



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DISEÑO, CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DE DOS
BIOCATALIZADORES OBTENIDOS A PARTIR DE
ESPOROPOLENINA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ISABEL AGUILAR CARDOSO

MODALIDAD: TESIS

ASESOR: DR. CESAR PÉREZ ALONSO

ASESOR ADJUNTO: DR. JULIÁN CRUZ OLIVARES

AGOSTO 2019



I. ÍNDICE

I.	ÍNDICE.....	2
II.	AGRADECIMIENTOS.....	3
IV.	LISTA DE TABLAS.....	5
V.	LISTA DE FIGURAS.....	6
VI.	RESUMEN.....	8
VII.	INTRODUCCIÓN.....	10
VIII.	ANTECEDENTES.....	12
1.1	CATÁLISIS.....	12
1.1.1	<i>Catálisis heterogénea</i>	13
1.1.2	<i>Catalizadores sólidos</i>	14
1.1.3	<i>Impacto de los catalizadores</i>	20
1.1.4	<i>Componentes de un catalizador</i>	21
1.2	BIOCATALIZADORES.....	23
1.2.1	<i>Tipos de soportes emergentes</i>	27
1.3	SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	31
1.3.1	<i>Impregnación seca o incipiente</i>	32
1.3.2	<i>Impregnación húmeda/difusional</i>	33
IX.	JUSTIFICACIÓN.....	36
X.	HIPÓTESIS.....	38
XI.	OBJETIVOS.....	39
1.4	OBJETIVO GENERAL.....	39
1.5	OBJETIVOS PARTICULARES.....	39
XII.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
1.6	MATERIALES.....	40
1.7	MÉTODOS.....	40
1.7.1	<i>Extracción de la esporopolenina</i>	40
1.7.2	<i>Funcionalización de Micropartículas de esporopolenina por reacción de Sililación</i>	41
1.7.3	<i>Modificación a base de Schiff de las micropartículas de esporopolenina</i>	41
1.7.4	<i>Diseño de biocatalizador</i>	41
1.7.5	<i>Caracterización de Biocatalizadores</i>	42
XIII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
1.8	MICROSCOPIAS ELECTRÓNICAS DE BARRIDO CON DETECTOR SEM.....	55
1.9	ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSADA (EDS).....	57
1.10	ESPECTROSCOPIAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	65
1.11	ESPECTROSCOPIAS INFRARROJA (FT-IR).....	67
1.12	MEDICIÓN DEL ÁREA DE SUPERFICIE.....	69
1.13	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	74
XIV.	CONCLUSIONES.....	80
XV.	BIBLIOGRAFÍA.....	82

IV. LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1 Valores área de superficie de diferentes soportes y catalizadores (De, 2014).....</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 2 Análisis cuantitativo de Micropartículas de esporopolenina.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 3 Análisis cuantitativo de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 4 Análisis cuantitativo de micropartículas de esporopolenina funcionalizadas.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 5 Análisis cuantitativo de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizada.</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 6 Datos obtenidos por el Método MP para micropartículas de esporopolenina.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 7 Datos obtenidos por el Método V-t para biocatalizador de paladio II soportado en Micropartículas de esporopolenina.</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 8 Datos obtenidos por el Método V-t para microcápsulas de esporopolenina funcionalizada.</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 9 Datos obtenidos por el Método V-t para biocatalizador de paladio (II) soportado microcápsulas de esporopolenina funcionalizada.</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 10 Picos encontrados DSC de Micropartículas de esporopolenina.</i>	<i>76</i>

V. LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Procedimiento de obtención de biocatalizadores.....	11
Figura 2 <i>Lycopodium</i> (Sah, 2018).....	11
Figura 3 Energía de Gibbs en reacción catalizada y no catalizada.....	12
Figura 4 Representación esquemática del procesos de impregnación seca de precursores sobre soporte poroso (De, 2014).	33
Figura 5 Representación esquemática del proceso de impregnación húmeda de precursores sobre soporte poroso (De, 2014).	33
Figura 6 Sistema de reflujo	40
Figura 8 Diagrama del proceso fotoeléctrico.	45
Figura 9 Principio de funcionamiento Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier. .	48
Figura 10 Clasificación de isothermas de adsorción de acuerdo a IUPAC.....	52
Figura 11 Morfología de micropartículas de esporopolenina.	56
Figura 12 Morfología de granos de la especie <i>Lycopodium</i>	56
Figura 13 Morfología de micropartículas de esporopoleninafuncionalizadasesporopolenina funcionalizadas.....	56
Figura 14 Morfología de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.....	57
Figura 15 Morfología de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizado.	57
Figura 16 EDS de Micropartículas de esporopolenina.	58
Figura 17 EDS de Biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina. 60	
Figura 18 Puntos analizados por EDS para biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.	61
Figura 19 EDS de Micropartículas de esporopoleninafuncionalizadasesporopolenina funcionalizadas.....	62
Figura 20 Puntos analizados por EDS en micropartículas de esporopoleninafuncionalizadasesporopolenina funcionalizadas.....	63
Figura 21 EDS de Biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopoleninafuncionalizadasesporopolenina funcionalizadas.....	64
Figura 22 DRX Micropartículas de esporopolenina.	66
Figura 23 DRX Micropartículas de esporopolenina funcionalizada.....	66
Figura 24 DRX Catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas.....	66
Figura 25 FT-IR (a) Micropartículas de esporopolenina; (b) Biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.	68

<i>Figura 26 FT-IR (a) Micropartículas de esporopolenina funcionalizada; (b) biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizada.</i>	69
<i>Figura 27 (a) Micropartículas de esporopolenina; (b) Micropartículas de esporopolenina funcionalizada.</i>	69
<i>Figura 28 Isotherma de absorción de las mMicropartículas de esporopolenina.</i>	70
<i>Figura 29 Isotherma de adsorción de catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.</i>	71
<i>Figura 30 Isotherma de absorción de micropartículas de esporopolenina funcionalizada.</i>	73
<i>Figura 31 Isotherma de absorción de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopoleninafuncionalizadasesporopolenina funcionalizadas.</i>	73
<i>Figura 32 (a) TGA y (b)DSC de Micropartículas de esporopolenina</i>	76
<i>Figura 33 (a) TGA y (b)DSC de biocatalizador de paladio (II) soportado en Micropartículas de esporopolenina.</i>	77
<i>Figura 34 (a) TGA y (b) DSC de Micropartículas de esporopoleninafuncionalizadaesporopolenina funcionalizada.</i>	78
<i>Figura 35 (a) TGA y (b) DSC de biocatalizador de paladio (II) soportado en Micropartículas de esporopoleninafuncionalizadasesporopolenina funcionalizadas.</i>	79

VI. RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue diseñar, caracterizar y comparar dos tipos de biocatalizadores de platino utilizando como soporte el biopolímero esporopolenina funcionalizada y sin funcionalizar.

El procedimiento de obtención del soporte funcionalizado consistió en (1) extracción de microcápsulas de esporopolenina a partir de esporas del helecho *lycopodium*, (2) funcionalización con grupos amino de las microcápsulas y (3) modificación a base de Schiff de los compuestos amino funcionalizados. Posteriormente, la conformación del soporte no funcionalizado consistió en la extracción de microcápsulas de esporopolenina. La segunda etapa del trabajo radicó en conformar biocatalizadores mediante la técnica de impregnación líquida con la sal de PdCl_2 en los soportes de esporopolenina funcionalizada y no funcionalizada.

La caracterización de los biocatalizadores consistió en la determinación de la composición elemental de los dos biocatalizadores soportados en las micropartículas de esporopolenina funcionalizadas y no funcionalizadas, mediante la técnica de dispersión de energía de rayos X (EDS), en ambos biocatalizadores el paladio (Pd) fue un elemento predominante con un 27.17% y 15.43%, respectivamente. Con la diferencia de que el funcionalizado presentó un porcentaje de silicio (Si) del 8.95%. Se caracterizó la estructura externa de los biocatalizadores por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Las micrografías evidenciaron sólidos porosos con uniformidad en la distribución del tamaño de sus poros, mientras que los espectros de rayos X confirmaron que los catalizadores son sólidos amorfos y que al ser impregnados con el metal paladio presentan estructuras cristalográficas propias del metal. Mediante la técnica FTIR, se evidenció que el biocatalizador soportado en la esporopolenina funcionalizada presentó bandas pertenecientes a enlaces $\text{CH}_2\text{-O-Si}$, N-H , C-Cl y enlaces de grupos coordinados de iones paladio a grupos imina y que el biocatalizador sin funcionalizar disminuyó su banda perteneciente a grupos -OH . También se llevó a cabo la determinación de las áreas superficiales en un sistema automatizado de

absorción de gases con el que se obtuvieron áreas de $9.009\text{m}^2/\text{g}$ y $1.794\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. La estabilidad térmica se determinó con termogravimetría en la cual resultó que el catalizador sin funcionalizar fue estable a 300°C y el biocatalizador funcionalizado hasta 340°C .

Los resultados anteriores infieren que el biocatalizador conformado con el soporte funcionalizado ofrece propiedades fisicoquímicas y térmicas tales que permitirían ser utilizado para llevar a cabo reacciones específicas de sustitución en un rango de temperaturas de hasta 300°C .

VII. INTRODUCCIÓN

Esta investigación está motivada por la evidente necesidad de crear y utilizar materiales que puedan cumplir con las demandas de la industria en pos de beneficiar a la sociedad y su entorno. En la actualidad la síntesis química utiliza en gran medida catalizadores que puedan controlar velocidades de reacción, ofreciendo propiedades específicas para distintos procesos, por ello el desarrollo de biocatalizadores que permitan seguir obteniendo ciertos productos de forma más sostenible ha ido cobrando importancia a través de los años.

En el presente trabajo de tesis se diseñaron dos biocatalizadores a partir de un biopolímero, la esporopolenina, empleándose este biomaterial como soporte para una sal de paladio (véase figura 1), con el propósito de obtener un biocatalizador con propiedades que prometan buenos rendimientos en diferentes medios de reacción. Los biocatalizadores fueron obtenidos mediante la extracción de la esporopolenina, procedente de las esporas del helecho *lycopodium* (véase figura 2). Este material fue seleccionado ya que es un material cuya base biológica es la más resistente entre los polímeros naturales, debido a su durabilidad en tratamientos ácidos, alcalinos y altamente térmicos (Kelç, 2013). Es un material que presenta propiedades valiosas al ser renovable y abundante, de fácil extracción, poseedor de resistencia estructural, morfología porosa y uniformidad en la distribución de tamaño. Este biopolímero es adecuado como material de soporte del catalizador por sus propiedades únicas además de que posee grupos hidroxilos colgantes de su estructura, lo que da la posibilidad de modificación química.

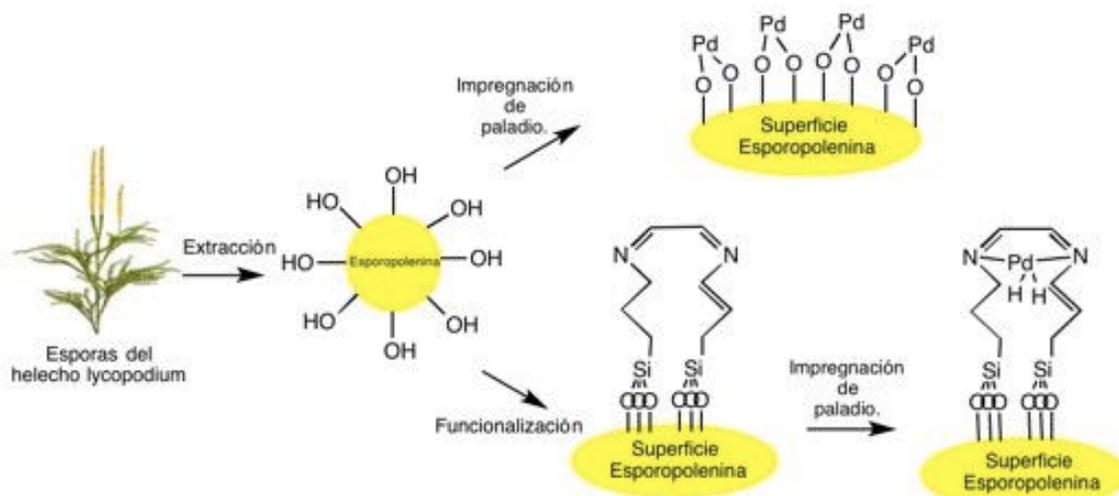


Figura 1 Procedimiento de obtención de biocatalizadores.



Figura 2 Lycopodium (Sah, 2018).

VIII. ANTECEDENTES

1.1 Catálisis

El catalizador es una sustancia que según lo que propone el principio de Sabatier, este y al menos un reactivo forman un compuesto intermediario, este intermediario tiene que ser lo suficientemente estable para formarse en cantidades significativas y tener la capacidad de transformarse con facilidad en otro más estable, para regresar a su forma original y así dar pie a la formación del producto final. En otras palabras, el catalizador posibilita la obtención de un producto mediante un mecanismo alternativo disminuyendo la energía de activación de la reacción normal. Otro efecto del catalizador es que no importa que otro mecanismo se esté llevando a cabo, las entalpías, ni las energías de Gibbs de los reactivos y productos involucrados en la reacción son afectadas, por lo tanto, al disminuir la barrera de activación se llega al equilibrio de forma más rápida, pero sin alterar la constante de equilibrio termodinámico.

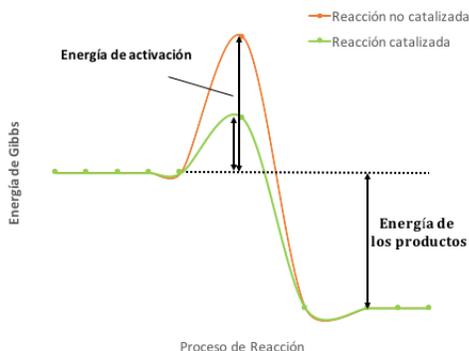


Figura 3 Energía de Gibbs en reacción catalizada y no catalizada.

Existen dos tipos de catálisis homogénea y heterogénea. La catálisis homogénea se da entre dos o más sustancias que existen en el mismo estado de agregación donde no se puede diferenciar una sustancia de otra, los reactivos y catalizador existen en fases iguales. La catálisis heterogénea, ocurre cuando en el sistema de

reacción en el que actúa el catalizador existen dos o más fases y la reacción se da en la interfase entre las dos sustancias.

1.1.1 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se da en sistemas en los que el catalizador y reactivos se encuentran en dos o más fases diferentes, como se mencionó anteriormente. Por lo general los sistemas líquido-sólido o gas-sólido son a los que se les presta mayor interés, pues la superficie que otorga un material sólido permite depositar e inmovilizar la fase activa cuyo papel es substancial y se explicará más adelante.

La catálisis heterogénea es la base de la industria química, ya que su implementación en diversos procesos industriales tiene mucho impacto en la actividad económica de las empresas, sin esta, muchos procesos químicos no serían rentables, siendo necesarias grandes inversiones para producir un porcentaje pequeño de producto valioso. Un catalizador no solo es valioso por acelerar una reacción, lo es porque muchos catalizadores pueden acelerar una reacción de manera selectiva, obteniendo en mayor proporción el producto deseado. Los procesos que ejemplifican los avances en el entendimiento de la catálisis heterogénea son el Haber-Bosch y el Fischer-Tropsch.

El proceso Haber-Bosch fue consolidado gracias a la invención de Haber, de producir amoníaco a partir de una reacción entre hidrógeno y nitrógeno catalizada por hierro junto con la optimización del proceso por parte de Mittasch y Bosch, ingenieros químicos que trabajaron con Haber y que contribuyeron encontrando las condiciones a las cuales la síntesis del amoníaco era posible utilizando agua y aire como materia prima, asegurando un proceso extremadamente barato. Es importante mencionar que esta reacción es altamente exotérmica por lo que se necesitaron bajas temperaturas, a pesar de que la reacción es lenta a estas condiciones, Bosch encontró como desplazar el equilibrio hacia el producto, según

el principio de Le Châtelier, con poco reactivo y aumentando la presión, obteniendo así grandes porcentajes de amoníaco en el proceso.

Por último, el proceso Fischer-Tropsch con el cual se han producido hidrocarburos líquidos a partir del gas de síntesis (CO_2 , H_2) donde la reacción se acelera con catalizadores de hierro y cobalto. Este proceso no es selectivo y se obtienen diversos productos de los cuales muy pocos son deseados para una aplicación en específico, pero su relevancia reside aun en la actualidad en los países en donde el petróleo es caro o escaso y cuentan con una gran fuente de carbón, gas natural y biomasa que pueden ser convertidos en combustibles de valor. Actualmente se ha podido aumentar la selectividad del proceso, aumentando el desarrollo de combustibles alternativos mediante la aplicación de este proceso (Kolasinski, 2008).

1.1.2 Catalizadores sólidos

Las propiedades básicas de un catalizador sólido son; la actividad, selectividad y estabilidad, todas estas propiedades dependen de la morfología, la composición de la superficie, así como de la estructura del resto del catalizador sólido. Es por ello que con métodos físicos y químicos se caracterizan catalizadores sólidos, con el fin de poder entender la relación entre la estructura y el desempeño del material utilizado.

Las propiedades físicas se definen mediante la observación o su medición sin producir un cambio químico en esta. Algunas de las propiedades físicas de un catalizador sólido son (Fonseca, 2014):

- Tamaño de partícula (mm): Diámetro y/o longitud de las pastillas del catalizador.
- Densidad (kg m^{-3}): Relación entre la masa y el volumen.
- Tamaño de poro (nm):
 - Macroporo ($d_p > 50 \text{ nm}$)

- Mesoporo ($d_p=3-50$ nm)
- Microporo ($d_p<3$ nm)
- Superficie específica (m^2g^{-1}): Superficie total comprendida en un gramo de sólido.
- Volumen de poros (cm^3g^{-1}): Volumen de los poros comprendidos en un gramo de catalizador sólido.
- Resistencia mecánica de la partícula ($kg\ cm^2$): Fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.
- Atrición: Pérdida porcentual de material debida a la fricción entre las partículas.

Las propiedades químicas son aquellas particularidades que al ser observadas o medidas producen nuevos cambios en la composición de la materia, ya que para observar este tipo de propiedades debe ocurrir un cambio químico, un ejemplo es la combustión. Algunas propiedades químicas de un catalizador sólido son:

- Composición: Porcentaje en peso de los diferentes elementos en el catalizador
- Estructura química: Agrupamiento geométrico de los átomos, así como propiedades de los electrones y enlaces entre los átomos presentes.
- Concentración de centros activos: Número de centros activos por gramo de catalizador.
- Acidez: Capacidad para ceder protones (Centros Bronsted) o ganar electrones (Centros Lewis).

Una vez explicadas las propiedades tanto químicas y físicas de un catalizador, las propiedades básicas pueden ser definidas. La actividad catalítica es una propiedad que facilita la dispersión de la fase activa en una elevada área superficial dando lugar a altas velocidades de reacción, cortos tiempos de reacción, altas conversiones y frecuencias o números de rotación altos. La propiedad de selectividad catalítica se define con un valor numérico que permite saber en qué

cantidad o a qué velocidad de producción se obtiene uno de los productos con respecto al total de productos, a mayor proporción de producto deseado el catalizador es más selectivo. Cuando existe poca selectividad se presentan pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de productos indeseables generando costos de operación elevados. Por último, la propiedad de estabilidad química que es la pérdida de actividad a determinadas condiciones causada por la disminución del número de centros activos disponibles en el catalizador es importante mencionar que las propiedades del catalizador son dinámicas, ya que estas suelen cambiar a través del tiempo. El catalizador además de incrementar la velocidad con la que la reacción se aproxima al equilibrio, ofrece alta actividad que permite menor uso de catalizador, necesitando poca cantidad de la materia prima necesaria, reduciendo los tiempos de operación de reactores, así como el tamaño de estos y proporcionando la oportunidad de ahorrar energía.

Los catalizadores sólidos tienen un gran impacto en los procesos industriales como ya hemos hablado anteriormente, muchos materiales sólidos como los metales, óxidos de metales y sulfuros de metal son catalizadores, pero solo pocos son simples en composición como los metales puros o óxidos binarios, usualmente los catalizadores industriales se integran de diversos componentes y fases. Por ello, existe variedad de grupos de catalizadores que se mencionarán a continuación.

1. Catalizadores No Soportados
2. Catalizadores Soportados
3. Catalizadores Recubiertos

Los catalizadores no soportados por lo general agrupan aquellos materiales; ya sean metales, óxidos de metal y sulfuros de metal, que tienen propiedades catalíticas variadas y que como ejemplos más conocidos dentro de esta categoría están las alúminas con complejas estructuras poseedoras de propiedades catalíticas que son conocidas por catalizar reacciones de eliminación, isomerización de alquenos y el proceso Claus de desulfuración, otros catalizadores son las sílicas

poseedoras de una estructura superficial llena de grupos hidroxilo que les da la posibilidad de poder ser funcionalizadas incorporando elementos como aluminio en su estructura, resultan buenos catalizadores en medios ácidos, ambos poseen la propiedad de que su área superficial como el tamaño de partícula pueden ser modificados bajo diferentes condiciones de síntesis. Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos, obtenidos a partir de métodos hidrotermales son estructuras sólidas bien definidas altamente selectivas gracias a sus propiedades como intercambiadores iónicos además de tener una elevada área superficial.

Los catalizadores soportados se han vuelto importantes a escalas industriales, ya que estos suelen proveer de grandes áreas superficiales en las que distribuir los agentes activos que catalizan la reacción y dar estabilidad de dispersión al ser estos materiales porosos, termoestables y mecánicamente resistentes.

Dentro de la categoría de catalizadores soportados existen (Olaf *et al.*, 2009):

(1) Catalizadores de óxidos de metal soportados

Frecuentemente llamados catalizadores de monocapa, en estos la especie activa es un óxido de metal, por lo general de un metal de transición, que es dispersado en la superficie del soporte de óxido. Los soportes más usados son alúminas transicionales (γ -Al₂O₃), óxidos de silicio (SiO₂), óxido de titanio IV (TiO₂), dióxido de zirconio (ZrO₂) y carbonos.

(2) Catalizadores de óxidos modificados superficialmente

Estos son catalizadores cuyas propiedades superficiales pueden ser alteradas con la exposición a ciertas sustancias que puedan significativamente aumentar su acidez o su basicidad. Un ejemplo de materiales fuertemente básicos obtenidos a partir de compuestos de metales alcalinos son nitrato de potasio KNO₃, bicarbonato de potasio KHCO₃. Los óxidos de metales de transición como Re₂O₇, Cr₂O tienen

energías libres superficiales más bajas que los materiales de soporte típicos (Al_2O_3 ; ZrO_2) por lo que tienden a extenderse sobre las superficies y formar capas de óxido activo altamente dispersas.

(3) Catalizadores de metal soportado

Este tipo de catalizadores son encontrados en la industria como esferas o cilindros extruidos y que por distintos métodos de impregnación la forma en que los metales se encuentran en el pellet puede ser modificada siendo esta disposición crucial para la selectividad del proceso. Las aplicaciones más conocidas de este tipo de catalizadores son en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, siendo los metales más usados; metales nobles (Pt, Pd, Rh) o metales (Ni, Fe, Co), soportados en Al_2O_3 , SiO_2 , o carbón activado.

(4) Catalizadores de sulfuro soportado

Los catalizadores sulfurados comúnmente como fase activa utilizan metales de transición como molibdeno (Mo) o tungsteno (W) y están soportados en alúminas transicionales ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) o carbones activados, estos utilizan como promotores cobalto (Co) o Níquel (Ni). Los procesos que son catalizados por estos materiales son hidrotratamientos de petróleo crudo, hidrosulfuraciones y hidronitrogenación.

(5) Catalizadores híbridos o heterogeneización de un catalizador homogéneo.

Este tipo de catalizadores busca combinar las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea conformando un catalizador con alta actividad, selectividad, con propiedades electrónicas variadas, de fácil separación y recuperación. Un catalizador híbrido se obtiene inmovilizando la fase activa ya sean complejos metálicos, organometálicos o enzimas en un soporte sólido. Como desarrollos de este tipo de materiales están las enzimas inmovilizadas utilizadas en biocatálisis y síntesis orgánica y los dendrímeros, macromoléculas de estructuras precisas, que

son funcionalizados al final de sus cadenas para inmovilizar complejos metálicos siendo estos utilizados en reactores de membrana.

(6) Catalizadores “Ship-in-a-bottle”

Consisten en complejos metálicos dentro de espacios confinados de zeolitas, conocidos como catalizadores de “envasado en una botella” o “catalizadores de bolsas de té”. Con la propiedad de que el rendimiento catalítico se puede modificar mediante la selección de la forma, el entorno electrostático y las propiedades ácido-base de la zeolita huésped. Los ligandos para centros metálicos en las jaulas de zeolita comúnmente son conocidos como etilendiamina, di-metilglioxima, varias bases de Schiff, ftalo-cianinas y porfirinas.

(7) Catalizadores de polimerización.

Esta categoría abarca catalizadores como los siguientes; Ziegler–Natta que consisten en mezclas de compuestos sólidos y líquidos que contienen un metal de transición como Ti o V utilizados para la polimerización de olefinas, obteniéndose los más activos al soportar el TiCl_4 en MgCl_2 sólido, SiO_2 o Al_2O_3 para aumentar la cantidad de titanio activo. El catalizador Phillips que se fundamenta en cromato de superficie hexavalente en soportes de silicato de área de superficie altas y por último están los catalizadores de sitio único que utilizan metalocenos como especies activas, cuyo rendimiento catalítico es significativamente más versátil que el de la clásica Ziegler-Natta o Phillips. La elección del metal y los ligandos define las actividades y la naturaleza del producto polimérico

Además de catalizadores no soportados y soportados, existen los catalizadores recubiertos, que se componen de capas catalíticamente activas (no soportadas y soportadas) colocadas sobre superficies inertes. La disposición de estos catalizadores permite mejor eficiencia de la masa activa y una transferencia de

masa altamente eficiente de las fases fluidas a la capa de catalizador sólido así como caídas de presión bajas. Algunas ejemplificaciones de este tipo de sistemas son:

- Paneles monolíticos para reacciones multifásicas (Roy *et al.*, 2004)
- Filtros catalíticos para el tratamiento de gases de combustión y pos tratamiento de gases de escapes de motores diésel (Setten, Makkee, & Moulijn, 2001)
- Reactores microestructurados con canales recubiertos (Klemm *et al.*, 2007)

1.1.3 Impacto de los catalizadores

Todos los catalizadores se desactivan con el tiempo y las tres causas más comunes son ensuciamiento, envenenamiento o degradación térmica. La desactivación puede ser causada por el uso de una amplia gama de productos químicos. Los catalizadores heterogéneos con altas áreas de superficie presentan una condición termodinámicamente inestable pues con las altas temperaturas en ausencia o la presencia de un entorno químico adecuado, los catalizadores se reorganizarán para formar los aglomerados del área de la superficie inferior más favorables, un proceso conocido como sinterización (Bartholomew & Butt, 1991).

Existen métodos para tratar los catalizadores gastados que involucran la regeneración, posible uso en otra aplicación y eliminación. La elección depende de factores económicos adaptados a la legislación ambiental de la localidad. La regeneración y la reutilización de catalizadores son opciones preferidas por el poco impacto económico que pueden tener, pero esto no siempre es posible. En ocasiones se justifica la recuperación de los componentes del catalizador porque son componentes valiosos, en otras debe eliminarse cumpliendo legislaciones locales. Por lo regular los metales se recuperan mediante técnicas de tostado y lixiviación, donde primero se someten a altas temperaturas para obtener óxidos metálicos y para eliminar contaminantes que estén en la superficie o poros del

material. Posteriormente, un calentamiento en presencia de carbonato de sodio produce sales solubles que permiten que sean recuperados por métodos físicos.

El punto más importante a considerar para cualquier recuperación selectiva es si un reactivo dado formará complejos con uno o todos los componentes del catalizador. La segunda pregunta se centra en la solubilidad de los complejos que se pueden formar. Finalmente, uno debe explorar la posibilidad de recuperar una sal metálica deseada de la solución, ya sea por precipitación o por reacción química. Los catalizadores o residuos de catalizadores a menudo contienen material suficiente para causar problemas ambientales, como resultado, deben encapsularse o estabilizarse antes de su disposición aumentando el costo de la eliminación. Es por ello que la implementación de materiales orgánicos en la matriz del catalizador se presenta como un área de oportunidad ya que su desecho no tiene un gran impacto en el medio ambiente al tener un origen natural, ya que pueden tener un ciclo de descomposición degradable. Se espera que la eliminación final del catalizador sea una operación cada vez más costosa en los próximos años para los catalizadores tradicionales ya que las legislaciones ambientales se vuelven más estrictas con los años y los desechos químicos industriales son indeseados por la comunidad (Trimm, 2001).

1.1.4 Componentes de un catalizador

Por lo general un catalizador sólido consiste principalmente en tres componentes: (1) Fase activa (2) Soporte y (3) Promotores e inhibidores.

1.1.4.1 Fase activa

La actividad del catalizador dependerá de la concentración de los sitios activos, donde esta concentración estará sujeta de la dispersión del agente activo, la fase activa son los componentes catalíticamente activos en el catalizador que posteriormente generan los sitios activos que participan en la reacción química. La dispersión se puede entender como una medida de la efectividad de preparación

del catalizador, ya que es definida como la relación del número total de átomos expuestos por moléculas de agente catalítico disponibles para la reacción entre el número total de átomos por moléculas de agente catalítico presente en la muestra de catalizador.

Los agentes catalíticos pueden dividirse ampliamente en las siguientes categorías (De, 2014):

- Conductores metálicos (Fe, Pt, Pd, Ag, etc.)
- Semiconductores (NiO, ZnO, etc.)
- Aisladores (Al₂O₃, SiO₂, MgO, etc.)

1.1.4.2 Soporte

Para obtener una buena dispersión se requiere de una gran área superficial proporcionada idealmente por un soporte (De, 2014). Esto es particularmente importante cuando se utilizan metales caros, como platino, rutenio, paladio o plata como agentes activos. Los soportes confieren a los catalizadores su forma física, textura, resistencia mecánica y cierta actividad, particularmente para catalizadores bifuncionales que tienen interacciones con el componente activo. Cuando el soporte y la fase activa tienen una interacción existe un cambio en la estructura de la superficie que resulta en una alteración de la actividad y selectividad que ambos tienen por separado. Los soportes suelen tener como característica importante además del área superficial una estructura física porosa que ayuda a adsorber reactivo y contribuir a que haya mayor área de contacto contribuyendo a aumentar la velocidad de reacción. Los soportes más comúnmente utilizados son alúmina, sílice, sílice-alúmina, tamices moleculares, etc.

Tabla 1 Valores área de superficie de diferentes soportes y catalizadores (De, 2014).

Soporte/ Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)
Carbón Activado	500-200
Zeolita	200-1200

Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Zeolita	100-600
Ni/Al ₂ O ₃	100-150
MnO _x /Al ₂ O ₃	140-180
Fe/K/ Al ₂ O ₃	20

1.1.4.3 Promotor

Los promotores generalmente son sustancias agregadas durante la preparación de catalizadores en pequeñas cantidades que modifican al catalizador para aumentar su actividad, selectividad o estabilidad.

Otro tipo de promotores son los inhibidores negativos que actúan para reducir la actividad, selectividad o estabilidad del catalizador. El inhibidor es particularmente utilizado para reducir la actividad de un catalizador en reacciones secundarias indeseables (De, 2014).

1.2 Biocatalizadores

El desarrollo de avances tecnológicos y científicos con enfoque sostenible ha dado pie a el progreso hacia la “Química sostenible” que busca la utilización de materias primas no contaminantes, eliminando el gasto excesivo evitando el uso de reactivos y disolventes tóxicos y/o peligrosos en la fabricación y aplicación de productos químicos.

La Química Sostenible sigue 12 principios fundamentalmente (Brunning, 2015):

1: Prevención de residuos

Los procesos químicos deben optimizarse para producir la cantidad mínima de residuos posible.

2: Economía del átomo

La economía atómica es una medida de la cantidad de átomos del material de partida que están presentes en los productos útiles al final de un proceso químico.

3: Síntesis química menos peligrosa

También queremos que la síntesis de productos químicos sea lo más segura posible, por lo que el objetivo es evitar el uso de productos químicos peligrosos como puntos de partida si hay alternativas más seguras disponibles.

4: Diseñar productos químicos más seguros

Los químicos deben aspirar a producir productos químicos que cumplan su función, ya sea médica, industrial o de otro tipo, pero que también tengan una toxicidad mínima para los seres humanos.

5: Solventes más seguros y auxiliares

Los solventes pueden ser inevitables en la mayoría de los procesos, pero deben elegirse para reducir la energía necesaria para la reacción, deben tener una toxicidad mínima y, si es posible, deben reciclarse.

6: Diseño para la Eficiencia Energética

Minimizar la energía utilizada para crear un producto químico, realizando reacciones a temperatura y presión ambiente. También hay que hacer consideraciones sobre el diseño de la reacción; la eliminación de solventes, o procesos para eliminar las

impurezas, pueden aumentar la energía requerida, y por asociación aumentar los impactos ambientales del proceso.

7: Uso de materias primas renovables

Los procesos pueden hacerse más sostenibles mediante el uso de materias primas renovables, como los productos químicos derivados de fuentes biológicas.

8: Reducir Derivados

Síntesis más cortas (evitando derivatizaciones), como pueden ser los pasos de protección/desprotección.

9: Catálisis

El uso de catalizadores puede permitir reacciones con mayores economías de átomos. Los catalizadores en sí mismos no se agotan por los procesos químicos y, como tales, se pueden reciclar muchas veces y no contribuyen a los residuos. Pueden permitir llevar a cabo reacciones que no se producirían en condiciones normales, pero que también producen menos residuos.

10: Diseño para la degradación

Idealmente, los productos químicos deberían diseñarse de manera que, una vez que hayan cumplido su propósito, se descompongan en productos inocuos y no tengan impactos negativos en el medio ambiente. Los contaminantes orgánicos persistentes son productos que no se descomponen y pueden acumularse y persistir en el medio ambiente; típicamente son compuestos halogenados. Cuando sea posible, estos productos químicos deben reemplazarse en su uso con productos químicos que se descomponen más fácilmente con agua, luz UV o biodegradación.

11: Prevención de la contaminación en tiempo real

El monitoreo de una reacción química a medida que se está produciendo puede ayudar a prevenir la liberación de sustancias peligrosas y contaminantes debido a accidentes o reacciones inesperadas.

12: Química más segura para la prevención de accidentes

La exposición a los peligros debe eliminarse de los procesos y debe diseñarse para minimizar los riesgos donde la eliminación no es posible.

La biocatálisis resulta pieza clave en el contexto de la “Química Sostenible”, ya que su propósito de diseño es cumplir con la mayoría de los principios anteriormente mencionados aun habiendo pequeñas variaciones en función de la reacción y las condiciones a las que se trabaje (Roger A., 2016). Utilizar catalizadores para reducir la toxicidad del medio de reacción y por lo tanto no obtener subproductos que puedan ser fuente de contaminación aumentando la eficiencia, se ha convertido en un área interés para la investigación de química verde (Süheyda & Gülin, 2016).

Diseñar catalizadores ambientalmente seguros supone un reto, ya que lo que se busca obtener es mayor actividad, mayor selectividad, recuperación eficiente del medio de reacción, durabilidad o reciclabilidad y rentabilidad del material. Normalmente los catalizadores heterogéneos son sólidos inorgánicos y con la transición de química verde se han requerido investigación de nuevos materiales denominados “biocatalizadores”. Los catalizadores que actúan específicamente en reacciones bioquímicas, es decir en reacciones intervinientes en el metabolismo de seres vivos, se conocen como biocatalizadores (Castañeda, 2016). Dentro de esta clasificación están los biocatalizadores con origen en biopolímeros que son macromoléculas presentes en los seres vivos, así como otros materiales orgánicos, intercambiadores iónicos y enzimas.

La catálisis en los últimos años ha proveído de varios avances tecnológicos para remover contaminantes dando como resultado el término de “catálisis ambiental” que se refiere al uso de catalizadores para controlar la emisión de compuestos nocivos para el medio ambiente; minimizando la producción de desperdicios y planteando nuevas rutas para obtener productos valiosos. (Armor, 1992) Algunos ejemplos de contaminantes que se busca disminuir con la implementación de estos catalizadores son los óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y ozono transformando estos compuestos a CO₂ y O₂, un ejemplo de estos catalizadores son los convertidores catalíticos en automóviles y aviones.

El diseño de materiales ambientalmente seguros, ha resultado en la obtención de biocatalizadores a partir de biopolímeros como la celulosa (Baruah *et al.*, 2015) y quitosano (Makhubela, Jardine, & Smith, 2011) que han tenido mejores rendimientos que catalizadores convencionales, pues estos presentan propiedades como estabilidad química; mecánica; térmica, resiliencia biológica y química (Baran *et al.*, 2016).

1.2.1 Tipos de soportes emergentes

Hoy en día, la investigación acerca de soportes sólidos amigables con el medio ambiente ha ido cobrando importancia a través de los años, a continuación, se analizarán algunos.

1.2.1.1 Nano materiales

Los nano materiales, son una creciente área de interés, ya que investigadores han ido descubriendo su creciente capacidad de diseño en estado nano (dimensiones inferiores a los 100 nm), así como las altas áreas superficiales que se encuentran en estos. Esta capacidad de diseño presenta ventajas como la reducción de generación de desechos, la manipulación de su actividad y la modificación de su selectividad. Los materiales reducidos a nano escala demuestran diferentes propiedades en comparación con lo que exhiben a macro escala. Por ejemplo, los

materiales estables se vuelven combustibles (aluminio); los sólidos se convierten en líquidos a temperatura ambiente (oro); los aislantes se convierten en conductores (silicio). El oro, que es químicamente inerte a escalas normales, puede servir como un potente catalizador químico en nano escala (Chaturvedi, Dave , & Shahb, 2012).

Los nano materiales presentan ventajas tanto de catalizadores homogéneos y heterogéneos por la alta interacción de la fase activa catalítica y material de soporte además de la facilidad de recuperación que presenta. Su actual implementación en tratamiento de aguas ha evidenciado que son materiales con prometedores resultados pues pueden desarrollar propiedades antimicrobianas, bioincrustación, súper paramagnetismo para la separación de partículas y otras propiedades ópticas y electrónicas únicas que se utilizan en nuevos procesos de tratamiento y sensores para el monitoreo de la calidad del agua (Qu *et al.*, 2013).

1.2.1.1.1 Aplicaciones de nanomateriales como soportes catalíticos.

Una muestra de este tipo de materiales son las nano partículas de paladio(0), soportadas en celulosa, que han sido desarrolladas para conformar catalizadores resistentes con capacidad de reutilización, en los cuales la celulosa micro-granular es el soporte que confiere robustez estructural. Por su configuración química lineal la celulosa contiene micro-fibrillas con cavidades en las que nano partículas de metal se pueden estabilizar a través de la interacción electrostática de oxígeno y metal. Estas partículas han demostrado que existen métodos de preparación de fácil implementación sin requerir agentes reductores nocivos, ligandos nitrogenados tóxicos, residuos sólidos, etc. Las nano partículas Pd(0) soportadas en celulosa exhiben una actividad catalítica buena hacia las reacciones de Suzuki y Heck con un rendimiento de producto muy alto (Baruah *et al.*, 2015).

1.2.1.2 Orgánicos

En los últimos años la ciencia y tecnología se ha enfocado en el desarrollo de recursos y procesos respetuosos con el medio ambiente que también sean

sostenibles. Compuestos con potencial son los materiales orgánicos, utilizados como soportes catalíticos, un ejemplo son los biopolímeros que presentan características como alta capacidad de absorción, la capacidad de estabilización de los aniones metálicos y versatilidad física y química. Con los avances tecnológicos se han dedicado esfuerzos al uso de varios biopolímeros, por ejemplo; alginato (Wei *et al.*, 2004), gelatina (Zhang *et al.*, 2001), almidón (Huang *et al.*, 2002) y derivados de quitosano como soportes para aplicaciones catalíticas.

1.2.1.2.1 Aplicaciones de soportes orgánicos como soportes catalíticos.

La celulosa y sus derivados se producen a escala industrial y se utilizan para recubrimientos, laminados, películas ópticas, así como para aditivos determinantes de la propiedad en materiales de construcción, productos farmacéuticos, productos alimenticios y cosméticos (Klemm *et al.*, 2005). Se ha utilizado paladio (0) soportado en celulosa como catalizador “CELL-Pd (0)” para las reacciones de acoplamiento de Heck y Sonogashira con éxito logrando obtener rendimientos remarcables y un catalizador que puede ser reutilizable. (Reddy *et al.*, 2006)

El quitosano ha sido utilizado ampliamente como material de soporte catalítico pues es un polímero natural con grupos hidroxilo y amino libres que a través de la modificación con grupos amino reactivos, puede fácilmente mejorar su afinidad de iones metálicos y su resistencia mecánica. La síntesis de un derivado de quitosán como soporte para las reacciones de acoplamiento de Suzuki C – C catalizadas por paladio ha demostrado que es un excelente soporte polimérico para las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki. Este nuevo catalizador con alta rotación también mostró capacidad de reciclaje al mantener su actividad hasta siete ciclos. (Makhubela, Jardine, & Smith, 2011)

1.2.1.3 Biológicos

Anteriormente, se habló de catalizadores que actúan específicamente en reacciones bioquímicas, dentro de esta categoría se encuentran los

biocatalizadores de origen proteico, conocidos como enzimas. Las enzimas son proteínas de elevado peso molecular y altamente específicas ya que participa en sucesivas reacciones, lo que las hace uno de los catalizadores más eficientes de la naturaleza.

En la actualidad al ver las propiedades de estos catalizadores de tipo biológico se ha planteado el objetivo de aplicarlas en otro medio por lo que se han logrado aislar, purificar, inmovilizar y emplear exitosamente en diversos procesos. Todas las propiedades que las hacen altamente eficiente derivan de su estructura. Una estructura tridimensional compleja que permite a las enzimas conjugarse con diferentes macromoléculas como carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos, etc., o bien con iones metálicos.

La clasificación de las enzimas, pueden distinguirse 6 categorías generales (Aehle, 2006):

- ✓ Oxidoreductasas: Esta categoría incluye a todas las enzimas que catalizan reacciones de óxido-reducción, que consisten en transferencia de electrones, hidrógeno u oxígeno.
- ✓ Transferasas: Esta categoría incluye a todas las enzimas que catalizan la transferencia de un grupo químico específico, como puede ser metil, acil amino, glicosil, o fosfato, desde un compuesto a otro.
- ✓ Hidrolasas: Esta categoría incluye a todas las enzimas que catalizan la escisión hidrolítica.
- ✓ Liasas: Esta categoría incluye a todas las enzimas que catalizan la escisión no hidrolítica y no oxidativa.
- ✓ Isomerasas: Esta categoría incluye a todas las enzimas que catalizan el reacomodamiento geométrico o estructural dentro de la molécula, sin cambiar la composición atómica del producto.
- ✓ Ligasas: Esta categoría incluye a todas las enzimas que catalizan la unión covalente entre dos moléculas.

El mecanismo por el cual una enzima cataliza una reacción comienza con la interacción de la enzima con el sustrato. Esta interacción tiene lugar en un sitio muy específico de la enzima, denominada sitio activo. El sitio activo de la enzima es un pequeño espacio tridimensional de la proteína constituido por unos pocos R de aminoácidos donde se lleva a cabo propiamente la catálisis, sirviendo el resto de la enzima como soporte del sitio activo (Copeland, 2000).

1.2.1.3.1 Aplicaciones de enzimas como biocatalizadores.

Las enzimas, han ido cobrando cada vez mayor importancia a nivel industrial, un tipo de enzima muy utilizada es la “Lipasa”, la cual potencia su aplicación como catalizador con solventes orgánicos en reacciones de hidrólisis (a), esterificación (b), transesterificación (c), aminólisis (d), tiólisis (e), acidólisis (f) e interesterificación (g). Propiedad que ha traído como consecuencia la existencia de una amplia variedad de catalizadores comerciales conteniendo lipasas. Estos han sido usados exitosamente en el procesamiento de alimentos y en la síntesis de productos de química fina, entre otras aplicaciones (Monsalve, 2009).

La aplicación de enzimas en la industria farmacéutica ha ido aumentando por la necesidad de obtener compuestos enantioméricamente puros que sean empleados en la fabricación de medicamentos, los cuales cada vez demandan una mayor regio-, quimio-, y estereoselectividad (Martínez, 2018).

1.3 Síntesis de catalizadores

Impregnación de fase activa

Los catalizadores soportados se preparan por deposición del metal activo sobre el material de soporte. El soporte debe poder ofrecer una dispersión óptima del componente catalíticamente activo y estabilizarlo.

Los catalizadores soportados se preparan en dos pasos principales:

1. Deposición del precursor del componente activo sobre el soporte.
2. Transformación de este precursor depositado en sitio catalíticamente activo.

Donde el precursor por ejemplo es una sal metálica de concentración suficiente para lograr la carga deseada y el componente activo puede estar en estado metálico, en forma de óxido o reducido dependiendo de los requisitos. Uno de los métodos más utilizados es la impregnación que se clasifica en dos categorías según el volumen de solución utilizado.

1.3.1 Impregnación seca o incipiente.

Este método consiste en que un soporte previamente secado se pone en contacto con un volumen de solución igual a su volumen de poros. La solución contiene la cantidad requerida de los precursores de la fase activa. Tan pronto como el soporte se coloca en contacto con la solución, la solución se introduce en los poros mediante succión capilar. Parte del aire presente en los poros se aprisiona en forma de burbujas y se comprime bajo el efecto de las fuerzas capilares, la presión aumenta dentro del gas atrapado y si las paredes no son lo suficientemente fuertes pueden romperse causando una degradación de las propiedades mecánicas.

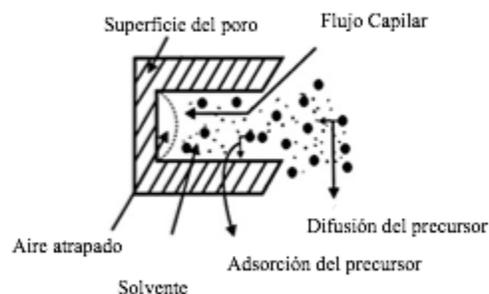


Figura 4 Representación esquemática del procesos de impregnación seca de precursores sobre soporte poroso (De, 2014).

1.3.2 Impregnación húmeda/difusional

En este método el espacio de poros del soporte se llena con el mismo disolvente que se usa en la solución de precursor de impregnación. El soporte humedecido se trata luego con la solución precursora de impregnación. La impregnación real tiene lugar en condiciones de difusión cuando el soporte lleno de solvente se sumerge en la solución precursora donde la sal precursora migra progresivamente de la solución a los poros del soporte debido a la fuerza impulsora que es el gradiente de concentración entre la solución a granel y la solución dentro de los poros.

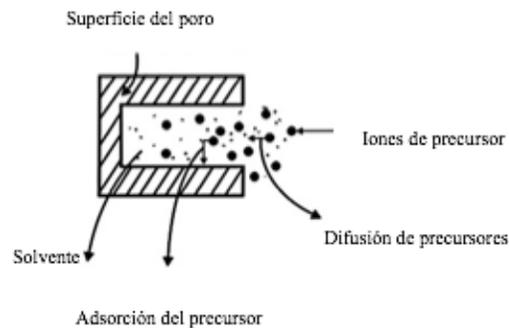


Figura 5 Representación esquemática del proceso de impregnación húmeda de precursores sobre soporte poroso (De, 2014).

El tiempo de impregnación es mucho más largo que para la impregnación en seco y debe evitarse cuando la interacción entre los precursores y el soporte es demasiado débil para garantizar la deposición del primero. En la impregnación húmeda, la distribución del soluto dentro de los poros está gobernada por dos fenómenos:

- a. Difusión de los solutos dentro de los poros. Fenómeno descrito por la ley de Fick.

- b. Adsorción del soluto sobre el soporte. Esto depende de la capacidad de adsorción de la superficie y en la constante de equilibrio de adsorción.

La distribución de los precursores dentro de los gránulos depende del equilibrio entre estos fenómenos de difusión y adsorción. En caso de impregnación en seco, además de los procesos de difusión y adsorción, se produce otro fenómeno, que es el flujo capilar impulsado por la presión de la solución dentro de los poros vacíos. Esto puede ser representado por la ley de Darcy, que postula que el gasto por unidad de área, es proporcional al gradiente de presiones.

Etapas de secado

La impregnación es seguida por la eliminación del solvente mediante el secado del soporte impregnado, ya que este procedimiento puede cambiar la distribución de los componentes activos obteniendo resultados uniformes si el líquido se evapora espontáneamente (Deutschmann *et al.*, 2009).

La temperatura generalmente se mantiene ligeramente más alta que el punto de ebullición del disolvente, por ejemplo, 110-120°C para agua. La eliminación del solvente de los poros conduce al aumento de la concentración del precursor hasta la saturación y la consiguiente cristalización.

Existen parámetros que afectan el método de impregnación como el pH de la solución pues en líquido, el pH determina las especies más abundantes en solución que se depositarán en el soporte. El HNO₃, los ácidos carboxílicos y el amoníaco se usan generalmente para ajustar el pH, ya que pueden descomponerse durante el tratamiento térmico. En el lado sólido, el pH controla la naturaleza de la carga superficial y el número de sitios cargados, es decir, el potencial zeta. Durante la impregnación, el grado de interacción entre el complejo metálico y el soporte se puede controlar mediante parámetros como el punto isoeléctrico del soporte, la temperatura y la naturaleza del soporte (De, 2014).

IX. JUSTIFICACIÓN

La industria química constantemente evoluciona en busca de poder producir lo mismo con el uso de menos energía; materia prima y produciendo menos desperdicios mediante procesos eficientes. Actualmente, existen reacciones químicas en la industria que ocurren lentamente donde el tiempo consumido es un inconveniente, ya que este tiempo se ve reflejado como gasto económico para las empresas. Es por ello que un catalizador se vuelve valioso en el proceso, pues este es capaz de acelerar o controlar una reacción química, en otras palabras, afecta la velocidad de reacción, a pesar de no sufrir alteración química durante esta. La síntesis química basada en catalizadores señala que el 60% de los productos químicos se sintetizan por procesos catalíticos; 70% de los procesos químicos de fabricación son catalíticos; 99% de la producción mundial de gasolina ocurre a través del craqueo catalítico de fracciones del petróleo y de otras reacciones catalíticas y 90% de los procesos industriales nuevos son catalíticos.

La importancia de vincular la investigación de materiales con poco impacto ambiental con la catálisis es poder aprovechar al máximo materias primas y producir más producto de manera selectiva, por lo tanto, invertir poco en procesos de eliminación de posibles subproductos que puedan ser generados en el proceso de la reacción. Los biopolímeros son materiales renovables que encontramos de manera abundante en la naturaleza que permiten por sus propiedades morfológicas y químicas desarrollar catalizadores biodegradables.

En la actualidad la investigación en materiales ha ido cobrando importancia debido a problemas ambientales como el calentamiento global causado por la emisión de gases de efecto invernadero muchas veces atribuidos mayoritariamente a los contaminantes emitidos a la atmósfera por industrias. El constante deterioro de ecosistemas ha obligado a la implementación de legislaciones ambientales en la industria cada vez más rigurosas. Contribuyendo al desarrollo de materiales que cubran estas necesidades se diseñaron dos biocatalizadores con el fin de

caracterizarlos para conocer sus propiedades teniendo mejor comprensión de estas para poder diseñar biocatalizadores eficientes en la posterioridad.

X. HIPÓTESIS

El biocatalizador conformado por paladio soportado en micropartículas de esporopolenina modificadas químicamente, presentará mayor estabilidad térmica y área superficial, así como una estructura mejor ordenada que el biocatalizador conformado por paladio soportado en microcápsulas de esporopolenina sin funcionalizar.

XI. OBJETIVOS

1.4 OBJETIVO GENERAL

Diseñar, caracterizar y comparar dos tipos de biocatalizadores de paladio soportados en esporopolenina funcionalizada y sin funcionalizar.

1.5 OBJETIVOS PARTICULARES

- Extraer la esporopolenina mediante tratamientos fuertemente ácidos y básicos.
- Funcionalizar las micropartículas de esporopolenina mediante una reacción de sililación.
- Realizar una modificación a base de Schiff de las micropartículas de esporopolenina ya funcionalizadas.
- Diseñar dos biocatalizadores a partir de las micropartículas de esporopolenina funcionalizada y sin funcionalizar.
- Caracterizar físico-química y térmicamente los biocatalizadores de paladio (II) a base de micropartículas de esporopolenina.
- Comparar los dos tipos de biocatalizadores físico-química y térmicamente.

XII. MATERIALES Y MÉTODOS

1.6 MATERIALES

Se utilizaron esporas de la especie *Lycopodium*, Ácido Clorhídrico (HCl), Hidróxido de sodio (NaOH), Cloroformo (CHCl_3), Metanol (CH_3OH), 3-Aminopropiltriétoxissilano ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$), Tolueno Anhidro (C_7H_8), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Glioxal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$), Cloruro de Paladio (PdCl_2) y el papel filtro adquiridos de Sigma-Aldrich Inc. y utilizados como fueron suministrados sin ninguna purificación. El agua empleada en los experimentos fue agua destilada proporcionada por la planta piloto de Ingeniería Química de la Unidad Cerrillo, de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

1.7 MÉTODOS

1.7.1 Extracción de la esporopolenina.

Se eliminó todo el material que no pertenecía a la exina, capa exterior de la espóra de polen, donde se encuentra la esporopolenina de acuerdo con la metodología propuesta por Talat Baran (2016). El polen perteneciente al helecho *lycopodium* (~33 g), fue agitado en 167 mL de ácido clorhídrico 6M en un sistema de reflujo a 60°C por 1 hora.

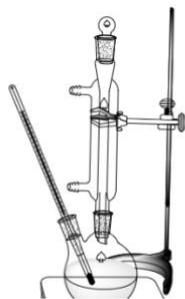


Figura 6 Sistema de reflujo

Posteriormente, el polen tratado con ácido fue recuperado por filtración al vacío, lavado con agua destilada y transferido a un recipiente con 100 mL hidróxido de sodio 4M, la mezcla se sometió a reflujo a 90°C por 5 h. Posteriormente, la muestra se recuperó por filtración al vacío, usando papel filtro y agua destilada. El politerpeno se sometió de nuevo al tratamiento ácido y básico para remover todo el material residual. La esporopolenina resultante se conservó en una solución cloroformo-metanol (1:1) a temperatura ambiente por 20 min y se recolectó por filtración, dejándose secar a temperatura ambiente por 12 h.

1.7.2 Funcionalización de Micropartículas de esporopolenina por reacción de Sililación.

Se sometió a sililación a las micropartículas de esporopolenina obtenidas (~3g). Posteriormente, la esporopolenina se mezcló con 3-aminopropiltrietoxisilano (~13 mL) sometiendo la mezcla a agitación con tolueno anhídrido a 100°C por 48 h. La esporopolenina modificada con grupos amino se recuperó por filtración, lavando con etanol y se dejó secar a 70°C por 12h.

1.7.3 Modificación a base de Schiff de las micropartículas de esporopolenina.

Las micropartículas de esporopolenina amino-funcionalizadas se sometieron a reflujo con 16 mL de etanol y 6.7 de glioxal por 72 h. Finalmente, los productos modificados a base de Schiff se filtraron con metanol caliente que permitió remover las moléculas de glioxal que no reaccionaron.

1.7.4 Diseño de biocatalizador.

Para el diseño del catalizador heterogéneo de paladio (II), a las micropartículas de esporopolenina modificada y a las de esporopolenina sin modificar (~1 g), se les depositó el metal paladio por el método de impregnación húmeda donde 100 mL de agua con sal de cloruro de paladio(~1 g), para cada muestra se agitaron a

temperatura ambiente por 1/2 h. El biocatalizador se filtró y enjuago con agua al vacío. Posteriormente, se secaron las muestras en una estufa a 60°C por 24 h. Subsiguientemente se pesó la muestra. Para mejorar la distribución del agente activo la muestra se calcino en una mufla a 120°C por 1 h, para obtener evaporaciones espontaneas y una distribución uniforme.

1.7.5 Caracterización de Biocatalizadores.

Los biocatalizadores se caracterizaron mediante un análisis morfológico empleando un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6510LV con voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, detectores de electrones secundarios y retrodispersos, resolución máxima de 5nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

Por difracción de rayos X, método efectivo para identificar las fases presentes en polvos policristalinos desconocidos, en un equipo modelo ULTIMA, un sistema de difracción de rayos X (XRD) multipropósito con tecnología de óptica de haz cruzado (CBO) patentada de Rigaku con intervalo de medición de -3 a 162 ° (máximo) y tensión nominal del tubo generador de rayos x de 60-150 kV con un detector contador de centelleo.

Los espectros infrarrojos (FT-IR) se emplearon para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras y se obtuvieron con un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante.

Las áreas superficiales fueron determinadas por experimentos de adsorción/desorción de nitrógeno en un sistema automatizado de absorción de gases Quantachrome Autosorb iQ Station 1 a 77 °K. El análisis termogravimétrico fue realizado por el analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter.

1.7.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido con detector SEM

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es el tipo de microscopio electrónico más utilizado para el estudio de la estructura microscópica. La imagen se forma mediante un haz de electrones (Sonda de electrones) enfocado que escanea el área de la superficie del material a analizar y que permite observar la topografía de la superficie sólida con una alta resolución.

Un SEM se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna al vacío. En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder hacer un barrido superficial de la muestra. Una vez que los electrones incidentes interaccionan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X, entre otras.

Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra (LINAN, 2001) al recolectar esta información por el detector, las señales son amplificadas y utilizadas para reconstruir la imagen de acuerdo con la correlación uno a uno entre los puntos de escaneo con un tubo de rayos catódicos (CRT) que convierte las señales electrónicas en una imagen que se puede observar a través de una pantalla visual.

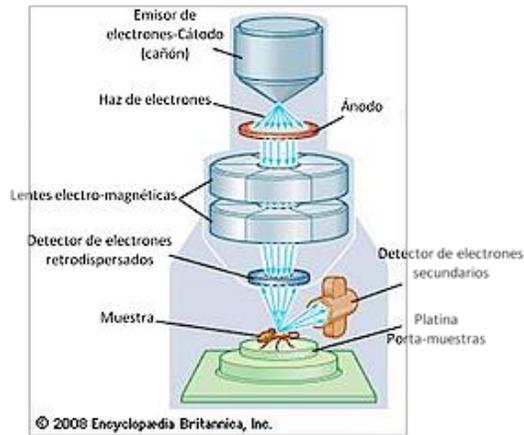


Figura 7 Principio de funcionamiento SEM

Como se mencionó anteriormente la interacción del haz de electrones con las muestras da como resultado distintos tipos de electrones, que explicaremos a continuación.

- Electrones secundarios: a medida que los electrones entrantes pasan a través del espécimen, imparten parte de sus energías a los electrones del átomo del espécimen cercano. Esto causa la ionización de los electrones del átomo del espécimen y una ligera pérdida de energía y el cambio de trayectoria de los electrones incidentes. Estos electrones ionizados dejan el átomo con una energía cinética muy pequeña (5eV) y se denominan como electrones secundarios. Los electrones secundarios escapan de un volumen cerca de la superficie de la muestra, a una profundidad de 5 a 50 nm y, por lo tanto, son útiles para obtener información relacionada con la topografía.
- Electrones retrodispersados: algunos de los electrones del haz incidente chocan con los átomos del espécimen que caen en el camino y se reflejan o se dispersan hacia atrás. La producción de electrones retrodispersos varía directamente con el número atómico de la muestra. Cuando se detectan estos electrones, los elementos de mayor número atómico aparecen más brillantes que los elementos de menor número atómico. Esta interacción se

utiliza para diferenciar partes de la muestra que tienen un número atómico promedio diferente.

1.7.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Es un método de caracterización que proporciona información detallada del estado químico de cada elemento, la posición de los átomos con respecto a la estructura cristalina o amorfa del material, la homogeneidad superficial y el estado de adsorbatos.

La técnica de difracción de rayos-X consiste básicamente en un haz de rayos-X que excita electrones de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones. Este fenómeno ocurre en tres pasos:

- Fotoemisión: Un fotón transfiere su energía a un electrón, el cual es emitido.
- Re arreglo: La falta de un electrón se compensa con la ocupación del espacio de baja energía por un electrón de un nivel energético superior.
- Emisión de fluorescencia o electrones Auger: La diferencia de energía que se produce en la etapa de re arreglo resulta en la emisión de fluorescencia o de un electrón Auger que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel .

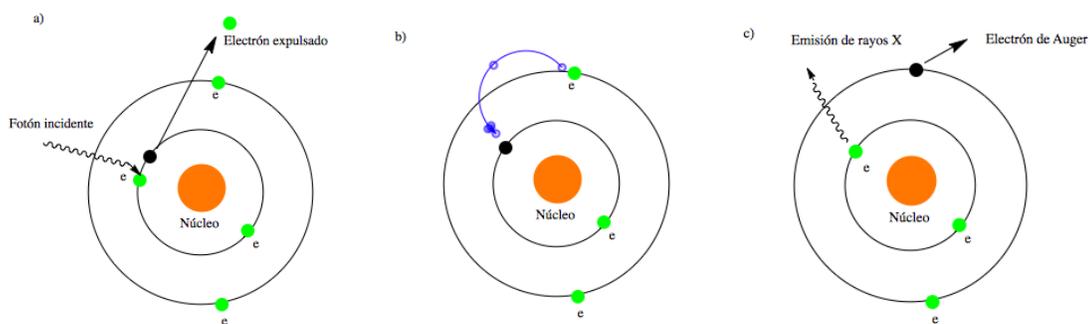


Figura 8 Diagrama del proceso fotoeléctrico.

Al incidir un fotón, se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico que se refleja como una variación en la energía de enlace de todos los electrones de dicho átomo

experimentando un desplazamiento característico distinto para cada especie química involucrada, esta energía de enlace permite obtener la composición, el estado químico o la posición de los átomos en la estructura de un compuesto.

Puesto que la energía del haz es $h\nu$, si el fotoelectrón sale con una energía cinética (EK), la diferencia entre ambas nos da la energía de enlace (EB) del átomo en particular, característica de cada elemento, también hay que considerar otro factor conocido como la función de trabajo (ϕ), esta depende tanto del equipo como de la muestra analizada (Feliu, 2010).

$$EB = h\nu - EK - \phi$$

1.7.5.3 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja obteniendo espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, que son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibraciones y rotacionales a otros.

Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

Las energías de la radiación infrarroja corresponden a las energías vibratorias de las moléculas ya que se basan en el fenómeno de la absorción de la radiación infrarroja por vibraciones moleculares. Comúnmente, la espectroscopía vibracional cubre un rango de número de onda desde 200 a 4000 cm^{-1} . Los modos de vibración que se detectan con esta técnica se llaman infrarrojos activos y estos se dan si se da un cambio del momento dipolar en una molécula. Las especies con enlaces polares, como CO, NO u OH exhiben fuertes bandas de IR. Los enlaces

covalentes o no polares, como C-C, - C≡C, C = C, N = N, H₂ o N₂ absorben el IR débilmente si existe estiramiento simétrico y no hay cambio en el momento del dipolo, la vibración correspondiente será inactiva a IR. Pero los estiramientos asimétricos que están asociados con el cambio en el momento dipolar son siempre activos por IR.

La radiación IR en el rango de 4000-400 cm⁻¹ se utiliza para excitar las vibraciones moleculares de estiramiento y flexión. Las vibraciones de estiramiento son de la más alta frecuencia y más relevantes para los estudios de catalizadores. Es probable que una molécula compleja tenga una gran cantidad de vibraciones. Las vibraciones normales se clasifican en dos grupos:

- Vibraciones esqueléticas: en estas vibraciones, todos los átomos experimentan aproximadamente el mismo desplazamiento. La vibración de la cadena de carbono en moléculas orgánicas, que cae en el rango de 1400-1700 cm⁻¹, es un ejemplo.
- Vibraciones grupales: en algunos modos de vibración, el desplazamiento de un pequeño grupo de átomos puede ser mucho más vigoroso que los del resto y las frecuencias de vibración de grupo son casi independientes de la estructura de la molécula en su conjunto y generalmente caen en la región muy por encima o por debajo del modo esquelético.

Las vibraciones de los átomos ligeros en los grupos terminales, tales como -CH₃, -OH, -C≡N, > C = O, son de altas frecuencias, mientras que las vibraciones de los átomos pesados como -C-Cl, -C-Br, metal- Los metales etc. son de bajas frecuencias.

El espectro IR global se puede dividir en cinco regiones:

- Regiones de estiramiento X-H ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$), por ejemplo, vibraciones CH, NH, OH
- regiones de triple enlace $2500-2000\text{ cm}^{-1}$; por ejemplo, $\text{C}\equiv\text{C}$ ($2100-2200$) $\text{C}\equiv\text{N}$ ($2240-2280$)
- región de doble enlace $2000-1500\text{ cm}^{-1}$; por ejemplo, $\text{C}=\text{O}$ ($1680-1750$) $\text{C}=\text{C}$ ($1620-1680$)
- regiones de huellas dactilares $1500-500\text{ cm}^{-1}$; Enlaces simples C-N, C-O, C-S, C-Cl, etc.
- Región de adsorbato de metal $450-200\text{ cm}^{-1}$, por ejemplo, M-X; X = C, O, N

Un instrumento FT-IR utiliza un sistema llamado interferómetro para recopilar un espectro. El interferómetro de forma simplificada mide el patrón de interferencia entre dos haces de luz dividiendo el haz de luz único en dos haces de luz. El interferómetro hace que los dos haces de luz viajen por diferentes caminos estos haces de luz normalmente viajan diferentes distancias, la diferencia de las distancias recorridas es denominada "Diferencia de trayectoria óptica" denotada por la letra griega delta pequeña (δ).

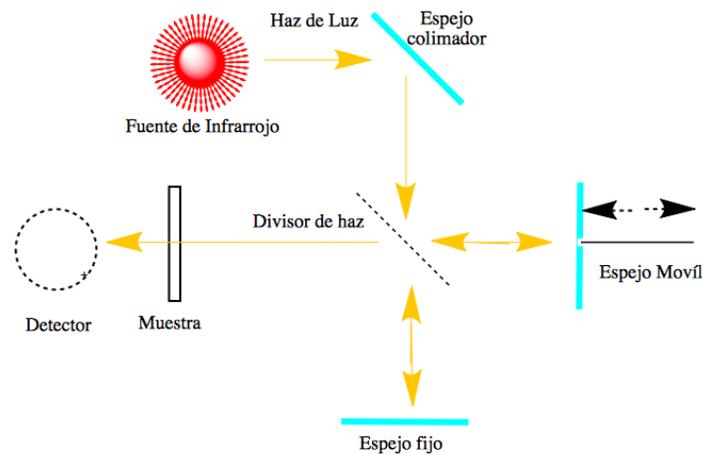


Figura 9 Principio de funcionamiento Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier.

El interferómetro consiste en cuatro partes un brazo superior, la fuente de infrarrojos y un espejo de colimación para recoger la luz de la fuente y hacer que sus rayos sean paralelos. El brazo inferior contiene un espejo fijo y el brazo derecho del interferómetro contiene un espejo móvil capaz de moverse hacia la izquierda y hacia

la derecha. El brazo izquierdo del interferómetro contiene la muestra y el detector. En el corazón del interferómetro hay un dispositivo óptico llamado divisor de haz, diseñado para transmitir parte de la luz que incide sobre él y reflejar parte de la luz que incide sobre él. La luz transmitida por el divisor de haz se desplaza hacia el espejo fijo, y la luz reflejada por el divisor de haz se desplaza hacia el espejo móvil. Una vez que los rayos de luz se reflejan desde estos espejos, regresan al divisor de rayos, donde se combinan en un solo haz de luz que sale del interferómetro, interactúa con la muestra y golpea el detector.

Cuando se combinan los haces reflejados, pocas de las longitudes de onda se recombinan constructivamente, mientras que otras crean un patrón de interferencia de forma destructiva. Un gráfico de la intensidad de la interferencia de la luz en función de la diferencia de la trayectoria óptica se llama interferograma. Este interferograma luego va desde el divisor de haz a la muestra, donde se absorbe algo de energía y se transmite parte al detector.

El interferograma recibido se convierte en un espectro utilizando un algoritmo llamado transformada de Fourier que usa una computadora. El algoritmo de transformación de Fourier transfiere información entre una función en el dominio del tiempo (t) y su correspondiente en el dominio de la frecuencia (ω).

Por lo tanto, la transformación de Fourier convierte un interferograma (intensidad frente a diferencia de la trayectoria óptica) en un espectro infrarrojo (intensidad frente a número de onda). (De, 2014).

1.7.5.4 Área Superficial

La determinación del área de superficie y la distribución de poros de los catalizadores es importante para comprender el grado de dispersión posible para los metales activos. Una mayor área de superficie de soporte da como resultado una mayor dispersión de los metales activos. El tamaño y número de poros determina el área de la superficie interna. El tamaño del poro también determina la

accesibilidad de los reactivos a los sitios activos y la capacidad de difusión de los productos al fluido. Es por ello que la estructura de los poros y el área de la superficie deben proporcionar la máxima utilización de los sitios activos para un material de alimentación determinado.

Los componentes básicos del analizador volumétrico de adsorción física son:

- A. Colector de análisis de volumen y temperatura conocida con precisión
- B. Sistema de vacío con válvula a colector.
- C. Fuente de gas de adsorción (típicamente, N₂) con válvula a colector
- D. Transductor de presión y sensor de temperatura
- E. Tubo de muestra conectado al colector de análisis
- F. Baño de nitrógeno líquido

El principio para la determinación del área de la superficie interna se basa en la adsorción y condensación de N₂ a la temperatura del N₂ líquido, 77K. La muestra se evacua a 293-523° K y luego se enfría a 77^a K con N₂ líquido. Luego, gradualmente, aumenta la presión parcial de nitrógeno sobre la muestra. Cierta cantidad de gas será adsorbida por la muestra y eliminada de la fase de gas. Después de la estabilización, se registra la presión equilibrada y se anota la cantidad de nitrógeno adsorbido en cada presión equilibrada. La isoterma, volumen adsorbido como función de la presión relativa (P / P_o), se representa a partir de los datos. La presión sobre la muestra aumenta gradualmente hasta que la presión alcanza la presión de saturación cercana, cuando se desarrolla la isoterma de adsorción completa. La isoterma de desorción se mide mediante una reducción gradual de la presión hasta que se alcanza una presión baja sobre la muestra.

Existen seis tipos de isotermas según la clasificación IUPAC (Lowell *et al.*, 2004), las isotermas de tipo I se obtienen cuando la adsorción se limita a solo pocas capas moleculares. Esta condición se encuentra en la quimisorción, donde el enfoque asintótico a una cantidad límite indica que todos los sitios de superficie están

ocupados. En el caso de la adsorción física, las isothermas de adsorción obtenidas en materiales microporosos son a menudo de tipo I.

Las isothermas de adsorción de tipo II se obtienen típicamente en un adsorbente no poroso o macroporoso, en el que puede producirse una adsorción de monocapa y multicapa no restringida. El punto de inflexión o rodilla de la isoterma se denomina punto B. Este punto indica la etapa en la que se completa la cobertura de la monocapa y comienza a producirse la adsorción multicapa.

La isoterma reversible tipo III es convexa al eje P / P_0 en todo su rango. Esto indica que las interacciones adsorbato-adsorbente son relativamente débiles.

Las isothermas tipo IV son típicas de los materiales mesoporosos con un característico bucle de histéresis, que se asocia con la aparición de condensación de poros, lo que indica un llenado completo de poros. La parte inicial del tipo IV se puede atribuir a la adsorción monocapa-multicapa como en el caso de la isoterma tipo II.

Las isothermas tipo V muestran condensación de poros e histéresis. Sin embargo, a diferencia del tipo IV, la parte inicial de esta isoterma de adsorción está relacionada con las isothermas de adsorción del tipo III, lo que indica interacciones relativamente débiles entre el adsorbente y el adsorbato.

La isoterma tipo VI es un caso especial, que representa la adsorción multicapa escalonada en una superficie uniforme, no porosa.

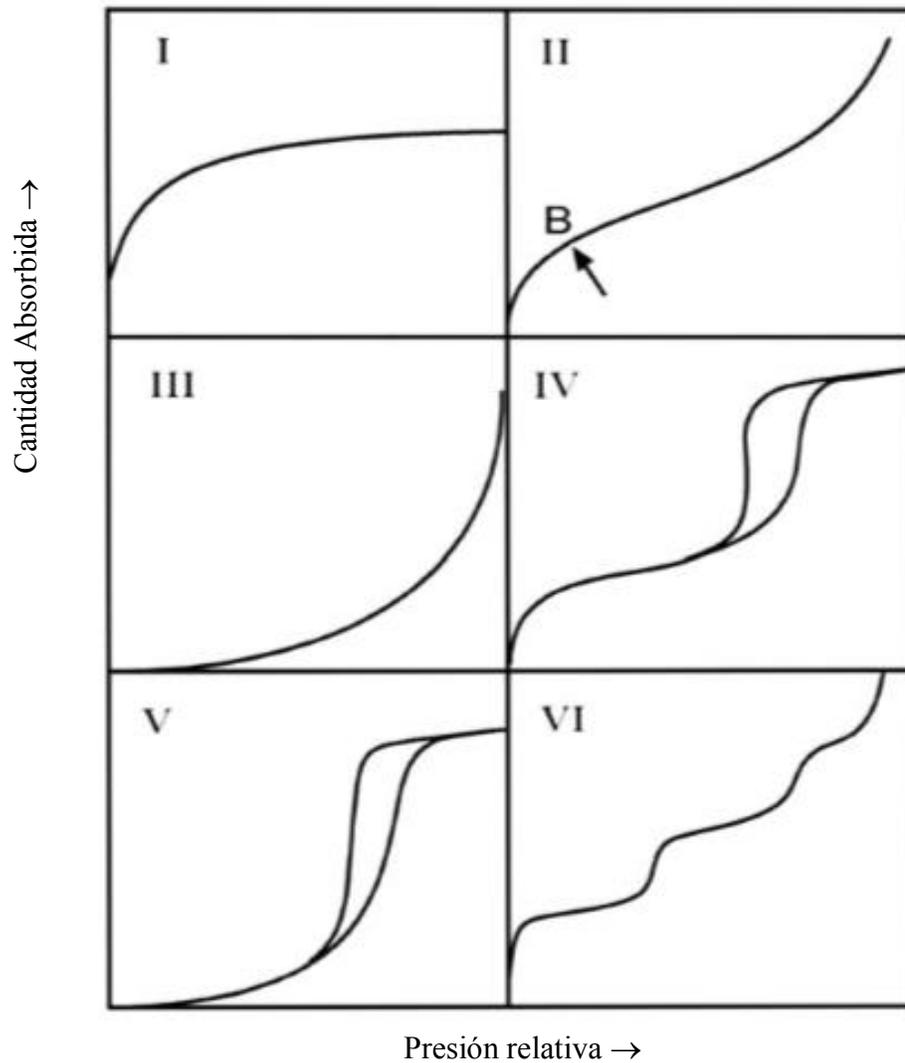


Figura 10 Clasificación de isothermas de adsorción de acuerdo a IUPAC

El isoterma de Langmuir intenta explicar la isoterma Tipo I, como una adsorción en monocapa en la cual gracias al equilibrio adsorción - desorción no hay formación de varias monocapas y el límite de capacidad del adsorbente es cuando la monocapa está completa (Trejo, 2013).

Algunas isothermas tienden a tener un comportamiento comprendido dentro de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), una extensión de la teoría cinética de

Langmuir a la adsorción multicapa. La teoría BET asume que las moléculas superiores en las pilas adsorbidas están en equilibrio dinámico con el vapor, esto propone que cuando la superficie está cubierta con una sola capa de adsorbato, existe un equilibrio entre esa capa y el vapor; donde se adsorben dos capas, la capa superior está en equilibrio con el vapor, y así sucesivamente. Dado que el equilibrio es dinámico, la ubicación real de los sitios de superficie cubiertos por una, dos o más capas puede variar, pero el número de moléculas en cada capa permanecerá constante. Estas dos teorías proponen fórmulas para la determinación del área superficial de una superficie y en la actualidad la más utilizada es la ecuación de BET por su simplicidad y su capacidad para adaptarse a cada uno de los cinco tipos de isothermas. La teoría BET no coincide exactamente con una isoterma experimental en toda su gama de presiones relativas, pero proporciona una base teórica para las diversas formas isotérmicas (Lowell *et al.*, 2004).

1.7.5.5 Análisis termogravimétrico.

La técnica de Análisis Termogravimétrico, mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada de gas especificado por lo tanto permite caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. Por lo general el análisis de TGA se realiza de manera simultánea con las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (del acrónimo inglés DCS, Differential Scanning Calorimetry) y Análisis Térmico Diferencial (del acrónimo inglés DTA, Differential Thermal Analysis) que miden la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. La diferencia de temperatura observada se traduce en un flujo de calor. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura.

En este análisis, la muestra se carga en un pequeño crisol de platino suspendido del brazo de un microbalance dentro de un horno pequeño, cuya temperatura se

controla. Se eleva la temperatura de la muestra gradualmente en un flujo de aire o gas inerte como N₂, Ar o He y el peso de la muestra se grafica contra la temperatura. Los parámetros que afectan al TGA son: velocidad de calentamiento, cantidad de muestra, flujo de gas portador, naturaleza del gas portador, etc.

La caracterización con esta técnica TGA/DSC tiene aplicación para determinar la estabilidad térmica, el contenido de humedad y el material volátil, si lo hubiera, o la descomposición de material orgánico e inorgánico en los catalizadores. Este método también se puede utilizar para estudiar la cinética de reacción con gases reactivos (por ejemplo, oxidación, hidrogenación, cloración, adsorción / desorción) (De, 2014).

XIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.8 Microscopías Electrónicas de Barrido con detector SEM

Las imágenes obtenidas por medio de esta técnica permitieron conocer la estructura microscópica de las micropartículas y los catalizadores hechos a partir de ellas. En la micrografía electrónica de barrido presentada, figura 11, se puede observar un material sólido mesoporoso por tener un tamaño de poro de ~ 2 nm (Seehra & Narang, 2016), con morfología porosa uniforme en tamaño y distribución (Baran *et al.* 2016), en la misma figura se pueden observar las micropartículas de esporopolenina obtenidas después del procedimiento de extracción donde se eliminó el material no exino y el material genético que normalmente se encuentra dentro de la estructura de los granos de polen, resultando la estructura porosa de la esporopolenina de aproximadamente 20 nm de largo. En la figura 12 correspondiente a los granos de polen no tratados, se puede notar la diferencia pues los últimos poseen una morfología estructural superficial más redondeada y material orgánico en su interior.

En las micrografías de la figura 13, se pueden visualizar las micropartículas de esporopolenina modificadas donde ya no se observa un sólido poroso sino estructuras amorfas que a simple vista predominan en el material siendo evidente una transformación significativa, al haber realizado la amino funcionalización de la superficie y posteriormente su transformación a base de Schiff.

En el caso de las micrografías de los catalizadores, en la figura 14, se puede visualizar el catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina, como pequeños grupos de partículas dentro de algunos de los poros de la estructura de forma indistinta. En la figura 15, se muestra el catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas

donde se aprecia la estructura de la micropartícula con bordes más densos y mayor número de poros con partículas dentro de ellos.

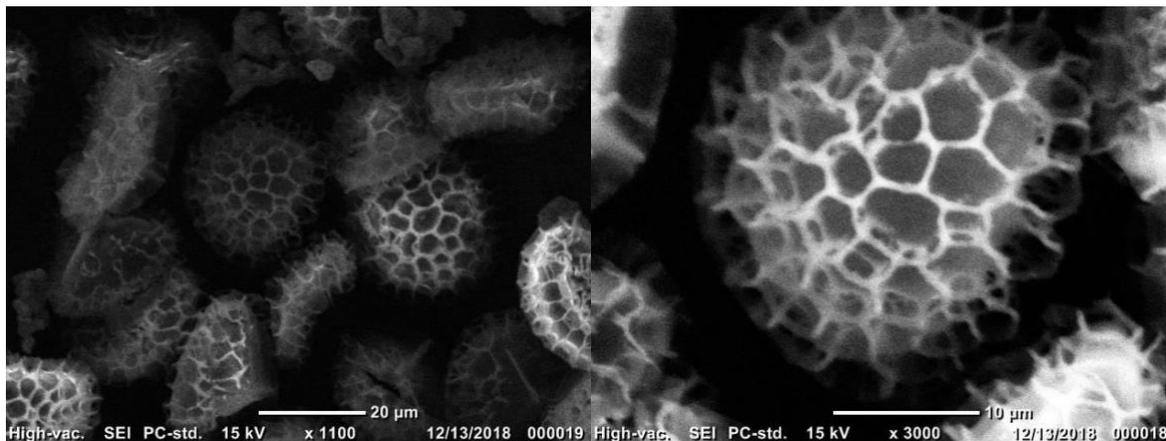


Figura 11 Morfología de micropartículas de esporopolenina.

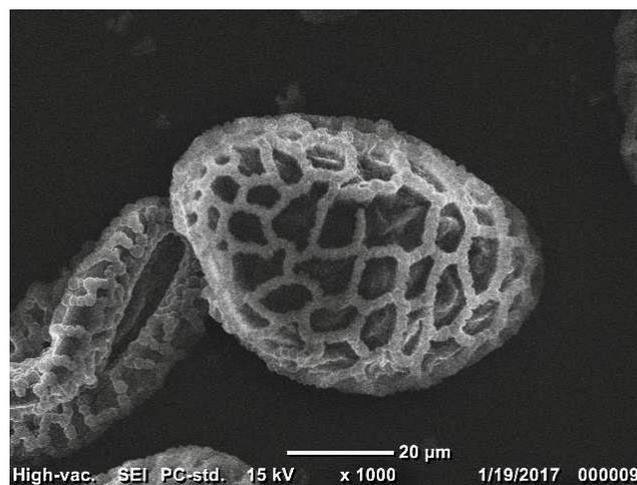


Figura 12 Morfología de granos de la especie Lycopodium.

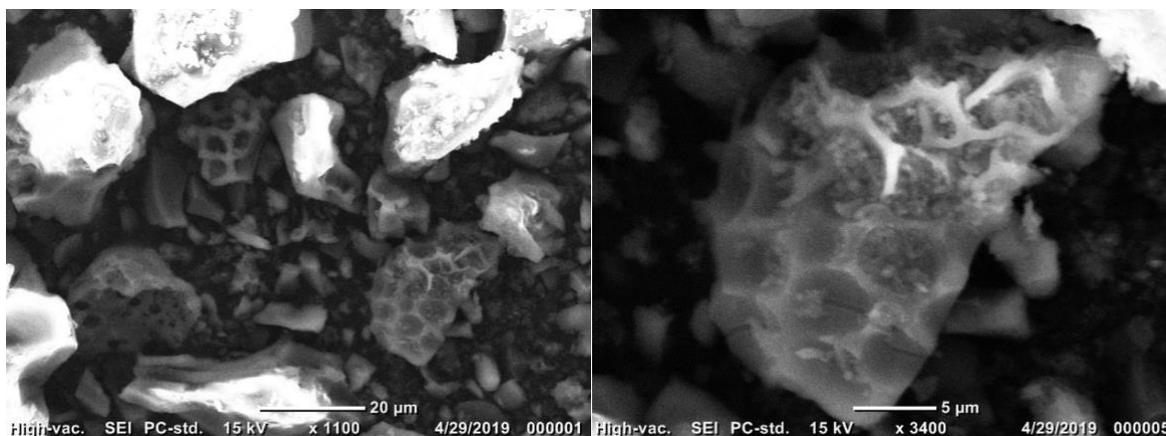


Figura 13 Morfología de micropartículas de esporopolenina funcionalizadas esporopolenina funcionalizadas

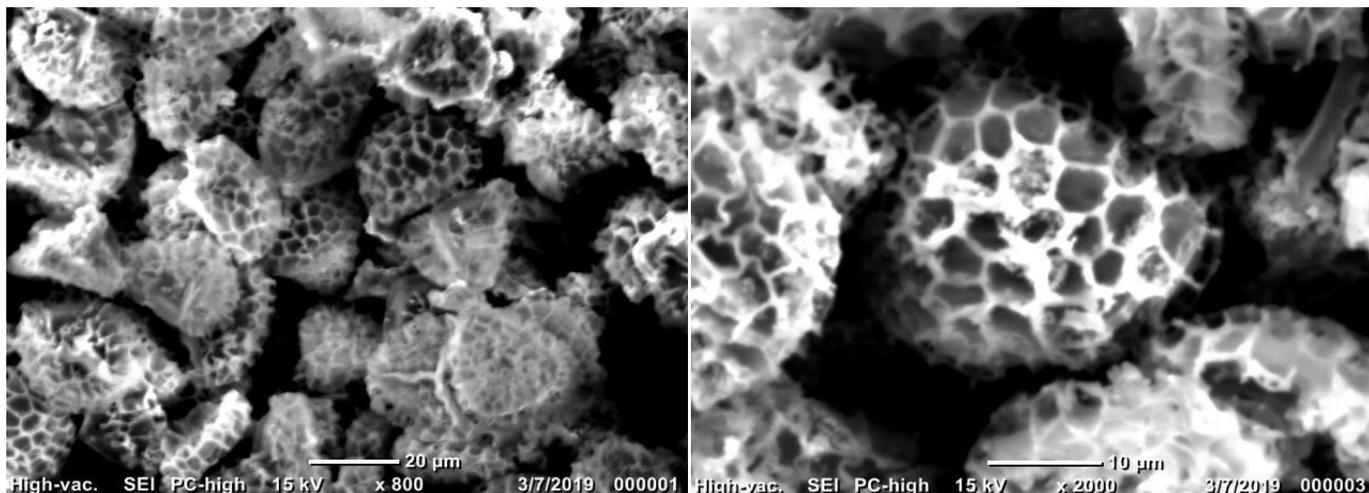


Figura 14 Morfología de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.

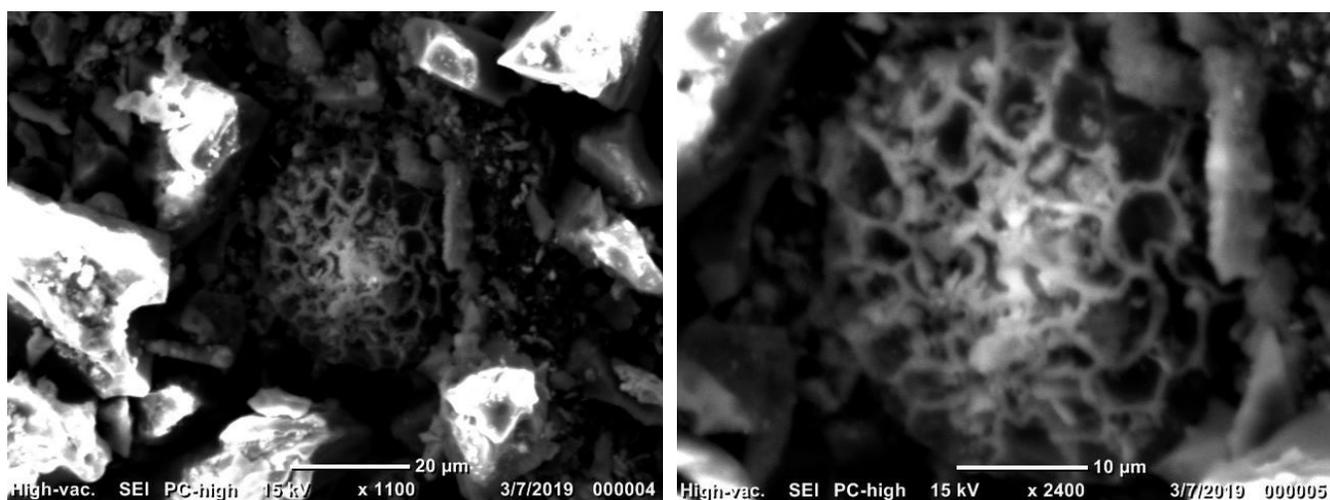


Figura 15 Morfología de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizado.

1.9 Espectroscopía de energía dispersada (EDS)

La técnica analítica de rayos X, proporcionó información cualitativa y semicuantitativa sobre la composición elemental de los materiales pues fue útil para

identificar ciertos elementos con firmas elementales únicas. A continuación, en la figura 16, se muestra el mapeo de EDS de las micropartículas de esporopolenina donde las altas concentraciones de carbono y oxígeno asociadas a su composición son evidentes (Murat Şener, 2014).

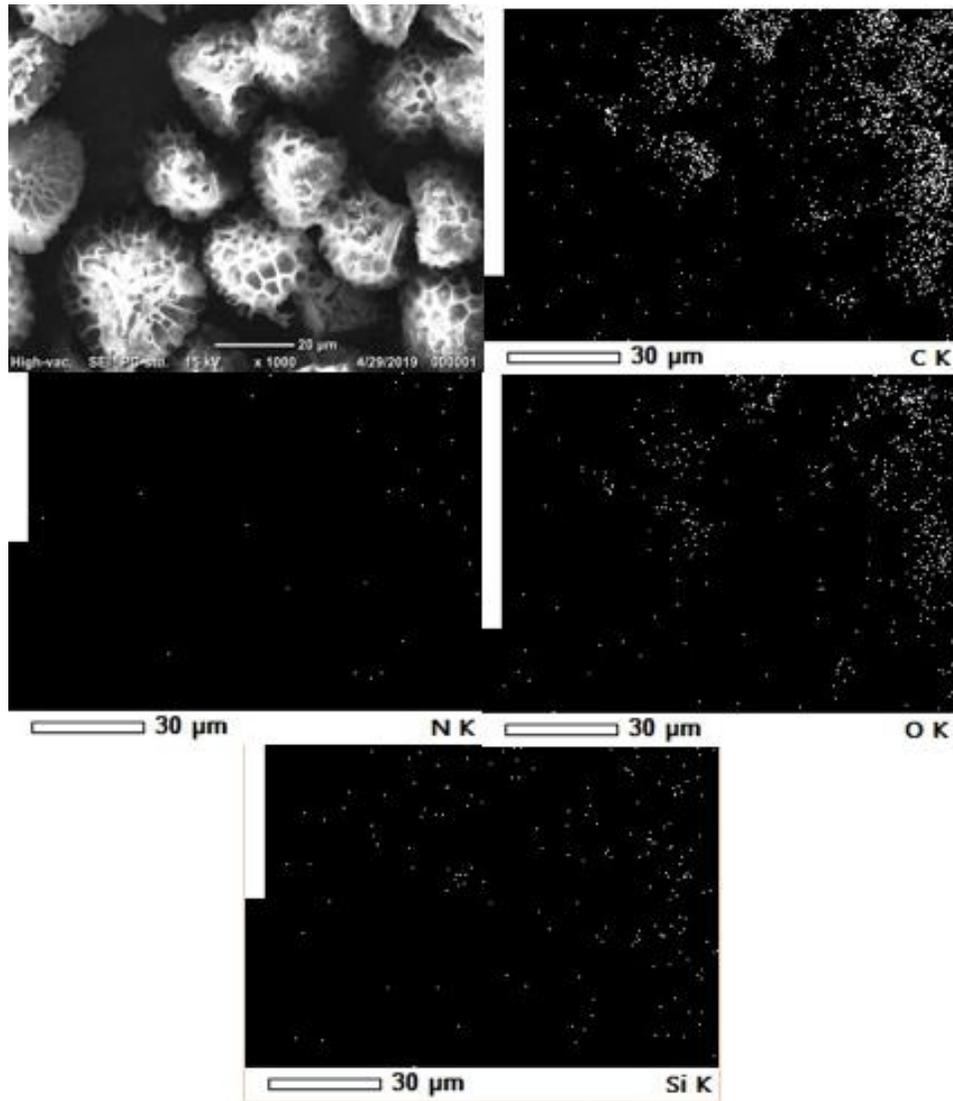


Figura 16 EDS de Micropartículas de esporopolenina.

A partir de la tabla 2, se constata que el mayor porcentaje en la superficie de la esporopolenina está compuesto por C, N y O.

Tabla 2 Análisis cuantitativo de Micropartículas de esporopolenina.

Elemento	Radiografía característica (keV)	Porcentaje de Masa
C	0.277	53.55% ± 5
N	0.392	13.92% ± 5
O	0.525	15.29% ± 5
Na	1.041	1.46% ± 5
Si	1.739	0.03% ± 5
Otros	0	15.75% ± 5
TOTAL		100%

En la figura 17 se observa el mapeo EDS del catalizador soportado en micropartículas de esporopolenina, que se obtuvo después de someter las micropartículas a impregnación húmeda de la sal PdCl₂, se infiere que la impregnación fue exitosa, ya que los mapeos de Pd y Cl definen la estructura de las micropartículas de esporopolenina.

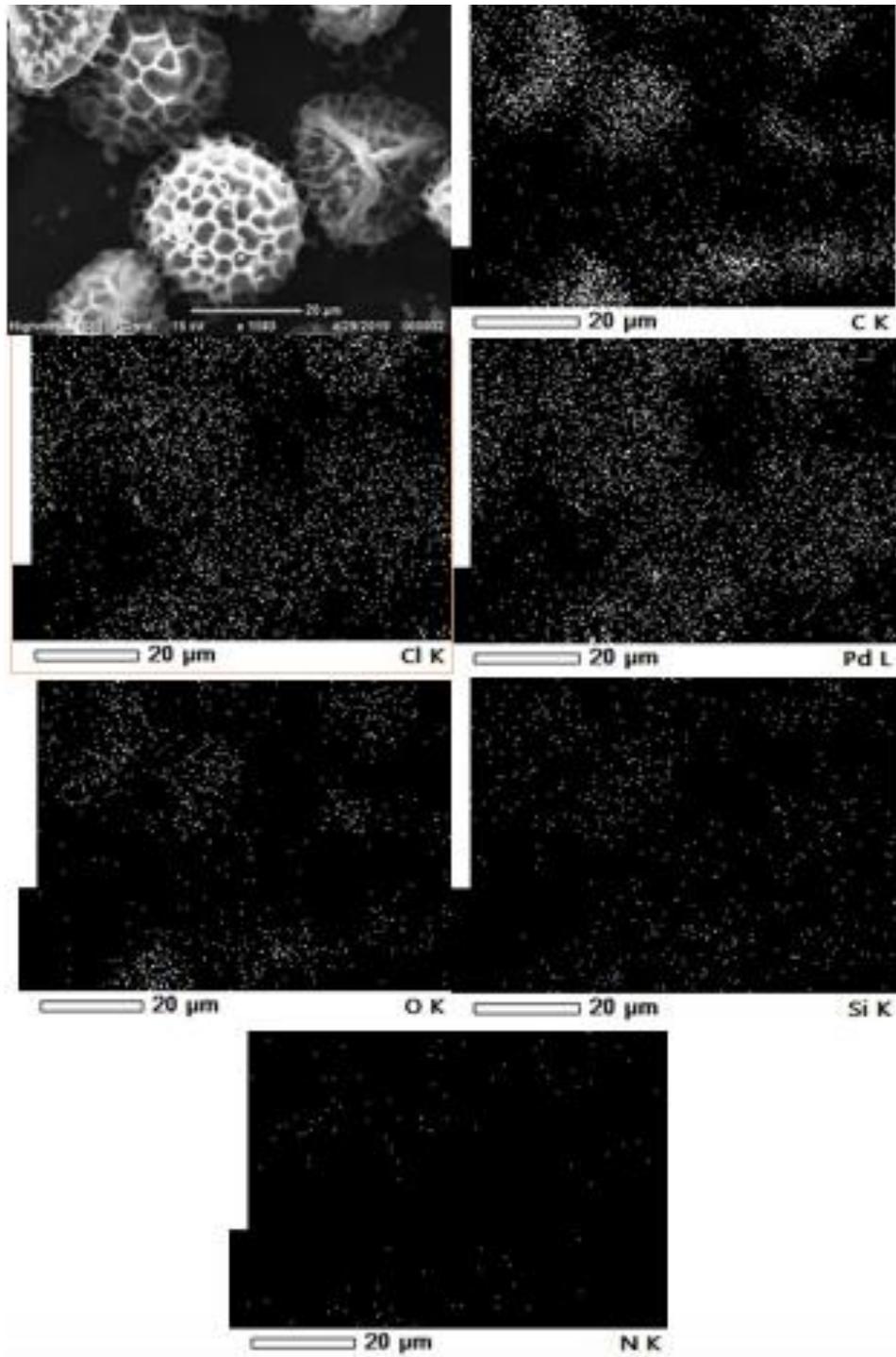


Figura 17 EDS de Biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.

Comparando la tabla 2 y 3 se puede observar que el C, N y O son los elementos que predominan en ambas muestras.

Tabla 3 Análisis cuantitativo de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.

Elemento	Radiografía característica (keV)	Porcentaje de Masa
C	0.277	47.74% ± 5
N	0.392	11.62% ± 5
O	0.525	18.62% ± 5
Cl	2.621	4.67% ± 5
Pd	2.838	15.43% ± 5
Si	1.739	0.21% ± 5
Otros	0	1.73% ± 5
TOTAL		100%

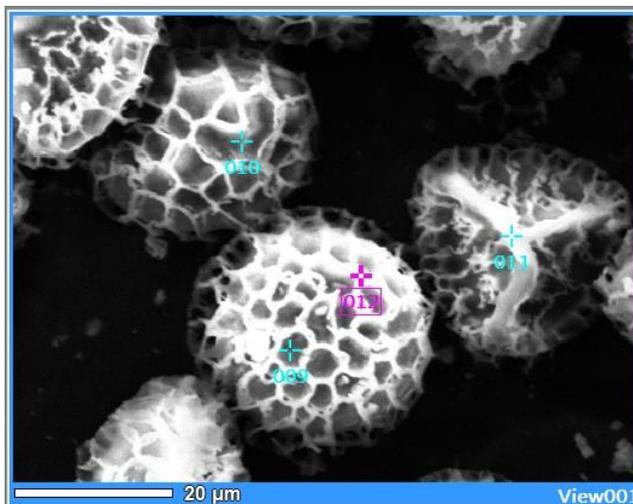


Figura 18 Puntos analizados por EDS para biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.

En la figura 19, se aprecia una alta concentración de silicio por lo que es prueba de que la sililación fue alcanzada con éxito y que la modificación a base Schiff resultó en un aumento en el porcentaje en masa de nitrógeno.

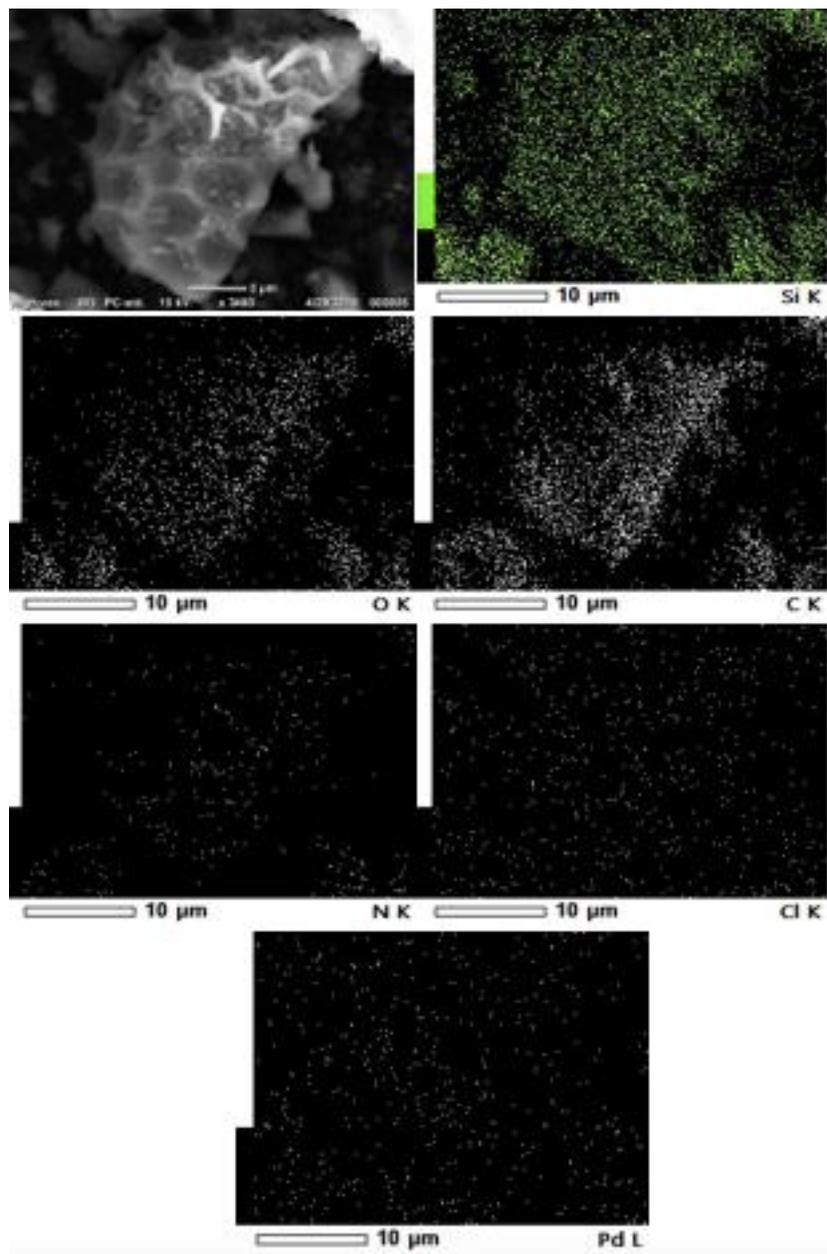


Figura 19 EDS de Micropartículas de esporopoleninafuncionalizadasesporopolenina funcionalizadas.

En la tabla 2 y 4 se observa un aumento significativo del 2% en el porcentaje de masa de nitrógeno pudiéndose ultimar que se obtuvo la base de Schiff.

Tabla 4 Análisis cuantitativo de micropartículas de esporopolenina funcionalizadas

Elemento	Radiografía característica (keV)	Porcentaje de Masa
C	0.277	47.27% ± 2
N	0.392	15.50% ± 2
O	0.525	31.82% ± 2
Si	1.739	4.73% ± 2
Otros	0	0.59% ± 2
TOTAL		100%

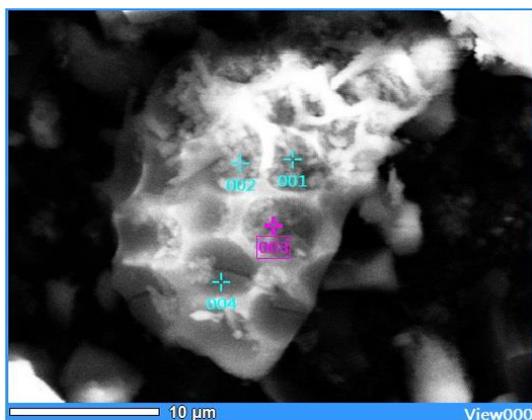


Figura 20 Puntos analizados por EDS en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas esporopolenina funcionalizadas.

En la figura 21 del catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas, se advierte que la cantidad de silicio en la superficie del catalizador sigue siendo predominante y se puede observar que en comparación con el catalizador soportado en la esporopolenina no funcionalizada este catalizador tiene mayor concentración de paladio y cloro de tal forma que la morfología de la micropartícula funcionalizada es definida.

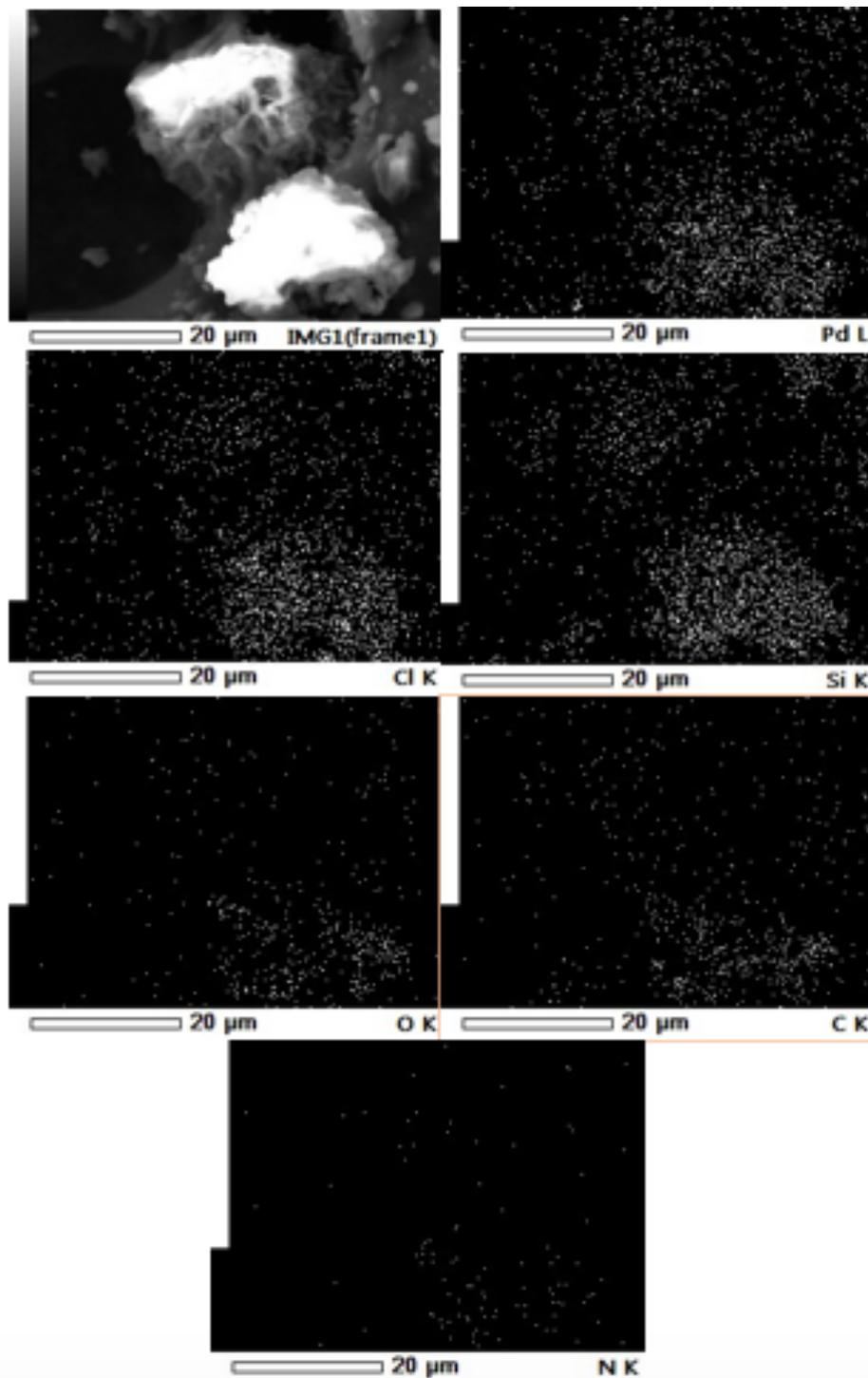


Figura 21 EDS de Biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas esporopolenina funcionalizadas.

En la tabla 5, se puede observar una disminución de C, N y O.

Tabla 5 Análisis cuantitativo de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizada.

Elemento	Radiografía característica (keV)	Porcentaje de Masa
C	0.277	23.73% ± 5
N	0.392	4.14% ± 5
O	0.525	18.75% ± 5
Si	1.739	8.95% ± 5
Cl	2.621	11.47% ± 5
Pd	2.838	27.17% ± 5
Otros	0	5.81% ± 5
TOTAL		100%

1.10 Espectroscopias de difracción de rayos X (DRX)

Para determinar la naturaleza cristalina o amorfa de los materiales se obtuvieron sus respectivos espectros de difracción de rayos X. En las figuras 23 y 24 se exponen los difractogramas de las micropartículas de esporopolenina funcionalizadas y las no funcionalizadas. Ambos difractogramas presentan bandas anchas en $2\theta = 20^\circ$, con una diferencia en la intensidad de estas, asociado al cambio en la estructura del material según los hallazgos obtenidos con otros materiales orgánicos (Chen *et al.*, 2007)..

Según los patrones de XRD del biocatalizador de paladio (II) soportado en microcápsulas de esporopolenina funcionalizada, figura 24, presenta líneas nítidas debido a la existencia de planos cristalográficos propios de un ordenamiento atómico tridimensional y repetitivo en $2\theta = 17^\circ$, que podría asociarse a la estructura cristalina del metal paladio en la superficie del catalizador.

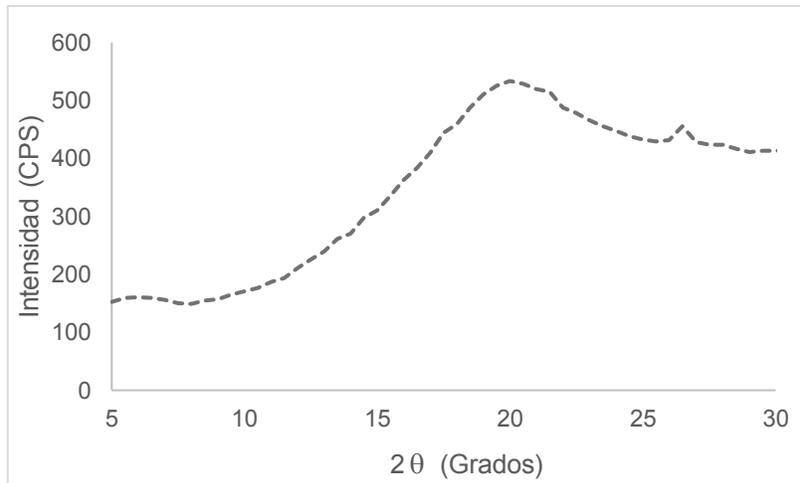


Figura 22 DRX Micropartículas de esporopolenina.

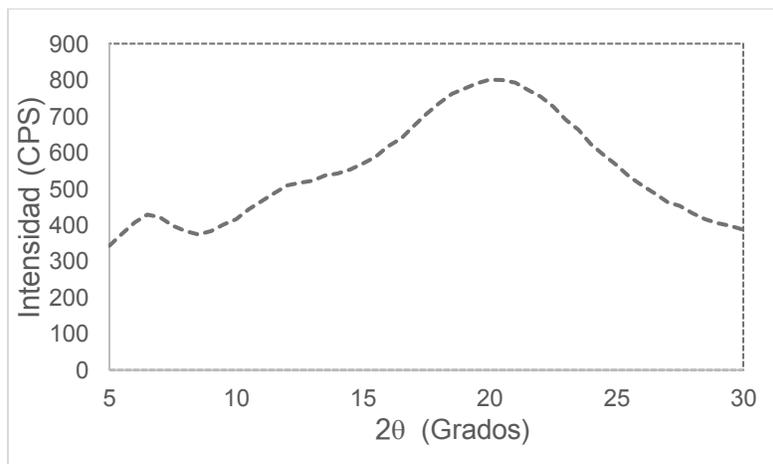


Figura 23 DRX Micropartículas de esporopolenina funcionalizada.

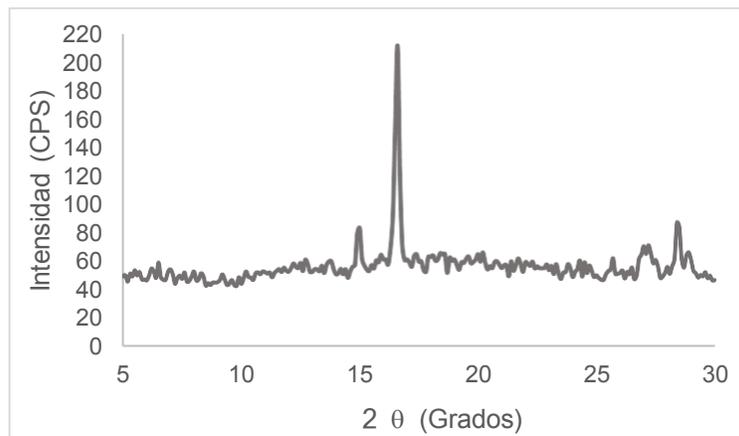


Figura 24 DRX Catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas.

1.11 Espectroscopias Infrarroja (FT-IR)

Las estructuras químicas de los materiales fueron obtenidas por FTIR. La esporopolenina es un biopolímero con estructura compleja compuesto solamente por hidrógeno (H), oxígeno (O) y carbono (C) con una cadena principal alifática, cadenas laterales compuestas de éteres aromáticos y carbonos conjugados. Estas cadenas están formadas principalmente por ácidos di-carboxílicos, ácidos grasos, n-alcanos y grupos -OH (Bernard *et al.*, 2015).

El espectro FT-IR de las micropartículas de esporopolenina, figura 27, verifica la existencia de vibraciones pertenecientes a enlaces -OH en 3360 cm^{-1} propios de la superficie de las micropartículas de la esporopolenina, las bandas en $2850\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a vibraciones de enlaces C-H debido a la presencia de alcanos. A números de onda de $1601\text{-}1760$ y 650 cm^{-1} se detectan bandas debido a vibraciones de enlaces C=C pertenecientes a alquenos conjugados y anillos aromáticos, las bandas en $1440\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$ detectaron vibraciones de grupos O-H propios de ácidos carboxílicos, compuestos endógenos de la compleja estructura de la esporopolenina.

En la figura 25, el espectro del catalizador de paladio soportado en las micropartículas de esporopolenina muestra la generación de enlaces con la sal de paladio, ya que se observa en la bandas en 835 y 727 cm^{-1} la presencia de vibraciones C-Cl y un desplazamiento de las bandas en $1661\text{-}1482\text{ cm}^{-1}$ a un número de onda inferior, evidenciando la unión de iones paladio a través de átomos de hidrogeno pertenecientes a grupos funcionales alcohol.

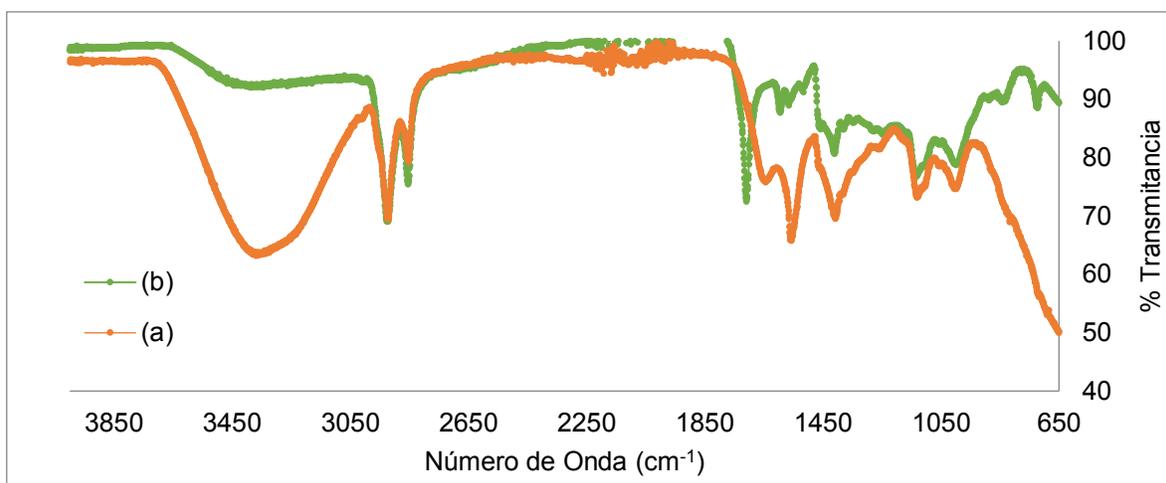


Figura 25 FT-IR (a) Micropartículas de esporopolenina; (b) Biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.

En la figura 26, se puede observar el espectro correspondiente al soporte a base de esporopolenina funcionalizada, donde la banda encontrada en $3700\text{-}3614\text{ cm}^{-1}$ es asociada a vibraciones de -OH libres y la banda en $3026\text{-}2819\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a vibraciones del estiramiento de enlaces C-H , la presencia de enlaces $\text{CH}_2\text{-O-Si}$ obtenidos después de la reacción de sililación se constató con la banda en $1208\text{-}823\text{ cm}^{-1}$, por otro lado se evidencia que la base de Schiff fue obtenida con éxito con la existencia de un banda mediana en los números de onda $1727\text{-}1491\text{ cm}^{-1}$ demostrando la presencia de grupos imina, por último, la banda en $850\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ pertenece a vibraciones de flexión de alquenos C=C .

De la misma forma el espectro infrarrojo del catalizador de paladio (II) soportado en la esporopolenina funcionalizada presenta la diferencia de tener bandas menos pronunciadas en los números de onda de; $1730\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ debido la disminución de vibraciones de alquenos di-sustituidos, 1364 cm^{-1} por disminución de enlaces -OH pertenecientes a compuestos alcohol, 621 cm^{-1} su número de onda disminuyó, fenómeno que se puede atribuir a la coordinación de iones paladio a grupos imina del ligando (Baran *et al.*, 2016). Además de presentar en el número de onda 687 cm^{-1} una banda provocada por enlaces C-Cl .

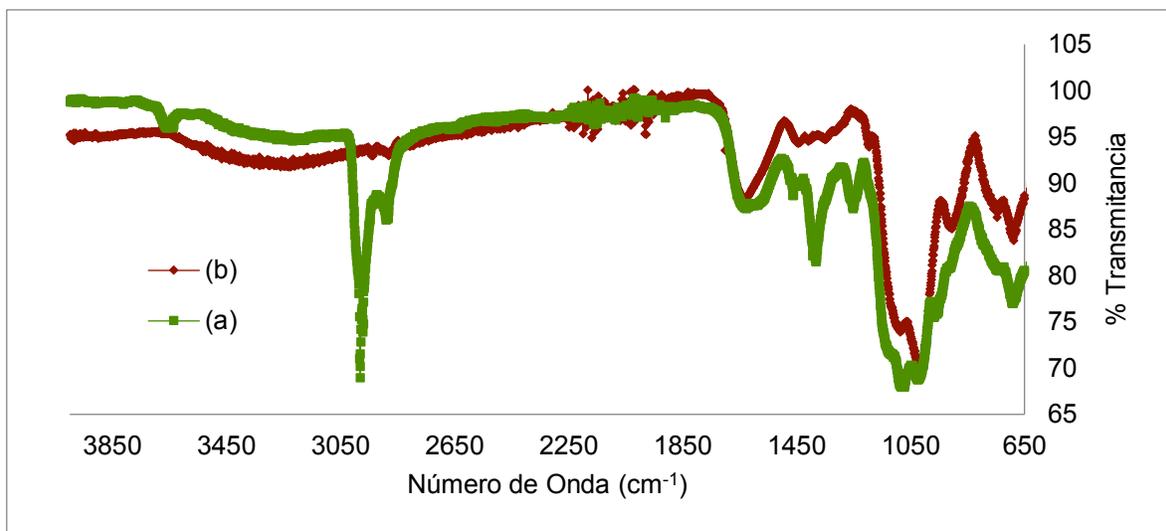


Figura 26 FT-IR (a) Micropartículas de esporopolenina funcionalizada; (b) biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizada.

En la figura 27, se aprecian cambios notorios en la estructura de los dos soportes a partir de micropartículas de esporopolenina, pues el espectro perteneciente a enlaces O-H fue desvanecido en el soporte funcionalizado al generarse enlaces $\text{CH}_2\text{-O-Si}$. Se obtuvieron datos similares a los espectros infrarrojo reportados por (Baran *et al.*, 2016).

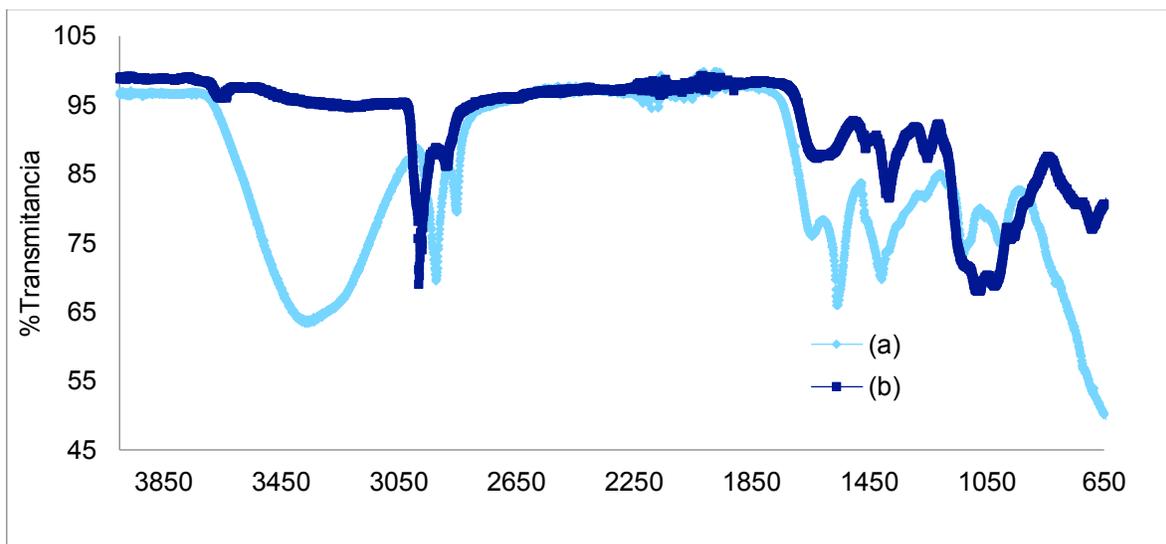


Figura 27 (a) Micropartículas de esporopolenina; (b) Micropartículas de esporopolenina funcionalizada.

1.12 Medición del área de superficie.

El área superficial fue determinada utilizando isothermas de adsorción-desorción de N_2 , en la figura 28, la isoterma de las micropartículas de esporopolenina es presentada mostrando una isoterma con comportamiento tipo IV característico de materiales mesoporosos con altas energías de adsorción (Condon, 2006). Una estructura sólida mesoporosa corresponde a un material con poros en el intervalo de tamaño de 2 a 50 nm (Deutschmann *et al.*, 2009). La isoterma presenta dos ciclos de histéresis, fenómeno que consiste en la diferencia de comportamientos entre los isothermas de adsorción y la de desorción, observándose histéresis de los tipos H1 y H3 ,según la clasificación IUPAC para tipos de histéresis (Condon, 2006), donde el ciclo de histéresis H1 es comúnmente encontrado en sólidos con tamaño de poro regular pero sin canales interconectados y el H3 propio de poros con forma de hendidura pero con histéresis marcada asociada a la condensación capilar generada en los microporos, por el llenado multicapa de estos, ya que así como se desorben capas de adsorbato de los microporos, los mesoporos desorben el adsorbato de su monocapa provocando la desorción de mayores volúmenes de adsorbato a presiones relativas de 0.55-0.95 que se compensan con el poro volumen desorbido a bajas presiones relativas de 0-0.6.

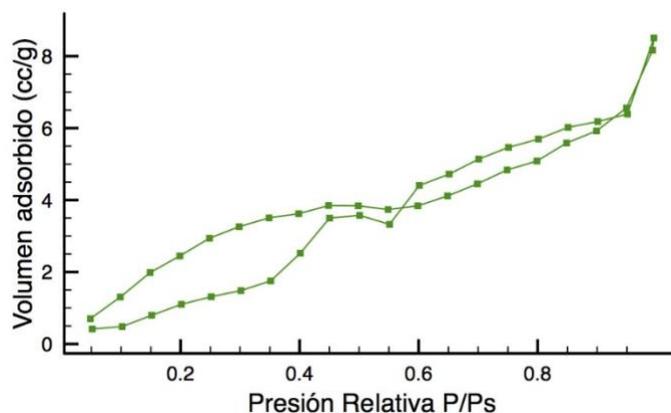


Figura 28 Isoterma de absorción de las mMicropartículas de esporopolenina.

En la figura 29, se expone la isoterma del catalizador de paladio (II) soportado en las micropartículas de esporopolenina que clasifica como una isoterma de adsorción tipo VI y el de desorción tipo II. La isoterma de adsorción presenta dos escalones

a bajas presiones de la isoterma, causado por a dos o más energías distintas de adsorción por la heterogeneidad de tamaño de poros en el sólido. En esta isoterma al igual que en la isoterma anterior ocurren dos ciclos de histéresis H1 y H3.

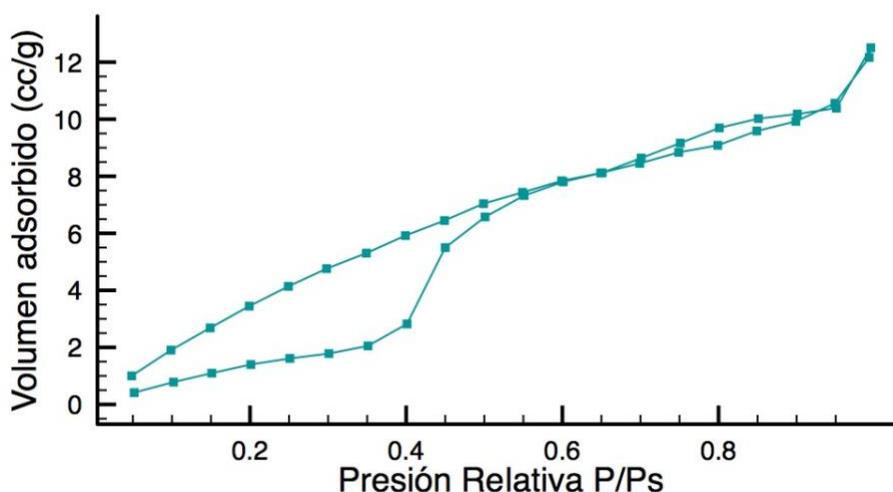


Figura 29 Isoterma de adsorción de catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina.

A partir del análisis de isotermas de adsorción es posible saber la cantidad de material en una monocapa de adsorbato que permite determinar el área superficial y el volumen de poros, con el sistema automatizado de absorción de gases Quantachrome Autosorb iQ Station, estos datos fueron obtenidos ajustando distintos modelos a las isotermas de adsorción-desorción obtenidas del material analizado. En la tabla 6 y 7 se presenta el área superficial de las micropartículas de esporopolenina y el catalizador obtenido a partir de estas, con una diferencia de 2.217 m²/g que puede ser atribuida al área ocupada por los elementos Cl y Pd en el catalizador.

Tabla 6 Datos obtenidos por el Método MP para micropartículas de esporopolenina.

Área superficial V-t	11.226 m ² /g
Volumen de poro	0.005 cc/g

Volumen total de poros	1.732e-06 cc/g
------------------------	----------------

Tabla 7 Datos obtenidos por el Método V-t para biocatalizador de paladio II soportado en Micropartículas de esporopolenina.

Área superficial	9.009 m ² /g
Pendiente	0.725
Intersección	0.535
Coefficiente de correlación, r	0.874826
Volumen total de poro	1.939×10 ⁻² cm ³ /g

La isoterma obtenida de las micropartículas de esporopolenina funcionalizadas, figura 30, presenta un comportamiento propio de una isoterma de adsorción tipo III. La isoterma presenta poco volumen adsorbido a presiones relativas de menos de 0.7 debido a la poca energía de adsorción atribuida a la disminución de porosidad por parte del material lo que evidencia la transformación del material después de la funcionalización, la curvatura que podemos observar a medida que aumenta la presión relativa en 0.9 se debe al fenómeno de condensación capilar de N₂ dentro de los poros existentes. La isoterma presenta histéresis, algunos poros se llenan a bajas presiones mientras simultáneamente ocurren modificaciones estructurales y que conforme la presión aumenta se produce adsorción en los poros que ya estaban llenos a bajas presiones formándose multicapas de adsorbato, al ocurrir la desorción no todo el adsorbato se liberara por el arreglo en la estructura química de la superficie del adsorbente, como consecuencia solo saldrá el adsorbato con el que se llenó los poros a bajas presiones.

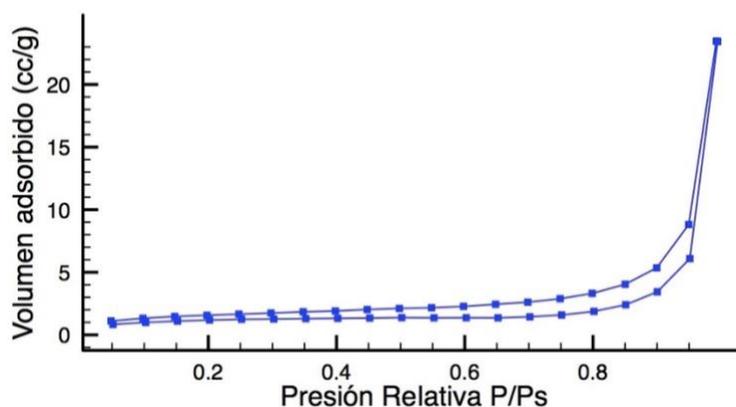


Figura 30 Isoterma de adsorción de micropartículas de esporopolenina funcionalizada.

La isoterma del catalizador de paladio II soportado en las micropartículas de esporopolenina funcionalizadas, figura 31, presenta un comportamiento de un isoterma de adsorción tipo III, por lo que se demuestra que después de la impregnación del metal no hubo ningún cambio en la porosidad del material, pero si un aumento en la energía de adsorción. Al comparar los isotermas del soporte y el catalizador funcionalizados, es evidente una disminución en el fenómeno de histéresis, ya que aumentó la estabilidad de la estructura molecular con la impregnación de paladio evidenciando la coordinación de iones paladio a grupos imina del ligando como se encontró en el espectro FTIR.

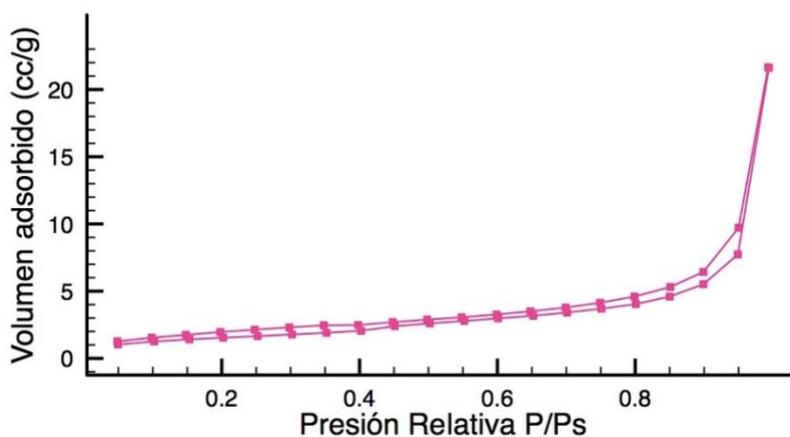


Figura 31 Isoterma de adsorción de biocatalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas.

En la tabla 8 y 9, se muestran los datos obtenidos de las micropartículas funcionalizadas y el catalizador obtenido a partir de ellas. Donde se concluye que el área superficial aumentó con la coordinación de paladio y la superficie, con la diferencia que en las no funcionalizadas se ocupaba área de las micropartículas disminuyendo el área disponible con la impregnación de paladio. El catalizador de paladio (II) soportado en la esporopolenina funcionalizada, presentó aumento en el volumen adsorbido que se ve reflejado en un aumento del área superficial y disminución en el volumen de poro debido al posible bloqueo de los poros por el tamaño de las bases de Schiff coordinadas con el metal.

Tabla 8 Datos obtenidos por el Método V-t para microcápsulas de esporopolenina funcionalizada.

Área superficial	1.438 m ² /g
Pendiente	0.937
Intersección	-4.198
Coefficiente de correlación, r	0.804691
Volumen total de poro	3.634x10 ⁻² cm ³ /g

Tabla 9 Datos obtenidos por el Método V-t para biocatalizador de paladio (II) soportado microcápsulas de esporopolenina funcionalizada.

Área superficial	1.794 m ² /g
Pendiente	0.926
Intersección	-3.267
Coefficiente de correlación, r ²	0.880544
Volumen total de poro	3.353x10 ⁻² cm ³ /g

1.13 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo para de monitorear cambios físicos de los materiales a analizar en una atmosfera de N₂, en un crisol de aluminio y con una

rampa de calentamiento de 20°C/min. En la figura 32a, se expone el termograma de las micropartículas de esporopolenina en el cual se observan tres pérdidas de masa significativas entre (a) 0-170 °C del -2.35 % en masa, (b) 170-345 °C del -6.21 %, (c) 345-550 °C del -22.05 %. En la figura 32b, se observa la curva calorimétrica de barrido diferencial (DSC), en donde se observan 5 picos los cuales se presentan en la tabla 10 y que corresponden a reacciones de descomposición ya que existió una pérdida total de masa de hasta 30.61%.

Al analizar las curvas obtenidas por TGA y DSC, los tres picos en el rango de temperaturas de 86-124°C corresponden a la pérdida de masa asociada a la pérdida de vapor de agua y dióxido de carbono (Alshehri *et al.*, 2016). A las temperaturas de 184°C y 235°C se registraron dos picos estrechos asociados a la degradación de grupos funcionales que contenían oxígeno, a los 500°C la degradación de grupos cetona correspondió a la pérdida de masa significativa, datos que concuerdan con otros estudios de degradación térmica hechos a la esporopolenina (Bernard *et al.*, 2015). Las micropartículas de la esporopolenina presentaron una temperatura máxima de degradación de ~400°C con la pérdida de menos de 10% en masa, así como también comprobaron junto con las pruebas de rayos X que son sólido amorfo, ya que en la curva de DSC no se presentó ninguna depresión propia de compuestos cristalinos.

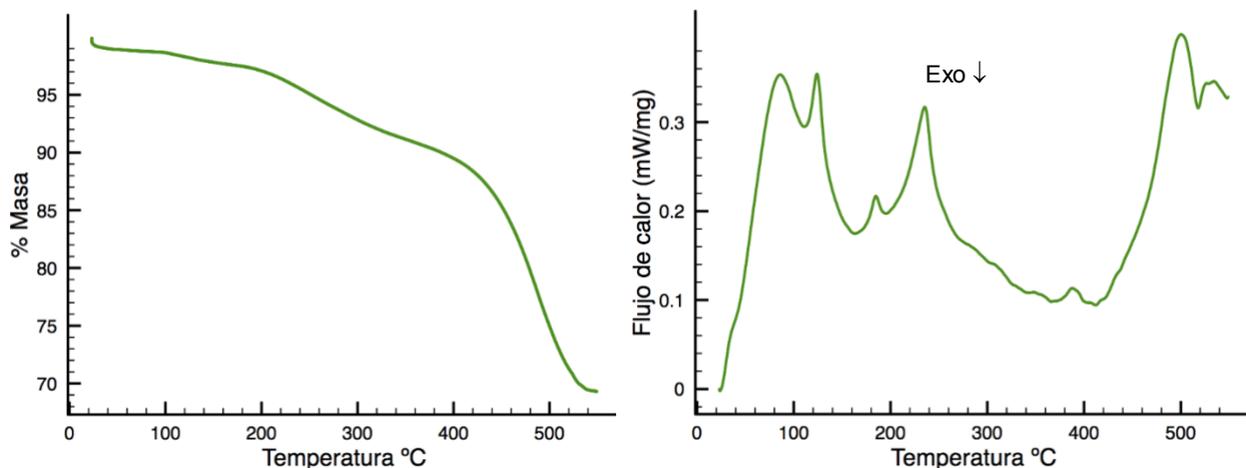


Figura 32 (a) TGA y (b)DSC de Micropartículas de esporopolenina

Tabla 10 Picos encontrados DSC de Micropartículas de esporopolenina.

	Temperatura (°C)	ΔH (J/g)	Proceso
1	86	43.31	Endotérmico
2	124		
3	184	16.31	Endotérmico
4	235		
5	500	18.71	Endotérmico

El termograma presentado a continuación correspondiente al catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina, Figura 33a, presenta cuatro pérdidas de masa significativas entre (a) 0-175 °C del -7.08 % asociada a la pérdida de vapor de agua y dióxido de carbono, (b) 175-260 °C del -21.29 %, (c) 260-385°C del -16.73% donde (b) y (c) corresponden a la degradación de los grupos funcionales del oxígeno y (d) 385-540°C del -7.35% a la degradación de cetonas. En la curva de DSC, el catalizador presenta una curva endotérmica con pico en 181.07°C, con una energía de 40.83 J/g que corresponde a la evaporación de compuestos volátiles como H₂O, CO₂, y grupos funcionales del oxígeno, con otra curva exotérmica a ~300°C que corresponde a la descomposición de micropartículas de esporopolenina (Sargina & Arslan, 2015) temperatura que

disminuyó de acuerdo con otros hallazgos debido al efecto catalítico de los iones de paladio en la degradación de la estructura polimérica (Baran et al., 2017).

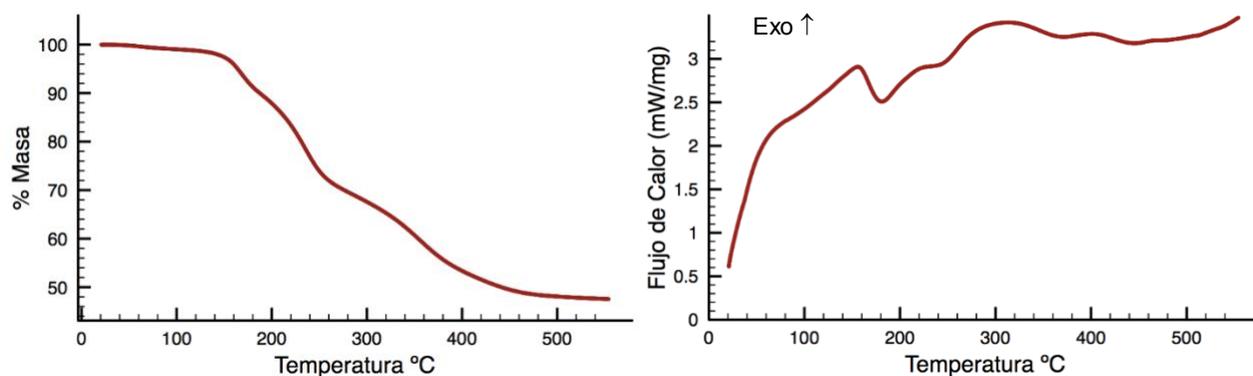


Figura 33 (a) TGA y (b) DSC de biocatalizador de paladio (II) soportado en Micropartículas de esporopolenina.

En la figura 34a, se expone el termograma correspondiente a las micropartículas de esporopolenina funcionalizadas en el cual se observan dos pérdidas de masa significativas entre (a) 0-170 °C del -3.74 % en masa y (b) 170-500 °C del -36.14 %. En la figura 34b, la curva de barrido diferencial expone un pico a la temperatura de 123°C asociado a un proceso altamente endotérmico con una entalpia de 221.6 J/g correspondiente a una reacción de descomposición del ligando, el cambio en su comportamiento es diferente al presentado por las micropartículas de esporopolenina por lo que se concluye que existe una modificación en la estructura del soporte del material amorfo a un estado más ordenado conforme aumenta la temperatura.

Las micropartículas de esporopolenina funcionalizadas son también sólidos amorfos al no presentar depresiones en la curva, los mismos resultados presentados en los rayos X, con una temperatura de oxidación de ~440°C.

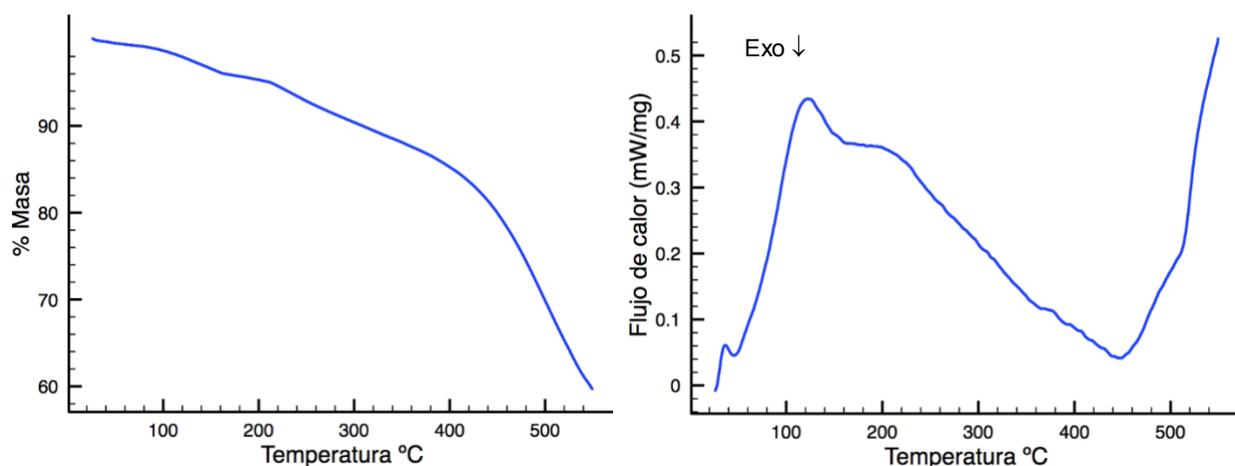


Figura 34 (a) TGA y (b) DSC de Micropartículas de esporopolenina funcionalizada esporopolenina funcionalizada.

El termograma presentado a continuación correspondiente al catalizador de paladio (II) soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas en el cual se presentan dos pérdidas de masa significativas entre (a) 0-150 °C del -2.51% en masa y (b) 150-500°C del -28.51%. El catalizador a partir de la esporopolenina funcionalizada presenta una temperatura de oxidación de ~340°, diferencia de 90°C con las micropartículas de esporopolenina funcionalizada comportamiento asociado al efecto catalítico de los iones paladio. La temperatura de 340°C es alta y demuestra que el catalizador es adecuado para sistemas de catalizadores que funcionan a temperaturas elevadas a pesar de ser un soporte de origen biológico, presentando la estabilidad térmica idónea para reacciones de acoplamiento de tipo Suzuki (Baran *et al.*, 2017), reacciones Heck (Hardy *et al.*, 2004) y otros tipos de reacciones de acoplamiento pertenecientes a la catálisis de paladio (Wolfe & Li, 2007).

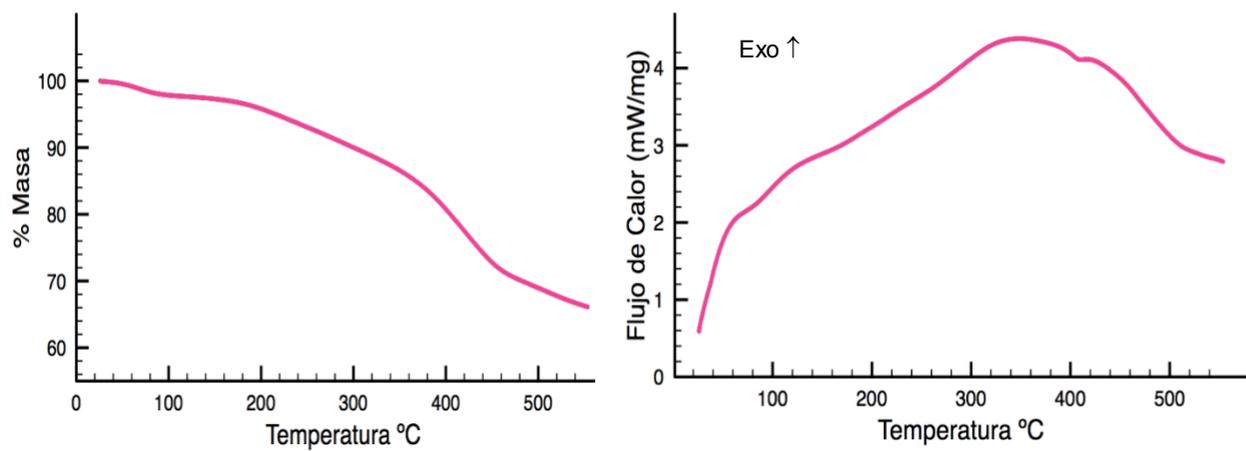


Figura 35 (a) TGA y (b) DSC de biocatalizador de paladio (II) soportado en Micropartículas de esporopolenina funcionalizadas esporopolenina funcionalizadas.

XIV. CONCLUSIONES

La extracción de esporopolenina se efectuó de forma exitosa, eliminando todo el material genético y no exino propio de esta. La funcionalización de las micropartículas de esporopolenina, mediante la reacción de sililación y su transformación a base de Schiff, se logró comprobar con el análisis de su composición molecular de ambos biocatalizadores que resultó en altos valores de concentración de iones Pd, Si, O y N .

El diseño de los dos biocatalizadores a partir impregnación líquida de la sal PdCl₂ de las microcápsulas de esporopolenina funcionalizadas y no funcionalizadas se corroboró con espectros infrarrojo FT-IR comprobando la existencia de iones Pd distribuidos en la superficie.

Los catalizadores se caracterizaron fisicoquímicamente y térmicamente resultando que la diferencia de área superficial entre los catalizadores fue de ~80% pues se evidenció que la disminución de área disponible en las micropartículas de esporopolenina funcionalizada se debe a posibles compactaciones de su estructura molecular atribuida a la modificación química a la que fueron sometidas, que trascendió en un aumento su estabilidad estructural y energía de adsorción así como en la afinidad suficiente para la coordinación de iones paladio a grupos imina del ligando. Ambos biocatalizadores resultaron ser térmicamente estables con una diferencia entre ambos sistemas de 40°C, siendo el biocatalizador preparado a partir de micropartículas de esporopolenina funcionalizadas, el que tuvo mayor estabilidad en el intervalo de 0 a 340°C, por lo que este tipo de biocatalizador puede ser empleado en sistemas catalíticos de reacciones de acoplamiento, como lo son las reacciones de Heck, Sonogashira y de Susuki.

Los dos catalizadores son sólidos de morfología amorfa, donde las micropartículas funcionalizadas presentaron modificación después del diseño del catalizador presentando cambios apreciables a través de micrografías y espectroscopías de

rayos X de energía dispersiva, que constataron que el catalizador funcionalizado tiene una estructura con bordes densos y mayor número de partículas de paladio, silicio y nitrógeno dentro de los poros comparado con el catalizador obtenido a partir de las micropartículas de esporopolenina funcionalizada.

El polímero biológico de esporopolenina, resulto conveniente como material de soporte, pues se logró con éxito diseñar dos tipos de biocatalizadores de paladio (funcionalizado y sin funcionalizar). El soporte no funcionalizado conlleva a tener un biocatalizador con mayor área superficial que su contraparte el biocatalizador con el soporte funcionalizado. Mientras que, el biocatalizador soportado en micropartículas de esporopolenina funcionalizadas presentó mayor estabilidad térmica al tener iones paladio coordinados a grupos imina del ligando, posicionándose como el biocatalizador que posee un mayor intervalo de posibles aplicaciones para diferentes tipos de reacción que se realizan en la industria química.

En estudios posteriores, los biocatalizadores de esporopolenina deberán someterse a pruebas para caracterizar de más formas cuantitativas las de este material propiedades.

XV. Bibliografía

- Alshehri, S. M., Al-Lohedan, H. A., Chaudhary, A. A., Al-Farraj, E., Alhokbany, N., Issa, Z., . . . Ahamad, T. (9 de Febrero de 2016). Delivery of ibuprofen by natural macroporous sporopollenin exine capsules extracted from *Phoenix dactylifera* L. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 88, 158–165.
- Aehle, W. (2006). *Enzymes in industry: Products and Applications*. John Wiley & Sons.
- American Chemical Society. (Diciembre de 1996). Technology Vision 2020: The U.S. Chemical Industry. 10.
- Armor, J. N. (15 de Diciembre de 1992). Environmental Catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental Catalysis*, 1(4), 221-256.
- Baran, T., Sargin, I., Kaya, M., & A. M. (Noviembre de 2016). Green heterogeneous Pd(II) catalyst produced from chitosan-cellulose micro beads for green synthesis of biaryls. *Carbohydrate Polymers*, 152(5), 181-188.
- Baran, T., Sargin, I., Kaya, M., Mentş, A., & Ceter, T. (15 de Enero de 2016). Design and application of sporopollenin microcapsule supported palladium catalyst: Remarkably high turnover frequency and reusability in catalysis of biaryls. *Journal of Colloid and Interface Science*, 486, 194-203.
- Baran, T., Sargin, I., Kaya, M., Mentş, A., & Ceter, T. (2017). Design and application of sporopollenin microcapsule supported palladium catalyst: Remarkably high turnover frequency and reusability in catalysis of biaryls. *Journal of Colloid and Interface Science*, 486, 194–203.
- Baran, T., Sargin, I., Mentş, A., & Kaya, M. (5 de Agosto de 2016). Exceptionally high turnover frequencies recorded for a new chitosan-based palladium(II) catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 523, 12-20.
- Bartholomew, C., & Butt, J. (Edits.). (1991). *Catalyst Deactivation 1991*, 68(1), 421.
- Baruah, D., Nath Das, R., Hazarika, S., & Konwar, D. (5 de Diciembre de 2015). Biogenic synthesis of cellulose supported Pd(0) nanoparticles using hearth wood extract of *Artocarpus lakoocha* Roxb — a green, efficient and versatile catalyst for Suzuki and Heck coupling in water under microwave heating. *Catalysis Communications*, 72, 73–80.
- Bernard, S., Benzerara, K., Beyssac, O., Balan, E., & Brown Jr., G. (26 de Octubre de 2015). Evolution of the macromolecular structure of sporopollenin during thermal degradation. *Heliyon*, 1(2), 3.
- Brunning, A. (2015). *Compound Interest*. Recuperado el 15 de julio de 2019, de <https://www.compoundchem.com/2015/09/24/green-chemistry/>
- Chang, R. (2008). *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*. México: Mc Graw Hill.
- Castañeda, M. (2016). *Obtención, caracterización y aplicación de un biocatalizador para la reducción del contenido de fenilalanina en hidrolizados proteicos*. Universidad Nacional de La Plata.
- Chaturvedi, S., Dave, P., & Shahb, N. (Julio de 2012). Applications of nano-catalyst in new era. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 307–325.

- Chen, J., Liu, Q., Zhang, X., & Zhang, Q. (5 de Abril de 2007). Pervaporation and characterization of chitosan membranes cross-linked by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Membrane Science*, 292(1-2), 125-132.
- Condon, J. B. (2006). *Surface Area And Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory*. USA: Elsevier B.V.
- Copeland, R. A. (2000). *Enzymes: a practical introduction to structure, mechanism, and data analysis*. . John Wiley & Sons.
- De, M. (2014). *National Programme on Technology Enhanced Learning*. (Web Studio, IIT Madras) Recuperado el 15 de Febrero de 2019, de <https://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec10/2.html>
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (W.-V. V. KGaA., Ed.) John Wiley & Sons, Inc.
- Feliu, J. (26 de Enero de 2010). Caracterización química de Nanosuperficies. Introducción a la espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS). *Acta Científica y Tecnológica*, 24-29.
- Fonseca, R. L. (2014). *Tema 6. Catalizadores Sólidos*. (D. d.–U. Vasco/EHU, Productor) Recuperado el 14 de 02 de 2019, de Open Course Ware Moodle 2.5: https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/3882/mod_resource/content/1/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_06.pdf
- Hardy, J., Hubert, S., Macquarrie, D., & Wilson, A. (2004). Chitosan-based heterogeneous catalysts for Suzuki and Heck reactions. *Green Chemistry*, 6(1), 53-56.
- Huang, K., Xue, L., Hu, Y.-C., Huang, M.-Y., & Jiang, Y.-Y. (Febrero de 2002). Catalytic behaviors of silica-supported starch–polysulfosiloxane–Pt complexes in asymmetric hydrogenation of 4-methyl-2-pentanone. *Reactive and Functional Polymers*, 50(3), 199-203.
- Illanes, A. (2008). *Enzyme biocatalysis: principles and applications*. Springer Science & Business Media.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (Mayo de 2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte chemie*, 44(22), 3358-3393.
- Klemm, E., Döring, H., Geisselmann, A., & Schirrmeister, S. (3 de Diciembre de 2007). Microstructured Reactors in Heterogenous Catalysis. *Chemical Engineering & Technology*, 30(12), 1615-1621.
- Kelçes, M. (2013). Preparation of heterogeneous palladium catalysts supported on sporopollenin for heck coupling reactions. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43(5), 575-579.
- Kolasinski, W. K. (2008). *Surface science : foundations of catalysis and nanoscience* (Segunda edición ed.). Chichester, England: John Wiley & Sons, Inc.
- Laboratorio Nacional de Investigaciones en nanociencias y nanotecnología. (2001). *Microscopios Electrónicos de Barrido(SEM)*. Recuperado el 14 de Marzo de 2019, de http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html

- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. U.S.A: Springer Science+Business Media New York.
- Makhubela, B. C., Jardine, A., & Smith, G. S. (15 de Febrero de 2011). Pd nanosized particles supported on chitosan and 6-deoxy-6-amino chitosan as recyclable catalysts for Suzuki–Miyaura and Heck cross-coupling reactions. *Applied Catalysis A: General*, 393(1-2), 231-241.
- Martínez, L. R. (2018). *Biocatálisis como herramienta en el desarrollo sostenible de fármacos*. facultad de farmacia universidad complutense.
- Monsalve, L. N. (2009). *Biocatálisis aplicada a reacciones de esteroides, terpenos y dicetonas y a la síntesis de poliamidoaminas lineales*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- Murat Şener, D. H. (4 de Mayo de 2014). Biosorption properties of pretreated sporopollenin biomass for lead(II) and copper(II): Application of response surface methodology. *Ecological Engineering*, 68, 200-208.
- Olaf, D., Helmut, K., Karl, K., & Thomas, T. (2009). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (W.-V. V. KGaA., Ed.)
- Qu, X., Brame, J., Li, Q., & Alvarez, P. J. (19 de Marzo de 2013). Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Accounts of Chemical Research*, 46(3), 834–843.
- Reddy, K. R., Kumar, N. S., Reddy, P. S., Sreedhar, B., & Kantam, M. L. (1 de Junio de 2006). Cellulose supported palladium(0) catalyst for Heck and Sonogashira coupling reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252(1-2), 12-16.
- Roger A., S. (2016). *Biocatalysis and Green Chemistry*. (1ra ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P., & Turek, T. (14 de Octubre de 2004). Monoliths as multiphase reactors: A review. *American Institute of Chemical Engineers AIChE*, 50(11), 2918–2938.
- Süheyda, A., & Gülin, E. (2016). *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*. Springer International Publishing.
- Sah, D. S. (13 de Marzo de 2018). *Lycopodium clavatum: An Homeopathic Medicine*. Recuperado el Noviembre de 2018, de Medikoe; Accessing Healthcare with Happines: <https://www.medikoe.com/article/lycopodium-clavatum-an-homeopathic-medicine-5364>
- Sargina, İ., & Arslan, G. (3 de Febrero de 2015). Chitosan/sporopollenin microcapsules: Preparation, characterisation and application in heavy metal removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 75, 230-238.
- Seehra, M., & Narang, V. (24 de Agosto de 2016). *Microporous and Mesoporous Materials. Mesoporous Carbons for Energy-Efficient Water Splitting to Produce Pure Hydrogen at Room Temperature*. (R. S. Dariani, Ed.) Azzahra: Intechopen.
- Setten, B. A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2001). Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Journal Catalysis Reviews*, 43(4), 489-564.
- Skoog, D. A., Holler, J. H., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (5ª edición ed.). Madrid, España: McGraw Hill.

- Thomas, J., & Thomas, W. (1997). *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. Weinheim, Germany: Verlagsgesellschaft mbH.
- Trejo, J. V. (12 de 03 de 2013). Unidad 3. Fenómenos de superficie. Adsorción. .
- Trimm, D. L. (30 de Abril de 2001). The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 153-160.
- Wei, W.-L., Zhu, H.-Y., Zhao, C.-L., Huang, M.-Y., & Jiang, Y.-Y. (2004). Asymmetric hydrogenation of furfuryl alcohol catalyzed by a biopolymer–metal complex, silica-supported alginic acid–amino acid–Pt complex. *Reactive and Functional Polymers*, 59(1), 33-39.
- Wolfe, J., & Li, J. (2007). Chapter 1 An introduction to palladium catalysis. *Tetrahedron Organic Chemistry*, 26, 1-35.
- Zhang, X., Geng, Y., Han, B., Ying, M.-Y., Huang, M.-Y., & Jiang, Y.-Y. (13 de Diciembre de 2001). Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by zeolite-supported gelatin–Fe complex. *Polimers for advanced technologies*, 12, 642-646.