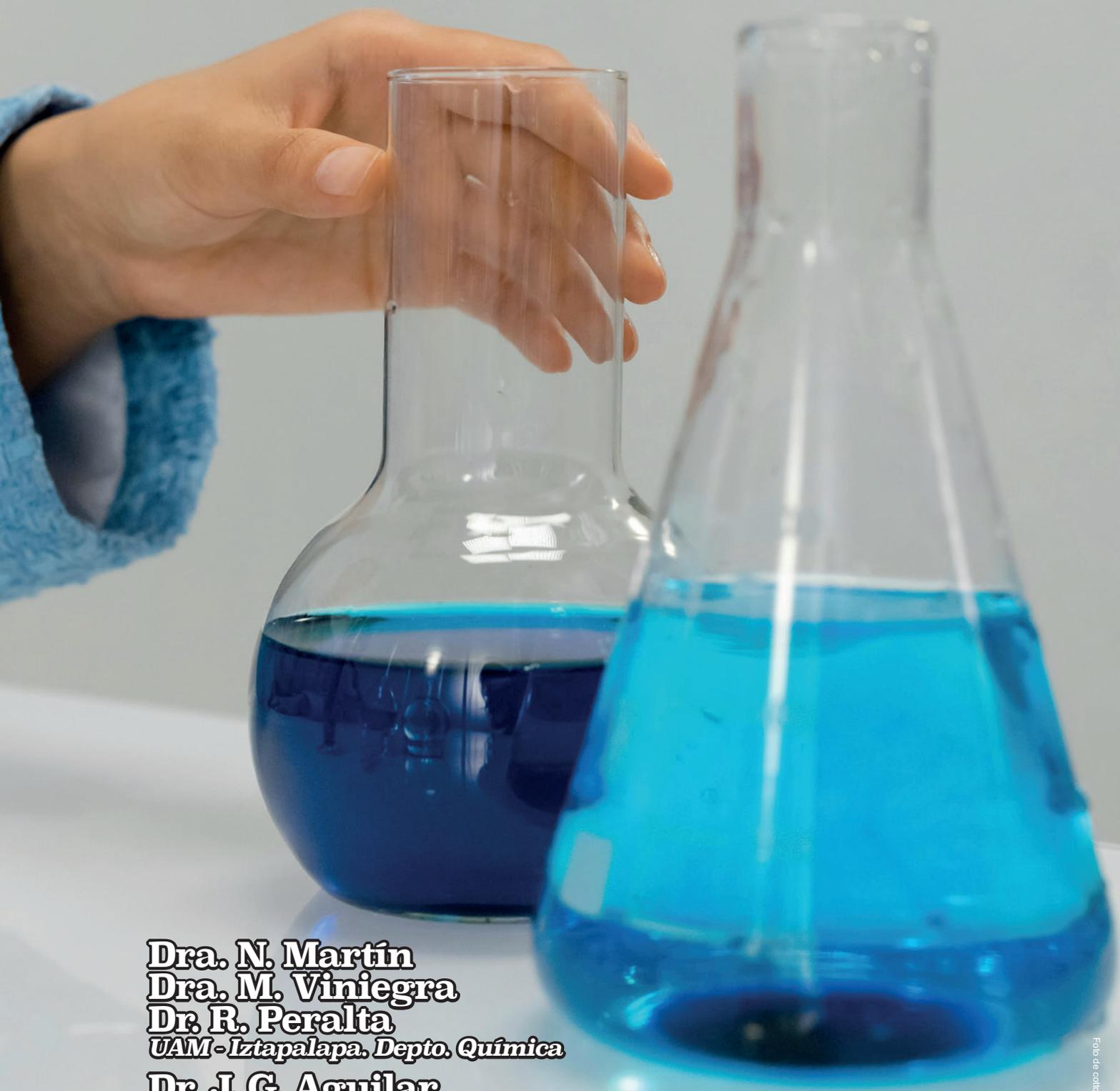


# Nanopartículas metálicas soportadas como catalizadores



**Dra. N. Martín**  
**Dra. M. Viniegra**  
**Dr. R. Peralta**  
*UAM - Iztapalapa, Depto. Química*

**Dr. J. G. Aguilar**  
**Dra. J. Aguilar**  
*UAM - Azcapotzalco, Área de Química Aplicada*

## Resumen

Desde su creación en 1987, el grupo “*catálisis heterogénea*”, de la UAM-Iztapalapa, ha desarrollado investigación centrada en la síntesis, desarrollo y evaluación de catalizadores sólidos a base de metales y óxidos de metales en reacciones diversas como son, la reformación de naftas, oxidación de alcoholes, transformación de glicerol, hidrodechloración de dicloroetileno, entre otras. Se presenta una cronología histórica de las líneas de investigación realizadas.

**Palabras Clave:** Catálisis heterogénea, Nanopartículas metálicas; MOFs; Catalizadores metálicos; Metales soportados.

## Abstract

Since its creation in 1987, the “heterogeneous catalysis” group, at the UAM-Iztapalapa, has developed research focused on the synthesis, development and evaluation of solid catalysts based on metals and metal oxides in diverse reactions such as the reforming of naphtha, oxidation of alcohols, transformation of glycerol, hydrodechlorination of dichloroethylene, among others. A historical chronology of the lines of research carried out is presented.

**Keywords:** Heterogeneous catalysis; Metallic nanoparticles; MOFs; Metallic catalysts; supported metals.

## Introducción

Presentamos una revisión de las líneas de investigación que el grupo *catálisis heterogénea* de la UAM-Iztapalapa ha trabajado durante 4 décadas. Entre ellas, se incluye el trabajo con colaboraciones realizadas con el Depto. de Ingeniería Química y de Procesos e Hidráulica de la misma UAM-I y con el área de Química Aplicada de la UAM-Azcapotzalco.

La UAM se crea en el año 1974 y es en 1978 que se crea el área de catálisis dentro del departamento de química de la UAM-Iztapalapa, con el tema, principalmente, de catálisis heterogénea. En 1984 se inició el posgrado en ciencias (química) en la institución. Posteriormente, en 1987 el área se dividió y se tuvo la formación de nuestro grupo de investigación con el nombre temporal de “*La Perestroika*”, llamado así por los acontecimientos históricos de la época (década de los 80), integrado por profesoras y profesores que en aquel momento estaban como candidatos a doctor (de la UAM-I): el Dr. Gilberto Córdoba, el Maestro Alejandro López-Gaona, la Dra. Nancy C. Martín, la Dra. Patricia Villamil y la Dra. Margarita Viniegra.

El grupo que luego se llamó *catálisis heterogénea*, inició con investigación propia en 1990 y, en forma general, se enfocó en las dos líneas de investigación siguientes: el uso de nanopartículas de metales u óxidos metálicos soportados como catalizadores en reacciones de oxidación e hidrogenación de hidrocarburos y posteriormente, se incorporó la del desarrollo y estudio teórico de materiales con aplicaciones tecnológicas.

Antes de presentar la primera línea de investigación, se hará una breve introducción sobre qué son las nanopartículas metálicas soportadas y luego, se abordarán los trabajos realizados por el grupo en cada período desde 1990.

## Nanopartículas metálicas soportadas

La catálisis heterogénea, llamada también catálisis en la interfase, se caracteriza por tener a los reactivos y los catalizadores en diferentes fases. En la mayoría de los procesos el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. Para un

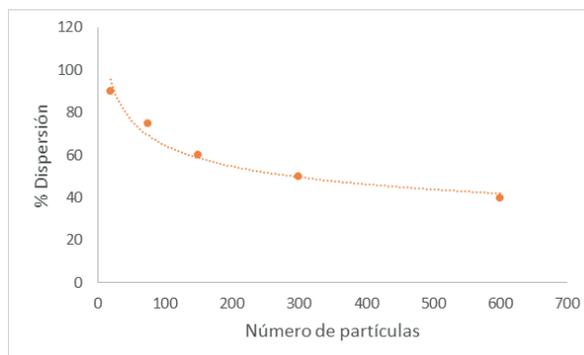
catalizador sólido los componentes activos como los metales u óxidos de metales, usualmente en baja concentración, se fijan en un estado disperso sobre un soporte.

Desde hace muchas décadas las nanopartículas (NPs) metálicas, llamadas así por su tamaño, el cual se encuentra entre 1 y 100 nm, son la base de diversos procesos químicos catalíticos. La catálisis por metales de transición es una rama muy atractiva y con aplicaciones varias en procesos de reacciones de oxidación y de hidrogenación bajo condiciones moderadas de presión y de temperatura (Thomas y Thomas, 1997).

El fenómeno de la catálisis es parte de nuestra vida cotidiana y también de los seres vivos, puesto que todos los procesos del cuerpo dependen de catalizadores biológicos, llamados enzimas, que generalmente son proteínas. Por su parte, los catalizadores que se utilizan en los procesos químicos y en el control ambiental son primordialmente compuestos de naturaleza inorgánica que pueden clasificarse en metales, óxidos, sulfuros y ácidos sólidos, aunque en la práctica los catalizadores casi siempre contienen compuestos de al menos dos de estas categorías. En particular los metales deben utilizarse en forma de nanopartículas para maximizar el área accesible a los reactivos, pero dado que son inestables en ese estado, es necesario unirlos a la superficie de un soporte, de tal manera que las NPs no puedan estar en contacto unas con otras; este tipo de catalizadores son llamados catalizadores metálicos soportados (Zanella y col. 2014). Las NPs inorgánicas resultan interesante debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas, únicas (Grieve *et al.*, 2000; Lu y col., 2007; Medintz y col., 2005; Shipway y col.,

2000), muchas de las cuales pueden ser diseñadas con sólo cambiar su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material.

Cuando los átomos se aglomeran en grupos de tres o cuatro átomos sobre un soporte se dice que tenemos átomos superficiales en forma aglomerada (*clusters*). Pueden rodearse de vecinos y crecer a lo largo de una superficie. Con frecuencia se describe a la partícula metálica de un tamaño finito por su dispersión metálica, que se define como la relación de los átomos que están en la superficie y el número total de átomos. (Figura 1) y se correlaciona con el número de partículas.



**Figura 1.** Porcentaje de dispersión metálica en función del número de partículas

La disminución del tamaño de partícula conduce a que una gran cantidad de átomos estén disponibles como sitios activos en la superficie de las partículas, lo que generará catalizadores altamente reactivos, pues la actividad química en muchas reacciones es proporcional al número de especies activas accesibles a los reactivos (Thomas y Thomas, 1997). Así, la llamada nanocatálisis tiene como fin controlar las reacciones catalíticas por medio de la optimización del tamaño, dimensionalidad,

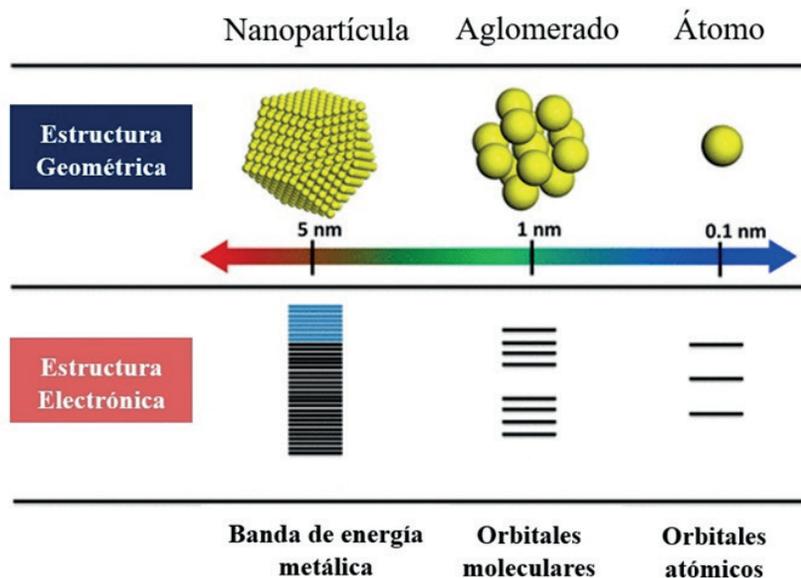
composición química y morfología de las nanopartículas que constituyen la fase activa del catalizador (Wachs, 2001).

El efecto de las NPs metálicas sobre diversos soportes tienen muchas ventajas. El soporte de un catalizador puede ser inerte o activo en las reacciones y puede actuar como estabilizador para evitar la aglomeración de NPs metálicas. Los soportes pueden cooperar con éstas para promover reacciones simultáneas. Por tanto, la elección del soporte adecuado es un tema relevante.

La importancia del tamaño y forma de las nanopartículas de metal u óxido soportados correlacionadas con su estructura electrónica se estudia mediante técnicas térmicas y fotoinducidas. Se ha reportado, en catalizadores metálicos soportados, que las propiedades fisicoquímicas difieren al comparar partículas del orden de 0.1 nm (un solo átomo, *single atom*), con partículas de 1 nm (aglomerados, *clusters*), o de 5 nm (nanopartículas) y debido a estas diferencias en tamaño se observan cambios en las interacciones con el soporte y su evolución durante

la reacción, lo cual afecta la actividad y la selectividad catalítica. Por tanto, es importante analizar los efectos geométrico y electrónico del catalizador según cada una de estas especies: un solo átomo, aglomerados o nanopartículas (Liu y Corma, 2018).

Se considera que los grupos pequeños (<1–2 nm) pierden sus propiedades electrónicas, esto es, cuando desaparecen las características asociadas al enlace metálico (3–50 nm) y las partículas se describen mejor con la teoría de orbitales moleculares o atómicos; se puede inferir que las partículas metálicas cambian sus propiedades electrónicas fuertemente cuando están por debajo de tamaños subnanométricos (~ 1 nm) (Figura 2). Se podría esperar que los metales cuando se agrupan en tamaños subnano interactuarán de manera diferente con los reactivos, mostrando reactividad distinta en comparación con las nanopartículas grandes. La estructura electrónica dependiente del tamaño es más significativa cuando las nanopartículas metálicas constan de menos de 40 átomos (Liu y Corma, 2018).



**Figura 2.** Diferencias entre nanopartículas, aglomerados y un átomo. (Editado de Liu y Corma 2018)

### Período 1990-1999 (Hidrogenación y metales)

Después de la segunda guerra mundial, las arcillas tratadas con ácidos fueron muy usadas para el craqueo catalítico por su estabilidad en un largo tiempo de reacción. Posteriormente, fueron sustituidas por catalizadores sintéticos de sílica-alúmina que resultaron más estables y con una mejor selectividad a una gran distribución de productos. Para 1960, se reportan a las zeolitas sintéticas como catalizadores activos y selectivos para reacciones de isomerización de hidrocarburos. En 1974, se introduce a la zeolita sintética ZSM-5 para nuevos procesos industriales, en particular para el proceso MTG para convertir metanol a gasolinas, en el cual resultó tener propiedades excelentes como la selectividad de forma, el carácter ácido, la resistencia a la desactivación por coque, entre otras. En la década de los 70, para el reformado catalítico, como el reformado de naftas, se reporta como catalizador el de platino finamente disperso en una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el cual, por su carácter dual, de la fase metálica y el carácter ácido del soporte, le confieren propiedades hidrogenantes y deshidrogenantes necesarias en el proceso. Para hacer más eficiente la hidrogenólisis (ruptura de los enlaces C-C) y disminuir el envenenamiento por coque de los catalizadores de Pt se introduce el uso de catalizadores bimetálicos (Pt-Ir) (Thomas y Thomas, 1997).

En la década de los 90, sigue en auge la investigación de catalizadores para los diversos procesos de la industria petrolera, en particular, para los procesos de reformación de naftas e hidrocraqueo de hidrocarburos. El soporte estrella de la época, y lo sigue siendo actualmente, por sus múltiples propiedades y muy usado en catáli-

sis, es la gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). NPs de Pt soportadas en alúmina han mostrado ser muy activas en muchas reacciones (Thomas y Thomas, 1997).

Uno de los estudios realizados en este período de los 90 fue el de la hidrogenación de o-xileno sobre catalizadores de paladio soportados sobre sílice, alúmina y sílice-alúmina (M. Viniegra y col. 1990)]. El objetivo de este trabajo fue establecer como la dispersión del metal o el soporte jugaban un papel importante en la determinación de la estereoselectividad del paladio. Se observó que la producción del producto trans-hidrogenado, aumentaba con la acidez del soporte ( $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) y disminuía en presencia de moléculas donadoras de electrones como la piridina. Estos resultados se explicaron en términos del carácter electrofílico del paladio cuando está soportado sobre soportes ácidos, como la  $\gamma$ -alúmina y la sílice-alúmina (Figueras F. y col., 1973), y considerando que el o-xileno actúa como una base de Lewis hacia la superficie del metal (Stairs P., 1982). Esto es, que la fuerza del enlace entre los reactivos y la superficie determinan la estereoselectividad del paladio e influye en la composición de los productos termodinámicamente favorecidos (Viniegra M. y col., 1991).

Para continuar con estos estudios y ver si este modelo era aplicable a otros metales, se realizó la hidrogenación de o-xileno sobre catalizadores de Ru con diferente dispersión soportados sobre sílice y sílice-alúmina. Los resultados aquí reportados llevaron a las siguientes conclusiones: i) La selectividad del Ru se ve alterada por la dispersión del metal, la acidez del soporte y la presencia de residuos carbonosos. 2) El modelo de reacción de “reversión”

se puede aplicar a la hidrogenación de o-xileno sobre Ru para explicar la formación del producto trans-hidrogenado. 3) El Ru debería adsorber o-xileno y especies intermedias más débilmente que el Pd para producir más producto cinéticamente preferido (cis-DMCH). 4) La diferencia entre Ru y Pd, en cuanto al efecto de la dispersión sobre la actividad catalítica y el proceso de desactivación, puede deberse a una falta de hidrógeno activado en la superficie del Ru (Viniestra M. y col., 1992). En catalizadores bimetálicos Ru-Pd/SiO<sub>2</sub> se observó un pequeño máximo de actividad a temperaturas en las que el paladio está inactivo. La estereoselectividad de los catalizadores bimetálicos difería notablemente de la del rutenio monometálico. Se sugiere que un efecto ligando entre los átomos de Ru y Pd de la superficie es el responsable del comportamiento catalítico de los catalizadores bimetálicos (Viniestra M. y col., 1995).

### **Periodo 2000-2010 (Desactivación por coque e hidrodechlorinación)**

En un proyecto de colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), se realizaron estudios de desactivación por coque de catalizadores de reformación. Se investigaron la cantidad y naturaleza de los depósitos de carbono en catalizadores de platino soportados sobre una mezcla de alúmina- $\beta$ -zeolita, no neutralizada y neutralizada con cesio, y se compararon con los de un catalizador comercial (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los catalizadores se desactivaron en la reacción modelo de metilciclopentano. La caracterización del coque se realizó mediante análisis elemental, oxidación a temperatura programada (TPO), transformada de Fourier infrarroja (FTIR) y RMN de <sup>13</sup>C (CP/MAS). La diferencia significa-

tiva entre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt soportado sobre una mezcla de  $\gamma$ -alúmina y  $\beta$ -zeolita es la naturaleza de los depósitos de carbón. El análisis elemental, TPO, FTIR y RMN de <sup>13</sup>C (CP/MAS) señalaron diferentes características de los depósitos. El catalizador zeolítico neutralizado por Cs presentó cantidades similares de residuos de carbono, pero fue el más desactivado. Los resultados señalan sitios ácidos con diferentes respuestas a los residuos carbonosos (Martin N. y col, 2004).

En otro estudio, se analizaron los depósitos de carbono en catalizadores industriales de Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se caracterizaron mediante una combinación de diferentes técnicas, incluido el análisis elemental, AFM, TPO y espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C-CP/MAS. Además de la evaluación cualitativa y cuantitativa detallada, que mostró la misma cantidad de carbono en todas las muestras, se encontró que el coque en los catalizadores industriales era de tipo aromático, independiente del número de ciclos de uso. El análisis de TPO señaló una diferencia entre los catalizadores industriales y el catalizador tratado en el laboratorio como un sistema modelo, mostrando claramente que existen dos tipos de coque o dos tipos de sitios (interfase sustrato versus metal-sustrato) en la formación de coque. El análisis AFM reveló características de dos tipos de morfología del coque, descritas como fases de coque laminada (estructura en forma de disco elíptico) y granular (esférica). Se observaron grandes agregados de coque en defectos superficiales, como bordes de grano. En general, nuestros resultados mostraron que la naturaleza del coque depende del proceso de desactivación, y que el coque en el catalizador industrial podría describirse y definirse con éxito (Martin N. y col., 2005).

También se estudió el efecto del óxido de lantano sobre la resistencia al coque de un catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se evaluó la actividad y selectividad en la reacción modelo de hidrogenólisis de metil-ciclopentano, obteniendo el siguiente orden de actividad: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cuanto a selectividad, fueron similares en todas las muestras, característica de los catalizadores bifuncionales, esto es, productos de apertura de anillo (2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano) y productos ligeros, así como también de alargamiento de cadena (c-hexano y benceno) y formación de alquenos (metil-penteno y hexeno). El benceno fue el producto mayoritario, el cual se produce por la combinación de la función metálica y la función ácida del soporte. En relación con la formación de coque, fue similar en los soportados en alúmina y alúmina-lantano y mayor que en el soportado en lantano (Martin N y col., 2007).

En un giro de la investigación y en colaboración con un proyecto del área de ingeniería química, se estudió a la reacción de hidrodechloración (HDCl) en fase líquida, la cual es una vía efectiva para el tratamiento de compuestos orgánicos clorados, que son contaminantes del suelo y agua. Se estudiaron catalizadores de Pt y Pd soportados en MCM-41 y SiO<sub>2</sub> en la hidrodechloración de 1,2-dicloroetano, donde fueron activos en el siguiente orden: Pd/MCM > Pd/SiO<sub>2</sub> > Pt/MCM > Pt/SiO<sub>2</sub>. Además, se encontró una alta selectividad hacia el etileno en todos los ca-

talizadores. Las diferencias en actividad estuvieron relacionadas con las estructuras entre ambos soportes obteniendo una mayor dispersión metálica en los soportes mesoporosos (Martin N. *et al.* 2008). De igual forma se evaluó la actividad en la HDCl de 1,2-dicloroetano (DCE) de catalizadores de Pt soportados en una sílice mesoporosa (HMS) sintetizada en el laboratorio. Se obtuvo una mayor actividad en el catalizador mesoporoso en relación con el soportado en sílice, lo cual estuvo relacionado con el tamaño más pequeño de las partículas de platino en el primero (Martin N. y col., 2011). También se evaluó la actividad en la reacción de hidrogenación de benceno e hidrogenólisis de metil-ciclopentano obteniendo una mayor actividad en los soportados en el HMS (Martin N. y col., 2010). El efecto de TiO<sub>2</sub> en catalizadores de Pt, Pd y Rh soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt/AT; Pd/AT; Rh/AT) fue estudiado en la HDCl de 1,2-dicloroetano obteniendo mayor actividad y mejor selectividad a los compuestos no clorados en los catalizadores con mayor proporción de titania y en el bimetálico PtPd (Tabla 1) (Martín N. y col. 2012).

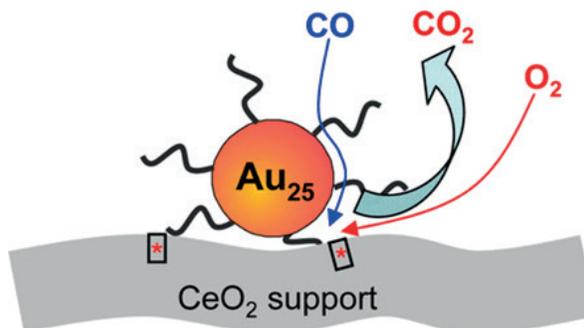
Por otro lado, es sabido que los metales IB muestran distintas propiedades en catálisis heterogénea. Los catalizadores de Cu se utilizan industrialmente a baja temperatura en la reacción de desplazamiento de gas-agua (WGS) y la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis. Los catalizadores de Ag son aptos exclusivamente para la epoxidación de eteno.

Catalizador	Pt/HMS	Pt/AT	Rh/AT	Pd/AT	PtPd/AT
$v \times 10^{-3}$ (mol.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	3.36	0.20	0.80	2.40	3.10
% S (No clorados)	82	80	95	72	85

**Tabla 1.** Velocidad ( $v$ ) de HDCl de DCE a 523 K, presión atmosférica y 60 min de reacción.

Los catalizadores de Au con partículas metálicas de menos de 5 nm son altamente activos para la oxidación de CO y la reacción de WGS a baja temperatura en estudios de laboratorio (Tsubota *y col.*, 1998, Zhu Y. *y col.*, 2018).

Algunos estudios han relacionado no sólo el tamaño de las NPs, sino también su forma con la actividad catalítica, así, por ejemplo, se sabe que las nanopartículas de Au soportadas en óxidos son muy activas en la reacción de oxidación de monóxido de carbono con oxígeno molecular, ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ). A pesar de que el oro es el más noble de todos los metales de transición, cuando se logra obtener en forma de nanopartículas de menos de 5 nm, soportado en la superficie de varios óxidos, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ , muestra actividades excepcionalmente altas hacia la reacción de oxidación de CO a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente (Zanella R., 2014). Estos estudios demostraron el denominado efecto carga entre las nanopartículas metálicas y el soporte, el cual consiste en la transferencia de carga del soporte a las nanoestructuras, si éstas se localizan en sitios con vacancias de oxígeno, entonces el soporte podría donar carga a las nanopartículas y hacerlas altamente activas en la reacción de oxidación de monóxido de carbono (Figura 5), ya que la reacción transcurre, según la teoría de orbitales moleculares, mediante una transferencia de electrones de los orbitales de más alta energía de las nanopartículas al orbital de más baja energía del CO, esto ocasiona la disociación del sustrato y la subsecuente reacción. Por el contrario, si las partículas están soportadas en sitios donde el óxido no presenta defectos estructurales la reacción no ocurre.



**Figura 3.** Nanopartículas de oro soportadas en  $\text{CeO}_2$  en la reacción de oxidación de CO. ACS Nano 2012, 6, 7, 6014–6022, <https://doi.org/10.1021/nn301019f>

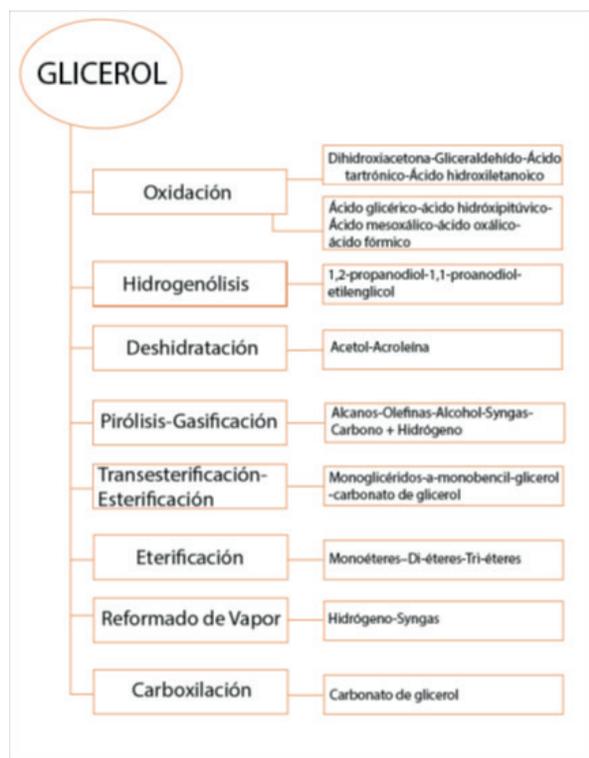
Por tanto, para lograr un catalizador eficiente para la oxidación catalítica se requiere alta movilidad del oxígeno en la red y buena conductividad electrónica. En general, para una reacción selectiva el requerimiento de oxígeno es menos demandante que para las reacciones no selectivas.

En el grupo se evaluó la actividad catalítica de catalizadores de  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  preparados por impregnación y por el método sol-gel in situ, en la oxidación de CO; los primeros mostraron una mayor actividad catalítica. Esta observación se explicó por la presencia de pequeñas partículas de  $\text{CuO}$  sobre el catalizador preparado por impregnación (mayor dispersión), lo cual no ocurre en los catalizadores obtenidos por el método sol-gel in situ donde una cantidad importante de iones  $\text{Cu}^{2+}$  fueron incorporados a la red del sólido, que se consideran catalíticamente inactivos (Viniegra M. *y col.*, 2010).

### Período 2011-2020 (Transformación de glicerol)

Para 2014, se tuvo un proyecto con la UAM-A sobre la transformación catalítica de glicerol en fase gas, el cual resulta ser un producto secundario en la producción de biodiesel. La reacción de transformación

de glicerol tiene un esquema bastante amplio, con la obtención de productos de alto valor agregado según la ruta que se pueda seguir (Figura 4).



**Figura 4.** Posibles rutas de transformación del glicerol (BSQM, 26, 2018).

En un estudio con catalizadores a base de Pt soportados en ceria y alúmina en la deshidratación de glicerol, ambos catalizadores resultaron activos; bajo nuestras condiciones de reacción los productos principales identificados fueron la acroleína (AC), el alcohol alílico (AA), la hidroxiaetona o acetol (HA) y otros compuestos líquidos y gaseosos no identificados, siendo la selectividad hacia acroleína, la mayor en el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en tanto que el Pt/CeO<sub>2</sub> presentó mayor selectividad hacia el acetol. Esto fue explicado por las propiedades óxido reductoras del segundo soporte (Martin N. y col., 2018). De igual forma, para esta reacción se estudiaron catalizadores mási-

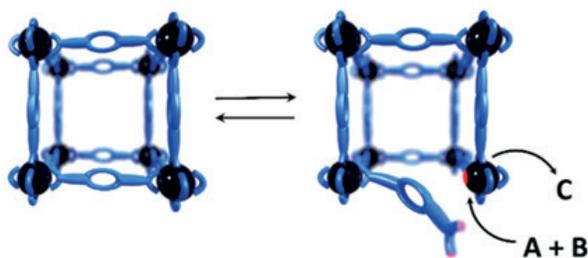
cos de hierro sintetizados por el método de micelas invertidas, los cuales mostraron alta actividad, estabilidad y una alta selectividad hacia la acroleína, indicativo de que la estructura afecta el mecanismo de la reacción. Posteriormente, se evaluaron catalizadores mono- y bi-metálicos a base de óxidos de hierro y níquel soportados en una alúmina comercial. El orden de actividad fue el siguiente: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx$  Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se encontró que todos los catalizadores tenían actividades similares con diferencias notables en su selectividad. Estas diferencias se explican por la interacción entre los óxidos metálicos de los catalizadores bimetálicos, lo que produce cambios en la relación Fe<sup>+3</sup>/Fe<sup>+2</sup>. La producción de alcohol alílico a partir de óxidos bimetálicos puede explicarse por las propiedades redox de estos catalizadores. Una disminución de la relación Fe<sup>+3</sup>/Fe<sup>+2</sup> favorece la formación de alcohol alílico (Martin N. y col., 2020).

### Período 2020-2023 (Materiales a base de redes metal-orgánicas)

Con el fin de probar nuevos materiales como catalizadores se inició un proyecto con la UAM-A con el uso de las estructuras metal-orgánicas (MOF), donde no se tienen nanopartículas, pero sí metales; estos materiales son relativamente nuevos con creciente relevancia en procesos de adsorción de contaminantes y catálisis heterogénea (Aguilar J. y col., 2022). Estas aplicaciones son posibles debido a propiedades como alta porosidad, fácil síntesis y versatilidad de estructuras, permitiendo el diseño personalizado, según la aplicación de interés. En catálisis los MOF se usan comúnmente como sitios ácidos de Lewis debido a que algunos de estos materiales poseen moléculas de solvente lábiles que pueden ser

eliminadas mediante activación térmica o química para formar sitios abiertos de metal (OMS) (Zhou Y. y col, 2018).

En el grupo se reportó (Aguilar J. y col., 2022) sobre las propiedades inherentes de los MOF que pueden permitir ser excelentes catalizadores. La buena dispersión de los sitios activos y las diversas morfologías de MOF son deseables para una interacción mejorada de los reactivos con el material (Figura 5). Una adecuada disposición de la estructura permite una alta dispersión de los sitios activos, reduciendo así el riesgo de envenenamiento de estos. Además, la fuerza de unión entre el metal y el ligando es suficiente para generar estructuras estables (porosidad y arquitectura), lo cual es ideal para aplicaciones catalíticas (Aguilar J. y col, 2023). Esta extraordinaria diversidad estructural es una característica importante que diferencia los MOFs de otros materiales porosos convencionales como las zeolitas o el carbón activado.



**Figura 5.** Representación de sitios metálicos semiabiertos en los MOFs generados por enlaces metal-ligando móviles que pueden ser empleados en catálisis (Cortesía de Peralta R. y col. 2023).

En un estudio realizado en el grupo, se sintetizó un material de Zn-MOF-74, a temperatura ambiente, que resultó ser un catalizador heterogéneo eficiente para la alcoholisis de apertura de anillo del óxido de ciclohexeno catalizada por

ácido. Esta reacción se rige por la termodinámica, siendo 50 °C la temperatura óptima, donde se obtiene la mayor conversión. Este efecto puede deberse a que el catalizador se regenera más rápido y los reactivos acceden a los sitios insaturados de Zn (II) dentro del material. Bajo las condiciones usadas, se obtuvo una conversión mayor al 73% en las primeras 21 horas y alrededor de 94% en menos de dos días de reacción. De igual forma, el catalizador no mostró degradación, lixiviación, ni disminución de su actividad catalítica en 3 ciclos de reacción (Aguilar J. y col., 2023).

## Conclusiones

Los resultados obtenidos durante cuatro décadas a partir de los proyectos de investigación realizados han contribuido al desarrollo de nuestro grupo de catálisis, con énfasis en la síntesis, caracterización y evaluación de materiales a base de metales y óxidos de metales, en procesos catalíticos. Muchos de los sólidos sintetizados han tenido un excelente desempeño en reacciones tales como reformación de naftas, oxidación de glicerol y de CO, deshidratación de alcoholes, hidrodechloración de 1,2-dicloroetileno, entre otras.

El laboratorio desde su creación ha disminuido su personal, pero están por ingresar tres profesores jóvenes, que podrán seguir trabajando y promoviendo el quehacer científico con el fin de aportar soluciones a muchas de las necesidades actuales. De igual forma, es importante seguir en la búsqueda de financiamiento externo para continuar con los proyectos de investigación en curso.

## Referencias

1. Flores J. G., Aguilar-Pliego, J., Mar-

- tín-Guaregua N., Ibarra I. A. y Sánchez-Sánchez M. *Catal. Today*, 394-396, 295 (2022); *Idem Royal Society Chemistry Adv.*, 13, 27174 (2023); *Idem Coord. Chem. Rev.*, 496, 215403 (2023).
2. Figueras R., Gómez R. y Primet M., *Adv. Chem., Ser., I\_22*, 480 (1973).
3. Grieve, K., Mulvaney, P. y Grieser, F. Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5: 168-172 (2000). DOI: 10.1016/S1359-0294(00)00050-9
4. Lu, A. H., Salabas, E. L. y Schuth, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 1222-1244 (2007). <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
5. López-Gaona A., De los Reyes José A., Aguilar J. y Martín N. *React. Kinet. Mech. & Catal.*, 99 (1), 177 (2010); *Idem React. Kinet. Mech. & Catal.*, 101, 491 (2010); *Idem, RMIQ*, 11(3), 463 (2012).
6. Liu L. y Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem Rev* 118:4981–5079 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b007>.
7. Martínez-Rico M., Aguilar-Pliego J., Gutiérrez-Arzaluz M., Viniegra-Ramírez M., Martín-Guaregua N. y García-Ruiz M. *RMIQ*, 17 (2), 523 (2018); *Idem JAR&T*, 16, 511 (2018); *Idem JMCS*, 64 (4), 327 (2020).
8. Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R. y Mattoussi, H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Mat.*, 4: 435-446 (2005).
9. Martín N., Córdoba G., López-Gaona A. y Viniegra M. *React. Kinet. & Catal. Lett.*, 44 381 (1991); *Idem J. Mol. Catalysis*, 58, 107 (1990); *Idem React. Kinet. & Catal. Lett.*, 49 (2), 353 (1993); *Idem, J. Molec. Catalysis*, 96 (2), 155 (1995). [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00041-7](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00041-7).
10. Martín N., Viniegra M., Lima E. y Espinosa G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1206 (2004); *Idem, Catal Today*, 107-108 (2005), 719-725; *Idem, Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4335 (2007); *Idem, Materials Research Innovations*, 14(2). 183-188 (2010).
11. Sapi András, Rajkumar T., Kiss Janos, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán y Somorjai Gabor A., *Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis, Catalysis Letters* 151:2153–2175 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03477-5>
12. Shipway, A. N., Katz, E. y Willner, I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor application. *Chem. Phys. Chem.*, 1: 18-52 (2000). [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20000804\)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20000804)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L)
13. Stair P. C. The concept of Lewis acids and bases applied to surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4044 (1982). <https://doi.org/10.1021/ja00379a002>
14. Thomas J. M. y Thomas W. J. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. VCH Alemania (1997).
15. Tsubota, S., Nakamura, T., Tanaka, K. y Haruta, M. (1998) Effect of calcination temperature on the catalytic activity of

Au colloids mechanically mixed with TiO<sub>2</sub> powder for CO oxidation. *Catal. Lett.*, 56: 131-135. Zanella Rodolfo. Aplicación de los nanomateriales a la catálisis. *Mundo Nano*, 7 (12), 66 (2014).

16. Zhou Y., Yin Ch, Li Y. y Shen W. Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis. *Nanotoday*, 20, 101-120 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.04.005>.