

TESIS DOCTORALES

NUEVOS NANOMATERIALES APLICADOS
COMO CATALIZADORES PARA ALGUNOS
PROCESOS DE VALORIZACIÓN DE
PRODUCTOS DERIVADOS DE LA BIOMASA

El efecto producido por la presencia de heteroátomos sobre las superficiales de los materiales grafénicos está despertando un gran interés desde el punto de vista de las potenciales propiedades como catalizadores de estos nanomateriales. Más precisamente, se ha demostrado que la incorporación de N en los materiales grafénicos modifica sus propiedades químicas superficiales. Esto se ha interpretado como debido a que la presencia de N cambia la densidad electrónica del material de carbono, incorporando un electrón más en la superficie y dotándolo de propiedades básicas. Esta posibilidad de modificar las propiedades de la superficie y la elevada área superficial que poseen los materiales grafénicos, los convierte en materiales altamente prometedores para ser usados como catalizadores o soportes de catalizadores heterogéneos.

Por otro lado, la producción sostenible de productos químicos y combustibles ha recibido un renovado interés en los últimos años, debido a las predicciones que sugieren el agotamiento de los recursos fósiles. Además, se espera un gran aumento en la demanda de combustibles y de compuestos químicos en los próximos años, en general de origen no renovable, debido al enorme crecimiento económico de potencias emergentes como India y China. No menos importante es la contribución al cambio climático a medio y largo plazo, que tiene su origen en el uso masivo de recursos no renovables. La liberación de CO₂, como es bien sabido, es una de las principales fuentes de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, el crecimiento de la demanda, agravada por la disminución de las reservas, requerirá el desarrollo de nuevas rutas para la producción de productos químicos, combustibles y materiales a partir de materias primas renovables que tengan un menor impacto ambiental.

El uso de biomasa como materia prima renovable es una alternativa prometedora para la producción de com-

puestos químicos y combustibles. La biomasa lignocelulósica es un recurso ampliamente disponible. Además, desde el punto de vista ético, el uso de materiales lignocelulósicos como materias primas evita la competencia con la industria agroalimentaria. En este contexto, el 5-hidroximetilfurfural, furfural y el alcohol bencílico son moléculas plataforma derivadas de biomasa con un gran potencial para producir una gran cantidad de productos, que sean una alternativa a los derivados de recursos no renovables.

El objetivo de esta tesis se centra en el desarrollo de nuevos nanomateriales catalíticos basados en materiales grafénicos con propiedades optimizadas, dopados con nitrógeno o no, y nanopartículas (NPs) de Ru soportadas en ellos. Se trata de conocer el efecto de dichos grupos de N sobre las NPs de Ru, y cómo las propiedades del soporte pueden afectar el rendimiento catalítico global en la valorización de moléculas plataforma. Para ello se ha realizado un estudio detallado de tres reacciones:

- La oxidación en fase acuosa de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) sin añadir bases como co-catalizadores.
- La hidrogenación en fase acuosa del furfural (FAL) a alcohol furfurílico (FOL).
- La oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído utilizando oxígeno como agente oxidante en condiciones suaves sin utilizar bases.

En primer lugar, se prepararon materiales grafénicos dopados con nitrógeno y no dopados, por oxidación energética de grafitos naturales de diferentes tamaños de partículas (mesh 10, 100 y 325) y posterior tratamiento térmico en atmósfera conteniendo amoníaco o en atmósfera inerte, produciendo óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (NrGO) y óxido de grafeno reducido (rGO), respectivamente. Se realizó una exhaustiva caracterización textural, estructural, superficial y morfológica de los materiales obtenidos. Las muestras se caracterizaron por análisis elemental, fisisorción de nitrógeno (BET), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), microespectroscopía Raman (RAMAN), microscopía electrónica de transmisión (TEM), potencial zeta (PZ) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los datos de caracterización señalan que las propiedades físicas de los materiales, así como las especies de nitrógeno introducidas dependían del tamaño de partícula del grafito de partida, la atmósfera de reducción (NH_3 o inerte), de la temperatura final de tratamiento y de la rampa de calentamiento utilizadas durante el proceso de exfoliación. Estos hallazgos indicaron que es posible optimizar las propiedades del grafeno (rGO) y el grafeno dopado con N (NrGO), tanto en el sentido del número de capas de grafito formadas, como en cuanto al área superficial obtenida o en relación al contenido de nitrógeno introducido. Por consiguiente, mediante una estrategia simple, basada en seleccionar el tamaño adecuado de grafito inicial y las condiciones experimentales convenientes durante el proceso de exfoliación térmica, es posible conseguir un material optimizado. Asimismo, se ha demostrado la reproducibilidad de estos procesos de producción. En cuanto a la optimización de las propiedades superficiales, se lograron áreas de superficie máximas de unos $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para NrGO y cercanas a $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para rGO.

Los materiales NrGO y rGO optimizados se han utilizado como soporte de nanopartículas de Ru. Con fines comparativos, también se evaluaron diferentes soportes comerciales (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , carbón activado y grafito de alta área superficial). También se han evaluado los efectos de los diferentes precursores metálicos utilizados (RuCl_3 , $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) en la preparación de las NPs de Ru y el efecto de diferentes temperaturas de reducción. Además, se ha iniciado el estudio de otros metales (como Cu, Ag y Au) soportados también en los mencionados materiales grafénicos.

Los catalizadores de Ru se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), desorción programada por temperatura (TPD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los análisis confirmaron que el Ru se encontraba disperso de manera uniforme, tanto en los materiales grafénicos como en los soportes comerciales.

Los catalizadores de Ru soportados sobre materiales grafénicos y sobre otros materiales comerciales se han estudiado en las tres reacciones citadas anteriormente. Además, en las reacciones de oxidación de 5-HMF e hidrogenación de FAL se llevó a cabo una comparación del comportamiento catalítico del Ru con los metales antes citados (Cu, Ag y Au). Respecto a la reacción de oxidación de 5-HMF, los diferentes soportes modifican signi-

ficativamente los rendimientos catalíticos, siendo las NPs de Ru soportadas sobre los materiales grafénicos aquellas que bajo nuestras condiciones de reacción experimentales producen la mayor selectividad hacia FDCA. En estos últimos soportes (rGO y NrGO) la conversión más alta de 5-HMF se logró usando $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ como precursor de las NPs de Ru. Para el mejor catalizador, Ru soportado en NrGO, el rendimiento hacia FDCA se acerca al 80%. Este catalizador se ha reutilizado varias veces, sin pérdida de actividad ni modificaciones en los valores de selectividad. Los datos de caracterización señalan que los resultados catalíticos se pueden correlacionar con las propiedades básicas del soporte de NrGO, así como con las propiedades de superficie de las nanopartículas de Ru. Estos hallazgos indicaron que el precursor del metal y la existencia de átomos de nitrógeno en la superficie del soporte pueden modular las propiedades catalíticas, en particular modificando la selectividad hacia la producción de FDCA.

La hidrogenación en fase acuosa de FAL a FOL se ha estudiado en un reactor discontinuo, en condiciones muy suaves, a temperatura ambiente y 10 bares de hidrógeno. Los diferentes soportes modifican notablemente el comportamiento catalítico, siendo los catalizadores de Ru soportados sobre materiales grafénicos los que producen la más alta conversión de FAL y la máxima selectividad a FOL. En estos últimos soportes, la conversión de FAL más alta se logró utilizando $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ como precursor de rutenio. El rutenio soportado en óxido de



Figura 1. En la fotografía se encuentran la nueva doctora tras la defensa de su tesis doctoral junto con los directores de la investigación y los miembros del tribunal evaluador. De izquierda a derecha: Dra. Eva Castillejos López (UNED), Prof. Salvador Ordoñez (Universidad de Oviedo), Prof. Inmaculada Rodríguez Ramos (CSIC), Dra. Carolina S. Ramírez Barria (nueva doctora por la UNED), Prof. Philippe Serp (Universidad de Toulouse) y Prof. Antonio Guerrero Ruiz (UNED).

grafeno reducido (rGO) da lugar a una conversión del 93% con un 98% de selectividad hacia FOL. Se encontró que este catalizador exhibía excelente estabilidad y se reutilizó al menos 4 veces sin pérdida significativa de actividad, ni disminución de la selectividad. Los datos de caracterización sugieren que las diferencias catalíticas pueden atribuirse al tamaño de las nanopartículas de Ru, así como a su interacción con la superficie de los materiales grafénicos, sin efecto aparente debido a la presencia de átomos de nitrógeno. Además, los resultados catalíticos están influenciados por el tipo de precursor de metal y la temperatura de reducción, lo que sugiere que la génesis de las nanopartículas de Ru también afecta en el control de las actividades catalíticas, conseguidas con estos catalizadores en la hidrogenación del FAL en FOL.

Finalmente, para la oxidación del alcohol bencílico también se ha encontrado que los diferentes soportes modifican fuertemente el comportamiento catalítico, siendo los catalizadores de Ru soportados en NrGO los que, bajo nuestras condiciones de reacción experimentales, producen la conversión más alta del alcohol bencílico al producto deseado. Por lo tanto, el rendimiento catalítico se potencia significativamente por la presencia de N en la estructura grafénica en comparación con el soporte no dopado (rGO). El precursor del metal también juega un papel importante en la actividad de los catali-

zadores en la oxidación del alcohol bencílico. El catalizador de Ru preparado usando $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ como precursor soportado en NrGO exhibe la más alta actividad catalítica para la oxidación a 90°C del alcohol bencílico al aldehído correspondiente. Dicho catalizador mostró una actividad casi tres veces mayor en comparación con el catalizador de Ru soportado en carbón activado. Las diferencias en comportamiento catalítico se pueden atribuir a una interacción de tipo ácido-base entre el producto de la reacción con carácter ácido y la superficie básica del material grafénico dopado con N. Este hecho confiere una mejora de la actividad catalítica significativa, en la oxidación selectiva del alcohol bencílico sobre Ru soportado sobre NrGO, en comparación con el soportado en rGO. En cierto modo es una catálisis bi-funcional o con efecto sinérgico entre los centros activos de las NPs de Ru y los sitios básicos del soporte NrGO. Este catalizador se desactiva probablemente debido a la acumulación de agua que bloquea los sitios activos superficiales. Se demostró que la superficie del catalizador desactivado se puede regenerar fácilmente, usando un simple tratamiento de secado.

Antonio Guerrero Ruiz
Eva Castillejos Lopez

Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica