

INDICE

1	CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1	Fundamentos teóricos	1
1.2	Carbocatálisis	3
1.2.1	CARBONES ACTIVOS (AC)	5
1.2.2	NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED ÚNICA (CNTs)	7
1.2.3	NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE (DNPs)	9
1.2.4	GRAFENO (G)	9
1.3	Métodos de síntesis del G	10
1.3.1	SÍNTESIS DE G MEDIANTE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR (CVD).	11
1.3.2	SÍNTESIS DE G MEDIANTE EXFOLIACIÓN DEL GRAFITO	14
1.3.3	SÍNTESIS DE G MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOPOLÍMEROS FILMOGÉNICOS	15
1.4	Empleo de G en catálisis	24
1.4.1	EMPLEO DE G COMO CATALIZADORES LIBRES DE METALES	24
1.4.2	EMPLEO DE G COMO CATALIZADOR LIBRE DE METALES EN REACCIONES DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LA BIOMASA	28
1.4.3	EMPELO DE G COMO SOPORTE DE NPs METÁLICAS Y SU USO COMO CATALIZADORES	30
1.4.4	EMPLEO DE NPs SOPORTADAS SOBRE G COMO CATALIZADORES DE REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CRUZADO	35
2	CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	39
3	CAPÍTULO 3: GRAFENOS COMO CATALIZADORES LIBRES DE METAL PARA PROMOVER LA RUPTURA OXIDATIVA DE UN COMPUESTO MODELO DE LA LIGNINA.	41
3.1	Introducción	41
3.2	Resultados y discusión	43
3.2.1	INFLUENCIA DEL CATALIZADOR	44
3.2.2	INFLUENCIA DEL DISOLVENTE	47
3.2.3	ALTERACIÓN DE RESULTADOS POR FENÓMENOS DE ADSORCIÓN	50
3.2.4	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	51
3.2.5	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE OXÍGENO	52

3.2.6	INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE METALES COMO IMPUREZAS EN LA ACTIVIDAD DEL GO	55
3.2.7	DISCUSIÓN DEL MECANISMO	56
3.3	Conclusiones	59

4 CAPÍTULO 4: NANOPARTICULAS DE PALADIO SOPORTADAS EN GRAFENOS COMO CATALIZADORES PARA EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE DE HIDROSILANOS Y AMINAS.

4.1	Introducción	60
4.2	Resultados y discusión	62
4.2.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	62
4.2.2	OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	66
4.2.3	INFLUENCIA DEL SOPORTE	70
4.2.4	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Pd/G	72
4.2.5	GENERALIDAD DEL PROCESO CATALÍTICO	77
4.3	Conclusiones	79

5 CAPÍTULO 5: NANOPARTICULAS DE Ni SOPORTADAS EN GRAFENOS COMO CATALIZADORES PARA LA HIDROSILILACIÓN DE ALDEHIDOS.

5.1	Introducción	80
5.2	Resultados y discusión	82
5.2.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	82
5.2.2	OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	86
5.2.3	ESTUDIO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (Ea)	89
5.2.4	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	90
5.2.5	GENERALIDADES DEL PROCESO CATALÍTICO	92
5.3	Conclusiones	94

6 CAPÍTULO 6: NANOPARTICULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO, COMO CATALIZADOR EN EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE DE SILANOS Y ALCOHOLES.	96
6.1 Introducción	96
6.2 Resultados y discusión	98
6.2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	98
6.2.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	105
6.2.3 ESTUDIO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_a)	110
6.2.4 INFLUENCIA DEL SOPORTE	111
6.2.5 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Cu-(B)G	113
6.2.6 GENERALIDAD DEL PROCESO CATALÍTICO	115
6.2.7 DISCUSIÓN DEL MECANISMO	116
6.3 Conclusiones	117
7 CAPÍTULO 7: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) CON ORIENTACIÓN PREFERENTE (200) SOPORTADAS SOBRE GRAFENO.	119
7.1 Introducción	119
7.2 Resultados y discusión	121
7.2.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	121
7.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	123
7.2.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA	133
7.3 Conclusiones	136
8 CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES	137
9 CAPÍTULO 9: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	141
9.1 Técnicas de caracterización de catalizadores sólidos	141
9.1.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	141

9.1.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	141
9.1.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN	142
9.1.4	ANÁLISIS ELEMENTAL POR COMBUSTIÓN	143
9.1.5	ESPECTROSCOPIA DE PLASMA ICP-OES	143
9.1.5.1	Medidas de ICP-OES para determinar contenidos de metales en catalizadores	144
9.1.5.2	Medidas de ICP-OES para controlar el lixiviado del catalizador a la mezcla de reacción	144
9.1.6	ESPECTROSCOPIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO	144
9.1.7	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA POR RAYOS X	145
9.1.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN	146
9.1.9	ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE	147
9.1.9.1	Medidas de área empleando azul de metileno (MB)	147
9.1.10	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER MEDIDA POR EL MÉTODO DE ATENUACIÓN DE LA REFLEXIÓN TOTAL	148
9.1.11	MEDIDAS DE ACIDEZ DEL GO	149
9.1.12	MEDIDAS DE ADSORCIÓN DE SUSTRATOS EN LOS CATALIZADORES	149
9.2	Técnicas de análisis de mezclas de reacción	149
9.2.1	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	149
9.2.2	CROMATOGRAFÍA DE GASES	150
9.2.3	CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTOMETRÍA DE MASAS	151
9.2.3.1	Derivatización de productos mediante sililación	152
9.2.4	CROMATOGRAFÍA EN FASE LÍQUIDA DE ALTO RENDIMIENTO	153
9.2.4.1	MEDIDAS HPLC-UV	153
9.2.5	CROMATOGRAFÍA EN FASE LÍQUIDA DE ALTO RENDIMIENTO ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASA	154
9.3	Síntesis de materiales	154
9.3.1	SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	154
9.3.2	SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO)	155
9.3.3	SÍNTESIS DE GRAFENO PROCEDENTE DE ALGINATO (G)	155
9.3.4	SÍNTESIS DE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO [N(G)]	155
9.3.5	SÍNTESIS DE GRAFENO DOPADO CON BORO [B(G)]	156
9.3.6	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES GRAFÉNICOS EMPLEANDO EL MÉTODO DEL "POLIOL"	156
9.3.7	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE GRAFENO AMINADO (Pd/NH ₂ -G).	157
9.3.8	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOBRE NANOTUBOS DE CARBONOS DE PARED MULTIPLE (Pd/MWCNTs)	157
9.3.9	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE REDUCIDO (Pd/DH)	158
9.3.10	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE REDUCIDO (Cu/DH)	159

9.3.11	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA	159
9.3.12	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON BORO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA [Cu-(B)G]	160
9.3.13	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA [Cu-(N)G]	160
9.3.14	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENO DOPADO CON BORO Y NITRÓGENO MEDIANTE FORMACIÓN SIMULTÁNEA [Cu-(N,B)]	160
9.3.15	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE SILILADO	161
9.3.16	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS EN QUITOSANO	161
9.3.17	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE CARBÓN ACTIVO (Cu/AC)	161
9.3.18	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE ÓXIDO DE MAGNESIO (Cu/MgO)	162
9.3.19	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE ORIENTADAS SOBRE <i>fl</i> -G (\overline{Cu}/fl -G).	162
9.3.20	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SIN ORIENTACIÓN SOBRE <i>fl</i> -G (\overline{Cu}/fl -G).	162
9.4	Procedimientos generales de reacción	163
9.4.1	REACCIÓN DE DESPOLIMERIZACIÓN OXIDATIVA DEL MODELO DE LIGNINA 1 POR OXÍGENO EMPLEANDO ÓXIDO DE GRAFENO COMO CATALIZADOR	163
9.4.2	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE ENTRE HIDROSILANOS Y AMINAS CATALIZADO POR NANOPARTÍCULAS DE PALADIO SOPORTADAS SOBRE GRAFENO (Pd/G)	163
9.4.3	PROCEDIMIENTO GENERAL EN LA REACCIÓN DE HIDROSILILACIÓN DE ALDEHÍDOS EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL SOBRE GRAFENO (Ni/G)	164
9.4.4	PROCEDIMIENTO GENERAL SEGUIDO EN EL ACOPLAMIENTO DESHIDROGENANTE ENTRE HIDROSILANOS Y ALCOHOLES EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE GRAFENOS DOPADOS CON BORO COMO CATALIZADOR [Cu-(B)G]	164
9.4.5	REACCIÓN DE SILILACIÓN DESHIDROGENANTE DE ALCOHOLES MEDIADAS POR NANOESCAMAS DE Cu ₂ O ORIENTADAS SOPORTADAS EN <i>fl</i> -G ($\overline{Cu_2O}/fl$ -G).	165
9.4.6	REACCIÓN DE SILILACIÓN DESHIDROGENANTE DE ALCOHOLES MEDIADAS POR NANOESCAMAS DE Cu ₂ O SIN ORIENTACIÓN PREFERENTE SOPORTADAS EN <i>fl</i> -G (Cu ₂ O/ <i>fl</i> -G).	165
9.4.7	REUSABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	166
9.4.8	EXPERIMENTOS DE FILTRACIÓN EN CALIENTE	166
9.5	Caracterización de productos	167
9.5.1	PRODUCTOS CARACTERIZADOS POR LA TÉCNICA DE HPLC-MS	167
9.5.2	PRODUCTOS CARACTERIZADOS POR LA TÉCNICA DE RMN	171

RESUMENES DE LA TESIS DOCTORAL

178

