



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas-Programa de Postgrado en Química

**Nanocatalizadores de Pt con estructuras core@shell
para ser utilizados en reacciones de hidrogenación
selectiva de aldehídos α,β -insaturados**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química

ROBINSON BASTIÁN DINAMARCA DINAMARCA

Directora de Tesis: Dra. Gina Pecchi S.
Co-Director de Tesis: Dr. Cristian H. Campos F.
Dpto. de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

CONCEPCIÓN, CHILE
Agosto 2019



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas-Programa de Postgrado en Química

**Pt nanocatalysts with core@shell structures to be
used in selective hydrogenation reactions of α , β -
unsaturated aldehydes**

Thesis to qualify for the Doctor of Science degree with mention in Chemistry

ROBINSON BASTIÁN DINAMARCA DINAMARCA

Thesis Director: Dra. Gina Pecchi S.
Thesis Co-Director: Dr. Cristian H. Campos F.
Dpto. de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

CONCEPCIÓN, CHILE
August 2019

COMISIÓN EXAMINADORA

Dra. Gina Pecchi Sánchez, Profesora Guía

Dpto. Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Dr. Cristian H Campos Figueroa, Profesor Co-Guía

Dpto. Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Dra. Catherine Sepúlveda Muñoz

Dpto. Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Dr. Joel Alderete Triviño

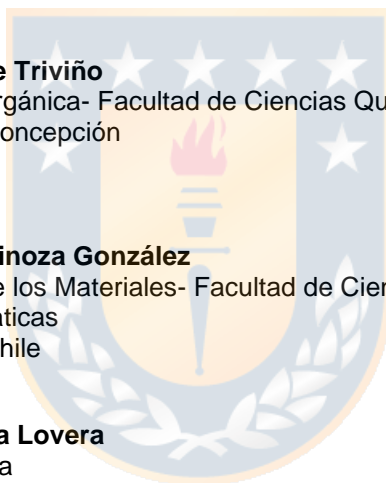
Dpto. Química Orgánica- Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Dr. Rodrigo Espinoza González

Dpto. Ciencias de los Materiales- Facultad de Ciencias
Físicas y Matemáticas
Universidad de Chile

Dr. Rafael García Lovera

Director Programa



A las mujeres más importantes en mi vida

Loreto, Paola y Lidia



AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis no se hubiese conseguido sin la ayuda y compañía de importantes personas, a las que quisiera agradecer.

En primer lugar, a la Dra. Gina Pecchi y al Dr. Cristian H Campos por su guía, consejos, sugerencias y constante apoyo durante todos estos años, tanto en lo académico como en lo personal. Agradezco a ambos la confianza depositada en mí y la disposición que mostraron siempre de compartir su amplia experiencia para contribuir en mi formación.

A Ruddy Morales, Claudio Mella y Claudio Sandoval, mis compañeros y amigos, los que hicieron más ameno mi trabajo y con su experiencia, consejos, discusiones y sugerencias contribuyeron de manera importante en esta investigación.

A los miembros de la comisión, por los comentarios, sugerencias y enseñanzas realizadas, las que han contribuido al éxito en esta etapa de mi formación. Agradezco especialmente al Dr. Rodrigo Espinoza por su contribución en la caracterización de los materiales, pero sobre todo su excelente disposición y valiosos consejos.

Al Dr. Gorca Salas agradezco por recibirme durante mi pasantía en la Instituto IMDEA Nanociencia, España, y por haber contribuido con varias de las técnicas de caracterización que se incluyen en esta tesis.

A la Beca Doctorado Nacional CONICYT 20150092 y los proyectos de FONDECYT 1170083 y FONDECYT 11170095 por el financiamiento de esta tesis.

Finalmente, agradezco a mi familia por siempre estar conmigo y apoyar cada uno de los proyectos que me he propuesto, destacando la preocupación y apoyo constante de mi abuela y mi madre. De manera especial quisiera agradecer a Loreto, mi esposa, por su amor, su apoyo, su compañía y sobre todo su paciencia, cuando muchas veces tuvo que postergarse por algún estudio que necesitaba esta investigación.

TABLA DE CONTENIDOS

Comisión examinadora.....	iii
Agradecimientos	v
Tabla de contenidos.....	vi
Indice de tablas.....	ix
Indice de figuras.....	x
Resumen.....	xiii
Abstract.....	xiv
1. Introducción.....	1
Nanoestructuras <i>core @shell</i>	1
Métodos de síntesis de nanoestructuras <i>core @shell</i>	4
Aplicación catalítica de estructuras <i>core @shell</i>	5
Hidrogenación selectiva aldehído α , β -insaturados	6
Hipótesis y objetivos	10
Hipótesis de investigación.....	10
Objetivos.....	11
Objetivo general	11
Objetivos específicos.....	11
2. Metodología.....	12
3.1. Síntesis de nano-catalizadores.....	12
3.1.1. Síntesis nanoestructuras <i>core @shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	12
3.1.2. Recubrimiento con óxidos reducibles.....	13
3.1.3. Deposición de nanopartículas de Pt.....	14
3.1.4. Recubrimiento poroso de SiO_2	14
3.2. Técnicas de caracterización	15
3.2.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (HR-TEM).....	15
3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	15

3.2.3. Adsorción-desorción N ₂ (g) a -196°C (BET)	16
3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	16
3.2.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	17
3.2.6. Espectrometría de Plasma Inducido (ICP)	18
3.2.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	18
3.2.8. Dispersión de luz dinámica (DLS)	19
3.2.10. Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)	19
3.3. Evaluación de la actividad catalítica	20
3. Resultados y discusión	22
3.1. Caracterización del sistema Fe ₂ O ₃ @sio ₂	22
3.1.1. Microscopia electrónica de transmisión (HR-TEM)	22
3.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	25
3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR)	26
3.1.4. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	27
3.1.5. Superficie específica (BET)	28
3.1.6. Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	29
3.2. Efecto del contenido de Pt sobre la estructura Fe ₂ O ₃ @sio ₂	30
3.2.1. Espectroscopía de inducción de plasma (ICP)	30
3.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (HR-TEM).....	31
3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	32
3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	33
3.2.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	34
3.2.6. Superficie Específica (BET).....	35
3.2.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	35
3.2.8. Actividad catalítica.....	37
3.3. Efecto de la naturaleza del óxido reducible (tio ₂ , sno ₂ y ceo ₂) para los sistemas al 5%Pt.....	40

3.3.1.	Espectroscopia de inducción de plasma (ICP).....	40
3.3.2.	Espectroscopia Electrónica de Transmisión (HR-TEM)	41
3.3.3.	Difracción de Rayos X (DRX)	47
3.3.4.	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	49
3.3.5.	Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).....	50
3.3.6.	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	51
3.3.7.	Actividad catalítica.....	57
3.3.8.	Post reacción.....	63
3.4.	Efecto del recubrimiento poroso para los catalizadores al 5%Pt.....	66
3.4.1.	Espectroscopia de inducción de plasma (ICP).....	66
3.4.2.	Superficie Específica (BET).....	67
3.4.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM)	69
3.4.4.	Difracción de Rayos X (DRX)	74
3.4.5.	Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).....	75
3.4.6.	Actividad catalítica.....	78
3.4.7.	Caracterización post reacción y reciclos para sistemas con recubrimiento de SiO_2	83
4.	Conclusiones	87
	Proyecciones.....	88
5.	Bibliografía	89
Anexos	93
	Anexo 1.....	93
	Anexo 2.....	94
	Anexo 3.....	95

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materiales recubiertos con un segundo shell de un oxido reducible	13
Tabla 2. Catalizadores de Pt recubiertos con un segundo shell de un oxido reducible	14
Tabla 3. Catalizadores de Pt con porosidad en el shell.....	15
Tabla 4. Tiempo de retención del reactivo y productos de reacción.....	21
Tabla 5. Diámetros del <i>core</i> y de la estructura <i>core@shell</i> antes y después del proceso de calcinación.	24
Tabla 6. Contenido ICP de Pt y Fe para los sistemas @SiO ₂ -1%Pt y @SiO ₂ -5%Pt.30	
Tabla 7. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los sistemas @SiO ₂ -1%Pt y @SiO ₂ -5%Pt.....	38
Tabla 8. ICP de Pt y Fe y Potencial Z para los sistemas modificados con un óxido reducible.....	40
Tabla 9. Diámetros de estructura, diámetro de partícula metálica y superficie específica para los sistemas modificados con un óxido reducible.....	43
Tabla 10. Energías de ligaduras para Pt 4f _{7/2} , Si 2s, Ti 2p _{3/2} , Ce 3d _{5/2} y Sn 3d _{5/2} en los sistemas modificados antes y posterior al tratamiento térmico reductor.	52
Tabla 11. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre sistemas Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeO _x -5%Pt (Me=Ti, Sn yCe) sin reducir.	58
Tabla 12. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los sistemas Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeO _x -Pt (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos.....	61
Tabla 13. ICP de Pt y Fe para los sistemas con recubrimiento de SiO ₂	66
Tabla 14. Espesor promedio del shell poroso, diámetro promedio de Pt-NPs y superficie específica de los sistemas con recubrimiento de SiO ₂	70
Tabla 15. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre catalizadores Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeO _x -5%Pt@mSiO ₂ (Me=Ti, Sn y Ce) sin reducir.....	79
Tabla 16. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre catalizadores Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeO _x -5%Pt@mSiO ₂ (Me=Ti, y Ce) reducidos.	82

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una estructura core-multishell sintetizada usando una combinación de reacciones de esterificación y amidación.	2
Figura 2. Esquema de la preparación de Pd@hCeO ₂ , el espacio vacío (hollow) en la estructura se obtiene por calcinación de la esfera de carbón.....	3
Figura 3. Esquema de síntesis Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Au@m-SiO ₂ , la porosidad en este sistema ha sido obtenido a través de un tratamiento con NaOH concentrado.	3
Figura 4. Esquema de las rutas de la hidrogenación de cinamaldehído.....	7
Figura 5. Etapas involucradas en la síntesis de los materiales.	12
Figura 6. Micro-reactor Parr® 5513.	20
Figura 7. Micrografías TEM y resultados EDX para Fe ₃ O ₄	23
Figura 8. Micrografías TEM y resultados EDX para la estructura Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	24
Figura 9. Difractogramas y fotos para Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	25
Figura 10. Perfiles de reducción para los materiales Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	26
Figura 11. Curvas de magnetización para los materiales Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	27
Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción para Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	28
Figura 13. FTIR para los materiales Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -NH ₂	29
Figura 14. Micrografías e histograma de Pt para Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ con una carga nominal de: a-b) 1%Pt; c-d) 5% Pt.	31
Figura 15. Difracción de rayos X para Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt.....	32
Figura 16. Perfiles de reducción para Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt.	33
Figura 17. VSM para Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt.....	34
Figura 18. Isotermas de adsorción para Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt..	35
Figura 19. XPS Pt 4f _{7/2} para a) Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt y b) Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt.....	36
Figura 20. Curvas de conversión de cinamaldehído y ajuste cinético para Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt.	37
Figura 21. Distribución de productos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los catalizadores Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt.....	38
Figura 22. Micrografías y análisis EDX para los sistemas Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeOx modificados con a-b) TiO ₂ , c-d) SnO ₂ y e-f) CeO ₂	41

Figura 23. Dispersión metálica sobre los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx}$ modificados con a-b) $@\text{TiO}_2\text{-5\%Pt}$, c-d) $@\text{TiO}_2\text{-5\%Pt}$ y e-f) $@\text{TiO}_2\text{-5\%Pt}$	44
Figura 24. Micrografía e histograma los sistemas reducidos $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ con Me= a-b).Ti, c-d) Sn y e-f) Ce.....	45
Figura 25. DRX para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce) sin reducir.	47
Figura 26. DRX para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn y Ce) reducido.	48
Figura 27. Perfil TPR para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce).	49
Figura 28. VSM para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir.	50
Figura 29. VSM para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos.	51
Figura 30. XPS Pt 4f para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir y reducidos.	54
Figura 31. XPS a-b) Ti 2p, c-d) Sn 3d y e-f) Ce 3d para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir y reducidos.	56
Figura 32. Curvas de conversión y ajuste cinético para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir.	57
Figura 33. Distribución de productos para la reacción de hidrogenación de CAL en $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeO}_x\text{-5\%Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce) sin reducir.	59
Figura 34. Curvas de conversión y ajuste cinético para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos.	60
Figura 35. Distribución de productos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos.	62
Figura 36. Ciclos catalíticos para los sistemas reducidos $@\text{TiO}_2\text{-Pt}$ y $@\text{CeO}_2\text{-Pt}$. .	63
Figura 37. Evaluación de la pérdida de Pt en los sistemas reducidos $@\text{TiO}_2\text{-Pt}$ y $@\text{CeO}_2$	64
Figura 38. Micrografías TEM e Histogramas para los sistemas reducidos $@\text{TiO}_2\text{-Pt}$ y $@\text{CeO}_2\text{-Pt}$ luego de los ciclos catalíticos.	65
Figura 39. Isotermas de adsorción-desorción para los sistemas recubiertos con una capa porosa de SiO_2	67
Figura 40. Distribución de poros para los materiales con recubrimiento de SiO_2	68

Figura 41. Micrografías para los materiales con recubrimiento de SiO ₂	69
Figura 42. Micrografías e histogramas de Pt para los catalizadores sin reducir Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeOx-Pt@mSiO ₂ , con Me= a-b) Si c-d) Ti, e-f) Sn y g-h) Ce.	72
Figura 43. Micrografías e histogramas de Pt para los catalizadores reducidos Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeOx-Pt@mSiO ₂ , con Me= a-b) Si c-d) Ti, e-f) Sn y g-h) Ce.....	73
Figura 44. Difractogramas sistemas con recubrimiento de SiO ₂ sin reducir.....	74
Figura 45. Difractogramas de sistemas con recubrimiento de SiO ₂ reducidos.	75
Figura 46. VSM catalizadores con recubrimiento de SiO ₂ sin reducir.....	76
Figura 47. VSM catalizadores porosos reducidos.	77
Figura 48. Conversión y ajuste cinético para los sistemas Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeOx- Pt@mSiO ₂ (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir.	78
Figura 49. Distribución de productos en los sistemas Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -Pt@mSiO ₂ y Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeOx-Pt@mSiO ₂ (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir.....	80
Figura 50. Conversión y ajuste cinético para los sistemas Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeOx- Pt@mSiO ₂ (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos.	81
Figura 51. Distribución de productos en los sistemas Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @MeOx- Pt@mSiO ₂ (Me=Ti, Ce) reducidos.	83
Figura 52. Ciclos catalíticos para los sistemas reducidos @TiO ₂ -Pt@ y @CeO ₂ -Pt@.	83
Figura 53. Evaluación de la pérdida de Pt en los sistemas reducidos @TiO ₂ -Pt@ y @CeO ₂ -Pt@.	84
Figura 54. Micrografías TEM para ciclos catalíticos de @TiO ₂ -Pt@ y @CeO ₂ -Pt@ reducidos.	86

RESUMEN

En las últimas décadas las nanoestructuras del tipo *core@shell* han sido ampliamente utilizadas en el campo de la Catálisis Heterogénea. Este tipo de materiales se caracterizan por poseer un núcleo (core) recubierto por una o más capas (shell), formando una estructura con diferentes componentes funcionales integrados en una única unidad. Dentro de las aplicaciones catalíticas, las estructuras tipo *core@shell* han mostrado ser eficientes en la hidrogenación de diferentes moléculas orgánicas insaturadas, siendo de gran interés la hidrogenación selectiva del grupo C=O. En esta tesis se propone sintetizar y caracterizar catalizadores de Pt con estructura del tipo *core@shell* formados a partir de nanopartículas magnéticas recubiertas con capas de SiO₂. Con el fin de producir de manera selectiva el alcohol cinámico a partir de la hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida, la superficie del material fue modificada con un óxido reducible (TiO₂, SnO₂ u CeO₂) para favorecer el efecto SMSI.

Las estructuras propuestas son sintetizadas a partir de núcleos de magnetita obtenidos por ruta solvotermal, los que son recubiertos por SiO₂ usando el método de Stöber y modificadas con la incorporación de un óxido reducible. Para controlar el tamaño de las Pt-NPs, el precursor metálico es depositado en la superficie de los materiales, previa funcionalización con APTMS, a través de ciclos sucesivos de impregnación-reducción de K₂PtCl₆. Posteriormente, para estabilizar a las Pt-NPs, los catalizadores son recubiertos por un shell poroso de SiO₂ por el método de Stöber en presencia de una plantilla orgánica.

Los resultados muestran que la metodología propuesta permite obtener catalizadores de Pt altamente dispersos con estructura tipo *core@shell*, donde un incremento en el tamaño de Pt-NPs favorece la selectividad hacia el alcohol insaturado. La incorporación de un óxido reducible modifica el sitio activo por la presencia de especies Pt^{δ+} promovidas por la interacción metal-soporte, aumentando la selectividad hacia la hidrogenación del grupo C=O. Finalmente, en las condiciones de reacción, la formación de un recubrimiento poroso de SiO₂ sobre los catalizadores estabiliza parcialmente a las Pt-NPs sin conseguir estabilidad operacional en ciclos posteriores de reacción debido al colapso del recubrimiento

ABSTRACT

In the last decades, *core@shell* nanostructures have been widely used in heterogeneous catalysis. Characteristic features of these materials are the presence of a core covered by one or more shell forming a functional multi-component structure integrated in a single unity. *Core@shell* structures have shown highly efficient catalytic application in hydrogenation reaction of different unsaturated organic molecules, been of great interest the selective hydrogenation of the C=O group. In this thesis, it is proposed to synthesize and characterize *core@shell* structured Pt catalysts obtained from magnetic nanoparticles covered by SiO₂ layers. To selectively obtain cinnamic alcohol from liquid hydrogenation of cinnamaldehyde, the surface of the materials was modified with a reducible oxide (TiO₂, SnO₂ or CeO₂) in order to favour the SMSI effect.

Proposed structures were synthesized from magnetite core obtained by a solvothermal pathway, followed by covering with SiO₂ using the Stöber method, and then further modified by including a reducible oxide. For Pt-NPs size control, the materials were APTMS functionalized previously to the metal precursor surface deposition, followed by successive cycles of impregnation-reduction of K₂PtCl₆. Subsequently, for further Pt-NPs stabilization, the catalysts were covered with a porous SiO₂ shell in presence of an organic template.

The obtained results indicate that the proposed methodology allows the obtention of highly dispersed Pt *core@shell* type structure catalysts, in which the increasing of the Pt-NPs size favours selectivity to the unsaturated alcohol. The inclusion of a reducible oxide modifies the active sites by the presence of Pt^{δ+} species, promoted by the metal-support interaction, increasing the selectivity towards the C=O hydrogenation. Lastly, in the reaction conditions, the formation of a SiO₂ porous covering the catalysts, lead to a partial Pt-NPs stabilization without achieving total operational stability at subsequent catalytic cycles due to covering collapse.

1. INTRODUCCIÓN

El auge por el diseño, síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados se debe en gran medida al impacto que ha tenido la nanotecnología en mejorar nuestra calidad de vida. El desarrollo de materiales en escala nanométrica permite generar sistemas con múltiples funciones, permitiendo utilizar estas nanoestructuras en diversos campos como la Biomedicina[1], Óptica[2], Ciencia de Materiales[3], y en las últimas décadas con particular énfasis en Catálisis[4-8]. Un nanomaterial tiene por definición, una o más dimensiones en escala <100 nm y presenta propiedades destacadas comparadas con el material macro-estructurado. Dentro de los nanomateriales con aplicación catalítica destacan aquellos con estructura *core@shell*, concepto derivado de los vocablos en inglés *core* (núcleo) y *shell* (carcasa). La aplicación de este tipos de materiales con fines catalíticos se ha centrado en incrementar su actividad, estabilidad operacional y selectividad[9].

Nanoestructuras *core@shell*

Las materiales tipo *core@shell* (CSNs) son estructuras que se caracterizan por poseer un núcleo (*core*) recubierto por una o más capas (*shell*) alrededor de este núcleo, es decir, son estructuras con diferentes componentes funcionales integrados en una única unidad[10]. Las CSNs en escala nanométrica generan una alta relación superficie volumen, lo que aumenta el dominio de los átomos superficiales y el predominio de los efectos cuánticos, mejorando así su rendimiento en diversas aplicaciones[11]. El término *core@shell* derivó en un primer momento de la elaboración de materiales en multicapas concéntricas para semiconductores, sin embargo, se ha extendido a otras áreas de estudio.

Las CSNs pueden ser clasificadas de acuerdo a la naturaleza de sus componentes como; orgánico@inorgánico, inorgánico@orgánico, inorgánico@inorgánico. Dentro de las estructuras de naturaleza inorgánica, destacan aquellas que presentan propiedades magnéticas, siendo las formadas a partir óxido de hierro una de las más reportadas[12]. Las CSNs de óxido de hierro se pueden presentar en diferentes compuestos, siendo la magnetita (Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) las estructuras más comunes. Por otro lado, cuando las partículas de óxido de hierro presentan un tamaño nanométrico que es comparable con el tamaño de un dominio magnético, estas partículas pueden presentar ferromagnetismo de dominio

único y/o superparamagnetismo, dos importantes tipos de comportamiento magnético. Por lo general, las estructuras del tipo *core@shell* magnéticas están formados por un núcleo de algún óxido de hierro recubiertos por un shell protector, generalmente SiO₂, dando paso a materiales de gran atractivo en catálisis por su fácil separación y superficie química modificable[13].

Una de las formas de clasificar las CSN_s es en función de las propiedades del shell, en las que aparecen tres categorías; multi-shell, hollow-shell y porous-shell:

- i) Los *core@multi-shell* son estructuras en las cuales el core se encuentra recubierto por más de un tipo de shell. Este tipo de materiales se obtiene generalmente por recubrimientos sucesivos de componentes sobre el núcleo. En algunos casos, este tipo de estructura permite que los recubrimientos internos blinden al núcleo de los recubrimientos externos y del medio de la reacción, que en otras circunstancias no podría formar parte de la misma estructura[14].

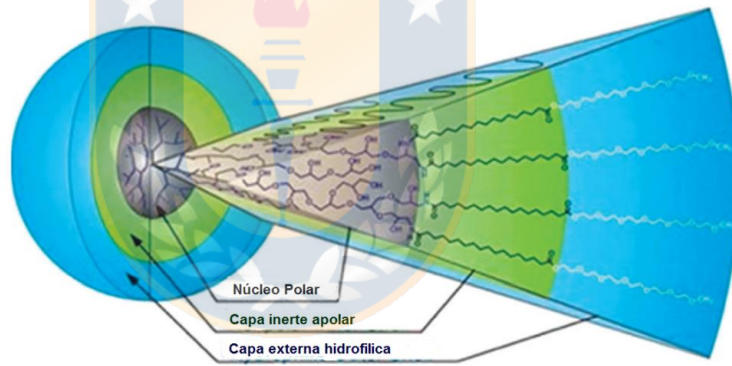


Figura 1. Esquema de una estructura core-multishell sintetizada usando una combinación de reacciones de esterificación y amidación. (Fuente: Ref. 10)

- ii) Los *hollow core-shell* se caracterizan por la existencia de un espacio vacío entre el core y shell. Este tipo de estructuras se obtiene generalmente por la eliminación de un recubrimiento orgánico entre el core y el shell introducido durante la síntesis de las nanopartículas. La ventaja de utilizar este tipo de material se debe a su potencial aplicación como contenedores para microencapsulación[15].

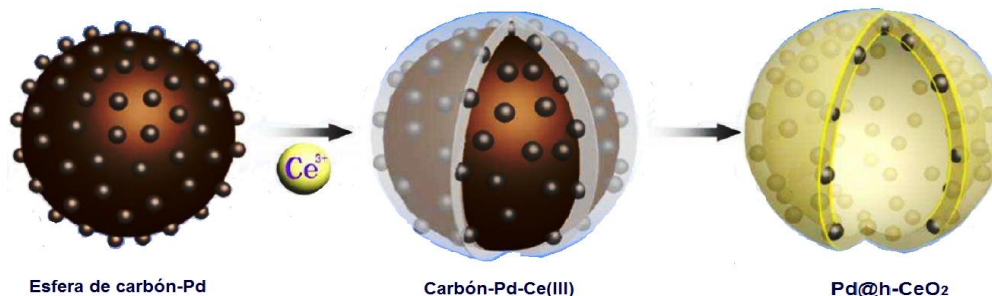


Figura 2. Esquema de la preparación de Pd@hCeO₂, el espacio vacío (hollow) en la estructura se obtiene por calcinación de la esfera de carbón. (Fuente: Ref. 11)

iii) Los *core-porous-shell* son materiales que presentan cavidades en el material que forma el shell. Estos materiales suelen ser representados como *core@m-shell*, donde “m” hace referencia a la presencia de mesoporos. Para su uso como catalizadores, las cavidades o poros permiten que los reactivos tengan acceso al core o recubrimiento interno que forman el nanomaterial. La porosidad de estos materiales puede ser obtenida durante la síntesis o bien por el ataque sobre el shell utilizando calcinación o alguna sustancia química. La técnica utilizada para obtener la porosidad en estos materiales depende principalmente de la reactividad intrínseca del shell[16]. Dentro de los métodos más comunes para generar sistemas porosos, se encuentra la utilización de sustancias orgánicas empleadas como plantilla, que posteriormente son removidas en alguna etapa siguiente de la síntesis[17].

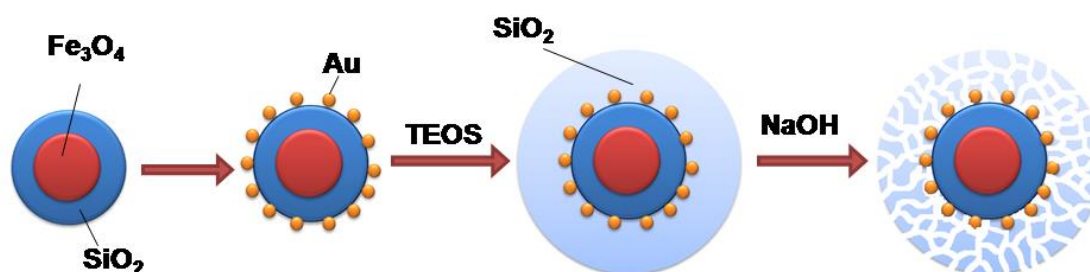


Figura 3. Esquema de síntesis Fe₃O₄@SiO₂/Au@m-SiO₂, la porosidad en este sistema ha sido obtenido a través de un tratamiento con NaOH concentrado.

(Fuente: elaboración propia)

Métodos de síntesis de nanoestructuras *core@shell*

La estrategia utilizada en la preparación de las CSNs depende en gran medida del uso o aplicación que se le desea dar a la nanoestructura. Diversos métodos de síntesis han sido reportados para la preparación de CSNs, tales como hidrotérmico [18], sol-gel[4], microemulsión[19], además de otras técnicas de mayor complejidad como la deposición de capas atómicas[8]. El SiO₂ es uno de los materiales más utilizados en el desarrollo de CSNs, pudiendo formar parte tanto del core como del shell. Una manera sencilla y versátil de producir micro y nano-esferas de óxidos de silicio, SiO₂, es el denominado método de Stöber [20]. Este método se basa en la hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato (TEOS), catalizado por un ácido o una base. Las partículas preparadas por este método poseen una estrecha distribución de tamaño, con una desviación standard en el tamaño promedio de las partículas menores al 5%. Dentro de las ventajas de esta metodología es que mediante un exhaustivo control de las condiciones experimentales se puede controlar el tamaño, la porosidad y la morfología de las partículas[21,22]. Por otro lado, se puede conseguir un recubrimiento homogéneo de sílice sobre diversos núcleos nanoestructurados[23]. Adicionalmente, se han reportado materiales nanoestructurados de Al₂O₃[24], ZrO₂[25], TiO₂[26] y SnO₂[27] preparados por el método de Stöber en que se ha modificado la naturaleza del alcóxido precursor, la temperatura y la concentración de la base.

Otra metodología ampliamente empleada en la síntesis de nanopartículas es la denominada síntesis solvotérmica. Este método considera el uso de un disolvente depositado en un reactor cerrado en condiciones de presión y temperatura moderadamente altas, que facilitan la interacción de los precursores. En comparación con aquellos métodos que requieren calcinación y molienda, como sol-gel, coprecipitación y reacciones en estado sólido, que tienden a dar como resultado la formación de aglomerados y la degradación de la superficie, el proceso solvotérmico mantiene las partículas en disolución durante todo el proceso, pudiendo obtenerse fácilmente nanomateriales no agregados.

En el caso particular de las nanopartículas magnéticas formadas a partir de óxido de hierro, diversas metodologías de síntesis han sido desarrolladas para lograr un control del tamaño de partícula, polidispersidad, morfología y propiedades magnéticas, destacándose el denominado método poliol[28] para preparar compuestos inorgánicos. Este método es una ruta sol-gel eficaz en la síntesis de

nano y micropartículas magnéticas con forma y tamaño controlados[29]. Los polioles utilizados como disolventes, por ejemplo, el etilenglicol, ofrecen propiedades interesantes debido a su alta constante dieléctrica, que permite disolver compuestos inorgánicos, y relativamente alto punto de ebullición que ofrecen un amplio rango de temperaturas de operación. Por otro lado, los polioles también sirven como agentes reductores y estabilizantes para controlar el crecimiento de las partículas y prevenir la agregación entre ellas[30].

Aplicación catalítica de estructuras *core@shell*

Dentro de los desafíos que enfrenta actualmente la Catálisis Heterogénea se encuentra el desarrollo de sistemas catalíticos altamente activos, selectivos y amigables con el ambiente. Una alternativa efectiva para enfrentar este reto es mediante el uso de nanocatalizadores con estructura *core@shell*, en las que se puede destacar[31]:

- i) El uso de *core* nanoestructurado como soporte permite construir recubrimientos con una nano-arquitectura mejorada en término de porosidad, área superficial y grupos funcionales expuestos. Estas propiedades pueden generar un rendimiento catalítico superior de la sustancia utilizada como recubrimiento si se compara con la misma sustancia sin la estructura *core@shell*.
- ii) La sinergia entre el *shell* y el *core* puede generar un mayor rendimiento y/o selectividad en alguna determinada reacción catalítica.
- iii) La combinación de las propiedades del *core* y del *shell* pueden permitir un mejoramiento en la aplicación catalítica. Particularmente el uso de nanocatalizadores separables magnéticamente, favorecen el proceso de recuperación del catalizador, sin la pérdida de la eficiencia catalítica.

En el área de la Catálisis, la nano-arquitectura tipo *core@porous-shell* ha permitido el desarrollo de materiales porosos que favorecen la difusión de los reactivos hacia la fase activa. Se ha reportado para el catalizador $\text{SiO}_2/\text{Pd}@m\text{-SiO}_2$ [4] una síntesis que consiste en encapsular nanopartículas de Pd soportadas sobre partículas de SiO_2 , por medio de una segunda capa de sílice en presencia de un surfactante catiónico. La alta actividad y selectividad en la oxidación del alcohol bencílico sobre este material, es atribuido a la nano-arquitectura porosa que le confiere selectividad

por forma, y que el tamaño de poro puede discriminar entre dos alcoholes que tienen solo una ligera diferencia en su tamaño molecular[4]. Por otro lado, esta configuración también contribuye a proteger a la fase activa del envenenamiento durante la reacción. Así, para el sistema Ni/Al₂O₃@Sil-1 empleado en el reformado de metano se ha reportado que el tamaño del shell formado por la zeolita protege al catalizador de níquel del envenenamiento por los vapores alcalinos producidos durante la reacción[32].

Otro problema que afecta a los catalizadores heterogéneos tradicionales formados por metales soportados, es la pérdida de la fase activa por lixiviación cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida, y la sinterización de la partícula metálica. La propuesta de confinamiento de NPs metálicas en estructuras CSNs porosas, es otra forma de enfrentar esta problemática, ya que al estar la partícula metálica confinada dentro de una estructura permite conseguir que la actividad se mantenga durante varios ciclos catalíticos sin pérdida de la fase activa, así como tampoco un incremento significativo del tamaño de partícula. De esta manera, se ha reportado que catalizadores de Pt utilizados en la reacción de hidrogenación del 2-buteno[33], han sido exitosamente encapsulados, inhibiendo la sinterización inducida por la temperatura de operación. El aumento en la estabilidad térmica ha sido comprobado al someter a los materiales a un tratamiento de calcinación sobre los 800°C sin observar un incremento en el tamaño de los cristales de Pt, lo que contrasta con los materiales sin encapsular que sinterizan a temperaturas inferiores a los 600°C[33]. Por lo tanto, existe un consenso en la literatura que el mejoramiento en las propiedades catalíticas de los materiales nanoestructurados puede ser atribuido a los cambios en las propiedades fisicoquímicas de la superficie de los materiales debido al bajo tamaño (< 5 nm), con partículas de metal o de óxido metálico con baja superficie de coordinación[34]. Adicionalmente, el desarrollo de nano-soportes del tipo *core@multi-shell* permite que el tamaño, forma o cristalinidad del shell se modifiquen de manera controlada para mejorar su desempeño catalítico en términos de actividad, selectividad y estabilidad operativa.

Hidrogenación selectiva aldehído α , β -insaturados

La hidrogenación selectiva de sustratos orgánicos que contienen varios grupos funcionales insaturados es un paso importante en la preparación industrial de varios productos de interés[35]. En Química Fina, la hidrogenación selectiva de aldehídos

α,β -insaturados tiene un elevado interés debido a que alguno de sus productos son de importancia en la industria. Los aldehídos α,β -insaturados, como el citral, crotonaldehído y cinamaldehído, son moléculas que se encuentran en la naturaleza responsables del aroma característico de algunas plantas. La hidrogenación selectiva de estas moléculas son interesantes en la industria farmacéutica y cosmética ya que algunos de sus productos son moléculas de partida en la síntesis de producto de mayor valor. En particular, el cinamaldehído (CAL) se utiliza principalmente como una molécula de prueba en la producción catalítica de hidrocinaldehído (HCAL), alcohol cinámico (COL) y la hidrogenación a 3-fenil-1-propanol (HCOL)[6], como se muestra en Figura 4.

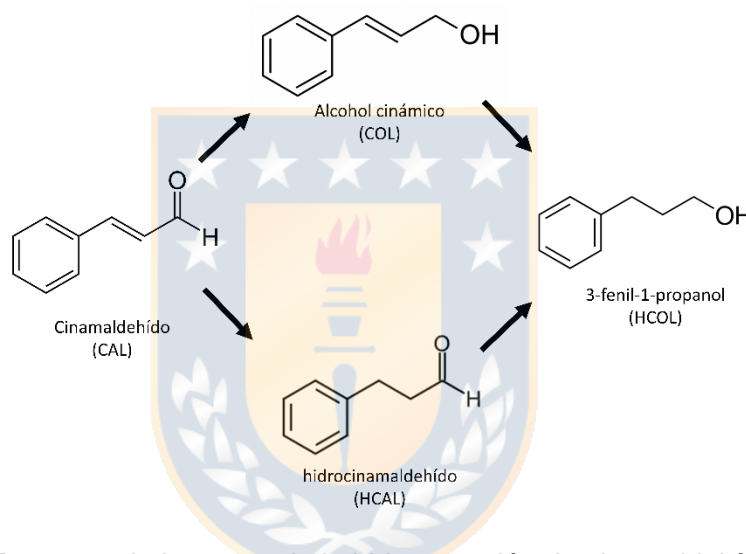


Figura 4. Esquema de las rutas de la hidrogenación de cinamaldehído. (Fuente: elaboración propia)

Al igual que otros aldehídos α,β -insaturados, el CAL presenta la dificultad de que la hidrogenación del doble enlace $C=C$ es tanto cinética como termodinámicamente más favorecida que la hidrogenación del grupo $C=O$ [36]. Uno de los productos de mayor interés de la hidrogenación del CAL es el COL de gran demanda comercial debido a su uso en la industria farmacéutica[37]. Por otro lado, se ha reportado que la hidrogenación de la CAL sigue un mecanismo de Horiuti-Polanyi que funciona a través de los estados adsorbidos $di-\sigma C=O \eta^2$, $di-\sigma C=C \eta^2$ y / o $di-\pi \eta^2$ [38]. Por lo tanto, la adsorción competitiva de los enlaces $C=C$ y $C=O$ del CAL en la superficie metálica del catalizador, requiere disminuir la energía de interacción del enlace $C=C$ con la superficie del metal para aumentar la selectividad hacia la formación del COL.

Para aumentar la selectividad hacia la formación del COL se han desarrollado diversas estrategias tales como el uso de catalizadores bimetálicos[39], control del tamaño de partícula del metal[40], modificación del soporte[41] e incorporación de promotores [37], entre otros.

Entre los metales de transición, la fase activa más reportada en la hidrogenación de CAL es el platino (Pt)[42-46]. La selectividad de esta fase activa hacia la formación de alcohol insaturado es atribuida a los defectos geométricos y electrónicos del metal[45], que pueden ser mejorados mediante la incorporación de un segundo metal[47] o por una modificación del tamaño de partícula[44]. Recientemente, Durndell et. al.[43] han reportado en catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/SBA-15 un aumento en la producción selectiva de COL para tamaños de cristal metálico mayor a 3 nm. Este comportamiento es atribuido al aumento de la interacción repulsiva entre la densidad electrónica del grupo fenilo y la superficie del metal[43]. Además, Plomp et al.[40] han reportado un estudio sobre el efecto del tamaño del cristal de Pt en sistemas soportados sobre nanofibra de carbono (NFC), donde la adsorción preferencial del grupo fenilo en la superficie del soporte oxigenado (soporte no polar) favorece la hidrogenación del grupo C=O, incluso en nanopartículas de Pt con un tamaño promedio de 1,8 nm.

Otra estrategia utilizada para mejorar la selectividad hacia COL en catalizadores de metales nobles es el uso de óxidos reducibles en el soporte, como TiO₂[47], SnO₂[42], CeO₂[48], ZnO[49], entre otros. Se ha reportado que la presencia de óxidos reducibles pueden modificar el comportamiento de quimisorción de H₂ y CO₂ en metales de los grupos 8, 9 y 10 posterior a una reducción a alta temperatura (> 300°C), atribuido al denominado efecto SMSI, por sus siglas del inglés *Strong Metal Support Interaction*[50]. Este efecto se puede explicar por la presencia de especies parcialmente reducidas del óxido que se depositan alrededor de la partícula metálica, promoviendo la interacción con el átomo de oxígeno del grupo C=O, lo que aumenta la electrofilia del carbono del carbonilo, haciéndolo más reactivo y favoreciendo de esta manera su hidrogenación[51]. Debido a sus características, tales como estabilidad química, estabilidad térmica y propiedades electrónicas[52] el TiO₂ es uno de los óxidos reducibles más reportados, a pesar algunas desventajas tales como su baja área superficial y formación de una dispersión lechosa cuando el catalizador en polvo de TiO₂ se mezcla en agua, dificultando la separación sólido-líquido. Para catalizadores de Pt/TiO₂ utilizados en la reacción de hidrogenación de

CAL se ha reportado que el efecto SMSI es responsable de la mayor actividad y selectividad hacia la formación del alcohol primario[46]. Adicionalmente, para catalizadores de Pt sobre soportes mesoporosos de TiO₂-SiO₂ se ha reportado una elevada actividad y selectividad en la hidrogenación de CAL hacia la formación de COL, atribuido al confinamiento del Pt en la estructura porosa que inhibe la agregación y pérdida de especie activa[6].

Otro factor que para catalizadores metálicos afecta la selectividad hacia COL es la adición de especies que por sí solas no presentan actividad catalítica, sin embargo, adicionadas al sistema pueden promover la actividad y/o selectividad del catalizador. El estudio de sistemas catalíticos de CeO₂, un óxido parcialmente reducible producto del par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺, indica que en la estructura CSNs Pt@CeO₂ se maximiza la interface entre el core metálico y el shell de CeO₂ logrando bajo una presión de H₂ de 1 atm una conversión superior al 95% con una selectividad del 87% hacia el HCAL después de 5 h de reacción[53]. Por otro lado, al SnO₂ también se le ha atribuido propiedades de promotor, ya que las especies oxidadas, que pueden actuar como ácido de Lewis, interactúan con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo promoviendo su hidrogenación[54]. Por otro lado, catalizadores de Pt dopados con Sn, presentan una interacción Pt-Sn que modifica la capacidad hidrogenante del Pt, inhibiendo la hidrogenación del grupo C=C[55].

Una forma de mejorar el comportamiento catalítico de sistemas a base de Pt como fase activa, es utilizar una configuración del tipo *core@shell*, con un núcleo magnético que permita una fácil separación[53] por un campo magnético externo, aislado por una capa de óxido, que podría actuar como soporte para depositar las nanopartículas del metal.

A partir de lo anteriormente expuesto, en esta tesis se propone la síntesis y caracterización de catalizadores de platino nanoestructurados del tipo *core@multi-shell*. Estos materiales estarán formados por un núcleo magnético de Fe₂O₃ recubierto por una primera capa de SiO₂. La superficie de SiO₂ será modificada con un segundo recubrimiento de un óxido reducible de TiO₂, SnO₂ o CeO₂ sobre el que se dispersará el platino metálico. La fase activa posteriormente será recubierta nuevamente con otra capa de SiO₂ en presencia de una plantilla orgánica, que al ser removida generará la porosidad necesaria para acceder a la fase activa de Pt. Todos los materiales serán utilizados como catalizadores en la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído en fase líquida.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis de investigación

- La incorporación óxidos parcialmente reducibles en la estructura *core@shell* tendrá un efecto promotor en la selectividad hacia la hidrogenación del grupo C=O en aldehídos α,β -insaturados al favorecer el efecto SMSI entre la nanopartículas metálica y el shell
- La estructura *core@shell* inhibirá la lixiviación de la partícula metálica manteniendo la actividad en ciclos catalíticos sucesivos



Objetivos

Objetivo general

Sintetizar catalizadores de Pt con estructura porosa tipo *core@shell*, formada por un core de Fe_3O_4 recubierto con SiO_2 y TiO_2 u SnO_2 para ser utilizados en reacción de hidrogenación selectiva de aldehídos α , β -insaturados.

Objetivos específicos

1. Sintetizar nanoestructura tipo *core@shell*, formado por un core de Fe_3O_4 NPs recubierto con SiO_2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).
2. Modificar la estructura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ con un shell de TiO_2 , SnO_2 u CeO_2 .
3. Inmovilizar Pt NPs sobre las estructuras *core@shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$, protegidas con un segundo shell poroso de SiO_2 .
4. Evaluar la actividad y selectividad de los nanocatalizadores en la reacción de hidrogenación en fase líquida de cinamaldehído como molécula test.
5. Caracterizar los sistemas preparados antes y posterior a la reacción catalítica.
6. Evaluar la estabilidad de los sistemas en ciclos catalíticos.

2. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de nano-catalizadores

Los materiales se sintetizan a través de etapas sucesivas de recubrimiento de los precursores sobre las nanopartículas de óxido de hierro utilizadas como núcleo de la estructura. En la Figura 5 se muestran las sucesivas etapas de síntesis, y a continuación se describe el detalle de cada una de estas etapas.

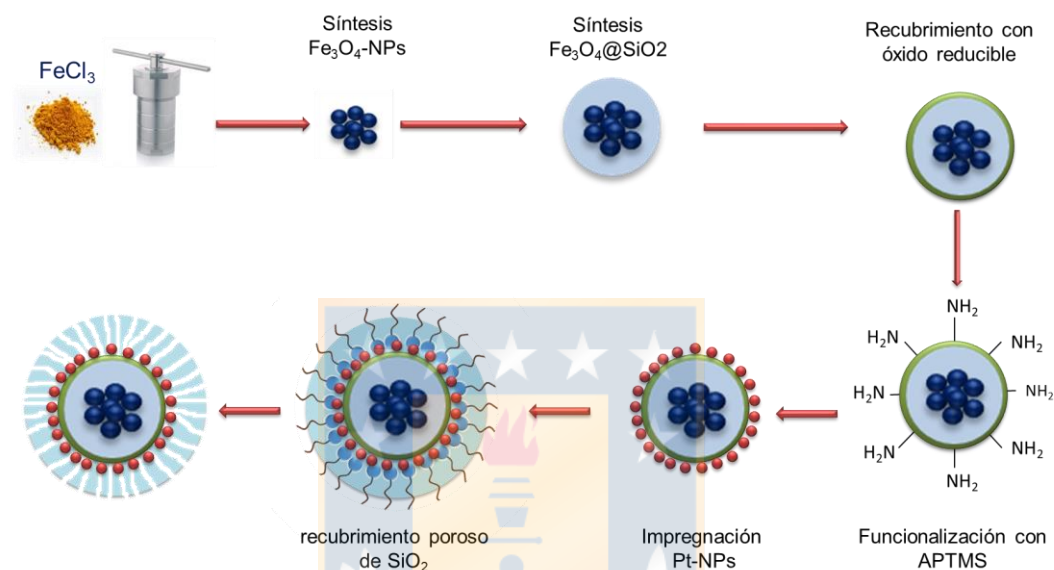


Figura 5. Etapas involucradas en la síntesis de los materiales. (Fuente: elaboración propia)

3.1.1. Síntesis nanoestructuras *core@shell* de Fe₃O₄@SiO₂

Las Fe₃O₄ NPs se sintetizan utilizando una síntesis solvotermal [23]. Se disuelven 10 g de PVP K30 en 300 mL de etilenglicol usando agitación magnética y ultrasonido. Luego se agregan 13 g de FeCl₃.6H₂O manteniendo la agitación en 1000 rpm por 2 h antes de incorporar 18 g de acetato de sodio (CH₃COONa). La mezcla se mantiene en agitación vigorosa por 4 h, antes de ser trasvasijada a vasos de teflón que se colocan en reactores autoclave que se llevan a una estufa a 200°C por 8 h. El sólido obtenido es separado magnéticamente, lavado 3 veces con una mezcla etanol-agua (50% en volumen) y secado por una noche a 50°C.

Para generar el primer recubrimiento con SiO₂ sobre las Fe₃O₄ NPs se utiliza el denominado método de Stöber[20]. De las nanopartículas de Fe₃O₄, preparadas anteriormente, 300 mg son dispersadas en una mezcla formada por 180 mL etanol, 60 mL agua desionizada y 10 mL NH₃(ac) (28% en masa). Luego 2 mL de TEOS

disuelto en 60 mL de etanol se adicionan por goteo a la dispersión, que se mantiene en agitación mecánica por 6 h a 450 rpm. El sólido obtenido es separado magnéticamente, lavado 3 veces con etanol y secado por una noche a 50°C.

3.1.2. Recubrimiento con óxidos reducibles

Dependiendo de la naturaleza del precursor del óxido reducible, el recubrimiento sobre la estructura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ se realiza mediante un método de Stöber modificado[26] o un método solvotermal[56]. Los óxidos de titanio (TiO_2) y estaño (SnO_2) se depositan a partir de los alcóxidos butóxido de titanio (IV) (BT) y ter-butóxido de estaño (IV) (TBE) respectivamente. Inicialmente 300 mg de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ son dispersadas en 200 mL de etanol absoluto y 1 mL de $\text{NH}_3(\text{ac})$ (28% en masa) en ultrasonido por 30 min. A continuación, se adiciona gota a gota a la dispersión 1.5 mL del alcóxido precursor disuelto en 20 mL de etanol, y se mantiene en agitación por 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla es calentada a 65°C y se mantiene en reflujo por 3 h. El material es separado magnéticamente, lavado 3 veces con etanol y secado por una noche a 50°C.

Debido a la imposibilidad de conseguir un alcóxido de cerio comercial, se utiliza una ruta solvotermal para depositar el CeO_2 . Este método utiliza nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor, D-xilosa ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) como agente reductor y urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente de nucleación[57]. Inicialmente 300 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ son dispersados en 200 mL de etanol, luego se agrega a goteo 60 mL de una disolución acuosa de xilosa (6.0 g), urea (1.2 g) y nitrato de cerio (200 mg) bajo una agitación mecánica de 400 rpm. La dispersión se mantiene en agitación por 2 h y luego es transferida a un vaso de teflón en un reactor autoclave que es calentado a 160°C por 20 h. El sólido obtenido se separa por imantación, lavado 3 veces con etanol y secado por una noche a 50°C. Todos los materiales preparados, incluida la estructura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, se calcinan a 500°C por 6 h, para obtener los respectivos óxidos en la superficie denominados

Tabla 1. Materiales recubiertos con un segundo shell de un óxido reducible

Sistema	Denominación
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	@ SiO_2
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	@ TiO_2
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$	@ SnO_2
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2$	@ CeO_2

3.1.3. Deposición de nanopartículas de Pt

La deposición de Pt metálico sobre las estructuras *core@shell* se realiza sobre la superficie de los materiales, previamente funcionalizada con grupos amino[4], mediante etapas sucesivas de impregnación-reducción. Inicialmente 1.0 g de material ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx}$; Me=Ti, Sn o Ce) es dispersado en 100 mL de tolueno seco y contactado con 1.0 mL de (3-aminopropil) trietoxisilano (APTMS) en condiciones de reflujo por 24 h. El sólido es separado magnéticamente, lavado 3 veces con una mezcla acetona:tolueno (3:1 en volumen) y secado por una noche a 50°C. Posteriormente, el material funcionalizado $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-NH}_2$ (Me=Ti, Sn o Ce) es dispersado en 100 mL de agua desionizada y contactado con 7.32 mL de $\text{K}_2\text{PtCl}_6(\text{ac})$ 0.007 mol L⁻¹ bajo agitación mecánica por 4 h. Transcurrido este tiempo, 1.13 mL de $\text{NaBH}_4(\text{ac})$ 0.05 mol L⁻¹ es agregado a la mezcla dejándolo reaccionar por 30 min. El sólido es separado con un imán y lavado 3 veces con agua desionizada. El proceso anterior es repetido cuatro veces, de manera de obtener sobre cada una de las estructuras una carga metálica nominal de 5% de Pt y la primera serie de catalizadores denominada

Tabla 2. Catalizadores de Pt recubiertos con un segundo shell de un oxido reducible

Sistema	Denominación
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-Pt}$	@SiO ₂ -Pt
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Pt}$	@TiO ₂ -Pt
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2\text{-Pt}$	@SnO ₂ -Pt
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2\text{-Pt}$	@CeO ₂ -Pt

3.1.4. Recubrimiento poroso de SiO₂

La generación del recubrimiento poroso sobre los materiales con Pt se realiza utilizando un método de Stöber modificado[58]. Este método utiliza como plantilla y estabilizante de las nanopartículas el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y como catalizador básico la trietanolamina (TEA). Inicialmente, 6.0 g de CTAB y 20 uL de TEA son disueltos en 60 mL de agua. Luego, 150 mg de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn o Ce) se dispersan en la mezcla y se agitan mecánicamente a 200 rpm y 60°C por 1 h. A continuación, una disolución de 2 mL de TEOS disueltos en 18 mL de ciclohexano se agrega por goteo a la dispersión, manteniéndola en reflujo por 12 h. Para remover la plantilla orgánica el sólido se

separa con un imán y se dispersa en una disolución etanólica 25% m/V de NH_4NO_3 que es calentada a 70°C en condiciones de reflujo. Finalmente, el material es separado magnéticamente, lavado 3 veces con etanol y secado a 50°C y la segunda serie de catalizadores con recubrimiento poroso denominada:

Tabla 3. Catalizadores de Pt con porosidad en el shell

Sistema	Denominación
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$	@ $\text{SiO}_2\text{-Pt@}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$	@ $\text{TiO}_2\text{-Pt@}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$	@ $\text{SnO}_2\text{-Pt@}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$	@ $\text{CeO}_2\text{-Pt@}$

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM)

El estudio morfológico y composicional de los materiales se realiza por microscopía electrónica de transmisión, TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*. El equipo utilizado es un microscopio HR-TEM FEI Modelo Tecnai ST F20 2005 de 200 kV, equipado con modo STEM (*Scanning transmission electron microscopy*), detector EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), y cámara CCD (*Charge Coupled Device*). La modalidad STEM con la que cuenta este equipo está formado por un microscopio de transmisión acoplado a un sistema de bobinas deflectoras, que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. De esta manera se obtiene una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales que pueden ser detectadas y monitorizadas en función de la posición del haz. La versatilidad del modo STEM permite combinar la alta resolución de un microscopio de transmisión convencional para formar imágenes nítidas y las posibilidades de análisis (microanálisis, espectroscopia, y otros) de un microscopio de barrido. Previo al análisis, la muestra es dispersada en etanol, depositada sobre una grilla de Cobre HC300-Cu de 300 mesh y sometida a un tratamiento de limpieza superficial por plasma (*plasma cleaning*).

3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los materiales se estudia por Difracción de Rayos X (DRX) de polvo. El análisis se lleva a cabo en un espectrómetro de rayos X, Ragaku

3700 E. Este equipo utiliza la radiación correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$ del anticátodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA CuK}_{\alpha}$), con un filtro de níquel para eliminar la línea K_{β} . La muestra en polvo es montada por compactación sobre un porta-muestra, para luego ser sometida al barrido de radiación en el rango $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ a intervalos de 2°min^{-1} . La identificación de las fases cristalinas se realiza mediante la comparación de las líneas de difracción obtenidas con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.2.3. Adsorción-desorción $\text{N}_2(\text{g})$ a -196°C (BET)

El estudio textural de los materiales se realiza por isoterms de adsorción-desorción de $\text{N}_2(\text{g})$ a -196°C . Las medidas de fisisorción fueron realizadas en un equipo Micromeritics TriStar 3020, provisto de dos tubos, uno que contiene la muestra y el otro se utiliza como referencia. Previo al análisis, la muestra es sometida a un tratamiento de limpieza superficial por un proceso de desgasificación con flujo de $\text{N}_2(\text{g})$ a través de la muestra calentada a 120°C durante 1 h. Luego ambos tubos del equipo son llenados con $\text{N}_2(\text{g})$ a temperatura y presión ambiente, y enfriados posteriormente a la temperatura de evaporación del nitrógeno líquido (-196°C). Producto de la adsorción de nitrógeno en la superficie de la muestra se genera una diferencia de presión respecto al tubo de referencia, la cual es registrada por el equipo, y permite detectar los cambios de presión y el volumen de $\text{N}_2(\text{g})$ adsorbido. Con estos datos experimentales y utilizando la ecuación linealizada del modelo de adsorción desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET), se obtiene la capacidad de la monocapa, y la superficie específica del sólido. La distribución de poro se obtiene utilizando la misma data experimental, con el método B.J.H. (Barret, Joyner y Halenda). A partir de este método se obtiene la variación del volumen de poros en función del tamaño de poros correspondiente, al considerar el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o la desorción capilar. Este método se emplea principalmente para calcular la distribución del tamaño de poro bajo la suposición de una forma cilíndrica. Ambos métodos poseen restricciones de aplicación los cuales son procesados por el software y entregados directamente por el equipo utilizado.

3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducibilidad de los componentes de los materiales se determina empleando la técnica TPR, del inglés *Temperature Programmed Reduction*. Esta técnica consiste

en el calentamiento controlado de la muestra en un flujo gaseoso reductor. Las medidas experimentales se realizan en un equipo comercial Micromeritics TPD/TPR 2900. Para el procedimiento se requiere 50 mg del sólido al cual se le hace pasar un flujo de 50 mLmin⁻¹ de Ar, incrementando la temperatura a 120°C a una velocidad de calentamiento de 10°Cmin⁻¹, la que se mantiene durante 30 min para completar el proceso de secado de la muestra, y posteriormente enfriado hasta temperatura ambiente. Luego del tratamiento de secado, la muestra es calentada a una velocidad 10°C min⁻¹ mientras se hace pasar un flujo gaseoso reductor de 50 mL min⁻¹ formado por hidrógeno diluido en un gas inerte (5% H₂/Ar) hasta 800°C. El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD), por el cual pasa la mezcla reductora antes y después de circular por el reactor. La línea base del equipo indica que toda la mezcla reductora H₂/Ar que entra en el reactor es igual a la que sale. Cuando se inicia la reducción del material la cantidad de hidrógeno que sale del reactor disminuye a un mínimo para luego volver a la línea base, lo que produce un pico de reducción. La corriente de filamento del detector es de 50mA. Una trampa de alcohol isopropílico en nitrógeno retiene el agua formada durante la reducción evitando interferencia de esta en el análisis.

3.2.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

El comportamiento magnético de los materiales se estudia por magnetometría de muestra vibrante, VSM, del inglés *vibration sampler magnetic*. Las medidas fueron realizadas en un equipo Lakeshore 7400 series en un campo aplicado máximo de 20 kOe. El equipo es previamente calibrado con una esfera de níquel puro. Este instrumento es utilizado para caracterizar las propiedades magnéticas de los materiales en función del campo magnético aplicado. Algunas de las propiedades que puede medir son el momento magnético y la coercitividad de los materiales. El principio de funcionamiento del VSM es la Ley Inducción de Faraday, la cual establece que un campo magnético variable produce un campo eléctrico que puede ser medido, y entregar información acerca del campo magnético de la muestra. Durante el análisis se depositan aproximadamente 2 mg de la muestra en un porta-muestra con forma de cápsula farmacéutica que se adhiere a una varilla que se mueve en el eje z entre un electroimán que modifican el campo magnético externo. El campo magnético aplicado magnetiza la muestra y este momento magnético neto oscilante induce una fuerza electromotriz (fem) en la bobina de detección que es registrado por el equipo. El voltaje inducido es proporcional a la magnetización del

material.

3.2.6. Espectrometría de Plasma Inducido (ICP)

El contenido de Pt y Fe de los materiales se determina por espectrometría de Plasma Inducido, ICP, del inglés *Inductively Coupled Plasma*. La cuantificación fue realizada en un equipo ICP-OES, Perkinelmer optima 2100 DV ICP. La muestra es disuelta previamente en una mezcla de HNO₃:HCl 1:3 y diluida con agua destilada hasta obtener una concentración dentro del rango de detección del equipo. Esta técnica de análisis utiliza una fuente de plasma inductivo que genera la excitación de los electrones a niveles energéticos superiores, los cuales, al regresar a su estado basal emiten luz con una longitud de onda característica. La intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos del elemento presente, y es cuantificada por un espectrofotómetro de emisión óptico (OES). Esta técnica analítica permite una rápida identificación y detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

3.2.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

La superficie de los materiales se analiza por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Los espectros de XPS fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca STAIB Instruments modelo RQ-300 x-ray Source. La radiación monocromática usada como fuente de excitación es la de Al K_α ($h\nu=11486.6$ eV) operado a 75W. Los electrones emitidos son detectados por un espectrómetro que se encuentra a la salida del instrumento. Esta técnica entrega información valiosa respecto a la composición superficial del material y los distintos estados de oxidación de los elementos que lo componen. Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico y consiste en hacer insistir radiación monocromática a la muestra, que se encuentra en un ambiente de alto vacío, produciendo la expulsión de electrones de los diferentes niveles de energía. La energía cinética adquirida por los electrones está relacionada con la fuerza de enlace entre el electrón y el núcleo atómico. Esta energía es posible medirla con gran precisión pudiendo ser registrada en un espectro donde los electrones emitidos de un orbital dado le corresponden una señal en una posición diferente. A partir de la energía de la radiación incidente empleada y de la energía cinética de los electrones obtenida a partir de los espectros se calcula la energía de ligadura del electrón. Conocida la energía de ligadura de los picos más importantes de los

elementos de interés, se compara con los valores que se encuentran tabulados. Si un elemento forma parte de un compuesto, las bandas sufren desplazamientos con respecto a las de los metales reducidos, que permite estimar el estado de oxidación del elemento.

3.2.8. Dispersión de luz dinámica (DLS)

La carga superficial de los sistemas preparados se estima mediante medición del potencial Z (PZ) por dispersión de luz dinámica, DLS, del inglés *Dynamic Light Scattering*. Las medidas fueron realizadas en un equipo Zetasizer NanoZS usando como fuente de energía un láser que emite luz verde, donde el ángulo entre la muestra y el detector es 173°. Una dispersión acuosa de la muestra es depositada en una probeta provista de electrodos que es conectada en el equipo. El PZ no es posible medirlo directamente, se obtiene a partir de las fluctuaciones temporales de la intensidad de la luz dispersada. Estas fluctuaciones se relacionan con el movimiento de las partículas sometidas a un campo eléctrico que se mide en volt, con el que se calcula μ_e y se determina el PZ. El potencial zeta es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el PZ es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.

3.2.10. Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopia Infrarroja utilizada comúnmente en la caracterización de catalizadores, se utiliza como una técnica complementaria. Los espectros fueron obtenidos en un equipo Nicolet Magna IR 550 en condiciones atmosférica, provisto de un detector de sulfato de triglicina deuterada. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que se puede realizar el espectro para líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies. Inicialmente la muestra fue sometida a un proceso de deshidratación, calentando la muestra en una estufa a 100°C por 24 h. Posteriormente se prepara una pastilla de la muestra diluida en KBr en una proporción aproximada 1:100. Las condiciones del estudio fueron un número de barrido de 64, una resolución de 4 cm^{-1} , informado en transmitancia.

3.3. Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído y se lleva a cabo en un micro-reactor batch modelo Parr® 5513 equipado con controlador de temperatura y agitador mecánico, como el que se muestra en la Figura 6.

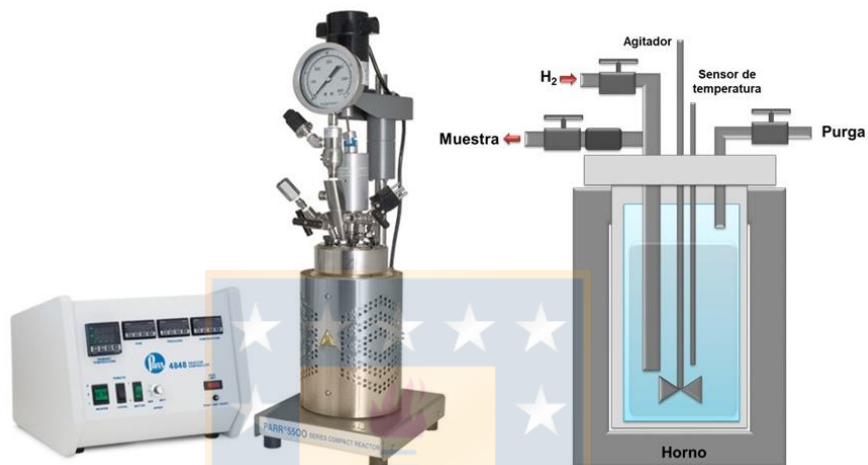


Figura 6. Micro-reactor Parr® 5513. (Fuente: elaboración propia)

Para el test catalítico se utilizan 30 mg de catalizador en 25 mL de ciclohexano como medio de la reacción a 100°C y 20 bar de H₂, en una relación molar catalizador:sustrato de 1:600. Para favorecer la generación del efecto SMSI, los catalizadores se activan en un flujo de H₂(g) de 30 mL min⁻¹ en una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹ hasta 500°C manteniéndolo isotérmico por 90 min. El material es enfriado en un flujo de N₂(g) con el fin de eliminar el hidrógeno adsorbido en la superficie y evitar una reacción violenta con el aire.

Para seguir el avance de la reacción se recolectan muestras periódicas tomadas desde el medio de reacción, que posteriormente son inyectadas en un cromatógrafo de gases HP 4890D provisto de un detector de ionización de llama (FID). Los productos son separados a través de una columna HP-5 15 m x 0.53 mm x 1.5 µm, usando N₂(g) como fase móvil. El programa cromatográfico empleado en la separación de los productos de la reacción consta de una etapa isotérmica a 100°C por 5 min y posterior calentamiento a 10°C min⁻¹ hasta 200°C para eliminar e identificar cualquier subproducto que pueda ser retenido en la columna. En la Tabla

4 se muestra el tiempo de retención para los productos de reacción determinados bajo estas condiciones.

Tabla 4. Tiempo de retención del reactivo y productos de reacción.

Especie	Tiempo de retención (min)
CAL	2.8
HCAL	1.5
COL	3.3
HCOL	2.1

La conversión y variación en la concentración de los productos durante la reacción es evaluada por medio de curvas de calibración, obtenidas a partir de los patrones de los compuestos involucrados en la reacción. La conversión y selectividad de la reacción se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones:

$$X_{CAL}(\%) = \frac{[CAL]_i - [CAL]_t}{[CAL]_i} * 100 \quad (1)$$

$$S_{producto}(\%) = \frac{[producto]_t}{[CAL]_i - [CAL]_t} * 100 \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y discusión de caracterización y actividad catalítica se presentan de acuerdo a los sistemas obtenidos durante las etapas de síntesis del material. Se comienza con la estructura base que corresponde a $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, luego con el efecto del contenido de Pt metálico (1% y 5%), el efecto de la naturaleza del óxido reducible (TiO_2 , SnO_2 , CeO_2) y finalmente el efecto del recubrimiento poroso de SiO_2 .

3.1. Caracterización del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

En este primer apartado se presentan los resultados de caracterización de la estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, material base para la síntesis de los catalizadores propuestos.

3.1.1. Microscopia electrónica de transmisión (HR-TEM)

La microscopia electrónica de transmisión se utiliza para estudiar la morfología y composición en cada una de las etapas de la síntesis de la estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. En las Figura 7 y Figura 8 se presenta la secuencia de micrografías TEM y análisis EDX para la síntesis del core y la estructura *core@shell*.

En la Fig 7a se observa micro-partículas dispersas de óxido de hierro con una morfología esférica regular del tipo “nano-flores” con un tamaño promedio de partícula de 230 nm. El histograma obtenido al contar 500 nanoestructuras muestra una estrecha distribución de partículas, corroborando la eficacia del método de síntesis para obtener el núcleo de los materiales. Las micrografías de las Fig. 7c y Fig. 7d muestran un acercamiento al material, que permite observar que las micropartículas están formadas por un cúmulo de nanopartículas de óxido de hierro de un diámetro aproximado de 20 nm. La morfología de estas partículas coloidales formadas por muchos nano-cristales individuales se atribuye al efecto del agente estabilizante (PVP) que controla la nucleación de las nanopartículas durante el proceso solvotermal[59]. Los resultados del análisis EDX en la Fig 7b confirma la presencia mayoritaria de hierro y oxígeno, y la presencia de trazas de cloro en el análisis es atribuida a residuos del precursor de hierro no removidos durante el proceso de lavado del material.

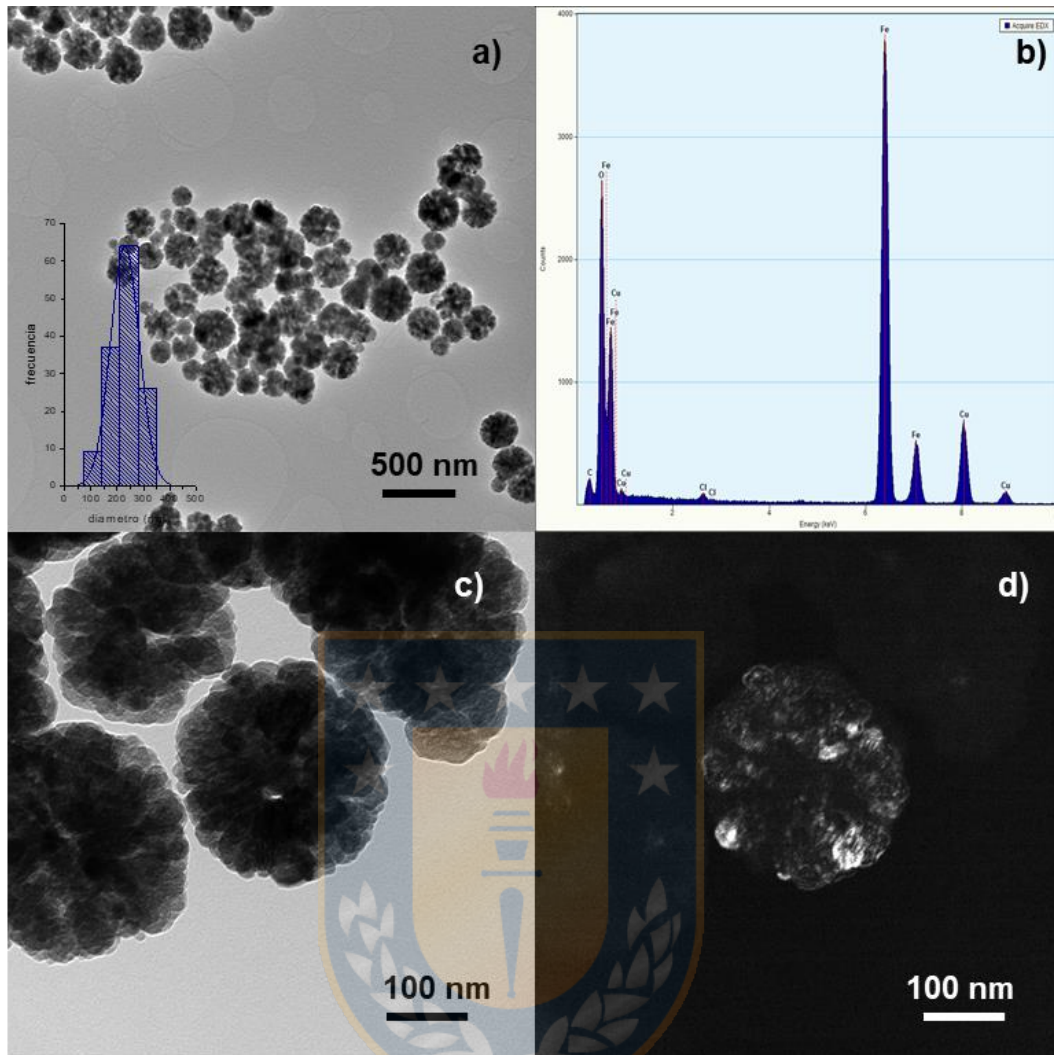


Figura 7. Micrografías TEM y resultados EDX para Fe₃O₄. (Fuente: elaboración propia)

En la Figura 8a se muestra una micrografía de las nanopartículas de óxido de hierro recubiertas por una capa homogénea de sílice antes del tratamiento de calcinación. El análisis EDX en la Fig. 5b muestra una disminución en la señal de Fe y O, y la aparición de una señal mayoritaria de Si producto del recubrimiento con SiO₂. En la Tabla 5 se muestra un diámetro promedio de la estructura Fe₃O₄@SiO₂ de 328 nm, que por diferencia con el promedio del core, se puede estimar un espesor promedio del recubrimiento de SiO₂ de 50 nm.

Tabla 5. Diámetros del *core* y de la estructura *core@shell* antes y después del proceso de calcinación.

	$d_{\text{Estructura}}$ (nm)	S_{BET} (m^2g^{-1})
Fe_3O_4	229 ± 55	14
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	326 ± 73	10
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	328 ± 75	9

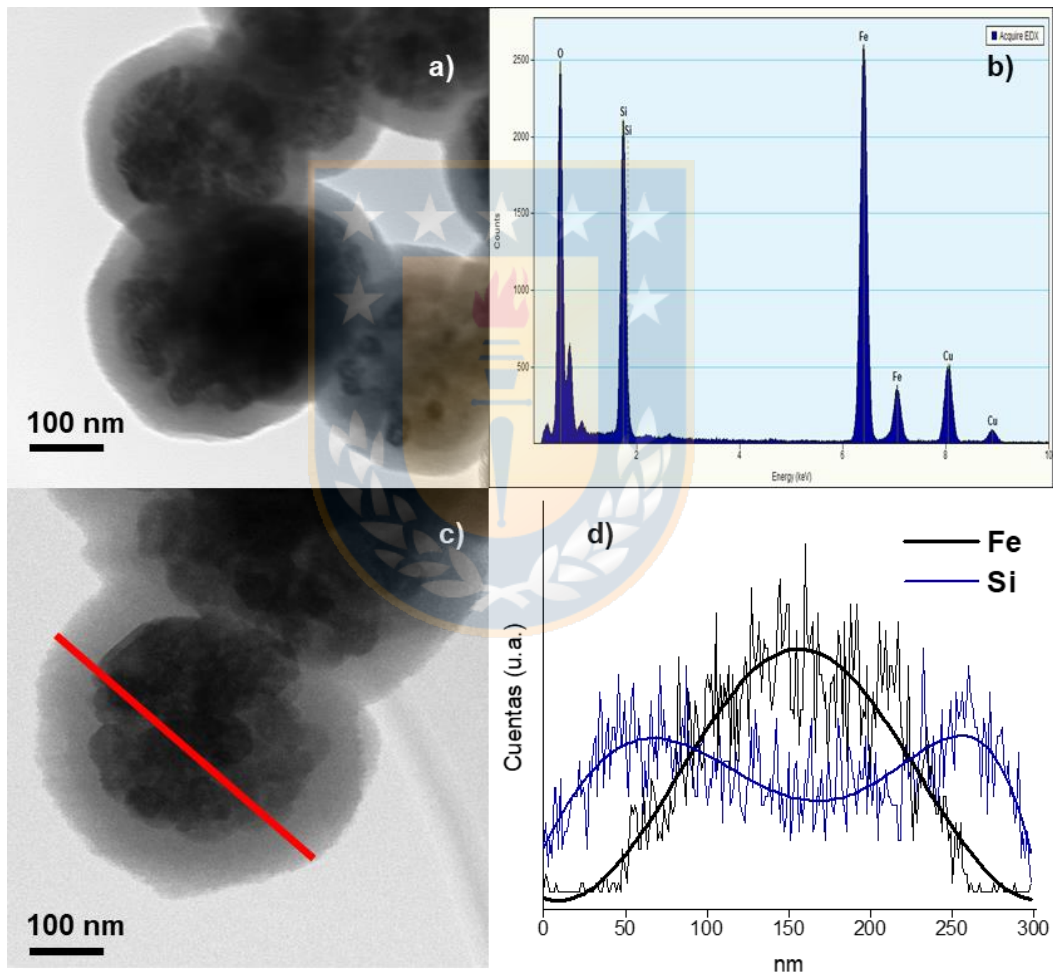


Figura 8. Micrografías TEM y resultados EDX para la estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.
(Fuente: elaboración propia)

En la Fig. 8c se observa que posterior al tratamiento de calcinación a 500°C, se mantiene la estructura *core@shell*. Por medio del modo STEM es posible hacer un barrido EDX a través de la sección diametral, destacada con una línea roja en la Figura 5c, permitiendo graficar el número de cuentas de cada elemento analizado durante el barrido, lo que se muestra en la Fig 8d. Este resultado confirma la formación de una estructura *core@shell* de morfología simétrica y homogeneidad del recubrimiento de SiO₂.

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 9 se presenta los difractogramas para las nanopartículas de Fe₃O₄ y para las estructuras *core@shell* antes y posterior al tratamiento de calcinación.

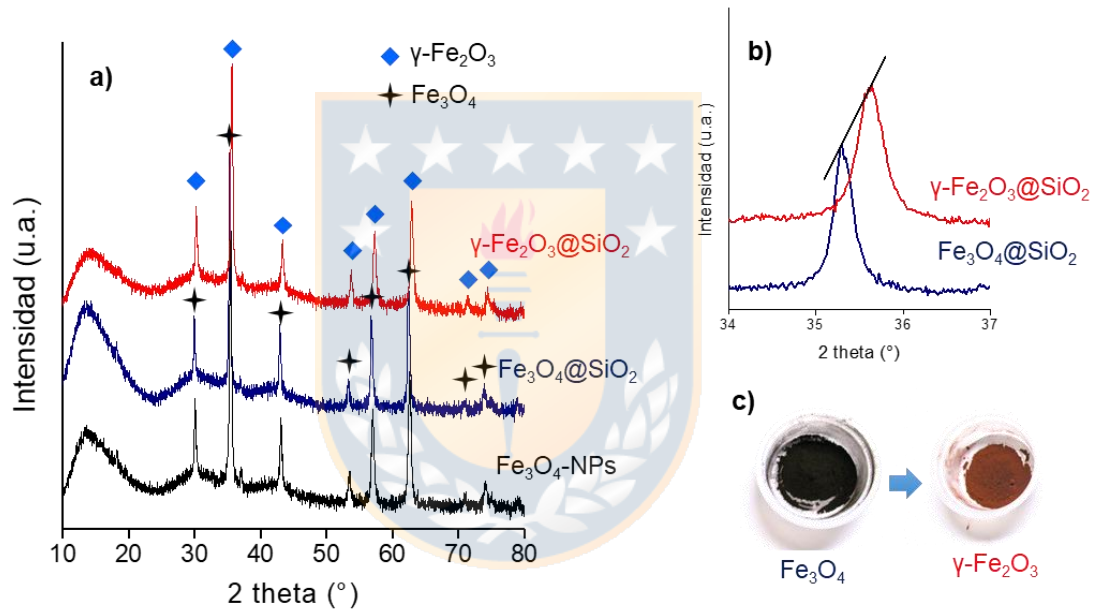


Figura 9. Difractogramas y fotos para Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ y Fe₂O₃@SiO₂. (Fuente: elaboración propia)

Las nanopartículas de óxido de hierro empleadas como núcleo y el material *core@shell* antes de la calcinación presentan los picos de difracción característicos de la estructura cúbica centrada en la cara de la magnetita, Fe₃O₄ (JCPDS 19-0629), correspondiente a una fase tipo espinela inversa. La obtención de este material se explica por el método empleado, en que se produce la reducción parcial de las especies Fe(OH)_x a Fe₃O₄ por medio de un proceso de deshidratación promovido por la presencia de etilenglicol (agente reductor) y la temperatura del

autoclave[29]. La disminución en la intensidad de los picos de difracción de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ se atribuye al menor contenido relativo de Fe_3O_4 en el material producto del recubrimiento con el shell de SiO_2 . El material luego es sometido a un tratamiento de calcinación a 500°C para poder ser comparado con los sistemas que se presentan en la sección 3.3. El material calcinado, que se muestra en rojo en la Fig. 9, no muestra cambios notables en el difractograma, sin embargo, un acercamiento al pico de difracción principal a $2\theta=35^\circ$ (Fig. 6b) muestra un desplazamiento a menor ángulo indicativo de un cambio en la fase cristalina. El perfil de difracción para la estructura calcinada indica la presencia de una estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ con picos característicos de la fase maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346). Este resultado es corroborado en forma macroscópica durante la síntesis por el cambio de coloración del negro (magnetita) al rojo (maghemita) tal como se muestra en la Fig. 9c.

3.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducibilidad de los componentes en la estructura *core@shell*, previo a la deposición de platino en la superficie, es estudiada por análisis TPR. En la Figura 10 se presentan los perfiles de reducción, normalizados por masa de material.

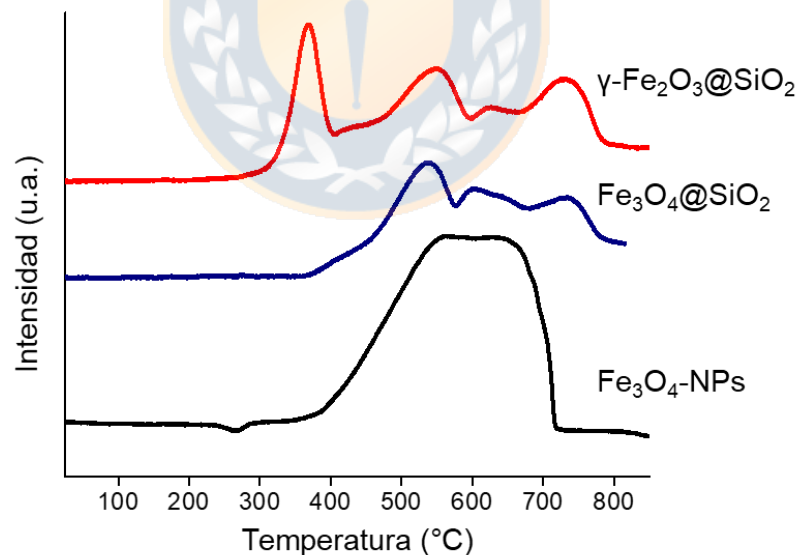


Figura 10. Perfiles de reducción para los materiales Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. (Fuente: elaboración propia)

El perfil de reducción para las Fe_3O_4 -NPs presenta una señal muy amplia sobre los 400°C atribuido a los procesos de reducción en etapas de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ y $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ [60]. Sobre los 400°C la estructura *core@shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ presentan picos de reducción de menor intensidad y mejor definidos, atribuido al menor contenido de óxido de hierro y la limitada capacidad de difusión del $\text{H}_2(\text{g})$ hacia el núcleo debido a la presencia del recubrimiento de SiO_2 . La estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$ presenta una primera señal centrada a los 375°C que se asocia a la reducción parcial de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ y los picos de menor intensidad sobre los 400°C a la formación de Fe metálico en etapas sucesivas de reducción. Estos resultados indican que todos los procesos de reducción se atribuyen a la reducción del óxidos de hierro en el núcleo de la estructura.

3.1.4. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

En la Figura 11 se muestran las curvas de magnetización a temperatura ambiente para el núcleo y las estructura *core@shell* normalizadas por masa de material.

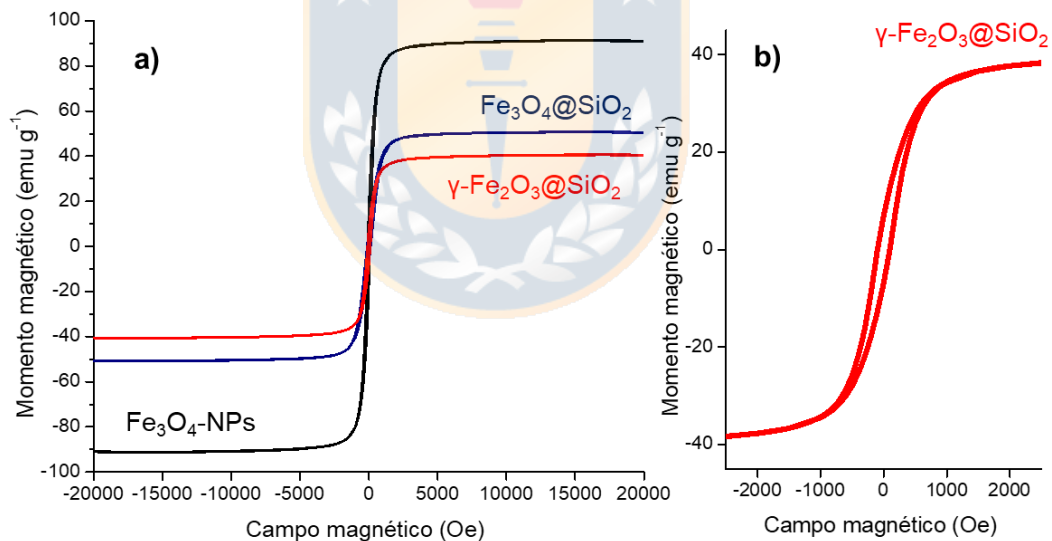


Figura 11. Curvas de magnetización para los materiales Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$. (Fuente: elaboración propia)

Los sistemas Fe_3O_4 -NPs y $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$ presentan curvas de magnetización con ausencia de un ciclo de histéresis, característico de materiales superparamagnéticos. La magnetización de saturación de 91 emu g^{-1} propia de la fase magnetita (Fe_3O_4) disminuye a 50 emu g^{-1} como consecuencia del

recubrimiento con SiO₂. El sistema Fe₂O₃@SiO₂, presenta una mayor disminución en la magnetización de saturación de 40 emu g⁻¹, además de la presencia de una estrecha curva de histéresis atribuido al cambio de fase hacia maghemita (γ-Fe₂O₃). El aumento en las propiedades de remanencia y coercitividad (Fig. 11b), así como del comportamiento ferrimagnético es atribuido al tamaño del cristal de γ-Fe₂O₃ que se encuentra delimitado por el recubrimiento de SiO₂[61]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por DRX y confirman la presencia de γ-Fe₂O₃ en el núcleo luego del proceso del calcinación. Cabe destacar que los valores de magnetización para la estructura Fe₂O₃@SiO₂ indican que será factible durante la evaluación catalítica separar el catalizador del medio de reacción mediante un campo magnético externo y volver a dispersarlo [62].

3.1.5. Superficie específica (BET)

La superficie específica de Fe₃O₄-NPs y de las estructuras *core@shell* se estudian por isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. En la Figura 12 se presentan las isothermas de los sistemas y en la Tabla 5 los valores de superficie específica. Las estructuras presentan curvas tipo II de acuerdo a la clasificación IUPAC[63], características de materiales no porosos. Las Fe₃O₄-NPs muestran la presencia de un pequeño ciclo histéresis atribuido a los espacios intra-particulares de la estructura tipo “nano-flores” observadas por TEM, ciclo de histéresis que desaparece producto del recubrimiento de SiO₂.

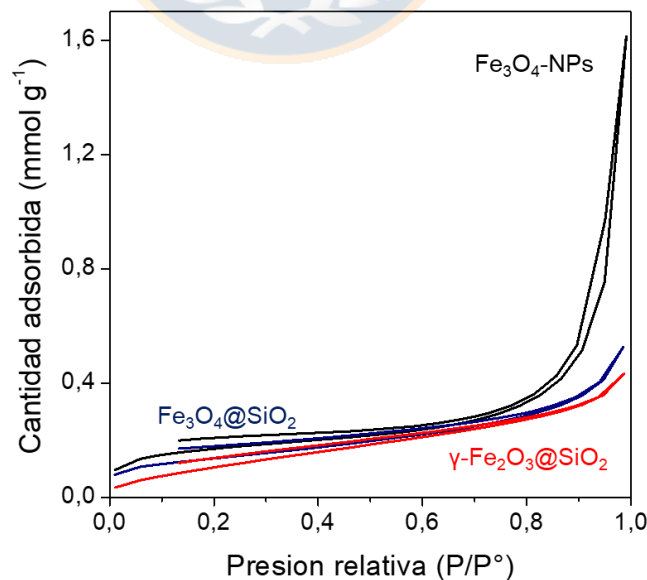


Figura 12. Isothermas de adsorción-desorción para Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ y Fe₂O₃@SiO₂. (Fuente: elaboración propia)

3.1.6. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Con el objetivo de favorecer la inmovilización del precursor PtCl_6^{2-} sobre la superficie del material $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, se procede a la funcionalización con el grupo (3-aminopropil) trietoxisilano (APTMS)[64]. En la Figura 13 se muestran los espectros de FTIR para las etapas de preparación de la estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

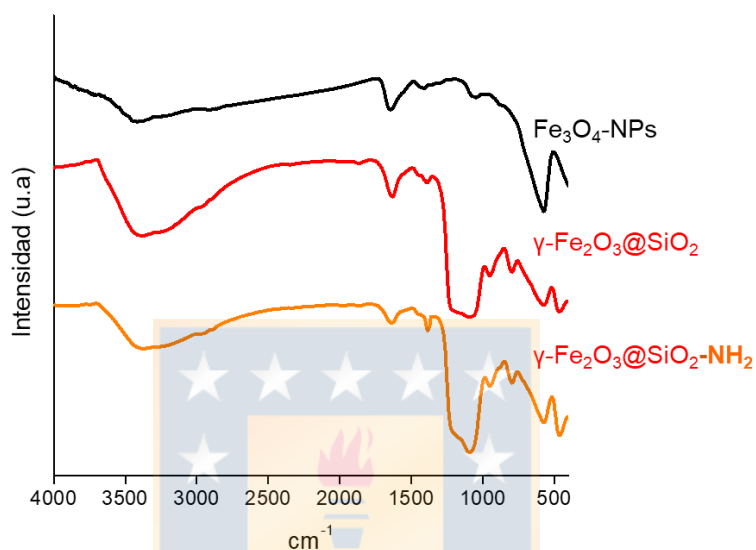


Figura 13. FTIR para los materiales Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.
(Fuente: elaboración propia)

Los sistemas indicados presentan señales a 3400-3500 cm^{-1} y 1649 cm^{-1} atribuidas a los modos de vibración estiramiento OH y flexión H-O-H respectivamente, del grupo Si-OH y del H_2O fisisorbida[65]. Las $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NPs}$ presentan una banda característica a los 580 cm^{-1} asociada al estiramiento en el enlace Fe-O, que es apantallada por la presencia del recubrimiento de SiO_2 . En el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ aparecen las bandas a 964 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} asociadas a la vibración de los enlaces Si-O y Si-O-Si respectivamente. Para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ se observa la presencia de una banda de baja intensidad a los 2900 cm^{-1} atribuida al grupo $-\text{CH}_2-$ y una disminución del modo de vibración de Si-OH atribuida a la inmovilización del APTMS a través de la formación de $(\text{Si-O})_x\text{Si}(\text{OCH}_3)_{3-x}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ [66]. Estos resultados indican que se ha conseguido funcionalizar la superficie del material con grupos $-\text{NH}_2$ que potencialmente permitirán optimizar la deposición del precursor K_2PtCl_6 .

3.2. Efecto del contenido de Pt sobre la estructura Fe₂O₃@SiO₂.

Una vez obtenido el sistema Fe₂O₃@SiO₂ funcionalizado con los grupos aminosilanos, se procede a depositar la fase activa de platino. Debido a que en reacciones de hidrogenación de cinamaldehído la selectividad hacia el alcohol insaturado depende del tamaño de partícula[43,67], para conseguir diferente tamaño de partículas se realizó un estudio en relación al efecto de la carga metálica de 1% y 5% de Pt nominal. Para conseguir un crecimiento controlado de la partícula de Pt, el sistema con una carga de 5% se prepara por una serie de cinco ciclos de impregnación-reducción de la sal precursora.

3.2.1. Espectroscopía de inducción de plasma (ICP)

El contenido de platino en la superficie y el de Fe en el núcleo, es determinado mediante el análisis por ICP cuyos resultados se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Contenido ICP de Pt y Fe para los sistemas @SiO₂-1%Pt y @SiO₂-5%Pt.

Sistema	Contenido de Pt* (%)	Contenido Fe** (%)
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -1%Pt	0.7 (1.0)	58
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt	3.5 (5.0)	56

*: contenido nominal en paréntesis; **: contenido nominal desconocido

El potencial zeta (PZ), obtenido por DLS, para Fe₂O₃@SiO₂-NH₂ es de -11.3 mV a un pH de 6.6. Este resultado indica que la modificación con APTMS aumenta la carga superficial del material comparado con el PZ= -30 mV reportado para SiO₂ al mismo pH[68]. Sin embargo, a pesar de la modificación con grupos aminos, la carga superficial de la nanoestructura mantiene un carácter negativo al pH de la dispersión, lo que disminuye la interacción con el precursor de Pt generando que la especie precursora PtCl₆²⁻ se deposite sobre la superficie del material por la interacción con el grupo -NH₂ inmovilizado y no por la especie protonada -NH₃⁺. Este resultado permite proponer que la nucleación ocurre alrededor de la zona modificada con los grupos aminos y no sobre la superficie de los grupos silanones remanentes del proceso de inmovilización, lo que tiene como efecto que el contenido real de Pt sea menor que el valor nominal.

3.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (HR-TEM)

La microscopia electrónica de transmisión fue empleada para estudiar la dispersión del platino sobre la superficie del material. En la Figura 14 se muestran las micrografías y los correspondientes histogramas de Pt para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ con una carga metálica nominal de 1% y 5% de Pt.

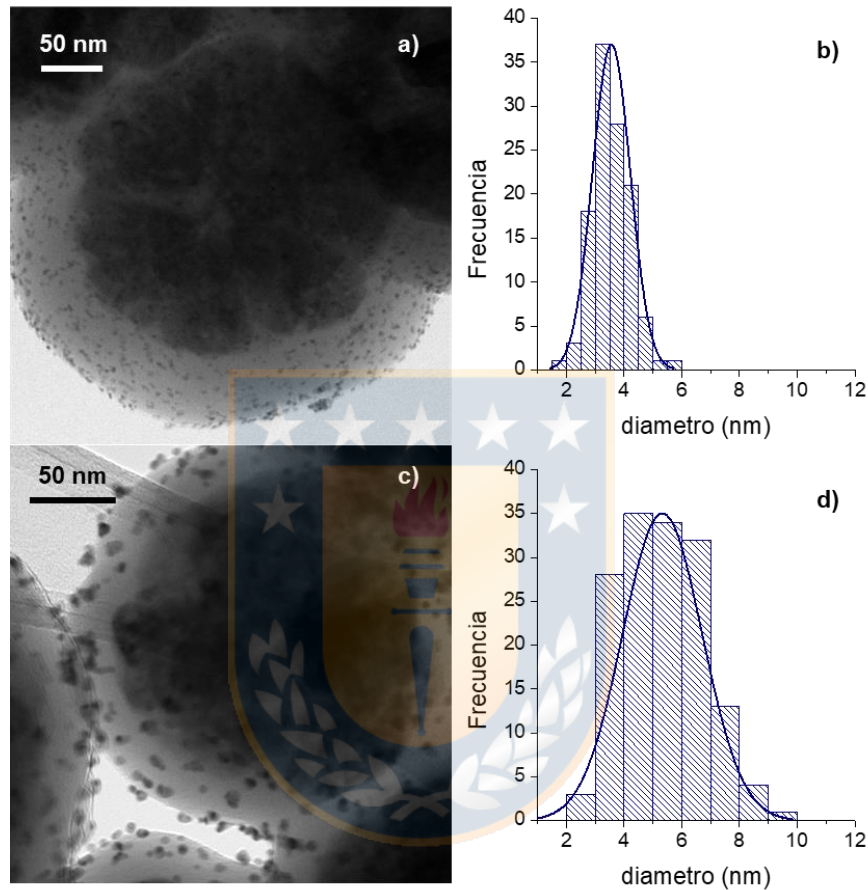


Figura 14. Micrografías e histograma de Pt para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ con una carga nominal de: a-b) 1%Pt; c-d) 5% Pt. (Fuente: elaboración propia)

Las micrografías en las Fig. 14a y Fig. 14c muestran una dispersión homogénea de las Pt-NPs sobre la estructura *core@shell*. Al comparar estas micrografías con las obtenidas para el material $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ no funcionalizado en la Fig. 8 se puede concluir que la funcionalización con APTMS no modifica la morfología de la estructura y favorece la dispersión del Pt sobre el material. El sistema con una carga nominal del 5% de Pt muestra un incremento en el tamaño de partícula, como resultado de un crecimiento controlado en el proceso continuo de impregnación-

reducción del precursor metálico. Los histogramas de los catalizadores sintetizados por el proceso de impregnación-reducción en ciclos consecutivos se muestran en las Fig. 14b y Fig. 14d. El catalizador @SiO₂-1%Pt presenta un tamaño de partícula promedio de 3.6 nm que aumenta para el sistema @SiO₂-5%Pt a 5.4 nm. La efectividad del método impregnación-reducción propuesto es evaluado al comparar la impregnación en una sola etapa con una carga metálica del 5% de Pt sobre la superficie del material Fe₂O₃@SiO₂-NH₂. Los resultados muestran que para la incorporación de un 5%Pt en una sola etapa se generan aglomerados irregulares de cristales metálicos sobre la superficie con un tamaño promedio de 13.4 nm (ver Anexo 1).

3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La presencia de nuevas fases cristalinas en la estructura luego de depositar el precursor de Pt fue caracterizada por DRX. En la Figura 15 se presentan los difractogramas para la estructuras Fe₃O₄@SiO₂ con una carga metálica nominal del 1% y 5% de Pt.

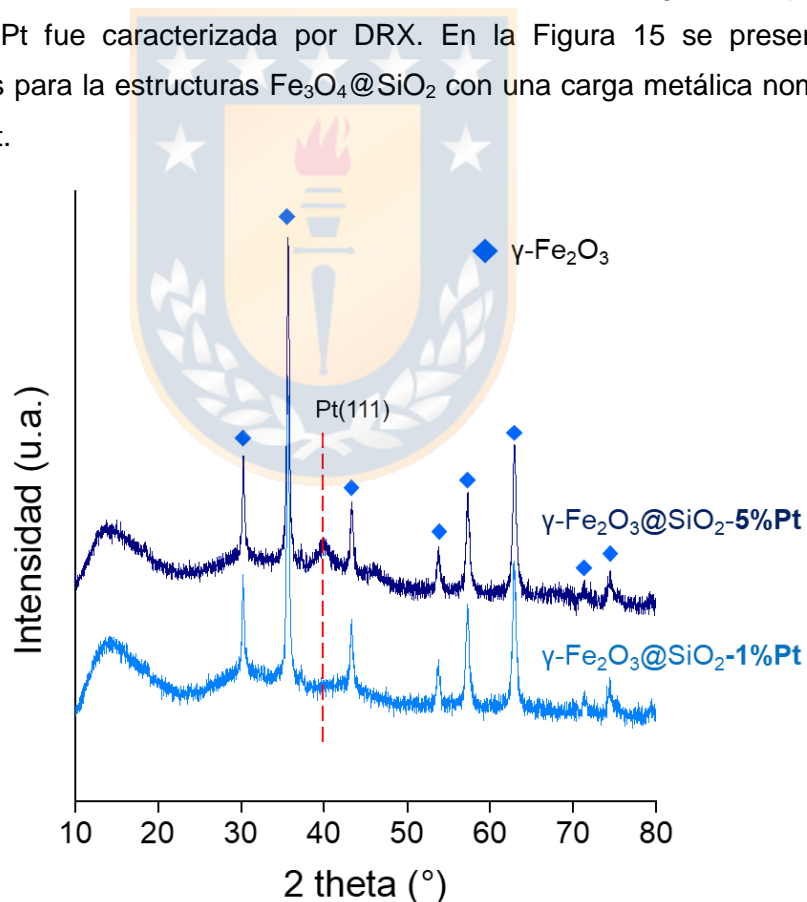


Figura 15. Difracción de rayos X para Fe₂O₃@SiO₂-1%Pt y Fe₂O₃@SiO₂-5%Pt.
(Fuente: elaboración propia)

Los sistemas presentan picos de difracción característicos de la fase de maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346), y solo el sistema con una carga nominal de 5% Pt muestra un pico de difracción centrado a los $2\theta = 39^\circ$ correspondiente al plano (111) de la fase Pt metálico (JCPDS 04-0802). La baja intensidad de esta señal es atribuida al tamaño de partícula promedio de los *clusters* de Pt que alcanzan valores del orden de 5.0 nm que equivale al límite de detección de la técnica de DRX. El sistema con una carga nominal de 1% de Pt no presenta picos de difracción atribuibles a especies de Pt metálico, lo que indica una alta dispersión de la fase cristalina. Estos resultados son concordantes con la distribución homogénea de Pt-NPs sobre la superficie del shell de SiO_2 observada por TEM (Fig. 14a y 14c).

3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Para conocer la reducibilidad del material y descartar la presencia de especies de platino oxidadas que no reaccionaron completamente con el NaBH_4 durante la síntesis del catalizador, se realizaron estudios de TPR. En la Figura 16 se muestran los perfiles de reducción para las estructuras $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ con una carga de 1% y 5% de Pt. La señal de TCD de estos sistemas es normalizada por masa de Fe obtenido por ICP.

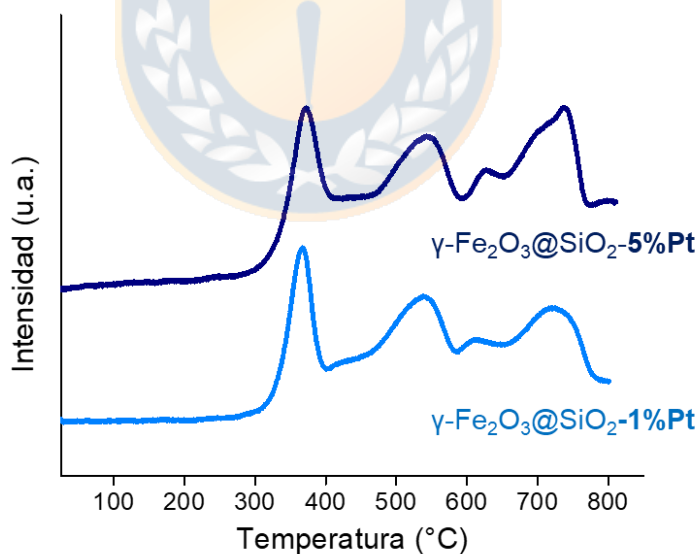


Figura 16. Perfiles de reducción para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-1\%Pt}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-5\%Pt}$.

(Fuente: elaboración propia)

Se observan perfiles de reducción similares a los de la estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (ver Fig. 10). El máximo de reducción a 375°C es atribuido al proceso $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ y

las señales sobre los 400°C a la formación de Fe metálico. La ausencia de picos de reducción a temperaturas inferiores a los 350°C es indicativo de la ausencia de especies de platino oxidadas y confirma que el precursor PtCl_6^{2-} se reduce completamente con el tratamiento con NaBH_4 .

3.2.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las posibles modificaciones de las propiedades magnéticas en la estructura *core@shell*, como consecuencia de la incorporación de platino en el material, son estudiadas por VSM. En la Figura 14 se presentan las curvas de magnetización a temperatura ambiente para las estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ con una carga nominal del 1% y 5% de Pt.

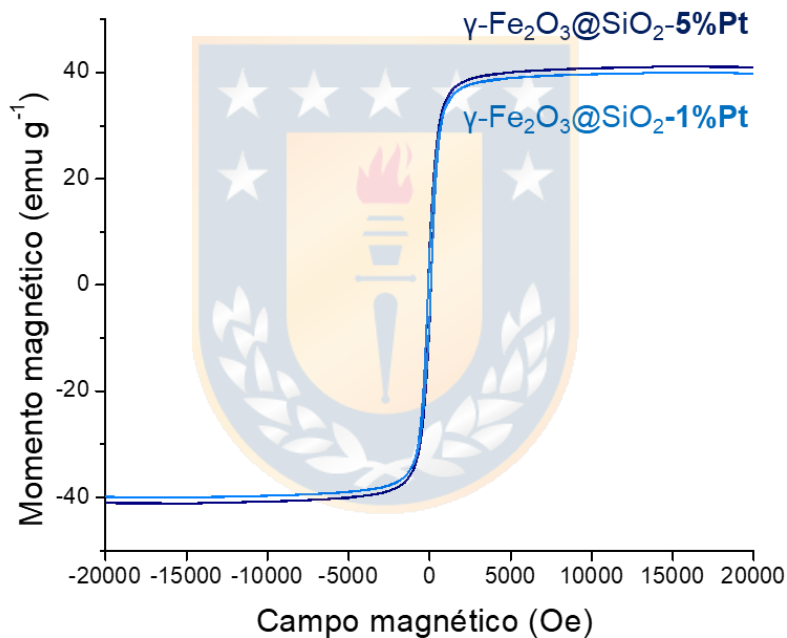


Figura 17. VSM para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-1\%Pt}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-5\%Pt}$. (Fuente: elaboración propia)

Los sistemas $@\text{SiO}_2\text{-1\%Pt}$ y $@\text{SiO}_2\text{-5\%Pt}$ presentan una magnetización de saturación de 41 emu g^{-1} y 40 emu g^{-1} respectivamente, valores de igual magnitud que para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (ver Fig. 11). Los valores de remanencia y coercitividad de 7 emu g^{-1} y 115 Oe respectivamente muestran que los materiales mantienen un comportamiento ferrimagnético, que es atribuido a la presencia de la fase maghemita. Por su parte, la incorporación de Pt no modifica el comportamiento

magnético del material, pudiendo mostrar que el tratamiento reductor con NaBH_4 no promueve la reducción del core magnético.

3.2.6. Superficie Específica (BET)

La superficie específica de la estructura *core@shell* luego de dispersar la fase metálica, es estudiada por las isoterma de adsorción-desorción de N_2 mediante el modelo BET. En la Figura 18 se presenta las isotermas de adsorción para la estructura *core@shell* con contenidos nominales del 1% y 5% de Pt.

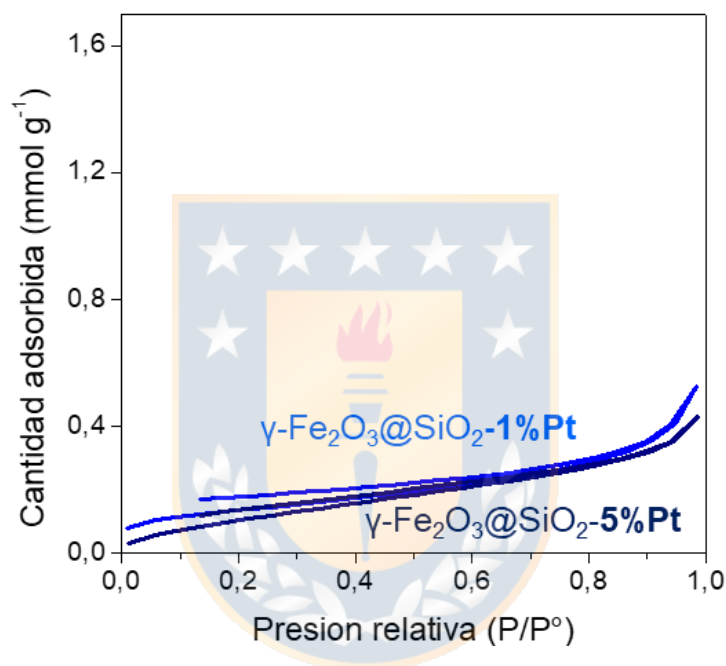


Figura 18. Isotermas de adsorción para $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-1\%Pt}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-5\%Pt}$.

(Fuente: elaboración propia)

Los sistemas presentan isotermas del tipo II de acuerdo a la clasificación IUPAC, característico de materiales no porosos. La superficie específica para el sistema $@SiO_2\text{-1\%Pt}$ y $@SiO_2\text{-5\%Pt}$ es de $10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $9\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente. Estos valores muestran que la incorporación de Pt sobre la estructura no modifica la superficie de los materiales al presentar igual valor de S_{BET} que la estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$.

3.2.7. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición superficial de los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-x\%Pt}$ es estudiada por

espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. En la Figura 19 se presentan los espectros de XPS para el Pt 4f en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ con carga metálica nominal del 1% y 5% de Pt.

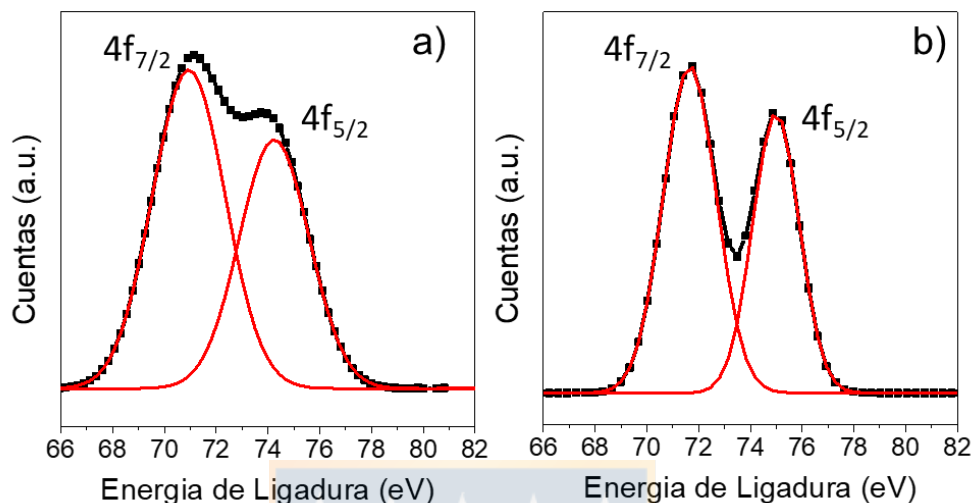


Figura 19. XPS Pt $4f_{7/2}$ para a) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ -1%Pt y b) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ -5%Pt. (Fuente: elaboración propia)

Se observa la presencia de las señales de Pt 4f a energía de ligadura de 70,9 eV y 71.4 eV correspondiente al platino metálico para los sistemas $@\text{SiO}_2$ -1%Pt y $@\text{SiO}_2$ -5%Pt respectivamente. El desplazamiento en la señal de Pt a mayor energía de ligadura para el sistema $@\text{SiO}_2$ -5%Pt es atribuido al diámetro de partícula mayor a 5 nm del aglomerado metálico, y ocurre debido a que los electrones del Pt superficial experimentan una atracción adicional por parte Pt *bulk*[69]. Ambos materiales presentan energías de ligaduras a 103.2 eV para la señal de Si 2s (ver Anexo 2), correspondiente a la especie de Si^{4+} que forma parte del SiO_2 empleado como recubrimiento del núcleo de Fe_2O_3 .

3.2.8. Actividad catalítica

La actividad catalítica es evaluada en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído (CAL) en fase líquida. En la Figura 20 se muestran las curvas de conversión y el ajuste para una cinética de pseudo primer orden.

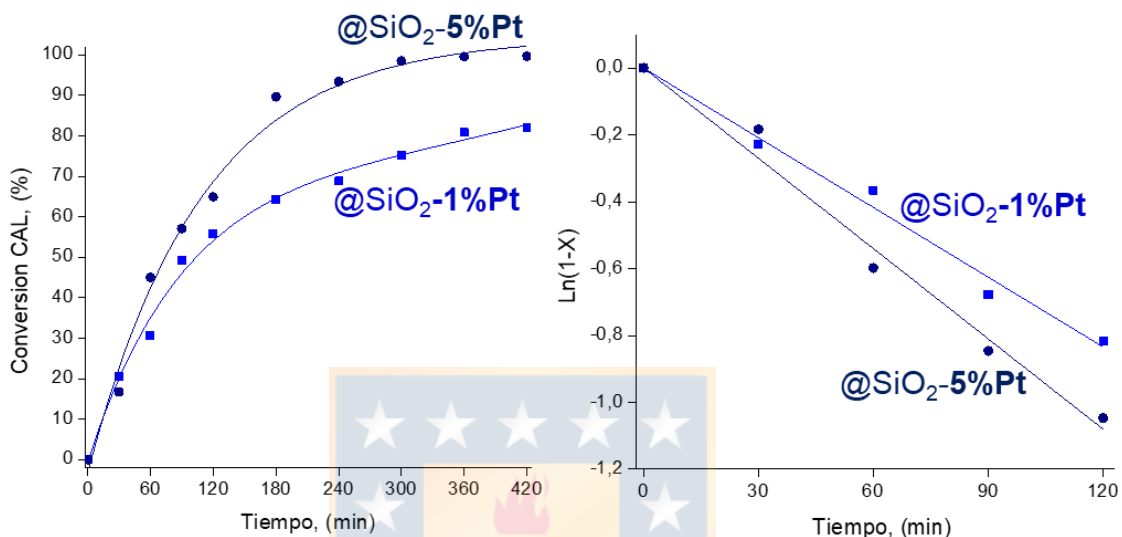


Figura 20. Curvas de conversión de cinamaldehído y ajuste cinético para $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2\text{-1\%Pt}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2\text{-5\%Pt}$. (Fuente: elaboración propia)

Las curvas de actividad medidas durante 7h de reacción muestran un incremento en la conversión de CAL con el aumento del contenido metálico, llegando a una conversión de 82% y 100% de CAL para contenidos de 1%Pt y 5%Pt nominal respectivamente. El ajuste lineal muestra que las curvas de conversión siguen una cinética de pseudo-primer orden respecto a la conversión de CAL. Ambos sistemas han sido estudiados manteniendo constante la relación catalizador:sustrato en una razón 1:600 (mol) y aunque presentan tiempos de conversión diferente, las constantes de velocidad informadas en la Tabla 7 presentan valores muy similares. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Durndell et al.[43] en que las constantes de velocidad normalizadas por contenido de Pt superficial no muestran una dependencia de la velocidad de reacción con el tamaño de partícula.

Tabla 7. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los sistemas @SiO₂-1%Pt y @SiO₂-5%Pt.

	X (%)	k (min ⁻¹ g _{Pt(sup)} ⁻¹) ^a	S (%)		
			HCAL	COL	HCOL
@SiO ₂ -Pt (1)	82	49	17	51	32
@SiO ₂ -Pt (5)	100	47	4.4	90	5.6

^a normalizada por Pt superficial estimado a partir de dispersión metálica por TEM y XPS.

A partir de los valores de selectividad determinados a iso-conversión (82%) se observa un incremento en la selectividad hacia el COL con el aumento del tamaño de partícula promedio. La distribución de productos para los sistemas se muestra en las Figura 21.

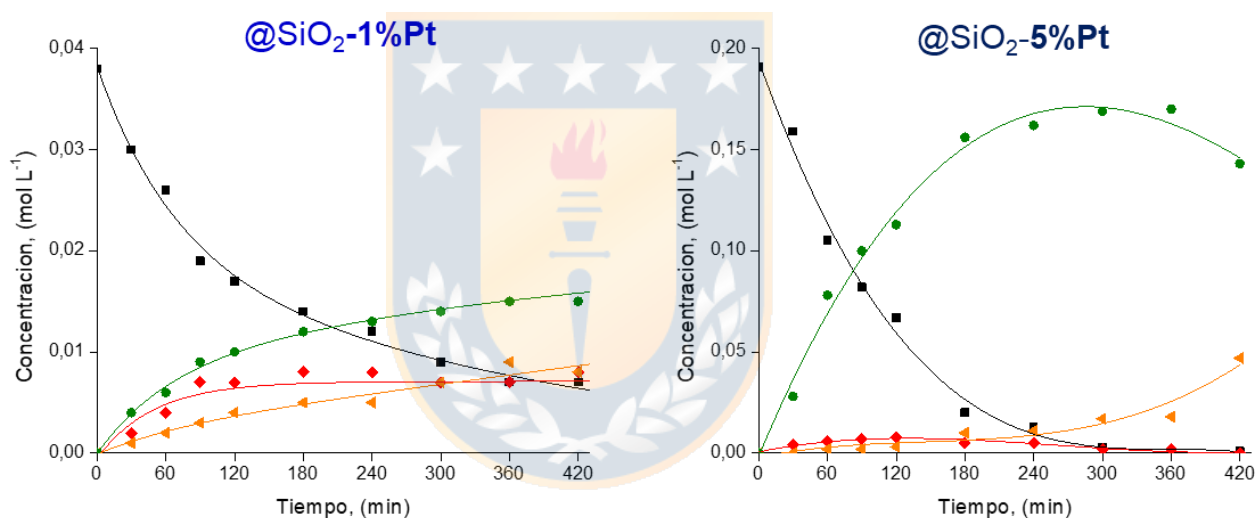


Figura 21. Distribución de productos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los catalizadores Fe₂O₃@SiO₂-1%Pt y Fe₂O₃@SiO₂-5%Pt (■CAL, ♦ HCAL, ● COL, ◀ HCOL). (Fuente: elaboración propia)

Los resultados indican la formación solo de hidrocinaldehído (HCAL), alcohol cinámico (COL) y 3-fenil-1-propanol (HCOL) como productos de hidrogenación sin presencia de otros productos obtenidos a partir de la hidrogenación parcial o total del grupo fenilo, formación de hemiacetales o acetales, provenientes de la condensación de HCAL o CAL con COL, como sub-productos de la reacción. El sistema @SiO₂-1%Pt muestra una producción continua de COL, HCAL y HCOL a medida que transcurre la reacción. La distribución de productos para el sistema

@SiO₂-5%Pt (Fig 17b) muestra una producción preferente de COL, y que solo una vez alcanzada la conversión completa de CAL se produce la hidrogenación de COL para formar HCOL. El resultado anterior se puede atribuir a la diferencia en el tamaño de partícula de Pt, donde el catalizador @SiO₂-5%Pt que presenta un diámetro promedio de alrededor 5.4 nm favorece la adsorción del CAL a través del grupo C=O [70]. Estudios teóricos realizados por Serrano-Ruiz et al.[71] muestran que el modo de adsorción de un aldehído α,β - insaturado es diferente para cada plano del cristal. Sobre el plano Pt (111) el CAL se adsorbe preferentemente a través del η_1 (C=O) mientras que sobre el plano Pt (100) lo realiza a través de η_2 (C=C) y η_1 (C=O). Debido a que un aumento en el tamaño de la partícula produce una mayor cantidad del plano Pt (111) [67], acompañado de una repulsión electrónica entre el metal y el anillo aromático del CAL[70], lo que genera un impedimento estérico para la aproximación del enlace C=C. Por lo tanto, en conjunto estos efectos explican la mayor formación de COL sobre el catalizador @SiO₂-5%Pt.

En el apartado anterior se estableció que el tamaño de partícula de Pt afecta la selectividad hacia la formación del alcohol insaturado, y que la carga nominal al 5% de Pt depositada en etapas sucesivas de impregnación-reducción permite obtener un tamaño de cristal controlado.

3.3. Efecto de la naturaleza del óxido reducible (TiO₂, SnO₂ y CeO₂) para los sistemas al 5%Pt.

En este apartado se estudia el efecto de la naturaleza del óxido reducible (TiO₂, SnO₂ y CeO₂) utilizado para modificar la superficie del sistema Fe₂O₃@SiO₂ en el desempeño catalítico para la obtención selectiva de COL a partir de la hidrogenación de CAL. Todos los sistemas modificados poseen un contenido nominal de Pt del 5% depositado con la metodología descrita anteriormente. También en este apartado se incluye la caracterización de los materiales sometidos a un tratamiento de reducción a 500°C en H₂(g), que se utiliza para promover el efecto SMSI.

3.3.1. Espectroscopia de inducción de plasma (ICP)

El contenido de platino y de hierro en los materiales modificados con un óxido reducible es determinado por análisis ICP. En la Tabla 7 se presenta el porcentaje de Pt y Fe y adicionalmente el potencial Z (PZ) obtenido por DLS para los sistemas modificados.

Tabla 8. ICP de Pt y Fe y Potencial Z para los sistemas modificados con un óxido reducible.

Sistema	%ICP		PZ (mV)
	%Pt*	%Fe**	
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @TiO ₂ -5%Pt	5.0(5.0)	55	23.7 (pH=6.6)
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @SnO ₂ -5%Pt	5.2(5.0)	53	37.3 (pH=6.7)
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @CeO ₂ -5%Pt	4.9(5.0)	56	19.0 (pH=6.5)

*: contenido nominal en paréntesis; **: contenido nominal desconocido

Los sistemas presentan un contenido de Pt que coincide con el nominal, indicando que la modificación con un óxido reducible favorece la interacción con el precursor metálico. El Pt es depositado sobre la estructura a partir de una disolución acuosa del precursor (PtCl₆²⁻) en una dispersión de los sistemas *core@shell* modificados, funcionalizados previamente con APTMS. Considerando el pKa=10.6 para el APTMS[72] y los valores de PZ que se muestra en la Tabla 8, es posible establecer que los sistemas presentan una carga superficial positiva atribuible a la presencia de especies protonadas (-NH₃⁺) en los grupos amino del APTMS, lo que favorece la interacción electrostática entre la estructura y el precursor de platino.

3.3.2. Espectroscopia Electrónica de Transmisión (HR-TEM)

El estudio morfológico y el microanálisis EDX para las estructuras modificadas con un óxido reducible se realiza por microscopía electrónica de transmisión empleando el modo STEM. En la Figura 22 se presenta las micrografías y los correspondientes EDX obtenidos por un barrido diametral de la estructura.

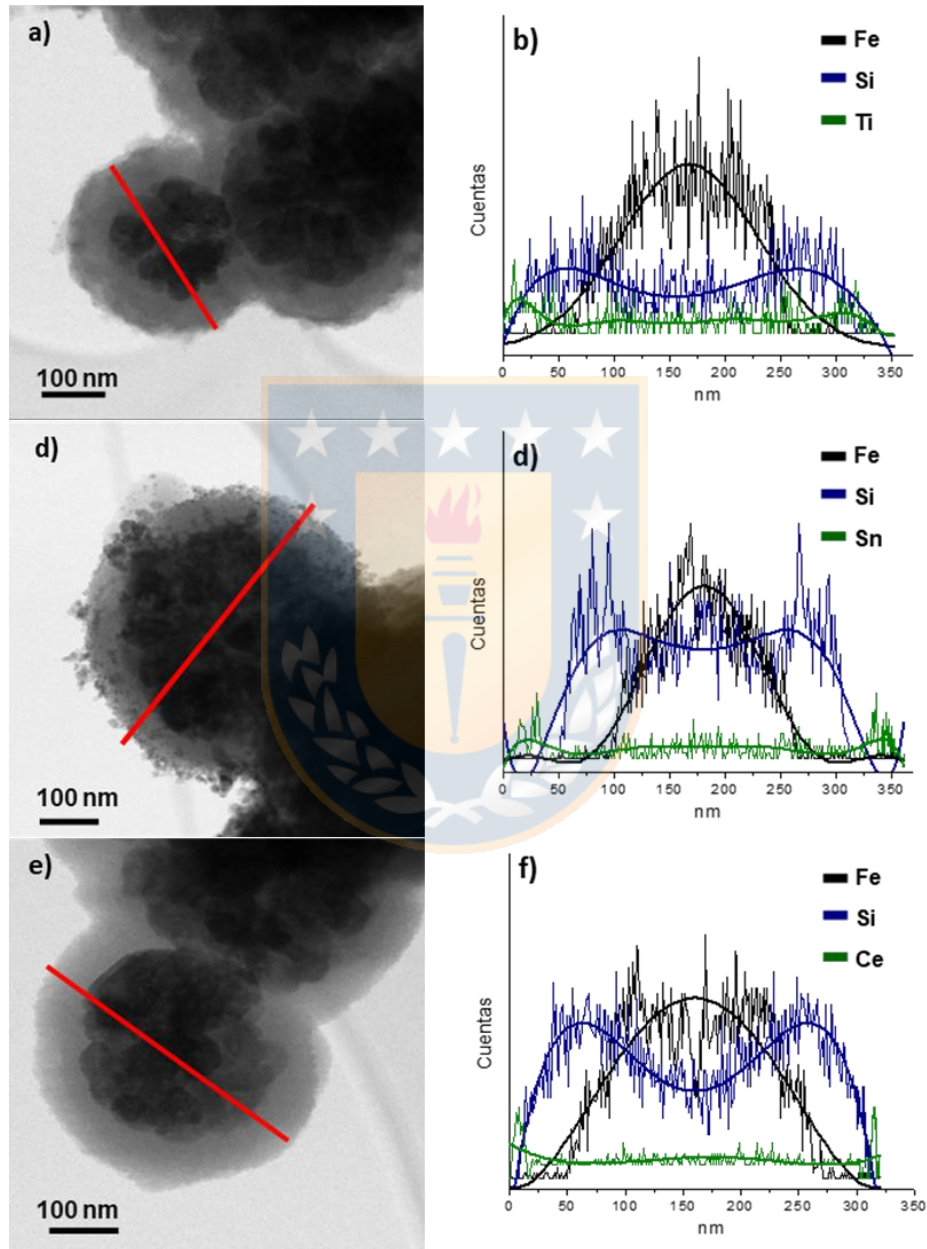


Figura 22. Micrografías y análisis EDX para los sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeOx modificados con a-b) TiO₂, c-d) SnO₂ y e-f) CeO₂. (Fuente: elaboración propia)

Los sistemas modificados mantienen la morfología esférica de la estructura *core@shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Las micrografías muestran una diferencia en la superficie de los materiales que da cuenta de la efectividad del método empleado para depositar el óxido reducible. Los sistemas depositados mediante el método de Stöber (TiO_2 y SnO_2) presentan una superficie uniforme, sin embargo, el obtenido por medio del método solvotermal (CeO_2) presenta una superficie menos identificable cuando se mira la micrografía en comparación con los anteriores. A partir del barrido diametral realizado con el haz de electrones en cada estructura (línea roja) se obtienen los análisis EDX que dan cuenta de la simetría esférica de la estructura y la presencia de la de los correspondientes metales formando las correspondientes capas sobre el core de Fe_2O_3 . Al comparar las señales de los elementos, y tomando como referencia la señal del Fe en el núcleo, se puede observar en la superficie del material una mayor presencia relativa de Ti y Sn en comparación con el Ce. La presencia del óxido reducible en los bordes de la estructura es indicativa de la formación de una capa delgada homogénea de recubrimiento que forma el doble shell. El grosor de la capa de óxido reducible depositada se puede estimar como la diferencia del diámetro promedio de partícula de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (ver Tabla 5) con el diámetro de la estructura modificada, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeO}_2$ (Me = Ti, Sn, Ce), que se presentan en la Tabla 9. Los resultados obtenidos indican un grosor promedio de ≈ 20 nm para el sistema modificado con TiO_2 , 30 nm para el con SnO_2 y ≈ 15 nm para con el recubrimiento de CeO_2 . Por otro lado, solo el sistema modificado con SnO_2 muestra claramente la presencia de cristales del óxido en la superficie, resultado que se encuentra en línea con lo reportado por Pang et. al[73], donde sistemas tipo *core@shell* muestran un recubrimiento irregular después de la deposición de SnO_2 sobre una superficie de dióxido de titanio.

Una vez modificada la estructura con el óxido reducible el material es funcionalizado con el agente APTMS antes de realizar los cinco ciclos de impregnación-reducción del precursor de Pt, para conseguir una carga al 5% en masa del metal. En la Figura 23 se presentan las micrografías y los correspondientes histogramas de Pt para cada sistema modificado y en la Tabla 9 un resumen de los resultados obtenidos. Las micrografías muestran uniformidad y los histogramas una estrecha distribución de tamaño de partícula y un diámetro promedio de Pt menor que el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (5.2 nm).

Tabla 9. Diámetros de estructura, diámetro de partícula metálica y superficie específica para los sistemas modificados con un óxido reducible.

	$d_{\text{Estructura}}$ (nm)	d_{Pt} (nm)	S_{BET} (m^2g^{-1})
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	368 ± 77	-	10
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$	387 ± 82	-	14
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2$	354 ± 67	-	11
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Pt}$	365 ± 73	4.9 ± 1.0	10
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2\text{-Pt}$	390 ± 78	3.5 ± 0.7	13
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2\text{-Pt}$	358 ± 65	2.6 ± 0.5	10
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Pt Red}$	359 ± 71	7.8 ± 1.9	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2\text{-Pt Red}$	383 ± 73	7.3 ± 2.1	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2\text{-Pt Red}$	351 ± 62	4.7 ± 1.1	-

De los resultados que se presentan en la tabla anterior es posible concluir que el mayor efecto de la naturaleza del óxido metálico en los catalizadores con estructura *core@shell* es en el diámetro de Pt. Para explicar este resultado se debe considerar que durante el proceso de deposición de la fase metálica los materiales son contactados con una disolución acuosa de K_2PtCl_6 pudiendo acumularse el precursor de platino (PtCl_6^{2-}) por un intercambio de ligando con el grupo superficial -NH_2 y/o adsorbiendo el precursor a través de interacción electrostática. Debido a que los materiales modificados presentan valores positivos de PZ (ver Tabla 8) en todos ellos se favorece la adsorción electrostática entre el precursor metálico y la superficie de los óxidos correspondientes. Los diferentes valores de punto isoeléctrico de los óxidos reducibles (PIE); $\text{PIE}_{\text{TiO}_2}=5.9$ [74], $\text{PIE}_{\text{SnO}_2}=6.4\text{-}7.3$ [73] y $\text{PIE}_{\text{CeO}_2}=6.8\text{-}8.3$ [74] explican los diferentes tamaño de partícula metálica. Durante el proceso de reducción con NaBH_4 , la nucleación de PtCl_6^{2-} para producir las Pt-NPs es favorecido en el sistema modificado con $@\text{CeO}_2$ principalmente por la superficie positiva del óxido a $\text{pH}=6.5$. Para el sistema modificado con $@\text{SnO}_2$ el PIE del óxido es más cercano al pH de la dispersión del material lo que disminuye la interacción con el precursor y explica el aumento del tamaño de las Pt-NPs. El sistema modificado con $@\text{TiO}_2$, que posee un PIE menor que los otros óxidos, tiene una carga superficial negativa en la superficie del TiO_2 promoviendo un aumento del

tamaño de partícula de platino.

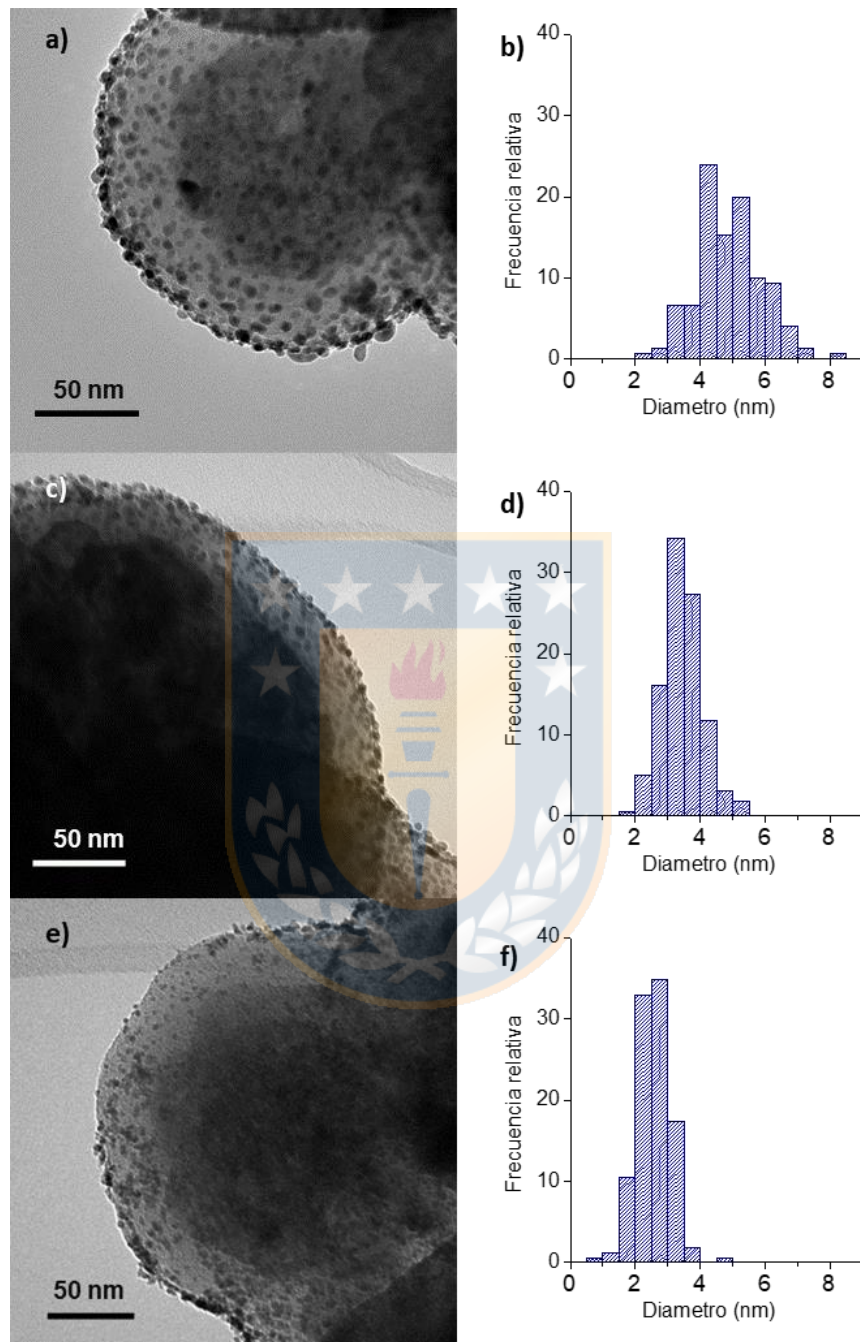


Figura 23. Dispersión metálica sobre los sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeOx modificados con a-b) @TiO₂-5%Pt, c-d) @TiO₂-5%Pt y e-f) @TiO₂-5%Pt. (Fuente: elaboración propia)

Con el objetivo de favorecer el efecto SMSI, los materiales modificados con un óxido reducible son sometidos a un tratamiento térmico reductor a 500°C en H₂(g) previo a la evaluación catalítica. En la Figura 24 se presentan las micrografías y los correspondientes histogramas de Pt de los sistemas modificados con el óxido reducible luego del tratamiento de reducción.

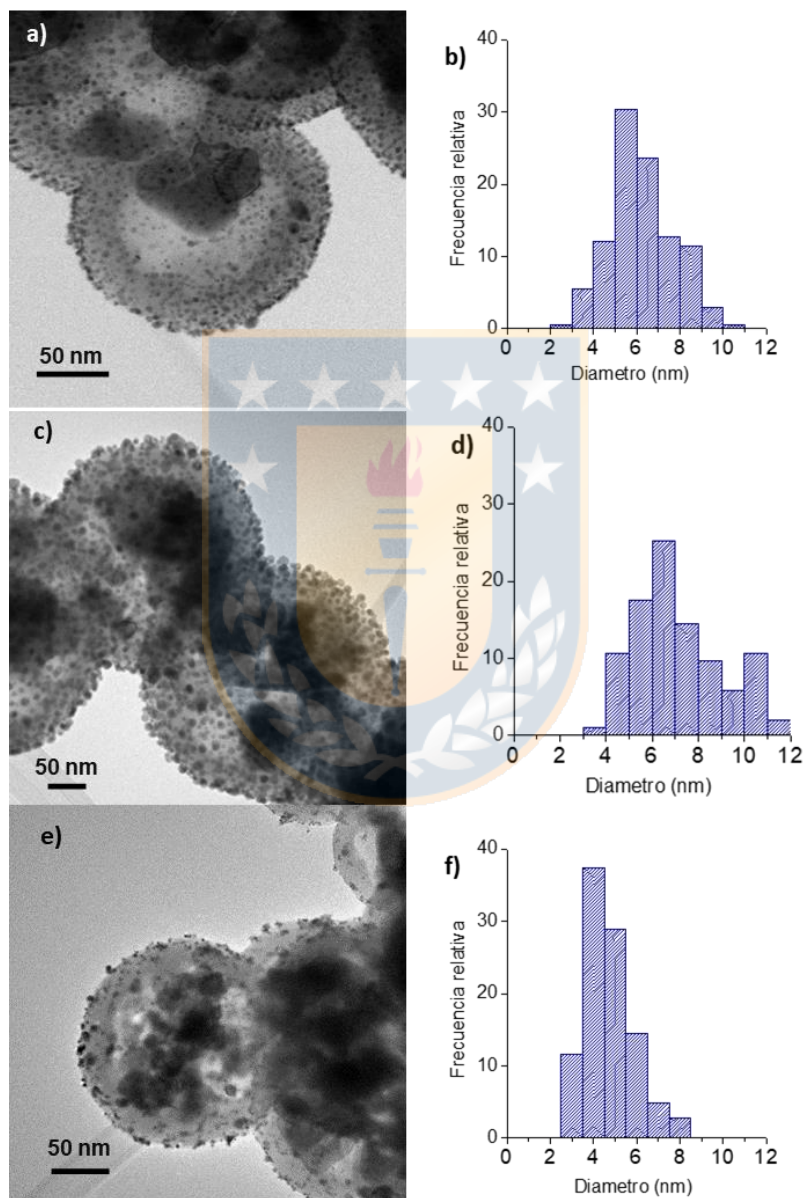


Figura 24. Micrografía e histograma los sistemas reducidos Fe₂O₃@SiO₂@MeOx-Pt con Me= a-b).Ti, c-d) Sn y e-f) Ce. (Fuente: elaboración propia)

El tratamiento de reducción no modifica el tamaño y tampoco la morfología esférica de las estructuras *core@shell*. Sin embargo, al comparar las micrografías de las estructuras reducidas y las no reducidas se puede observar una contracción en el núcleo dando paso a una estructura del tipo *core@hollow-shell* como se observa en las Fig 24a), Fig 24c) y Fig 24e) atribuidos a la reducción del core de Fe_2O_3 durante el tratamiento térmico. Tal como se demuestra por la caracterización TPR (ver figura 27), por sobre los 400°C se observa el proceso de reducción del core para dar paso a la formación de especies de Fe metálico. A pesar de que esta caracterización se hace en flujo de H_2 en rampa de temperatura, es de esperarse que en condiciones de tratamiento isotérmico a 500°C se consiga una reducibilidad significativa del core tal como ha sido demostrado por nuestro grupo de investigación en sistemas del tipo *core@shell* de Co@SiO_2 [75].

Respecto a la fase activa de Pt no se observan aglomerados irregulares del metal manteniéndose la elevada dispersión, sin embargo, se observa un incremento el tamaño de la partícula promedio debido a un proceso de sinterización generada por el tratamiento térmico (Ver Tabla 8). Cabe destacar la ausencia de aglomerados heterogéneos de platino sobre la superficie de los materiales modificados, los que sí han sido reportados por Lee et. al[33] en catalizadores del tipo Pt/SiO_2 formados a partir de nanopartículas de SiO_2 sin funcionalización previa con APTMS.

3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La estructuras cristalinas de los óxidos reducibles depositados sobre la estructura $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ es estudiada por DRX. En la Figura 25 se presentan los difractogramas para los sistemas modificados con los óxidos de TiO_2 , SnO_2 y CeO_2 , y en la misma figura se incluye los sistemas con una carga nominal de Pt del 5%.

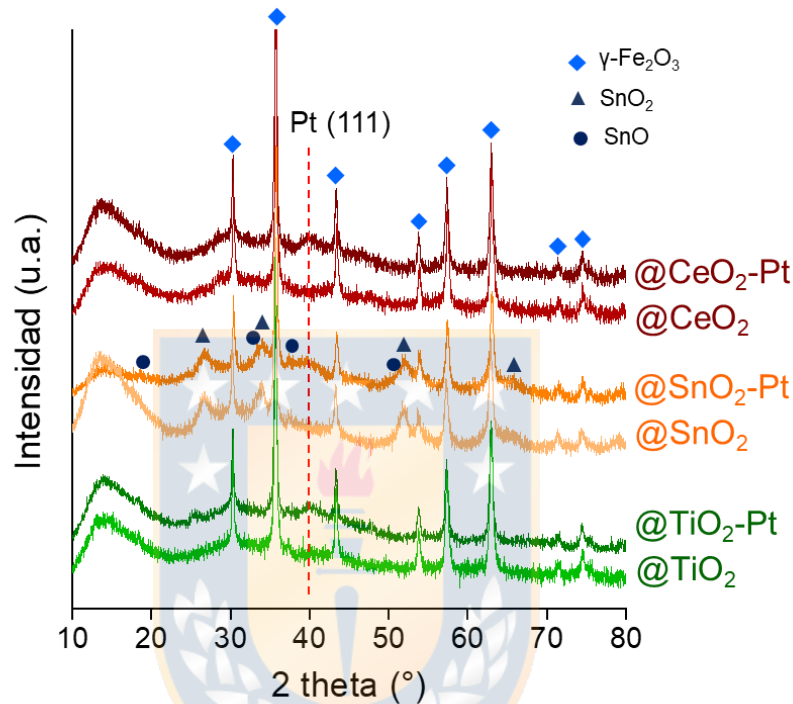


Figura 25. DRX para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce) sin reducir. (Fuente: elaboración propia)

Los difractogramas muestran solo la presencia de la fase maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346) lo que indica que el proceso para la deposición del segundo recubrimiento (óxido reducible) no modifica la estructura cristalina del núcleo. El sistema modificado con estaño presenta picos de difracción característicos de las fases casiterita, SnO_2 (JCPDS 41-1445), y romarchita, SnO (JCPDS 06-0395), ambas fases correspondientes a sistemas cristalinos tetragonales del óxido de estaño. Cabe destacar que la fase SnO es un material metaestable en condiciones ambientales, sin embargo, se ha reportado su presencia en coexistencia con el SnO_2 [76]. La fase cristalina SnO_x complementa los resultados de HR-TEM, que muestra aglomerados heterogéneos de partículas de óxido de estaño. La ausencia

de nuevas fases cristalinas para TiO_2 y CeO_2 no indican que ellas no estén presentes ya que pueden estar altamente dispersas sobre la superficie del *shell* @SiO_2 . Los tres sistemas modificados con una carga metálica del 5% de Pt presentan un pico difracción centrado a los $2\theta=39^\circ$ correspondiente al plano (111) de la fase Pt metálico (JCPDS 04-0802). La baja intensidad de esta última señal es atribuida a la alta dispersión del platino sobre los materiales modificados.

La estructura cristalina de los materiales posterior al tratamiento de reducción en $\text{H}_2(\text{g})$ también se estudian por DRX. Los difractogramas para estos materiales se muestran en la Figura 26.

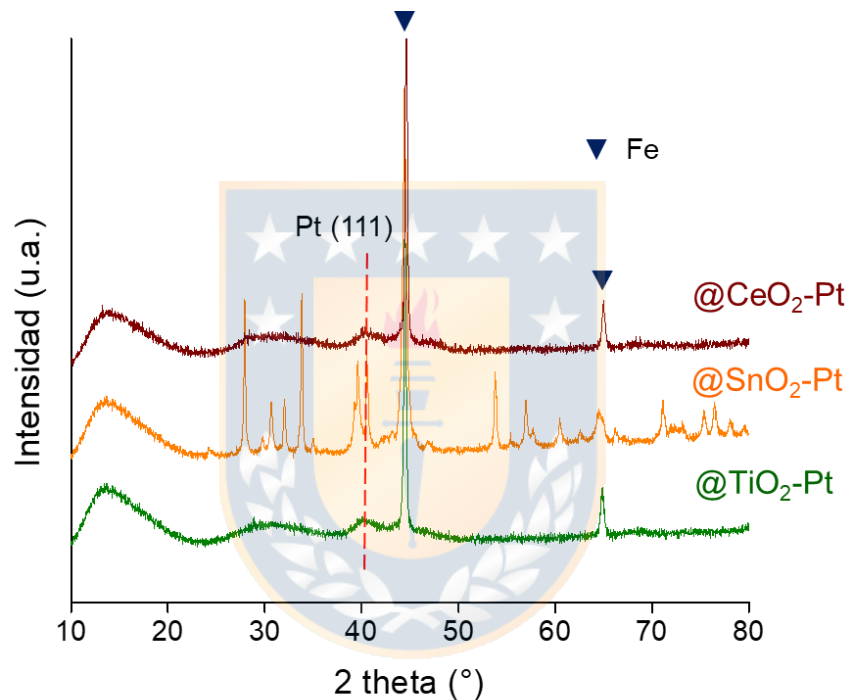


Figura 26. DRX para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@MeOx}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn y Ce) reducido. (Fuente: elaboración propia)

Se observa un cambio notable en las fases cristalinas con la desaparición de los picos de difracción para la fase maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y la aparición de picos característicos de la fase de $\alpha\text{-Fe}$ metálico (JCPDS 87-0722) a los ángulos $2\theta=44^\circ$ y 65° correspondiente a los planos (110) y (112) respectivamente. El sistema modificado con @SnO_2 presenta picos característicos de las fases cristalinas de Sn metálico (JCPDS 87-0722) y aleaciones metálicas de PtSn_4 (JCPDS 10-5793), PtSn_2 (JCPDS 64-9679) y Pt_3Sn (JCPDS 10-5796). La presencia de estas nuevas

fases cristalinas en el sistema modificado con @SnO₂ genera un ligero desplazamiento a menor ángulo de difracción del Fe metálico, con una menor intensidad que en los sistemas modificados con @CeO₂ y @TiO₂.

3.3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducibilidad de los materiales modificados con los óxidos reducibles es estudiado por TPR. En la Figura 27 se muestran los perfiles de reducción, donde la señal TCD está normalizada por la masa de hierro determinada por análisis ICP.

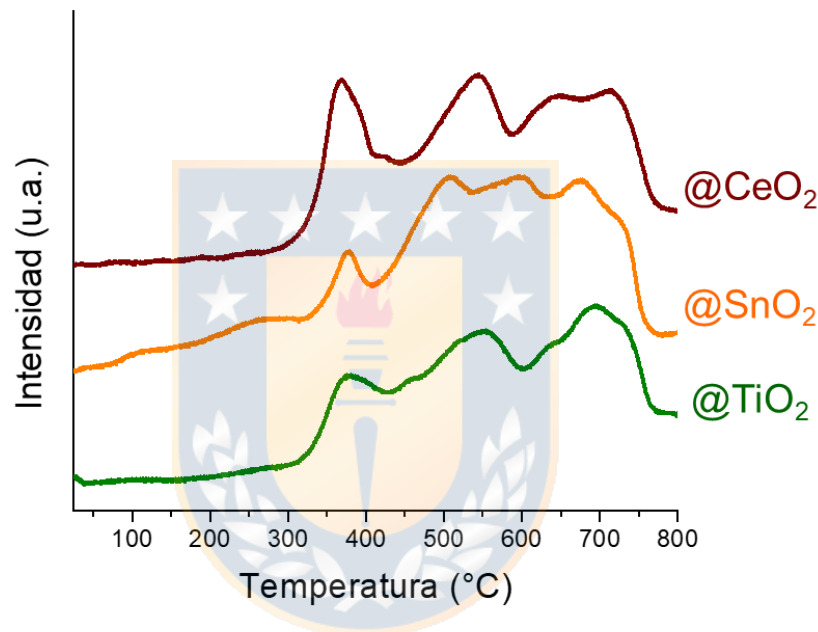


Figura 27. Perfil TPR para los sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeOx-Pt (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce). (Fuente: elaboración propia)

Los materiales presentan perfiles de reducción similar al observado para el sistema Fe₂O₃@SiO₂ (ver Fig. 25). El máximo centrado a 375°C es asociado al proceso de reducción Fe₂O₃→Fe₃O₄ y los máximos de menor intensidad sobre los 400°C a la reducción en etapas del Fe₃O₄ hasta la formación de Fe⁰. Debido a que los materiales están constituidos principalmente por Fe (ver Tabla 8) los perfiles de reducción no muestran evidencias de la reducción de los recubrimientos de @SnO₂ (680°C)[77] o @CeO₂ (540°C)[78]. Ninguno de los sistemas presenta un máximo de reducción a temperatura menor a los 300°C indicativo de que todo el precursor de Pt es reducido durante el tratamiento con NaBH₄. Para corroborar la presencia de Pt⁰

en la superficie del material se realizó un estudio adicional que consistió en un proceso de oxidación en aire a 300°C durante 1 h y luego un nuevo TPR (ver Anexo 3), donde se observa un nuevo máximo en el TPR-2 a los 100 °C que se atribuye a la reducción del Pt oxidado, confirmando la presencia de Pt metálico sobre los materiales

3.3.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

El cambio en las propiedades magnéticas de los sistemas luego de la modificación con un óxido reducible y la deposición en etapas del Pt es determinado por VSM. En la Figura 28 se presentan las curvas de magnetización a temperatura ambiente normalizadas por masa de material.

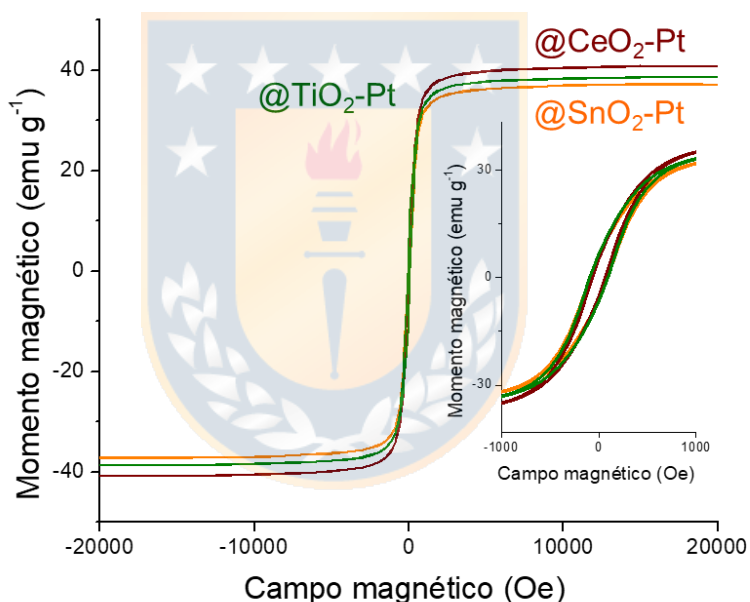


Figura 28. VSM para los sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeOx-Pt (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir. (Fuente: elaboración propia)

Los sistemas modificados presentan curvas de magnetización similares al sistema Fe₂O₃@SiO₂, con una leve disminución en la magnetización de saturación para los sistemas @TiO₂ y @SnO₂ que se atribuye al contenido relativo de cada óxido en relación al núcleo magnético. La coercitividad de remanencia (zoom Fig. 24) es característica de materiales tipo ferrimagnético, lo que confirma que la modificación con un óxido reducible no modifica las propiedades magnéticas del núcleo del

material.

Las curvas de magnetización a temperatura ambiente de los materiales modificados luego del tratamiento térmico en $H_2(g)$ se muestran en la Figura 29.

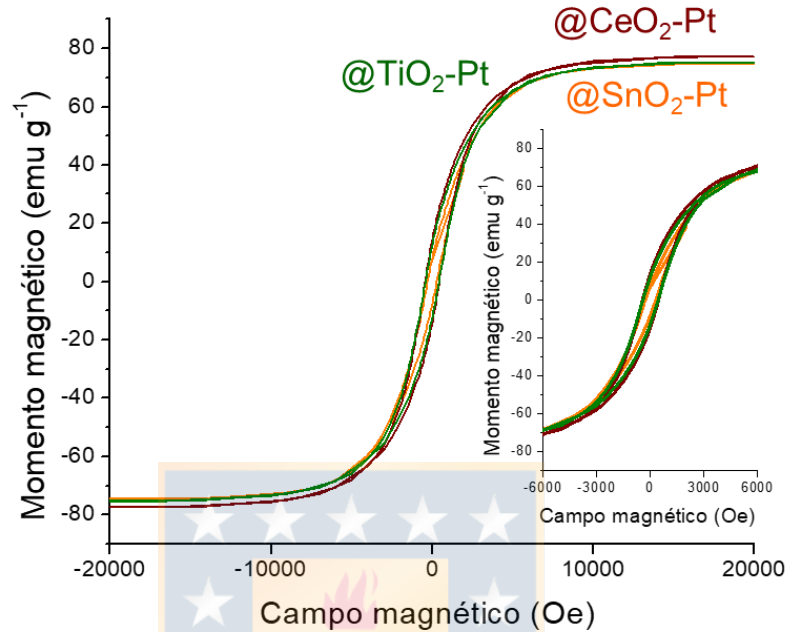


Figura 29. VSM para los sistemas $Fe_2O_3@SiO_2@MeOx-Pt$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos. (Fuente: elaboración propia)

Luego del tratamiento de reducción se observa un aumento en la magnetización de saturación y la presencia de un ciclo de histéresis claramente identificable debido a la presencia de Fe metálico en la estructura, previamente detectado por DRX. El valor de magnetización de saturación es menor al reportado para el Fe *bulk* ($220\ emu\ g^{-1}$)[79], lo que se atribuye al tamaño nanométrico del núcleo de hierro. El aumento de la relación superficie:volumen en escala nanométrica del Fe genera una aleatoriedad de los spin aumentada la oxidación anti-ferromagnética, provocando de esta manera una disminución del ferromagnetismo en los materiales[80].

3.3.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis superficial de los sistemas modificados con un óxido reducible es realizado por XPS, antes y posterior al tratamiento térmico reductor. En la Tabla 10 se presentan las energías de ligadura de los elementos superficiales y en la Figura 30 el respectivo espectro para el Pt 4f.

Tabla 10. Energías de ligaduras para Pt 4f_{7/2}, Si 2s, Ti 2p_{3/2}, Ce 3d_{5/2} y Sn 3d_{5/2} en los sistemas modificados antes y posterior al tratamiento térmico reductor.

Sistema	Pt 4f _{7/2}		Si	Ti	Ce	Sn
	Pt ⁰	Pt ^{δ+}	2s	2p _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{5/2}
@TiO ₂ -Pt	70.8 (63)	71.6 (37)	103.8	461.3	-	-
@TiO ₂ -Pt-R5*	71.1 (41)	71.8 (59)	103.4	461.6 (89) 459.2 (11)	-	-
@SnO ₂ -Pt	70.9 (59)	71.4 (41)	103.0	-	-	487.7 (45) 490.1 (35)
@SnO ₂ -Pt-R5*	70.9 (100)	-	103.4	-	-	491.3
@CeO ₂ -Pt	70.4 (55)	72.0 (45)	103.0	-	883.3	-
@CeO ₂ -Pt-R5*	70.8 (48)	71.6 (52)	103.1	-	883.2	-

*R5 hace referencia el tratamiento de reducción en H₂(g) a 500°C.

Los materiales presentan energía de ligadura a 103 eV para el Si 2s, que se atribuye a la especie de Si⁴⁺[81] presente en el recubrimiento de SiO₂, no afectado por el proceso de reducción a alta temperatura. Los sistemas modificados, previo al tratamiento de reducción, presentan energía de ligadura para el Pt 4f en el rango comprendido entre 70 eV a los 72 eV, y la deconvolución de la señal que se presenta en la Fig. 30 confirma la contribución de dos especies de platino. La primera señal alrededor de los 70.8 eV asociada al Pt⁰ en superficie obtenido a partir de la reducción con NaBH₄, y la otra señal alrededor de los 72 eV asociada a especies de Pt^{δ+}. La variación en las energía de ligadura de las especies de Pt es menor a la diferencia de 2.4 eV[82] reportada para el Pt(IV) proveniente del K₂PtCl₆ y Pt(0), y también es menor que las energías de ligaduras para los óxidos de platino PtO (72.8 eV)[83] y PtO₂ (74.0 eV)[83] obtenidas en nanopartículas parcialmente oxidadas. Este resultado se puede explicar por dos efectos: i) el tamaño de partícula metálica donde los electrones de la superficie son atraídos por el Pt bulk[69], ii) la interacción del Pt superficial con el óxido reducible que modifica parcialmente el entorno químico del Pt [84]. Lo anterior se debe a que el metal es capaz de retrodonar densidad electrónica al óxido metálico promoviendo así la polarización de carga del metal[50].

Luego del tratamiento de reducción, se observa un incremento en la contribución de las especies de $\text{Pt}^{\delta+}$ para los sistemas @ $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ y @ $\text{CeO}_2\text{-Pt}$ atribuidos al efecto SMSI[50]. Por otra parte, la presencia de una sola contribución de Pt para el sistema modificado con @ SnO_2 se atribuye a la formación de aleaciones PtSn. Se ha reportado que en sistemas catalíticos de Pt dopados con Sn que la formación de aleaciones PtSn genera un leve desplazamiento de la señal de Sn 3d a mayor energía de ligadura atribuido a la modificación de la estructura electrónica intrínseca con el Pt[85]. En el caso del catalizador @ $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ reducido a 500°C , sólo se observa la presencia de una contribución de Sn $3d_{5/2}$ a 491.3 eV atribuida a la formación de aleaciones de PtSn lo que está en estrecha relación con las fases PtSn determinadas por DRX.



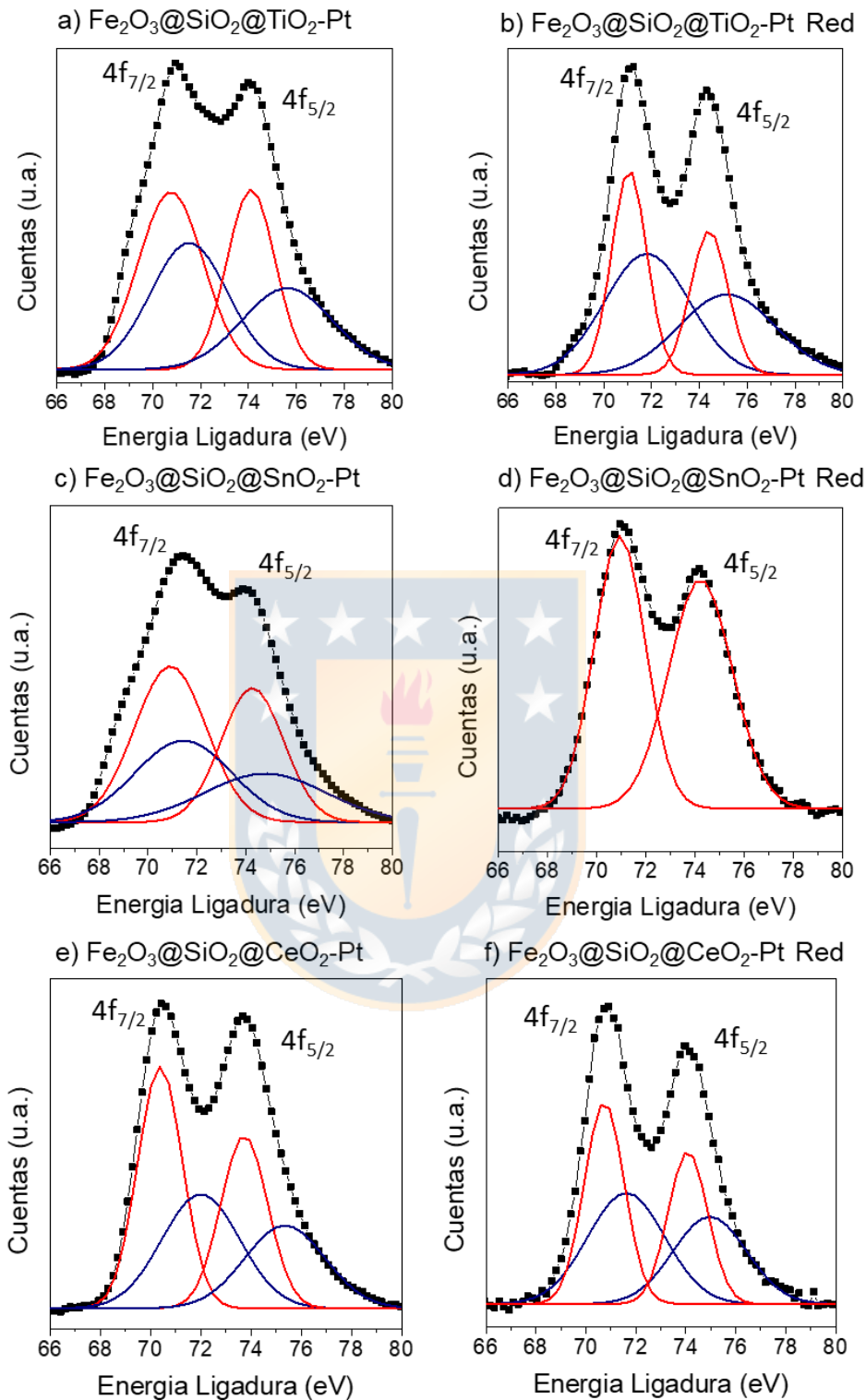


Figura 30. XPS Pt 4f para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir y reducidos. — Pt y — $\text{Pt}^{\delta+}$. (Fuente: elaboración propia).

En la Figura 31 se presentan los espectros de Ti $2p_{3/2}$, Ce $3d_{5/2}$ y Sn $3d_{5/2}$ antes y posterior al tratamiento de reducción. El sistema modificado con @TiO₂ sin el tratamiento de reducción (Fig 31a) presenta una energía de ligadura a 461.3 eV para el orbital Ti $2p_{3/2}$, correspondiente a la especie de Ti⁴⁺[51] que forma el recubrimiento de TiO₂. La deconvolución de los espectros para el Ti $2p_{3/2}$ posterior al tratamiento de reducción (Fig 31b), muestran una señal a 459 eV ligeramente desplazada a menor energía de ligadura, que se atribuye a la formación de especies parcialmente reducidas de Ti^{4-δ} como consecuencia del efecto SMSI[50]. El sistema modificado @CeO₂ que se muestran en la Fig. 31e presenta los seis picos característicos de Ce 3d, que corresponden a los tres pares de desdoblamiento espín-orbital a energías de ligaduras de 882.8 eV, 888.0 eV y 898.4 eV asignados al estado electrónico Ce $3d_{5/2}$ y 901.3 eV, 907.0 eV y 916.7 eV al estado Ce $3d_{3/2}$ indicativo de la presencia de la especie de Ce⁴⁺[86] que forman parte del CeO₂ depositado en la superficie. El proceso de reducción en el sistema modificado con @CeO₂ (Fig 31f) no genera nuevas señales atribuibles a otras especies de cerio diferente al Ce⁴⁺. Finalmente, el sistema modificado con @SnO₂ (Fig 31c) presenta energías de ligadura a los 487.7 eV y 490.0 eV correspondiente a estados de oxidación Sn²⁺[87] y Sn⁴⁺[87] presentes en las especie de óxido de estaño romarchita (SnO) y casiterita (SnO₂) determinadas por DRX. Posterior al tratamiento de reducción para el sistema modificado con @SnO_x (Fig 31d), se muestra la presencia de una sola señal para Sn $2p_{3/2}$ atribuida a especies de Sn formando aleaciones PtSn[88].

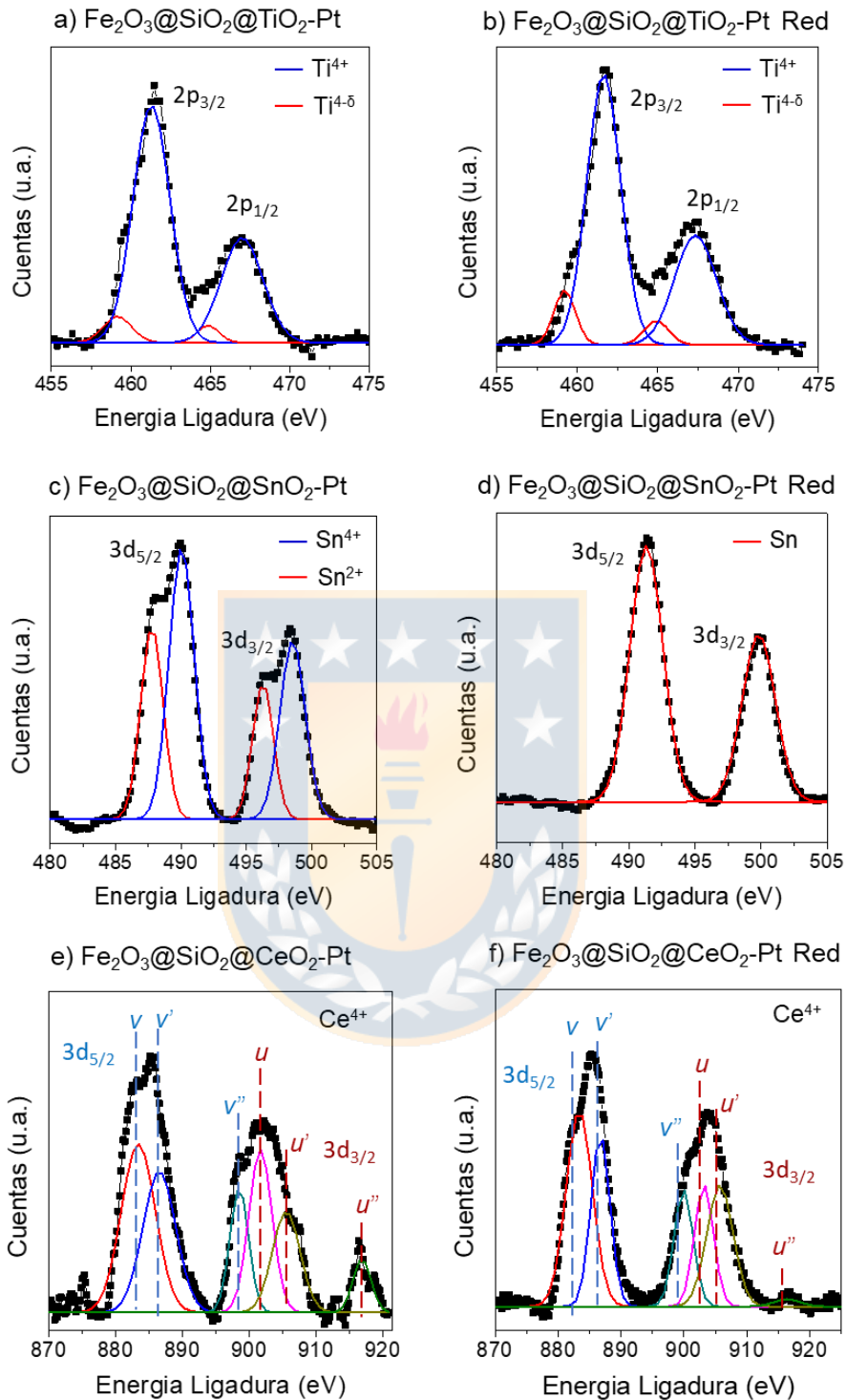


Figura 31. XPS a-b) Ti 2p, c-d) Sn 3d y e-f) Ce 3d para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn y Ce (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir y reducidos.

(Fuente: elaboración propia)

3.3.7. Actividad catalítica

La actividad catalítica de los materiales modificados con un óxido reducible es evaluado en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida. En la Figura 32 se presentan las curvas de conversión y el correspondiente ajuste cinético a una reacción de pseudo primer orden para los sistemas modificados sin el tratamiento de reducción.

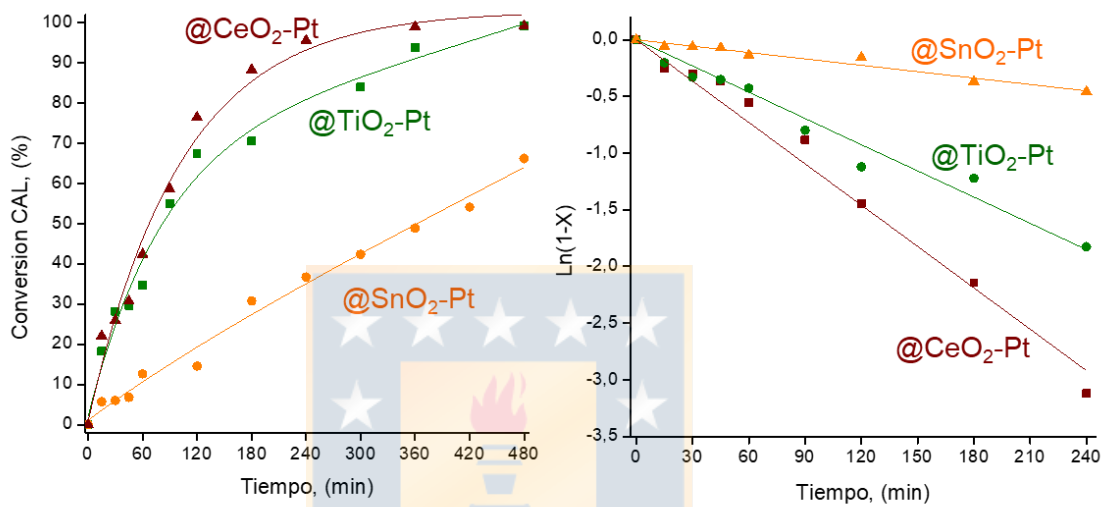


Figura 32. Curvas de conversión y ajuste cinético para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}$ (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir. (Fuente: elaboración propia)

Los sistemas modificados con un óxido reducible son medidos por 8 h de reacción, tiempo en el que los sistemas @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt alcanzan el 100% de conversión de CAL y el modificado con @SnO_x un 66% de conversión. El ajuste cinético (Fig 32 b) muestra que las curvas de conversión siguen un modelo de pseudo-primer orden, con una diferencia en la pendiente que confirma el efecto en la naturaleza del óxido reducible en la velocidad de la reacción. En la Tabla 11 se presentan los parámetros cinéticos para los sistemas modificados y para una, mejor visualización de la tendencia observada se incluye el diámetro de partícula de Pt ya informado en la Tabla 9. Se observa que los valores de constante de velocidad normalizados por Pt superficial siguen la tendencia $k_{@TiO_2} \approx k_{@CeO_2} >> k_{@SnO_x}$. El valor de la constante de velocidad para @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt confirman que la actividad en la hidrogenación de CAL no se ve afectada significativamente por el tamaño de Pt-NPs, ya que ambos sistemas presentan la mayor diferencia en el diámetro de

partícula de Pt. Por otro lado, la menor actividad catalítica de @SnO_x-Pt es atribuida a la naturaleza de los óxidos de estaño, presentes como una superficie irregular formando aglomerados de SnO₂ u SnO de mayor tamaño que las Pt-NPs (3.5 nm), los que podrían estar bloqueando los sitios activos disminuyendo de esta forma la conversión de CAL.

Tabla 11. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeO_x-5%Pt (Me=Ti, Sn yCe) sin reducir.

	d _{Pt} nm	X (%)	k (min ⁻¹ g _{Pt(sup)} ⁻¹) ^a	S (%) ^b		
				HCAL	COL	HCOL
@TiO ₂ -Pt	4.9	100	20.3	22	66	12
@SnO ₂ -Pt	3.5	66.2	3.5	43	47	10
@CeO ₂ -Pt	2.9	100	18.2	13	67	20

^a normalizada por Pt superficial estimado a partir de dispersión metálica por TEM y XPS.

^b a una iso-conversión de CAL de 60%.

Para los catalizadores de @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt, sistemas que presentan una diferencia de casi el doble en tamaño de Pt-NPs, se observa que a una conversión de CAL del 60% presentan una selectividad similar hacia el producto de interés (COL), lo que indica que la selectividad de estos materiales depende principalmente de la naturaleza del óxido reducible empleado como shell. En la Figura 33 se muestran la distribución de productos que complementan los resultados de selectividad informados en la Tabla 11. El catalizador @TiO₂-Pt muestran una producción preferente de COL durante el transcurso de la reacción y una hidrogenación consecutiva del HCAL formado inicialmente para producir HCOL. Este comportamiento es atribuido al mayor tamaño de partícula para el sistema modificado con TiO₂ y la presencia de especies Pt^{δ+} determinadas por XPS, efectos que favorecen la adsorción di-σC=O η² del grupo C=O del CAL[84]. Por otra parte, el catalizador @CeO₂-Pt presenta una elevada producción de COL a tiempos de reacción menor a 120 min, sin embargo, luego de este tiempo se genera preferentemente la formación de HCOL, evidenciando una hidrogenación termodinámicamente favorable del enlace C=C. La disminución en la selectividad para el catalizador @CeO₂-Pt se encuentra en línea con lo reportado por Wei et. al. para la hidrogenación de CAL sobre un catalizador de Pt/CeO₂[48]. Por otra parte, el catalizador @SnO₂-Pt que muestra una formación constante de HCAL y COL

prácticamente en igual proporción durante el transcurso de la reacción, indica que sobre este material ocurre una hidrogenación no selectiva de los enlaces C=C y C=O presentes en el CAL.

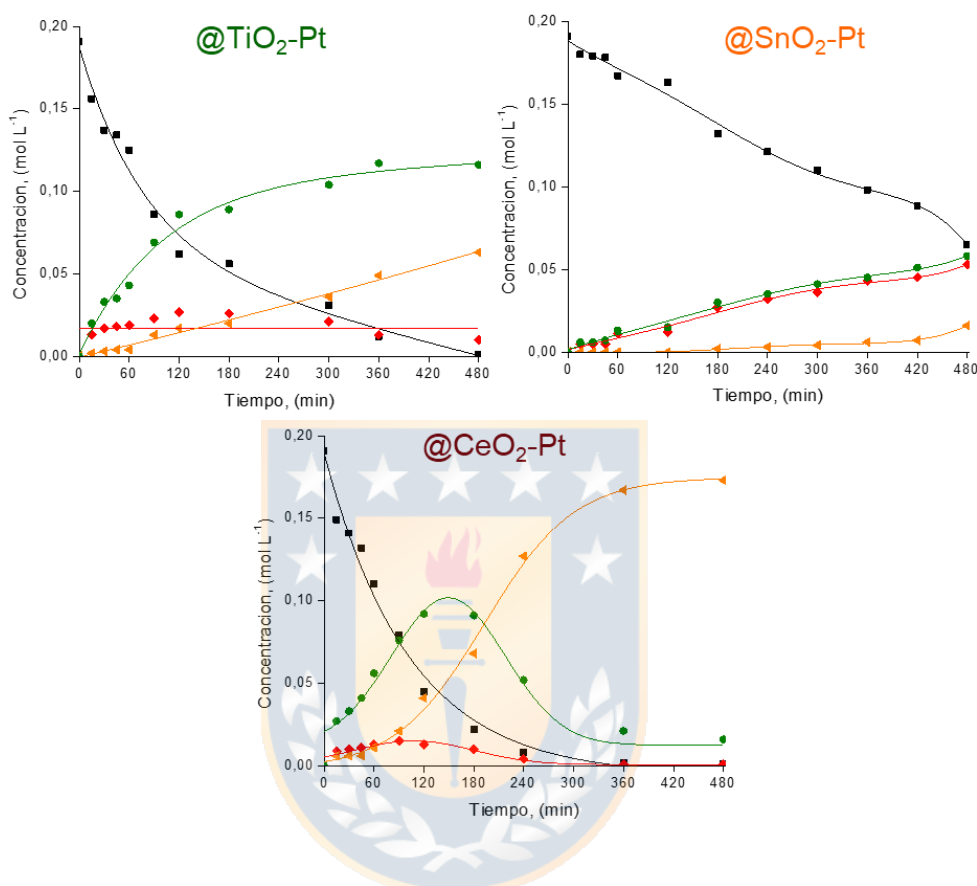


Figura 33. Distribución de productos para la reacción de hidrogenación de CAL en $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@MeO_x-5\%Pt$ ($Me=Ti, Sn$ y Ce) sin reducir. (■) CAL, (♦) HCOL, (●) COL, (◀) HCOL). (Fuente: elaboración propia)

En la Figura 34 se muestran las curvas de conversión y el ajuste cinético para una reacción de pseudo primer orden para los sistemas @TiO₂-Pt, @CeO₂-Pt y @SnO_x-Pt sometidos al tratamiento de reducción en H₂(g) a 500°C. Se observa una disminución en la conversión de CAL sobre los sistemas reducidos, que se evalúan de acuerdo a su desempeño catalítico a diferentes tiempos de reacción.

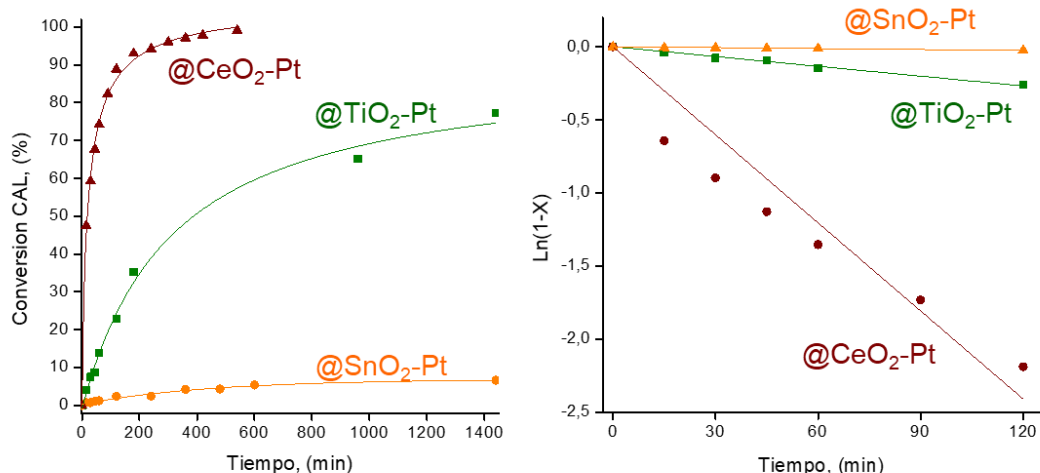


Figura 34. Curvas de conversión y ajuste cinético para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeO}_x\text{-Pt}$ (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos. (Fuente: elaboración propia)

Al igual que los sistemas sin reducir, la pendiente en la Fig 34b muestra que las curvas de conversión se ajustan a una cinética de pseudo primer orden. En la Tabla 12 se presentan los parámetros cinéticos para los catalizadores reducidos. Al comparar los valores de constante de velocidad normalizados por Pt superficial con los mostrados en la Tabla 11 para los catalizadores sin reducir, el material @CeO₂-Pt-R5 muestra un aumento en el valor de la constante proporcional al aumento del tamaño de Pt-NPs, lo que demuestra que el tratamiento térmico reductor modifica la actividad del material. Por otra parte, los sistemas @TiO₂-Pt-R5 y @SnO_x-Pt-R5 muestran una disminución en los valores de constante de velocidad comparado con los sistemas sin reducir, atribuido al efecto SMSI que es promovido por factores geométricos[50], donde se acepta generalmente que el proceso implica una decoración de la partícula metálica, ya sea cubriendo parcial o completamente la superficie del metal, seguida de una reducción parcial del óxido empleado como soporte mediante el tratamiento de reducción a alta temperatura. La decoración de la partícula metálica por parte del óxido se puede explicar por la energía superficial del material, que se define como la energía necesaria para romper las fuerzas intermoleculares que se encuentran en la superficie. Labich et al.[89] reporta que óxidos de baja energía superficial, como TiO₂, CeO₂ y V₂O₅, contribuyen más al efecto SMSI que óxidos de alta energía superficial como el SiO₂ y metales con energía superficial relativamente alta, como el Pt, Rh y Pd que favorecen la

encapsulación. Aspectos geométricos y el espesor del shell de TiO₂ y CeO₂ observado por HR-TEM y detectado por EDX, permiten explicar la mayor conversión de CAL para @CeO₂-Pt-R5 comparado con @TiO₂-Pt-R5 y proponer que la cantidad de óxido que migra hacia la partícula metálica depende de la cantidad de óxido disponible en la superficie modificada del catalizador. La notable disminución en la conversión de CAL para el sistema @SnO_x-Pt-R5 se puede explicar por la formación de las aleaciones de estaño detectadas por DRX y XPS, las que aumentan la interacción electrónica entre el Sn y el Pt bloqueando los sitios activos del metal responsables de la activación del hidrógeno[87].

Tabla 12. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeOx-Pt (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos.

	d _{Pt} nm	X (%)	k (min ⁻¹ g _{Pt(sup)} ⁻¹) ^a	S (%) ^b		
				H _{CAL}	COL	H _{COL}
@TiO ₂ -Pt	7.8	77.6	10.3	3	95	2
@SnO ₂ -Pt	7.3	4.3	0.81	-	-	-
@CeO ₂ -Pt	4.7	100	34.1	4	90	6

^a normalizada por Pt superficial estimado a partir de dispersión metálica por TEM y XPS.

^b a una iso-conversión de CAL de 60%.

Los resultados de selectividad muestran un aumento en la formación de COL para los sistemas sometidos al tratamiento de reducción. El incremento en la selectividad puede ser explicada como una combinación del efecto del aumento del tamaño de partícula y el efecto SMSI. En la Figura 35 se muestra la distribución de productos que permite visualizar de mejor manera los cambios en la selectividad. El sistema @TiO₂-Pt-R5 muestra un formación preferente de COL durante el transcurso de la reacción, con una selectividad del 95% de COL luego de 24 h de reacción. Un incremento similar en la selectividad hacia el COL se muestra para el sistema @CeO₂-Pt-R5, donde a diferencia del sistema sin reducir, el COL producido inicialmente no se consume durante la reacción, sino que se genera de manera constante alcanzando un máximo de 90% a las 9 h de reacción. Estos resultados se relacionan con factores electrónicos[90] debido al aumento de las especies Pt^{δ+}, indicativas de la existencia del efecto SMSI, que se caracteriza por una adsorción preferente del CAL a través del enlace C=O.

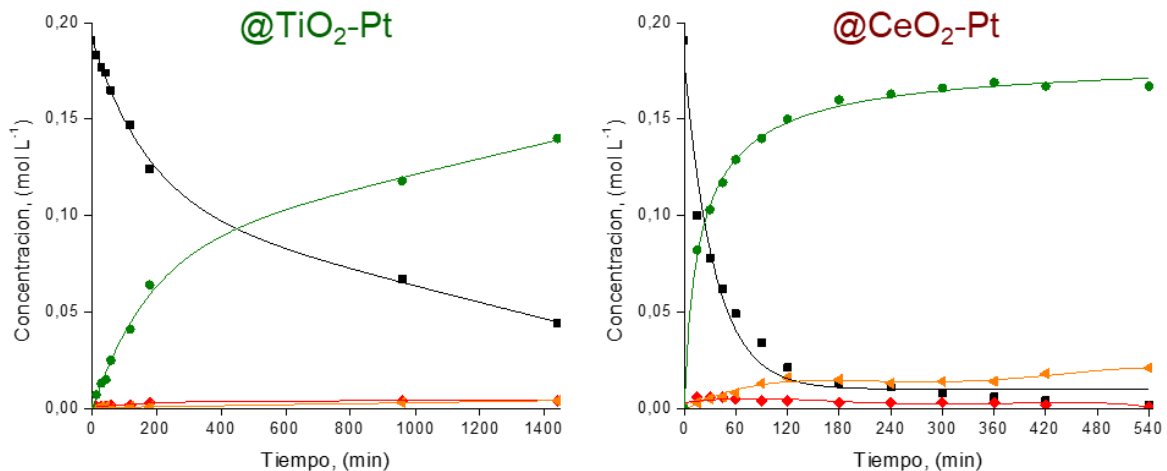


Figura 35. Distribución de productos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre los sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeOx-Pt (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos. (■CAL, ♦ HCAL, ● COL, ▲ HCOL). (Fuente: elaboración propia)



3.3.8. Post reacción

El diseño de un nuevo catalizador heterogéneo siempre presenta el desafío de generar un sólido activo y selectivo en una reacción determinada, donde actualmente la estabilidad operacional es un criterio importante a considerar. Por esta razón, los sistemas reducidos que presentan el mejor desempeño catalítico, @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt, fueron evaluados en ciclos de reacción consecutivos. Después de la reacción el sólido es separado mediante un campo magnético externo y dispersados en el ciclohexano en la misma condición de reacción descrita en la metodología (sección 2.3). En la Figura 36 se presentan los ciclos catalíticos indicando la conversión de CAL y la selectividad hacia el producto de interés COL sobre cada material.

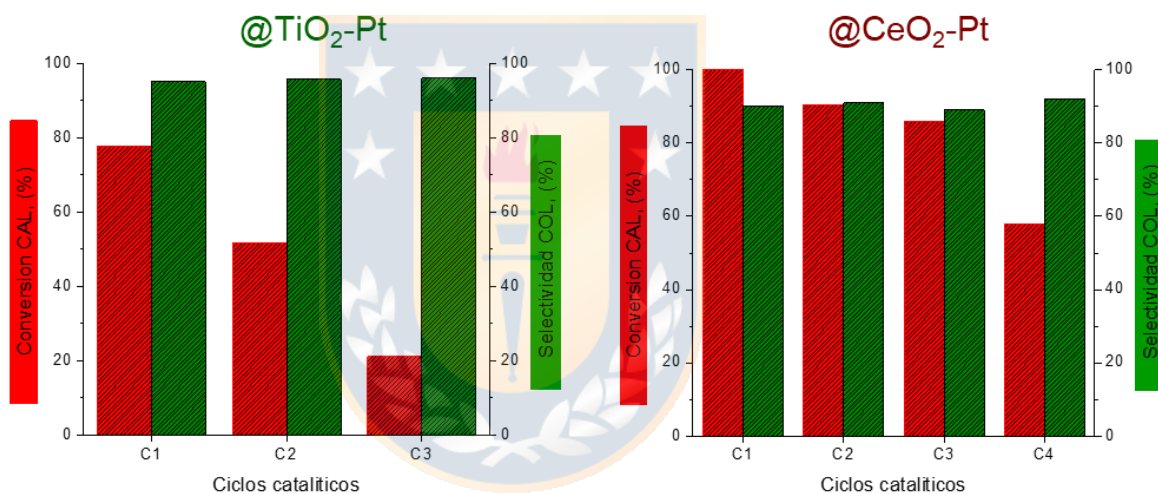


Figura 36. Ciclos catalíticos para los sistemas reducidos @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt.

(Fuente: elaboración propia)

Los resultados muestran que el sistema @TiO₂-Pt disminuye la conversión de CAL desde un 77.6% en el primer ciclo hasta un 21% en el tercer ciclo de reacción, manteniendo constante la selectividad hacia COL en un 95%. Por su parte, el sistema @CeO₂-Pt mantiene la conversión de CAL sobre un 80% durante los tres primeros ciclos catalíticos disminuyendo a un 58% de conversión en el cuarto ciclo manteniendo la selectividad en un 95% hacia COL durante los cuatro ciclos.

Para descartar que la disminución en la actividad catalítica durante los ciclos estudiados sea consecuencia de la pérdida de fase activa producto del fenómeno de

lixiviación, se llevó a cabo un estudio diseñado para este fin. Inicialmente, la reacción se evalúa en las mismas condiciones experimentales durante un tiempo determinado, luego se detiene la reacción para extraer el catalizador y continuar la reacción durante un tiempo prolongado analizando la conversión de CAL en ausencia del catalizador. En la Figura 37 se presentan las curvas de conversión obtenidas a partir este estudio para los sistemas reducidos de @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt, en que se incluye la curva experimental del primer ciclo.

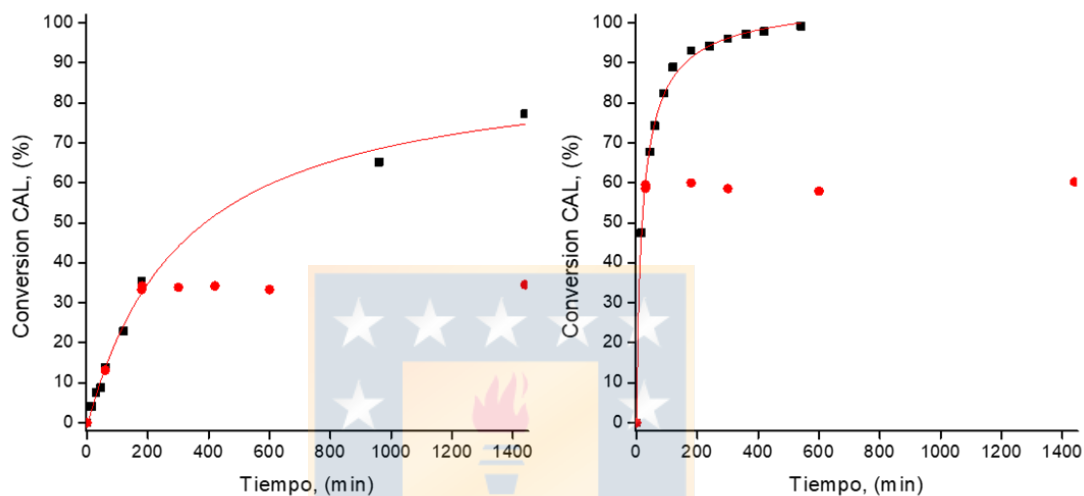


Figura 37. Evaluación de la pérdida de Pt en los sistemas reducidos @TiO₂-Pt y @CeO₂. (Fuente: elaboración propia)

La forma de las curvas muestra que al separar el catalizador del medio de reacción no hay conversión de CAL, lo que permite concluir que la disminución en la conversión del primer al segundo ciclo de reacción pareciera no corresponder a una lixiviación de Pt-NPs.

Por otro lado, para evaluar la sinterización de Pt-NPs en las condiciones de reacción, se analizó por TEM el tamaño de Pt para los sistemas @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt luego del del tercer y cuarto ciclo catalítico respectivamente. Las micrografías que se muestran en la Figura 38 evidencian un cambio en la configuración del material producto de un colapso de la estructura *core@shell*, y un incremento en el tamaño de la partícula de Pt-NPs. Al comprar los histogramas de Pt-NPs con los obtenidos en la Fig. 23 se observa un incremento de 7.6 nm y 3.1 nm para los catalizadores de @TiO₂-Pt R5 y @CeO₂-Pt R5 respectivamente. Esto resultados muestran la dependencia de la estabilidad de la nanopartícula de Pt por

la naturaleza del oxido empleado en la modificación.

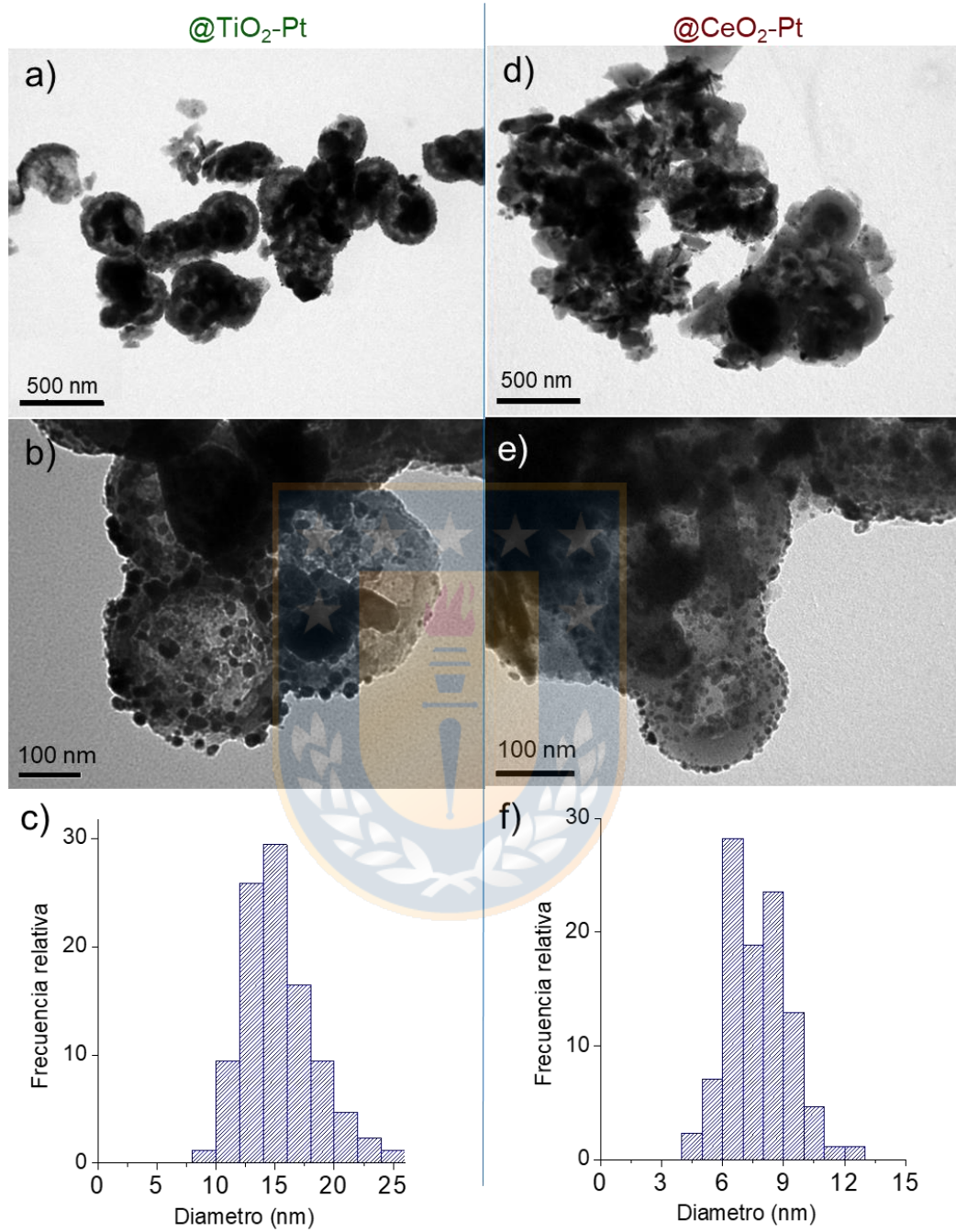


Figura 38. Micrografías TEM e Histogramas para los sistemas reducidos @TiO₂-Pt y @CeO₂-Pt luego de los ciclos catalíticos. (Fuente: elaboración propia)

3.4. Efecto del recubrimiento poroso para los catalizadores al 5%Pt.

Los resultados obtenidos para los catalizadores estudiados en la sección 3.3 muestran que, luego de los ciclos catalíticos sucesivos, se genera un colapso de la estructura *core@shell* y una sinterización de las Pt-NPs. Con el objetivo de inhibir la sinterización y mejorar la estabilidad operacional en los materiales se estudió el efecto de un recubrimiento poroso de SiO₂ sobre los sistemas catalíticos Fe₂O₃@SiO₂@MeOx-Pt (Me=Ti, Sn y Ce) y Fe₂O₃@SiO₂-Pt. Para obtener el recubrimiento de sílice se utilizó el método de Stöber en presencia de una plantilla orgánica, la que posteriormente es removida. Los catalizadores obtenidos por esta síntesis fueron luego sometidos a un tratamiento de reducción a 500°C en H₂(g) para promover el efecto SMSI.

3.4.1. Espectroscopia de inducción de plasma (ICP)

El contenido de Pt y Fe determinado por análisis ICP para los sistemas obtenidos luego de generar el recubrimiento poroso de SiO₂ se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13. ICP de Pt y Fe para los sistemas con recubrimiento de SiO₂.

Sistema	%ICP	
	%Pt*	%Fe*
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -5%Pt@mSiO ₂	3.0 (3.5)	53 (56)
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @TiO ₂ -5%Pt@mSiO ₂	4.6 (5.0)	53 (55)
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @SnO ₂ -5%Pt@mSiO ₂	4.7 (5.2)	50 (53)
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @CeO ₂ -5%Pt@mSiO ₂	4.5 (4.9)	54 (56)

*: en paréntesis contenido del elemento en los sistemas sin recubrimiento de SiO₂.

Los resultados del contenido de Pt menor al de los catalizadores sin recubrimiento de SiO₂ poroso se puede explicar debido a que la carga nominal de 5% se incorpora en relación a lo sistema sin este último recubrimiento. La misma explicación es válida para el contenido de Fe, que disminuye el porcentaje relativo en el núcleo al incorporar un segundo recubrimiento de SiO₂.

3.4.2. Superficie Específica (BET)

Las propiedades texturales se estudian por isothermas de adsorción-desorción de $N_2(g)$ mediante el modelo BET y se muestran en la Figura 39 y Tabla 9.

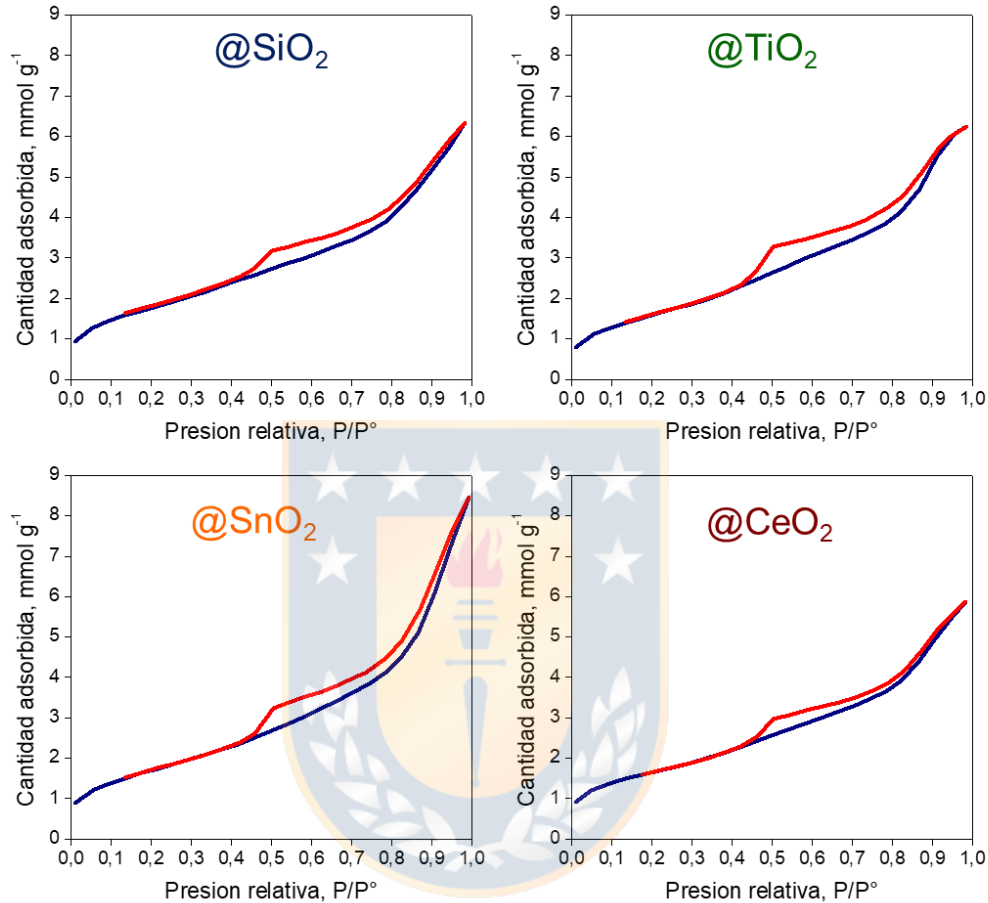


Figura 39. Isothermas de adsorción-desorción para los sistemas recubiertos con una capa porosa de SiO_2 . (Fuente: elaboración propia)

Los catalizadores presentan isothermas de adsorción tipo IV-a de acuerdo a la clasificación IUPAC[63], característico de materiales mesoporosos, donde la condensación capilar del ciclo de histéresis se genera cuando el poro excede un cierto ancho crítico. La superficie específica que se presenta en la Tabla 9 muestra un aumento notable en la superficie de alrededor de $140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en relación a las estructuras $Fe_2O_3@SiO_2@MeO_x-Pt$ (Me=Ti, Sn y Ce) sin el recubrimiento de SiO_2 que no superaban los $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El ciclo de histéresis corresponde una mezcla del tipo H3 y H4 de acuerdo a la clasificación IUPAC[63], en que el tipo H3 corresponde

a poros tipo placas paralelas, y también a presencia de macroporos que no están completamente llenos de condensado de poros. Por su parte, la histéresis tipo H4 se presenta en zeolitas mesoporosas y carbones activados con micro y mesoporos. Estos resultados indican que el recubrimiento con una capa externa de SiO₂ genera mesoporos tipo placas paralelas con una baja presencia de microporos e indicios de macroporos debido a los espacios intersticiales de los agregados de la estructuras tipo *core@multi-shell*.

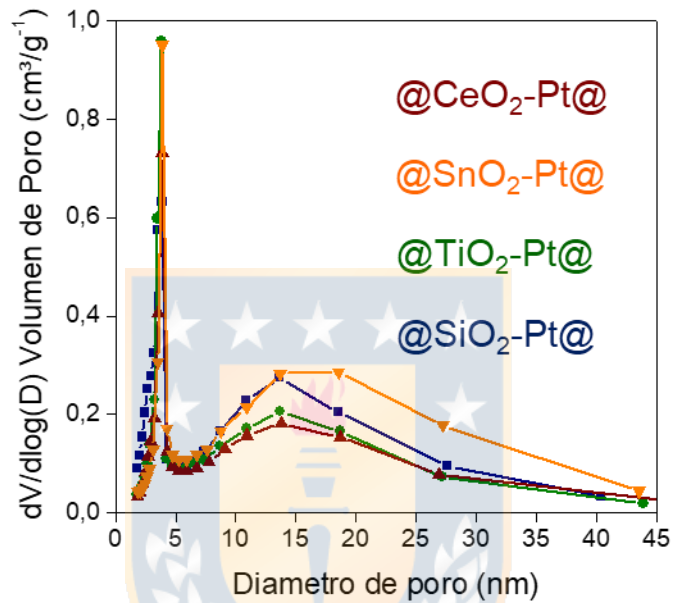


Figura 40. Distribución de poros para los materiales con recubrimiento de SiO₂.
(Fuente: elaboración propia)

En la Figura 40 la distribución de poros muestra una distribución bimodal con una estrecha distribución centrada en los 3.8 nm y una más amplia centrada a los 10 nm asociada a los espacios intersticiales de los agregados de las partículas. Cabe destacar la estrecha distribución de los mesoporos a 3.8 nm se atribuye al uso de la plantilla orgánica de CTAB removida.

3.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM)

Las micrografías de las estructuras *core@porus-shell* realizado por HR-TEM se muestran en la Figura 41.

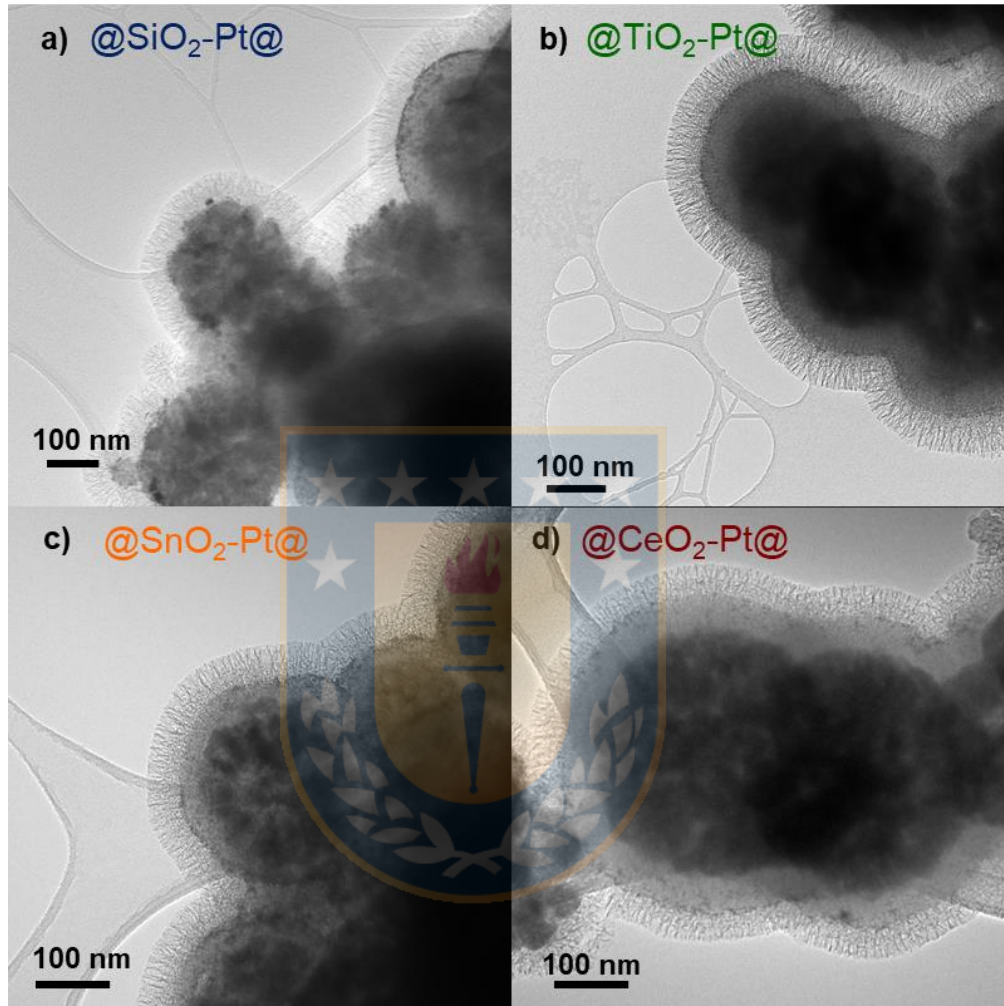


Figura 41. Micrografías para los materiales con recubrimiento de SiO₂. (Fuente: elaboración propia)

Las micrografías muestran la formación de un recubrimiento uniforme sobre la superficie de todos los catalizadores, con canales perpendiculares a la superficie que corresponden a la porosidad del material y se generan al remover la plantilla orgánica de CTAB utilizada para funcionalizar el material. Cabe destacar la homogeneidad y orientación perpendicular de los canales de SiO₂, que es atribuida a la alineación preferencial del surfactante y el oligómero de sílice con las

estructuras *core@shell* preformadas que contribuye a la disminución de la energía de la interfaz en el material[58]. Inicialmente, en el proceso de recubrimiento el CTAB, un surfactante catiónico, forma micelas esféricas que se adsorbe en la superficie de los materiales. Luego las moléculas de TEOS se hidrolizan lentamente en la disolución básica generando oligómeros de sílice cargadas negativamente las que se acercan y depositan en la unión entre las micelas y la superficie del shell mediante interacción electrostática[91]. La difusión de ciclohexano en las micelas de CTAB reducen la interacción entre las cadenas alquílicas, lo que aumenta el volumen hidrófobo de las micelas y disminuye su curvatura. La presencia de TEA favorece la formación de enlaces de hidrógeno entre las micelas de CTAB adyacentes y los oligómeros de silicato promoviendo la formación de canales paralelos que también disminuyen la energía de curvatura de las micelas[58]. Como resultado, el surfactante y el oligómero de sílice sufren una transición estructural desde una micela esférica a una cilíndrica que facilita la formación del recubrimiento mesoestructurado. En la Tabla 14 se muestra el espesor de este nuevo recubrimiento con SiO₂ obtenido por la diferencia entre el diámetro de la estructura porosa y los catalizadores de Pt sin el recubrimiento con SiO₂.

Tabla 14. Espesor promedio del shell poroso, diámetro promedio de Pt-NPs y superficie específica de los sistemas con recubrimiento de SiO₂.

Sistema	d _{Pt} (nm)	shell poroso (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
@SiO ₂ -Pt@mSiO ₂	4.9	64	141
@TiO ₂ -Pt@mSiO ₂	4.6	65	134
@SnO ₂ -Pt@mSiO ₂	3.6	43	144
@CeO ₂ -Pt@mSiO ₂	2.7	35	132
@TiO ₂ -Pt@mSiO ₂ R5	6.5	64	-
@SnO ₂ -Pt@mSiO ₂ R5	5.3	44	-
@CeO ₂ -Pt@mSiO ₂ R5	4.8	36	-

En la Figura 42 se muestran las micrográficas e histogramas de Pt-NPs para los sistemas con recubrimiento de SiO₂ sin reducir, donde se evidencia que el recubrimiento con SiO₂ realizado por el método de Stöber no modifica la distribución de Pt-NPs en la superficie del material, así como tampoco genera un incremento en

el tamaño promedio de la partícula metálica.

Debido a que los catalizadores también son evaluados en su forma reducida, en la Figura 43 se muestran las micrografías y correspondientes histogramas de Pt para los catalizadores reducidos. Se observa una contracción en el núcleo del material debido a un cambio en la estructura cristalina desde maghemita a hierro metálico confirmado por DRX (Sección 3.4.4), y un aumento en el diámetro de Pt-NPs. debido a un proceso de sinterización. Al comparar el tamaño de Pt-NPs con el obtenido en los sistemas sin recubrimiento de SiO_2 , se observa un incremento menor debido a que la sinterización es inhibida por la presencia del shell poroso.



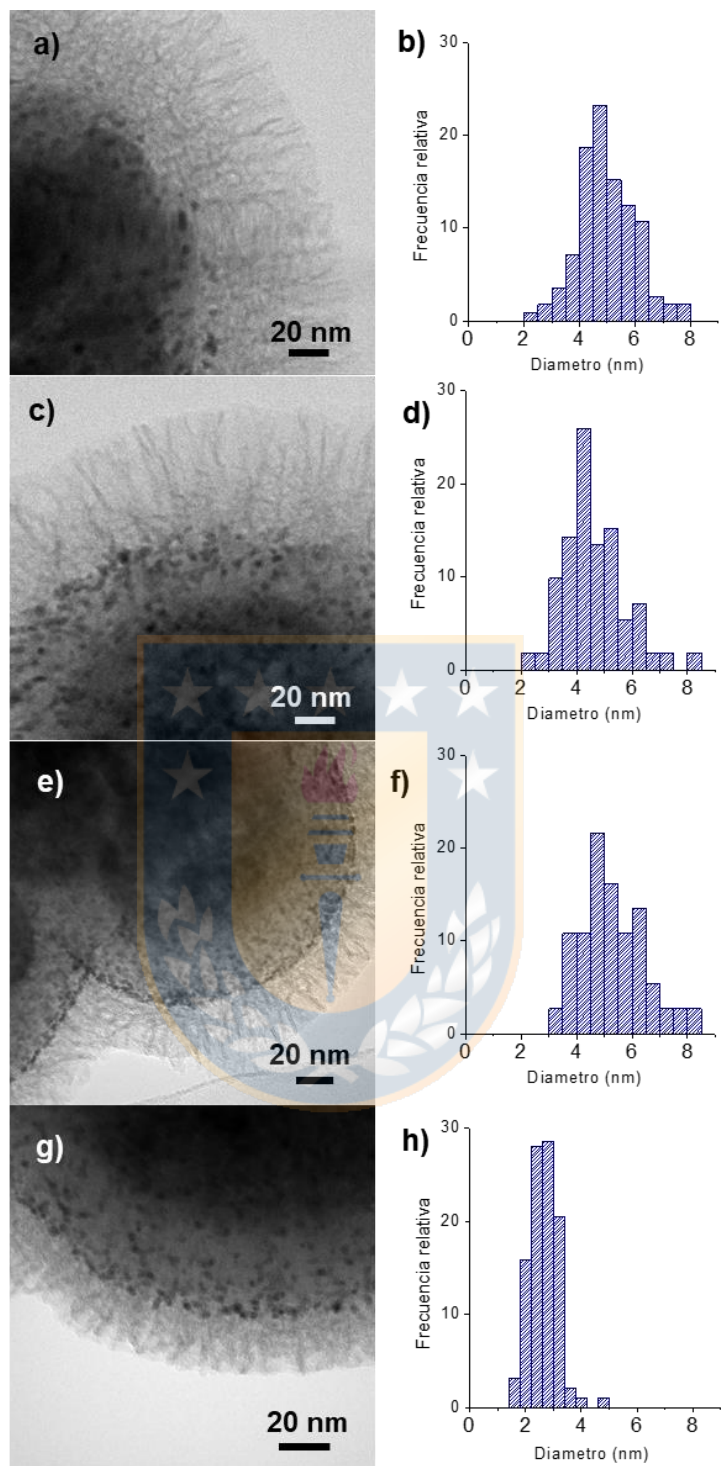


Figura 42. Micrografías e histogramas de Pt para los catalizadores sin reducir $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt}@m\text{SiO}_2$, con Me= a-b) Si c-d) Ti, e-f) Sn y g-h) Ce. (Fuente: elaboración propia)

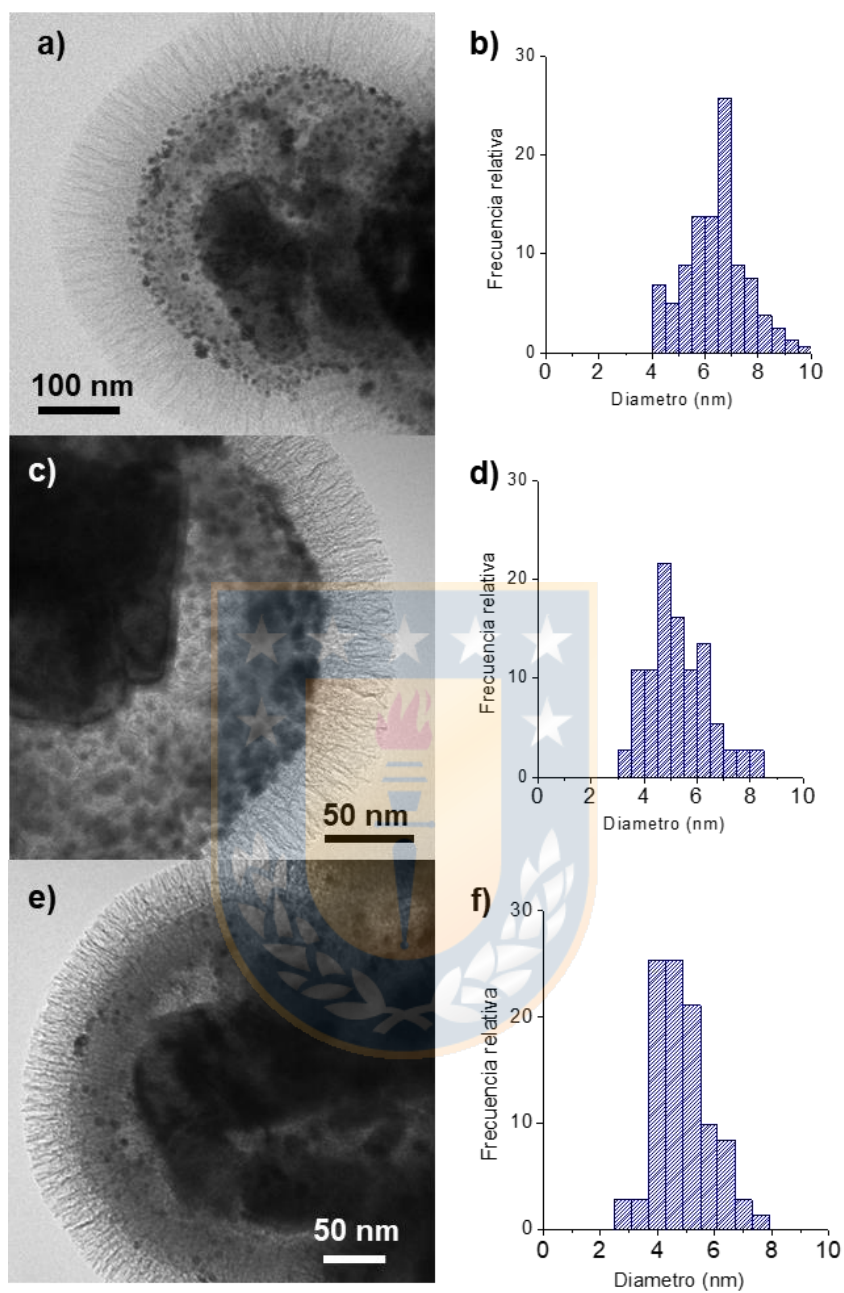


Figura 43. Micrografías e histogramas de Pt para los catalizadores reducidos $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeO}_x\text{-Pt}@m\text{SiO}_2$, con Me= a-b) Si c-d) Ti, e-f) Sn y g-h) Ce. (Fuente: elaboración propia)

3.4.4. Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 44 los difractogramas de los catalizadores sin reducir muestran que la formación de un recubrimiento de SiO₂ poroso no modifica los picos de difracción del núcleo correspondiente a la fase maghemita, γ -Fe₂O₃ (JCPDS 39-1346), así como tampoco la señal de difracción centrada a los $2\theta=39^\circ$ que corresponde al plano (111) de la fase de Pt metálico (JCPDS 04-0802), en donde la baja intensidad de esta señal es atribuida a la alta dispersión del platino. Solamente para el sistema modificado con estaño se observan picos de difracción adicionales asociados a las fases casiterita, SnO₂ (JCPDS 41-1445), y romarchita, SnO (JCPDS 06-0395).

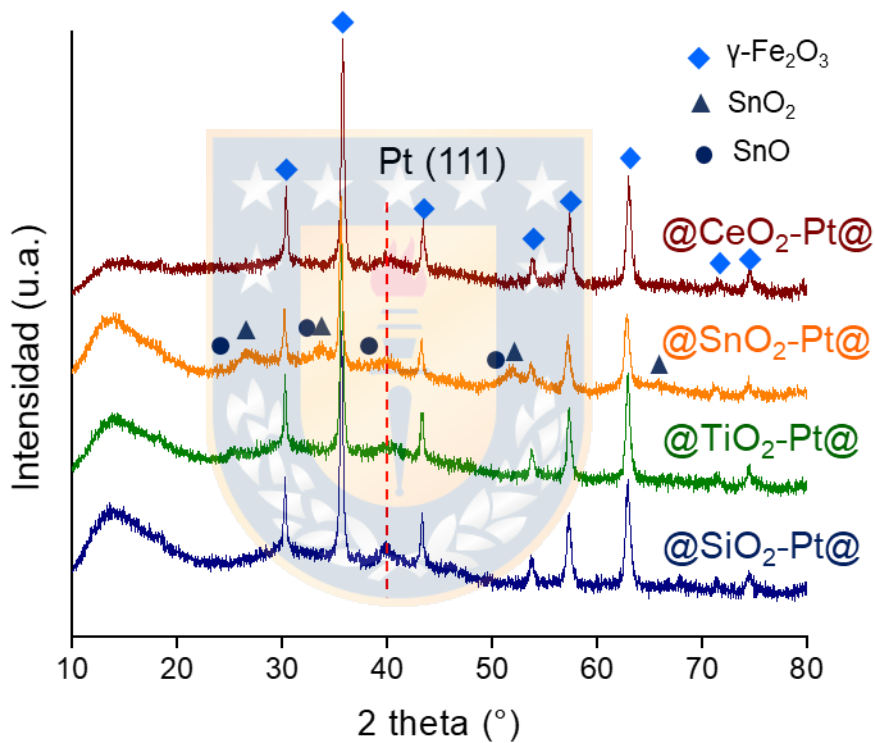


Figura 44. Difractogramas sistemas con recubrimiento de SiO₂ sin reducir. (Fuente: elaboración propia)

En la Figura 45 se presentan los difractogramas de los sistemas con recubrimiento de SiO₂ reducidos. El tratamiento de reducción genera una modificación en los picos de difracción, donde desaparecen los picos característicos de la fase maghemita, γ -Fe₂O₃, para dar paso a los picos de difracción característicos de la fase de α -Fe metálico (JCPDS 87-0722). El sistema modificado @SnO₂ muestra adicionalmente

picos de difracción característicos de especies de estaño en estado metálico y formado parte de aleaciones, donde se detectan los picos correspondientes al Sn metálico (JCPDS 87-0722) y a las aleaciones de PtSn_4 (JCPDS 10-5793), PtSn_2 (JCPDS 64-9679) y Pt_3Sn (JCPDS 10-5796). Respecto al platino metálico, solo en los materiales @TiO_2 y @CeO_2 es posible identificar la señal $2\theta=39^\circ$ que corresponde al plano (111) de la fase de Pt metálico (JCPDS 04-0802).

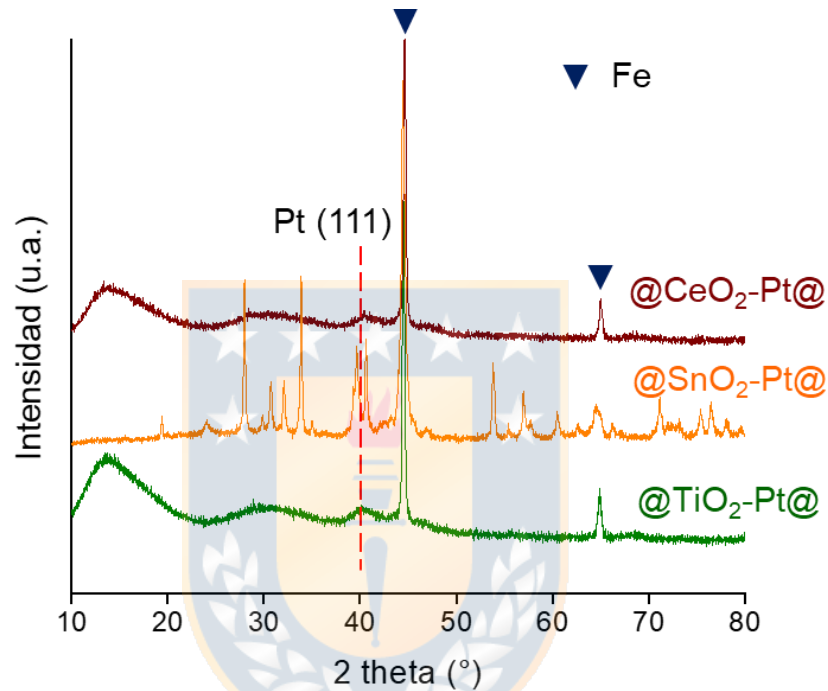


Figura 45. Difractogramas de sistemas con recubrimiento de SiO_2 reducidos.

(Fuente: elaboración propia)

3.4.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

En la Figura 46 se muestran las curvas de magnetización a temperatura ambiente normalizadas por masa de material para los catalizadores no reducidos. El recubrimiento con SiO_2 disminuye la magnetización de saturación atribuido a la disminución en el contenido relativo del núcleo debido a la mayor presencia de SiO_2 . La coercitividad de remanencia (zoom Fig. 46) muestra parámetros característicos de materiales del tipo ferrimagnético atribuible a la presencia de Fe_2O_3 la que no es modificada producto del recubrimiento con SiO_2 .

Las curvas de magnetización para los sistemas con recubrimiento de SiO_2 reducidos

que se presentan en la Figura 47 muestran un aumento en la magnetización de saturación y la presencia de un ciclo de histéresis característico de un material ferromagnéticos. Este comportamiento es atribuido a la presencia de Fe metálico en el núcleo, detectado por DRX. La disminución de la magnetización en los materiales con recubrimiento de SiO_2 comparado a los catalizadores sin el recubrimiento (Figura 29) es consecuencia del menor contenido relativo de las especies magnéticas de hierro en el core.

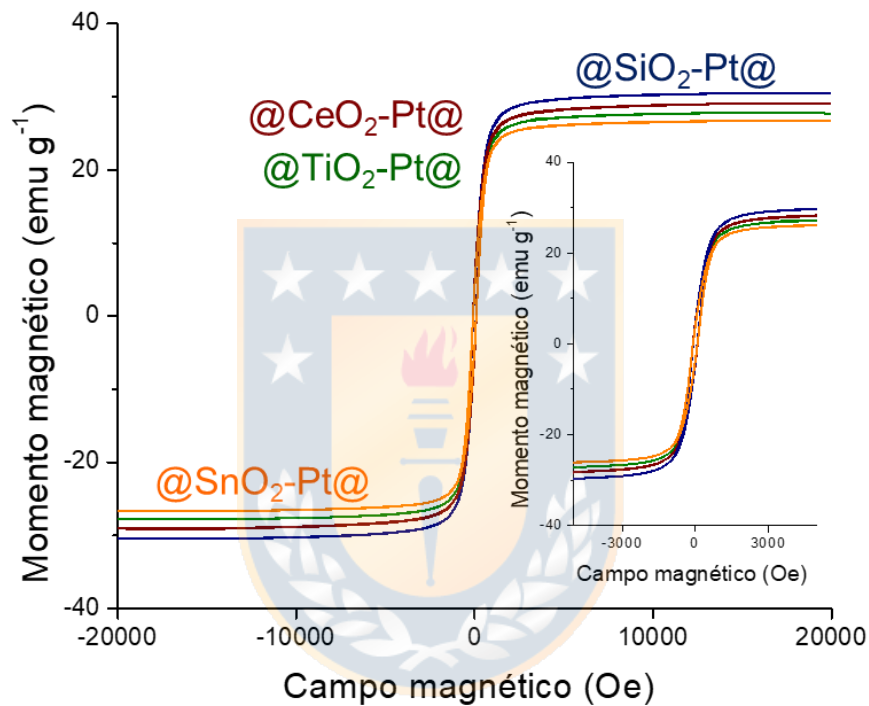


Figura 46. VSM catalizadores con recubrimiento de SiO_2 sin reducir. (Fuente: elaboración propia)

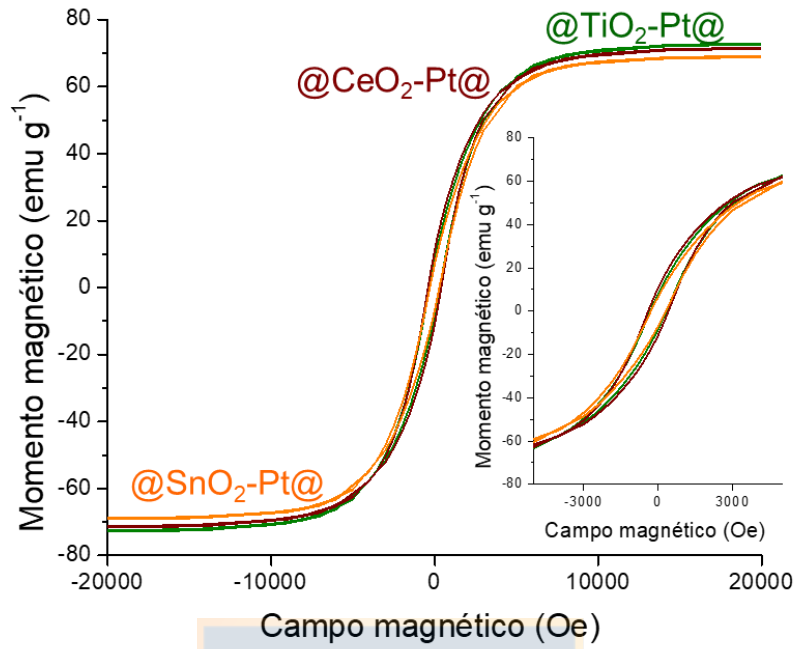


Figura 47. VSM catalizadores porosos reducidos. (Fuente: elaboración propia)



3.4.6. Actividad catalítica

La actividad catalítica de los sistemas con recubrimiento de SiO_2 es evaluada en la reacción de hidrogenación de CAL en las mismas condiciones experimentales de los sistemas sin recubrimiento. En la Figura 48 se muestra las curvas de actividad y el correspondiente ajuste cinético a una reacción de pseudo primer orden para los catalizadores sin reducir. Los catalizadores con recubrimiento de SiO_2 son medidos por 10h de reacción, alcanzando la conversión completa de CAL a diferentes tiempos. Los catalizadores modificados con $\text{@TiO}_2\text{@}$ y $\text{@CeO}_2\text{@}$ muestran el mejor desempeño, alcanzando la conversión total de CAL a la 6 h, superando al sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$ que logra el mismo desempeño a las 10 h de reacción. Por otro lado, en el catalizador modificado con $\text{@SnO}_x\text{@}$ transcurridas 10 h de reacción solo alcanza 76% de conversión de CAL. El ajuste cinético muestra que todos siguen una reacción de pseudo primer orden a bajos tiempos de reacción.

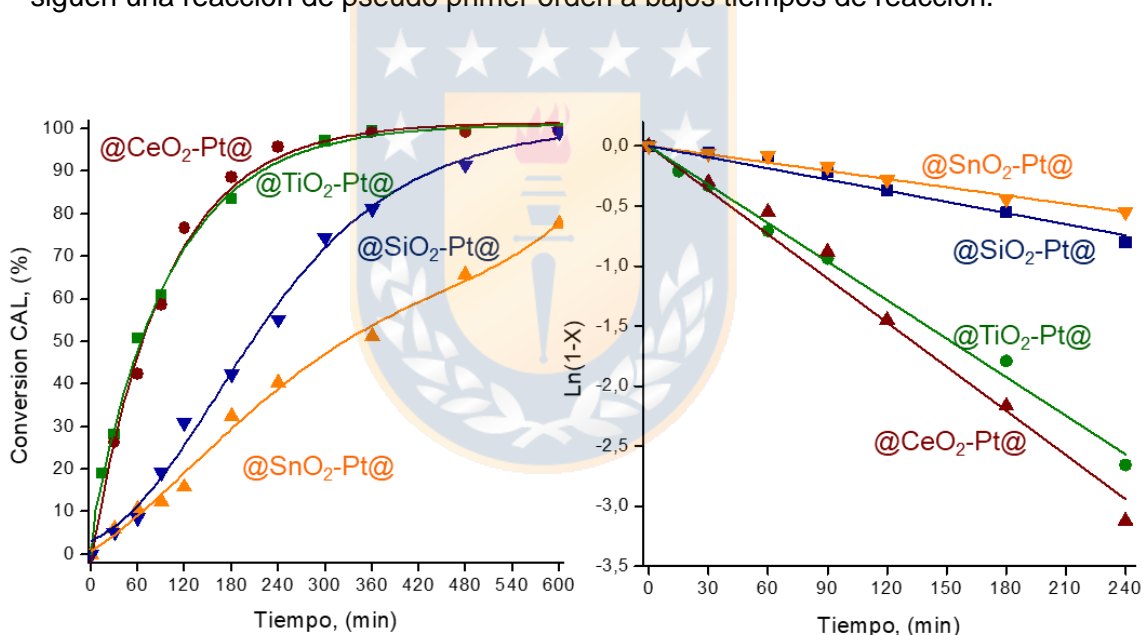


Figura 48. Conversión y ajuste cinético para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@MeO}_x\text{-Pt@mSiO}_2$ ($\text{Me}=\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ce}$) sin reducir. (Fuente: elaboración propia)

En la Tabla 15 se presentan los parámetros cinéticos para los sistemas sin reducir en la reacción de hidrogenación de CAL. Dado que el tamaño de poro se encuentra centrado en 3.8 nm, la superficie expuesta de Pt se vería limitada a este diámetro en el caso de partículas de mayor tamaño. Por esto, en la Tabla 15 se incluye la constante de velocidad normalizada por el diámetro promedio de poro para aquellos

sistemas donde el tamaño de Pt-NPs es mayor a 3.8 nm.

Tabla 15. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeO}_x\text{-5\%Pt@mSiO}_2$ (Me=Ti, Sn y Ce) sin reducir.

	d_{Pt} nm	X (%)	k ($\text{min}^{-1} \text{g}_{\text{Pt}(\text{sup})}^{-1}$) ^a	k ($\text{min}^{-1} \text{g}_{\text{Pt}(\text{poro})}^{-1}$) ^b	S (%) ^c		
					HCAL	COL	HCOL
@SiO ₂ -Pt@	5.1	100	21.2	16.4	5.0	86	9.0
@TiO ₂ -Pt@	4.6	100	30.1	25.3	16	75	9.0
@SnO ₂ -Pt@	3.6	76	4.8	-	23	64	13
@CeO ₂ -Pt@	2.7	100	25.1	-	13	67	20

^a normalizada por Pt superficial estimado a partir de dispersión metálica por TEM.

^b normalizada por Pt superficial estimado a partir del diámetro de poro.

^c a una iso-conversión de CAL de 60%.

Los sistemas modificados con @TiO₂@ y @CeO₂@ muestran una diferencia en el valor de la constante normalizada por Pt superficial, sin embargo, si se considera que la superficie expuesta del sistema @TiO₂-Pt@ se restringe al diámetro de poro, el valor de la constante es la misma y se relaciona con la tendencia observada en las curvas de conversión. Este resultado permite postular que el recubrimiento tiene un efecto en restringir la superficie metálica expuesta del sitio activo. La presencia de un óxido reducible en la estructura tiene un efecto positivo en la conversión de CAL, que queda en evidencia con el menor valor de la constante de velocidad normalizada por Pt superficial o por diámetro de poro para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-Pt@mSiO}_2$. Debido a que el sistema modificado con @SnOx@ muestra un valor similar de constante de velocidad con el sistema sin recubrimiento de SiO₂, se puede concluir que el shell poroso de sílice no genera bloqueo adicional del sitio activo al que producen los cristales de SnOx presente entre las Pt-NPs.

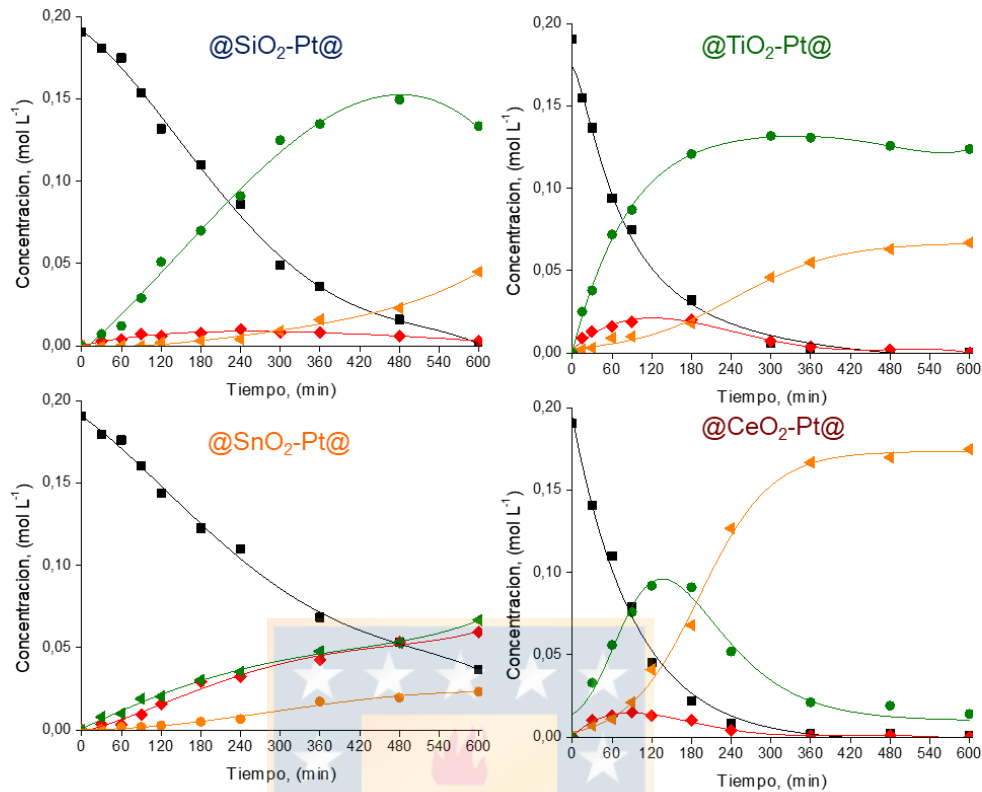


Figura 49. Distribución de productos en los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2\text{-Pt}@ \text{mSiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{MeOx-Pt}@ \text{mSiO}_2$ (Me=Ti, Sn, Ce) sin reducir. (■ CAL, ♦ HCAL, ● COL, ▲ HCOL). (Fuente: elaboración propia)

La distribución de productos en la Figura 49 muestra que $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2\text{-Pt}@ \text{mSiO}_2$ presenta la mayor selectividad hacia la formación de COL, con baja producción de HCAL a bajo tiempo de reacción, el que se consume luego de las 6h de reacción por la formación de HCOL a través de una hidrogenación consecutiva. Un comportamiento similar presenta $@ \text{TiO}_2\text{-Pt}@$, donde se muestra una producción considerable HCAL a bajos tiempos de reacción que luego disminuyen por una hidrogenación consecutiva de este producto para formar HCOL, que también ocurre para el COL luego de la conversión total de CAL. Para $@ \text{CeO}_2\text{-Pt}@$ se observa una distribución de producto análoga a la observada para el mismo sistema sin recubrimiento de SiO_2 , con una alta producción de COL a bajo tiempo de reacción que posteriormente se consume en una reacción consecutiva para formar HCOL. En el área de la Catálisis Heterogénea, las nanoarquitecturas con shell poroso tienen una importancia adicional debido a que su alta porosidad permite que las moléculas

reactantes alcancen los sitios activos confinados en la estructura, y al ser utilizadas como catalizadores ofrecer la propiedad de selectividad por forma restringiendo selectivamente la difusión de los reactivos[47]. Considerando que el diámetro de poro se encuentra centrado en 3.8 nm y que el volumen molecular del CAL es 0.33 nm³, la difusión del sustrato no debería estar restringida por el recubrimiento SiO₂ consiguiendo que el menor tamaño de Pt-NPs (2.7 nm) en el catalizador @CeO₂-Pt@ favorezca la hidrogenación no selectiva de CAL. Por otro lado, @SnOx-Pt@ presenta una producción constante de HCAL, COL y HCOL durante la reacción a través de una hidrogenación competitiva del enlace C=O y C=C sobre la fase activa, el mismo comportamiento observado para el sistema sin recubrimiento de SiO₂. Para promover el efecto SMSI en los catalizadores con recubrimiento de SiO₂, los materiales se someten al mismo tratamiento térmico descrito en la Sección 3.3.7. En la Figura 50 se muestran las curvas de conversión y el ajuste cinético a una reacción de pseudo primer orden para estos catalizadores.

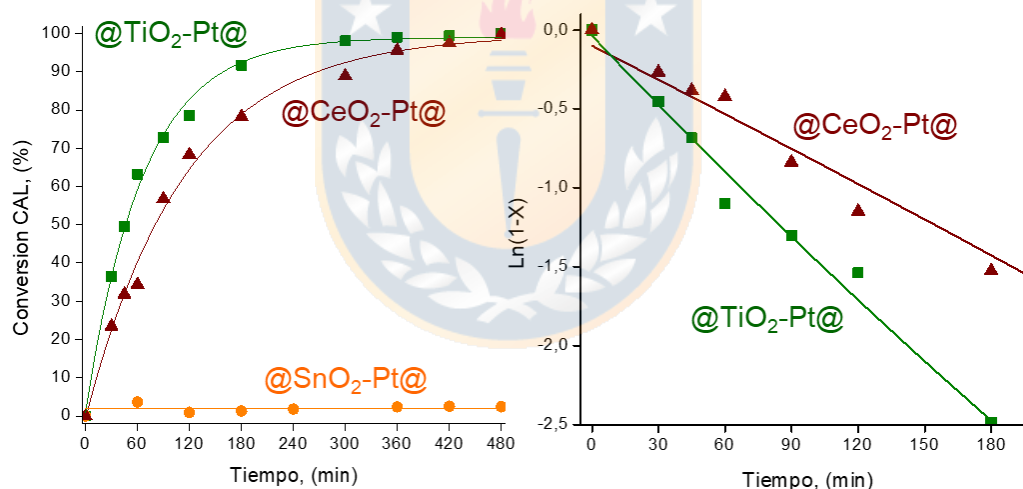


Figura 50. Conversión y ajuste cinético para los sistemas Fe₂O₃@SiO₂@MeOx-Pt@mSiO₂ (Me=Ti, Sn, Ce) reducidos. (Fuente: elaboración propia)

Para los catalizadores @TiO₂-Pt@ y @CeO₂-Pt@ las curvas muestran una leve disminución en la conversión de CAL que alcanzan la conversión completa a las 7h y 8h de reacción respectivamente. Cabe señalar que en el mismo tiempo de reacción el sistema @SnOx-Pt@ solo alcanza un 3.2 % de conversión lo que se atribuye a la formación de aleaciones de Pt determinadas por DRX. En la Tabla 16

se presentan los parámetros cinéticos de estos catalizadores, donde se incluye también las constantes normalizadas por diámetro de poro. Al considerar el valor de las constante normalizadas por Pt expuesto en el diámetro de poro, se observa que no hay un cambio significativo en relación a los catalizadores sin reducir. Se ha reportado que el efecto SMSI puede generar una disminución en la conversión debido a la migración del soporte hacia la partícula metálica que bloquea parte del sitio activo[50], sin embargo, los resultados obtenidos permiten proponer que el recubrimiento poroso con SiO₂ inhibe esta migración.

Tabla 16. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de CAL sobre catalizadores Fe₂O₃@SiO₂@MeO_x-5%Pt@mSiO₂ (Me=Ti, y Ce) reducidos.

	d _{Pt} nm	X (%)	k (min ⁻¹ g _{Pt(sup)} ⁻¹) ^a	k (min ⁻¹ g _{Pt(poro)} ⁻¹) ^b	S (%) ^c		
					HCAL	COL	HCOL
@TiO ₂ -Pt@	6.5	100	51.6	30.2	5	82	13
@CeO ₂ -Pt@	4.8	100	25.3	20.1	5	89	6

^a normalizada por Pt superficial estimado a partir de dispersión metálica por TEM.

^b normalizada Pt superficial estimado a partir del diámetro de poro.

^c a una iso-conversión de CAL de 60%.

En la Figura 51 se muestra la distribución de productos para los catalizadores reducidos de @TiO₂-Pt@ y @CeO₂-Pt@, donde se observa una incremento exponencial de la concentración del alcohol insaturado, logrando un máximo a las 5 h de reacción que se mantiene en el tiempo sin consumirse. Se observa una baja producción de HCAL a bajo tiempo de reacción que se consume a través de una hidrogenación consecutiva para la formar HCOL. La concentración de HCOL muestra un incremento lineal durante la reacción sin consumo del COL, lo que es atribuido a un efecto difusional. Se postula que las moléculas de CAL que se adsorben inicialmente a través del enlace C=C para formar HCOL, en el proceso de desorción sufren un impedimento con el canal del poro que favorece la posterior adsorción a través del C=O. Se puede reconocer la importancia de un efecto electrónico, así como también un el impedimento estérico en el desempeño catalítico de los sistemas estudiados en la hidrogenación de CAL[92].

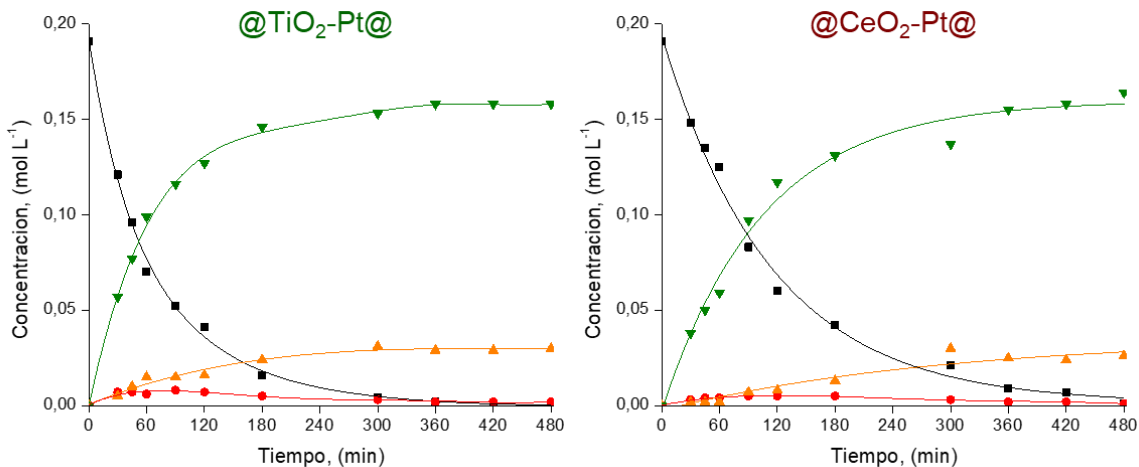


Figura 51. Distribución de productos en los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{MeOx-Pt@mSiO}_2$ ($\text{Me}=\text{Ti}, \text{Ce}$) reducidos. (■)CAL, (◆)HCAL, (●)COL, (▲)HCOL). (Fuente:

elaboración propia)

3.4.7. Caracterización post reacción y reciclos para sistemas con recubrimiento de SiO_2 .

La estabilidad operacional de los sistemas reducidos $@\text{TiO}_2\text{-Pt@}$ y $@\text{CeO}_2\text{-Pt@}$ es estudiada en ciclos catalíticos sucesivos, los que se muestran en la Figura 52.

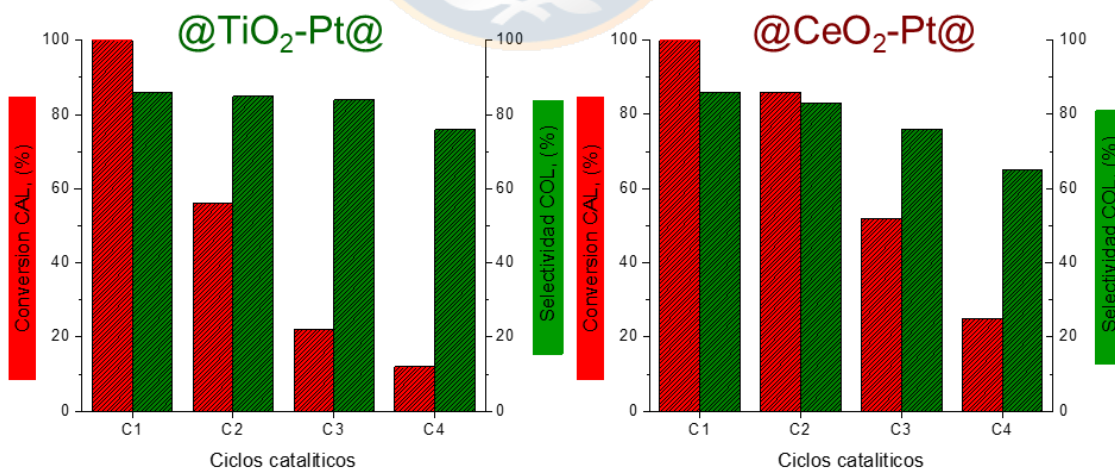


Figura 52. Ciclos catalíticos para los sistemas reducidos $@\text{TiO}_2\text{-Pt@}$ y $@\text{CeO}_2\text{-Pt@}$.

(Fuente: *elaboración propia*)

El catalizador @TiO₂-Pt@ disminuye drásticamente la conversión de CAL desde un 100% en el primer ciclo hasta un 12% en el cuarto ciclo de reacción. La selectividad hacia COL se mantiene constante en un 85% en los tres primeros ciclos y disminuye a un 75% en el cuarto ciclo. Un comportamiento similar es observado para @CeO₂-Pt@ que disminuye la conversión de CAL desde un 100% a un 25% el cuarto ciclo y también una continua disminución en la selectividad hacia COL. Esta disminución en el desempeño catalítico se atribuye al colapso de la estructura porosa (Fig. 54) que genera un bloqueo parcial de los sitios activos.

La pérdida de fase activa por lixiviación se estudia de la misma forma que para los sistemas sin recubrimiento de SiO₂. La reacción montada inicialmente con el catalizador y se mantiene por 2 h, transcurrido este tiempo se extrae el catalizador mediante un campo magnético externo y se deja reaccionando el sobrenadante por 24 h, midiendo alícuotas de la reacción a diferentes tiempos de reacción. En la Figura 53 se presentan las curvas obtenidas mediante este estudio, donde se incluye el primer ciclo catalítico para los sistemas @TiO₂-Pt@ y @CeO₂-Pt@.

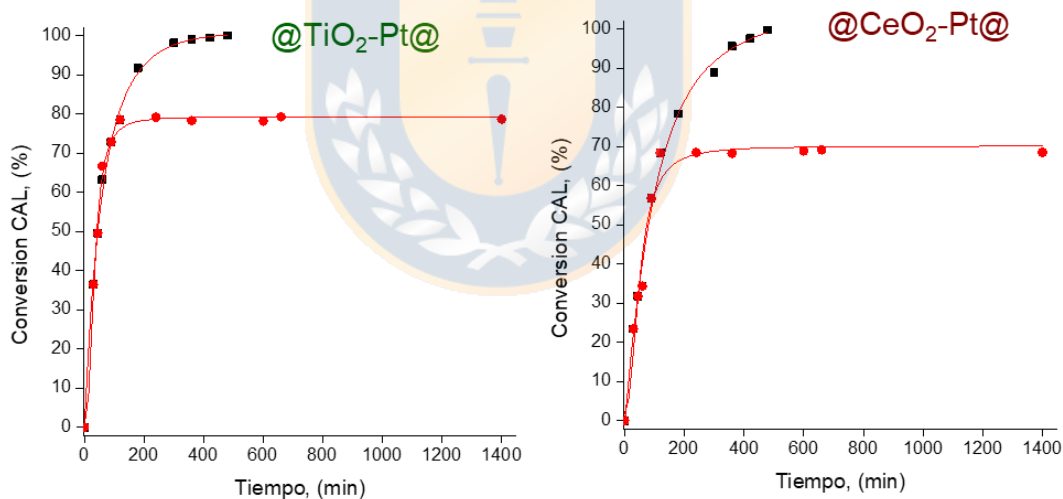


Figura 53. Evaluación de la pérdida de Pt en los sistemas reducidos @TiO₂-Pt@ y @CeO₂-Pt@. (Fuente: elaboración propia)

Al igual que en el sistemas sin recubrimiento de SiO₂, las curvas muestran que no hay conversión de CAL luego de extraer el catalizador del medio de la reacción, lo que permite concluir que, durante el primer ciclo catalítico, el catalizador no pierde Pt-NPs activas en la reacción de CAL.

La estabilidad estructural de los catalizadores es estudiada por TEM. En la Figura 54 se presentan la secuencia de micrografías para cada sistema luego de los ciclo catalítico analizados. Las micrografías dan cuenta de un desgaste progresivo del recubrimiento de SiO_2 de los materiales que se inicia con una erosión de la superficie porosa y culmina con un colapso de la estructura multishell. Este deterioro en la estructura se debe a un desgaste mecánico de los materiales generado por la condiciones de la reacción. La erosión de la superficie porosa genera que parte del shell de SiO_2 se deposite de manera irregular bloqueando parcialmente los sitios activos de Pt, a lo que se atribuye la baja progresiva en la conversión de CAL luego de cada ciclo catalítico.

Al comparar la actividad catalítica de los materiales sintetizados con catalizadores de Pt tradicionales de composición similar, los resultados obtenidos muestran una mejora en la selectividad hacia el producto de interés (COL) bajo las condiciones de reacción estudiada. Catalizadores de Pt/SiO_2 [6] y Pt/SBA-15 [47] han sido evaluadas en la hidrogenación de CAL usando isopropanol como disolvente, alcanzando un 39% y 42% de selectividad hacia COL respectivamente, con el inconveniente de la formación de productos secundarios, lo que no se observa en las estructuras core@shell sintetizadas. Este desempeño en la selectividad ha sido mejorado al incorporar TiO_2 en el catalizador $\text{Pt/mesoSiO}_2\text{-TiO}_2$ alcanzando un 64% COL[62]. Para el catalizador $2\%\text{Pt/CeO}_2$ [93] se ha reportado una baja conversión de CAL (14.4%) con una selectividad de 51% hacia COL, el que mejora al utilizar fluidos supercríticos[94]. Si bien los materiales muestran ser más selectivos hacia el COL que catalizadores metálicos soportados de similar composición presentan el inconvenientes de la estabilidad operacional, la que no es comparable con la que presenta el sistema mesoestructurado $\text{Pt/TiO}_2\text{-SiO}_2$ donde se observa un conversión completa de CAL con una selectividad hacia el COL del 80% que se mantiene constante al menos en cinco ciclos catalíticos[6].

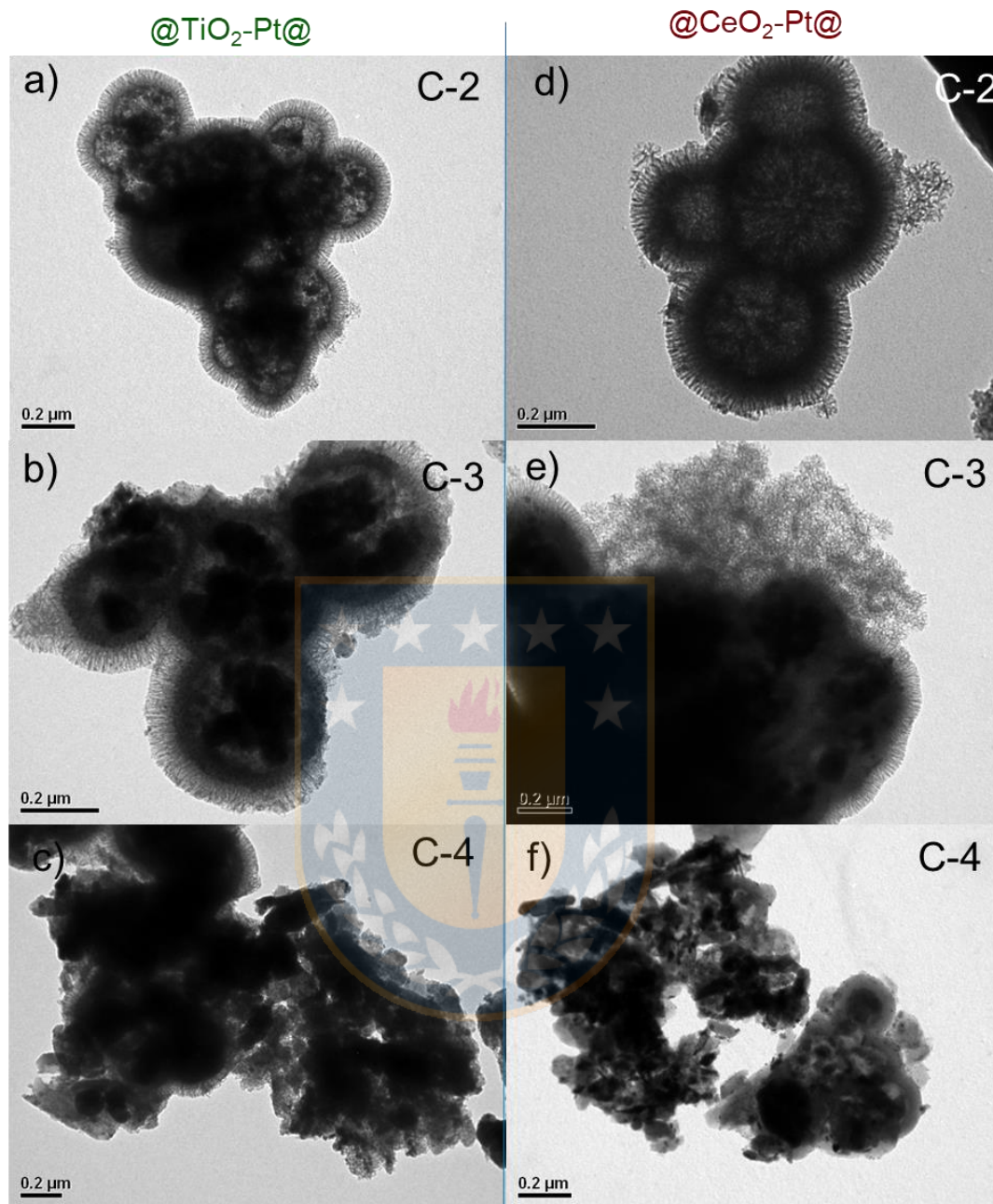


Figura 54. Micrografías TEM para ciclos catalíticos de $@TiO_2-Pt@$ y $@CeO_2-Pt@$ reducidos. (Fuente: elaboración propia)

4. CONCLUSIONES

1. El diseño y la metodología propuesta permitió sintetizar catalizadores de Pt altamente dispersos con estructura tipo *core@shell*. Estos catalizadores están formados por un núcleo magnético de maghemita, un recubrimiento de SiO₂ sobre el que se depositó un óxido reducible y las Pt-NPs, que finalmente fueron recubiertas por otra capa de SiO₂ mesoporoso.
2. Para la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida el efecto del tamaño de Pt-NPs muestra que la reacción no es demandante y la selectividad hacia el alcohol insaturado aumenta al aumentar el tamaño de las NPs de Pt.
3. El efecto de la incorporación de un óxido reducible (TiO₂, SnO_x y CeO₂) en un catalizador de Pt en una estructura del tipo *core@multi-shell* modifica el sitio activo y muestra un efecto promotor en la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo. En su forma no reducida, en el sistema modificado con TiO₂ la presencia de especies Pt^{δ+} presenta la mayor selectividad hacia el alcohol insaturado, y en su forma reducida esta condición la presenta el sistema modificado con CeO₂. El aumento en la selectividad hacia el COL de los catalizadores reducidos es atribuido al efecto SMSI, en que el óxido de estaño escapa de esta tendencia por la formación de aleaciones.
4. El efecto de introducir una porosidad controlada en el sistema *core@multi-shell* permite evitar la sinterización de la fase activa de los catalizadores manteniendo la selectividad hacia el COL, sin suficiente estabilidad operacional en las condiciones de reacción que permitan mejorar la estabilidad operacional de los catalizadores.

PROYECCIONES

Algunas proyecciones que plantea esta tesis tienen relación con la mejora en el diseño del material a través de la disminución en el tamaño del núcleo, inhibiendo la formación de las estructuras *core@hollow-shell*, así como también el estudio más amplio del tamaño de las Pt-NPs para encontrar el diámetro optimizado. Respecto a los desafíos en la reacción, se propone evaluar los materiales en la hidrogenación de otras moléculas de aldehídos α,β - insaturados.



5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Li, C. Ma, F. Wang, Z. Xi, Z. Wang, Y. Deng, N. He, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 12 (2012) 2964.
- [2] T. Wang, S. Wang, R. Luo, C. Zhu, T. Akiyama, Z. Zhang, *Applied Energy* 171 (2016) 113.
- [3] H. Li, L. Zhu, M. Xia, N. Jin, K. Luo, Y. Xie, *Materials Letters* 174 (2016) 99.
- [4] H. Yang, Y. Chong, X. Li, H. Ge, W. Fan, J. Wang, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 9069.
- [5] A. De Clercq, O. Margeat, G. Sitja, C.R. Henry, S. Giorgio, *Journal of Catalysis* 336 (2016) 33.
- [6] Q. Wu, C. Zhang, B. Zhang, X. Li, Z. Ying, T. Liu, W. Lin, Y. Yu, H. Cheng, F. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science* 463 (2016) 75.
- [7] K.-T. Li, C.-H. Wang, H.-C. Wang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 52 (2015) 79.
- [8] H. Wang, C. Wang, H. Yan, H. Yi, J. Lu, *Journal of Catalysis* 324 (2015) 59.
- [9] C.I. Fernandes, S.C. Capelli, P.D. Vaz, C.D. Nunes, *Applied Catalysis A: General* 504 (2015) 344.
- [10] W. Li, D. Zhao, *Advanced Materials* 25 (2013) 142.
- [11] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chemical Reviews* 112 (2012) 2373.
- [12] S.V. Salihov, Y.A. Ivanenkov, S.P. Krechetov, M.S. Veselov, N.V. Sviridenkova, A.G. Savchenko, N.L. Klyachko, Y.I. Golovin, N.V. Chufarova, E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 394 (2015) 173.
- [13] G. Bai, L. Shi, Z. Zhao, Y. Wang, M. Qiu, H. Dong, *Materials Letters* 96 (2013) 93.
- [14] M.A. Quadir, M.R. Radowski, F. Kratz, K. Licha, P. Hauff, R. Haag, *Journal of Controlled Release* 132 (2008) 289.
- [15] N. Zhang, Y.-J. Xu, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 1979.
- [16] J. Ge, Q. Zhang, T. Zhang, Y. Yin, *Angewandte Chemie* 120 (2008) 9056.
- [17] C. Guan, X. Xia, N. Meng, Z. Zeng, X. Cao, C. Soci, H. Zhang, H.J. Fan, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 9085.
- [18] H. Tong, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, *Electrochimica Acta* 130 (2014) 329.
- [19] Y. Ren, Y. Zhao, Y. Zhang, W. Tang, X. Xin, J. Shen, L. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 486 (2015) 14.
- [20] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968) 62.
- [21] X.-D. Wang, Z.-X. Shen, T. Sang, X.-B. Cheng, M.-F. Li, L.-Y. Chen, Z.-S. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 341 (2010) 23.
- [22] X. Wang, B. He, Z. Hu, Z. Zeng, S. Han, *Science and Technology of Advanced Materials* (2016).
- [23] Y. Long, K. Liang, J. Niu, B. Yuan, J. Ma, *Dalton Transactions* 44 (2015) 8660.
- [24] M.-g. Seo, S. Kim, D.-W. Lee, H.E. Jeong, K.-Y. Lee, *Applied Catalysis A: General* 511 (2016) 87.
- [25] X. Ye, Y. Zhou, Y. Sun, J. Chen, Z. Wang, *Applied Surface Science* 254 (2008) 1942.
- [26] W. Dong, Y. Zhu, H. Huang, L. Jiang, H. Zhu, C. Li, B. Chen, Z. Shi, G. Wang, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 10030.
- [27] A. Kar, A. Patra, *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014) 6706.

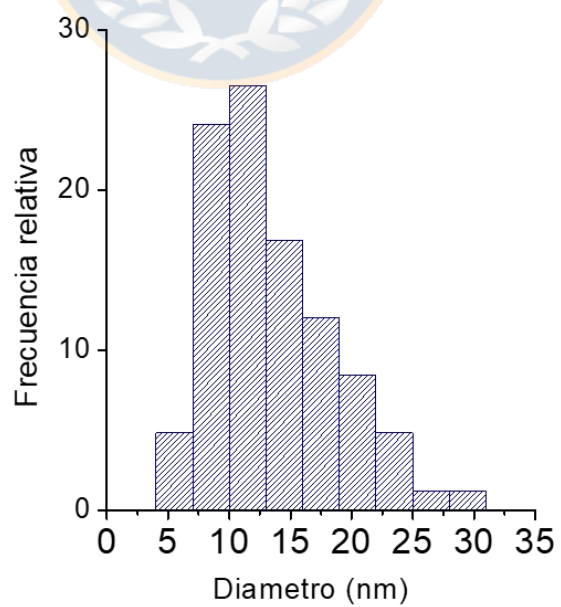
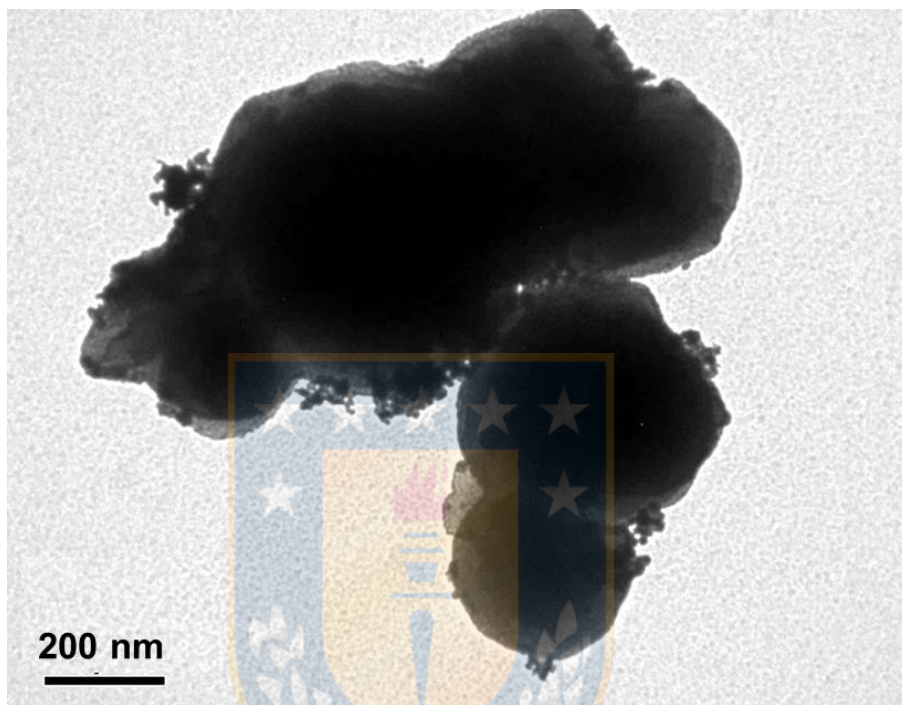
- [28] M. Abbas, B. Parvatheeswara Rao, S.M. Naga, M. Takahashi, C. Kim, *Ceramics International* 39 (2013) 7605.
- [29] W. Zhang, F. Shen, R. Hong, *Particuology* 9 (2011) 179.
- [30] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. Ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain, *Nanotechnology, science and applications* 9 (2016) 49.
- [31] M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A.V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R.S. Varma, *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 7540.
- [32] J. Zhang, X. Zhang, W. Liu, H. Liu, J. Qiu, K.L. Yeung, *Journal of Power Sources* 246 (2014) 74.
- [33] I. Lee, Q. Zhang, J. Ge, Y. Yin, F. Zaera, *Nano Research* 4 (2011) 115.
- [34] R.M. Rioux, H. Song, M. Grass, S. Habas, K. Niesz, J.D. Hoefelmeyer, P. Yang, G.A. Somorjai, *Topics in Catalysis* 39 (2006) 167.
- [35] P. Claus, *Topics in Catalysis* 5 (1998) 51.
- [36] I. Nongwe, V. Ravat, R. Meijboom, N.J. Coville, *Applied Catalysis A: General* 517 (2016) 30.
- [37] J. Zhao, X. Xu, X. Li, J. Wang, *Catalysis Communications* 43 (2014) 102.
- [38] P. Gallezot, D. Richard, *Catalysis Reviews* 40 (1998) 81.
- [39] Z. Rong, Z. Sun, Y. Wang, J. Lv, Y. Wang, Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over graphene supported Pt-Co bimetallic catalysts, 2014.
- [40] A.J. Plomp, H. Vuori, A.O.I. Krause, K.P. de Jong, J.H. Bitter, *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 9.
- [41] B.F. Machado, S. Morales-Torres, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Applied Catalysis A: General* 425-426 (2012) 161.
- [42] L.-X. Dai, W. Zhu, M. Lin, Z.-P. Zhang, J. Gu, Y.-H. Wang, Y.-W. Zhang, *Inorganic Chemistry Frontiers* 2 (2015) 949.
- [43] L.J. Durndell, C.M.A. Parlett, N.S. Hondow, M.A. Isaacs, K. Wilson, A.F. Lee, *Scientific Reports* 5 (2015) 9425.
- [44] F. Jiang, J. Cai, B. Liu, Y. Xu, X. Liu, *RSC Advances* 6 (2016) 75541.
- [45] S. Laref, F. Delbecq, D. Loffreda, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 35.
- [46] X. Li, W. Zheng, H. Pan, Y. Yu, L. Chen, P. Wu, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 9.
- [47] Q. Zheng, D. Wang, F. Yuan, Q. Han, Y. Dong, Y. Liu, X. Niu, Y. Zhu, *Catalysis Letters* 146 (2016) 1535.
- [48] S. Wei, Y. Zhao, G. Fan, L. Yang, F. Li, *Chemical Engineering Journal* 322 (2017) 234.
- [49] E.V. Ramos-Fernández, A.F.P. Ferreira, A. Sepúlveda-Escribano, F. Kapteijn, F. Rodríguez-Reinoso, *Journal of Catalysis* 258 (2008) 52.
- [50] C.-J. Pan, M.-C. Tsai, W.-N. Su, J. Rick, N.G. Akalework, A.K. Agegnehu, S.-Y. Cheng, B.-J. Hwang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74 (2017) 154.
- [51] E. Bailón-García, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, *Journal of Catalysis* 327 (2015) 86.
- [52] S. Ananthakumar, J. Ramkumar, S.M. Babu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016) 1307.
- [53] S. Song, X. Liu, J. Li, J. Pan, F. Wang, Y. Xing, X. Wang, X. Liu, H. Zhang, *Advanced Materials* 29 (2017) 1700495.
- [54] J. Ruiz-Martínez, F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.A. Anderson, F. Rodríguez-Reinoso, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 35.
- [55] A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marécot, C.T. Williams, *Journal of*

- Catalysis 283 (2011) 133.
- [56] S. Li, J. Cai, X. Wu, B. Liu, Q. Chen, Y. Li, F. Zheng, *Journal of Hazardous Materials* 346 (2018) 52.
- [57] J. Cai, X. Wu, S. Li, F. Zheng, *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017) 12.
- [58] J. Yang, D. Shen, Y. Wei, W. Li, F. Zhang, B. Kong, S. Zhang, W. Teng, J. Fan, W. Zhang, S. Dou, D. Zhao, *Nano Research* 8 (2015) 2503.
- [59] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, W.P. Beyersmann, Y. Yin, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 4342.
- [60] M. Abbas, J. Zhang, K. Lin, J. Chen, *Ultrasonics Sonochemistry* 42 (2018) 271.
- [61] R. Ramesh, K. Ashok, G.M. Bhalero, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, *Crystal Research and Technology* 45 (2010) 965.
- [62] Z. Teng, X. Su, G. Chen, C. Tian, H. Li, L. Ai, G. Lu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 402 (2012) 60.
- [63] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, 2015.
- [64] Y. Zhang, Y. Xie, A. Tang, Y. Zhou, J. Ouyang, H. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 5507.
- [65] J. Dong, J. Han, Y. Liu, A. Nakajima, S. Matsushita, S. Wei, W. Gao, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014) 1385.
- [66] D. Jain, M. Mishra, A. Rani, *Fuel Processing Technology* 95 (2012) 119.
- [67] A.K. Prashar, S. Mayadevi, R. Nandini Devi, *Catalysis Communications* 28 (2012) 42.
- [68] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, *Journal of Colloid and Interface Science* 349 (2010) 293.
- [69] L. Bai, X. Wang, Q. Chen, Y. Ye, H. Zheng, J. Guo, Y. Yin, C. Gao, *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016) 15656.
- [70] C. Vriamont, T. Haynes, E. McCague-Murphy, F. Pennetreau, O. Riant, S. Hermans, *Journal of Catalysis* 329 (2015) 389.
- [71] S. Bhogeswararao, D. Srinivas, *Journal of Catalysis* 285 (2012) 31.
- [72] D. Niu, Y. Li, X. Qiao, L. Li, W. Zhao, H. Chen, Q. Zhao, Z. Ma, J. Shi, *Chemical Communications* (2008) 4463.
- [73] S. Maurya, S.-H. Shin, Y. Kim, S.-H. Moon, *RSC Advances* 5 (2015) 37206.
- [74] J.M. Berg, A. Romoser, N. Banerjee, R. Zebda, C.M. Sayes, *Nanotoxicology* 3 (2009) 276.
- [75] T.M. Bustamante, M.A. Fraga, J.L.G. Fierro, C.H. Campos, G. Pecchi, *Catalysis Today* (2019).
- [76] K. Santhi, C. Rani, S. Karuppuchamy, *J. Alloy. Compd.* 662 (2016) 102.
- [77] X.-L. Xu, X. Wang, Y. Li, J. Tian, W. Liu, Z. Gao, *Pd Supported on SnO₂-Al₂O₃ Composite Supports for CO Oxidation - Designing Thermally Stable and Active Supports for Pd*, 2014.
- [78] L. Liu, J. Shi, H. Cao, R. Wang, Z. Liu, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 8 (2017) 2425.
- [79] Z. Yang, T. Zhao, X. Huang, X. Chu, T. Tang, Y. Ju, Q. Wang, Y. Hou, S. Gao, *Chemical Science* 8 (2017) 473.
- [80] P. Yang, M. Yu, J. Fu, L. Wang, *J. Alloy. Compd.* 721 (2017) 449.
- [81] T.V. Larina, L.S. Dovlitova, V.V. Kaichev, V.V. Malakhov, T.S. Glazneva, E.A. Paukshtis, B.S. Bal'zhinimaev, *RSC Advances* 5 (2015) 79898.

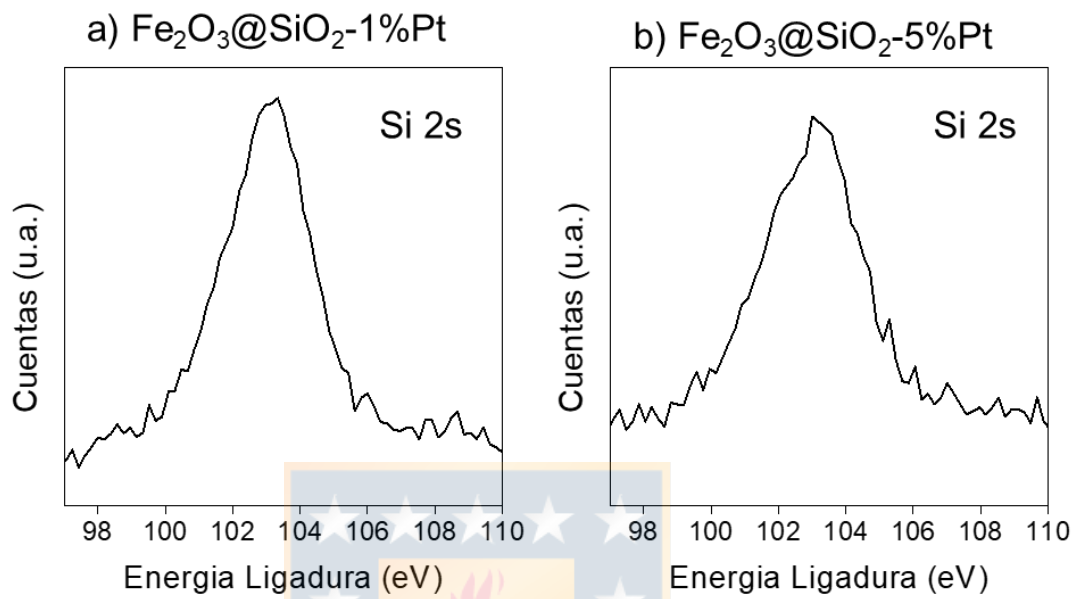
- [82] C. Dablemont, P. Lang, C. Mangeney, J.-Y. Piquemal, V. Petkov, F. Herbst, G. Viau, *Langmuir* 24 (2008) 5832.
- [83] J. Kim, J. Yeong Cheon, T. Shin, J. Young Park, S.H. Joo, Effect of Surface Oxygen Functionalization of Carbon Support on the Activity and Durability of Pt/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, 2016.
- [84] D. Hu, W. Fan, Z. Liu, L. Li, *ChemCatChem* 10 (2018) 779.
- [85] L. Li, H. Liu, C. Qin, Z. Liang, A. Scida, S. Yue, X. Tong, R. Adzic, S. S. Wong, Ultrathin Pt x Sn 1– x Nanowires for Methanol and Ethanol Oxidation Reactions: Tuning Performance by Varying Chemical Composition, 2018.
- [86] D. Channei, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, S. Phanichphant, Kinetics Study of Photocatalytic Activity of Flame-Made Unloaded and Fe-Loaded CeO₂ Nanoparticles, 2013.
- [87] H. Rong, Z. Niu, Y. Zhao, H. Cheng, Z. Li, L. Ma, J. Li, S. Wei, Y. Li, *Chemistry – A European Journal* 21 (2015) 12034.
- [88] L. Li, H. Liu, C. Qin, Z. Liang, A. Scida, S. Yue, X. Tong, R.R. Adzic, S.S. Wong, *ACS Applied Nano Materials* 1 (2018) 1104.
- [89] S. Labich, E. Taglauer, H. Knözinger, *Topics in Catalysis* 14 (2000) 153.
- [90] D.W. Goodman, *Catalysis Letters* 99 (2005) 1.
- [91] Z. Sun, X. Zhou, W. Luo, Q. Yue, Y. Zhang, X. Cheng, W. Li, B. Kong, Y. Deng, D. Zhao, *Nano Today* 11 (2016) 464.
- [92] Z.-T. Liu, C.-X. Wang, Z.-W. Liu, J. Lu, Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-supported multi-walled carbon nanotubes: Insights into the tube-size effects, 2008.
- [93] C.M. Piqueras, V. Gutierrez, D.A. Vega, M.A. Volpe, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 253.
- [94] C.M. Piqueras, V. Puccia, D.A. Vega, M.A. Volpe, *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016) 265.

ANEXOS

Anexo 1. Pt depositado en una sola etapa sobre sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. (*Fuente: elaboración propia*)



Anexo 2. Espectros XPS para Si 2s. (Fuente: elaboración propia)



Anexo 3. TPR1 y TPR2 para catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2\text{-Pt}$. (Fuente: elaboración propia)

