane-Coated Titania Particles*. Langmuir, 2001. **17**: p. 1726-1730.
25. Keawchaon, L., Yoksan, R., *Preparation, characterization and in vitro release study of carvacrol-loaded chitosan nanoparticles*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2011. **84**: p. 163–171.
26. Andrade Guel, M.L., *et al.*, *Materiales nanoestructurados cerámicos como vehículo para la liberación de principios activos*. Avances en Química, 2013. **8**(3): p. 171-177.
27. Kfoury, M., *et al.*, *Determination of formation constants and structural characterization of cyclodextrin inclusion complexes with two phenolic isomers: carvacrol and thymol*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2016. **12**: p. 29-42.
28. Liua, S., *et al.*, *Further investigations on the modified Stober method for spherical MCM-41*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**: p. 203–206.
29. Venkatathri, N., *Synthesis of mesoporous silica nanosphere using different templates*. Solid State Communications, 2007. **143**(10): p. 493-497.
30. Thommes, M., *et al.*, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2015. **87**(9-10).

31. Fu, Q., *et al.*, *Synthesis and characterization of γ -alumina nanospheres templated by lauric acid*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2010. **19**(6): p. 557-559.
32. Quan, Y., *et al.*, *Facile Synthesis for Ordered Mesoporous γ -Aluminas with High Thermal Stability*. J. AM. CHEM. SOC. , 2008. **130**: p. 3465-3472.
33. Pol, V.G., *et al.*, *Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres*. Langmuir, 2002. **18**: p. 3352-3357.
34. Alfaro, S.O., *et al.*, *Sonochemical deposition of silver-TiO₂ nanocomposites onto foamed waste-glass: Evaluation of Eosin Y decomposition under sunlight irradiation*. Catalysis Today, 2011. **166**(1): p. 166-171.
35. Xu, K., *et al.*, *Fabrication of antibacterial monodispersed Ag-SiO₂ core-shell nanoparticles with high concentration*. Materials Letters, 2009. **63**(1): p. 31-33.
36. Dhanalekshmi, K.I. Meena, K.S., *Comparison of antibacterial activities of Ag@TiO₂ and Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2014. **128**: p. 887-90.
37. Usha Rani, P., Sreedhar, B., *Dynamic adsorption of α -pinene and linalool on silica nanoparticles for enhanced antifeedant activity against agricultural pests*, J Pest Sci, 2014. **87**: p. 191-200.
38. Li, W.L., *et al.*, *Sulfonic acid functionalized nano-gamma-Al₂O₃: a new, efficient, and reusable catalyst for synthesis of 3-substituted-2H-1,4-benzothiazines*. ScientificWorldJournal, 2013. **2013**: p. 838374.
39. Poreddy, R., *et al.*, *Silver nanoparticles supported on alumina- γ highly efficient and selective nanocatalyst for imine reduction*, Dalton Transactions, 2014. **43**: p. 4255.
40. Suzuki, K., *et al.*, *Oxidation of Primary Amines to Oximes with Molecular Oxygen using 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl and WO₃/Al₂O₃ as Catalysts*. J. Org. Chem., 2013. **78**: p. 2301-2310.
41. Jagtap, N., Ramaswamy, V., *Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays*. Applied Clay Science, 2006. **33**: p. 89-98.

42. Oliviero, L., *et al.*, *Wet Air Oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media*. Applied Catalysis B: Environmental 2003. **40**: p. 163–184.
43. Ching, F., *et al.*, *Catalytic oxidation of anilines into azoxybenzenes on mesoporous silicas containing cobalt oxide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **299**: p. 121–126.
44. Xiao Yun D., *et al.*, *Nanosilver As A New Generation of Silver Catalysts in Organic Transformations for Efficient Synthesis of Fine Chemicals*. Catal. Sci. Technol., 2015. **5**: p. 2554-2574
45. Robertson, A.J.B., *The Early History of Catalysis*. Platinum Metals Rev., 1975. **19**(2): p. 64-69.
46. Wilson, K., Clark, J. H., *Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis*. Pure Appl. Chem., 2000. **72**(7): p. 1313-1319.
47. Zhao, X.S., *et al.*, *Immobilizing catalysts on porous materials*. Materials Today, 2006. **9**(3): p. 32-39.
48. Huang, J., *et al.*, *Facile synthesis of porous TiO₂ nanospheres and their photocatalytic properties*. Superlattices and Microstructures, 2015. **81**: p. 16-25.
49. Guo, N., *et al.*, *Uniform TiO₂-SiO₂ hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol*. Applied Surface Science, 2014. **305**: p. 562-574.
50. Lu, T., *et al.*, *Synthesis of Mesoporous Anatase TiO₂ Sphere with High Surface Area and Enhanced Photocatalytic Activity*. Journal of Materials Science & Technology, 2017. **33**(3): p. 300-304.
51. Nasouh Alaya, M., Rabah, M. A., *Preparation, characterization and catalytic activity of WO₃ supported on sulfated tin oxide catalysts*. Arabian Journal of Chemistry, 2017. **10**: p. S705-S718.
52. Dong, P., *et al.*, *WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications*. Environ. Sci.: Nano, 2017. **4**: p. 539-557

53. Phung, T.K., Busca, G., *Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities*. *Catalysis Communications*, 2015. **68**: p. 110-115.
54. Geng, Q., Du, J., *Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by silver nanoparticles supported on polymer micelles and vesicles*. *RSC Adv.*, 2014. **4**: p. 16425.
55. Holgado, M., *et al.*, *Three-Dimensional Arrays Formed by Monodisperse TiO₂ Coated on SiO₂ Spheres*. *J Colloid Interface Sci*, 2000. **229**(1): p. 6-11.

ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

Ag-Al₂O₃	Plata sobre óxido de aluminio
AgNPs	Nanopartículas de plata
Ag-SiO₂	Plata sobre dióxido de silicio
Ag-WO₃,	Catalizador de plata y óxido de tungsteno
Al₂O₃	Óxido de aluminio
AZY	Azoxibenceno
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett, Joyner y Halenda
Car	Carvacrol
DFT	Teoría funcional de la densidad
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo
FWGS	Espumas vítreas
FWGS-Ag Al₂O₃	Espumas vítrea recubierta con el nanocompósito de placa con óxido de aluminio
FWGS-Ag SiO₂NSs	Espumas vítrea recubierta con el nanocompósito de placa con dióxido de silicio
GC-FID	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno
HPC	Hidroxipropilcelulosa
HP5	5% fenilmetilsiloxano
HP-5ms	5% fenilmetilsiloxano
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
P-Ag Al₂O₃	Perlita recubierta con el nanocompósito de placa con óxido de aluminio
P-Ag SiO₂NSs	Perlita recubierta con el nanocompósito de placa con dióxido de silicio
phNH₂	Anilina
PVA	Polivinilalcohol
RFP	Fluorescencia. Excitación 525/50, emisión 580LP
SAXS	Difracción de rayos X de bajo ángulo
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SiO₂NSs	Nanoesferas de dióxido de silicio
TiO₂	Dióxido de titanio
TiO₂-SiO₂	Dióxido de titanio con dióxido de silicio
TiP-SiO₂	Catalizador de dióxido de titanio sobre dióxido de silicio
TS-1	Catalizador de titania-sílice
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
WO₃	Óxido de tungsteno
XRD	Difracción de Rayos X

GLOSARIO

GLOSARIO

Aceite esencial. Aceite etéreo es una mezcla de varias sustancias químicas biosintetizadas por las plantas, que dan el aroma característico de algunas flores, árboles, frutos, hierbas, especias, semillas y a ciertos extractos de origen animal.

Anilina. Amina cíclica que se encuentra como componente del añil; resulta de reemplazar un hidrógeno de la molécula del benceno por el grupo $-NH_2$.

Bioactivo. Procede del griego *bios*, vida y *activus*, con energía, y hace referencia a la generación de un efecto o la producción de una reacción en un tejido vivo por interacción con una sustancia.

Compuestos orgánicos. Son sustancias químicas que contienen carbono, hidrógeno y otros heteroátomos unidos mediante enlaces covalentes. Pueden ser de origen natural o artificial.

Conversión. Se entiende por conversión de un componente de la reacción el cociente entre la cantidad transformada o convertida Q_u y la cantidad empleada Q_e ecuación (1).

$$\text{Conversión (en \%)} = \frac{Q_u}{Q_e} \times 100 \quad (1)$$

Cromatografía. Es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas, la cual tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia; es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes. Diferencias sutiles en el coeficiente de partición de los compuestos dan como resultado una retención diferencial sobre la fase estacionaria y, por tanto, una separación efectiva en función de los tiempos de retención de cada componente de la mezcla.

Dinoflagelados. Son un extenso grupo de protistas flagelados, con unas 2400 especies conocidas. El nombre proviene del griego *dinos*, girar y del latín, *flagellum*, látigo, describiendo el movimiento rotatorio propio de estos organismos.

Fluorescencia. Propiedad que tienen algunas sustancias de reflejar luz con mayor longitud de onda que la recibida, cuando están expuestas a ciertos rayos del espectro.

Intermediario. En química, el término intermedio de reacción, o simplemente intermedio, o también especie intermedia, hace referencia a una especie química, habitualmente de baja estabilidad, que aparece y posteriormente desaparece como parte de un mecanismo de reacción. No aparece ni en la reacción global, ni en la ecuación de velocidad.

Método de Breed. Es una técnica de conteo rápido que se utiliza para el recuento de microorganismos. Fue presentado en 1910 por los biólogos estadounidenses Samuel Cate Prescott y Robert Stanley Breed.

Microalgas. Son microorganismos microscópicos (2-200 μm) fotosintéticos, también son polifiléticos y eucariotas, que pueden crecer de manera autotrófica o heterotrófica. En general son altamente eficientes en la fijación de CO_2 y utilización de la energía solar para producir biomasa. Están presentes en todos los cuerpos de agua, como lagos, mares y ríos, pero no están supeditados solo al agua.

Oxidación. Ganancia de oxígeno (u otro átomo más electronegativo que el carbono).

Reducción. Pérdida de oxígeno (u otro átomo más electronegativo que el carbono).

Rendimiento. Se entiende por rendimiento de un producto de reacción el cociente entre la cantidad Q_r de dicho producto de reacción y la cantidad Q_e del componente empleado, ecuación (2).

$$\text{Rendimiento (en \%)} = \frac{Q_r}{Q_e} \times 100 \quad (1)$$

Selectividad. Se entiende por selectividad en un producto de reacción el cociente entre la cantidad de producto de reacción formado Q_r y la cantidad efectivamente transformada de uno de los componentes empleados Q_u , ecuación (3).

$$\text{Selectividad (en \%)} = \frac{Q_r}{Q_u} \times 100 \quad (3)$$

Tiempo de retención. Tiempo transcurrido al momento de eluir el máximo de concentración del soluto. Medida de la retención del soluto. Indica que tan lejos del tiempo muerto eluye este.