



UNIVERSIDAD MICHOCANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO.



FACULTAD DE QUÍMICO
FARMACOBIOLOGÍA.

TESIS

“Diseño de un catalizador heterogéneo mediante la inmovilización de nanopartículas de óxido de cobre en soportes de quitosano, con potencial uso en síntesis orgánica”.

QUE PRESENTA:

Verónica Vicente Cerano.

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Químico Farmacobióloga.

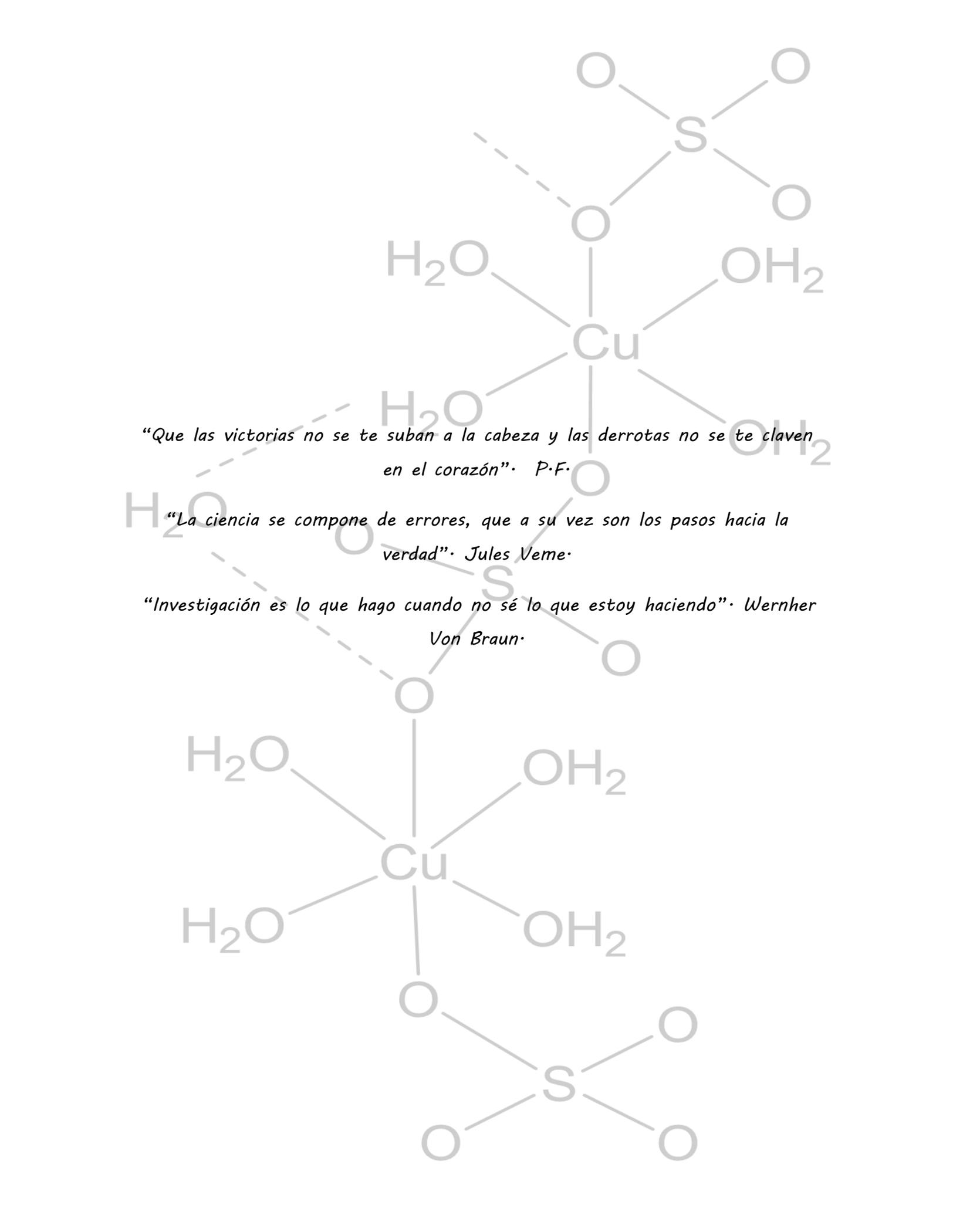
ASESORA:

D.C. Janett Betzabe González Campos.

CO-ASESORA:

Q.F.B. Estefania Reyes Mercado.

Este trabajo de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Biopolímeros y Materiales del Instituto de Investigaciones Químico Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo bajo la dirección de la D.C. Janett Betzabe González Campos y la Co-dirección de la Q.F.B. Estefania Reyes Mercado.



“Que las victorias no se te suban a la cabeza y las derrotas no se te claven en el corazón”. P.F.

“La ciencia se compone de errores, que a su vez son los pasos hacia la verdad”. Jules Verne.

“Investigación es lo que hago cuando no sé lo que estoy haciendo”. Wernher Von Braun.



DEDICATORIA.

Quisiera dedicar todo esto a mis más grandes e importantes amores, mis padres:
Juan y Florentina, por estar incondicionalmente en todo momento.

A mis hermanas Yola, Josefina y Norma, y a mi hermano favorito Juan Vi.

A la D.C. Janett Betzabe, por brindarme tanto apoyo y permitirme ser parte de su trabajo...

Y a mis Químicos Farmacobiólogos favoritos: Estefania e Ismael, mi compañía más perfecta ¡Han sido mis mejores amigos de profesión!



AGRADECIMIENTOS.

Sin duda muchas personas han contribuido indirecta o directamente en el largo de todo este transcurso, cada uno es una pieza insustituible e importante de una u otra forma en mi vida. Bien dicen que arreglando al humano arreglas el mundo, y sé que cada uno ha arreglado de manera diferente una parte de mí que han hecho que vea el mundo diferente y menos complicado.

Este es el mejor y justo momento para recordar muchísimo más todos aquellos acontecimientos que pasé para la realización de esto; como si activara una película en donde veo todos esos instantes desde el inicio hasta la culminación de este trabajo. Por todo ello, agradezco a Dios, al Universo y a la ciencia, una combinación bárbara que ha hecho de mi vida algo explicable y a la vez no... Por darme la oportunidad de vivir y estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo este transcurso.

Agradezco eternamente a mis padres y hermanos por como son conmigo, por hacer bromas divertidas de cada una de mis situaciones buenas o malas, por hacer que me sienta siempre mejor. Por todo su apoyo en todos los aspectos. Gracias por ser fuertes y estar a pesar de tantas cosas, tantos sacrificios ¡Lo mejor lo veremos llegar juntos!

También expreso con toda sinceridad mi gratitud a la D.C. Janett Betzabe, por ser una de las partes más importantes para el inicio de mi vida profesional, gracias a ella pude darme cuenta de lo que deseo y quiero hacer en la vida. Sin duda un gran ejemplo a seguir, una gran asesora, investigadora y un amor de persona. Sin su apoyo y ayuda esto no habría sido posible. Gracias por su dedicación, esmero y paciencia con cada uno de nosotros.

A cada uno de mis profesores que han pasado por el largo de todo este camino, desde preescolar hasta el último semestre de la carrera; algunos llegaron a ser inolvidables y especiales por su manera y estilo único de impartir sus conocimientos, pero al final cada uno nos enseña y aporta algo que nos servirá de mucho. Uno de ellos es el Q. F. B. Oscar Antonio Muños L., aunque muchos lo consideren estricto, es un profesor inolvidable y admirable por enseñarnos a tomar la importancia de la disciplina, la responsabilidad y la dedicación por realizar nuestro labor dentro del laboratorio. Y tratando de personas admirables, sin excepción menciono también a la D. C.

Yliana López C., al D.Q. Juan Pablo García M., a la M.C.Q. Melissa Tapia J., y a la D.Q. Gabriela Rodríguez G., a quienes a pesar de conocerlos poco puedo decir que espero coincidir con ustedes nuevamente y me transmitan de sus grandes conocimientos. A ellos, muchas gracias por dedicar de su tiempo a mejorar este escrito, así como acompañarme en un momento tan importante.

No dejo pasar el mencionar al Q.F.B. Ismael, por quien llegué donde ahora es mi lugar preferido. Aunque a veces mi comportamiento lo sorprenda, no es con mala intención, créame que le tengo mucho aprecio y afecto, y lo apoyaré como lo ha hecho usted conmigo siempre. Gracias por instruirme este camino, nunca me arrepentiré de haberlo conocido Químico, ¡Estoy en deuda por tantas cosas que me ha brindado, por confiar en mí y por los momentos de reflexión!

Quiero mencionar también a todo el equipo de laboratorio del tercer piso; a los muchachos, que en ocasiones hice que se quedarán acompañándome. Sobre todo a Juan Antonio, por sus recomendaciones, sus valiosos e interesantes comentarios y opiniones de trabajo; cuando sea grande quiero ser como tú. A Luis H. por su ayuda y sus explicaciones en mis inicios de trabajo.

Finalmente, me gustaría agradecer y darle la enhorabuena a mi co-asesora Q.F.B. Estefania, quien incondicionalmente me apoyó cada día. Por hacerme razonar en cada momento, por haber hecho divertido todos los días de trabajo, y no abandonarme ni para comer. Gracias por compartir toda su sabiduría y gracias por ser tan pero tan paciente todo el tiempo conmigo, ¡Tu dedicación y tu pasión a tu trabajo es admirable!

A mis amigos del alma: Edson, Dany, Alba, Fátima, y Gotack por no irse a pesar de todas las circunstancias. A mis queridas y eternas rommies: Diana, Viri, Mel, Crystel y Monse, son mi segunda familia, de verdad las adoro. A mis ángeles y consejeros de todo: Dani Fer y Gustavo, por siempre estar cuando mi mente llegaba a un caos, siempre supieron ayudarme a buscar lo bueno de todo y la salida de los problemas. Les agradezco que estuvieron cuando más los necesité, con ustedes la vida universitaria fuera el más especial de todas las etapas vividas. Y como olvidar a la primera persona que me recibió en Morelia, quien estuvo conmigo a pesar de no conocerme y se convirtió en una personita muy especial para mí, mi hermana de corazón: Elisa C. Gracias por cuidarme, por tu hospitalidad y generosidad.

Vera.



Diseño de un catalizador heterogéneo mediante la inmovilización de nanopartículas de óxido de cobre en soportes de quitosano, con potencial uso en síntesis orgánica.



ÍNDICE GENERAL.

INTRODUCCIÓN.....	3
JUSTIFICACIÓN.....	7
HIPÓTESIS.....	8
OBJETIVO GENERAL.....	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
1. ANTECEDENTES.....	10
1.1 Nanociencia y nanotecnología.....	10
1.2 Nanomateriales.....	11
1.2.1 Clasificación de nanomateriales.....	11
1.3. Nanopartículas.....	13
1.3.1. Nanopartículas metálicas.....	15
1.4. Catálisis y catalizadores.....	19
1.4.1. Nanocatálisis.....	22
1.5. Óxidos de Cobre como catalizador.....	23
1.6. Catalizadores metálicos soportados.....	25
1.7. Soportes poliméricos.....	26
1.8. Quitosano como soporte.....	27
2. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	31
2.1. Disolventes.....	31
2.2. Reactivos.....	31
2.3. Preparación de la solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [0.2 M].....	31
2.4. Preparación de solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [0.1 M].....	31
2.5. Preparación de solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [0.05 M].....	31
2.6. Preparación de solución de ácido ascórbico al [10 %].....	31
2.7. Preparación de las nanopartículas de CuO en solución acuosa.....	32
2.8. Preparación de la suspensión de CTS.....	32
2.9. Preparación de las hojuelas de CTS con las nanopartículas de CuO.....	32
2.10. Caracterización de las nanopartículas de CuO mediante espectroscopia UV-Vis.....	33
2.11. Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM).....	33



Diseño de un catalizador heterogéneo mediante la inmovilización de nanopartículas de óxido de cobre en soportes de quitosano, con potencial uso en síntesis orgánica.

2.12.	Análisis y caracterización mediante análisis en Difracción de Rayos X (XRD).	33
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	34
3.1.	Estandarización de las condiciones para la reducción de la sal precursora ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). 34	
3.2.	Descripción física de los productos.	39
3.3.	Análisis morfológico de los productos mediante Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM).	41
3.4.	Análisis y caracterización mediante Difracción de Rayos X (XRD).	47
3.5.	Inmovilización de los materiales obtenidos en un soporte de CTS en forma de hojuelas. 49	
3.6.	Análisis morfológico del material obtenido soportado en CTS mediante Microscopio Electrónico de Barrido por emisión de Campo (FESEM).	50
3.7.	Análisis y caracterización de microcristales de Cu_2O soportado en CTS mediante Difracción de Rayos X (XRD).	50
3.8.	Análisis de la capacidad de retención del material en el soporte de CTS mediante UV-Vis. 51	
4.	CONCLUSIONES.	53
5.	PERSPECTIVAS.	54
6.	BIBLIOGRAFIA.	55



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Métodos para síntesis de nanopartículas.	14
Figura 2. Algunas aplicaciones de las nanopartículas.	15
Figura 3. Tipos de actividad catalítica.	20
Figura 4. Estructura química del Quitosano.	28
Figura 5. Obtención del CTS a partir de la Quitina.	28
Figura 6. Formación del quelato del CTS con iones cobre.	29
Figura 7. Espectro de absorción UV-Vis del ensayo empleando CTS con una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para formación de NPs-CuO.	34
Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis del ensayo empleando PVA con una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para formación de NPs-CuO.	35
Figura 9. Formación de nanopartículas a partir de una disolución.	36
Figura 10. Espectro de absorción en UV-Vis para la síntesis de NPs-CuO bajo diferentes condiciones de reducción de la sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, transcurridas 12 horas de reacción.	37
Figura 11. Seguimiento de la reducción de la solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M mediante la banda a 245 nm del espectro de absorción UV-Vis característica de la formación de NPs-CuO.	38
Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis para formación de NPs-CuO a partir de una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M con monitoreo durante 24 horas.	39
Figura 13. Espectro de absorción en UV-Vis para la formación de NPs-CuO a partir de una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M con monitoreo durante 24 horas.	39
Figura 14. Producto obtenido mediante reducción de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones. .	40
Figura 15. Morfología del producto de reducción química de la solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M.	41
Figura 16. Morfología de microcristales de Cu_2O obtenidos mediante reducción de solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M.	43
Figura 17. Morfología de microcristales de Cu_2O obtenidas por reducción de solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M.	43
Figura 18. Imágenes de FESEM de la morfología de microcristales Cu_2O obtenidos mediante la reducción de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M a 100 °C.	44
Figura 19. Esquema de las transformaciones de las partículas en agrupaciones y direcciones diferentes (tomado de [69]).	45
Figura 20. Imagen de FESEM con un acercamiento de la morfología de microcristales de Cu_2O con estructura alargada.	46
Figura 21. Ejemplificación del proceso de arreglo de cubos y octaedros hacia la estructura de un microcristal alargado o nanowire.	46
Figura 22. Difractograma de XRD para identificación de Cu_2O en los microcristales con estructuras cuboctaédricas.	47
Figura 23. Difractograma de XRD de microcristales para identificación de Cu_2O	48
Figura 24. Fotografías del material en forma de hojuelas. a) Hojuelas de CTS puro, b) hojuelas de CTS soportando al material de Cu_2O	49

<i>Figura 25. Imágenes en FESEM a) Hojuelas de CTS puro, b) Hojuelas de CTS soportando los microcristales de Cu_2O.</i>	50
<i>Figura 26. Difractograma de XRD de muestra de microcristales de Cu_2O soportados en CTS.</i>	51
<i>Figura 27. Espectro comparativo de UV-Vis para la determinación de la capacidad de retención del CTS.</i>	52



Diseño de un catalizador heterogéneo mediante la inmovilización de nanopartículas de óxido de cobre en soportes de quitosano, con potencial uso en síntesis orgánica.

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Comparación de las características de la catálisis homogénea y heterogénea. 22



LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.

%	Por ciento.
°	Grados.
°C	Grados Celsius.
0-D	Cero dimensiones.
1-D	Unidimensionales.
2-D	Bidimensionales.
3-D	Tridimensionales.
BIMs	Bis (Indoli) Metanos.
cm	Centímetros.
CTS	Quitosano.
DMC	Diclorometano.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
FESEM	Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo.
g	Gramos.
g/mol	Gramos/mol.
H	Hora.
M	Concentración Molar.
MHz	Megahercio.
ml	Mililitros.
mg	Miligramos.
MOF	Marcos orgánicos de metal cristalino.
NMOF	Estructuras orgánicas de metal cristalino nanométricas.
NPs	Nanopartículas.
NPs-CuO	Nanopartículas de óxido de cobre.
NPs-CuO-CTS	Nanopartículas de óxido de cobre soportadas en Quitosano.
NTCPM	Nanotubos de láminas de grafeno enrolladas.
nm	Nanometros.
PEO	Óxido de Polietileno.



Diseño de un catalizador heterogéneo mediante la inmovilización de nanopartículas de óxido de cobre en soportes de quitosano, con potencial uso en síntesis orgánica.

pH	Potencial de Hidrogeniones.
PMAA	Polimetil metacrilato.
PVA	Acetato de polivinílico.
TBHP	Peróxido de Hidrógeno butilo terciario.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible.
XRD	Difracción de Rayos X.



FÓRMULAS QUÍMICAS Y ELEMENTOS.

Al_2O_3	Óxido de Aluminio.
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Ácido ascórbico.
C-C	Enlace Carbono-Carbono.
CeO_2	Óxido de Ceria (IV).
C-H	Enlace Carbono-Hidrógeno.
C-N	Enlace Carbono-Nitrógeno.
Cu	Cobalto.
CO	Monóxido de Carbono.
C-O	Enlace Carbono-Oxígeno.
CO_2	Dióxido de Carbono.
C-S	Enlace Carbono-Azufre.
C-Se	Enlace Carbono-Selenio.
Cu	Cobre.
CuO	Óxido de Cobre (II).
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobre pentahidratado.
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	Acetato de cobre (II).
Fe_3O_4	Óxido de Hierro (II, III).
Ga_2O_3	Óxido Gálico.
H_2O	Agua.
KOH	Hidróxido de Potasio.
N	Nitrógeno.
NH_2	Grupo amino.
O	Oxígeno.
OH	Grupo hidroxilo u oxhidrilo.
P	Fosforo.
Pd	Paladio.
S	Azufre.
SiO_2	Dióxido de Silicio u óxido de Silicio (IV).

RESUMEN

Los catalizadores metálicos a base de cobre son altamente atractivos por su alto potencial catalítico y bajo costo. Es ampliamente conocido que cuando este metal posee dimensiones nanométricas su actividad catalítica se favorece por su alta área de superficie, y a esta misma escala ha sido aplicado en el área biomédica por actuar como un agente antibiótico, antimicrobiano y antifúngico, en la industria textil como colorante o pigmento, y en electrónica. A pesar de ello, los residuos metálicos derivados de su uso como catalizadores son contaminantes y tóxicos, por lo que se han buscado alternativas que disminuyan tal impacto. Como solución a esta problemática, han surgido metodologías que incluyen el uso de materiales de soporte para compuestos con actividad catalítica, esto como aporte a la química verde y con el objetivo de obtener un catalizador manejable, recuperable, reutilizable y resistente a las condiciones de reacción.

Este trabajo de tesis describe una metodología simple para la síntesis de un catalizador heterogéneo con dimensiones nanométricas, obtenido a partir de la reducción química de una sal de cobre y su posterior soporte en quitosano, un biopolímero capaz de retener iones metálicos debido a su capacidad quelante. La sal precursora de cobre se reduce a Cu_2O , lo cual se verificó mediante los patrones de difracción de rayos X. El óxido se presenta en forma de microcristales con estructura cúbica, octaédrica y en forma de agujas lo que fue posible observar mediante microscopía electrónica de barrido. Estas estructuras proveen de una gran cantidad de caras planas y aristas, lo que puede favorecer en gran medida la interacción para su uso como catalizador.

Los microcristales de Cu_2O en forma de polvos fueron exitosamente soportados en hojuelas de quitosano tomando ventaja de su capacidad quelante. Este polímero permite una buena retención y dispersión del catalizador en los medios de reacción, mayor manejabilidad y facilidad de recuperación, lo que hace posible su reutilización al emplearlo como catalizador en reacciones de síntesis orgánica.

Palabras clave: Microcristales, catalíticas, biopolímero, reutilización, quelante.

ABSTRACT.

Copper-based metal catalysts are highly attractive because of their high catalytic potential and low cost. It is well known that when this metal has nanometric dimensions its catalytic activity is favored due to its high surface area, and at the same scale, it has applications in the biomedical area as antibiotic, antimicrobial and antifungal agent, in the textile industry as a dye or pigment, and in electronics. In spite of this, it has been considered that metallic catalysts residues remaining in the reaction media are contaminant and toxic, therefore some alternatives have been sought to reduce this impact. Some methodologies have proposed as a solution to this problem, including the use of supporting materials for compounds with catalytic activity, as a contribution to green chemistry and with the main objective of obtaining a manageable, ease of separation, reusable and resistant to reaction conditions catalyst.

This work describes a simple methodology for the synthesis of a heterogeneous catalyst with nanometric dimensions, obtaining from the chemical reduction of a copper salt and its subsequent support in chitosan, a biopolymer capable to bind metals ions due to its chelation capability. The copper precursor salt is reduced to Cu_2O , which was verified by the X-ray diffraction patterns. The oxide is present as micro and nanocrystals with cubic, octahedral structure, needles geometries, as observed by Scanning Electron Microscopy. These structures provide a large number of flat faces and edges, which can greatly enhance the interaction for the use as a catalyst.

The Cu_2O micro and nanocrystals powders were successfully supported into chitosan flakes taking advantage of its chelating capacity. This polymer allows good retention and dispersion of the catalyst in the reaction media, greater manageability and ease of recovery, which favors its possible reuse as catalyst in organic synthesis.



INTRODUCCIÓN.

La nanociencia o nanotecnología, es el conjunto de conocimientos y metodologías dirigidas a fabricar, estudiar y caracterizar estructuras funcionales con dimensiones nanométricas. Uno de los beneficios clave de los nanomateriales es que sus propiedades son considerablemente potenciadas respecto de su contraparte macroscópica de la misma composición. En los últimos años se han registrado grandes avances en la nanotecnología originados por la necesidad de desarrollar herramientas y técnicas para construir y manipular sistemas nanoestructurados que han proporcionado a su vez avances científicos en diferentes áreas de especialidad [1]. Es así que, a partir de estudios multidisciplinarios, se han obtenido nanomateriales que incluyen en su estructura metales, semiconductores, polímeros, cerámicos y combinaciones de estos, alcanzando de esta forma aplicaciones dentro de la química, biología, ingeniería y física [2].

Particularmente, la preparación y estudio de nanopartículas metálicas es de gran interés en la investigación y tecnología de materiales [1], especialmente las nanopartículas a base de cobre (Cu), ya que poseen excelentes propiedades antimicrobianas [3], conductoras, eléctricas, mecánicas, ópticas y catalíticas, además de que el cobre es un metal abundante y de bajo costo [4]. El interés en este metal se ha centrado en sus aplicaciones como catalizador en síntesis orgánica debido a que la química del Cu es increíblemente diversa y a que es un metal muy abundante, lo que hace que su uso sea muy efectivo respecto de los catalizadores basados en metales de transición; hablando de costos y sostenibilidad. Los catalizadores a base de Cu cobraron gran popularidad con la investigación sobre zeolitas ZSM-5 intercambiadas con iones de Cu como catalizadores altamente activos para la descomposición dirigida del monóxido de nitrógeno [5]. Los compuestos de cobre también han sido empleados para la síntesis de Bis(Indolil)metanos (BIMs); sustancias químicas que destacan por su utilización de sus formas oxidadas en detección colorimétrica [6] y una gran diversidad de actividades biológicas [7]. Se han descrito varias metodologías para la síntesis de BIMs, en las cuales se encuentra el empleo

como catalizador de marcos orgánicos de metal cristalino (MOF) [8], y de un complejo constituido por una base de Schiff con cobre y CuSO_4 , reportándose rendimientos de moderados a buenos [9].

Los compuestos a base de cobre en forma de nanopartículas (NPs) son objeto de intensa investigación en el campo de la catálisis debido a su alta relación área superficial/volumen y sitios de baja coordinación, lo que maximiza la velocidad de reacción y minimiza el consumo del catalizador [4, 10]. Adicionalmente, las reacciones catalizadas por nanopartículas de cobre otorgan la ventaja de una mayor eficiencia atómica y facilidad de aislamiento del producto [10].

La investigación se ha dirigido hacia los materiales amorfos basados en CuO , ya que presentan mejor estabilidad mecánica e hidrotérmica [11]. Mientras que el CuO en forma de NPs, como un catalizador heterogéneo tiene la ventaja única de que presenta la capacidad de dirigirse y unirse a las moléculas, debido a su tamaño, forma y estructura [12]; a diferencia de otros catalizadores, que pueden dispersarse en el disolvente ya sea por agitación o sonicación. La eficiente actividad catalítica de las NPs- CuO está asociada a su alta área superficial y morfologías reactivas inusuales, participando en diversas reacciones como catalizador heterogéneo [13]. Se ha demostrado que las NPs- CuO son un catalizador eficiente, de bajo costo y selectivo en la oxidación de alcoholes bajo condiciones suaves de reacción [14], en la catálisis para la síntesis de derivados flavonoides, logrando altos rendimientos y tiempos cortos de reacción bajo condiciones suaves [15], para la síntesis en un solo paso de derivados espirooxindoles, a temperatura ambiente, con rendimientos altos y corto tiempo de reacción [16], y en reacciones de acoplamiento cruzado de diselenuros orgánicos con ácidos arilborónicos, obteniéndose productos con buenos a excelentes rendimientos [10].

Las NPs- CuO como catalizador en las reacciones de C-arilación en condiciones libres de ligando muestra rendimientos mayores en comparación con el uso de las sales metálicas ordinarias; lo que se atribuye a su alta área superficial [13]. Entre otras reacciones, las NPs- CuO se han empleado como catalizador en: la síntesis de sulfuros de arilo a través de la reacción en cascada de haluros de arilo con tiourea [17], el acoplamiento cruzado C-N en aminas con yodobenceno [18], el acoplamiento de diselenuro de diarilo con haluros de arilo en condiciones

sin ligando [19], reacciones de acoplamiento cruzado de C-N, C-O y C-S con yoduros de arilo [20], C-S acoplamiento cruzado de tioles con yodobenceno [21], en la preparación de xanteno sustituido en 1, 2, 3-triazoles [22], y en la calcogenación del enlace C-H en tiazoles [23].

El interés para la aplicación de las NPs-CuO como catalizador se ha dirigido a la búsqueda de alternativas para su mejora, ya que las NPs-CuO pueden ser inestables y autoagregarse fácilmente dada su alta área superficial y energía de superficie [24], y debido a que la actividad catalítica depende del área superficial y del catalizador, la eficiencia catalítica puede reducirse considerablemente. Por ello, se ha realizado el análisis para el dopaje del CuO con otros compuestos para aumentar el área superficial en relación con el volumen del catalizador y lograr una mejor unión. Tal es el caso del dopaje de iones de Co en NPs-CuO para mejorar la estabilidad del catalizador y la velocidad de reducción catalítica. Mismas que posteriormente fueron utilizadas como un catalizador heterogéneo para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol [12]. Otro ejemplo es el uso de CuO soportado como un catalizador altamente activo/selectivo para la epoxidación de estireno por TBHP a óxido de estireno [25].

Una ruta económica para la creación de materiales avanzados a base de Cu para su aplicación en catálisis es su inmovilización en soportes poliméricos; las nanopartículas inorgánicas embebidas en nanocompuestos poliméricos han traído mucho interés debido a su homogeneidad, versatilidad para su procesamiento y propiedades físicas sintonizables [26]. Es así que la inmovilización de NPs-CuO en un soporte polimérico puede facilitar aún más su recuperación y reutilización como catalizador, al mismo tiempo que preserva su estabilidad estructural mediante la reducción de su agregación. Al respecto, se ha reportado el empleo de nanocristales de celulosa como un nuevo soporte para catalizadores de NPs-CuO en la reducción de 4-nitrofenol, además de que la abundancia de grupos hidroxilo puede inducir la inmovilización de las NPs-CuO en el soporte [24].

En este sentido, el quitosano, un polímero natural no tóxico, biodegradable y biocompatible, derivado de la quitina; el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza. Ofrece grandes ventajas para ser empleado como soporte de las NPs-CuO debido a su alta capacidad de quelación de cationes metálicos, lo que puede otorgar mayor estabilidad y

facilidad de recuperación y reuso de las NPs-CuO como catalizador en reacciones de síntesis orgánica. El CTS se ha reportado como soporte para la reducción de CO₂ [27], en la degradación de metileno y una ventaja adicional es que posee actividad antimicrobiana [28].

Con base en lo mencionado anteriormente, en el presente trabajo se describe una metodología simple, de bajo costo y amigable con el medio ambiente para la preparación de un catalizador heterogéneo basado en la inmovilización de CuO en una matriz de quitosano. El material resultante tiene un amplio espectro de aplicación en una gran diversidad de reacciones de síntesis orgánica debido a las características y de la sinergia de sus componentes, es de fácil manejo y permite la fácil recuperación y potencial re-uso en varios ciclos de reacción.



JUSTIFICACIÓN.

La generación de desechos y residuos de algunos metales utilizados como catalizadores en reacciones de síntesis química es un problema de gran importancia ya que generan un impacto ambiental considerable debido a su toxicidad. Aunado a esto, muchos compuestos de origen metálico que presentan alta actividad catalítica poseen una forma granulosa y son solubles en los medios de reacción, por lo que su separación y recuperación del medio de reacción llega a ser difícil, y su reutilización aún más. Sin embargo, el uso de estos catalizadores es muy importante para la síntesis de ciertas moléculas o productos a partir de diversas reacciones químicas, ya que se emplean en la producción de precursores de algunos medicamentos anticancerígenos, antimicrobianos, antifúngicos, etc., es por esta razón que el tema de la recuperación/reutilización de estos catalizadores es de gran interés.

Un aspecto adicional a considerar dentro de la interacción del catalizador y los reactivos es el favorecer el contacto entre los componentes durante el tiempo de reacción, lo cual puede eficientarse con el aumento del área superficial expuesta al llevar a un catalizador a la escala nanométrica; lo que aumenta su relación área superficial/volumen. Debido al tamaño, se favorece que más átomos estén expuestos, simulando de esta manera el mecanismo de acción de catalizadores homogéneos.

Por lo expuesto anteriormente, en esta investigación se propone la inmovilización de nanopartículas a partir de cobre, un componente de gran interés en síntesis orgánica debido a su alta actividad catalítica y bajo costo, en un soporte de quitosano; un componente quelante biocompatible, biodegradable y no tóxico. El quitosano es insoluble en soluciones acuosas neutras o alcalinas y en disolventes orgánicos, los cuales son los disolventes más utilizados dentro de la síntesis química. El método que se describe en esta tesis, es amigable con el ambiente. Destacando una mejor capacidad para interactuar con el medio de reacción debido a que, por sus dimensiones posee una mayor área superficial expuesta.



HIPÓTESIS.

Las superficies de metales de transición como es el caso del cobre, en forma de sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tienen propiedades catalíticas muy eficientes descritas para varias reacciones. Sus análogos nanoestructurados, como las nanopartículas, poseen una alta fracción de sus átomos expuestos en la superficie y debido a esto, su potencial en catálisis es mayor, ya que una mayor relación área superficial/volumen favorece su interacción con los reactivos. La reducción de la sal precursora de cobre a nanopartículas puede efectuarse mediante una reducción química empleando ácido ascórbico como agente reductor.

Es posible mejorar la manejabilidad del catalizador base CuO en forma de nanopartículas, y a la vez fomentar su recuperación y re-uso mediante su inmovilización en un soporte con propiedades quelantes como el quitosano. Esto además puede favorecer su estabilidad y resistencia; tanto en las condiciones ambientales como en las del medio de reacción. Se espera que los iones y nanopartículas de CuO interactúen con los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$ de la cadena del quitosano y de esta manera se favorezca la inmovilización.



OBJETIVO GENERAL.

Obtener un catalizador heterogéneo a partir de la inmovilización de nanopartículas de óxido de cobre en quitosano.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar nanopartículas de CuO mediante la reducción química de la sal metálica precursora, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, con un método accesible, de bajo costo y amigable con el ambiente.
- Determinar los parámetros óptimos para la síntesis de nanopartículas de CuO, monitoreando su cinética mediante espectroscopia UV-Vis.
- Soportar las nanopartículas CuO obtenidas en quitosano, determinando las condiciones óptimas para tal fin, en las que se incluye la concentración máxima que se puede soportar en el biopolímero.
- Determinar el grado de retención de las nanopartículas de CuO por el quitosano, para verificar su potencial re-uso.



1. ANTECEDENTES.

1.1 Nanociencia y nanotecnología.

La nanociencia y la nanotecnología representan un área de investigación del estudio de materiales con dimensiones nanométricas donde convergen diversas ramas del conocimiento que permiten estudiar fenómenos inéditos que ocurren a nivel atómico y molecular. El prefijo *nano* representa desde una definición tradicional, un factor de 10^{-9} , y en cuanto a materiales se refiere, incluye a aquellos que tienen al menos una dimensión entre 1 y 100 nm. La importancia de la nanotecnología radica en que a nivel nanométrico los materiales poseen propiedades diferentes, o realzan propiedades de su contraparte macroscópica.

La nanociencia y la nanotecnología están dirigidas a conocer los fundamentos, propiedades y el diseño de materiales con funciones específicas, tomando en consideración que sus dimensiones son de unos pocos nm [29]. La nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica, mientras que la nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica. La nanotecnología, cobró popularidad en los años 80, iniciando con la construcción de máquinas de unos pocos nanómetros utilizados como motores, brazos de robots y algunos pequeños ordenadores [30].

La nanotecnología puede emplearse a favor de la conservación del medioambiente, ya que se vincula con el control nanométrico de las fases de producción; lo cual permitirá construir con los componentes mínimamente necesarios, y consolidar métodos de producción donde se ahorren materias primas y recursos energéticos [29]. Otro aporte relevante es el diseño de catalizadores con dimensiones nanométricas, con los que se busca maximizar la producción de ciertos derivados o productos a partir de diversas reacciones químicas, y la eliminación de residuos nocivos para el ambiente. Dicho lo anterior, se puede decir que la ciencia de la elaboración de nanomateriales ha tenido un aporte considerable en el ámbito de la conservación del medioambiente [30].



1.2 Nanomateriales.

La definición de nanomateriales engloba aquellos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nm. La cualidad más importante y sorprendente de esta nueva familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes del tamaño; cuando sus dimensiones alcanzan el rango nanométrico [31]. Su aplicación abarca muchos campos, desde la electrónica hasta la medicina, ya que se pueden encontrar desde la elaboración de nanopigmentos hasta la elaboración de los nanofármacos [30].

Los materiales nanoestructurados son prometedores y representan una gran área de oportunidad para la producción de una nueva generación de materiales con propiedades mejoradas y personalizadas para aplicaciones en sensores, optoelectrónica, separación y biomedicina, y particularmente para el diseño de catalizadores con las propiedades deseadas [32].

Una de las finalidades de los nanomateriales es mejorar las propiedades tanto físicas como químicas del material con el que se encuentran mezclados [33]. Poseen características ampliamente útiles y nuevas, ya que algunos son excepcionalmente duros, dúctiles a altas temperaturas, resisten el desgaste, la erosión, la corrosión, y son químicamente muy activos [30]. Sus propiedades están totalmente relacionadas con el tamaño, forma o estructura del nanomaterial en específico.

1.2.1 Clasificación de nanomateriales.

Los nanomateriales se pueden clasificar de acuerdo a sus dimensiones en:

- Cero dimensiones (0-D): Cuyas dimensiones se encuentran dentro del rango de 1 a 100 nm. Aquí se encuentran las nanopartículas.
- Unidimensionales (1-D): Cuya característica principal es que una de sus dimensiones es mayor de 100 nm, en este tipo de nanomateriales se encuentra a las nanofibras y los nanotubos.

- Bidimensionales (2-D): Presentan dos de sus dimensiones que no se incluyen en el rango de 1 a 100 nm. Incluyen estructuras planas, nanodiscos, las nanopelículas o películas delgadas, etc.
- Tridimensionales (3-D): Se consideran nanomateriales salvo a que su estructura interna sea nanoestructurada, como ejemplo se puede mencionar a las súper redes [34].

También pueden clasificarse basándose, ya sea en su composición química, en el número de partículas, o en la estructura y/o forma:

- Dentro de los nanomateriales inorgánicos, de manera general se encuentran los metales, óxidos metálicos, semiconductores y aislantes. Estos nanomateriales se obtienen a partir de los óxidos de metales inorgánicos y oxopolímeros-metales, destacando que los oxopolímeros son aquellos que se caracterizan por degradarse como resultado del fenómeno de oxidación. Los nanomateriales que se obtienen en forma de redes amorfas, redes nanocristalinas o bien, en agrupaciones “metal oxo-cluster” se obtienen mediante la condensación de precursores orgánicos metálicos o sales metálicas [35]. Comúnmente, para la obtención de nanomateriales inorgánicos es por el método sol-gel, en el que a partir de sales metálicas o alcóxidos metálicos se obtienen esqueletos de cierto óxido metálico; permitiendo la síntesis de fibras, láminas, etc.

- En el caso de los nanomateriales orgánicos se encuentra a los derivados del carbono, como el fullereno, los nanotubos de carbono, el grafeno, nanoarcilla, etc. Se introducen para modificar o formar una red, acoplados a restos inorgánicos a través de alcóxidos o cloruro de silicio [35]. El término organometálico se atribuye a este tipo de nanomateriales que incluyen materiales con estructuras metal-orgánicos que se construyen a partir de moléculas inorgánicas, ya sea iones metálicos o clusters organometálico o inorgánico, pero también se construyen a partir de ligandos orgánicos, polímeros y biomoléculas [36]. Para su síntesis, se emplean métodos como la nanoemulsión, donde se requiere de un ion metálico y un ligando orgánico, así como un tensoactivo. Otra forma es mediante la precipitación controlada de polímeros organometálicos autoensambladas.

Mediante la aplicación de diversas metodologías sintéticas se han facilitado la preparación de varias formas nanoestructuradas, tal es el caso de las estructuras metálicas a escala nanométrica (NMOF), también denominadas nanopartículas [37, 36].

1.3. Nanopartículas.

Como se ha mencionado anteriormente, los nanomateriales se pueden encontrar en formas variadas: nanotubos, nanofibras, nanocables, películas delgadas, etc. Y entre ellos se encuentra a las nanopartículas, que generalmente tienen forma esférica [37], pero cuando presentan una disposición claramente ordenada de los átomos o iones, se llaman nanocristales. Las nanopartículas poseen una estructura superficial única con gran actividad como consecuencia de la basta cantidad de átomos expuestos en su superficie. Estos átomos superficiales son los de interés, ya que son los que se requieren para promover las reacciones químicas, es decir, esta es una característica que los convierte en catalizadores potenciales [30].

En su mayoría, las nanopartículas poseen composiciones de materiales semiconductores típicos. Se ha reportado que las nanopartículas se consideran pseudomoléculas gigantes que tienen un núcleo y una cubierta, que en la mayoría de las veces tienen grupos funcionales externos. Además, se asocian con la aparición entre ellos, de los llamados *cluster*, designándolos como pequeñas nanopartículas con tamaños menores a 1 nm. Las formaciones de los clusters se asocian a que la mayoría de los métodos de síntesis conocidos generalmente llevan a la producción de nanopartículas cuyas distribuciones de tamaño son bastante amplias; esto está relacionado con parámetros de reacción como el tiempo, la temperatura, la velocidad de agitación, las concentraciones de los reactivos empleados y, en dado caso, si se requiere el uso de estabilizantes o aditivos. Aunque por lo general, la síntesis de nanopartículas no se relaciona directamente a la estabilización y en caso de que el método para la formación de nanopartículas sea acompañada de estabilización, se considera por separado.

Comúnmente, la obtención de nanopartículas consta de técnicas que conllevan la precipitación controlada de partículas de soluciones de surfactante estabilizado, seguidas de centrifugación (en caso de requerirse) y decantación, como parte del proceso de separación de

las nanopartículas formadas. Otra técnica para la obtención de nanopartículas es mediante síntesis química, que consiste en un cambio dirigido en la composición de la sustancia con terminación del crecimiento de la fase naciente en la etapa de tamaño nanométrico, o mediante transformaciones de nanopartículas con el cambio en la composición [37].

No obstante, el método a emplear para la síntesis de las nanopartículas va a depender del tipo de compuestos que van a intervenir para llegar a su formación (Figura 1).

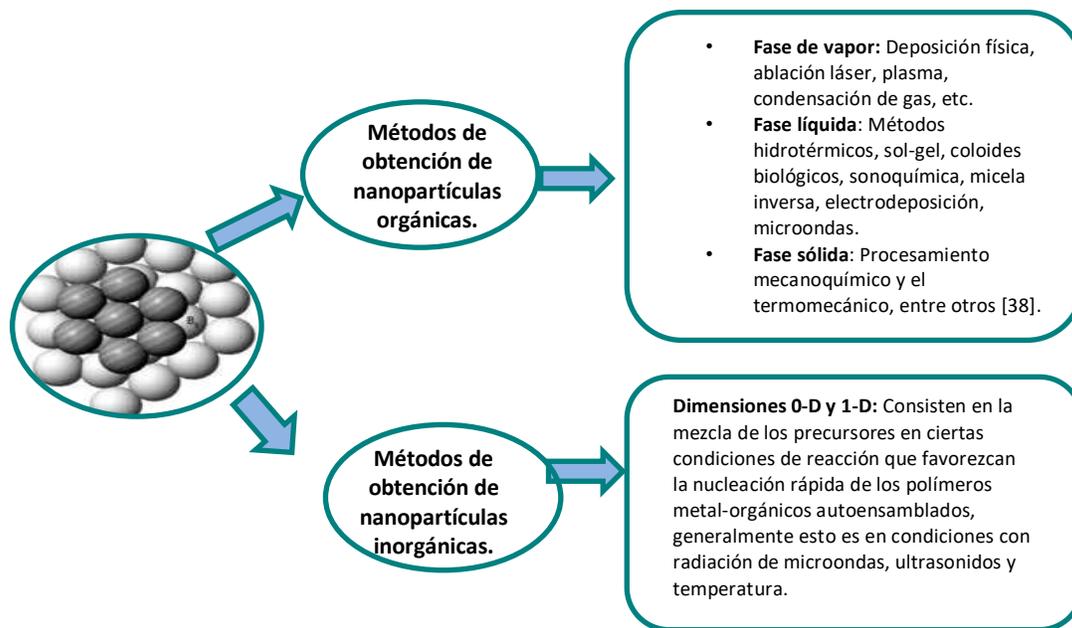


Figura 1. Métodos para síntesis de nanopartículas.

Las nanopartículas poseen una amplia variedad de aplicaciones en diferentes áreas [38], ya que se emplean en medicina como apoyo para el transporte de fármacos, en nanodispositivos, nanomateriales con componentes conductores, magnéticos, etc. (Figura 2).

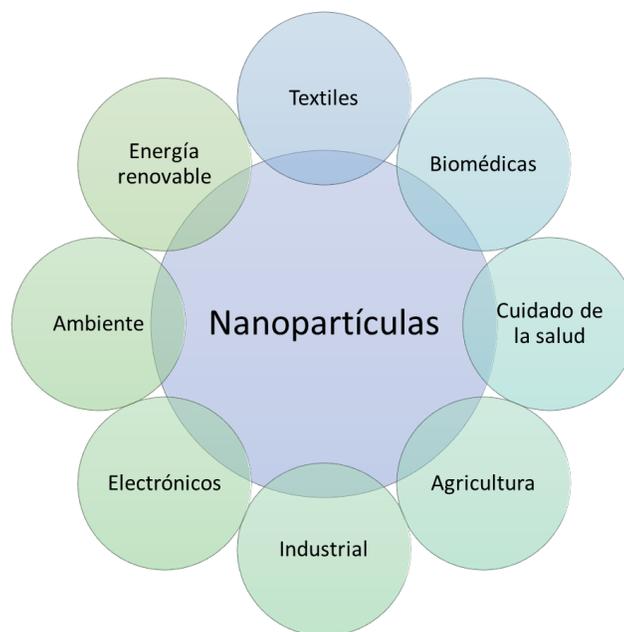


Figura 2. Algunas aplicaciones de las nanopartículas.

Dentro de la gran diversidad en la naturaleza de las nanopartículas, destacan las nanopartículas metálicas debido a la relativa facilidad de síntesis y a la posibilidad de controlar su forma y tamaño, lo cual está íntimamente relacionado a sus propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y químicas únicas, por lo que pueden emplearse como materiales de refuerzo para conferir o mejorar estas propiedades a un material compuesto. En el área de la síntesis química y la química verde, la obtención de las nanopartículas se ha inclinado sobre todo en las metálicas, ya que presentan propiedades relevantes debido a su confinamiento de electrones, pero también porque las propiedades de los nanomateriales difieren de su contraparte macroscópica por el incremento del área superficial y los efectos cuánticos. Asimismo, se ha demostrado su eficaz aplicación como catalizadores, mejorando considerablemente la eficiencia en diferentes reacciones y evitando la formación de productos secundarios.

1.3.1. Nanopartículas metálicas.

Las nanoestructuras metálicas han atraído un gran interés en la investigación alcanzando aplicaciones dentro de la biología, la medicina, física, química e ingeniería, ya que

ofrecen una resistencia mecánica de cuatro o cinco veces mayor a sus análogos macroscópicos. Además de las propiedades geométricas y electrónicas de los sitios activos de sus superficies, así como la evolución de su estructura y el comportamiento dinámico de éstas durante la catálisis [39]. Destacan por su capacidad de formar ondas electromagnéticas superficiales llamadas plasmones de superficie localizados, caracterizándose también por tener propiedades ópticas de naturaleza cuántica; consecuencia directa del tamaño nanométrico de las partículas, así como del desarrollo de nanocaros cristalinas bien definidas y la presencia de átomos en la superficie. Es decir, la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del interior del metal. Los electrones presentes en la superficie interactúan con la radiación electromagnética en una manera muy compleja, aunque esto es dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad, la naturaleza química de las nanopartículas, las condiciones físicas y químicas de su medio circundante [40].

La síntesis y caracterización de nanopartículas de metales constituye una importante área de investigación en la actualidad. Se han descrito varios métodos que permiten obtener nanopartículas con tamaño y forma controlada, en los cuales se incluyen la deposición de metal, la reducción electroquímica, reducción radiolítica, fotoquímica, electroquímica, sonoquímica, radiación ionizante, entre otros [41]. Sin embargo, algunos de estos métodos conllevan equipos costosos, condiciones drásticas de reacción y/o disolventes excesivos o tóxicos [11]. También se pueden mencionar la ablación con láser, radiólisis o técnicas de aerosol, los cuales resultan metodologías efectivas; sin embargo, requieren de instrumentos costosos y además consumen grandes cantidades de energía y generalmente emplean agentes tóxicos y contaminantes.

En general, los métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas se clasifican en métodos químicos y físicos:

Métodos químicos.

- *Reducción química.* Se utilizan como precursores a las sales de cobre, que posteriormente serán reducidas por un agente reductor para producir las nanopartículas con un tamaño y morfología controlada. Los agentes reductores que se

han empleado son: la hidrazina, borohidruro de sodio, reactivos poliol y ácido ascórbico.

- *Microemulsión o método coloidal.* Dos líquidos inmiscibles se convierten en una dispersión termodinámicamente estable, favorecida por un tensoactivo con un adecuado enlace hidrófilo-lipófilo. Las microemulsiones son ópticamente isotrópicas y transparentes, que generalmente no exceden un tamaño de gota de 100 nm. Existen dos estrategias de preparación de nanopartículas por microemulsión: a) mezclando dos microemulsiones, una conteniendo el precursor metálico y otra el agente precipitante, y b) añadiendo el agente precipitante directamente a la microemulsión conteniendo el precursor metálico. En el primer método, al mezclar las dos microemulsiones, los dos reactantes se ponen en contacto debido a las colisiones y coalescencia de las gotas, y reaccionan para formar precipitados de escala nanométrica. Este precipitado estará confinado al interior de las gotas de microemulsión. En el segundo método el agente precipitante se difunde a través de la fase continua hacia la interfase aceite/agua.
- *Método fotoquímico.* Utiliza también una sal precursora de cobre, y un agente reductor, promoviendo la reducción mediante irradiación de microondas. En este método la intensidad de la luz, la naturaleza sensibilizadora y/o la concentración del agente tensoactivo afectan el tamaño de las nanopartículas de cobre. Pero sobre todo la intensidad de la luz se considera un factor imperante que afecta la tasa de recuperación y de reducción de las nanopartículas de cobre [42].
- *Método electroquímico.* La síntesis se lleva a cabo en una interfase electrodo/electrolito. Utiliza la electricidad como una fuerza de control, ya que hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un electrolito.
- *Descomposición térmica.* Método en el que las reacciones químicas se llevan a cabo en autoclave con presión y temperatura controladas. El disolvente debe alcanzar una temperatura superior a su punto de ebullición.
- *Proceso hidrotérmico.* Similar al método de descomposición térmica, con la única diferencia de que el disolvente es agua.

Métodos físicos.

- *Pulso de ablación por láser.* Se realiza en una cámara al vacío y en presencia de algunos gases inertes. Las nanopartículas se proporciona en forma coloidal, esto permite prevenir la oxidación. No obstante, en las características del producto pueden interferir factores dependientes del tipo de láser, la duración de la pulsación y el tipo de disolvente.
- *Método de fresado.* No es recomendado si se pretende obtener nanopartículas ultrafinas, ya que en este método se emplean molinos para la obtención de nanopartículas por desgaste.
- *Radiación gamma.* La solución del compuesto precursor se irradia con la radiación de tipo ionizante que entra en contacto con la materia, colisionando los átomos que lo componen.
- *Método sonoquímico.* Consiste en aplicar ultrasonido con el que se crean reacciones químicas mediante energía acústica; se generan rupturas de enlaces y cambios de algunas propiedades en el compuesto. El fenómeno principal es la creación, crecimiento y colapso de una burbuja que se forma en el líquido.

Las nanopartículas que se forman en cuanto a su estructura dependen mucho del tipo de método que se aplica, las condiciones de preparación y la concentración de los reactantes. Así, pueden presentarse en estructura cristalina que en ocasiones se logra con las radiaciones gamma, en forma de granos de esferoides por método sonoquímico [4], de igual manera, el tamaño de estas varia.

No obstante, uno de los métodos más utilizados para la síntesis de nanopartículas metálicas es la reducción química; debido a que es simple, eficiente en el rendimiento, de bajo costo y requiere equipo limitado. Cabe mencionar que, el tamaño y la distribución de las nanopartículas son controlas por diversos parámetros, tales como la concentración de sal precursora, agente reductor, agente estabilizante, temperatura de síntesis, el pH de la solución, velocidad de inyección, entre otros [43].

Las nanopartículas metálicas son especialmente atractivas en el ámbito de la catálisis debido a sus características diferenciadas que permiten optimizar tanto la actividad como la selectividad catalítica de las partículas [31]. Particularmente, existe un creciente interés en las nanopartículas de cobre ya que poseen novedosas propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas y catalíticas, además de que es un metal de bajo costo. Este metal de transición interna es el segundo mejor conductor de la electricidad después de la plata. Las nanopartículas de cobre se caracterizan también por ser de bajo costo, y además, sus propiedades se pueden controlar en función del método de síntesis. El crecimiento y la morfología de las nanopartículas pueden optimizarse mediante parámetros como la temperatura, la concentración de precursor, la naturaleza del agente reductor, etc.

En especial, las nanopartículas de cobre y sus óxidos están siendo consideradas como una alternativa exitosa en síntesis orgánica dado su potencial como catalizadores, lo cual será abordado con mayor profundidad más adelante. Por otra parte, materiales en forma de óxidos metálicos nanoestructurados han sido soportados con otros metales.

1.4. Catálisis y catalizadores.

La síntesis orgánica se ha dirigido a la formación de nuevos compuestos sintéticos y con ello, uno de los aspectos esenciales es el uso de catalizadores selectivos y duraderos, capaces de modificar la velocidad de reacción y evitando la generación de productos secundarios, pero sin consumirse en dicha reacción [44]. El término catálisis se usó por primera vez en 1836 por Berzelius, quien la introdujo para describir algunas reacciones de conversión y descomposición por ciertas sustancias. Un catalizador es una sustancia que es introducida en pequeñas cantidades y origina un cambio en la velocidad de un sistema reaccionante, se puede definir como una *“sustancia que altera la velocidad y energía a la que una reacción química se acerca al equilibrio, sin intervenir permanentemente en la reacción y sin ser consumido durante el proceso”*. Dependiendo de la naturaleza del catalizador será su actividad catalítica (ver Figura 3).

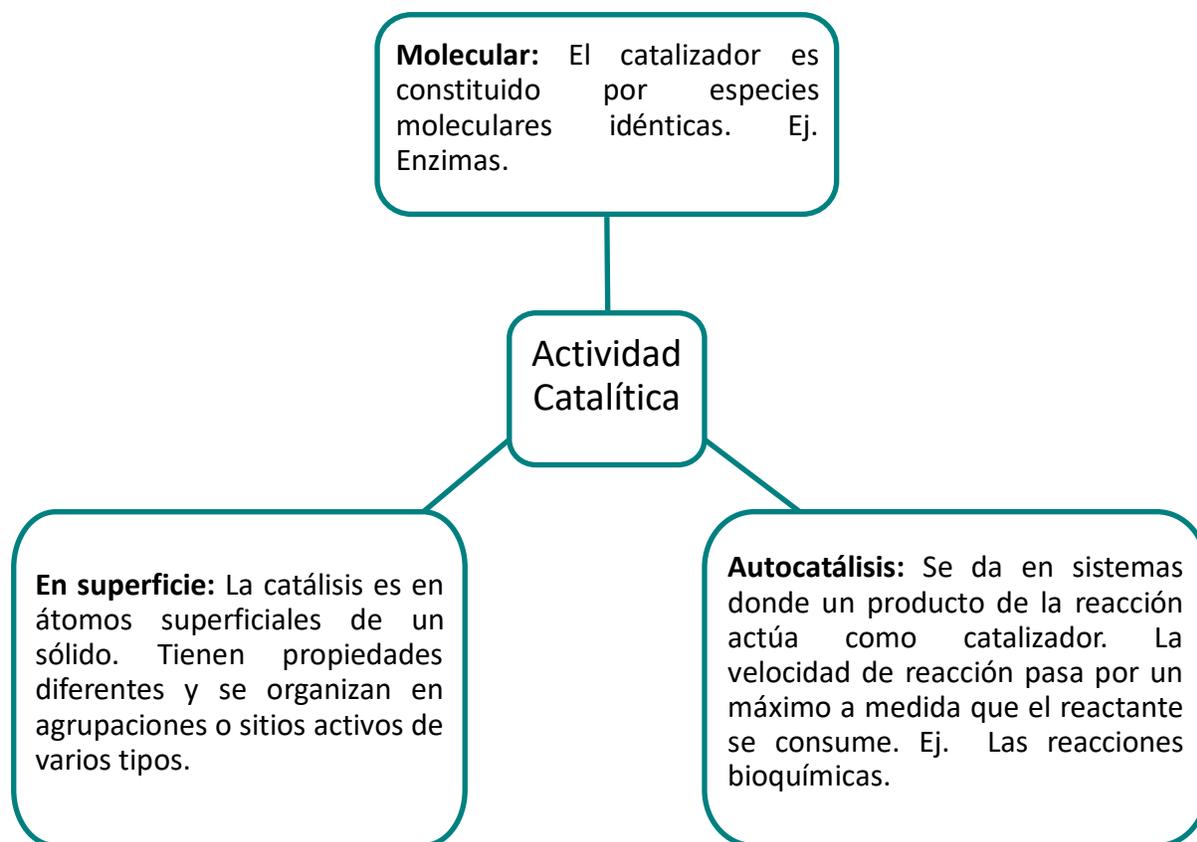


Figura 3. Tipos de actividad catalítica.

Una ventaja que aportan los catalizadores en las reacciones químicas es el aumento, tanto de la selectividad química, como de la estereoselectividad [4]. Mientras que la reactividad va a depender del plano cristalino del catalizador para las reacciones sensibles a la estructura [45].

Existen dos tipos fundamentales de procesos catalíticos en el campo de la química:

- **Catálisis homogénea.**- Los reactivos y catalizadores se encuentran en una misma fase, que por lo regular son de forma líquida, aunque también puede ser gaseosa. Esta tiende a ser más selectiva y da rendimientos elevados en el producto deseado [46]. Sin embargo, las reacciones en fase líquida se limitan a aplicaciones comerciales debidas a la temperatura, presión y la separación del catalizador de los productos obtenidos de reacción es complicada [46].
- **Catálisis heterogénea.**- Los reactivos y catalizadores se encuentran en diferentes fases,

que pueden ser sólido-líquido, sólidos-gas, líquidas inmiscibles, etc. Esta catálisis se caracteriza por una amplia superficie de contacto, lo que determina su capacidad catalítica. Una ventaja de la catálisis heterogénea es que no se requiere de algún proceso para separar el catalizador del resto de los componentes de reacción [44]. Involucra propiedades químicas específicas de la superficie del material escogido y estas a su vez son un reflejo de la química del sólido masivo [47]. Una de las implicaciones es que la velocidad de reacción a la que transcurre el proceso puede incluir el efecto de la velocidad de los fenómenos de transferencia entre fases sobre la velocidad de la reacción propiamente dicha [46].

De acuerdo al tipo de catálisis, se puede aportar cualidades específicas, ya que sus propiedades son diferentes en cuanto a su actividad y comportamiento, como se muestra en la Tabla 1.

Un buen catalizador debe reunir ciertas propiedades para ser de interés en un proceso químico, entre ellas destacan su actividad, selectividad y estabilidad. La catálisis heterogénea, a diferencia de la homogénea ha alcanzado mayor interés debido a las múltiples ventajas que presentan los catalizadores sólidos frente a los convencionalmente utilizados en reacciones catalíticas homogéneas, sobre todo debidas a su tiempo de vida prolongado, su bajo costo y su facilidad de recuperación.

Los catalizadores homogéneos, a pesar de tener alta selectividad, mejor rendimiento y fácil optimización de los sistemas catalíticos mediante la modificación del ligando y los metales, no se comercializan mucho por presentar barreras económicas y ambientales, relacionadas a su dificultad de separación del producto final de reacción, ya que la eliminación de trazas de catalizador del producto es esencial, puesto que la contaminación por metales actualmente está regulada [48]. Es por ello, que actualmente se proponen nuevas y mejores metodologías para la obtención de catalizadores que posean todas las características deseables.

Tabla 1. Comparación de las características de la catálisis homogénea y heterogénea.

Características sobre los tipos de catálisis.		
Propiedad.	CATÁLISIS.	
	Homogénea.	Heterogénea.
Selectividad.	Alta.	Variable.
Actividad.	Alta.	Variable.
Condiciones de reacciones.	Moderadas.	Severas.
Tiempo de uso del catalizador.	Variables.	Prolongado.
Variabilidad en las propiedades estéricas y electrónicas.	Son posibles.	No posibles.
Mecanismo.	Posiblemente bajo determinadas condiciones.	Muy complejo.
Impacto económico.	Mayor.	Menor.

1.4.1. Nanocatálisis.

La nanotecnología puede ayudar a resolver problemas de contaminación y uso excesivo de fuentes de energía. Las soluciones que ofrecen pueden alinearse para obtener un mejor aprovechamiento de las fuentes de energía renovables, así también poder llegar a la reducción del consumo de energía y de los efectos sobre el medio ambiente [49].

En este contexto, la nanocatálisis consiste en aplicar los nanomateriales como catalizadores para mejorar los procesos catalíticos, hacerlos más eficientes y amigables con el ambiente. El menor tamaño de los átomos presentes en la superficie con baja coordinación local y por su mayor dispersión, ayudan a optimizar el uso de la energía, la selectividad y actividad en la reacción; esto es atribuido al menor tamaño de las nanomateriales [50]. Los catalizadores nanoestructurados poseen mayor reactividad que los que se utilizan de manera

convencional, con lo que es posible hacer más eficientes los procesos.

Los catalizadores heterogéneos a nanoescala son preferidos por ofrecer una alta área superficial (lo que confiere mayor actividad catalítica) y que generalmente son reutilizables [17]. Por el contrario, la propiedad atractiva de los catalizadores homogéneos es que todos los sitios catalíticos son accesibles porque dicho catalizador es generalmente un complejo metálico soluble en el medio de reacción, lo que a su vez hace difícil su recuperación y reuso.

Por su parte, la catálisis heterogénea basada en óxidos metálicos ha atraído enormes esfuerzos de investigación debido a su papel vital no solo en la industria química, de refinación y farmacéutica, sino también en otras aplicaciones críticas y estratégicas, como la eliminación de gases nocivos y compuestos orgánicos volátiles, que son principalmente considerados como temas de alto impacto en el control de la contaminación ambiental. Dentro de la gran variedad de nanopartículas basadas en óxidos metálicos, las nanopartículas de óxidos de cobre han destacado por su buena actividad catalítica, bajo costo, baja nocividad para el medio ambiente y la amplia versatilidad de reacciones en las que puede emplearse como catalizador.

1.5. Óxidos de Cobre como catalizador.

El óxido de cobre (II) es uno de los catalizadores más importantes, ha sido ampliamente utilizado en síntesis orgánica [32]. Es por ello que se han descrito varios métodos que permiten la obtención de nanopartículas con tamaño y forma controlada. Su uso no está limitado por la solubilidad, ya que las nanopartículas pueden dispersarse en el disolvente deseado por agitación o sonicación ligera [8].

Las nanopartículas de CuO (NPs-CuO) se han probado como un catalizador eficiente para reacciones de acoplamiento cruzado de diselenuros orgánicos con ácidos aril borónicos, empleando como disolvente el Dimetilsulfóxido (DMSO) a 100 °C, obteniéndose productos en buenos a excelentes rendimientos [11]. Por otro lado, los métodos tradicionales empleados para la formación del enlace C-N, regularmente requieren cantidades estequiométricas de reactivos de cobre, ocasionando el problema de eliminación de residuos. Como alternativa se emplearon NPs-CuO como catalizador para la aminación de haluros de arilo a 110 °C en DMSO

en presencia de KOH bajo aire, demostrando su alta actividad catalítica, además de ser un catalizador barato y estable [12].

También, se han empleado para la formación del enlace C-Se en el acoplamiento cruzado de diseleniuro de diarilo con haluros de arilo sin ligando, en presencia de KOH para formar el diaril selenurio, sin el uso de disolventes polares y tóxicos, a baja temperatura [13]. Así mismo catalizaron la síntesis de xanteno sustituidos en posiciones 1, 2, 3 con triazoles, obteniéndose excelentes rendimientos a partir de la cicloadición 1,3-dipolar de azidas aromáticas con xantenos acetilénicos [22], han favorecido las reacciones de acoplamiento cruzado de C-N, C-O y C-S mediante un procedimiento eficiente simple, obteniendo los productos deseados con sustituyentes y la respectiva formación del enlace entre nitrógeno, oxígeno y nucleófilos de azufre con yoduros de arilo, en condiciones libres de ligando. Destacando que estas reacciones se estudiaron empleando diferentes sustratos, obteniendo un alto rendimiento en todos los casos [17].

La presencia de nanopartículas de CuO como catalizador también se ha descrito en la formación de enlaces C-S a partir del acoplamiento cruzado de tioles con yodobenceno, donde una gran variedad de tioles pueden ser empleados; obteniéndose los productos deseados en altos rendimientos, haciendo de ésta una metodología simple y eficiente [21]. Asimismo, han desarrollado un papel importante en la catálisis de reacciones de C-arilación en condiciones libres de ligando, en el que muestran mayores rendimientos en comparación con el uso de las sales metálicas ordinarias, es decir, existe un aumento de la actividad catalítica asociado a su alta área superficial. La catálisis se llevó a cabo empleando también otras sales de cobre como Cu (OAc)₂ y CuO ordinario, encontrándose que los rendimientos de los productos mostraron ser inferiores en comparación con los obtenidos a partir de nanopartículas de CuO [13].

Entre otras más aplicaciones de las NPs-CuO como catalizador, se han empleado en la síntesis de sulfuros de arilo [17], mientras que el CuO como catalizador heterogéneo se ha probado en reacciones de condensación tipo Friedel-Crafts para la obtención de Bis (indolil) metanos [7], resultando un catalizador simple, de bajo costo, estable y con rendimientos que resultan ser de buenos a excelentes. Y recientemente se han realizado análisis comparativos del

uso de nanopartículas de óxido de cobre y de oro como catalizadores, ambas soportadas en Ceria para la reacción de oxidación de CO. Como resultado se ha reportado que las NPs-CuO son más selectivas, capaces de operar a temperaturas más altas y obteniendo un mayor rendimiento catalítico; lo cual fue atribuido a la formación de especies de óxido reducidos más fácilmente, bien dispersas, que interactúan fuertemente con la superficie de CeO₂ [51].

Como se ha visto, el CuO ha sido empleado en diversas investigaciones para la formación de compuestos en síntesis química, no obstante, el Cu también puede ser reducido a Cu₂O al cual se le atribuyen posibles aplicaciones como en fotocatalisis [52], en electrónica de semiconductores, tintas conductoras y detección de gases. [53] Asimismo, se ha descrito que el Cu¹⁺ favorece la formación de productos dentro de la síntesis química, que no se consiguen bajo otro número de valencia del mismo elemento [54]. No obstante, la reducción del Cu para llegar a este óxido es generalmente mediante técnicas como lo es la electrodeposición y el método hidrotermal [55]. Es por esto que resulta atractivo y novedoso lograr la reducción a Cu₂O mediante una metodología más accesible en cuanto al equipo o reactivos requeridos; esto con la finalidad de conseguir su aplicación como catalizador en síntesis orgánica.

1.6. Catalizadores metálicos soportados.

Los principales inconvenientes que presentan las nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos durante su uso en catálisis son, por un lado, la tendencia que estas partículas tienen a aglomerarse para reducir su tensión superficial, y por otro, la difícil manipulación que conlleva su tamaño nanométrico. Estos inconvenientes se han resuelto soportando las nanopartículas en materiales porosos, insolubles e inertes [31].

Los catalizadores soportados se basan en la disposición de uno o más componentes activos sobre la superficie de un soporte, y el propósito principal es conseguir una buena dispersión de la fase activa y buena estabilidad [56]. Recientemente, las nanopartículas de CuO se han probado en algunas reacciones en las que intervienen algunos otros metales para mejorar la estabilidad del catalizador, de igual manera para el aumento del área de superficie en relación con el volumen del catalizador para que las moléculas tengan una mejor unión y con

ello mejorar la velocidad catalítica, específicamente se ha probado el dopaje de iones de Co en NPs-CuO, mismas que posteriormente fueron utilizadas como un catalizador heterogéneo para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol [12].

Así mismo, el cobre en forma de óxido, también fue soportado como un catalizador altamente activo/selectivo para la epoxidación de estireno por hidroperóxido de terbutilo (TBHP) a óxido de estireno. Para lo cual se realizaron pruebas en las que se emplea como catalizador el CuO sólo y otras con CuO soportado con otros óxidos metálicos como el Ga₂O₃, SiO₂, y Al₂O₃, lo que resultó en una mejora de su eficacia [25].

Dado que la inmovilización de dichos materiales puede conseguirse por unión covalente de las moléculas o por simple adsorción, es importante garantizar que el catalizador y el soporte logren resistir las condiciones de reacción y que permita ser reutilizado varias veces. Es por ello que es de vital importancia la elección de un material capaz de llevar a cabo una buena función como soporte.

1.7. Soportes poliméricos.

Los polímeros son sustancias que pueden ser de origen natural o sintético. Sus átomos coordinantes más comunes presentes en una cadena, ya sea central o lateral son el N, O, P y S. Entre los más conocidos se pueden mencionar a la quitina, el almidón, la celulosa, poli (acrilamida), poli (etilenimina), poli (4-vinilpiridina) y el alcohol polivinílico. Los polímeros se pueden clasificar respecto a su solubilidad; como insolubles y solubles. Los insolubles, también conocidos como resinas, son aquellos polímeros que no son solubles en agua ni en solventes orgánicos comunes, esto es debido a que presentan una estructura polimérica entrecruzada. Mientras que los solubles en agua son los llamados poli quelatogénos, y se caracterizan por la presencia en su estructura de un alto contenido de grupos hidrofílicos; por ejemplo, grupos amino, amida, hidróxilos, piridina, ácidos carboxílicos, ácido fosfónico y ácido sulfónico.

Se han descrito las interacciones de los polímeros con iones metálicos, en las

denominadas resinas de intercambio iónico. La mayoría de las resinas quelantes o de intercambio iónicos están relacionados con la adsorción de iones metálicos específicos en una solución acuosa en un rango de pH de 1 a 10. Sin embargo, los poliquelatógenos también tienen capacidad para coordinar iones metálicos, debido a los grupos o átomos ligandos y grupos coordinantes que poseen, llegando a ser de gran interés para la descontaminación ambiental debido a su capacidad de retener metales dañinos para la salud a través del mecanismo de quelación mediante el cual interactúan con iones metálicos.

Por estas razones, los materiales poliméricos son una gran alternativa para ser empleados como soportes de especies metálicas debido a su capacidad quelante hacia iones metálicos a partir de soluciones acuosas [57]. Particularmente, el quitosano, un polímero natural, que además presenta la ventaja de ser un material amigable con el medio ambiente, por ser biodegradable, biocompatible, no tóxico y barato, puede ser procesado a diferentes estructuras, tanto a escala macro y nanométrica.

La fusión de las propiedades de los polímeros como soportes catalíticos y la nanotecnología abren posibilidades de mejorar el costo, la eficiencia y las propiedades del catalizador. Los nanomateriales tienen mayor área de superficie, lo que favorece las interacciones con la matriz polimérica y su rendimiento [58]. Por su parte, los polímeros como el quitosano contienen en su estructura un gran número de grupos funcionales distribuidos a lo largo de toda la cadena, lo que permite lograr una alta capacidad de retención de los iones metálicos, permitiendo soportar la mayor cantidad de especies catalíticas con buena dispersión; además, por encontrarse en una fase diferente permite una recuperación sencilla del medio de reacción con la posibilidad de reúso de dichos materiales.

1.8. Quitosano como soporte.

El quitosano (CTS) es un polímero catiónico, el cual es comercialmente obtenido de los desechos quitinosos, específicamente de los crustáceos como el camarón, cangrejo y langostinos [59]. Su estructura química se muestra en la Figura 4.

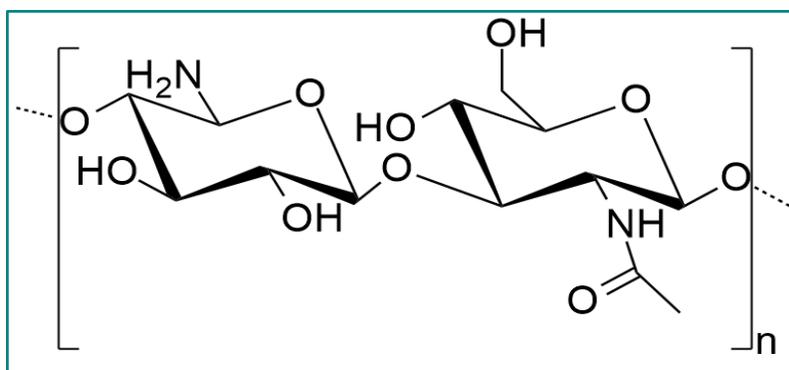


Figura 4. Estructura química del Quitosano.

Es obtenido a partir de la desacetilación de la quitina como se observa en la Figura 5, y se considera un producto renovable dado que se obtienen de un recurso natural. Además, es insoluble en agua y en la mayoría de los disolventes orgánicos, es térmicamente estable, de bajo costo, no tóxico y es muy versátil estructuralmente hablando ya que puede procesarse en forma de hojuelas, películas delgadas, coloides, hidrogeles, nanopartículas y nanofibras, dando como resultado una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas.

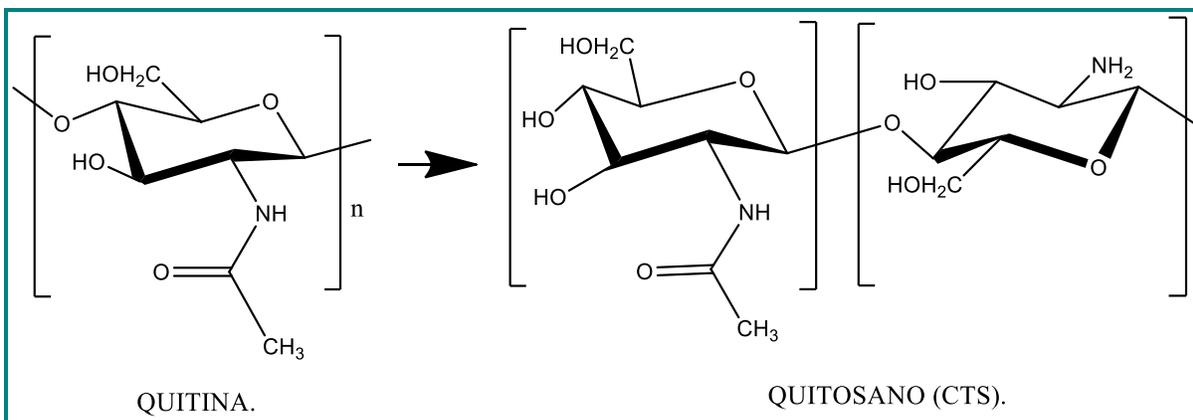


Figura 5. Obtención del CTS a partir de la Quitina.

Recientemente, se ha incrementado el interés en el uso de CTS como soporte para la inmovilización de especies catalíticas o enzimas, tomando ventaja de sus propiedades de quelación y acomplejamiento con metales por la presencia de grupos amino e hidroxilo en su estructura (Figura 6), además de que los materiales poliméricos pueden incrementar la selectividad en las reacciones químicas [60].

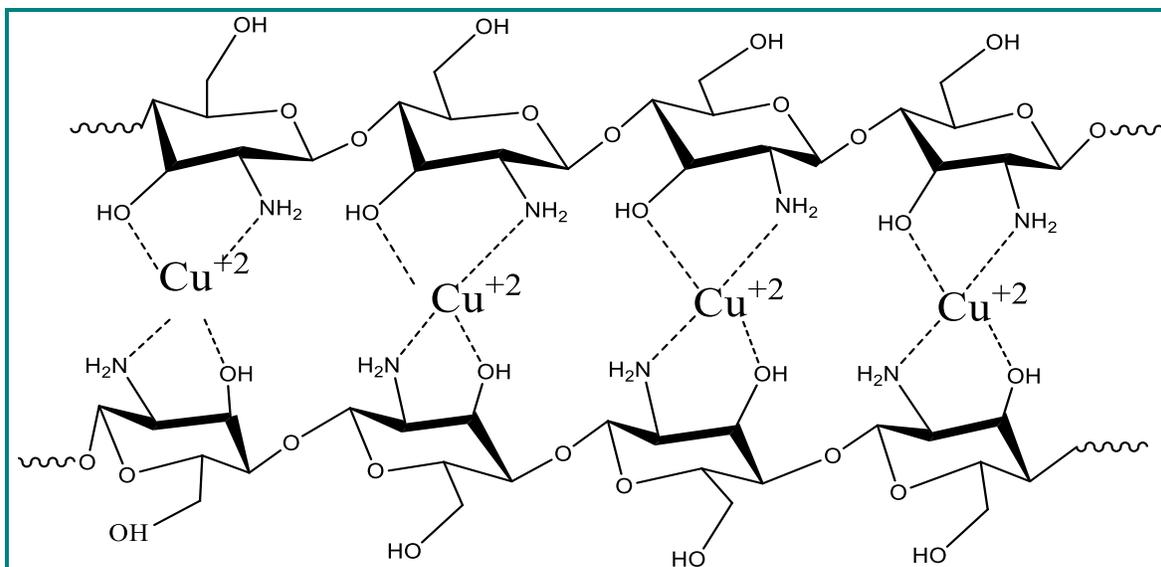


Figura 6. Formación del quelato del CTS con iones cobre.

Uno de los métodos más utilizados para llevar a cabo el anclaje del nanomaterial con el quitosano es el mezclado en solución; consiste en disolver el polímero y posterior a ello, agregar y mezclar las nanopartículas o el nanomaterial. El objetivo será que el nanomaterial sea un vehículo eficiente. Un ejemplo aplicado de este método es el uso de los nanotubos de láminas de grafeno enrolladas (NTCPM) con el quitosano, a partir de lo cual se logró cambiar las propiedades físicas de la superficie de estos nanomateriales, principalmente la dispersión [59].

Ha sido comúnmente utilizado como soporte catalítico de paladio (Pd), a través de la inmovilización de este metal con diferentes estados de oxidación, en nanofibras de quitosano/óxido de polietileno (PEO) [60], nanofibras de quitosano/polimetil metacrilato (PMAA) [61], nanofibras huecas de quitosano [62], estructuras de quitosano tipo perla [63], nanoesferas de quitosano [64], y polvos de quitosano- Fe_3O_4 [65]. Estos catalizadores heterogéneos demostraron ser altamente eficientes y estables en la reacción Mizoroki-Heck para la formación de enlaces C-C [60, 61], la degradación de derivados fenólicos, y en reacciones tipo Suzuki para el acoplamiento cruzado [62], en reacciones de acetalización e hidrogenación [65]. La efectividad de estos catalizadores ha sido atribuida al aumento de la actividad del paladio conferida por los grupos amino del quitosano [66].

El quitosano también se ha empleado como soporte para la producción de partículas quitosano-cobalto como catalizador heterogéneo en reacciones de oxidación selectiva de alcoholes y alquil arenos [67], partículas de quitosano-vanadio oxo para la síntesis de 1,4-dihidropiridinas y 2,6-triarilpiridinas vía oxidación base anomérica [68].

Respecto al soporte de nanopartículas de óxido de cobre en quitosano, se ha reportado la producción de NPs-CuO recubiertas con CTS en forma de película ultradelgada, como un nuevo electro catalizador para la reducción de CO₂ [27]. La obtención de un material híbrido NPs-CuO-CTS mediante el método de precipitación química, el cual exhibe una alta actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno, además de presentar actividad antimicrobiana contra *Escherichia coli* [28], y la producción de un nanocompuesto NPs-CuO-CTS con excelente actividad antimicrobiana contra bacterias tanto Gram positivas como Gram negativas. No obstante, el soporte de NPs-CuO en hojuelas de quitosano para su aplicación como catalizador en síntesis orgánica aún no ha sido explorado.

Tomando en base lo anterior, en el presente trabajo se propone la obtención de manera eficaz de nanopartículas de CuO mediante una metodología sencilla, accesible y en condiciones suaves para posteriormente llevar a cabo su inmovilización sobre un soporte a base de quitosano en forma de hojuelas, con el objetivo de obtener un catalizador heterogéneo que posteriormente pueda ser evaluado como un catalizador en síntesis orgánica con potencial recuperación y reuso en varios ciclos de reacción, representando así, una opción eficiente, económica y amigable para el ambiente.



2. MATERIALES Y METODOLOGÍA.

2.1. Disolventes.

- Agua destilada J. T. Baker de peso molecular 18 g/mol de grado reactivo.

2.2. Reactivos.

- Sulfato de Cobre pentahidratado Sigma-Aldrich® de peso molecular 249.69 g/mol.
- Ácido ascórbico (C₆H₈O₆) Karal, S. A. de C.V de peso molecular 176 g/mol.
- Quitosano (CTS) de Sigma-Aldrich® de peso molecular medio con 75-85 % de grado de desacetilación.
- Alcohol polivinílico de Sigma-Aldrich® de peso molecular 89,000 g/mol, con grado de hidrólisis >99%.

2.3. Preparación de la solución de CuSO₄•5H₂O [0.2 M].

Se pesaron 0.6384 g de CuSO₄•5H₂O para su disolución completa en agua destilada en un volumen de 20 ml.

2.4. Preparación de solución de CuSO₄•5H₂O [0.1 M].

Se pesaron 0.3192 g de CuSO₄•5H₂O para su disolución completan en agua destilada en un volumen de 20 ml.

2.5. Preparación de solución de CuSO₄•5H₂O [0.05 M].

Se pesaron 0.1596 g de CuSO₄•5H₂O para su disolución completa en agua destilada en un volumen de 20 ml.

2.6. Preparación de solución de ácido ascórbico al [10 %].

Se pesaron 2 g del ácido ascórbico para su disolución completa en agua destilada en un volumen de 20 ml.



2.7. Preparación de las nanopartículas de CuO en solución acuosa.

Para la obtención de las nanopartículas de CuO, se montaron tres ensayos con 4 mL de las disoluciones 0.2 M, 0.1 M y 0.05 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se llevaron a agitación magnética durante 30 minutos en baño de arena a 80 °C. Transcurridos los 30 minutos de agitación, se adicionaron poco a poco 0.5 ml del ácido ascórbico empleado como agente reductor. Se mantuvo la reacción bajo las mismas condiciones con agitación vigorosa durante 12 horas continuas.

Concluidas las 12 horas, las soluciones se dejaron en reposo a temperatura ambiente para posteriormente separar el sedimento y el sobrenadante. El sedimento conteniendo los materiales de interés se lavó 5 veces con agua destilada y posteriormente se colocó en estufa a 60 °C por lapsos de 10 minutos hasta sequedad completa del polvo.

2.8. Preparación de la suspensión de CTS.

La suspensión de CTS se obtuvo mezclando 300 mg de CTS con agua destilada sometiendo la mezcla a agitación magnética durante 2 horas. El ensayo se realizó por triplicado para ser utilizado con cada una de las concentraciones de la sal precursora empleadas en el apartado anterior.

2.9. Preparación de las hojuelas de CTS con las nanopartículas de CuO.

A la suspensión de CTS preparada como se describió en 2.8 se le adicionó por separado cada uno de los materiales obtenidos en el apartado 2.7, y posteriormente se sometieron a agitación magnética durante aproximadamente 24 horas. Después de este tiempo, se observó un cambio en la coloración característica de las hojuelas de CTS, pasando de amarillo claro a gris oscuro. En seguida las suspensiones se dejaron en reposo para separar el exceso de líquido, los productos se secaron en estufa a 60°C por lapsos de 15 minutos hasta sequedad completa.



2.10. Caracterización de las nanopartículas de CuO mediante espectroscopia UV-Vis.

La caracterización mediante espectroscopia UV-Vis, se llevó a cabo con un espectrofotómetro UV-visible modelo Genesys 10S. Se empleó como blanco agua destilada J. T. Baker de peso molecular 18 grs/ mol de grado reactivo, y las diluciones de cada una de las reacciones preparadas de nanopartículas de CuO se emplearon en una relación 98:2 con el apoyo de una celda de cuarzo; se sometieron estas muestras a la lectura en el equipo para identificar la presencia del CuO.

2.11. Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM).

La morfología de los materiales obtenidos se analizó en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) modelo Joel JSM-7600F con filamento de tungsteno en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.

2.12. Análisis y caracterización mediante análisis en Difracción de Rayos X (XRD).

Los difractogramas fueron obtenidos mediante un Sistema de Difracción de Rayos X modelo D8 ADAVANCE DAVINCI.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Estandarización de las condiciones para la reducción de la sal precursora ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Para la estandarización de las condiciones de reducción química de la sal de cobre se realizaron pruebas variando el agente estabilizante. Inicialmente, se empleó una disolución de CTS como agente estabilizante, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora y al ácido ascórbico como agente reductor, manteniendo las condiciones mencionadas en el apartado 2.7. Como se observa en el espectro de UV-Vis mostrado en la Figura 7, la banda a 245 nm característica de la presencia de nanopartículas de cobre [11] no es evidente. Además, esta banda decrece después de 12 horas de reacción. Después de este tiempo de reacción, la solución tiende a formar un precipitado verde que se va tornando negro conforme aumenta el tiempo de reacción. Por lo que se concluye que estas condiciones de reducción no son viables para la reducción de la sal precursora debido a que el producto no es estable.

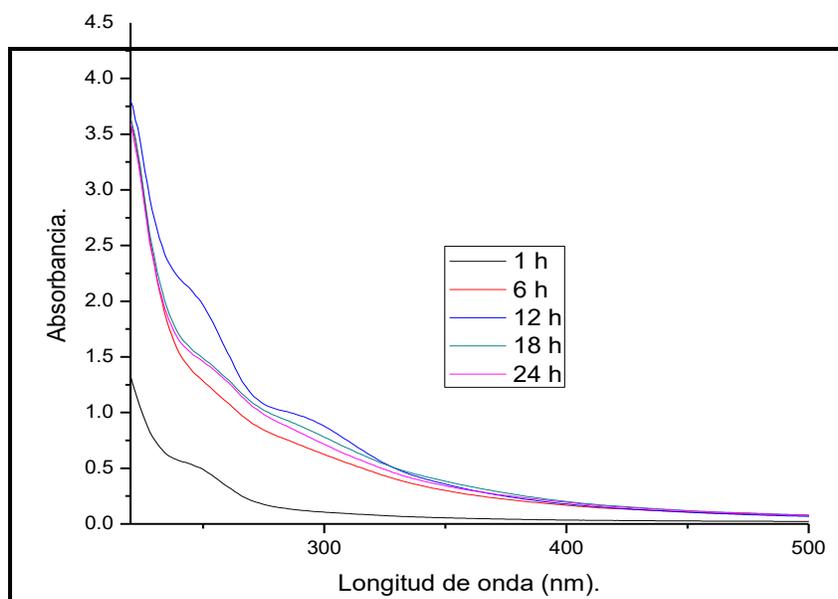


Figura 7. Espectro de absorción UV-Vis del ensayo empleando CTS con una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para formación de NPs-CuO.

Como alternativa, se utilizó alcohol polivinílico (PVA) como agente estabilizante y ácido

ascórbico como agente reductor. En este caso, se obtuvieron resultados favorables ya que como se muestra en la Figura 8, se evidencia un pico en aproximadamente 245 nm; característico de la presencia de NPs-CuO, la intensidad de esta banda aumenta progresivamente hasta alcanzar las 12 horas de reacción, no obstante, tal y como se aprecia en la Figura 8, la banda desaparece transcurridas 24 horas de reacción. Además, el producto obtenido después de 12 horas de reacción, se observó que se descompone fácilmente, formando nuevamente una solución acuosa azul característica de la sal precursora.

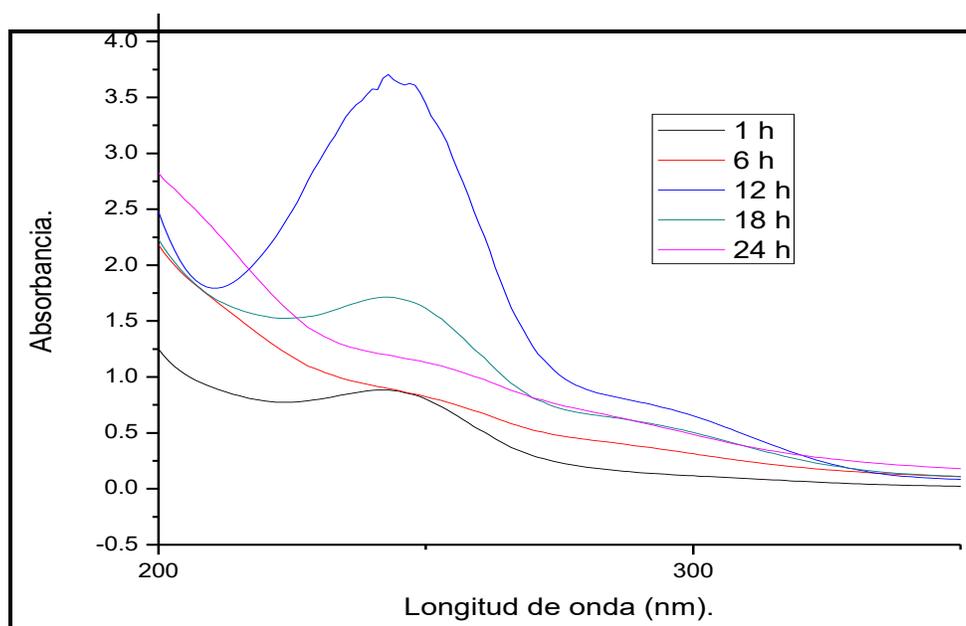


Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis del ensayo empleando PVA con una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para formación de NPs-CuO.

Este resultado se atribuye a que durante el proceso de nucleación, el aglomerado presenta un radio menor que el radio crítico, formándose el llamado “embrión” o “núcleo subcrítico”, y el núcleo no llega a formarse. Esto hace que las nanopartículas no sean estables y se revierta el proceso de reducción. Al aumentar el radio de la esfera aumenta también la energía total de la esfera, por lo tanto, el fenómeno no puede ser espontáneo, ocasionando que el embrión se desintegre y vuelva a su estado disociado debido a que, para la formación adecuada de un núcleo es necesario que el radio sea mayor al radio crítico. Para la formación de las nanopartículas, se requiere que durante el proceso de la formación del núcleo la energía total disminuya para que el radio crezca por la adición de átomos (Figura 9), lo que llevaría a un

proceso espontáneo [65].

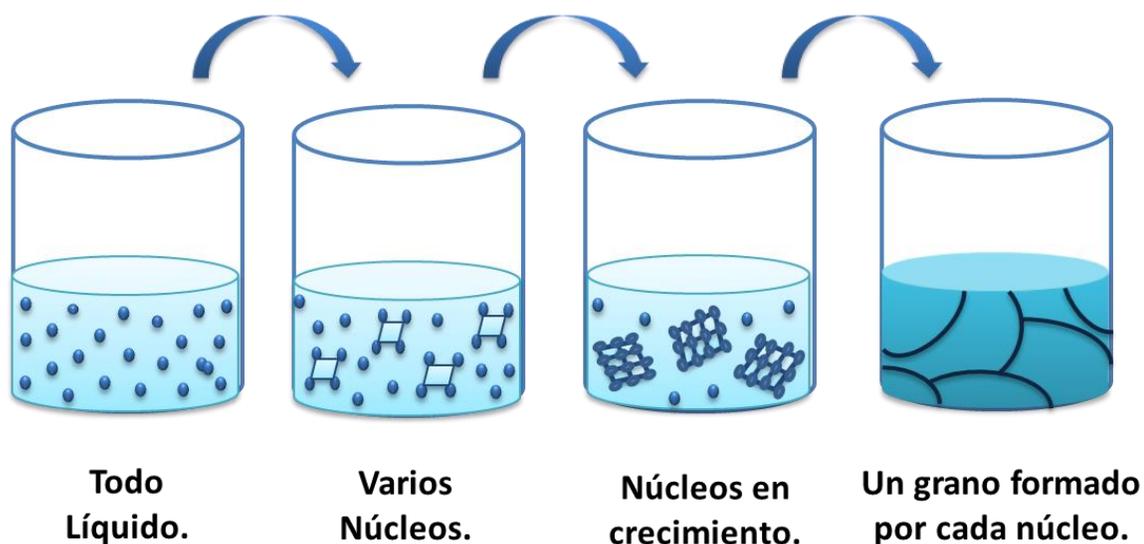


Figura 9. Formación de nanopartículas a partir de una disolución.

Una vez analizados los resultados anteriores, se decidió emplear únicamente una solución acuosa de la sal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración 0.2 M y ácido ascórbico como agente reductor. Bajo estas condiciones, se observó la aparición de la banda característica a 245 nm, esta reacción se monitoreó para determinar el tiempo óptimo para la reducción máxima. La comparación de los espectros obtenidos bajo las tres condiciones descritas se muestra en Figura 10 después de 12 horas de reacción. Se observa que la reducción en solución acuosa alcanza una mayor concentración de partículas reducidas respecto de las otras dos condiciones, además de que esta solución es estable.

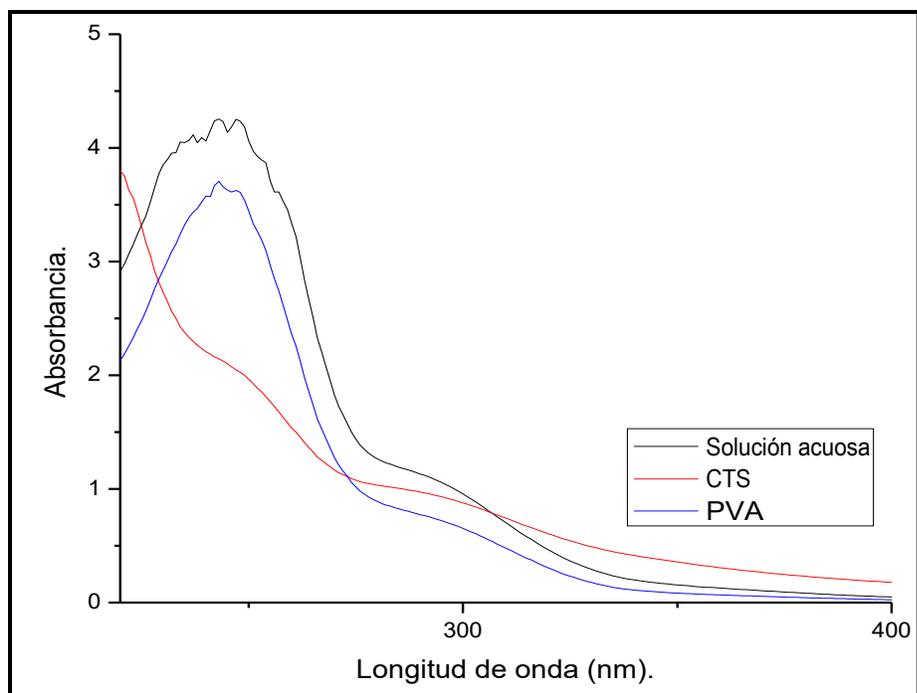


Figura 10. Espectro de absorción en UV-Vis para la síntesis de NPs-CuO bajo diferentes condiciones de reducción de la sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, transcurridas 12 horas de reacción.

Con este análisis se determinó entonces que la reducción en solución acuosa empleando ácido ascórbico como agente reductor deriva en la producción de un producto estable y en una mayor intensidad de la banda de absorción a 245 nm, lo que se relaciona con una mayor reducción. Bajo estas condiciones, se varió la concentración de la sal precursora, manteniendo la misma cantidad del agente reductor. La Figura 11 muestra el monitoreo de la reacción durante 24 horas, empleando una disolución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [0.2 M].

Del análisis de las Figuras 11A y 11B, se observa que 12 horas es el tiempo en el que se alcanza una mayor intensidad de la banda a 245 nm, por lo que se estableció este tiempo como el óptimo de reducción. De esta manera, se evita la posible descomposición de las partículas de CuO, ya que como se observa en la Figura 11B la banda disminuye después de 12 horas de reacción.

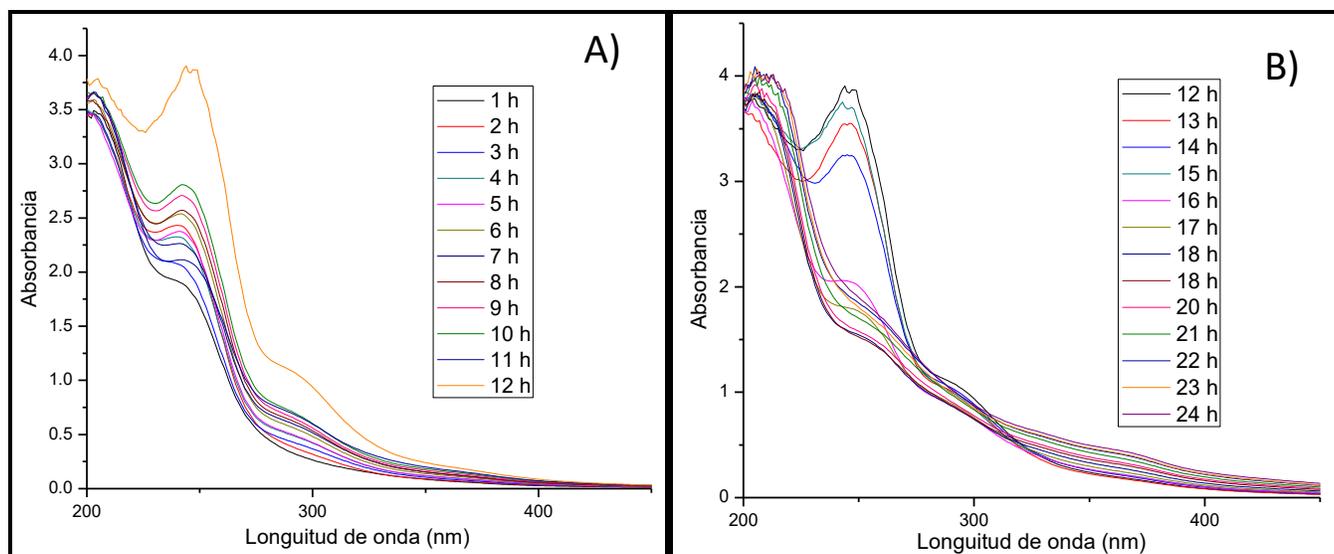


Figura 11. Seguimiento de la reducción de la solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M mediante la banda a 245 nm del espectro de absorción UV-Vis característica de la formación de NPs-CuO.

El monitoreo durante 24 horas también se realizó empleando las soluciones 0.1 M y 0.05 M de la sal precursora $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y se muestra en las Figuras 12 y 13 respectivamente. Se observa que empleando una concentración 0.1 M, la banda a 245 nm no incrementa su intensidad progresivamente con el tiempo, lo que puede ser un indicativo de no monodispersidad de las nanopartículas, es decir, la distribución del tamaño de las partículas formadas es muy amplia. Sin embargo, también puede atribuirse a que el producto obtenido no se mantiene suspendido en el medio acuoso, sino que tiende a sedimentarse.

En todos los casos, se observa que después de 12 horas de reacción las bandas de absorción del espectro UV-Vis presentan un desplazamiento de su longitud de onda característica, lo que se atribuye a una disminución de la presencia de CuO en el medio de reacción por la descomposición del CuO formado debido a su baja estabilidad.

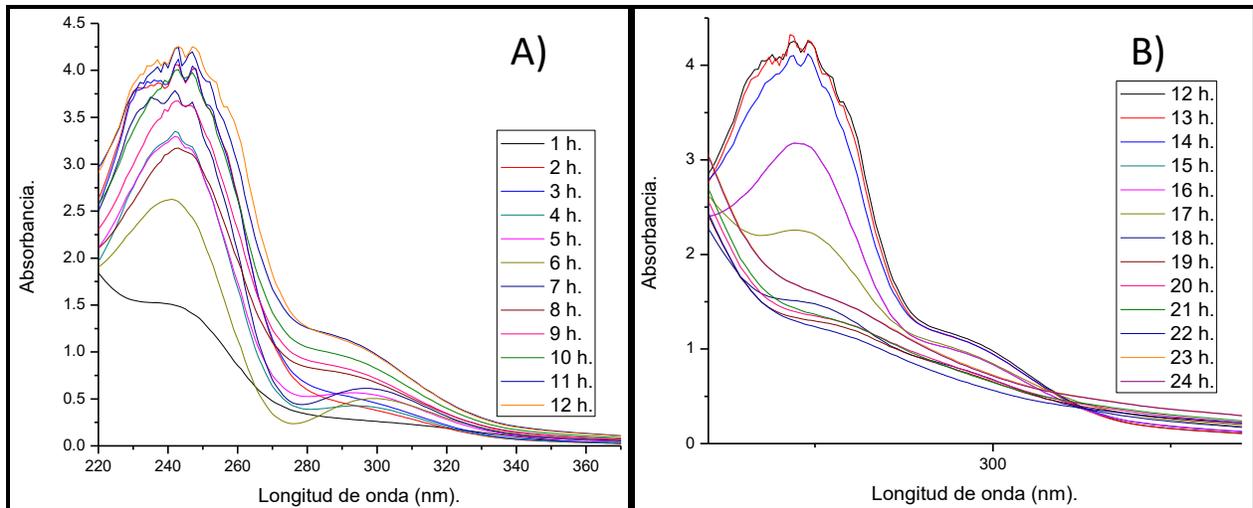


Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis para formación de NPs-CuO a partir de una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M con monitoreo durante 24 horas.

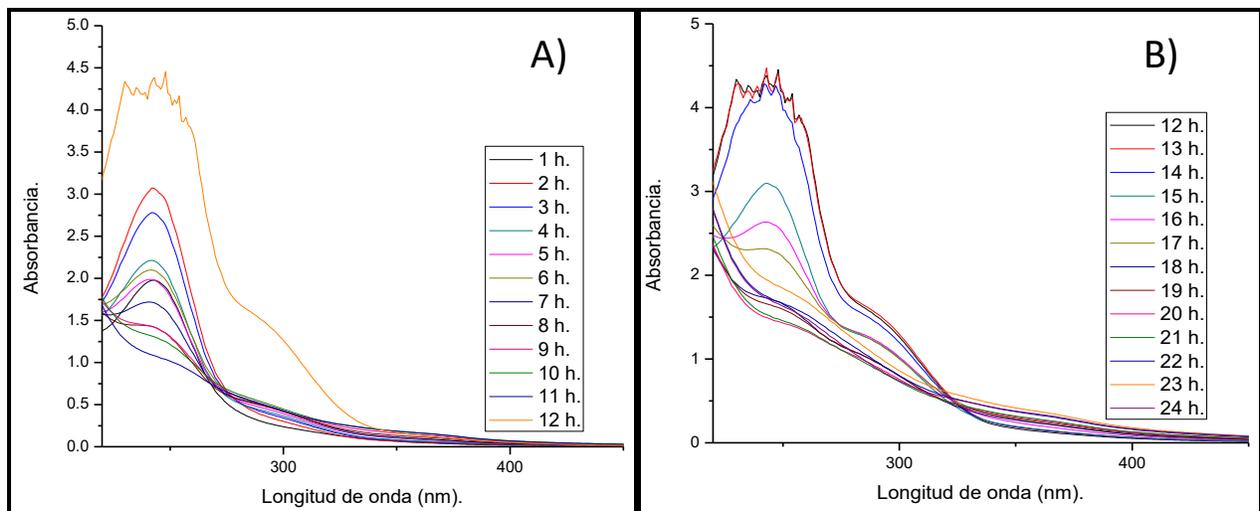


Figura 13. Espectro de absorción en UV-Vis para la formación de NPs-CuO a partir de una solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M con monitoreo durante 24 horas.

3.2. Descripción física de los productos.

Una vez que se determinaron los parámetros óptimos para la obtención de un producto estable, el producto fue llevado a sequedad completa, obteniendo un polvo fino de color rojo oscuro, y su aspecto físico varía dependiendo de la concentración de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizada;

siendo más fino al disminuir la concentración de la sal precursora. En las Figuras 14a, 14b y 14c se muestra el aspecto macroscópico de los productos obtenidos empleando la sal precursora en concentraciones 0.2 M, 0.1 M y 0.05 M, respectivamente. Cabe destacar que durante la reacción las soluciones experimentaron un cambio de color y apariencia al adicionar el ácido ascórbico, pasando de un color azul verdoso con una mínima cantidad de sedimento rojo ladrillo hasta alcanzar a un amarillo transparente del sobrenadante que mantiene el sedimento rojo ladrillo en mayor cantidad que al inicio de la reacción. Se diferencian una de la otra por el aspecto de los polvos formados en el sedimento de cada concentración, ya que a menor concentración del precursor se obtiene un polvo más fino y en menor cantidad.

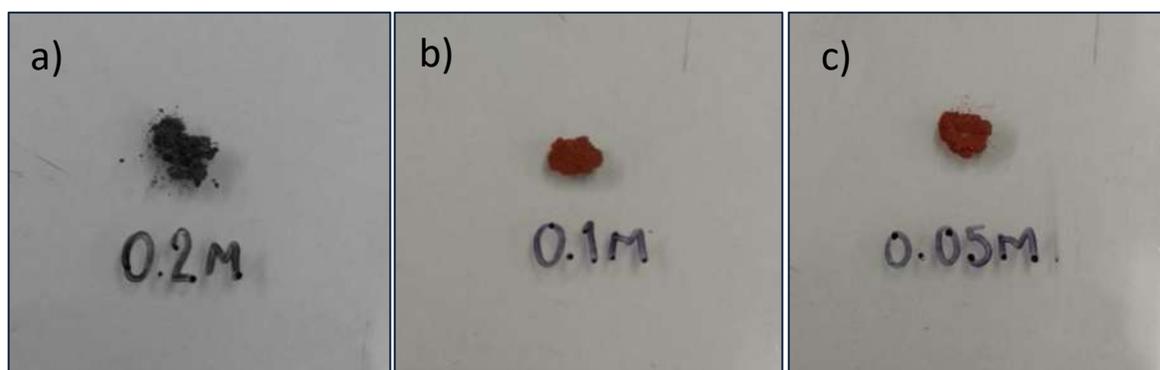


Figura 14 Producto obtenido mediante reducción de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones.

El producto obtenido a partir de la reducción de la solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M mostrado en la Figura 14a, presenta una coloración rojo-ladrillo oscuro y gránulos de mayor tamaño que los otros dos polvos. Algunas porciones del material resultan brillantes lo cual es más apreciable que en el caso de los otros dos productos, con lo cual se podría pensar que, por su aspecto, los materiales de interés no se formaron. El producto de la reducción de la solución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M (Figura 14b) es un polvo que posee gránulos mucho más finos y uniformes que el anterior, también tiene una tonalidad rojo ladrillo pero mucho más tenue y brillante, por lo que se podría dar la posibilidad de que en él se encuentran los materiales buscados y con mejor morfología. Finalmente, el producto de la reducción de la solución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05M (Figura 14c) es el polvo más fino de los 3 productos obtenidos, con un color naranja y mucho

más brillante. Sin embargo, a esta concentración el sedimento en polvo se obtiene en menor cantidad que cuando se emplean mayores concentraciones de la sal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3.3. Análisis morfológico de los productos mediante Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM).

La morfología de los productos de la reducción se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM). Como se muestra en la Figura 15, el análisis microscópico permitió determinar que la reducción química no conlleva a la formación de las esperadas nanopartículas de CuO , sino que más bien conduce a la formación de lo que en la bibliografía se ha descrito como microcristales de Cu_2O con dimensiones superiores a 100 nm [52, 55, 69].

Aun cuando no se obtuvieron las nanopartículas de CuO planteadas inicialmente como objetivo de este trabajo de investigación, debido a sus dimensiones y su forma, estas estructuras resultan de gran interés para su aplicación como catalizador en síntesis orgánica. Al poseer una forma geométrica con varias caras, posee una alta área superficial expuesta, lo que brinda una mayor posibilidad de interactuar adecuadamente con los reactivos. Es importante resaltar que el empleo de este tipo de estructuras no ha sido reportado para los fines planteados en esta investigación.

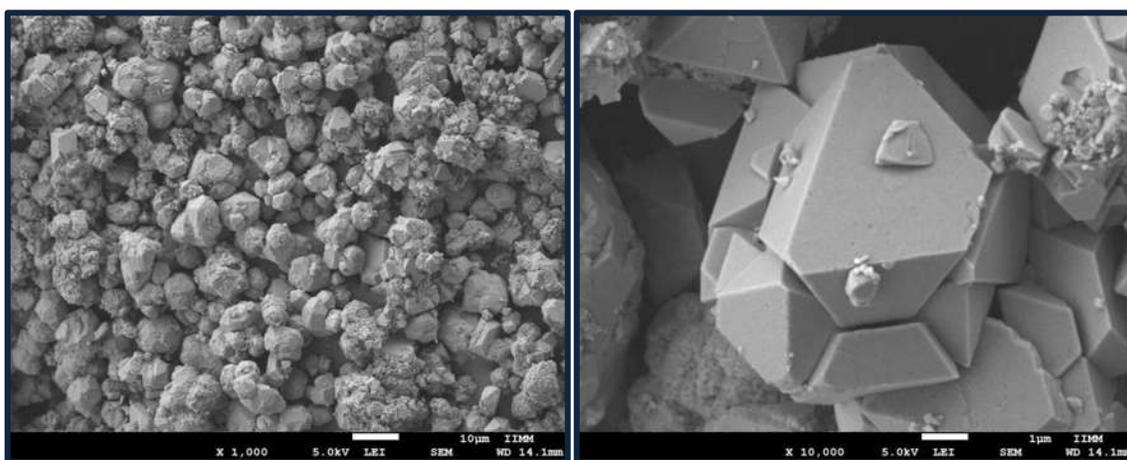


Figura 15. Morfología del producto de reducción química de la solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M.

Como se observa en las micrografías, estos microcristales están agrupados como aglomerados de nanocristales. La morfología resultante varía en función de la concentración empleada de la sal precursora, el tamaño de los aglomerados que forman los microcristales varía también con este parámetro.

En la Figura 15 se representan los microcristales de Cu_2O a partir de la reducción de la solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M. Se observa una distribución de tamaño reducida, es decir, su tamaño es muy similar, además, la morfología presenta caras bien definidas. Se ha reportado el uso de este tipo de microcristales de Cu_2O en reacciones fotocatalíticas [52, 55], sin embargo hasta el momento no se han encontrado reportes de su uso como catalizador heterogéneo en síntesis orgánica.

La morfología obtenida se puede asociar a una baja concentración del agente reductor; dado que, la tasa de reducción del precursor de cobre es lenta y, por ende, se formarán unos pocos núcleos en la etapa de nucleación. Al haber pocos núcleos, las partículas del medio se van acumulando en ellos, es decir, se constituyen por un número creciente de capas superficiales sobre un átomo central [70].

Por su parte, los microcristales obtenidos a partir de la reducción química de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con la concentración 0.1 M muestran una distribución de tamaño mucho más amplia y una morfología menos definida (Figura 16). Respecto a esto, se puede decir que la uniformidad de los gránulos a nivel macroscópico no se relaciona con su morfología a escala micrométrica. A partir de este resultado, se puede inferir sobre la influencia de la concentración del precursor sobre la morfología final del material obtenido.

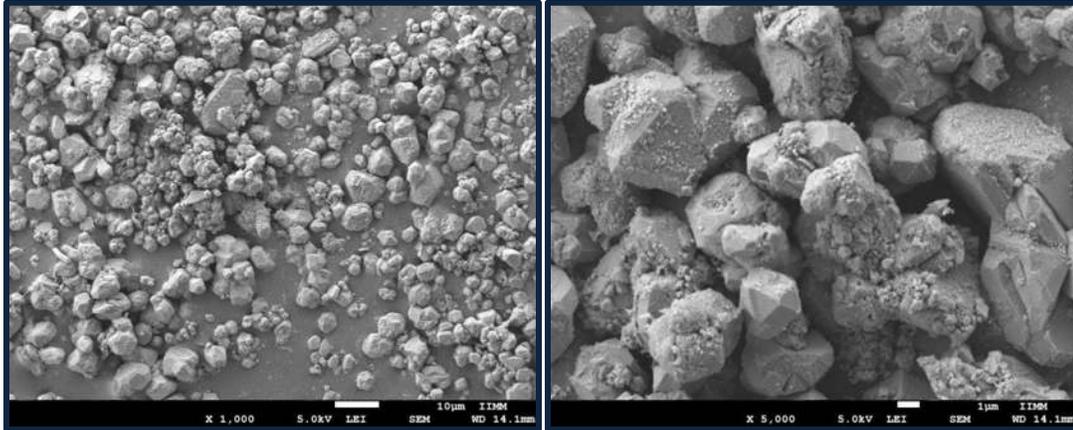


Figura 16. Morfología de microcristales de Cu_2O obtenidos mediante reducción de solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M.

Como se muestra en la Figura 17, al disminuir aún más la concentración de la sal precursora (solución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M), el tamaño de los cristales disminuye y es más uniforme que empleando concentraciones mayores. Esto se puede asociar a que cuando existe una mayor cantidad de agente reductor respecto de la proporción de la sal precursora, se forma un mayor número de núcleos, lo que origina que los aglomerados sean más pequeños, es decir, con el aumento del número de núcleos disminuye el tamaño de los aglomerados. La distribución de tamaños es mucho más estrecha; los cristales presentan tamaños más uniformes. Esto se atribuye a que con un exceso del agente reductor se reduce una mayor cantidad de los iones de cobre a una mayor velocidad, lo que no permite la formación de aglomerados de mayor tamaño. No obstante, este mismo fenómeno no permite llegar a la obtención de cristales de mayor calidad.

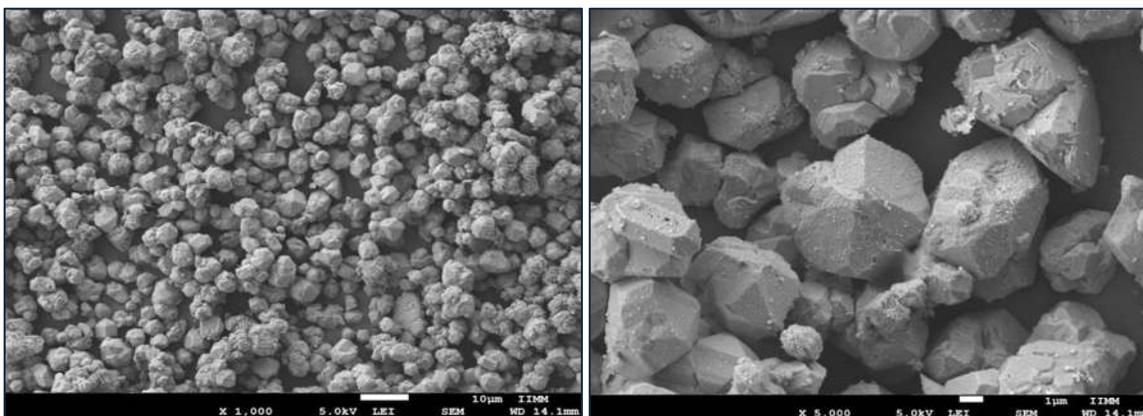


Figura 17. Morfología de microcristales de Cu_2O obtenidas por reducción de solución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M.

De acuerdo al análisis por FESEM, se observa que los materiales con mejores características morfológicas (forma y tamaño uniformes) se obtienen a partir de la reducción de la solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M. Por esta razón, se probó la reducción de la sal precursora con esta concentración, aumentando la temperatura de 80°C a 100°C, esto con la finalidad de mejorar la morfología de los cristales y verificar posibles cambios en el tamaño. Los materiales obtenidos a partir de esta modificación, se analizaron mediante FESEM y su morfología se muestra en la Figura 18.

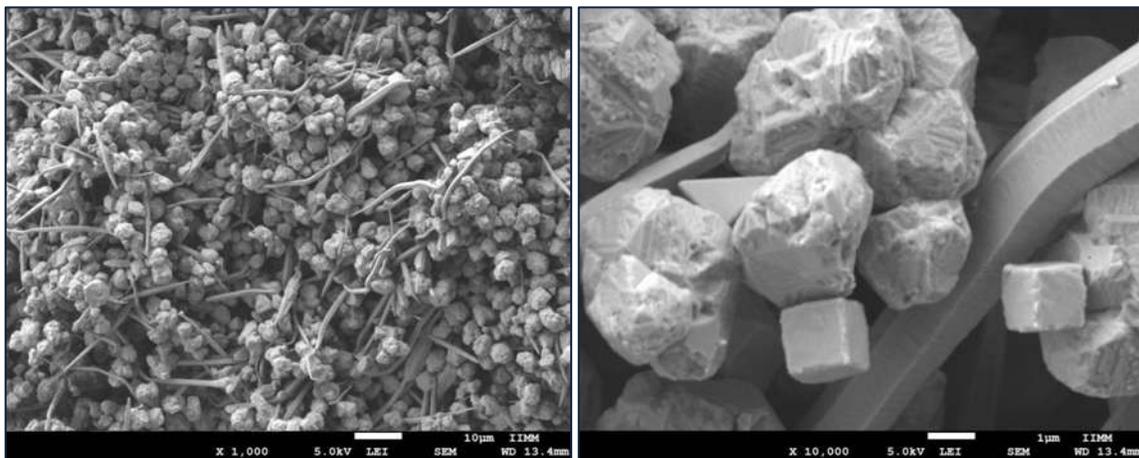


Figura 18. Imágenes de FESEM de la morfología de microcristales Cu_2O obtenidos mediante la reducción de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M a 100 °C.

Como se puede apreciar, la morfología de los microcristales obtenidos es mucho más definida al aumentar la temperatura de la reacción de reducción a 100 °C, sin embargo, se observa una mayor variedad de formas entre sus agrupaciones, presentándose entre ellas formas cúbicas y octaédricas. Estas morfologías otorgan una propiedad particular determinada por las caras que presentan una orientación específica expuesta y su disponibilidad para reacciones superficiales, lo que también podría tener un efecto significativo sobre su reactividad y selectividad.

Empleando una mayor concentración de la sal precursora se contribuye a la cristalización, como se ha mostrado anteriormente. Al aumentar la concentración del precursor, se tiende a la formación de partículas cúbicas, y a partir de estas los cubo-octaedros,

es decir, el número de caras expuestas se forman en diferentes direcciones e incrementa, como se muestra en la Figura 19; una morfología surge a partir de otra [69]. Se ha reportado que con el uso de concentraciones sobresaturadas para el proceso de reducción química de iones cobre, se generan una combinación de cristales en forma de pentágonos, cubos, triángulos y formas alargadas [71].

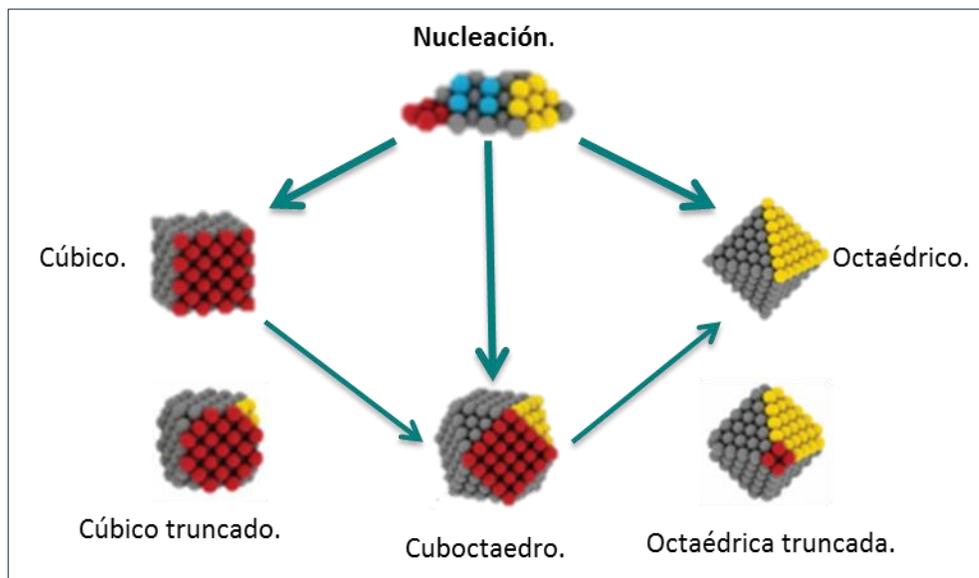


Figura 19. Esquema de las transformaciones de las partículas en agrupaciones y direcciones diferentes (tomado de [69]).

Las partículas cristalizan rápidamente a una temperatura más alta, y si el factor de sobresaturación es mayor, las partículas siguen creciendo hasta alcanzar el tamaño óptimo. La variabilidad de formas presentes entre ellas se relaciona a las partículas que nuclean primero y alcanzan el tamaño óptimo más grande hasta dejar de crecer.

Otra peculiaridad de estas estructuras y su tamaño, es que se puede facilitar el empaquetamiento u ordenamiento más denso en su superficie. Sus superficies son dominadas por facetas planas, las cuales se considera son más activas. Respecto a esto, en algunos trabajos se ha observado que dichas morfologías y el tamaño son más activas que las partículas esféricas [72, 73].

Un aspecto interesante dentro del panorama de las morfologías obtenidas en esta última prueba es la presencia de las estructuras en forma alargada, cable o hilo, como se

muestran en la Figura 20. La conformación de su forma alargada se podría atribuir a la unión de las formas cúbicas y octaédricas formadas inicialmente, que con el paso del tiempo se unen o moldean unas con otras de forma ordenada hasta llegar a esta estructura, como se ejemplifica en la Figura 21. Estas estructuras se han descrito previamente en la literatura y se les denomina nanowire, las cuales están constituidas por partículas nanométricas [74].

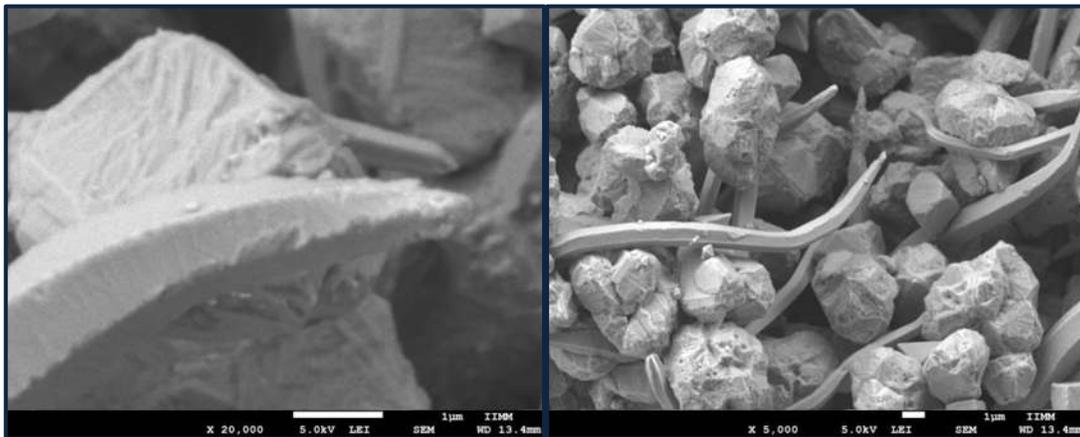


Figura 20. Imagen de FESEM con un acercamiento de la morfología de microcristales de Cu_2O con estructura alargada.

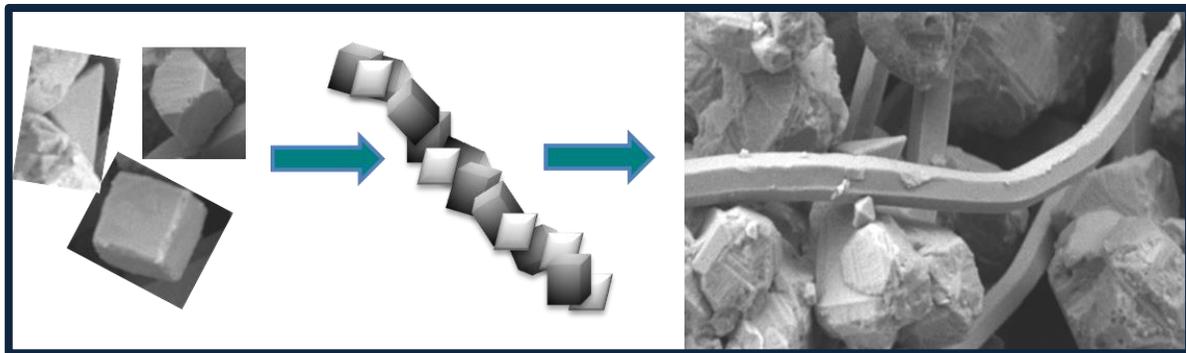


Figura 21. Ejemplificación del proceso de arreglo de cubos y octaedros hacia la estructura de un microcristal alargado o nanowire.

3.4. Análisis y caracterización mediante Difracción de Rayos X (XRD).

El patrón de difracción de rayos X de la Figura 22 corresponde a la muestra de microcristales obtenidos a partir de concentración 0.2 M de la sal precursora a una temperatura de 80°C. Este difractograma muestra cuatro picos que en la literatura se han asignado a los planos de Cu₂O (111) en 36.40°, Cu₂O (200) en 42.45°, Cu₂O (220) en 61.65° y Cu₂O (311) en 74.75°, característicos de los microcristales de Cu₂O de morfología cuboetaédrica [68]. Se observan además dos picos de gran intensidad en 43.45° y en 50.55° correspondientes a los planos (111) y (220) respectivamente que son asignados o pertenecientes a Cu [55, 69], lo que se atribuye a que la sal no se redujo en su totalidad debido a una mala dispersión del agente reductor en el medio, o bien, a que existe una disminución de la tasa de crecimiento del plano del núcleo por una mayor concentración de la sal precursora. Asimismo, se descarta la presencia de CuO, debido a que en el patrón de difracción no se presenta ningún pico de difracción característico de esta especie. A partir de este difractograma es posible identificar de manera cualitativa la presencia del Cu₂O en las estructuras previamente observadas mediante microscopia electrónica.

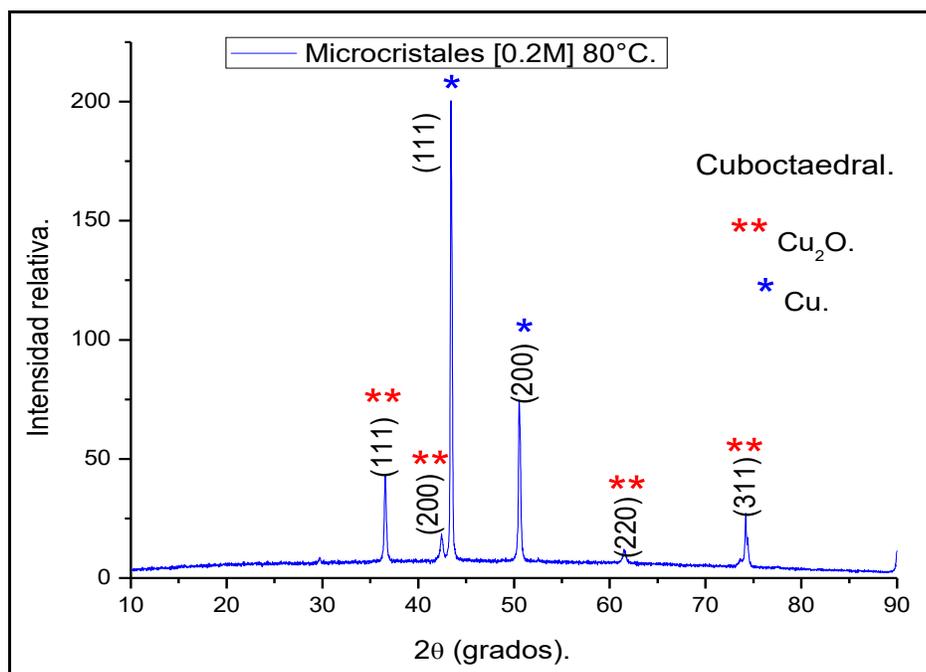


Figura 22. Difractograma de XRD para identificación de Cu₂O en los microcristales con estructuras cuboetaédricas.

En la Figura 23 se presenta el patrón de difracción de rayos X del producto de la reducción empleando una concentración inicial 0.2 M de la sal precursora y aumentando la temperatura a 100 °C. Para esta muestra, los picos que se difractan son similares a discutidos anteriormente en la Figura 22 para los planos de Cu₂O (111) en 36.40°, Cu₂O (200) en 42.45°, Cu₂O (220) en 61.65° y Cu₂O (311) en 73.75°, todos ellos característicos de la estructura cuboctaédrica de Cu₂O [69]. Con el aumento de la temperatura se esperaría una mayor homogeneidad de los cristales de Cu₂O, sin embargo, la presencia de picos intensos en 43.45° del plano (111) y en 50.55° del plano (200) correspondientes a Cu vuelven a aparecer, por lo que las trazas de Cu siguen contribuyendo en la estructura de algunos de los microcristales.

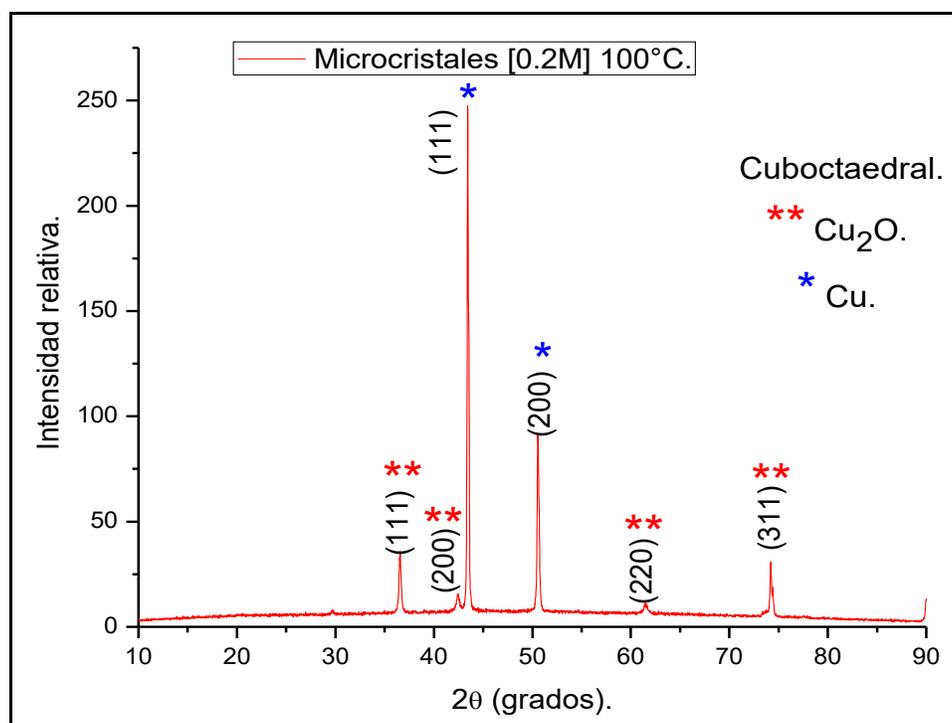


Figura 23. Difractograma de XRD de microcristales para identificación de Cu₂O.

Cabe mencionar que algunos autores han reportado que empleando cambios bruscos en las condiciones de reacción que principalmente involucran el uso de temperaturas elevadas y tiempos prolongados, se puede contribuir a que la presencia de Cu en microcristales sea nula. Esto lo atribuyen a la reducción de Cu a Cu₂O por etapas [75, 76].

3.5. Inmovilización de los materiales obtenidos en un soporte de CTS en forma de hojuelas.

Una vez obtenidos los microcristales, se probó su inmovilización en un soporte de CTS en forma de hojuelas siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.9. Para ello, se decidió utilizar el material obtenido a partir de la concentración 0.2 M de la sal precursora, esto dado a que es el material que presenta una morfología más uniforme en cuanto a formas y tamaños.

Se adicionaron 180 mg del material en forma de microcristales a 300 mg de hojuelas de CTS, se decidió utilizar esta cantidad debido a experimentos previos realizados en el grupo de trabajo con análogos del material obtenido. La Figura 24, muestra a las hojuelas de CTS antes y después del soporte de Cu_2O .



Figura 24. Fotografías del material en forma de hojuelas. a) Hojuelas de CTS puro, b) hojuelas de CTS soportando al material de Cu_2O .

El cambio físico observado en los materiales es evidente, principalmente en el cambio de coloración del CTS; pasando de un color blanquecino característico del CTS puro, a un color café oscuro una vez efectuada la metodología para el soporte del material. A partir de este cambio evidente en la apariencia física del soporte se especula que la inmovilización se llevó de manera efectiva.

3.6. Análisis morfológico del material obtenido soportado en CTS mediante Microscopio Electrónico de Barrido por emisión de Campo (FESEM).

En la Figura 25 se muestra la morfología del CTS antes y después de soportar a los microcristales. Se puede observar un cambio en la superficie del CTS al soportar el material en forma de nano y microcristales de Cu_2O y un cambio evidente de su topología, lo que sugiere que el material se ha soportado en las hojuelas exitosamente. Para definir con precisión en donde se encuentran incrustados los microcristales, sería necesario realizar de un mapeo elemental de la muestra; sin embargo, este no pudo ser realizado, debido a que el equipo no se encontraba en condiciones para efectuar dicha prueba. No se descarta la posibilidad de realizarla más adelante.

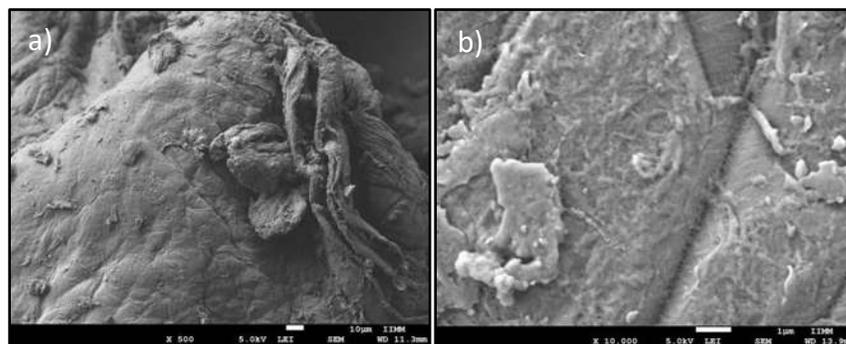


Figura 25. Imágenes en FESEM a) Hojuelas de CTS puro, b) Hojuelas de CTS soportando los microcristales de Cu_2O .

3.7. Análisis y caracterización de microcristales de Cu_2O soportado en CTS mediante Difracción de Rayos X (XRD).

En la Figura 26 se presenta el patrón de difracción XRD de los microcristales obtenidos a partir de una concentración de 0.2 M a 80°C , los cuales fueron soportados en CTS. Se observa que los picos característicos de las morfologías cuboetaédricas tanto del Cu_2O como del Cu se mantienen después del proceso de soporte del catalizador en las hojuelas de CTS. Se observan los picos característicos del CTS los cuales comunmente se presentan entre 10 y 20° [77]. De esta manera, se corrobora que el CTS es un buen

soporte para este material ya que no existe alguna interacción que pueda alterar las características morfológicas del catalizador, lo que puede favorecer su estabilidad en los medios de reacción. Asimismo, el soporte de éste material en el CTS, hace que se tenga un fácil manejo y manipulación, lo que favorece su posible recuperación de los medios de reacción y reutilización en varios ciclos de reacción.

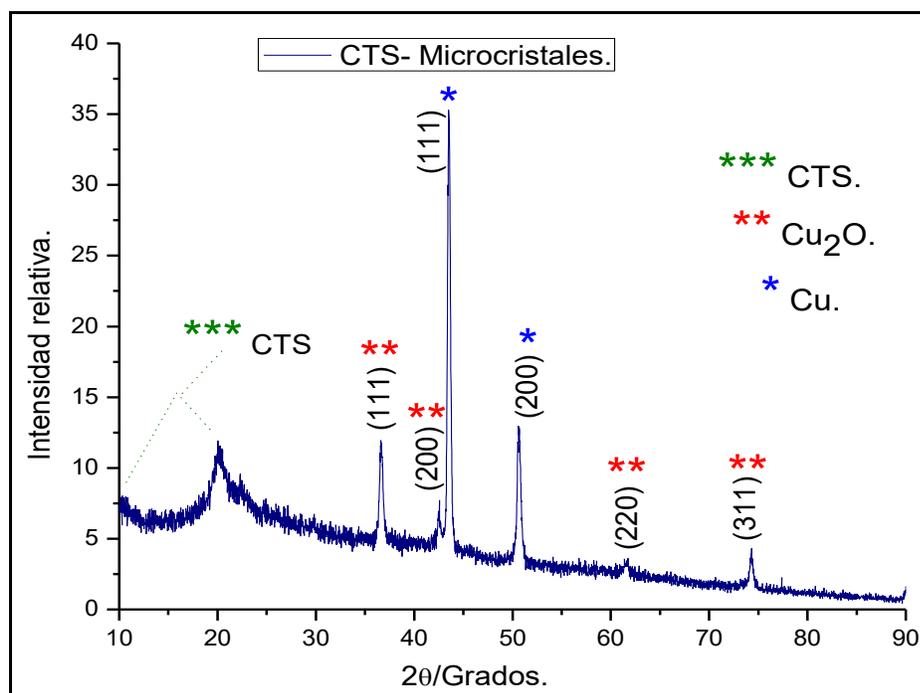


Figura 26. Difractograma de XRD de muestra de microcristales de Cu_2O soportados en CTS.

3.8. Análisis de la capacidad de retención del material en el soporte de CTS mediante UV-Vis.

Para que un componente sea considerado un buen soporte, éste debe de retener el material con actividad catalítica a lo largo del proceso de catálisis y debe ser reutilizable, por esta razón, se consideró importante determinar si el CTS cumple bien con esta función.

Para ello, se llevó a cabo un experimento poniendo 10 mg del CTS soportando al Cu_2O en agitación con agua y con DCM, se decidió emplear DCM dado que es uno de los disolventes más comúnmente utilizados en síntesis orgánica, y al agua dado que la reacción de obtención del

material de Cu_2O fue realizada en un medio acuoso. Los materiales se mantuvieron en agitación magnética durante 72 horas a temperatura ambiente, al término de este tiempo, se dejó sedimentar el material, se tomó una alícuota del medio y se llevó a observación mediante UV-Vis, dado que ya se conocía la longitud de onda en donde los microcristales de Cu_2O absorben la radiación UV-Vis.

En el espectro comparativo presentado en la Figura 27, se muestra el espectro del material obtenido a partir de una la reducción de la sal de CuSO_4 0.2 M comparado con los espectros obtenidos de las pruebas realizadas con agua y DCM. Se observa que después de 72 horas, el Cu_2O se mantiene retenido en el CTS al no observarse la presencia de la banda característica en 245 nm ni en agua ni en DMC, lo cual sería indicativo de la presencia del Cu_2O en el medio.

Una vez que el material fue recuperado y secado, su apariencia física no presenta modificaciones aparentes con respecto al material que no fue sometido a dicho ensayo.

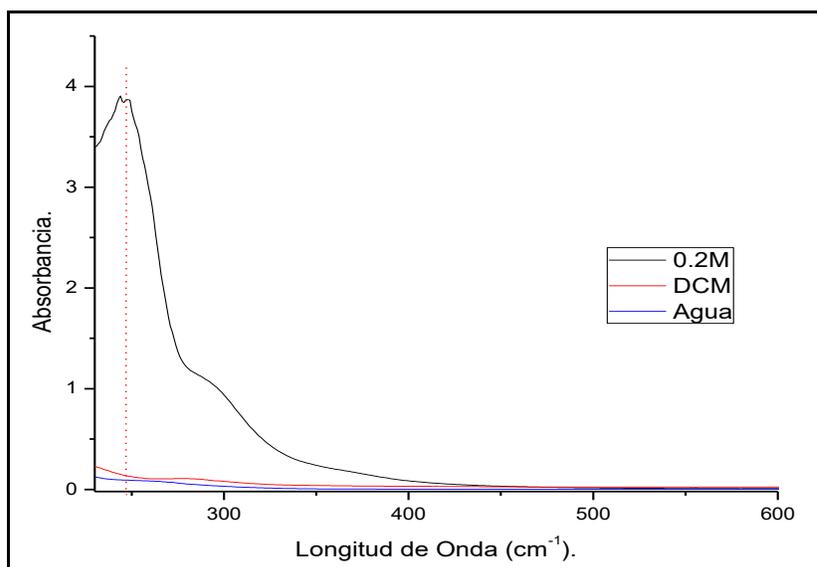


Figura 27. Espectro comparativo de UV-Vis para la determinación de la capacidad de retención del CTS.

A partir de estos resultados se puede especular que las hojuelas de quitosano soportando a los microcristales de Cu_2O tienen un gran potencial para su empleo como catalizador heterogéneo en síntesis orgánica, dado que el material conserva su apariencia y los cristales no se desprenden del soporte al simular las condiciones de reacción. Esto garantiza que el catalizador podría ser recuperado y reutilizado.



4. CONCLUSIONES.

A partir de la implementación de la metodología establecida en este trabajo de tesis para la síntesis de un catalizador heterogéneo con dimensiones nanométricas, se determinó el tiempo, la temperatura y las concentraciones adecuadas para lograr una reducción máxima de una sal precursora de Cu empleando ácido ascórbico como agente reductor en medio acuoso, logrando reducirlo a su óxido metálico. Mediante el método de reducción química se han logrado producir nano y microcristales de Cu_2O . La estructura cristalina del Cu_2O se verificó mediante difracción de rayos X, resultando ser cúbica, octaédrica y la no tan peculiar en forma de cable o hilo; un resultado altamente satisfactorio y de gran interés para su posible aplicación como catalizadores en síntesis orgánica dada sus características morfológicas. Mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo se observó que dichas morfologías ofrecen una gran cantidad de caras planas y aristas expuestas, lo que resulta favorable para su posible aplicación como catalizadores.

Se ha implementado una metodología sencilla y amigable con el ambiente para la producción de microcristales de Cu_2O , ya que generalmente, este tipo de morfologías microcristalinas se consiguen usando equipos con tecnologías hidrotermales o electrodeposición, y además conllevan varias combinaciones de reactivos, los cuales, en algunos casos resultan reactivos, costosos o de difícil manejo.

Adicionalmente, se logró soportar los polvos de micro y nanocristales de Cu_2O en CTS, tomando ventaja de los grupos quelantes de este biopolímero. La interacción entre estos componentes es fuerte ya que los microcristales de Cu_2O se mantienen retenidos en las hojuelas de CTS después de ser sometidos a disolventes comúnmente utilizados en síntesis orgánica, lo que verifica su alto potencial de recuperación y fácil manejo, en comparación con su aspecto como polvo fino.



5. PERSPECTIVAS.

Mejorar la calidad de los microcristales obtenidos y la homogenización tanto de sus morfologías como sus tamaños, mediante cambios en los parámetros determinantes, como lo son: concentraciones del precursor y del agente reductor, así como modificaciones en la temperatura, método de calentamiento y tiempo de reacción.

Estandarizar una metodología que permita la obtención de una mayor cantidad de cristales con dimensiones nanométricas con la finalidad de potenciar aún más su posible actividad catalítica, al contener una mayor área superficial expuesta que permita promover la interacción entre los reactantes y el catalizador, simulando de esta manera a los catalizadores homogéneos.

Explorar la actividad catalítica de los materiales obtenidos y su potencial de recuperación y reutilización, mediante el empleo de estos materiales como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica.



6. BIBLIOGRAFIA.

- [1] Mendoza, G., & Rodríguez, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos. Redalyc. Org.* (29), 161-186.
- [2] Cabrales, H. D. (2017). Adición de nanopartículas de Cobre a la Aleación Al-Cu para materiales dentales. Instituto Politécnico Nacional. *Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Posgrado e Investigación. México: ESIME.*
- [3] Esparza, R.E., Lira, S.R., Hernández, S.M., Betancourt, G R., García, C.L., & Puente, U. B. (2014). Actividad antimicrobiana de nanopartículas de cobre y óxido de zinc contra bacterias y hongos fitopatógenos. *36 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.*, 36, págs. 1-13. At. Coahuila, México.
- [4] León, K., López, A., Gabo, J., & Solís., J. (2010). Síntesis de óxido de cobre nanoestructurado por radiación gamma y ultrasonido. Evaluación de sus propiedades antimicrobianas. *Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ciencias., Instituto Peruano de Energía. Lima, Perú.: IPEN.*
- [5] Iwamoto, M., Yahiro, H., Min, Y., & Kagawa, S. (1989). Excessively Copper Ion-exchanged ZSM-5 Zeolites as High y Active Catalysts for Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide. *Chemistry Letters*, 18(2), 213-216.
- [6] Mohapatra, S. S., Wilson, Z. E., Roy, S., & Ley, S. V. (2017). Utilization of flow chemistry in catalysis: New avenues for the selective synthesis of Bis (indolil) methanes. *Tetrahedron*, 73, 1812-1829.
- [7] T.D.Nguyen, H., Nguyen, T., Nguyen, P. T., & Tran., P. H. (2017). A highly active copper-based metal-organic framework catalyst for a Friedel-Crafts alkylation in the synthesis of bis (indolil)methanes under ultrasound irradiation. *Arabian Journal Chemistry*, 1-23.
- [8] Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2014). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Review Summary. Science*, 974-986.
- [9] Yang, Y. L., Wan, N. N., Wang, W. P., Xie, Z. F., & Wang, J. D. (2011). Synthesis of bis(indolyl) methanes catalyzed by Schiff base-Cu(II) complex. *Chinese Chemical Letters*, 22, 1071-1074.

- [10] Alves, D., Santos, C. G., Paixao, M. W., Soares, L. C., Souza, D. d., Rodrigues, O. E., y otros. (2009). CuO nanoparticles: an efficient and recyclable catalyst for cross-coupling reactions of organic diselenides with aryl boronic acids. *Tetrahedron Letters*, (50), 6635-6638.
- [11] Zhu, J., Li, D., Chen, H., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2004). Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*, 58, 3324-3327.
- [12] A. Sharma, R. D., Dutta, R., Roychowdhury, A., Das, D., Goyal, A., & Kapoor, A. (2017). Cobalt doped CuO nanoparticles as a highly efficient heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Applied Catalysis A, General*, 543, 257-265.
- [13] Kidwai, M., Bhardwaj, S., & Poddar, R. (2010). C-Arylation reactions catalyzed by CuO-nanoparticles under ligand free conditions. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6(35), 1-6.
- [14] Poreddy, R., Engelbrekt, C., & Riisager, A. (2015). Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air. *Catalysis Science & Technology*, 2467-2477.
- [15] Ahmady, A., Keshavarz, M., Kardani, M., & Mohtasham, N. (2015). CuO Nanoparticles as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Flavanones. *Oriental Journal of Chemistry. An International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 31(3), 1841-1846.
- [16] Moradi, L., & Ataei, Z. (2017). Efficient and green pathway for one-pot synthesis of spirooxindoles in the presence of CuO nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 10(4), 380-386.
- [17] Reddy, K. H., Reddy, V. P., Shankar, J., Madhav, B., Kumar, B. S., & Nageswar, Y. V. (2011). Copper oxide nanoparticles catalyzed synthesis of aryl sulfides via cascade reaction of aryl halides with thiourea. *Tetrahedron Letters*, 52, 2679-2682.
- [18] Rout, L., Jammi, S., & Punniyamurthy, T. (2007). Novel CuO Nanoparticle Catalyzed C-N Cross Coupling of Amines with Iodobenzene. *Organic Letters*, 9(17), 3397-3399.



- [19] Reddy, V. P., Kumar, A. V., Swapna, K., & Rao, K. R. (2009). Copper Oxide Nanoparticle-Catalyzed Coupling of Diaryl Diselenide with Aryl Halides under Ligand-Free Conditions. *Organic Letters*, 11(4), 951-953.
- [20] Jammi, S., Sakthivel, S., Rout, L., & Tathagata Mukherjee, e. a. (2009). CuO Nanoparticles Catalyzed C-N, C-O, and C-S Cross-Coupling Reactions: Scope and Mechanism. *JOC Article*, 74, 1971-1976.
- [21] Rout, L., Sen, T. K., & Punniyamurthy, T. (2007). Efficient CuO-Nanoparticle-Catalyzed C-S Cross-Coupling of Thiols with Iodobenzene. *Angewandte Chemie*, (119), 5679-5682.
- [22] Iniyavan, P., Balaji, G. L., Sarveswari, S., & Vijayakumar, V. (2015). CuO nanoparticles: synthesis and application as an efficient reusable catalyst for the preparation of xanthene substituted 1,2,3-triazoles via click chemistry. *Tetrahedron Letters* (56), 5002-5009.
- [23] Rosario, A. R., Casola, K. K., Oliveira, C. E., & Zeni, G. (2013). Copper Oxide Nanoparticle-Catalyzed Chalcogenation of the Carbon-Hydrogen Bond in Thiazoles: Synthesis of 2-(Organochalcogen)thiazoles. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 355, 2960-2966.
- [24] Zhou, Z., Lu, C., Wu, X., & Zhang, X. (2013). Cellulose nanocrystals as a novel support for CuO nanoparticles catalysts: facile synthesis and their application to 4-nitrophenol reduction. *RSC Advances*, 3, 26066-26073.
- [25] Choudhary, V. R., Jha, R., Chaudhari, N. K., & Jana, P. (2007). Supported copper oxide as a highly active/selective catalyst for the epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide. *Catalysis Communications*, 8, 1556-1560.
- [26] Khan, J., Siddiq, M., Akram, B., & Ashraf, M. A. (2018). In-situ synthesis of CuO nanoparticles in P(NIPAM-co-AAA) microgel, structural characterization, catalytic and biological applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 897-99.
- [27] Srijita Basumallick, Swadeshmukul Santra. (2014). Chitosan coated copper-oxide nano particles: a novel electro-catalyst for CO₂ reduction. *RSC Advances*, 2014, 4 (109), 63685-63690.

- [28] Yuvaraj Haldorai, Jae-Jin Shim. (2013). Multifunctional chitosan-copper oxide hybrid material: photocatalytic and antibacterial activities. *International Journal of Photoenergy*, 1-8.
- [29] Serena, P.A., D. P. (2002). Nanociencia y nanotecnología: Aspectos Generales. Instituto de Ciencias Materiales de Madrid. *Consejo superior de investigaciones Científicas UAM*. Pp: 1-12.
- [30] Mendoza, G., & Rodríguez, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos* (29), 161-186.
- [31] Martínez, J. G., Abellán, G., Carrillo, A. J., & Linares, N. (2006). Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. *Universidad de Alicante, Química Inorgánica. Laboratorio de Nanotecnología Molecular*.
- [32] Guzmán, M. (2004). Nanomateriales: un desafío hecho realidad. *Revista de Química PUCP.*, 18(1), 31-37.
- [33] Elizondo, M. C., Baudrit, J. V., & Gallo, A. C. (2011). Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias. *Rev. Soc. Quím. Perú.*, 77(4), 292-306.
- [34] Díez, S. P. (2016). Nuevos nanomateriales para el diseño de biosensores Electroquímicos y Sistemas de liberación controlada. *Universidad Complutense de Madrid. Departamento de Química Analítica*. Madrid, España. pp: 35-36.
- [35] Sánchez, C., Belleville, P., Popall, M., & Nicole, L. (2011). Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Reviews*, 40(2). 696-753.
- [36] Carné, A., Carbonell, C., Imaz, I., & MasPOCH, D. (2011). Nanoscale metal-organic materials. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 291-305.
- [37] Gubin, S. P., Koksharov, Y. A., Khomutov, G. B., & Yurkov, G. Y. (2005). Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 74(6), 489–520.
- [38] Tsuzuki, T. (2009). Commercial scale production of inorganic nanoparticles. *Int. J. Nanotechnol*, 6(5/6), 567-578.

- [39] Zhou, Y., Jin, C., Li, Y., & Shen, W. (2018). Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis. *Nano Today*, 20, 101-120. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*, 58, 3324-3327.
- [40] Duque, J., Osorio, G., Cuenca, J., & H, R. (2015). Análisis UV-Vis de nanopartículas metálicas crecidas en ambiente líquido mediante PLD. *El hombre y la máquina*, (47), 37-42.
- [41] Khanna, P. K., Gaiwad, S., Adhyapak, P., Singh, N., & Marimuthu., R. (2007). Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*, 61, 4711-4714.
- [42] Khodashenas, B., & Reza, G. H. (2014). Synthesis of copper nanoparticles: An overview of the various methods. *Korean J. Chem. Eng.*, 31(7), 1105-1109.
- [43] Rajesh, K. M., Ajitha, B., Reddy, Y. A., Y.Suneetha, & Reddy., P. S. (2016). Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control. *Materials Today: Proceedings*, 3, 1985-1991.
- [44] Brown, A. (2005). Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea. ICIDCA. *Sobre los Derivados de la Caña de azúcar*, 34(1), 10-14.
- [45] Guzmán, M. (2004). Nanomateriales: un desafío hecho realidad. *Revista de Química PUCP.*, 18(1), 31-37.
- [46] Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). Cinética de las Reacciones Químicas. Capítulo V: Reacciones catalizadas por sólidos. *EDICIONS UNIVERSITAT DE BARCELONA. Barcelona, España.* (Vol. 16). Pp: 143-147.
- [47] Suárez, L. M. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea III: Propiedades sólidas superficiales. EDITORIAL UN. *Universidad Nacional de Colombia. Departamento de ingeniería Química. Bogota, Colombia* pp: 44-54.
- [48] Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry, The real chemistry society.* 12(5), 743-754.
- [49] Mendoza, G., & López, J. L. (2007). Nanotecnología y nanociencia: Una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos* (29), 161-186.
- [50] López, N., T.V.W.Janssens, Clausen, B., Xu, Y., Mavrikakis, M., Bligaard, T., y otros. (2004). On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of catalysis*, 235, 232-235.

- [51] Avgouropoulos, G., Papavasiliou, J., Tabakova, T., Idakiev, V., & Ioannides, T. (2006). A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction. *Chemical Engineering Journal*, 124, 41-45.
- [52] Wu, G., Zhai, W., Sun, F., Chen, W., Pan, Z., & Li, W. (2012). Morphology-controlled electrodeposition of Cu₂O microcrystalline particle films for application in photocatalysis under sunlight. *Materials Research Bulletin*, 47(12), 4026-4030.
- [53] Sripoomwattana., K. W. (2014). Synthesis of Copper(I) Oxide Hollow Microspheres with the Assistance of Polyoxyethylenonylphenylether. *ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY.*, 26(10), 2845-2850.
- [54] Srivastava, A., Patel, S. S., Chandna, N., & Jain, N. (2016). Copper-catalyzed anti-Markovnikov hydroindolation of terminal alkynes: Regioselective synthesis of bis (indolyl) alkanes. *The Journal of organic chemistry*, 81(23), 11664-11670
- [55] Chai, C., Peng P., Wang, X., & Li, K. (2015). Cuprous oxide microcrystals via hydrothermal approach: morphology evolution and photocatalytic properties. *Crystal Research & Technology*. 50(4), 299-303.
- [56] Brown, A. (2005). Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea. ICIDCA. Sobre los derivados de la Caña de Azúcar. *Red de Revistas Científicas de América Latina*, 39(1), 10-14.
- [57] Rivas, B. L. (2004). Materiales poliméricos con capacidad para retener iones metálicos con impacto en el medio ambiente. *Revista de QUÍMICA.*, 18(1), 23-30.
- [58] Elizondo, M. C., Baudrit, J. V., & Gallo, A. C. (2011). Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias. *Rev. Soc. Quím. Perú.* , 77(4), 292-306.
- [59] Ramírez. M. A, Sáenz. G. A, López. L. I. (2015). Nanomateriales poliméricos: Quitosan/nanoestructuras de carbono. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 46(4), 7-14.
- [60] Z. Wang, M. Xu, L. Shao, C. Qi. (2016). Palladium immobilized on chitosan nanofibers cross-linked by glutaraldehyde as an efficient catalyst for the Mizoroki-Heck reaction. *Kinetics and Catalysis*, 57(3), 354-359.



- [61] Shao, L., Yuan, R., Wang, Z., Chenze Q., & Yao L. (2015). Developing chitosan-based composite nanofibers for supporting metal catalysis. *Polymer*, 75, 168-177.
- [62] Guibal, E., Vincent, T., & Spinelli, S. (2005). Environmental application of chitosan-supported catalysis: catalytic hollow fibers for the degradation of phenolic derivatives. *Separation Science and technology*, 40(1-3), 633-657.
- [63] Song-Se, Y., Dong-Ho, L., Eunyoung, s., & Yoon-Sik L. (2007). Chitosan-supported palladium(0) catalyst for microwave-prompted Suzuki cross-coupling reaction in water. *Tetrahedron Letters*, 48(38), 6771-6775.
- [64] Martina, K.; Leonhardt, S.E.S.; Ondruschka, B.; Curini, M.; Binello, A.; Cravotto, G. (2011). In situ cross-linked chitosan Cu(I) or Pd(II) complexes as a versatile, eco-friendly recyclable solid catalyst. *J. Mole Catal A: Chem.* 334, 60–64.
- [65] Jinghui Z., Zhengping, D., Honglei, Y., Zhiqiang, S., Xingchun, Z., & Rong Li. (2013). Pd immobilized a magnetic chitosan as a heterogeneous catalyst for acetalization and hydrogenation reactions. *Applied Surface Science.* 279, 360-366.
- [66] Zhang, F.; Jin, J.; Zhong, X.; Li, S.; Niu, J.; Li, R.; Ma, J. (2011). Pd immobilized on amine-functionalized magnetite nanoparticles: A novel and highly active catalyst for hydrogenation and Heck reactions. *Green Chemistry.* 13, 1238–1243.
- [67] Shaabani, A., Borjian, M., & Hamidzad, M. (2015). Cobalt-chitosan: Magnetic and biodegradable heterogeneous catalyst for selective aerobic oxidation of alkyl arenes and acohols. *J Chem Sci.* 127(11), 1927-1935.
- [68] Safaiee, M., Ebrahimghasri, B., Zolfigol M., Bagheri, S., Khoshnood, A., & Alonso, D. (2018). Synthesis and application of chitosan supported vanadium oxo in the synthesis of 1,4-dihydropyridines and 2,4,6-triarylpyridines via anomeric based oxidation . *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(15), 1-12.
- [69] Radi, A., Pradhan, D., Shon, Y., & K.T.Leung. (2010). Nanoscale Shape and Size Control of Cubic, Cuboctahedral, and Octahedral Cu-Cu₂O Core-Shell Nanoparticles on Si(100) by One-Step, Templateless, Capping-Agent-Free Electrodeposition. *ACS NANO*, 4(3), 1553-1560.
- [70] Criado, C. L., & Resendéz, R. M. (2008). Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas. *Ciencia UANL*, 11(3), 244-255.

- [71] C. Salzamann, I. L. (2004). Anisotropic copper nanocrystals synthesized in a supersaturated médium: nanocrystals growth. *Langmuir*, 20(26), 11772-11777.
- [72] Sang Hoon Joo, J. Y. (2010). Size Effect of Ruthenium Nanoparticles in Catalytic Carbon Monoxide Oxidation. *Nano Letters*, 10(7), 2709-2713.
- [73] Nándor Balázs, D. F. (2010). The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 2: The key synthesis parameters influencing the particle shape and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3-4), 569-576.
- [74] S.Y.Ng, & A.H.W.Nga. (2013). One- and two-dimensional cuprous oxide nano/micro structures fabricated on highly orientated pyrolytic graphite (HOPG) by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 114, 379-386.
- [75] Carrancol, S., Diaz, J., Garcia, E., Galvain, A., et al. (2007). Study of the Crystalization Process of Cu₂O Samples from Polycrystalline Copper Platers. *4th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE 2007)*, 337-340. México.
- [76] Carrancol, S., Díaz, J., Juárez, M., & Sierra, P. (2009). Estudio de la cristalización de Cu₂O y su caracterización por difracción de rayos X, espectroscópica Raman y fotoluminiscencia. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA.*, 55(5), 393-398.
- [77] Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczyński, Z., Bychowska, A., Brzozowski, K., Thöming, J., & Stepnowski, P. (2010). Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Marine drugs*, 8(5), 1567-1636.