## Artículos

Diseño, síntesis y caracterización de novedosos catalizadores heterogéneos sólidos a partir de materiales renovables.



#### Marina B. Palacios

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Argentina marinap41@outlook.com

#### Paola M. Carraro

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Argentina

#### Eliana G. Vaschetto

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Argentina

## Griselda A. Eimer

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Argentina

#### Ingenio Tecnológico

vol. 7, e055, 2025 Universidad Tecnológica Nacional, Argentina ISSN-E: 2618-4931 Periodicidad: Frecuencia continua ingenio@frlp.utn.edu.ar

Recepción: 27 diciembre 2024 Aprobación: 17 marzo 2025

URL: https://portal.amelica.org/ameli/journal/266/2665247002/

Resumen: Se sintetizaron exitosamente sólidos silíceos mesoporosos a través de metodologías innovadoras y sostenibles empleando precursores renovables y rutas de síntesis más amigables para el medio ambiente (método solgel). Los materiales de partida se obtuvieron mediante síntesis hidrotérmica, utilizando una fuente de silicio extraída de la cáscara de arroz y monoestearato de glicerilo como agente porógeno. Estos materiales nanoestructurados se prepararon con diferentes contenidos de Al mediante síntesis por incorporación directa (Si/Al= 10, 30, 60 y 100) y se caracterizaron por adsorción de N2, SEM-EDS, TEM, RMN, IR-TF y adsorción de piridina acoplada a espectroscopia IR-TF. Así, la mayor incorporación de aluminio en la estructura del material se logró a partir de una relación molar inicial de Si/Al= 10, tratamiento hidrotérmico de tres días y una hora de calcinación a 550 °C. Esta característica condujo a una elevada acidez en los sólidos diseñados, la cual los convierte en atractivos catalizadores para ser aplicados en reacciones industriales de interés impulsadas por sitios ácidos.

Palabras clave: Precursores renovables, sílicas mesoporosas, sustentabilidad.

Abstract: Mesoporous siliceous solids have been successfully synthesized from innovative and sustainable methodologies, employing renewable precursors and more environmentally friendly synthesis routes (sol-gel method). The starting materials were obtained by hydrothermal synthesis, using a silicon source extracted from rice husk and glyceryl monostearate as a porogen. These nanostructured materials were prepared with different Al contents by direct incorporation synthesis (Si/Al= 10, 30, 60 and 100) and were characterized by N2 adsorption, SEM-EDS, TEM, NMR, IR-TF and pyridine adsorption coupled to IR-FT spectroscopy. Thus, the highest incorporation of aluminum in the material structure was achieved from an initial molar ratio of Si/Al= 10, hydrothermal treatment for three days and one hour of calcination at 550 °C. This feature led to a high acidity in the designed solids, which makes them attractive catalysts to be applied in industrial reactions of interest driven by acid sites.

Keywords: Renewable precursors, mesoporous silica, sustainability.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales con propiedades específicas y avanzadas puede satisfacer las actuales demandas enfocadas a la sostenibilidad de los procesos y al desempeño ecológico, reduciendo así el impacto ambiental negativo de la industria química que ha aumentado exponencialmente en los últimos años (Brun et al., 2017; Zhang et al., 2013). En este sentido, las características estructurales-superficiales de sólidos mesoestructurados tales como los silicatos mesoporosos (estructura uniforme de poros, diámetro de poro controlable entre 2 y 10 nm, altas áreas específicas de ~ 1000 m2/g, volumen de poros de ~ 1 cm3/g y capacidad de modificación química de su superficie) abren un amplio abanico de potenciales aplicaciones químicas y tecnológicas (Zhang et al., 2013). Tradicionalmente, estos materiales mesoporosos tales como MCM-41 y SBA-15, son sintetizados con diferentes precursores comerciales, empleando fuentes de silicio y agentes moldeantes de estructura para la formación de mesoporosidad. Carraro et al. (2017) han sintetizado SBA-15 a partir de tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de Silicio y Pluronic P123 como agente plantilla (Carraro et al., 2017). Cedeño et al. (2003) sintetizaron MCM-41 a partir de Ludox y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como precursores de síntesis (Cedeño et al., 2003). Molina-Conde y col., prepararon MCM-41 utilizando silicato de sodio y CTAB como porógeno (Molina-Conde et al., 2023). Estos precursores utilizados convencionalmente presentan ciertas desventajas, como un elevado costo y baja disponibilidad comercial, ya que son importados y a su vez que resultan ser tóxicos. Al mismo tiempo, su baja biodegradabilidad ha generado grandes problemas ambientales (Carraro et al., 2015; Vaschetto et al., 2023). Por esta razón, en la actualidad, ha comenzado a existir la necesidad de un enfoque alternativo de síntesis y diseño de materiales que sea económico, fácil de manejar y eficiente. En este sentido, surge énfasis en el uso de materiales de origen natural extraídos de la biomasa y/o condiciones de química suave (Método sol-gel) (Akinjokun et al., 2016). Varios estudios han informado sobre la utilización de recursos naturales como tensioactivos derivados de oleilaminas para la síntesis de sílice mesoporosa laminar (Canlas & Pinnavaia, 2012). Estas estructuras son similares a las obtenidas usando tensioactivos de alquilamina a base de petróleo. Además, N-dodecil glicina de sodio y N-dodecil de potasio se utilizaron como tensioactivos a base de aminoácidos de glicina, preparados haciendo reaccionar amina de aceite de coco con ácido monocloroacético para sintetizar estructuras hexagonales y cúbica (Xiang Wei-Dong et al., 2008). Sin embargo, la utilización de estos agentes porógenos ha promovido el deterioro de la estructura luego de la remoción de los mismos por calcinación. Asimismo ya han sido reportadas algunas sílices mesoporosas, tal como KIE-6, a partir de glicerol crudo procedente de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales para la producción de biodiesel (Lee et al., 2015; Peña et al., 2008). A su vez, el uso de monoestearato de glicerilo (MEG) ha sido propuesto también con el fin de contribuir a incrementar el tamaño de los poros eventualmente pequeños generados por el glicerol (Peña et al., 2009). Este último agente de moldeo no iónico presenta ventajas como: fácil remoción, tendencia a producir estructuras con paredes más gruesas y tamaño de partícula más pequeño, que mejoran la estabilidad y textura porosa de los materiales (Peña et al., 2009; Vaschetto et al., 2023). Por otro lado, la posibilidad de utilizar fuentes de sílice más seguras, menos costosas y más amigables con el medio ambiente ha sido investigada previamente. Entre las sílices de origen natural, como alternativa para reemplazar los precursores convencionales, se encuentran las gramíneas (Germinaeceas: bambú, trigo, maíz y avena) que contienen una alta concentración de sílice biogénica sumamente atractivas para la preparación de compuestos de silicio (Imoisili & Olusunle, 2013; Sohrabnezhad et al., 2018). La utilización de desechos agrícolas principalmente a partir de dichas gramíneas ha sido ampliamente desarrollada hasta el momento en la síntesis de materiales (Carraro et al., 2021; Pieła et al., 2020). La cáscara de arroz (RH) es un material de desecho agrícola orgánico generado como subproducto de las operaciones de molienda de arroz y contiene

una alta pureza de sílice (Sohrabnezhad et al., 2018). En la literatura, varios autores han informado del uso de cáscaras de arroz tratadas y no tratadas en la preparación de nuevos materiales porosos como carbonos mesoporosos (Yeletsky et al., 2009), zeolitas (Panpa & Jinawath, 2009) y compuestos moldeados de carbono/ sílice micro y mesoporosos (Kumagai et al., 2010). La ceniza de cáscara de arroz (RHA), derivada de la quema de RH y compuesta predominantemente de sílice pura (87-97 %), es altamente porosa, liviana y tiene un área de superficie externa muy alta; tales características químicas la hacen potencialmente valiosa (Ding et al., 2005). En este sentido, la extracción de sílice de RHA, como silicato de sodio, se puede lograr mediante calcinación a baja temperatura y tratamiento químico (Carraro et al., 2021). Así, esta alternativa podría hacer frente a los inconvenientes originados por el uso de silicato de sodio, principal precursor para la producción de sílice, donde actualmente se fabrica fundiendo arena de cuarzo con carbonato de sodio a 1300 °C y condiciones de alta presión (Ahmed & Adam, 2007). Por otro lado, estos materiales pueden obtener cierta actividad al ser modificados con diferentes metales y así poder ser aplicados como catalizadores en muchas reacciones químicas (Martín-Aranda & Čejka, 2010). Una característica deseada es la de aportarle cierta acidez a los sólidos sintetizados requerida para varias reacciones de interés. Materiales como SBA-15 y MCM-41, se han modificado con heteroátomos (Al, Ti, Ga, etc.) a través de un puente covalente Si-O-M para generar sitios ácidos dentro de la estructura de los mismos (Adam et al., 2012; Cai et al., 2022; Collard et al., 2014; Lin et al., 2008). En general, la síntesis directa implica una sustitución isomórfica que incrusta los heteroátomos metálicos en la estructura con alta dispersión y permite el control de la acidez (Luan et al., 1995; Martín-Aranda & Čejka, 2010). El número de sitios ácidos, la fuerza y el tipo de acidez, pueden ser controlados variando la cantidad y dispersión de átomos metálicos en la estructura de los sólidos (Weglarski et al., 1996). A su vez, la acidez superficial puede variar según la coordinación del ion metálico añadido así como la cantidad de ion dopante (Vaschetto et al., 2014).

En este estudio, se abordó el diseño, síntesis y caracterización de novedosos sólidos silíceos mesoporosos a través de metodologías ecoamigables (método sol-gel) y el uso de precursores renovables tales como RHA como una fuente natural y menos costosa de sílice y MEG como agente porógeno económico y accesible comercialmente. Los materiales fueron modificados, mediante síntesis hidrotérmica directa, con distintas proporciones de aluminio (Si/Al= 10, 30, 60 y 100) con el fin de aumentar la acidez y consecuentemente la actividad catalítica específica. Posteriormente, las características estructurales, texturales, superficiales y químicas de los mismos fueron analizadas a través de diversas técnicas instrumentales. Este enfoque permitió investigar la mesoporosidad en la estructura, la introducción de aluminio según su estado de coordinación dentro del material, junto con el tipo y fuerza ácida generada en los sólidos mesoestructurados. Así, las propiedades observadas en estos nuevos materiales pueden convertirlos en potenciales catalizadores para ser empleados en reacciones de gran interés industrial.

# DESARROLLO

## Preparación de sílice de cascarilla de arroz

En primer lugar, las cascarillas de arroz fueron lavadas con agua destilada para eliminar primeras impurezas. Dichas cascarillas limpias se trataron con una solución acuosa de ácido nítrico 1 M bajo agitación para reducir impurezas metálicas. Luego, se las lavó con agua destilada hasta pH neutro. Las cascarillas de arroz tratadas con ácido se secaron en estufa a 100 °C y calcinaron a 800 °C durante 6 h en mufla. 5 gr de ceniza de cascarilla de arroz (RHA) se mezclaron con una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 M. bajo agitación a 80°C durante un período de 18 h. Finalmente, la mezcla resultante se filtró para separar el sobrenadante. Este sobrenadante se nombró como RHA-SiO2.

AmeliCA

## SÍNTESIS DE MATERIALES

Los materiales mesoporosos silíceos se prepararon mediante el método de tratamiento hidrotérmico e incorporación directa del metal. Se utilizó el silicato extraído (RHA-SiO2) como precursor de sílice, monoestearato de glicerilo (MEG) como plantilla y etanol como disolvente. Se utilizó una solución de HCl (2 M) para el ajuste del pH (pH=2) y fluoruro de sodio (NaF) como favorecedor de la reacción de condensación de la sílice. Se utilizó aluminato de sodio (NaAlO2.0,2H2O, Johnson Matthey) como fuente de aluminio. Los sólidos se sintetizaron a partir de gel de composición molar: Si/MEG= 5 y Si/Al= 10 a 100. El procedimiento de síntesis fue el siguiente: El MEG se disolvió en etanol a temperatura controlada (60 °C). Luego se agregó la solución de silicato de sodio con ácido clorhídrico 2 M. Se incorporó NaF bajo agitación y luego se agregó la fuente de aluminio manteniendo el gel de síntesis bajo agitación vigorosa a 60 °C durante 3 h. Posteriormente, el gel se sometió a tratamiento hidrotérmico a 85 °C durante 3 días. La composición del gel fue Si: HCl: etanol: NaOH: MEG= 1: 4: 34: 3: 0,2. El sólido final se filtró, se lavó con solución de etanol-H2O y se secó durante la noche. Todas las muestras se calcinaron a 550 °C bajo flujo de aire. Luego, se analizó la influencia del tiempo de calcinación en la incorporación de aluminio, evaluando para una muestra representativa (Si/Al=10), diferentes tiempos de calcinación (sin calcinar, calcinación durante 1 h, 3 h y 6 h a 550 °C). Las muestras se denominaron Al-M(x)-MEG donde "x" es la relación molar inicial Si/Al (10, 30, 60 y 100). La matriz silícea se identificó como M-MEG.

## CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados texturalmente mediante isotermas de adsorción-desorción de N2 a 77 K utilizando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 plus versión 2.00. Las muestras fueron previamente desgasificadas al vacío a 250 °C durante 6 h. El área superficial específica (BET) fue calculada utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller en el rango de presión de p/p0: 0,01 – 0,25. El volumen de poro y la distribución del tamaño de poro (PSD) fueron determinados por el método de Villaroel-Barrera-Sapag (VBS). Además, los sólidos fueron analizados por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con un JEOL JEM 2100-plus, voltaje de trabajo: 120 kV. Una pequeña gota de la dispersión (muestra en una solución de agua-etanol al 50 %) fue depositada sobre una rejilla de cobre y luego evaporada en aire a temperatura ambiente. Las determinaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) de los materiales se obtuvieron en un FeSEM de Karl Zeiss con detector de electrones secundarios tipo in-lens y el EDS con un detector Brand Oxford modelo Aztec 80mm2. Se aplicó una cobertura de oro para hacer conductoras las muestras. El voltaje de aceleración fue de 20 kV. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV400-IIIHD. Los espectros de RMN MAS de 27 Al se registraron en una sonda de 3,2 mm, con longitud de pulso  $<\pi/12$ , y retardo de reciclado de 1 s, centrifugando las muestras a 20 kHz. Los espectros IR-TF en la región de vibración reticular se realizaron utilizando un Nicolet iS10, Thermo Scientific con la técnica de obleas de KBr 0,05 %. Los espectros de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se registraron en un espectrómetro K-Alpha Thermo Scientific utilizando radiación de Al (12kV) operando con un analizador de 128 canales. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue inferior a 1,10-9 mbar. Los espectros se normalizaron en la línea C1s (284,8 eV) del Carbono adventicio. Finalmente, el espectro de diferencia para cada muestra se obtuvo restando el fondo registrado previamente. Además, para evaluar la fuerza y el tipo de sitios ácidos, se llevaron a cabo mediciones espectrales IR-TF de piridina adsorbida en las muestras. Se prepararon pastillas autoportantes de las muestras (~20 mg y 13 mm de diámetro), se colocaron en una celda termostatizada con ventanas de CaF2 conectadas a una línea de vacío y se evacuaron durante 7h a 400°C bajo

vacío dinámico; la presión residual fue menor a 10–3 Pa. Después de enfriar a temperatura ambiente, se registró el espectro de cada muestra (espectro de fondo) y la pastilla sólida se expuso a vapores de piridina (Sintorgan, 99% de pureza) hasta que el sistema se saturó a 46 mm Hg a temperatura ambiente. El tiempo de contacto a esta presión fue de 12 h. Posteriormente se registró un espectro IR de la piridina adsorbida a temperatura ambiente y se obtuvieron los espectros IR subsiguientes luego de la desorción de piridina por evacuación durante 1 h a 50, 100 y 200 °C.

# Resultados y discusión

# Sílice de la ceniza de cascarilla de arroz

La composición de la ceniza de cáscara de arroz (RHA) fue estudiada por análisis EDS, resultando con una pureza del ~ 98% y pequeñas cantidades de impurezas metálicas como Mg, K, Cl, Ca, Cu y Mn. Se evaluó la composición de una muestra de RHA calcinada lavada solo con agua y otra resultante del lavado con ácido. La RHA calcinada y pretratada con ácido mostró la menor cantidad de impurezas, lo que evidencia la importancia del lavado ácido, para obtener una sílice limpia de componentes secundarios como tierra, polvo e impurezas.

# ANÁLISIS TEXTURAL, ESTRUCTURAL Y QUÍMICO

Las propiedades texturales de los sólidos fueron evaluadas mediante fisisorción de N2 a 77 K. La Figura 1 (A) muestra las isotermas de adsorción-desorción de N2 de las muestras con diferentes relaciones Si/Al junto con la matriz silícea. Cabe señalar que para comparar los diferentes materiales, las curvas se han desplazado en el eje y. Todas las muestras presentaron isotermas del tipo IV con bucles de histéresis de H2 (b) según la clasificación IUPAC 2015, siendo típicas de estructuras mesoporosas con forma y tamaño de poro no uniforme (Thommes et al., 2015). Este bucle de histéresis resulta característico de materiales que tienen poros "cuello de botella" con diferentes tamaños y forma, específicamente cuellos de distribución de tamaño amplio y cuerpos de tamaño regular (Grosman & Ortega, 2008). Cabe destacar que el cambio de forma en el bucle de histéresis para los materiales con diferentes relaciones Si/Al, en comparación con el de M-MEG, indica modificaciones en la geometría porosa. En todas las muestras, el aumento de la adsorción, característico de la condensación capilar dentro de los mesoporos, ocurre en un amplio rango de presiones relativas (alrededor de 0,4 - 0,9) en lugar de a una presión específica. Este hecho indicaría una distribución de tamaño de poro relativamente ancha, principalmente para las muestras con mayor contenido de Al. Además, la etapa de condensación capilar ocurre a una presión relativa más baja para las muestras Al-M(10)-MEG y Al-M(30)-MEG, en comparación con la sílice pura M-MEG y los otros sólidos. Esto indica una disminución en el diámetro de poro (Betiha et al., 2011) que se observa en el gráfico de PSD (Figura no mostrada). Así mismo, teniendo en cuenta que el cierre del bucle de histéresis para la muestra Al-M(10)-MEG ocurre a una presión de equilibrio de condensación/ebullición de N2 a p/p0 = 0.42, no se podría descartar un mecanismo de desorción que involucre cavitación (Rasmussen et al., 2010). Además, en los sólidos con mayor contenido de aluminio, se observan dos pendientes de desorción a diferentes presiones relativas en los ciclos de histéresis, indicando dos principales contribuciones en la distribución de tamaño de poro. En la tabla 1 se reporta el tamaño de poro promedio de mayor contribución.



Figura 1.

(A) Isotermas de adsorción-desorción de N2 a 77 K de los sólidos sintetizados: A)M-MEG, B) Al-M(100)-MEG, C) Al-M(60)-MEG, D) Al-M(30)-MEG; E) Al-M(10)-MEG. (B) Imagen de TEM de Al-M(10)-MEG. (C) Imagen de TEM de M-MEG.

El área superficial obtenida a partir de las isotermas (Tabla 1) fue de alrededor de 260 a 471 m2/g, característica para este tipo de sólidos, corroborando los resultados mencionados anteriormente. Además, los diámetros de poro calculados por el método VBS (Villarroel-rocha et al., 2014) fueron típicos de materiales mesoporosos, siendo menores en sólidos con mayor contenido de aluminio incorporado en el gel.

| Muestra      | Área superficial<br>(BFT) | Diámetro de poro | Contenido teórico<br>de Al (%p/p) | Contenido de Al $\binom{9}{p} \binom{p}{p}^{b}$ |
|--------------|---------------------------|------------------|-----------------------------------|---|
|              |                           | (nm)             | uc /u (/op/p)                     | (%p/p)  |
| Al-M(10)-MEG | 393                       | 7,11             | 2,81                              | 2,93  |
| Al-M(30)-MEG | 474                       | 8,50             | 0,90                              | 0,85  |
| Al-M(60)-MEG | 340                       | 10,70            | 0,47                              | 0,33  |
| Al-M(100)-   | 396                       | 10,15            | 0,10                              | 0,10  |
| MEG          |                           |                  |                                   |   |
| M-MEG        | 260                       | 8,50             | -                                 | -   |

Tabla 1. Propiedades texturales-fisicoquímicas y datos IR de sólidos sintetizados.

a Calculado por PSD. b Calculado por EDS. A su vez, las estructuras mesoporosas fueron confirmadas por TEM. Las imágenes de materiales representativos se muestran en la Figura 1 (B) y (C), donde la vista en dirección perpendicular al arreglo de poros muestra la presencia de mesocanales rectos dispuestos a lo largo del eje. A su vez, a través de una vista frontal de los poros, la disposición hexagonal de los mesoporos unidireccionales ha sido observada en diversas zonas (Elías et al., 2012; Vaschetto et al., 2023, Carraro et al., 2017). Este hecho coincide con los resultados obtenidos de las isotermas para materiales no homogéneos (Figura 1(A)).

La Figura 2 muestra los espectros IR-TF de los materiales sintetizados en el rango de 1600-400 cm-1, donde las bandas características de materiales mesoporosos (1243, 1081, 800 y 458 cm-1) están presentes en todas las muestras (Vaschetto et al., 2018; Vaschetto et al., 2013b). Las bandas de absorción a 1081 y 1243 cm-1 se deben a modos de estiramiento asimétricos internos y externos del enlace Si-O, mientras que las bandas a 800 y 458 cm-1 se asignan a estiramiento simétrico y flexión tetraédrica de dicho enlace. A su vez, todos los sólidos exhibieron una banda alrededor de 960 cm-1 debida a la vibración del estiramiento Si-O en los grupos Si-O-H de los sitios de defecto presentes en la estructura mesoporosa. Sin embargo, varios autores han atribuido esta señal a la incorporación de heteroátomos en la estructura (Eimer et al., 2003). Es así, que dicha banda puede ser interpretada en términos del solapamiento de las vibraciones de estiramiento Si-O tanto en los grupos Si-O-H como en las unidades Si-O-Al. Luego, se analizó la variación de la relación entre las absorbancias integradas de las bandas a 960 y 800 cm-1 con el fin de evidenciar la presencia de aluminio incorporado en la estructura. Los valores de dichas relaciones (no mostrados) reflejan que cuanto mayor es el contenido de metal utilizado en la síntesis, mayor es dicha relación, pudiéndose considerar como una prueba de esta incorporación (Vaschetto et al., 2013a). Este fenómeno resulta consistente con los resultados obtenidos por SEM-EDS (Tabla 1), donde el aumento del contenido de aluminio es consistente con el porcentaje teórico de aluminio a incorporar.



Figura 2.

Espectros IR-TF en el rango de 1600-400 cm-1 para todos los sólidos sintetizados: A) M-MEG, B) Al-M(100)-MEG, C) Al-M(60)-MEG, D) Al-M(30)-MEG, E) Al-M(10)-MEG.

Se realizaron mediciones de RMN de 27Al para distinguir entre la coordinación tetraédrica y octaédrica del aluminio, con el fin de establecer el grado de sustitución del mismo (sitios tetraédricos) en la estructura de sílice. Además, con el fin de analizar la influencia del proceso de calcinación con respecto al grado de incorporación de las diferentes especies de aluminio, se eligió Al-M(10)-MEG como muestra representativa y se realizó un seguimiento por RMN (figura no mostrada) para diferentes tiempos de calcinación (sin calcinación, calcinación durante 1 h, 3 h y 6 h a 550 °C). En primera instancia, el estudio de RMN del material no calcinado presentó proporciones similares de Al tetraédrico y octaédrico. Posteriormente, bajo un proceso de calcinación durante 1 h a 550 °C, se observó un aumento de la señal del aluminio incorporado en la red del material (Al tetraédrico) mientras que la señal del Al octaédrico disminuyó. Mediante calcinación durante 3 y 6 h, no se observó una mayor incorporación de aluminio a la estructura del sólido. Por este motivo, se definió 1 h como el tiempo óptimo para la calcinación de todas las muestras. Así, el tiempo de calcinación junto con el tratamiento hidrotérmico (Vaschetto et al., 2013a; Vaschetto et al., 2023) aparecen como factores importantes para favorecer la incorporación de Al, desde un entorno octaédrico hacia la coordinación tetraédrica dentro de la estructura del material.

La Figura 3 muestra los espectros de RMN de las muestras sintetizadas con diferentes contenidos de aluminio y una hora de calcinación. En la misma, se observó un pico alrededor de  $50 \pm 2$  ppm correspondiente al aluminio coordinado tetraédricamente en la estructura (reemplazando al Si en la red) y un pico a  $0 \pm 2$  ppm atribuido al aluminio extrared coordinado octaédricamente (Eimer et al., 2002; Vaschetto et al., 2013b; Vaschetto et al., 2023). Analizando esta figura y asumiendo que las cantidades de aluminio tetraédrico y octaédrico son proporcionales a sus respectivas intensidades de resonancia, es notable el predominio de aluminio extrared en las muestras sintetizadas con la mayor relación inicial Si/AI.



Figura 3. Espectros RMN de los sólidos con diferentes contenidos de aluminio.

Así mismo, se puede observar que la proporción relativa de Al coordinado tetraédrico dentro de la estructura, AlTd% (calculada a partir de las intensidades integradas de los picos de RMN y mostrada en la Tabla 2), es mayor para las muestras sintetizadas con la mayor cantidad de Al. El % de Al tetraédrico en las muestras, calculado a partir de AlTd% multiplicado por el contenido de Al (determinado por SEM-EDS), también se muestra en la Tabla 2. Como se evidencia en la Tabla 2 y la Figura 3, empleando el método de síntesis presentado aquí, que involucra tratamiento hidrotérmico y 1 h de calcinación final del material, se pueden incorporar y estabilizar altas cantidades de Al tetraédrico (cerca de 2,7 % en peso) dentro de la red del mismo.

Tabla 2. Datos RMN de aluminio incorporado en los materiales.

| Muestra      | $\mathrm{Al}_{\mathrm{Td}}(\%)^{\mathrm{a}}$ | Al <sub>Od</sub> (%) <sup>a</sup> | Porcentaje de<br>Al tetraédrico<br>Al <sub>Td</sub> (% p/p) |  |
|--------------|--|-----------------------------------|---|--|
| Al-M(10)-MEG | 91,6   | 8,4                               | 2,69  |  |
| Al-M(30)-MEG | 55,3   | 44,7                              | 0,47  |  |
| Al-M(60)-MEG | 39,6   | 61,4                              | 0,13  |  |
| Al-M(100)-   | 23.9   | 76.1                              | 0.02  |  |
| MEG          | 23,7   | /0,1                              | 0,02  |  |

a Calculado por RMN.

Se empleó el análisis por XPS para obtener información sobre la identificación de especies y el estado químico del metal en los materiales mesoporosos. El espectro general (figura no mostrada) para los sólidos determinó la presencia de O, Si y Al (Cedeño et al., 2003). Las señales obtenidas de los espectros XPS en la región de O 2p y Si 2p para M-MEG y muestras representativas con diferentes contenidos de Al se muestran en la Tabla 3. La muestra M-MEG contiene un único pico para la señal de O 2p centrado en 533,3 eV, que corresponde principalmente a la fotoemisión de O 2p de los átomos de oxígeno presentes en el soporte silíceo (Si-O-Si) (Bedoya et al., 2022). En las muestras que contienen Al, las señales correspondientes al O 2p presentan un desplazamiento, probablemente debido a la presencia de Al en la estructura, donde un pico amplio se observa centrado en ~539,4 - 539,7 eV y un hombro a aproximadamente 533 eV. Esta última señal resulta más intensa a medida que aumenta el contenido de Al. Por otro lado, la muestra M-MEG contiene un único pico correspondiente a Si 2p centrado en 103 eV, característico de silicatos mesoporosos (Cedeño et al., 2003). La energía de enlace de Si 2p en muestras que contienen Al es mayor que la de la muestra M-MEG. Esta diferencia en las energías de enlace podría atribuirse al efecto de carga que ocurre cuando se incorpora Al a la estructura (Barr, 1990). A su vez, en las muestras con Al, el pico principal presenta un hombro, el cual es más intenso a medida que aumenta el contenido de Al. Dicho pico principal es asignado a especies Si+4 en enlaces Si-O-Si y el hombro a 104-108 eV podría estar asociado al enlace Si-O-Al. Así, esta técnica de caracterización permitió confirmar una vez más las modificaciones que sufre la red debido a la presencia de aluminio en el sólido, las cuales se evidencian a través de cambios en las energías de enlace y aparición de nuevas bandas en los espectros.

| Tabla 3.                                      |
|---|
| Energías de enlace de sólidos representativos |

| Muestras     | Señal O 2p (eV) |        | Señal Si 2p (eV) |        |
|--------------|-----------------|--------|------------------|--------|
| M-MEG        | 533,30          | -      | 103,00           | -      |
| Al-M(60)-MEG | 533,04          | 539,40 | 110,00           | 104,30 |
| Al-M(10)-MEG | 533,50          | 539,70 | 110,70           | 108,30 |

Finalmente, las muestras fueron analizadas por adsorción/desorción de piridina seguida de Espectroscopia Infrarroja para detectar la presencia y naturaleza de sitios ácidos. La Figura 4 muestra los espectros IR-TF en el rango de 1400-1700 cm-1 después de la adsorción de piridina a temperatura ambiente para todas las muestras. Se sabe que la piridina puede formar enlaces hidrógeno con los grupos silanoles presentes en la estructura, cuyos hidroxilos no son capaces de protonar la piridina. Así, todos los materiales mostraron bandas a 1597 y 1447 cm-1, que podrían asignarse a piridina unida a grupos silanoles. Sin embargo, de acuerdo con la literatura (Vaschetto et al., 2013b; Vaschetto et al., 2023) la formación de un aducto de tipo Lewis con piridina adsorbida se identifica por bandas de absorción IR a 1600-1620 y 1445-1455 cm-1. Por lo tanto, las bandas mencionadas en 1597 y 1447 cm-1, en muestras modificadas con Al, podrían deberse a la superposición de señales correspondientes a la piridina unida al silanol y asociada a sitios ácidos de Lewis. Además, también se observó una señal a 1632 cm-1 en todas las muestras, que puede atribuirse a la interacción de la piridina con sitios ácidos de Brønsted (Gijzeman et al., 2004), siendo más intensa para las muestras con mayor contenido de aluminio. Estos sitios de Brønsted pueden generarse por un efecto inductivo en la red del material debido a la incorporación de Al. Por lo tanto, los cambios en la densidad electrónica alrededor del Si, debido al desequilibrio de carga o la deformación local de la estructura resultante de la introducción de Al, pueden debilitar el enlace SiO-H mejorando su fuerza ácida. Por otra parte, se observa que la señal a 1490 cm-1, que puede considerarse como la suma de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, es más intensa a medida que aumenta la presencia de aluminio en el material (Parry, 1963; Vaschetto et al., 2018).



#### Figura 4

Espectros IR-TF de todas las muestras después de la adsorción de piridina a temperatura ambiente. A) M-MEG, B) Al-M(100)-MEG, C) Al-M(60)-MEG, D) Al-M(30)-MEG, E) Al-M(10)-MEG .

Además, se llevaron a cabo mediciones de IR para las muestras de Al-M(10)-MEG y M-MEG después de la adsorción de piridina y posterior desorción a temperatura ambiente, 50, 100 y 200 °C (Figura no mostrada). La muestra Al-M(10)-MEG presentó una alta proporción de sitios ácidos de Brønsted, sin embargo, esta señal comenzó a desaparecer bajo desorción a 50 °C, revelando que dichos sitios son de carácter débil (Vaschetto et al., 2013b). Por otro lado, las absorbancias integradas de las bandas a 1597 y 1447 cm-1 son más intensas para la muestra Al-M(10)-MEG que para el material puramente silíceo, evidenciando la presencia de piridina unida a sitios ácidos de Lewis en la muestra que contiene Al. Tras la desorción a 200 °C, dichas bandas aún se pueden observar en la muestra Al-M(10)-MEG, mientras que desaparecen en el material silíceo puro (que no presenta sitios de Lewis). Este hecho, además de confirmar una vez más la presencia de sitios Lewis, indica que estos sitios son moderadamente fuertes.

## Conclusiones

Se logró sintetizar exitosamente sólidos silíceos mesoporosos a partir de la utilización de MEG como porógeno y cascarilla de arroz como fuente de silicio, ambos precursores renovables, de menor costo y ampliamente disponibles. Los materiales fueron preparados empleando metodologías ecoamigables y sencillas como el método sol-gel. A su vez, por incorporación directa y tratamiento hidrotérmico, se llevó a cabo la introducción de heteroátomos en el gel de síntesis. Las condiciones para la obtención de dichos sólidos condujeron a la formación de mesoporosidad en los mismos, evidenciada por estudios de isotermas de adsorción/desorción N2 y análisis TEM. La introducción y presencia del aluminio, fue comprobada por SEM-EDS, RMN, IR-TF y XPS. A su vez, el tratamiento hidrotérmico junto con el tiempo de calcinación favorecieron la incorporación de Al en una coordinación tetraédrica en el material. La muestra Al-M(10)-MEG (relación molar Si/Al=10) sintetizado bajo tres días de tratamiento hidrotermal y una hora de calcinación, presentó la mayor incorporación de aluminio dentro de la estructura. Así mismo, se observó que los materiales con Al presentaron cierta acidez. El material con la menor relación Si/Al presentó una mayor proporción de sitios ácidos de Lewis de fuerza moderada y una proporción considerable de sitios ácidos de Brønsted de carácter débil. De esta manera, los avances de la tecnología química y la ingeniería de procesos presentan gran potencial para aportar sostenibilidad a los procesos de síntesis de materiales, a través de la implementación de precursores sustentables (agente plantilla y fuente de silicio) junto con la aplicación de metodologías menos severas, más simples y ecológicas, haciéndolos aptos para diversas reacciones industriales que necesiten sitios ácidos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen al CONICET y a UTN-FRC por el apoyo financiero.

# **Referencias Bibliográficas**

- Adam, F., Appaturi, J. N., & Iqbal, A. (2012). The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress. *Catalysis Today*, 190(1), 2–14. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.056
- Ahmed, A. E., & Adam, F. (2007). Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3), 284–295. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.055
- Akinjokun, A. I., Ojumu, T. V., & Ogunfowokan, A. O. (2016). Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material. *Microporous and Mesoporous Materials*. https://doi.org/10.5772/63463
- Barr, T. L. (1990). The nature of the relative bonding chemistry in zeolites: An XPS study. *Zeolites*, *10*(8), 760–765. https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90058-Y
- Bedoya, J. C., Valdez, R., Cota, L., Alvarez-Amparán, M. A., & Olivas, A. (2022). Performance of Al-MCM-41 nanospheres as catalysts for dimethyl ether production. *Catalysis Today*, 388–389(February), 55–62. https:// doi.org/10.1016/j.cattod.2021.01.010
- Betiha, M. A., Mahmoud, S. A., Menoufy, M. F., & Al-sabagh, A. M. (2011). Applied Catalysis B : Environmental One-pot template synthesis of Ti – Al-containing mesoporous silicas and their application as potential photocatalytic degradation of chlorophenols. "Applied Catalysis B, Environmental," 107(3–4), 316–326. https:// doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.030
- Brun, N., Hesemann, P., & Esposito, D. (2017). Expanding the biomass derived chemical space. *Chemical Science*, 8(7), 4724–4738. https://doi.org/10.1039/c7sc00936d
- Cai, W., Ni, X., Meng, F., Sun, L., Wang, R., & Lin, S. (2022). From Al-SBA-15 to Ga-SBA-15: Morphology and acidity evolution in the acid-free synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 335, 111823. https://doi.org/ 10.1016/J.MICROMESO.2022.111823
- Canlas, C. P., & Pinnavaia, T. J. (2012). RSC Advances Bio-derived oleyl surfactants as porogens for the sustainable synthesis of micelle-templated mesoporous silica {.7449-7455. https://doi.org/10.1039/c2ra21023a
- Carraro, P. M., Benzaquén, T. B., & Eimer, G. A. (2021). Eco-friendly synthesis of nanostructured mesoporous materials from natural source rice husk silica for environmental applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 23707–23719. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11043-0
- Carraro, P. M., Eimer, G. A., & Oliva, M. I. (2015). Influence of the Synthesis Time in the Textural and Structural Properties of Ni-Containing Mesoporous Materials. *Procedia Materials Science*, *8*, 561–566. https://doi.org/ 10.1016/j.mspro.2015.04.109
- Carraro, P. M., García Blanco, A. A., Chanquía, C., Sapag, K., Oliva, M. I., & Eimer, G. A. (2017). Hydrogen adsorption of nickel-silica materials: Role of the SBA-15 porosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 62–71. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.03.057
- Cedeño, L., Hernandez, D., Klimova, T., & Ramirez, J. (2003). Synthesis of Nb-containing mesoporous silica molecular sieves: Analysis of its potential use in HDS catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 241(1–2), 39–50. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00429-5
- Collard, X., Li, L., Lueangchaichaweng, W., Bertrand, A., Aprile, C., & Pescarmona, P. P. (2014). Ga-MCM-41 nanoparticles: Synthesis and application of versatile heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 235, 184–192. https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2014.02.055

- Ding, T. P., Ma, G. R., Shui, M. X., Wan, D. F., & Li, R. H. (2005). Silicon isotope study on rice plants from the Zhejiang province, China. *Chemical Geology*, 218(1-2 SPEC. ISS.), 41–50. https://doi.org/10.1016/ j.chemgeo.2005.01.018
- Eimer, G. A., Pierella, L. B., Monti, G. A., & Anunziata, O. A. (2002). Synthesis and characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 mesoporous materials. *Catalysis Letters*, 78(1–4), 65–75. https://doi.org/10.1023/A:1014924332500
- Eimer, G. A., Pierella, L. B., Monti, G. A., & Anunziata, O. A. (2003). Preparation and characterization of aluminium containing MCM-41. 4, 118–123. https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00008-6
- Elías, V., Sabre, E., Sapag, K., Casuscelli, S., & Eimer, G. (2012). Influence of the Cr loading in Cr/MCM-41 and TiO 2/Cr/MCM-41 molecular sieves for the photodegradation of Acid Orange 7. *Applied Catalysis A: General*, 413–414, 280–291. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.019
- Gijzeman, O. L. J., Mens, A. J. M., Van Lenthe, J. H., Mortier, W. J., & Weckhuysen, B. M. (2004). The effect of chemical composition and structure on XPS binding energies in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154 B, 1385–1392. https://doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80654-2
- Grosman, A., & Ortega, C. (2008). Capillary Condensation in Porous Materials . Hysteresis and Interaction Mechanism without Pore Blocking / Percolation Process. Figure 2, 3977–3986.
- Imoisili, E. A. O. P. E., & Olusunle, S. O. O. (2013). Extraction and characterization of Amorphous Silica from Corn Cob Ash by Sol-Gel Method. 3(4), 68–73.
- Kumagai, S., Ishizawa, H., Aoki, Y., & Toida, Y. (2010). Molded micro- and mesoporous carbon/silica composite from rice husk and beet sugar. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 270–277. https://doi.org/10.1016/ j.cej.2009.10.016
- Lee, D., Jin, M., Park, J. C., Lee, C., Oh, D., Lee, S., Park, J., & Park, J. (2015). Waste-Glycerol-Directed Synthesis of Mesoporous Silica and Carbon with Superior Performance in Room-Temperature Hydrogen Production from Formic Acid. *Nature Publishing Group, October*, 1–11. https://doi.org/10.1038/srep15931
- Lin, K., Pescarmona, P. P., Vandepitte, H., Liang, D., Van Tendeloo, G., & Jacobs, P. A. (2008). Synthesis and catalytic activity of Ti-MCM-41 nanoparticles with highly active titanium sites. *Journal of Catalysis*, 254(1), 64–70. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2007.11.017
- Luan, Z., Cheng, C., Zhou, W., & Klinowski, J. (1995). Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum. 1018–1024.
- Martín-Aranda, R. M., & Čejka, J. (2010). Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves. *Topics in Catalysis*, 53(3–4), 141–153. https://doi.org/10.1007/s11244-009-9419-6
- Molina-Conde, L. H., Suárez-Méndez, A., Pérez-Estrada, D. E., & Klimova, T. E. (2023). Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane. *Applied Catalysis* A: General, 663(May). https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119313
- Panpa, W., & Jinawath, S. (2009). Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 389-394. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.029
- Parry, E. P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2(5), 371–379. https://doi.org/10.1016/0021-9517(63)90102-7

- Peña, J. D., Cardona, E. M., Marín, J. M., & Rios, L. A. (2009). Producción de sílice mesoporosa empleando monoestearato de glicerol como porógeno oleoquímico. *Informacion Tecnologica*, 20(6), 67–74. https://doi.org/ 10.1612/inf.tecnol.4109cit.08
- Peña, J., Procesos, G., & Aplicados, F. (2008). Synthesis of Silicon Oxide With High Superficial Area and Porosity Through Sol-Gel Technique Using Glycerol and Glyceryl Monostearate As Templates Eliana Cardona Luis Rios. *Año*, 75, 207–216.
- Pieła, A., Żymańczyk-duda, E., Brzezińska-rodak, M., & Duda, M. (2020). Bioorganic Chemistry Biogenic synthesis of silica nanoparticles from corn cobs husks. Dependence of the productivity on the method of raw material processing. *Bioorganic Chemistry*, 99(October 2019), 103773. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103773
- Rasmussen, C. J., Vishnyakov, A., Thommes, M., Smarsly, B. M., Kleitz, F., & Neimark, A. V. (2010). Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores. 26(12), 10147–10157. https://doi.org/10.1021/ la100268q
- Rodrigues, S., Uma, S., Martyanov, I. N., & Klabunde, K. J. (2004). Visible light induced photocatalytic activity for degradation of acetaldehyde using transition metal incorporated Al-MCM-41 (aluminum doped silica zeolitic material). 165, 51–58. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.11.010
- Sohrabnezhad, S., Jafarzadeh, A., & Pourahmad, A. (2018). Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. *Materials Letters*, 212, 16–19. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.059
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. https://doi.org/10.1515/ PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS
- Vaschetto, Ochoa Rodríguez, Pérez Pariente, E. (2023). Engineering more sustainable catalysts based in ecological and economic synthesis routes from renewable raw material: Novel mesoporous silicas for remediation technologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 360, 112719. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2023.112719
- Vaschetto, E. G., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2018). Acidity versus catalytic activity in bi-structured nanomaterials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 268(November 2017), 170–177. https://doi.org/10.1016/ j.micromeso.2018.04.028
- Vaschetto, E. G., Casuscelli, S. G., Ferrero, G. O., & Eimer, G. A. (2023). Design of catalysts with controlled porosity and variable acidity for the synthesis of industrialized products. *Chemical Physics Letters*, 825(May), 140611. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140611
- Vaschetto, E. G., Monti, G. A., Herrero, E. R., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2013). Influence of the synthesis conditions on the physicochemical properties and acidity of Al-MCM-41 as catalysts for the cyclohexanone oxime rearrangement. *Applied Catalysis A: General*, 453, 391–402. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.016
- Vaschetto, E., Monti, G. A., Herrero, E. R., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2013). Applied Catalysis A : General Influence of the synthesis conditions on the physicochemical properties and acidity of Al-MCM-41 as catalysts for the cyclohexanone oxime rearrangement. "Applied Catalysis A, General," 453, 391–402. https://doi.org/10.1016/ j.apcata.2012.12.016
- Vaschetto, E., Pecchi, G. A., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2014). Nature of the active sites in Al-MCM-41 nanostructured catalysts for the selective rearrangement of cyclohexanone oxime toward ε-caprolactam. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 110–116. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.030

- Villarroel-rocha, J., Barrera, D., & Sapag, K. (2014). Microporous and Mesoporous Materials Introducing a selfconsistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, 200, 68–78. https://doi.org/10.1016/ j.micromeso.2014.08.017
- Weglarski, J., Datka, J., He, H., & Klinowski, J. (1996). IR spectroscopic studies of the acidic properties of the mesoporous molecular sieve MCM-41. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 92(24), 5161–5164. https://doi.org/10.1039/ft9969205161
- Xiang Wei-Dong, Yang Yu-Xiang, w,z,y Chen Jing, Wang Zhaolun, z and L. X.-N. (2008). Preparation of Mesoporous Silica Using Amphoteric Surfactant Potassium and Sodium N-Dodecyl Glycine Template. *The American Ceramic Society Preparation*, 1521(23527), 1517–1521. https://doi.org/10.1111/ j.1551-2916.2008.02356.x
- Yeletsky, P. M., Yakovlev, V. A., Mel'gunov, M. S., & Parmon, V. N. (2009). Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121(1-3), 34-40. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.025
- Zhang, H., Dong, Y., Fang, W., & Lian, Y. (2013). Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Nibased catalysts for CO methanation. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(2), 330. https://doi.org/10.1016/ S1872-2067(11)60485-3

# AmeliCA

#### **Disponible en:** https://portal.amelica.org/ameli/ameli/journal/ 266/2665247002/2665247002.pdf

Cómo citar el artículo

Número completo

Más información del artículo

Página de la revista en portal.amelica.org

AmeliCA Ciencia Abierta para el Bien Común Marina B. Palacios, Paola M. Carraro, Eliana G. Vaschetto, Griselda A. Eimer Diseño, síntesis y caracterización de novedosos catalizadores heterogéneos sólidos a partir de materiales renovables.

*Ingenio Tecnológico* vol. 7, e055, 2025 Universidad Tecnológica Nacional, Argentina ingenio@frlp.utn.edu.ar

ISSN-E: 2618-4931

© (•) (S) (O) CC BY-NC-SA 4.0 LEGAL CODE Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.