



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS  
CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA Y CATALÍTICA**

---

**Tesista: Mg. Ruth Dary Mojica Sepúlveda**

**Directora: Dra. Delia B. Soria.**

**Codirectora: Dra. Carmen I. Cabello**

**Año: 2019**



---

*El presente trabajo de Tesis para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), fue realizado en el “**Centro de Química Inorgánica, Dr. Pedro J. Aymonino**” y el “**Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. J. Ronco**” (CEQUINOR y CINDECA), CONICET La Plata, Departamento de Química, bajo la dirección de la **prof. Dra. D. Beatriz Soria** y la codirección de la **prof. Dra. Carmen Inés Cabello**.*

---

**Año 2019**

## **Dedicatoria**

---

A los dos tesoros más hermosos de Vida, mis hijos *Luis Helian* y *Ethan Nicolás*, al gran amor de mi vida *Luis Joaquín Mendoza Herrera*, quienes fueron sin saberlo, los promovedores de este proyecto que en realidad fue todo una aventura y desafío; por ser tan especiales, por animarme y compartir conmigo alegrías y tristezas, siendo fundamentales para el logro de mis metas. A mis adorados Padres, *Alicia* y *Eli*, que a pesar de estar tan lejos, siempre estuvieron conmigo, en mi corazón. Por sus permanentes y sabios consejos, apoyo incondicional sobre todo en los momentos difíciles, susurrando por cualquier medio de comunicación una voz de aliento y abnegada entrega, al impulsarme a un camino recto y de valores, gracias por hacer posible esta meta. A mis queridísimas tres hermanas, a *Mildreth*, por su esfuerzo incansable, dedicación y disponibilidad siempre; con los cuidados y atenciones de *Ethan Nicolás (Nico)*, te enamoro desde el primer momento que llegaste acá a conocerlo; por entenderme y tolerarme en los momentos más difíciles, éxitos en tus estudios de postgrado y proyectos. A las extrañadas, *Fanny* y *Yolima*, que a pesar de estar tan lejos, su apoyo y ánimo es incondicional para seguir adelante, a mi sobrina *Karin Sofía (Canelita)* por ser tan especial y una fuerza más, para luchar contra cada obstáculo presentado en el transcurso del camino. Los amo con todo mi corazón.

A *Adriana*, *Don Hernando*, *Luisfer* y *Alonso*, nuestra familia del alma; por estar siempre presentes y dispuestos a todo momento para todo; mi amiga y parceros.

A *Elsita (Q.E.P.D)* la abu, por los bellos e inolvidables años vividos y *Fabián*, por brindarnos desde el primer momento sin conocernos su amistad, apoyo incondicional, por estar presentes siempre y acogernos como integrantes de la familia, al igual que la familia Trivi.

---

### ***Con inmensa gratitud,***

---

*A Dios, por ser amigo fiel e incondicional. Por brindarnos sabiduría, entendimiento y fortaleza para seguir adelante en todo momento con energía y la mejor aptitud positiva cada instante de la vida para lograr este proyecto.*

*A las Dras. Carmen Cabello y Betty Soria, Directoras de Tesis, socias del Proyecto y apreciadas Maestras; por confiar en alguien que desconocían; por su fraternal y cálido trato; por darme la oportunidad, apoyo y consejos en el análisis del proceso; por darme misiones imposibles y multidisciplinarias; por su paciencia, comprensión, meticulosidad y exigencia en la investigación; por su presta dirección y asesoramiento. Ha sido un gran honor y privilegio ser su alumna.*

*A las Dras Xiomara Yáñez R., Martha L. Molina P., la Mg. Gelmy Vanega Vanegas y la Microbióloga Diana M. Albarracín Sánchez, por el valioso apoyo, estímulo y motivación desde el inicio de este proyecto, por impulsar y dedicar tiempo desde la distancia a cualquier consejo, ayuda y gestión siempre de manera incondicional y llevar a cabo esta tesis.*

*A mis compañeros, personal y autoridades del CEQUINOR. Al Profesor. Dr. Carlos O. Della Védova, Director del CEQUINOR, quien me abrió las puertas para mi iniciación en la beca Doctoral de investigación; Por los consejos científicos dados y brindarme su Colaboración.*

*Al Ing. Cristian Villa P, por su apoyo incondicional, siempre dispuesto a brindar desinteresadamente su ayuda y colaboración, por soportar tantas charlas con nuestra recordada Irene Losilla, vivencias y temas maternos entre risas una más fuerte que otra con energía hasta contagiarse en nuestra oficina y laboratorio.*

*A la Dra. Ana Di Virgilio y su grupo, por la disposición y trabajo en colaboración de la actividad antitumoral para los complejos sintetizados.*

*Al Ing. Leonardo J. Alonso, por su disposición, consejos y apoyo en todo lo relacionado con la informática y computación.*

*A la Técnico Noelia C. Borean, por su paciencia, minuciosos consejos y destreza en su labor en vitroplastía.*

*Al Ing. Matías F. Calderón Segovia, Lic. Gustavo Pozzi y al Técnico Pablo J.*

*Donadelli y todos los Profesionales Asistentes por su experiencia, acompañamiento, disponibilidad y destreza en sus labores de los laboratorios químicos.*

*A Evelina, Beita, Patricia, Jorge, Anita, Luciana, Carlitos, Sonia, Elizabeth Chacon, Mauricio, Rosana, Gonzalo, Christian Alcivar, Nancy, Diana L. Maria Rosa, Zuly, Helen, Valeria, Yanina, Juan, Carolina, Elizabeth Contreras, Edeimis, Yacelis, Martín, Verito, Vladimir, Lucía, Bryan, Juliana, Melina, Soledad, Vanina, Luciana M., Lucas, Ignacio, Lorena y Julian. por brindarme compañía, disposición y consejos académicos, por los almuerzos, cafés, tortas, festejos, regalitos y momentos inolvidables “compartidos”.*

*A mis compañeros, personal y autoridades del CINDECA.*

*A la Dras. Mercedes Muñoz y Mariela G. Egusquiza, por el acompañamiento incondicional en nuestra oficina, por compartir experiencias conocimientos y vivencias, por la predisposición a colaborar, por su cooperación y consejos para las labores cotidianas.*

*A la Dra. Virginia Vetere, del CINDECA, por su cooperación para facilitar y realizar las labores catalíticas.*

*Al Dr. Edgardo Soto y al Dr. Juan C. Tara, por la voluntad, disponibilidad y atención siempre, por la paciencia, asesoramiento científico y colaboraciones en sus labores diarias con la técnica de Adsorción de Nitrógeno para determinar las medidas de superficie específica por el método BET.*

*A las Sras. Lilian Osiglio, Graciela Valle y al Lic. Pablo A. Fetsis, por los consejos experimentales en la disposición incondicional y el soporte técnico brindado.*

*A Mariela Theiller, por acompañar con paciencia siempre, por el trabajo con minuciosidad para ofrecer en lo posible todos los detalles de las medidas en la labor con el SEM-EDS*

*Al grupo del laboratorio del segundo piso, donde desarrollé parte importantes para los avances del trabajo experimental.*

*A todos que compartieron charlas comunes en el comedor y varias ocasiones en reuniones, festejos muy agradables, lindos momentos y recuerdos.*

*A todo el personal administrativo y las secretarias Adriana B. Marano, M. Celeste Uzal, y M. Eugenia Gómez del CEQUINOR; Mónica Petterini y Carmen Greco del*

*CINDECA, por su acompañamiento en este proceso y continua predisposición a colaborar en todo siempre.*

*Al Dr. Marcelo Trivi, por brindarme su fraternal y cálido acompañamiento dedicado e incondicional, por ofrecerme sus conocimientos, tiempo e impulso a la valiosa oportunidad de trabajo experimental en la Técnica Láser Speckle Dinámico (DSL), en el Centro de Investigaciones Ópticas ( CIOp).*

*Al Ing. Eduardo E. Grumel, por su valioso tiempo y compañía en cada experimento y muchísimas (miles) tomas de imágenes del patrón de Speckle, por la valiosa y desinteresada ayuda y apoyo técnico del en la técnica DLS.*

*Al Ing. Dr. Fabián Videla, por sus conocimientos y consejos brindados, por su paciencia dedicación y tiempo en las medidas realizadas en la técnica espectroscópica Raman, en el CIOp.*

*A toda la familia Ciopera (CIOp) por abrirnos las puertas desde el primer instante que llegamos a la Argentina, por su continuo acompañamiento incondicional. A la Dra. Marisa R. Viera y a la Lic. S. Elena Rastelli, por brindarme la oportunidad de trabajar en conjunto y desarrollar la Actividad Antibacteriana in vitro. En el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), por la disposición el valioso tiempo en cada ensayo y en el análisis de los resultados, por ofrecer todo el material requerido (por triplicado) y equipo bacteriológico para el presente trabajo de tesis.*

*Al Dr. Gustavo A. Etcheverría del Instituto de Física de la La Plata (IFLP), por su valioso tiempo y acompañamiento con las medidas y los análisis de DRX-mono-cristal de las estructuras cristalinas obtenidas.*

*Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca de Postgrado destinadas a Países Latinoamericanos (2014-2019). Siendo el apoyo técnico, logístico y económico suministrado durante la ejecución del presente trabajo de investigación.*

*A la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), a la Facultad de Ciencias Exactas, al Departamento de Química y en especial a los institutos CEQUINOR y CINDECA, donde pude desarrollar las tareas de laboratorio necesarias para la realización de este trabajo de investigación y culminar esta tesis. A todos y cada uno de mis colegas*

*doctorandos y becarios, de los institutos conocidos, por hacerme sentir uno de ellos.  
A todos los amigos latinos y europeos que he conocido acá, por regalarme su amistad.  
Y finalmente a todas las personas que de una u otra forma creyeron en mí y quisieron  
que este sueño culminara y se hiciera realidad este desafío.*

---



---

*“El modo de dar una vez en el  
clavo, es dar cien veces en la  
herradura”.*

*Miguel de Unamuno*

---



## Lista de Simbolos

### Materiales obtenidos y/o utilizados

---

Z-N	Zeolita Natural
Z-H <sup>+</sup>	Zeolita modificada con ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )
Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Zeolita modificada con amoníaco (NH <sub>3</sub> )
Z-250	Zeolita tratada a 250 °C
Z-500	Zeolita tratada a 500 °C
M-N	Montmorillonita Natural
K10	Montmorillonita sintética K10
K30	Montmorillonita sintética K30
SMT	Sulfametazina (4-amino-N-[4,6-dimetil-2-pirimidinil]benceno sulfonamida)
Bpy	2,2'-Bipiridina (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )
SMT-Co	Complejo binario de Sulfato de Cobalto (II)
SMT-Ni	Complejo binario de Sulfato de Níquel (II)
SMT-Zn	Complejo binario de Sulfato de Zinc (II)
SMTCoBpy	Complejo ternario de Sulfato de Cobalto (II)
SMTNiBpy	Complejo ternario de Sulfato de Níquel (II)
SMTCuBpy	Complejo ternario de Sulfato Cúprico
SMTZnBpy	Complejo ternario de Sulfato de Zinc (II)
BzCl	Cloruro de benzalconio (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> RCI)
M-700	Montmorillonita natural tratada a 700 °C
M-SMTCo	Montmorillonita natural modificada por el complejo binario de cobalto

M-SMTCo-700	Montmorillonita natural modificada por el complejo binario de cobalto y tratada a 700 °C
K10-700	Montmorillonita sintética K10 tratada a 700 °C
K10-SMTCo	Montmorillonita sintética K10 modificada por el complejo binario de cobalto
K10-SMTCo-700	Montmorillonita sintética K10 modificada por el complejo binario de cobalto y tratada a 700 °C
K30-700	Montmorillonita sintética K30 tratada a 700 °C
K30-SMTCo	Montmorillonita sintética K30 modificada por el complejo binario de cobalto
K30-SMTCo-700	Montmorillonita sintética K30 modificada por el complejo binario de cobalto y tratada a 700 °C
Z-650	Zeolita natural tratada a 650 °C
Z-SMTCo	Zeolita natural modificada por el complejo binario de cobalto
Z-SMTCo-650	Zeolita natural modificada por el complejo binario de cobalto y tratada a 650 °C
Z-BzCl	Zeolita natural modificada por el cloruro de benzalconio
Z-BzCl-SMTCo	Zeolita natural modificada por el cloruro de benzalconio y por el complejo binario de cobalto
Z-BzCl-SMTCo-650	Zeolita natural modificada por el cloruro de benzalconio y por el complejo binario de cobalto y tratada a 650 °C
Ni/Z	Niquel soportado sobre la zeolita natural.
Ni/Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Niquel soportado sobre la zeolita zeolita modificada con NH <sub>3</sub> .
Ni/Z-H <sup>+</sup>	Niquel soportado sobre la zeolita zeolita modificada con con HNO <sub>3</sub> .
Ni/Z-500	Niquel soportado sobre la zeolita zeolita calcinada a 500 °C.
Ni/M-SMTCo-700	Niquel soportado sobre montmorillonita natural con el complejo binario de cobalto y tratada a 700 °C.
MH	Mueller-Hinton
DMSO	Dimetilsulfoxido

---

**Técnicas**


---

DLS	Dynamic Laser Speckle (Speckle Dinámico Láser)
FTIR	Fourier Transform Infrared (Transformada de Fourier de Infrarrojo)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia Dispersiva de Energía)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico)
DTA	Differential thermal analysis (Análisis Térmico Diferencial)
DRX	Difracción de Rayos X
AN	Adsorción de Nitrógeno
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)

---

**Otros símbolos**


---

$Q_A$	Cantidad de gas (nitrógeno) adsorbido por unidad de masa.
$P_0$	Presión de saturación del gas
$S_{ex}$	Superficie específica externa
$V_{\mu p}$	Volumen de microporos
$S_{\mu p}$	Superficie específica de microporos
$S_{ex}$	Superficie específica total BET
$f_c$	Constante de corrección del método VBS
$MSO$	Momento de segundo orden
$meq$	miliequivalentes de n-butilamina por unidad de gramos de catalizador

---

**Métodos**


---

BET	Método de la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller para determinar la superficie específica.
BJH	Método de Barrett, Joyner y Halenda para determinar la distribución de poros

---

VBS	Método de Villoroel, Barrera y Sapag que mejora el método BJH para determinar la distribución de poros
-----	--

**Siglas**

---

ATCC	American Type Culture Collection
CLSI	The Clinical Laboratory Standards Institute

# CONTENIDO

**LISTA DE SIMBOLOS** ..... **PÁGINA XI**

**ÍNDICE GENERAL** ..... **PÁGINA XIX**

**LISTA DE FIGURAS** ..... **PÁGINA XXV**

**LISTA DE TABLAS** ..... **PÁGINA XXVIII**

**INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS** ..... **PÁGINA XXIX**

**1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN** ..... **PÁGINA 1**

1.1 Difracción de rayos X de mono-cristal 1

1.2 Difracción de rayos X en polvo 2

1.3 Espectroscopía de infrarrojo 2

1.4 Espectroscopía de UV-visible 3

1.5 Espectroscopía Raman 3

1.6 Análisis termogravimétrico y termodiferencial 4

1.7 Microscopía electrónica de barrido 4

1.8 Adsorción de Nitrógeno 5

1.8.1 Isotermas de adsorción 6

1.8.2	Superficie específica BET de la muestras	8
1.8.3	Diagrama t	8
1.8.4	Método de Dubinin- Radushkevich	9
1.9	Speckle Dinámico	10
1.9.1	Modelo propuesto	15
1.10	Actividad antibacteriana <i>in vitro</i> .	16
1.11	Actividad catalítica: Hidrogenación de acetofenona	16
1.11.1	Preparación de los catalizadores	17
1.12	Titulación por n-butilamina	17
1.13	Reducción a temperatura programada	18
1.14	Métodos computacionales.	20
1.15	Método de la superficie de Hirshfeld.	20

## 2

**MATERIALES Y MÉTODOS****PÁGINA 23**

2.1	Soportes estudiados	23
2.1.1	Zeolitas	23
2.1.2	Arcilla Bentonita de fase cristalina mayoritaria montmorillonita	25
2.2	Síntesis de complejos	26
2.2.1	Síntesis de complejos binarios con sulfametazina como ligando	27
2.2.2	Síntesis de complejos ternarios con sulfametazina y 2,2'-Bipiridina como ligandos	27
2.3	Materiales híbridos	29
2.4	Actividad antibacteriana <i>in vitro</i> .	31

## 3

**CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES****PÁGINA 33**

3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	33
3.2	Difracción de rayos X en polvo	36
3.3	Espectroscopía de infrarrojo	38
3.4	Adsorción de nitrógeno	42
3.4.1	Superficie específica de las muestras	45



3.5	Speckle Dinámico	50
3.6	Actividad antibacteriana <i>in vitro</i>	53
3.7	Conclusiones	53

## 4

**CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS****PÁGINA 55**

4.1	Difracción de rayos X para los complejos <b>1 y 3</b>	55
4.2	Difracción de rayos X para los complejos <b>4-7</b>	63
4.3	Propiedades espectroscópicas de los complejos binarios 1-3	73
4.3.1	Espectroscopía Electrónica UV-Vis	73
4.3.2	Espectroscopía Vibracional (FTIR y Raman)	74
4.4	Propiedades espectroscópicas de los complejos ternarios 4-7	75
4.4.1	Espectroscopía Electrónica UV-Vis	75
4.4.2	Espectroscopía Vibracional (FTIR y Raman)	76
4.5	Análisis termogravimétrico de los complejos binarios 1-3	77
4.6	Análisis termogravimétrico de los complejos ternarios 4-7	78
4.7	Actividad antimicrobiana de los complejos binarios y ternarios	79
4.8	Conclusiones	81

## 5

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS****PÁGINA 83**

5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	84
5.2	Espectroscopía Vibracional (FTIR)	87
5.3	Difracción de rayos X en polvo	90
5.4	Espectroscopía UV-Visible	91
5.5	Resultados adsorción de nitrógeno	92
5.6	Resultados actividad antibacteriana <i>in vitro</i>	93
5.7	Correlación entre la composición química y la actividad antibacteriana <i>in vitro</i>	95
5.8	Conclusiones	99

## **6 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE HIDROGENACIÓN DE ACETOFENONA** **PÁGINA 101**

6.1	Composición química por SEM	104
6.2	Espectroscopía FTIR	105
6.3	Estudio de las propiedades texturales.	105
6.4	Resultados de la evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de acetofenona	109
6.5	Determinación de acidez por el método de titulación potenciométrica con n-butilamina	110
6.6	Reducción a temperatura programada	113
6.7	Comportamiento catalítico de los catalizadores bimetalicos	114
6.8	Conclusiones	115

## **CONCLUSIONES GENERALES** **PÁGINA 119**

## **PERSPECTIVAS** **PÁGINA 123**

## **BIBLIOGRAFÍA** **PÁGINA 149**

## **A TÉCNICA DLS** **PÁGINA 151**

A.1	Materiales adicionales utilizados	151
A.1.1	Arcillas (Bentonitas)	151
A.1.2	Alúminas	153
A.1.3	Sílices	154
A.2	Isotermas de adsorción	154
A.2.1	Isotermas experimentales alúminas	155
A.2.2	Isotermas experimentales de Arcillas	158
A.2.3	Isotermas experimentales de sílices	161

A.3	DLS para alúminas, arcillas y sílices	168
A.3.1	Curva de Calibración	169
A.4	Conclusiones	172

## **B** DRXS Y FTIRS PARA MATERIALES HÍBRIDOS **PÁGINA 175**

B.1	Difracción de rayos X	175
B.2	FTIRs	177

## **C** PRUEBAS DE ANTIBIOGRAMAS PARA LA ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA **PÁGINA 181**

## **D** PUBLICACIONES **PÁGINA 185**



## Lista de Figuras

1	Categorización propuesta por la Sociedad de Ciencia de materiales de Japón . . . . .	xxxix
2	Morfología de materiales híbridos inorgánicos/orgánicos. . . . .	xxxii
3	Dos ilustraciones de la estructura de una especie representativa de alúminosilicato 2:1, que corresponde a la montmorillonita. . . . .	xxxvi
4	Representación estructural de la clinoptilolita con una distribución tetraédrica generadora de canales. . . . .	xxxvii
1.1	Imagen de un patrón de Speckle . . . . .	11
1.2	Esquema experimental Speckle Dinámico Láser . . . . .	12
1.3	Esquema del método propuesto por Oulamara . . . . .	13
2.1	Estructura compleja para una zeolita . . . . .	24
2.2	Estructura química de la sulfametazina y la Bpy . . . . .	27
2.3	Procedimiento realizado en el método de Difusión en Disco . . . . .	32
3.1	Imagen y espectros de la zeolita natural utilizando microanálisis SEM . . . . .	34
3.2	Celda unidad de la zeolita y la montmorillonita . . . . .	36
3.3	Diagramas comparativos DRX para la zeolita natural y tratada . . . . .	37
3.4	Diagramas comparativos DRX para la Montmorillonita natural y sintética . . . . .	38
3.5	Espectros FTIR para la zeolita natural y tratada . . . . .	39
3.6	Espectros FTIR para la montmorillonita natural y sintética . . . . .	41
3.7	Valores experimentales de adsorción de la zeolita natural y ajustes . . . . .	42
3.8	Valores experimentales de adsorción de la zeolita natural y ajustes . . . . .	43
3.9	Valores experimentales de adsorción en las zeolitas . . . . .	44
3.10	Valores experimentales de adsorción en las montmorillonitas . . . . .	44

3.11 Ajuste de las isothermas de Langmuir (azul) y BET (rojo) para la zeolita natural. . . . .	45
3.12 Ajuste de $Q_A$ para la isoterma BET para la zeolita natural. . . . .	46
3.13 Gráfica de $Q_a$ en función del ancho de los poros $t$ para la zeolita natural. . . . .	47
3.14 Isotherma de desorción de la zeolita natural. . . . .	49
3.15 Momento de segundo orden en función del tiempo para la zeolita natural. . . . .	50
3.16 Ajuste del momento de segundo orden para la zeolita natural . . . . .	51
4.1 Esfera de Coordinación del ion Cobalto en el complejo SMT-Co . . . . .	56
4.2 Estructura en zigzag del complejo SMT-Co . . . . .	56
4.3 Estructura, $d_{norm}$ , forma de índices y superficies curvadas de SMT-Co . . . . .	61
4.4 Gráfica fingerprint del complejo SMT-Co . . . . .	62
4.5 Esfera de Coordinación del ion Zn en el complejo SMTZnBpy. . . . .	63
4.6 Interacciones tipo puente de hidrógeno y $\pi$ - $\pi$ . . . . .	64
4.7 Estructura, $d_{norm}$ , forma de índices y superficies curvadas de SMTZnBpy . . . . .	71
4.8 Gráfica fingerprint para el complejos ZnSMTBpy . . . . .	72
4.9 Espectros de UV-Visible de los complejos binarios . . . . .	73
4.10 Espectros FTIR y Raman de los complejos binarios . . . . .	74
4.11 Espectros de UV-Visible de los complejos ternarios . . . . .	75
4.12 Espectros FTIR y Raman de los complejos ternarios . . . . .	76
4.13 Curvas TGA y DTA para los complejos binarios . . . . .	77
4.14 Curva TGA para el complejos ternario de zinc. . . . .	79
5.1 Composición por elementos para la montmorillonita natural . . . . .	84
5.2 Datos de composición por elementos para la montmorillonitas . . . . .	85
5.3 Composición por elementos para la montmorillonita K30 . . . . .	86
5.4 Composición por elementos para la zeolita natural . . . . .	86
5.5 Composición por elementos para las modificaciones de la zeolita . . . . .	87
5.6 Espectros FTIR de la zeolita natural y modificaciones. . . . .	88
5.7 Espectros FTIR del complejo binario de cobalto soportado por la montmorillonita. . . . .	89
5.8 Diagramas DRX del complejo de binario de cobalto soportado por la zeolita. . . . .	91

5.9	Espectros de UV-Visible de los materiales híbridos . . . . .	92
5.10	Resultados adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos sintetizados.	93
5.11	Halos de inhibición para <i>P. aeruginosa</i> y <i>K. rhizophila</i> . . . . .	94
5.12	Halos de inhibición para <i>Kocuria rhizophila sp</i> y <i>Bacillus cereus</i> . . . . .	94
5.13	Halos de inhibición para <i>Bacillus cereus</i> y <i>Kocuria rhizophila sp</i> . . . . .	95
5.14	Gráfico biplot entre el halo de inhibición de <i>P. aeruginosa</i> y la composición química del material híbrido . . . . .	96
5.15	Gráfico biplot entre el halo de inhibición de <i>K.rhizophila</i> y las características químicas del material híbrido . . . . .	97
5.16	Gráfico biplot entre el halo de inhibición de <i>P. aeruginosa</i> y las características químicas y físicas del material híbrido . . . . .	98
6.1	Posibles productos de hidrogenación de acetofenona. . . . .	103
6.2	Datos de composición p/p [%] de elementos indicando la correspondiente desviación estandard. . . . .	105
6.3	Espectro de infrarrojo FTIR para los catalizadores de Ni/Z. . . . .	106
6.4	Adsorción de nitrógeno para el catalizador Ni/Z . . . . .	107
6.5	Volumen en función del ancho de poros para los catalizadores . . . . .	108
6.6	Volumen (línea azul) y tamaño de poros (línea roja) en función de conversión (%). . . . .	110
6.7	Curvas de acidez para todos los catalizadores utilizados. . . . .	111
6.8	Relación Si/Al vs meq <sub>f</sub> /g de los catalizadores. . . . .	112
6.9	Reducción a temperatura programada de los catalizadores . . . . .	114
A.1	Adsorción de nitrógeno de la alúmina (A) . . . . .	155
A.2	Adsorción de nitrógeno de la alúmina (AI) . . . . .	156
A.3	Adsorción de nitrógeno de la alúmina (EI) . . . . .	156
A.4	Adsorción de nitrógeno de la alúmina (EII) . . . . .	157
A.5	Adsorción de nitrógeno de la alúmina (K) . . . . .	157
A.6	Adsorción de nitrógeno de la bentonita . . . . .	158
A.7	Adsorción de nitrógeno de la caolinita . . . . .	159
A.8	Adsorción de nitrógeno de la arcilla PILC . . . . .	159

A.9 Adsorción de nitrógeno de la arcilla PCH . . . . .	160
A.10 Adsorción de nitrógeno de la arcilla PILCFun . . . . .	160
A.11 Adsorción de nitrógeno de la arcilla PCHFun y ajustes . . . . .	161
A.12 Adsorción de nitrógeno de la sílice D . . . . .	162
A.13 Adsorción de nitrógeno de la sílice Dt . . . . .	162
A.14 Adsorción de nitrógeno de la sílice K . . . . .	163
A.15 Momento de segundo orden para las alúminas . . . . .	169
A.16 Momento de segundo orden para las arcillas . . . . .	170
A.17 Momento de segundo orden para las sílices . . . . .	171
A.18 Relación entre la superficie específica y el tiempo característico de las alúminas, arcillas y sílices. . . . .	172
B.1 Diagramas DRX del complejo de binario de cobalto soportado por la montmorillonita. . . . .	175
B.2 Diagramas DRX del complejo de binario de cobalto soportado por la montmorillonita sintética K10. . . . .	176
B.3 Diagramas DRX del complejo de binario de cobalto soportado por la montmorillonita sintética K130. . . . .	177
B.4 Espectros FTIR del complejo binario de cobalto soportado por la zeolita y tratado térmicamente. . . . .	178
B.5 Espectros FTIR del complejo binario de cobalto soportado por la montmorillonita y tratado térmicamente. . . . .	178
B.6 Espectros FTIR del complejo binario de cobalto soportado por la montmorillonita y tratado térmicamente. . . . .	179
B.7 Espectros FTIR del complejo binario de cobalto soportado por la montmorillonita y tratado térmicamente. . . . .	179
C.1 Halos de inhibición para las bacterias estudiadas frente a estreptomicina y sal de sulfato de cobalto bivalente . . . . .	182
C.2 Halos de inhibición para las bacterias estudiadas frente a estreptomicina y sal de sulfato de cobalto bivalente . . . . .	183



C.3 Halos de inhibición para las bacterias estudiadas frente a estreptomicina y sal de sulfato de cobalto bivalente . . . . .	184
--	-----



## Lista de Tablas

1.1 Modelos de isotermas utilizados para describir procesos de adsorción. . . . .	6
3.1 Composición química de las muestras de zeolita natural, modificada y tratada térmicamente. . . . .	34
3.2 Composición de las muestras de montmorillonitas natural y sintéticas . . .	35
3.3 Bandas de FTIR para la zeolita natural y las muestras modificadas. . . . .	40
3.4 Bandas de FTIR para las montmorillonitas natural y sintéticas. . . . .	42
3.5 Superficie específica de todas las muestras estudiadas. . . . .	46
3.6 Superficie externa, superficie de microporos, volumen de microporos y $f_c$ , para las zeolitas y montmorillonitas . . . . .	48
3.7 Tiempos característicos para la adsorción de agua, para las zeolitas y montmorillonitas . . . . .	52
4.1 Cálculos de medidas en SHAPE para compuestos 1 y 3 . . . . .	57
4.2 Datos cristalográficos de los complejos binarios . . . . .	57
4.3 Distancias de enlace, ángulos y torsiones para los complejos <b>1</b> y <b>3</b> . . . . .	59
4.4 Interacciones por puente de hidrógeno para los complejos binarios . . . . .	60
4.5 Cálculos de medidas en SHAPE para compuestos <b>4</b> - <b>7</b> . . . . .	64
4.6 Datos cristalográficos de los complejos ternarios . . . . .	65
4.7 Distancias de enlace, ángulos y torsiones para los complejos ternarios . . .	67
4.8 Interacciones por puente de hidrógeno para los complejos ternarios. . . . .	69
4.9 Picos FTIR para los complejos ternarios . . . . .	77
4.10 [Perdidas de masa en los TGs para los complejos ternarios] . . . . .	79
4.11 Diámetro del halo de inhibición para los complejos estudiados. . . . .	80

5.1	Bandas de FTIR para la zeolita natural y modificada. . . . .	89
5.2	Bandas de FTIR para las montmorillonitas natural y sintéticas y modificadas con el complejo <b>1</b> . . . . .	90
6.1	Superficies específicas en $g/m^2$ : total, externas y de microporos y parámetro VBS . . . . .	107
6.2	Selectividad de los catalizadores a productos al 10% de conversión. . . . .	109
6.3	Resumen de parámetros de acidez y datos para la relación Si/Al . . . . .	111
6.4	Resumen de parámetros utilizados en el modelo de Avrami-Erofeev. . . . .	113
6.5	Datos de conversión (%) y selectividad a FE, para los sistemas Ni/M-STMCo y Ni-Z . . . . .	115
A.1	Superficie específica de todas las alúminas . . . . .	158
A.2	Superficie específica de todas las arcillas . . . . .	161
A.3	Superficie específica de todas las sílices . . . . .	163
A.4	Superficie específica de todas las muestras . . . . .	164
A.5	Superficie externa (Halsey, Harkins-Jura y Kruk) . . . . .	164
A.6	Volumen de los microporos (Halsey, Harkins-Jura y Kruk). . . . .	165
A.7	Superficie de microporos obtenidos por el modelo de isoterma BET. . . . .	166
A.8	Superficie y volumen de microporos utilizando Dubinin- Radushkevich. . . . .	167
A.9	Volumen de microporos y $f_c$ para todos los soportes estudiados. . . . .	168
A.10	Tiempos característicos de las muestras estudiadas . . . . .	168
C.1	Números asignados a los materiales híbridos . . . . .	181

## Introducción y objetivos

Considerando que en los países latinoamericanos, la importación de insumos y reactivos químicos ha sido siempre muy compleja y onerosa, resulta significativa la revalorización de nuestros propios recursos con el objetivo de emprender la elaboración de productos esenciales evitando así su importación. Nuestro país, así como el resto de Latinoamérica, se encuentra en condiciones de producir un número importante de reactivos a partir de materia prima regional que pueda satisfacer las demandas y cumpla con los requisitos de uso en lo que respecta a la producción industrial.

De acuerdo a estas premisas, en esta Tesis se decidió investigar la síntesis y caracterización de nuevos materiales y/o reactivos híbridos obtenidos por diferentes métodos de anclaje de iones metálicos conteniendo ligandos orgánicos específicos y/o sales metálicas simples, sobre especies minerales de tipo alumino-silicatos (originales, modificados) para contribuir al estudio fisicoquímico y al potencial biológico, biomédico y catalítico de los mismos.

Los últimos avances tecnológicos y la necesidad de múltiples funciones, generan una gran demanda de materiales y reactivos novedosos. Muchos de los materiales bien definidos y establecidos tales como metales, cerámicas o plásticos no pueden cumplir con todas las funciones tecnológicas que requieren las nuevas y diversas aplicaciones. En la ciencia de los materiales se comprendió rápidamente que las mezclas entre ellos, pueden mostrar propiedades superiores en comparación con sus homólogos puros.

Uno de los ejemplos más exitosos es el grupo de compuestos, que se forman por la incorporación de un material estructural básico en una segunda sustancia como matriz. Usualmente los sistemas incorporados son en forma de partículas, fibras,

láminas o mallas. La mayoría de los materiales resultantes muestran mejoras en las propiedades mecánicas, un ejemplo bien conocido son los polímeros reforzados con fibra inorgánica. Actualmente, éstos se utilizan como materiales livianos con propiedades mecánicas avanzadas, por ejemplo, en la construcción de vehículos de todo tipo o equipos deportivos. Los bloques de construcción estructurales en estos materiales incorporados en la matriz son predominantemente de naturaleza inorgánica y muestran rangos de tamaño que van desde el micrómetro hasta el milímetro y por lo tanto su composición heterogénea es bastante visible para el ojo humano. Pronto resultó evidente que la disminución en el tamaño de las unidades inorgánicas al mismo nivel que los bloques de construcción orgánicos, podrían conducir a materiales más homogéneos, permitiendo un ajuste fino de las propiedades del material a nivel molecular y a nano-escala, generando nuevos materiales que conservan las características de ambas fases de partida o incluso nuevas propiedades. Ambas clases de materiales revelan similitudes y diferencias. Sin embargo, debemos tener cuenta que el origen de los materiales híbridos no tuvo lugar en un laboratorio químico sino en la naturaleza, por lo que el desafío más importante de la ciencia es el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales que impliquen procesos y residuos no contaminantes.

Una de las formas de clasificación general hasta ahora más aceptada para los materiales híbridos, de acuerdo a la escala en la que se produce la unión y del tipo de las sustancias componentes, es la realizada por Makisima [1]:

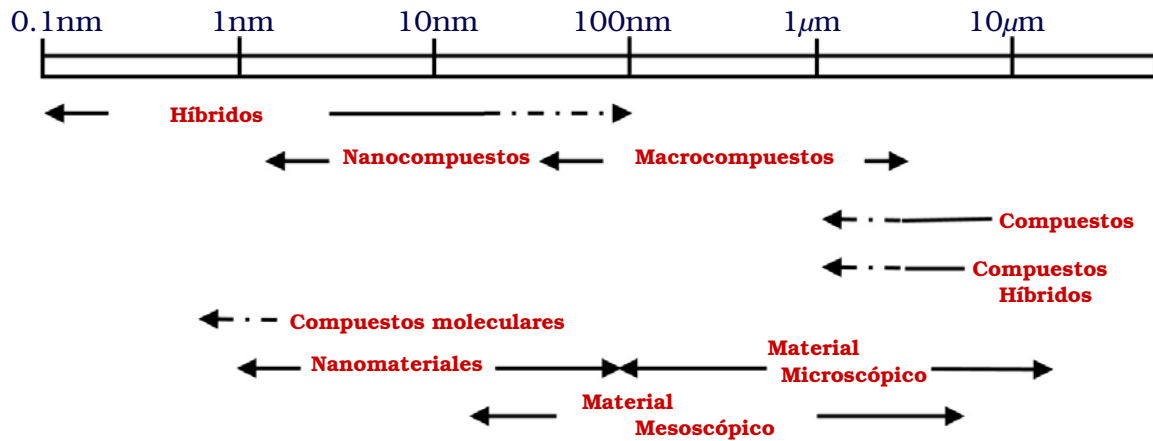
**1-Compositos:** Mezcla de materiales diferentes dispersos en una matriz a nivel micrométrico.

**2-Nanocompositos:** Mezcla de materiales del mismo tipo a nivel sub-micrométrico.

**3-Híbridos:** Mezcla de diferentes tipos de materiales a nivel sub-micrométrico.

**4-Nanohíbridos:** Mezcla a nivel atómico o molecular de diferentes materiales a través de enlaces químicos.

Esta categorización propuesta por la Sociedad de Ciencia de materiales de Japón [2], se ilustra en la Figura 1.



**Figura 1:** Categorización propuesta por la Sociedad de Ciencia de materiales de Japón

Recientemente, Ashby [3] definió a los materiales híbridos como una combinación de dos o más materiales en una predeterminada geometría y escala óptimas para brindar un propósito específico en ingeniería. Hagiwara y Suzuki [4] los describieron como una mezcla intencional de dos o más componentes complementarios entre ellos para obtener nuevas o super-funciones diferentes a las propias. De acuerdo a estos criterios la diferencia entre los materiales híbridos y composites residiría en sus funciones y propiedades. Considerando estos conceptos que involucran el punto de vista de la funcionalidad del material, M. Nanko [5] recientemente propuso otra clasificación para los compuestos híbridos:

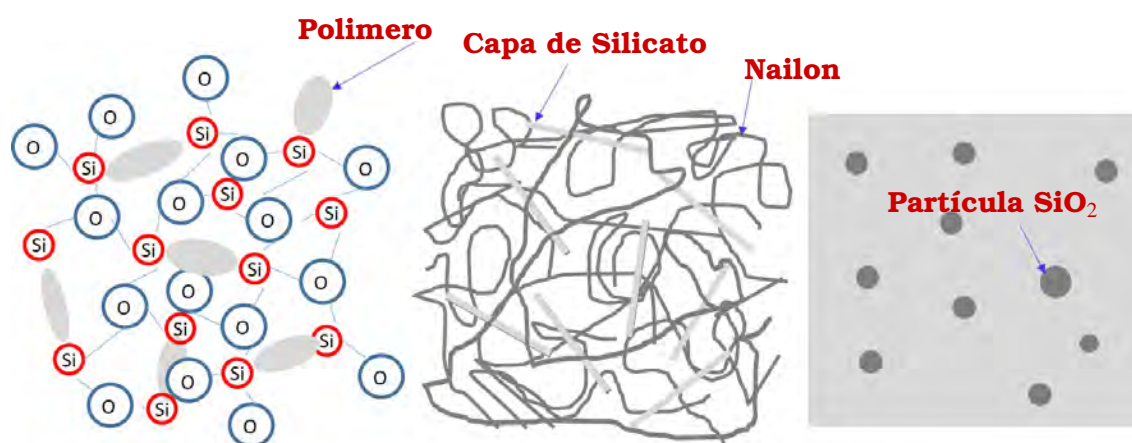
**1-Materiales hibridizados estructuralmente.**

**2-Materiales híbridos a través de enlaces químicos.**

**3-Materiales híbridos a través de funciones.**

Dentro de la categoría 1, entrarían los materiales tipo composites hibridizados en estructuras a escala macroscópica, como la metalográfica, pero también los nanocomposites cuya estructura ha sido hibridizada a escala nanométrica. Sin embargo algunos nanocomposites tienen excelentes propiedades basadas en enlaces químicos particulares ubicados en la interfase entre los componentes y, en este caso, el propósito de la mezcla no es la creación de una estructura compuesta, si de nuevos enlaces químicos, por lo que podrían entrar en la segunda categoría. A esta 2° categoría corresponden los híbridos inorgánicos-orgánicos, como los

órgano-silicatos modificados fabricados por sol-gel, los que tienen excelentes propiedades mecánicas debido a fuertes enlaces covalentes entre la sílica y las moléculas orgánicas unidas a escala molecular [6]. Los híbridos preparados de esta manera no solamente incluyen “clusters” de sílica dispersada en polímeros, también están caracterizados por poseer enlaces químicos entre la sílica y las moléculas orgánicas, en contraste con composites tradicionales. Existen varios ejemplos de híbridos inorgánicos-orgánicos, como: silicatos laminares en combinación con polímeros; arcillas (alúminosilicatos) combinadas con un polímero como el Nailon; partículas de sílice dispersas en una matriz polimérica, etc. En la Figura 2 se ilustra la morfología de algunos materiales.



**Figura 2:** Morfología de materiales híbridos inorgánicos/orgánicos. Tomado de M. Nakon [5]

Asimismo, se debe notar, que los híbridos inorgánicos-orgánicos no son simplemente una mezcla de ambas especies. Estos son una nueva categoría de materiales conteniendo enlaces químicos entre la especie orgánica y la inorgánica, los que resultan diferentes a los enlaces químicos característicos. Algunos híbridos tienen excelente resistencia térmica por arriba de los 1000 °C, por lo que no entran en una categoría general de compuestos orgánicos. Las moléculas orgánicas que involucran átomos metálicos u óxidos de metales inorgánicos unidos químicamente, se denominan “**moléculas híbridas**”. Estas se consideran precursores de híbridos inorgánicos-orgánicos, y algunas de estas moléculas muestran propiedades únicas



de actividad catalítica, ópticas, eléctricas, etc.

En los materiales híbridos inorgánicos-orgánicos, los enlaces químicos originados producen excelentes propiedades a escala macroscópica, pueden ser vistos como materiales de “frontera” o avanzados entre materiales orgánicos, inorgánicos y metálicos y deben ser distinguidos de los híbridos estructurales ya que el concepto de hibridización es diferente ya que se generan por aparición de nuevos enlaces químicos.

Finalmente, respecto al tercer grupo de “**Materiales funcionalmente hibridizados**”, se pueden describir como la mezcla de materiales con determinada función, para obtener un material con nuevas funciones o bien con una función mejorada.

El ejemplo típico, lo presentan los catalizadores soportados o los óxidos adsorbentes. Se puede mencionar al fotocatalizador óxido  $\text{TiO}_2$ , el que mejora notablemente sus propiedades para descomponer compuestos orgánicos, cuando es soportado en grafito, hidroxiapatita o  $\text{SiO}_2$  [7–9]. Otros ejemplos son los materiales inteligentes (“Smart materials”) cuyas funciones se modifican para generar sensores, auto-reparación y memoria. Los materiales funcionalmente hibridizados pueden ser definidos como compositos con funciones creadas artificialmente mediante métodos sofisticados mezclando dos o más materiales.

El aspecto más importante de la clasificación propuesta por M. Nakon [5], es tal que cada tipo de híbrido puede ser diseñado y designado en base a diferentes conceptos de hibridización, los que se pueden resumir como sigue:

**Materiales estructuralmente hibridizados**, se basan en la regla de las “mezclas”

**Materiales hibridizados por formación de enlaces químicos**, podrían ser diseñados o caracterizados a través de una simulación empleando la química cuántica computacional.

**materiales funcionalmente hibridizados**, podrían ser creados en base al concepto de armonizar cada función de los componentes de partida, resultando en nuevas o súper-funciones.

En esta tesis se diseñaron, prepararon y caracterizaron diferentes tipos de híbridos pertenecientes a las categorías descritas, en base a métodos de síntesis

por interacción de varias especies, que se detallan a continuación:

En primer lugar se abordó la preparación de “moléculas híbridas” a base nuevos complejos metal-ligando. Una opción prometedora la constituye la utilización de ligandos de características conocidas como por ejemplo la sulfametazina. Esta especie (SMT) (4-amino-N- [4,6-dimetil-2-pirimidinil] benceno sulfonamida) se conoce como uno de los constituyentes de las drogas de triple sulfa y un agente antimicrobiano utilizado en medicina veterinaria y humana [10, 11]. Esta familia de compuestos tiene un amplio espectro de acción, que afecta a diferentes microorganismos: bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, entre otros [12, 13]. Se ha realizado un gran número de estudios: determinación de la presencia en leche [14, 15], solubilidad medida en cosolventes acuosos-orgánicos [16, 17] sorción y transporte [18, 19], filtración en el agua de diferentes suelos fertilizados [20–22], fotodegradación [23], descomposición fotocatalítica [24, 25], degradación con nanocatalizadores [26], y eliminación mediante el nanocompuesto de Ce-Fe-grafenoa través del proceso Photo-Fenton [27–29], entre otros.

En la extensión adicional a esta área, se destacó el papel significativo en la mejora de la actividad biológica mediante la formación de un complejo y por esa razón, el creciente interés en la química de los fármacos de sulfonamida-metal ha recibido gran interés, debido a sus propiedades coordinativas. Estos estudios dieron lugar a numerosas publicaciones respecto a la actividad biológica de algunos complejos, con diferentes sulfonamidas. En el caso de sulfametazina como ligando [13, 30–33], fueron reportadas un escaso número de estructuras cristalinas de complejos binarios [32–37]. Se reportaron además, las propiedades espectrofotométricas de complejos con metales de Co (II), Ni (II), Cu y Zn (II), pero no fueron reportadas sus estructuras cristalinas [31, 38–40]. Por tal motivo, interesa conocer las propiedades estructurales de este tipo de complejos y la de sus propiedades fisicoquímicas y biológicas.

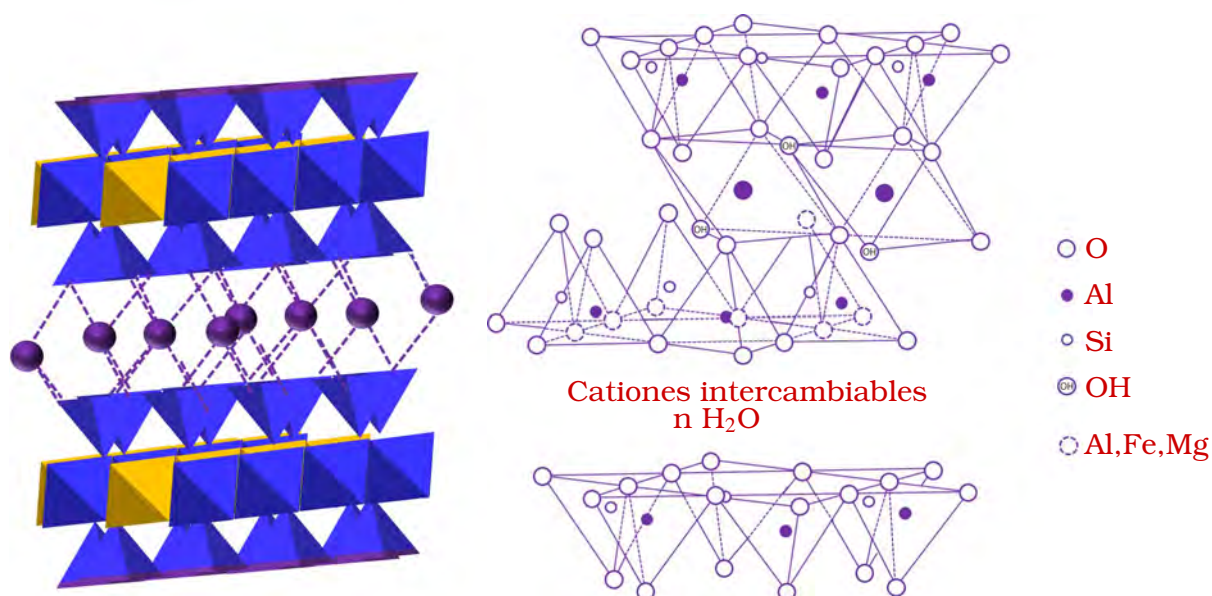
Posteriormente se seleccionaron aluminosilicatos naturales nacionales. Los mismos consisten en verdaderos “híbridos naturales” como arcillas y zeolitas de origen sedimentario. Es decir que provienen de amplios yacimientos formados hace millones de años con el surgimiento de la Cordillera de los Andes. Estos

minerales llamados “no metalíferos” son abundantes y económicos. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, son no tóxicos, de bajo costo y fácil disponibilidad, por lo que resultan importantes en diferentes áreas, tales como, geología, agricultura, catálisis, industria (cerámica, papel, pintura, etc.) y procesos de remediación ambiental [41–44].

Desde el punto de vista mineralógico, la arcilla es una especie que abarca un grupo de minerales, “filosilicatos” en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano (inferior a  $2 \mu\text{m}$ ). Desde el punto de vista estructural los filosilicatos surgen de la combinación entre dos capas o “láminas” tetraédricas de  $(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4$  y una octaédrica de  $\text{AlO}_6$ , la repetición de esta combinación, extendida en dos dimensiones, puede dar lugar a diferentes tipos de especies laminares, según se observe la ausencia de material interlaminar o que contenga cationes grandes entre láminas (Na, K, Ca) ya sean anhidros o hidratados. La incorporación de dichos cationes ocurre para mantener la neutralidad eléctrica cuando las sustituciones, tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica así lo requieran. Las características mencionadas dan lugar a un material “exfoliable y expandible” cuyo espacio entre láminas puede expandirse o reducirse de acuerdo a los cationes intercambiables presentes y sugieren la siguiente subdivisión: a)-Ausencia de material en espacio interlaminar, b)- Capas cargadas interfoliadas con iones, c)- Capas interfoliadas con iones hidratados.

El mineral de arcilla seleccionado para esta tesis es un filosilicato laminar 2:1 (dos capas tetraédricas y una octaédrica intercalada) llamado “bentonita” cuya forma cristalina corresponde a la “montmorillonita”, alúminosilicato que rara vez presenta la fórmula ideal  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4$ . La sustitución Si por Al y Al por Mg conduce a una deficiencia de carga positiva que usualmente se compensa por: a) reemplazo de -O- por -OH , b) exceso de cationes en capa octaédrica. En la Figura 3 se ilustra su estructura.

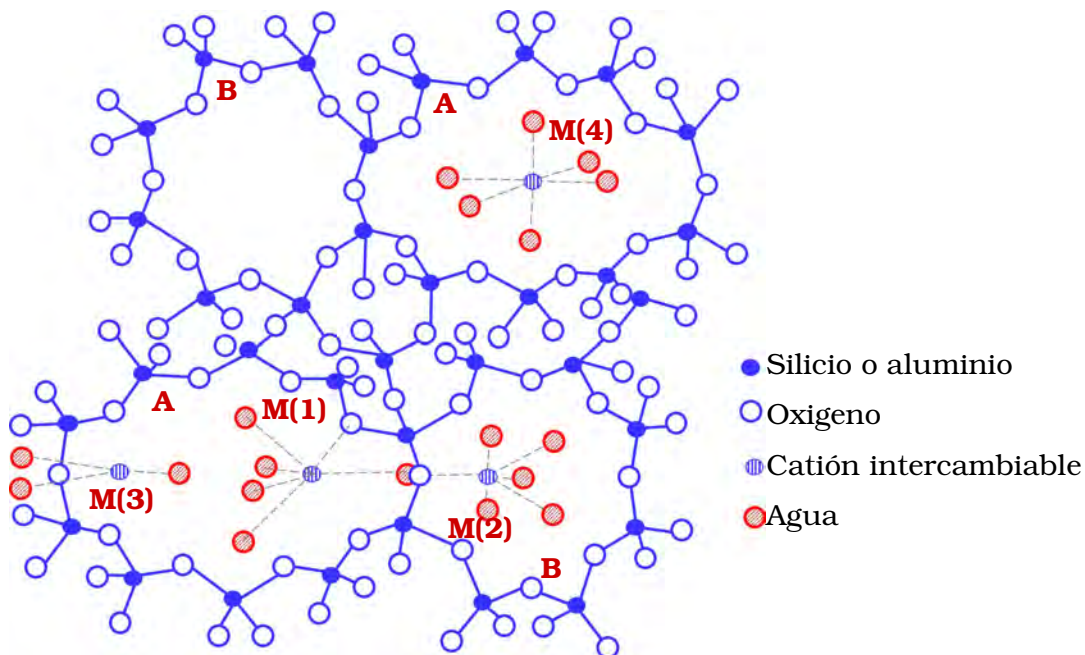
Otro de los minerales del tipo aluminosilicato seleccionado, fue la Zeolita, cuya estructura no es laminar, ya que está caracterizada por una organización tridimensional infinita de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ) parcialmente sustituidos por Al y enlazados entre sí a través de todos los vértices, formando cavidades en forma de



**Figura 3:** Dos ilustraciones de la estructura de una especie representativa de alúminosilicato 2:1, que corresponde a la montmorillonita.

canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes intercambiables (Na, K y/o Ca), Figura 4. Este tipo de organización estructural le confiere un gran poder de retención de agua y otras moléculas huésped removibles y reemplazables; de hecho el término zeolita proviene de las palabras griegas “zeo”, hervir, y “lithos”, piedra, dada su capacidad para perder agua por calentamiento. Su rígida estructura tridimensional no permite el efecto de “expansión/reducción de la distancia entre láminas”, tal como sufren las arcillas (bentonitas) debido a su estructura en capas. Por lo tanto las zeolitas ofrecen mejor capacidad de adsorción y propiedades hidráulicas, por lo que han encontrado uso como tamices moleculares y adsorbentes de contaminantes en aguas residuales [45, 46]. Las zeolitas han sido particularmente útiles para eliminar especies catiónicas como el amonio y algunos metales pesados del agua. En particular la clinoptilolita se ha utilizado para eliminar especies radiactivas catiónicas ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) de aguas residuales de plantas nucleares y aguas subterráneas contaminadas [47, 48]. En esta tesis se seleccionó la zeolita natural tipo “clinoptilolita” proveniente de un yacimiento situado en la provincia de La Rioja de fórmula aproximada:  $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_3\text{O}]_{24}\text{H}_2\text{O}$ . Recientemente, en nuestros laboratorios, este mineral

convenientemente modificado con amonio y urea ha sido probado como fertilizante [49].



**Figura 4:** Representación estructural de la clinoptilolita con una distribución tetraédrica generadora de canales.

Como puede observarse todos estos minerales poseen diferentes estructuras cristalinas y presentan una importante porosidad tanto naturales como modificados químicamente, por lo que sus propiedades texturales, como la superficie específica y tamaño de poros, influyen fuertemente en sus propiedades fisicoquímicas y biológicas.

Todas las características estructurales descritas hasta aquí, le confieren a estos minerales una gran capacidad de intercambio iónico, generando superficies adsorbentes a la vez que resultan susceptibles de ser modificados químicamente y/o funcionalizados con otras unidades moleculares capaces de interactuar con su superficie, dando lugar a la preparación de una enorme variedad de compuestos híbridos de potencial aplicación industrial.

Considerando los conceptos antes expuestos, este Trabajo de Tesis se organizó de acuerdo a las siguientes etapas:

-Síntesis de complejos a base de sulfametazina, como ligando principal con Co(II),Ni(II) y Zn(II); y utilizando como ligando auxiliar la Bipyridina se prepararon complejos de Co(II),Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

-Selección de aluminosilicatos como bentonita y zeolita y sus derivados a partir de modificaciones químicas a nivel de superficie, ácidas, básicas, térmicas.

- Preparación de compuestos híbridos por impregnación/adsorción en equilibrio de complejos y sales metálicas (preparados y comerciales) sobre matrices a base de aluminosilicatos naturales, modificados y comerciales, utilizados a efectos comparativos.

-Caracterización estructural, espectroscópica y térmica de todos los materiales por técnicas convencionales como Difracción de polvos y/o monocristales por Rayos X (XRD); espectroscopías vibracionales FTIR y Raman Microprobe; espectroscopía de UV-visible; Microscopía electrónica de Barrido (SEM-EDS); Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TGA-DTA), análisis por reducción térmica programada (TPR).

-Caracterización textural por el método de adsorción de Nitrógeno, aplicando múltiples modelos para analizar las isotermas obtenidas, y determinar todos los parámetros necesarios (superficie específica total y externa, tamaño y distribución de poros, etc.)

-Caracterización de la capacidad higroscópica de los materiales utilizados como matrices adsorbentes, (tanto naturales como modificados y funcionalizados), por el método Laser de "Speckle" Dinámico (DLS). En esta Tesis se consiguió desarrollar por primera vez, un método matemático que correlaciona los parámetros de hidroadsorción obtenidos por "Speckle" Dinámico con los parámetros texturales obtenidos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>. Las bases del método son expuestos en detalle en Capítulo 1.

- Evaluación de los compuestos en diferentes procesos de interés: De acuerdo a las propiedades de composición y fisicoquímicas determinadas en los materiales preparados, se procedió a su evaluación en los siguientes ensayos:

-*Actividad biológica*: Basados en las publicaciones respecto a la actividad antimicrobiana de algunos complejos, con diferentes sulfonamidas como ligando [13, 30–37] y otras que permiten avanzar en aplicaciones basadas en moléculas soportadas en compositos (zeolitas y clinoptilolitas) [50–52], se abordó el estudio de la actividad antibacteriana *in vitro* utilizando los complejos binarios y ternarios sintetizados de sulfametazina, los soportes (zeolita natural, montmorillonita naturales y sintéticas K10 y K30), sus modificaciones y tratamientos térmicos, para luego continuar con los materiales híbridos complejo/soporte. Los ensayos fueron realizados por el método de difusión con discos, propuesto por Bauer y Kirby, actualmente estandarizado y modificado por el Instituto de Estándares Clínicos y de Laboratorios (CLSI), para estudiar la susceptibilidad de las bacterias Gram positivas como *Bacillus Cereus* (ATCC 10876), *Staphylococcus sp. Kokuria rhizophila* (ATCC 9341) y bacterias Gram negativas como *Escherichia Coli* (ATCC 11229), y *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC PA01). Los resultados de los antibiogramas mostraron sensibilidad bactericida, indicando que el complejo binario de cobalto (II) para *Kokuria rhizophila* fue el mejor agente antibacteriano, por lo que se continuó con dicho complejo para preparar materiales híbridos y continuar con la evaluación de la actividad antibacteriana *in vitro* y catalítica.

-*Actividad catalítica*: Considerando que los materiales obtenidos poseen características de composición y estructura similar a la de catalizadores heterogéneos (híbridos funcionales), para ser evaluados como tal, se eligió un proceso de hidrogenación de interés en química fina: la hidrogenación de acetofenona. El desarrollo de nuevos catalizadores para la hidrogenación de compuestos orgánicos multifuncionales, es un área de gran interés para una variedad de industrias. La hidrogenación selectiva del grupo carbonilo es de considerable importancia en las industrias farmacéuticas, especialmente en cosmética. [53–56]. En este sentido la hidrogenación de acetofenona es relevante en la síntesis de productos farmacéuticos y fragancias. Los posibles productos de su hidrogenación incluyen 1-feniletanol, etilbenceno y ciclohexil etanol. Entre estos productos, el 1-feniletanol es de gran interés ya que es un importante producto químico intermedio [57–59]. Es posible preparar este alcohol por hidrogenación de

la acetofenona, utilizando catalizadores heterogéneos mono y bimetálicos a base de Ni. En la presente Tesis se realizaron ensayos preliminares empleando sistemas híbridos a base de Ni soportado en zeolita clinoptilolita y un sistema híbrido a base del complejo binario de Cobalto (II) soportado en montmorillonita.



# 1

## Técnicas de caracterización

La caracterización de los complejos binarios, ternarios, soportes y los materiales híbridos obtenidos, se realizó mediante diversos métodos y técnicas fisicoquímicas convencionales como: la difracción de rayos X tanto de monocristales como de polvos, espectroscopias FTIR, Raman y UV-Visible, microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a la técnica de análisis semicuantitativo espectroscópico de energía de dispersión (EDS). Análisis de técnicas gravimétricas y diferenciales (TGA, DTA). Análisis de reducción a temperatura programada. Análisis texturales utilizando adsorción de  $N_2$ . Análisis de sitios ácidos mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Finalmente se utilizó la técnica denominada Speckle Dinámico Láser (DLS) para establecer la capacidad higroscópica de los soportes usados. Dado que los complejos estudiados están formados por un ligando con propiedades biológicas, todas las muestras, también fueron caracterizadas desde el punto de vista antibacteriano.

### 1.1 Difracción de rayos X de mono-cristal

Para la determinación de la estructura cristalina de los complejos binarios y ternarios obtenidos, se utilizó la difracción de rayos X de mono-cristal (SXRD-Surface X-Ray Diffraction). Es la técnica experimental que permite determinar las estructuras cristalinas de los materiales sólidos. Las medidas se realizaron en un difractómetro Agilent Gemini, con un detector EOS CCD equipado con radiación de grafito-monocromado  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Las intensidades

de difracción fueron recolectados (escáner en  $\omega$  con  $\theta$  y  $\kappa$ -offsets), integrado y en escala con el conjunto de programas CrysAlisPro (Agilent Technologies Ltd., Yarnton, Oxfordshire) [60]. Los parámetros de celda unitaria se obtuvieron por mínimos cuadrados (basado en los ajustes angulares para todas las reflexiones recopiladas), utilizando CrysAlisPro. Para la absorción, los datos fueron corregidos empíricamente empleando el método de la exploración múltiple implementado en CrysAlisPro. La estructura de los complejos binarios y ternarios fue resuelta por métodos directos con SHELXS-97 y el modelo molecular refinado por mínimos cuadrados de matriz completa, procedimiento en  $F^2$  con SHELXL-97 [61].

## 1.2 Difracción de rayos X en polvo

La difracción por rayos X es uno de los métodos más empleados en la caracterización de estructuras cristalinas. Se basa en la dispersión de los rayos X producida por las fases cristalinas presentes en el polvo “policristalino”. El resultado de la interferencia de la radiación, que se encuentra descrito por la muy conocida ley de Bragg, permite relacionar la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los rayos X incidentes con las dimensiones de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

El equipo utilizado para obtener los diagramas de difracción de Rayos X fue el difractómetro Philips PW 1714 utilizando la radiación  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de Ni, en un rango de medida de  $2^\circ$  entre  $2^\circ$  o  $5^\circ$  y  $70^\circ$ .

## 1.3 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR-Fourier Transform Infrared) es un método ampliamente utilizado en la determinación de las estructuras de moléculas y se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Basado en el hecho de que el espectro vibracional de una molécula se considera único “huella dactilar”, el espectro IR es muy utilizado en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

Una de las principales ventajas de esta técnica es su versatilidad, dado que

permite estudiar casi cualquier muestra independientemente del estado en que se encuentre.

El equipo utilizado para la obtención de los espectros de FTIR de las muestras estudiadas fue un espectrofotómetro marca Bruker, modelo EQUINOX 55, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  bajo la forma de pastillas de KBr, con una resolución espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Con un total de 60 scans acumulados y una resolución espectral de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Los datos obtenidos fueron analizados con el programa OPUS 4.2.

#### 1.4 Espectroscopía de UV-visible

La espectroscopia UV-visible es una de técnica muy empleada en análisis químico. La utilización de esta técnica, se basa en la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible.

Los espectros de absorción de electrones de los complejos binarios y ternarios se midieron en dos condiciones diferentes: en soluciones, en el rango espectral de 200-800 nm (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) y en estado sólido utilizando el método de pellet en KBr. Los resultados se grabaron con el espectrofotómetro de diodos Hewlett-Packard 8452-A (Agilent Technologies Ltd., Santa Clara, CA, EE. UU.), utilizando celdas de cuarzo de 10 mm de camino óptico.

#### 1.5 Espectroscopía Raman

Esta técnica examina la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz de luz monocromático. Se basa en el efecto Raman, que ocurre cuando una pequeña fracción de la luz dispersada lo realiza a frecuencias diferentes a la incidente, mayormente inferiores.

Los espectros Raman se registraron con un Bruker IFS, espectrofotómetro FTIR (Billerica, MA, EE. UU.), Provisto con accesorio NIR Raman, con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## 1.6 Análisis termogravimétrico y termodiferencial

Un análisis termogravimétrico (TGA), utiliza la variación de masa en un material cuando se somete a una variación de temperatura o por someterlo a una temperatura fija durante un periodo definido. Estos cambios de masa son registrados en función del tiempo o de la temperatura, obteniéndose un diagrama llamado termograma.

Por otra parte en el análisis térmico diferencial (DTA) se mide en función del tiempo una diferencia entre la temperatura de la muestra y un material de referencia en función del tiempo.

Los análisis TGA y DTA se realizaron usando un equipo Shimadzu TG-50 y unidades DT-50H (Kyoto, Japón), a distintas velocidades de calentamiento y en atmósfera de O<sub>2</sub> con un flujo de 50 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El rango de muestra utilizado fue entre 5 y 10 mg. Se empleó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como estándar para el DT. Los datos obtenidos fueron analizados utilizando el programa TASYs.

## 1.7 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica de gran utilidad para estudiar características morfológicas y estructurales de muestras solidas.

El microscopio (SEM, Scanning Electron Microscope) utilizado para este fin se basa en el empleo de una fuente de emisión de electrones o cátodo. Este haz de electrones se acelera a través de un potencial entre el cátodo y el ánodo. El haz se hace converger en una sección eficaz de diámetro mínimo en la muestra. La señal se forma con los electrones que pasan la muestra (usualmente los electrones secundarios).

Un acoplamiento que se suele utilizar en conjunto con el microscopio SEM, es el análisis semicuantitativo por sonda de electrones (EDS), que consiste en un microanálisis por sonda de electrones de los rayos X generados por una muestra que ha sido bombardeada con el haz de electrones, que permite la identificación de los elementos de la superficie del material.

Los valores medidos en cada una de las muestras fueron determinados

utilizando un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS, modelo SEM 505, con un sistema de microanálisis de energía dispersiva de RX (EDS), EDAX 9100.

## 1.8 Adsorción de Nitrógeno

Cuando se desea determinar la superficie específica (área superficial por unidad de masa) de los materiales sólidos, la técnica más utilizada es la adsorción de nitrógeno. Además, para diversos materiales, esta técnica permite caracterizar los poros (volumen y distribución de tamaños), dentro del rango de validez del método. Es importante destacar que muchos de los fenómenos que se dan en los materiales presentan una fuerte dependencia con su superficie específica, la cual a su vez es fuertemente dependiente de la morfología del material estudio.

Cuando un sólido se encuentra en un ambiente rodeado de moléculas de gas (nitrógeno en nuestro caso), se producen entre éstas y la superficie del sólido un elevado número de colisiones por segundo. Cada vez que una molécula se aproxima a la superficie del sólido desde una determinada dirección al azar, esta puede rebotar o adherirse (por lo general por un breve tiempo después del cual sale despedida). Este proceso continúa provocando que la concentración de moléculas de gas en la superficie de las partículas se hace más elevada que en el seno del gas, a este fenómeno se le llama adsorción.

Por otra parte la desorción es el fenómeno por el que una molécula de gas adsorbida en la superficie de un sólido, como respuesta a un descenso de la presión del medio, se desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido. Entre el fenómeno de adsorción y desorción usualmente existe cierta histéresis que da una valiosa información sobre el tipo de material estudiado.

La cantidad de gas adsorbido ( $n_a$ ), por unidad de masa ( $m_s$ ) de sólido ( $Q_A$ ) es dependiente de la presión de equilibrio ( $P$ ), de la temperatura ( $T$ ) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas ( $P/P_0$ ), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones

de temperatura constante (T):

$$\frac{n_a}{m_s} = Q_A = f(P/P_0)_T \quad (1.1)$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida.

### 1.8.1 Isotermas de adsorción

Dada la variedad de tamaños y formas de poros, se han planteado diversos modelos de isotermas para describir las isotermas de adsorción experimentales. Estos modelos pueden reproducir adecuadamente algunos valores experimentales. Las isotermas más utilizadas en la descripción de los valores experimentales son: Langmuir [62, 63]; Freundlich [63, 64], Temkin [63, 65]; BET [63, 66–70]; GAB [63, 67–69, 71, 72]; Modelo de tres etapas de sorción (t.s.s.) [67–69]; Oswin [73]; Chirife [74–78]; Ferro-Fontan [79]; Lewicki [80], Henderson [81–87]; Chung-Pfost [88, 89]; Viollaz [90]. Un resumen de estos modelos de isotermas se muestra en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1:** Modelos de isotermas utilizados para describir procesos de adsorción.

Modelo	Expresión
Hawkes, Flink [91]	$Q_A = Q_{A0} - K(P/P_0)^{0.5}$
Azuara [92, 93]	$Q_A = Q_{A0} - \frac{s_1 Q_{A\infty} (P/P_0)}{1 + s_1 (P/P_0)}$
Peleg [94–101]	$Q_A = Q_{A0} - \frac{(P/P_0)}{k_1 + k_2 (P/P_0)}$
Langmuir [63]	$Q_A = Q_{Am} \frac{b(P/P_0)}{1 + b(P/P_0)}$
Freundlich [63]	$Q_A = K(P/P_0)^{1/n}$
Tenkim [63]	$Q_A = A \log(B(P/P_0))$
Brunauer, Emmett and Teller (BET) [63, 67–69]	$\frac{(P/P_0)}{Q_A(1 - (P/P_0))} = \frac{1}{Q_{Am}C} + \frac{C-1}{Q_{Am}C}(P/P_0)$

Continúa en la siguiente página.

Modelo	Expresión
Guggenheim, Anderson, and Boer (GAB) [63, 67–69]	$\frac{k_G(P/P_0)}{Q_A(1 - k_G(P/P_0))} = \frac{1}{Q_{AG}C_G} + \frac{C_G - 1}{Q_{AG}C_G} k_G(P/P_0)$
Three stage sorption model (t.s.s.) [68]	$\frac{k_t(P/P_0)}{Q_A(1 - k_t(P/P_0))} = \frac{1}{Q_{At}C_tHH'} + \frac{C_tH - 1}{Q_{At}C_tHH'} k_t(P/P_0)$
Three stage sorption restricted model (t.s.s.r.) [68, 69]	$H = 1 + \frac{(k_t(P/P_0))^h (1 - k_t)}{1 - (P/P_0) \frac{k_t}{k_t}}$ $H' = 1 + \frac{H - 1}{H} \frac{1 - k_t(P/P_0)}{1 - (P/P_0)} [(P/P_0) - h(1 - (P/P_0))]$ $\frac{k_{tr}(P/P_0)}{Q_A(1 - k_{tr}(P/P_0))} = \frac{1}{Q_{Atr}C_{tr}GG'} + \frac{C_{tr}G - 1}{Q_{Atr}C_{tr}GG'} k_{tr}(P/P_0)$ $G = H - \frac{1}{k_{tr}} \frac{1 - k_{tr}(P/P_0)}{1 - (P/P_0)} \frac{1 - k_t}{k_t}$ $G' = \frac{H - 1}{G} - \frac{1 - k_{tr}(P/P_0)}{1 - (P/P_0)} \frac{Q}{Q}$ $Q = \frac{(P/P_0)}{[(P/P_0) - (1 - (P/P_0))(1 - k_{tr}(P/P_0)) \frac{h+n}{1-f}]} + \frac{h(1 - (P/P_0))}{(P/P_0)^n} -$
Oswin [73]	$Q_A = K \left( \frac{(P/P_0)}{1 + (P/P_0)} \right)^n$
Chirife [74–78]	$Q_A = K \left( \frac{-A}{\log(P/P_0)} \right)^{1/C}$
Ferro-Fontain [79]	$\log \left( \frac{\gamma}{Q_A} \right) = \alpha (P/P_0)^r$
Lewicki [80]	$Q_A = A \left( \frac{1}{(P/P_0) - 1} \right)^{b-1}$
Henderson [81]	$Q_A = K \left( \frac{-A}{\log(1 - (P/P_0))} \right)^{1/C}$
Chung-Pfost [88, 89]	$Q_A = \frac{\log \frac{\log(P/P_0)}{-A}}{-B}$
Viollaz [90]	$Q_A = \frac{Q_{AV}C_Vk_V(P/P_0)}{(1 - k_V(P/P_0))(1 + (C_V - 1)k_V(P/P_0))} + \frac{Q_{AV}k_Vk_2}{(1 - k_V(P/P_0))(1 - (P/P_0))}$

### 1.8.2 Superficie específica BET de la muestras

Utilizando el modelo de isoterma BET, para determinar la superficie específica de una muestra, se deben obtener las constantes  $Q_m$  y  $C$ . Para esto se debe utilizar el rango adecuado de presiones relativas y graficar  $\frac{P/P_0}{Q_A(1-P/P_0)}$  en función de  $P/P_0$ .

### 1.8.3 Diagrama $t$

Utilizando el modelo de isoterma adecuado, se determina la superficie específica. En la mayor parte de los casos se considera el modelo de isoterma BET, aunque como se mostrará en los resultados, resulta ser el mejor modelo en muy pocos casos.

Para determinar la superficie específica externa, la superficie específica de los microporos y el volumen de los microporos y con esto mejorar la descripción superficial de un material, se suele utilizar el método del diagrama  $t$  (gráfico de  $Q_A$  en función del espesor  $t$ ), para lo cual Halsey [102], Harkins-Jura [103], y Harkins-Jura modificado por Kruk [104], plantean modelos para realizar la determinación del espesor que sera utilizado en el diagrama  $t$ . Las ecuaciones de estos modelos cuando se utiliza nitrógeno son:

$$t_{Hal} = 3.54 \sqrt[3]{\frac{-5}{2.303 \log P/P_0}} \quad (1.2)$$

$$t_{Har} = \left[ \frac{13.99}{0.034 - \log P/P_0} \right]^{0.5} \quad (1.3)$$

$$t_{Kru} = \left[ \frac{60.65}{0.03071 - \log P/P_0} \right]^{0.3968} \quad (1.4)$$

Para ajustar los valores del diagrama  $t$  por mínimos cuadrados se debe utilizar el rango lineal adecuado, el cual suelen ser valores  $3.5A < t < 5.0A$ . Utilizando estos parámetros la superficie externa es:

$$S_{ext} = \frac{SD}{F} \quad (1.5)$$

donde  $S$  es la pendiente de la línea de ajuste del diagrama  $t$ ,  $D$  es el factor de



corrección de la densidad (0.0015468) y  $F$  es el factor de corrección de la superficie (1.00). El volumen de microporos ( $V_{\mu p}$ ) se define como:

$$V_{\mu p} = Y_{int} D \quad (1.6)$$

donde  $Y_{int}$  es la ordenada al origen de la línea de ajuste del diagrama  $t$ . La superficie de microporos ( $S_{\mu p}$ ) se describe como la diferencia entre la superficie específica total menos la superficie específica externa:

$$S_{\mu p} = S_{total} - S_{ext} \quad (1.7)$$

donde  $S_{total}$  es la superficie obtenida utilizando el modelo de isoterma BET o cualquier otro más adecuado.

#### 1.8.4 Método de Dubinin- Radushkevich

La ecuación propuesta por Dubinin-Radushkevich para la determinación del volumen de los microporos existentes en un material se describe como [105]:

$$\log Q_A = \log Q_0 - \frac{BT^2}{\beta} \left[ \log \frac{P^0}{P} \right]^2 \quad (1.8)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de afinidad del gas de análisis respecto del gas de determinación de la presión de saturación y en este caso se considera 1,  $T$  es la temperatura criogénica de análisis y  $Q_0$  es el volumen de los microporos. La superficie de los microporo  $S_{\mu p}$ , expresada en  $[m^2/g]$  es.

$$S_{\mu p} = \frac{\sigma Q_0 6.023 \times 10^{23}}{22414 \times 10^{18}} \quad (1.9)$$

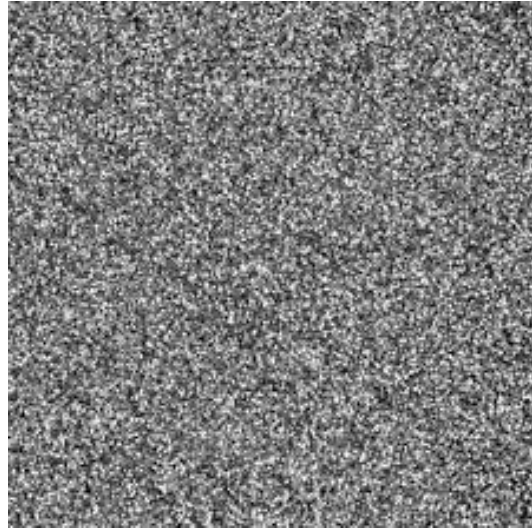
donde  $\sigma$  es el área de la sección de una molécula de gas que en el caso del nitrógeno es  $0.162 \text{ nm}^2$ .

Es muy conocido que el modelo Dubinin-Radushkevich es muy útil para calcular el volumen total de microporos y la característica de energía del sistema fluido-sólido. Con el objetivo de tener una información completa sobre la morfología de los materiales porosos, es necesario el conocimiento de la distribución de tamaños de los poros. Los modelos más utilizados en este sentido son los Horvath-Kawazoe y de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), siendo este último el más aceptado para determinar el tamaño de los mesoporos. Sin embargo, trabajos anteriores, indican que el método BJH sobrestima el tamaño de poros. Los autores Villarroel, Barrera y Sapag [106] propusieron una mejora en el método, al cual llaman VBS, donde usan la reconstrucción de la isoterma de adsorción-desorción. Este método incluye un factor correctivo  $f_c$  a la ecuación BJH estándar, cuyo valor se selecciona para satisfacer un criterio de auto consistencia, es decir, la isoterma reconstruida debe ajustarse al original.

## 1.9 Speckle Dinámico

Cuando una superficie rugosa u ópticamente aspera se ilumina con luz que tiene un alto grado de coherencia, como por ejemplo la que procede de un láser, la luz dispersa presenta una distribución particular de intensidad, haciendo que la superficie parezca cubierta con una fina estructura granular denominada "Speckle". Esta estructura, consiste en manchas de formas variables, mostrando una alternancia entre oscuro y brillante y distribuidas de forma aleatoria, como se muestra en la Figura 1.1 [107].

Cuando la luz láser que da lugar al patrón de Speckle es dispersada por objetos que muestran algún tipo de actividad para porciones de tejido vegetal vivo (semillas, fruta, etc.); pinturas, el patrón de speckle que se observa cambia en el tiempo. Tal efecto se llama speckle dinámico, y es causado por cambios físicos o químicos en la superficie de la muestra. La luz proveniente de diferentes dispersores conlleva a la aparición de variaciones en la intensidad local. Por lo tanto, el estudio de la evolución temporal de los patrones de speckle puede proporcionar una herramienta interesante para caracterizar los parámetros involucrados en los procesos de cambios dinámicos de la muestra (Técnica DLS-Dynamic Laser Speckle).

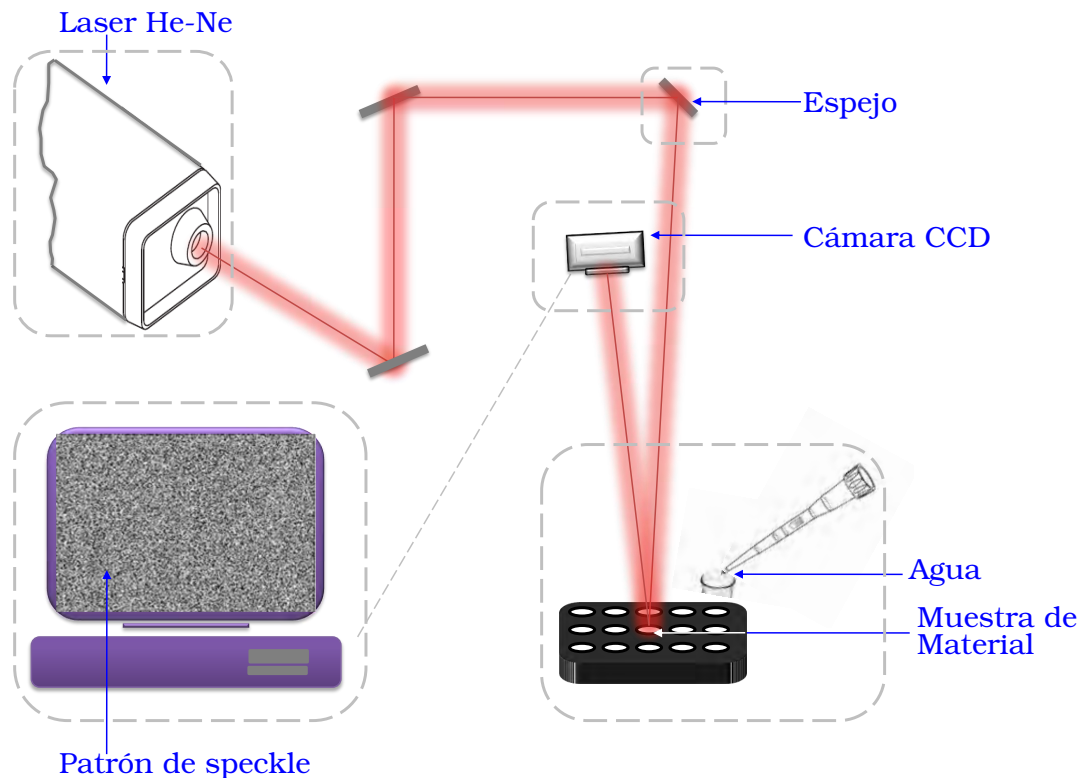


**Figura 1.1:** Imagen de un patrón de Speckle, donde se observan manchas con alternancia entre claro y oscuro

Existen diversas aplicaciones para este fenómeno, por ejemplo en la medición de la actividad de semillas [108], hematomas en la fruta [109], actividad de los parásitos [110], etc.

Al colocar agua sobre la superficie de un material, los poros de la superficie de dicho material adsorben el agua y modifican la superficie provocando cambios en el patrón de speckle Figura 1.2. Este patrón continúa cambiando en el tiempo debido a la adsorción del agua por el material hasta que éste se satura y deja de adsorber el agua o se adsorbe la totalidad del agua depositada (llega al estado estacionario).

Utilizamos la técnica DLS para caracterizar el proceso de hidroadsorción de los materiales estudiados en esta tesis. En estos casos se utilizaron 30 mg de cada muestra, los cuales fueron impregnados con 10  $\mu\text{l}$  de agua destilada. El experimento se llevó a cabo a una temperatura de 19 °C y una humedad del 60%, empleando un láser He-Ne de 10 mW para iluminar las muestras y una cámara CCD conectado a un capturador de fotogramas para grabar y digitalizar las imágenes de los patrones de speckle (Se almacenan en una matriz 3D  $S_k(i, j)$ , donde  $i, j$  representan los píxeles de  $k$ -ésimo patrón de speckle). La Figura 1.2 ilustra el experimento.



**Figura 1.2:** Esquema para la determinación del patrón de speckle producido por adsorción de agua en la superficie de un material.

Utilizando los patrones de speckle (se tomaron  $N$  grupos de  $M$  imágenes cada uno, el tiempo entre las  $M$  imágenes de un grupo es  $\Delta\tau_1$ , el tiempo entre grupos de imágenes es  $\Delta\tau_2$ ) y el método propuesto por Oulamara et al. [111] se construye la matriz del patrón de speckle temporal (THSP-Temporal History Speckle Pattern). Para la construcción del THSP, se considera que los píxeles de cada una de las matrices son  $i = 1, 2, \dots, I - 1, I$  y  $j = 1, 2, \dots, J - 1, J$ . Para cada una de las  $M$  matrices de un grupo se toma una columna  $j = j_{sel}$ , con lo cual se tienen  $M$  columnas de tamaño  $I$ , al unir estas columnas se obtiene una matriz (denominada  $A_n$ ) de tamaño  $I \times M$ . Este procedimiento se repite para cada uno de los  $N$  grupos. La actividad de la muestra se ve reflejada en un cambio en la intensidad en la dirección horizontal. Por ejemplo, cuando la muestra es muy activa la hidroadsorción inicial se manifiesta como en la Figura 1.3.a), mientras que cuando la muestra es poco o nada activa, estado estacionario, la hidroadsorción final se vería como en la Figura 1.3.b).

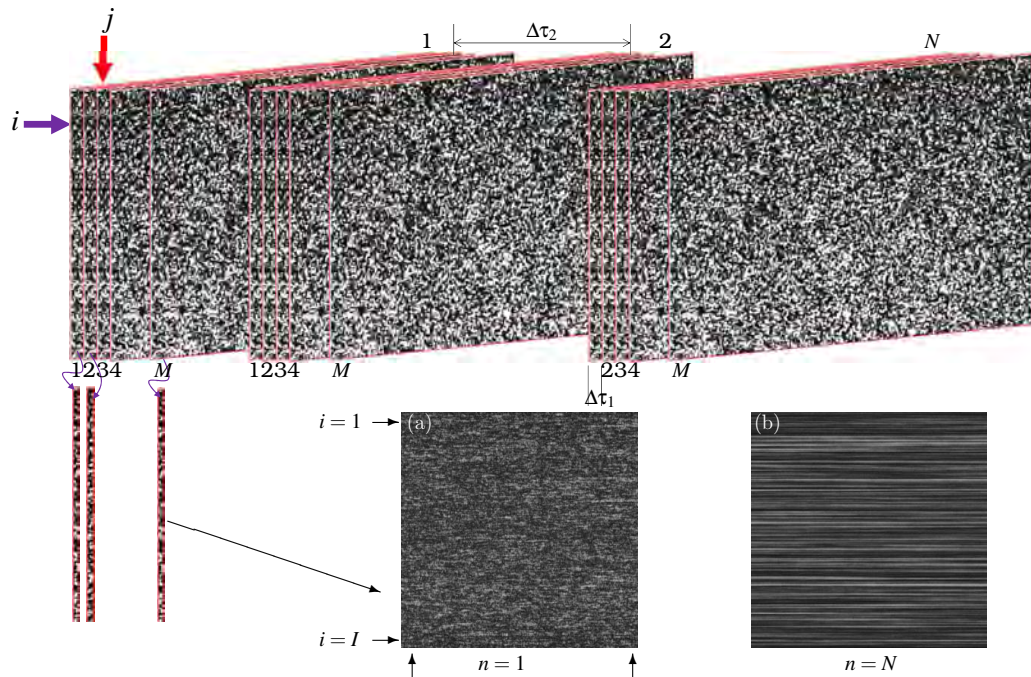


Figure 2: Temporal History of Speckle Pattern (THSP). (a) high activity (initial hydro-adsorption process) (b) low activity (process is complete)

**Figura 1.3:** Esquema del método propuesto por Oulamara. Cambios en la intensidad para alta (a) y baja (b) actividad

Finalmente, se deben procesar los datos de la matriz del patrón de speckle temporal, para lo cual los métodos más utilizados son el del momento de segundo orden propuesto por Arizaga et. al [112] y el del método del Valor Absoluto de Diferencias (AVD-Absolute Value of Differences) propuesto por Braga et. al [113]. En el primero de los métodos, se calcula el momento de segundo orden de la matriz co-ocurrencia para mediciones cuantitativas.

$$MSO(t) = MSO(t_0 + (n-1)\Delta\tau_2) = \sum_{i=1}^I \sum_{m=1}^{M-1} (A_n(i, m) - A_n(i, m+1))^2 \quad (1.10)$$

donde  $t_0$  es el tiempo correspondiente al primer grupo de patrones de speckle ( $n = 1$ ), para un  $i$  fijo  $A_n(i, m)$  representa los niveles de gris de la  $m$ -ésima columna de la matriz  $A$  en el tiempo  $t_0 + (n-1)\Delta\tau_2$ . Para el segundo de los métodos se determina

el valor absoluto de las diferencias.

$$AVD(t) = AVD(t_0 + (n-1)\Delta\tau_2) = \sum_{i=1}^I \sum_{m=1}^{M-1} |A_n(i, m) - A_n(i, m+1)| \quad (1.11)$$

Existen otros métodos enfocados a la descripción espacial de la superficie estudiada y en estos métodos se procesa directamente la matriz temporal  $S_k(i, j)$ . Uno de los más conocidos corresponde al de diferencias generalizadas (GD-Generalized Differences):

$$GD(i, j) = \sum_{k=1}^{K-1} \sum_{l=k+1}^K |S_k(i, j) - S_{k+l}(i, j)| \quad (1.12)$$

donde  $K = M \cdot n$  representa el número total de imágenes obtenidas.

Cuando se desea evaluar la actividad de una muestra punto por punto, los métodos más estudiados y empleados son los de Fujii, en los cuales para un grupo de  $N$  imágenes se determinan vectores  $s = [x_0, \dots, x_N]$ , para cada píxel de la imagen y luego se define un valor  $F(s)$  de evolución para cada uno de los vectores definidos.

El método más general es el de método de Fujii, que escrito en una expresión que resume todas las variantes para el valor  $F(s)$ , toma la forma:

$$F(s, n, g_r) = \sum_{i=0}^{n-1} \frac{|x_i - x_{i+1}|}{(x_i + x_{i+1})^n} (255 - |g_r - x_i| + 255 - |g_r - x_{i+1}|) \quad (1.13)$$

donde  $g_r$  es el nivel de gris utilizado para la ponderación (uno entre los 255 niveles de gris que puede tener cada una de las imágenes tomadas) y  $n$  es el orden, cuando  $n = 1$ , se obtiene el método de Fujii parametrizado y ponderado  $F_{wp}(s, g_r)$  [114], si  $g_r = 255$ , se obtiene el método de Fujii alternativo  $F_{ai}(s, n)$  [115], cuando  $n = 0$ , se obtiene el método de Fujii parametrizado  $F_p(s, g_r)$  [116] y finalmente cuando  $g_r = 255$  y  $n = 1$ , se obtiene el método Fujii tradicional [117].

### 1.9.1 Modelo propuesto

Los valores del momento de segundo orden en función del tiempo, presentan una dependencia directa con las propiedades del soporte estudiado. Un enfoque empírico inicial implica la consideración del material sólido compuesto por poros cilíndricos de radio medio  $R$ , profundidad promedio del agua en el poro  $L(t)$  y altura del agua en toda la superficie ocupada  $H(t)$ . Estos valores cambian con la hidratación de la muestra y por tal motivo presentan dependencia con el tiempo. De acuerdo con esto, la ley de Hagen-Poiseuille se puede usar para calcular el flujo de agua,

$$Q_A = \frac{\rho g H(t) \pi R^4}{8 \eta L(t)} = \frac{dV(t)}{dt} \quad (1.14)$$

Donde  $V(t)$  es el volumen de agua,  $\rho$  y  $\eta$  son la densidad del agua y la viscosidad respectivamente. La variación del volumen de agua debido a la hidratación se describe como  $\pi R^2 dh(t)/dt$ , donde  $h(t)$  es la altura del agua en el poro. Usando estas consideraciones en la ecuación 1.14, se puede calcular la altura del agua en el poro.

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{\rho g H(t) \pi R^2}{8 \eta} \frac{H_0 - h(t)}{L_0 - h(t)} \quad (1.15)$$

donde  $H_0$  y  $L_0$  representan la altura inicial del agua sobre la superficie y la profundidad inicial del poro vista por el agua. La solución de esta ecuación con las condiciones iniciales adecuadas es:

$$A \ln(U(t)) - U(t) - A \ln H_0 + H_0 = Ct \quad (1.16)$$

donde  $U(t) = H_0 - h(t)$ ,  $C = \frac{\rho g R^2}{8 \eta}$ ,  $A = H_0 - L_0$ .

Con el objetivo de reproducir los datos experimentales del momento de segundo

orden ( $MSO(t)$ ) se debe tener en cuenta su proporcionalidad con la altura del agua restante en la superficie del material ( $MSO(t) \propto U(t) = H_0 - h(t)$ ).

### 1.10 Actividad antibacteriana *in vitro*.

Se utilizó el método de difusión en disco el cual se trata de pruebas de susceptibilidad *in vitro* de las cinco cepas bacterianas haciéndolas crecer en placas de agar Mueller-Hinton (MH) donde se depositan discos de papel filtro impregnados con los antibióticos, complejos o materiales híbridos a estudiar. Sembramos en una placa con un medio de cultivo de forma homogénea una bacteria y colocamos unos discos de papel cargados con concentraciones determinadas de los antibióticos, complejos o materiales híbridos, estos al ser depositados sobre el agar, se difunden casi instantáneamente a través del agar, formándose un gradiente radial de concentración del antibiótico, complejo o materiales híbridos alrededor del disco [118–121]

Todo los procedimientos usados para llevar a cabo el método de difusión en disco son basados en las condiciones estándar de el Instituto de Estándares Clínicos y de Laboratorios (en inglés Clinical and Laboratories Standards Institute, o CLSI, radicado en Pennsylvania, EUA), define el antibiograma como: un perfil general de los resultados de la susceptibilidad antimicrobiana de una especie microbiana frente a una batería de agentes antimicrobianos [122].

### 1.11 Actividad catalítica: Hidrogenación de acetofenona

Las reacciones de hidrogenación de acetofenona se realizaron en un reactor batch, tipo autoclave, empleando una presión de  $H_2$  de 10 atmósferas, a una temperatura de 80 °C y utilizando 60 mL de n-heptano como solvente. En cada ensayo se utilizaron 0.25 g de catalizador y una cantidad de cetona de 4.6 mmol/g de catalizador. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa a través del análisis de micromuestras tomadas en el tiempo. Para ello se empleó un cromatógrafo gaseoso Varian CP-3800, provisto de un detector FID y una columna capilar CP wax 52 CB (30 m  $\times$  0.53 mm, DF = 1.0  $\mu$ m). Los productos de reacción fueron identificados a través de patrones y por espectrometría de masa, en un



equipo GC/MS Shimadzu QP5050 con de una columna capilar SUPELCO SPBTM-5 (30m × 0.25 mm d.i.).

### 1.11.1 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello se utilizó una solución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentración adecuada para obtener un contenido de Ni de 5% p/p . El catalizador se secó en 24 hs. en estufa a 110 °C y luego fue calcinado durante 4 hs. a 500 °C. Finalmente el sólido fue reducido 2 h a 500 °C en flujo de  $\text{H}_2$  (caudal de  $\text{H}_2$ : 30 mL/min, rampa horno: 10 °C/min).

## 1.12 Titulación por n-butilamina

Existen varias técnicas para determinar la acidez superficial, por ejemplo la termo-desorción programada de amoniaco, sin embargo para el caso de catalizadores sólidos que actúan en fase líquida, también existe la titulación potenciométrica con n-butilamina, la que permite caracterizar esta acidez en forma rápida y sin grandes costos. Utilizando esta técnica se puede determinar la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales presentes en un catalizador así como la concentración total de sitios ácidos [123–126].

La técnica consiste en suspender la muestra solida (50 mg) en acetonitrilo (45 mL), dejándola estabilizar durante 90 min, mediante agitación constante. Luego se titula con n-butilamina 0,025N agregando 0,05 mL (1 gota) cada 2 minutos. El titulador utilizado es el 794 Basic Titrino de Metrohm con unidad intercambiable 806. De las mediciones se obtiene una curva de la diferencia de potencial  $\Delta V_i$  en función de los meq de n-butilamina por unidad de gramos de catalizador. Esta curva es una función decreciente que puede ser modelada por la ecuación:

$$\Delta V_i = \Delta V_0 - \frac{m^n}{\sum_{i=0}^n a_i m^i} \quad (1.17)$$

donde  $\Delta V_0$  representa la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales y el

límite en el cual se estabiliza la curva  $\Delta V_f = \Delta V_0 - \frac{1}{a_n}$  representa el número total de sitios ácidos.  $n$  es el orden, que está relacionado con la rapidez con la cual se modifican los sitios ácidos a fin de disminuir la diferencia de potencial medida, en el caso de las muestras estudiadas en este trabajo de tesis  $n = 2$ ,  $m$  representa los meq de butilamina por unidad de gramos de catalizador y las  $a_i$  son constantes a determinar. Como la curva es asintótica, el tiempo que tarda en llegar al valor estable de la diferencia de potencial  $\Delta V_f$  es elevado (en el momento que se llega al valor  $\Delta V_f$ , denominaremos los meq de n-butilamina como  $meq_f/g\cdot cat$ ). Para eliminar el inconveniente de esperar mucho tiempo hasta que la curva se estabiliza, establecemos un criterio de evaluación, que tomaremos cuando  $\Delta V_i = f\Delta V_f$ , donde en este estudio  $f = 0.99$  (significa que cuando se alcanza el 99% del valor esperado se determinan los  $meq_f/g\cdot cat$ ). En general la fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos:  $\Delta V_i > 100mV$  corresponde a sitios muy fuertes,  $0 < \Delta V_i < 100mV$  a sitios fuertes;  $-100 < \Delta V_i < 0mV$  a sitios débiles y  $\Delta V_i < -100mV$  a sitios muy débiles.

### 1.13 Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (Temperature programmed reduction-TPR) es una técnica útil para la caracterización de catalizadores conteniendo óxidos metálicos [127]. Durante un experimento de TPR, el catalizador a estudiar, se coloca en un reactor en el se introduce una mezcla gaseosa reductora, por ej.  $H_2/N_2$ , la cual fluye lenta y continuamente en conjunto con el catalizador a medida que aumenta la temperatura, a medida que aumenta la temperatura de acuerdo con un programa de temperatura lineal. Utilizando un detector de conductividad térmica, la diferencia entre la entrada y la salida de la concentración de la mezcla de gases, se mide en función del tiempo. El perfil de TPR resultante contiene información cualitativa sobre el estado de oxidación de las especies reducibles presentes por lo que las señales son características de cada metal reducido. La técnica es intrínsecamente cuantitativa y la información obtenida es de naturaleza cinética y, en consecuencia puede ser correlacionada con el comportamiento catalítico.

En la técnica TPR, las especies oxídicas se reducen siguiendo la ruta de

reducción general [128, 129]:



Es importante destacar que esta técnica no se limita a la reducción de óxidos. Muchas especies reaccionan con hidrógeno y pueden ser estudiadas. El cambio de entalpía en la ecuación anterior es:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (1.19)$$

En general, se supone que la velocidad de una reacción de gas sólido puede representarse por el producto de dos factores, uno que solo depende de la temperatura y otro que solo depende de las concentraciones.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 \cdot f(\alpha) \cdot f(P_{H_2O}, P_{H_2}) \quad (1.20)$$

donde  $\alpha$  es el grado de conversión del reactivo sólido. Tomando la función que depende de la concentración de la fase del gas como constante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1.21)$$

La dependencia con la temperatura se relaciona con la ecuación de Arrhenius y  $T = \beta t + T_0$  obteniéndose:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_0}{\beta} e^{-E_R/RT} \cdot f(\alpha) \quad (1.22)$$

La ecuación diferencial se describe entonces como:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A_0 E_R}{R\beta} e^{-x} \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^5 + 20x^4 + 120x^3 + 240x^2 + 120x} \Big|_{x_0}^x \quad (1.23)$$

donde en esta tesis la función  $f(\alpha)$  utilizada fue la de crecimiento de núcleos de orden  $n$  de Avrami-Erofeev  $n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/n}$ , [128, 129], que fue la que mejor describió los valores experimentales. Luego de determinar  $\alpha$ , se deriva en función de la temperatura y la gráfica de esta derivada en función de la temperatura describe el diagrama TPR.

#### 1.14 Métodos computacionales.

Para el desarrollo de esta tesis fueron implementados varios programas en la plataforma de programación MATLAB, en el primero de ellos se programaron todas las isotermas de adsorción y mediante mínimos cuadrados se determinaron los parámetros de cada una de las isotermas, luego la que mejor describió los valores experimentales ó la que presentó menor error mínimo cuadrático fue la isoterma utilizada. Otros programas desarrollados en esta plataforma tienen como objetivo determinar la distribución de volumen de los poros utilizando el método VBS (visto en la sección 1.8.4), que representa una mejora respecto del tradicionalmente utilizado BJH (visto en la sección 1.8.4), el cual sobrestima el volumen de los poros. Finalmente se implementaron y utilizaron códigos en la misma plataforma, para describir la evolución temporal del momento de segundo orden obtenido utilizando la técnica DLS, que permitió obtener el tiempo característico de adsorción de agua para cada muestra.

#### 1.15 Método de la superficie de Hirshfeld.

Se utilizó el software CRYSTAL EXPLORER 17.5 [130–132], para construir los gráficos de las superficies de Hirshfeld para los complejos. Estas superficies permiten identificar las interacciones inter e intramoleculares más importantes dentro de las estructuras cristalinas. Además las gráficas en 2D obtenidas por

el análisis de superficie de Hirshfeld pueden utilizarse para identificar tipos de interacciones intermoleculares, y su contribución relativa. Estas interacciones se estudian en un rango de 0.8 - 2.8 e incluyen contactos recíprocos.

La  $d_{norma}$  es una función que representa las distancias a la superficie desde los núcleos (átomos), en comparación con sus respectivos radios de van der Waals. Cuando los núcleos se encuentran dentro de la superficie de Hirshfeld, se indica con  $d_i$  y cuando se encuentran fuera con  $d_e$ .

Para la determinación del grado de distorsión de los poliedros se utilizó el software SHAPE y utilizando el programa Platon se determinaron, los enlaces intra e intermoleculares de los átomos de hidrógeno para todos los complejos.



# 2

## Materiales y Métodos

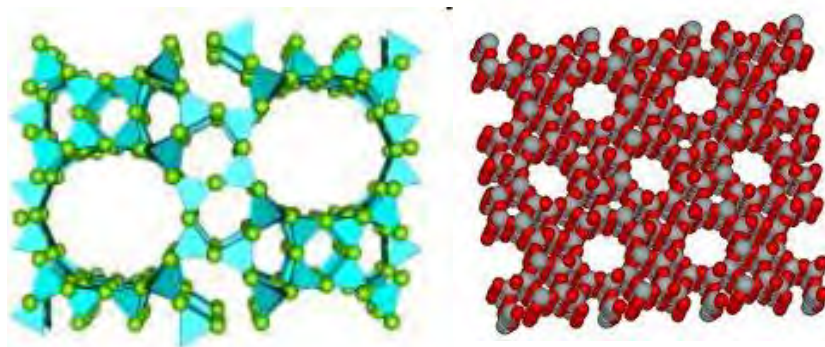
### 2.1 Soportes estudiados

En este trabajo de tesis se estudiaron diferentes soportes del tipo aluminosilcatos una zeolita (clinoptilolita) y una arcilla bentonita, de fase cristalina montmorillonita. También se estudiaron montmorillonitas sintéticas comerciales K10 y K30. Otros óxidos comerciales como alúminas y sílices, se utilizaron a efectos comparativos y para expandir el alcance de la técnica DLS propuesta como alternativa para la caracterización textural de materiales (ver Apéndice A).

#### 2.1.1 Zeolitas

La zeolita (clinoptilolita) es un aluminosilicato muy abundante y económico [133]. Las zeolitas presentan propiedades singulares como adsorbentes y eliminación de bacterias y contaminantes [50, 134–136]. Las Zeolitas presentan una estructura 3D de forma tetraédrica  $TO_4$  ( $T = Al^{3+}$ ,  $Si^{+4}$ ), compartiendo todos sus vértices y formando diferentes anillos de 6, 8, 10 y 12 miembros [136, 137], como se muestra en la Figura 2.1.

El parámetro de densidad de la estructura, FD (número de átomos  $T$  por 1000  $\text{\AA}^3$  de volumen) es muy utilizado para distinguir las zeolitas de otros tecto-silicatos densos, que oscilan entre 12 y 20 para Zeolitas [50]. Por otra parte el tratamiento de la superficie con ácidos o bases concentrados modifica las propiedades higroscópicas de la zeolita [136, 137]. Por otra parte, es conocido el hecho que la presencia de hidrógeno mejora significativamente el proceso de eliminación



**Figura 2.1:** Estructura compleja para una zeolita formada por la unión de varios tetraedros. Con fórmula:  $(Ca,K,Na)_6(Si_{30}Al_6)O_{72} \cdot 20H_2O$

de microorganismos [134, 135]. Además por la pronunciada selectividad de la clinoptilolita para cationes como amonio y potasio, tiene grandes aplicaciones en la preparación química de fertilizantes con la intención de mejorar la capacidad de retención de nutrientes por el suelo [49, 138].

#### Modificación de las Zeolitas

Se utilizó una muestra de zeolita natural (de La Rioja, Argentina), la cual fue molida, manualmente hasta obtener un polvo de gránulos muy finos. Luego 1 g del sólido se trató con 10 mL de hidróxido de amonio (1 M) solución para la modificación básica y 10 mL de ácido nítrico (1 M) para la modificación ácida. Ambas muestras fueron calentadas a 70 °C y con agitación constante durante 12 horas. Las muestras solidas fueron separadas por filtración y lavadas con agua destilada varias veces hasta obtener pH neutro en el residuo.

Las zeolitas naturales, a diferencia de las sintéticas, presentan, en general, una baja superficie específica, del orden de 10-20 m<sup>2</sup>/g. En tal sentido, el tratamiento ácido o básico de la clinoptilolita conduce a la de aluminización si es ácido y pérdida de Si, si es básico mejorando las propiedades de superficie, ofreciendo asimismo sitios catiónicos de dos tipos: intrared y superficiales. Por consiguiente los tratamientos ácido y básico propuesto permiten obtener una matriz con mayor superficie. El proceso es función de la concentración de ácido y de la temperatura y fundamentalmente de la composición catiónica.

Por otro lado, otras dos muestras de 1 g de zeolita natural fueron tratadas



térmicamente a 250 °C y 500 °C durante 2 hs. Estos tratamientos térmicos producen la deshidratación de la zeolita y se realizaron para estudiar la estabilidad térmica del material y sus propiedades texturales y de hidroadsorción. Los nombres asignados a la muestra natural y cada una de las modificaciones de ahora en adelante serán: muestra natural (**Z-N**), forma ácida (**Z-H<sup>+</sup>**), forma básica (**Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**), calentadas a las diferentes temperaturas (**Z-250** y **Z-500**).

### 2.1.2 Arcilla Bentonita de fase cristalina mayoritaria montmorillonita

La palabra Arcilla proviene del latín “argilla”, la cual a su vez proviene del griego “argos” o “argilos” que significa blanco y se define basado en el color utilizado para la cerámica. Sin embargo en edafología y sedimentología se utiliza para describir un material con tamaño menor a 2  $\mu\text{m}$  que identifica un material heterogéneo, compuesto de materiales propios de la arcilla y otras sustancias incluyendo, fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Desde el punto de vista químico la arcilla designa a una serie de sustancias que frecuentemente se relacionan con el caolín y son de composición muy variable, incluyendo, Si, Al, Fe, elementos alcalinos y alcalinotérreos.

Finalmente por mineral de arcilla se comprende esencialmente a los aluminosilicatos hidratados cristalinos, algunos con sustitución total o parcial del aluminio por el magnesio o hierro y que incluyen como sustituyentes, en ciertos casos, elementos alcalinos o alcalinotérreos [139].

Todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran con la granulometría adecuada, incluyendo minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) que pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2  $\mu\text{m}$  [140, 141].

En lo que respecta al tipo de silicatos laminares se pueden reconocer dos tipos básicos de bloques de construcción, uno correspondiente a capas de tetraedros  $\text{TO}_4$  (compartiendo tres vértices) y el otro a capas de octaedros unidos por aristas formados por átomos metálicos coordinados a átomos de O ó iones OH, en los que no participa el elemento silicio. Las posibles modificaciones estructurales que

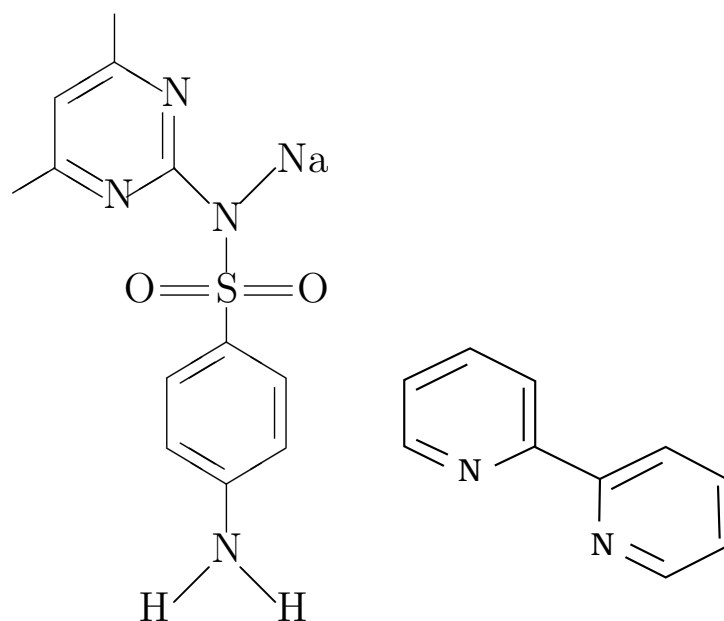
permiten estas estructuras, están referidas casi exclusivamente a la forma en que cada capa básica participa en la estructura de la red cristalina [141].

Las muestras de arcillas utilizadas corresponden a tres montmorillonitas de ellas, perteneciente a la bentonita natural (**M-N**) y dos comerciales K10 (**K10**) y K30 (**K30**). La principal diferencia entre estas dos arcillas es el porcentaje de SiO<sub>2</sub> presente en las muestras de K10 con respecto a las K30 (diferente relación Si/Al, por lo tanto diferente acidez). Otra diferencia importante se encuentra en la superficie específica y el pH que es menor en el caso de la arcilla K10 (menor Si/Al) [142, 143]. Es importante destacar que la montmorillonita K10 es la más conocida y por ello la más utilizada por su sencilla manipulación [143–145].

## 2.2 Síntesis de complejos

Es conocido el hecho que la coordinación suele mejorar en algunos casos, las propiedades biológicas y por esa razón, el creciente interés en la química de los fármacos metálicos de sulfonamida ha recibido interés debido a sus propiedades coordinativas. En este trabajo de tesis se han estudiado, una serie de complejos binarios y ternarios con sulfametazina (**SMT**) como ligando principal y con 2,2'-Bipiridina (**Bpy**) como ligando auxiliar (Figura 2.2).

Si bien fueron reportados las propiedades espectroscópicas de algunos complejos de sulfametazina, con metales como Co (II), Ni (II) y Zn (II), sus estructuras cristalinas no han podido ser determinadas. [146–151]. [13, 30–33]. [32–37]. La sulfametazina, es un compuesto muy estudiado y ha demostrado tener interesantes propiedades biológicas [31, 38–40]. En cuanto a complejos ternarios de sulfametazina como ligando principal y con 2,2'-Bpy como ligando auxiliar (Figura 2.2), el complejo de Cu (II) fue el único reportado en la literatura [152]. La 2,2'-Bipiridina es un ligando orgánico nitrogenado, dador de electrones y por ello ha sido ampliamente utilizado en la química de coordinación [153]. Para la síntesis de los complejos, los reactivos utilizados fueron de origen comercial, Sigma Chemical Company (St. Louis, MO, EE. UU.) y fueron usados sin purificación adicional. Los precursores metálicos utilizados fueron sales en forma de cloruros y sulfatos de metales bivalentes de la primera serie de transición tales como Co, Ni, Cu y Zn.



**Figura 2.2:** Estructura química de la sulfametazina a la izquierda y 2,2'-Bipiridina a la derecha

### 2.2.1 Síntesis de complejos binarios con sulfametazina como ligando

Para la síntesis de los complejos de binarios de cobalto (**SMT-Co**), níquel (**SMT-Ni**) y zinc (**SMT-Zn**) se llevó a cabo el siguiente procedimiento. Una solución acuosa de sulfato de la sal correspondiente (1 mmol), fue añadida a una sal sódica de SMT (2 mmol), con agitación constante, dando lugar a precipitados de color rosa, verde y blanco, para los complejos de Co, Ni y Zn (II), respectivamente. En todos los casos, las soluciones fueron filtradas y la solución sobrenadante se dejó evaporar lentamente, y al cabo de un mes se obtuvieron cristales en cada una de ellas.

En el caso de los complejos de cobalto y zinc se obtuvieron monocristales adecuados para ser determinados por rayos X, mientras que en el caso del complejo de níquel los cristales obtenidos resultaron inadecuados y por ende no difractaron bien.

### 2.2.2 Síntesis de complejos ternarios con sulfametazina y 2,2'-Bipiridina como ligandos

Para la síntesis de los complejos ternarios, se utilizó la 2,2'-Bipiridina como ligando auxiliar. Los compuestos sintetizados fueron los siguientes: de cobalto (**SMTCoBpy**), níquel (**SMTNiBpy**), cobre (**SMTCuBpy**) y zinc (**SMTZnBpy**).

A continuación se describe la síntesis empleada.

Para el complejo de cobalto, se procedió de la siguiente forma: Soluciones metanólicas calientes de la sal de sodio de SMT (0.6006 g, 2 mmol) y 2,2'-Bpy (0.1561 g, 1 mmol), se añadieron gota a gota lentamente a una solución metanólica de sulfato de cobalto (II) (0.2281 g, 1 mmol) con agitación constante y calentamiento a 65 °C. La mezcla se centrifugó y la lenta evaporación de la solución metanólica rosa proporcionó cristales adecuados para la difracción de rayos X. Diferentes pruebas de síntesis, indicaron que, cuando el agregado de la solución se lo hacía gota a gota rápidamente, el producto obtenido resultaba de color naranja. El mismo fue centrifugado y la solución naranja resultante se dejó evaporar lentamente y al cabo de un tiempo se observaron cristales anaranjados, adecuados para poder determinar su estructura.

El complejo de níquel, fue sintetizado de igual forma que el complejo de cobalto, pero utilizando como solvente, una mezcla de agua y metanol en lugar de metanol. El producto resultante fue una solución de color azul claro y luego de algunos días se observaron cristales de color azul.

En el caso del complejo de cobre, tanto la sal de sodio de SMT (0.6006 g, 2 mmol) como el sulfato de cobre (II) (0.2240 g, 1 mmol) y 2,2'-Bpy (0.1561 g, 1 mmol) se disuelven en metanol caliente (65 °C). Todas las soluciones se mantienen bajo agitación constante. Al cabo de un breve tiempo, la 2,2'-Bpy se añadió sobre el sulfato de cobre y se obtuvo una solución de color azul cielo intenso, luego a esta mezcla, se añadió SMT y el color de la solución tornó a un precipitado de color verde claro. Se centrifugó y el sólido obtenido se lavó con metanol, el líquido sobrenadante se dejó evaporar lentamente y al cabo de un tiempo se observaron cristales de color verde.

Finalmente para el complejo de zinc, la sal de sodio de SMT (0.6006 g, 2 mmol) se disolvió en metanol caliente, el sulfato de zinc (II) (0.2876 g, 1 mmol) se disolvió en una mezcla de agua caliente/metanol y 2,2'-Bpy (0.1561 g, 1 mmol) se disolvió en metanol caliente. Todas las soluciones se mantuvieron bajo agitación constante y una temperatura de 65 °C.

A la solución de sulfato de zinc (II) se añadió gota a gota la solución de 2,2'-Bpy y

a esta mezcla, se le añadió la solución de SMT dando lugar a un precipitado blanco. Se centrifugó y el líquido sobrenadante se dejó evaporar a temperatura ambiente. El sólido se lavó posteriormente 3 veces con agua destilada caliente.

## 2.3 Materiales híbridos

El resultado de la interacción entre un compuesto de coordinación o una sal de iones metálicos de transición y un soporte del tipo aluminosilicato, da lugar a un sólido que lo definiremos como “Material Híbrido”. En esta tesis se han preparado híbridos utilizando la zeolita clinoptilolita pura y modificada como base para la preparación de híbridos conteniendo Ni (a partir del nitrato), dado su interés como catalizador para la hidrogenación selectiva de acetofenona.

También se utilizó el complejo binario de Co, a los efectos de producir híbridos funcionales, utilizando zeolita y también las arcillas como soportes, para preparar híbridos con este complejo. Por otra parte, se preparó un híbrido bi-metálico, utilizando un sistema a base de arcilla y SMT-Co impregnado con Ni, apto para ser evaluado como catalizador.

Para la preparación de estos materiales híbridos, el primer paso fue pesar 2 g de cada material soporte a utilizar e hidratarlos durante 24 h. Los 2 g de soportes se impregnaron con una solución acuosa del complejo para obtener un material al 5 % P/P de Metal. Cada una de las preparaciones (mezcla del soporte y el complejo) fue agitada constantemente por 48 h y luego por centrifugación, el sólido obtenido fue secado a una temperatura de 60 °C durante 24 h.

Parte de la zeolita usada como soporte, fue modificada previamente con un surfactante: el cloruro de benzalconio (**BzCl**) ( $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2RCl$ ), para esto se utilizaron 40 mL de BzCl (solución previamente preparada) los que se mezclan con la zeolita, con agitación constante, temperatura constante de 30° y pH ajustado a 7.0 durante 24 h. La preparación obtenida se lavó por triplicado y se centrifugó, el sólido obtenido fue secado a una temperatura de 60 °C durante 24 h. Parte de esta muestra fue utilizada para su posterior impregnación con el complejo binario de Co. Finalmente, ambas muestras fueron calcinadas a 650 °C.

De esta manera se intentó obtener mayor superficie y porosidad para un

mejor anclaje del complejo. Debido a la estabilidad de las arcillas, en especial la Montmorillonita, el resto de los materiales híbridos pudieron ser calcinados a 700 °C, eliminando a esta temperatura el azufre proveniente del grupo SO<sub>2</sub> de la sulfametazina. De esta manera, los sólidos obtenidos luego de la calcinación, resultaron adecuados para ser usados como catalizadores de la reacción de hidrogenación elegida. En el caso de la zeolita no se llegó a 700 °C, ya que a esa temperatura colapsa la estructura.

A modo de resumen, a continuación se detallan los materiales híbridos estudiados y la nomenclatura que utilizaremos de ahora en mas para su identificación:

- 1 **M-SMTCo**: Montmorillonita natural con el complejo binario de cobalto.
- 2 **M-SMTCo-700**: Montmorillonita natural con el complejo binario de cobalto y tratada a 700 °C.
- 3 **K10-SMTCo**: Montmorillonita sintética K10 con el complejo binario de cobalto.
- 4 **K10-SMTCo-700**: Montmorillonita sintética K10 con el complejo binario de cobalto y tratada a 700 °C.
- 5 **K30-SMTCo**: Montmorillonita sintética K30 con el complejo binario de cobalto.
- 6 **K30-SMTCo-700**: Montmorillonita sintética K30 modificada por el complejo binario de cobalto y tratada a 700°C.
- 7 **Z-SMTCo**: Zeolita natural modificada por el complejo binario de cobalto.
- 8 **Z-SMTCo-650**: Zeolita natural con el complejo binario de cobalto y tratada a 650 °C.
- 9 **Z-BzCl**: Zeolita natural con cloruro de benzalconio.
- 10 **Z-BzCl-SMTCo**: Zeolita natural con cloruro de benzalconio y el complejo binario de cobalto.

- 11 **Z-BzCl-SMTCo-650**: Zeolita natural con cloruro de benzalconio, el complejo binario de cobalto y tratada a 650 °C.

## 2.4 Actividad antibacteriana *in vitro*.

La actividad antibacteriana *in vitro* de los complejos. Se evaluaron contra varias bacterias Gram positivas como *Bacillus Cereus* (ATCC 10876), *Staphylococcus sp.*, *Kokuria rhizophila* (ATCC 9341) y bacterias Gram negativas como *Escherichia Coli* (ATCC 11229), y *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC PAO1), mediante el método de difusión en disco en condiciones estándar, utilizando el medio de cultivo agar MH basado en los estándares CLSI (The Clinical Laboratory Standards Institute). [122].

Se preparó una solución de cada compuesto (4 mg/mL) en DMSO y estreptomicina estándar (10 mg/mL), como control positivo, para analizar contra las bacterias.

Para esto, el inóculo se preparó haciendo suspensiones de caldo MH a partir de tubos inclinados de agar durante la noche de cada bacteria. La turbidez de la suspensión se ajustó a un estándar de 0.5 McFarland. Luego, la superficie seca de una placa de agar MH se inoculó utilizando un hisopo de algodón estéril sumergido en la suspensión ajustada. En el caso de *Staphylococcus sp.*, 200  $\mu$ L del cultivo se esterilizaron utilizando una espátula Drigalski. Después de tres a cinco minutos, se colocaron discos de papel estériles (6 mm; calidad de filtro Munktell M6160) en el agar y se vertieron 10  $\mu$ l de la solución compleja sobre ellos. Después de 16 a 18 h de incubación a 25-27 °C, las placas se examinaron y los diámetros de la zona de inhibición (incluido el disco) se midieron y expresaron en mm. En paralelo con los complejos, también se probó el solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Todas las pruebas se realizaron por triplicado, y se calculó el promedio.

En todas las pruebas realizadas se utilizó como control positivo de la actividad la estreptomicina la cual es catalogada como el primer antibiótico descubierto del grupo de los aminoglucósidos. Este antibiótico es un derivado de la actinobacteria *Streptomyces griseus*.

El procedimiento completo del método de difusión en disco, se ilustra en la Figura 2.3.



**1. Activación de los Cepas**



**2. Suspensión del Inóculo**



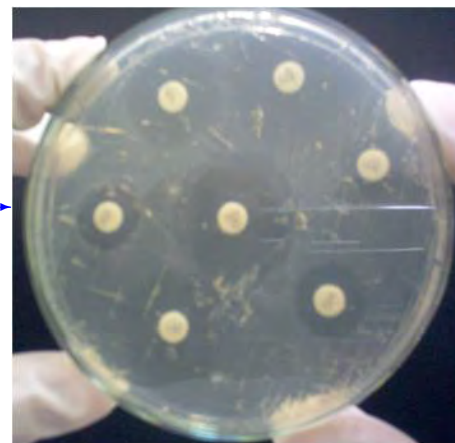
**4. Inoculación de las Placas**



**3. Estandarización del Inóculo**



**5. Aplicación de los discos**



**6. Medición de las zonas**

**Figura 2.3:** Procedimiento realizado en el método de Difusión en Disco



# 3

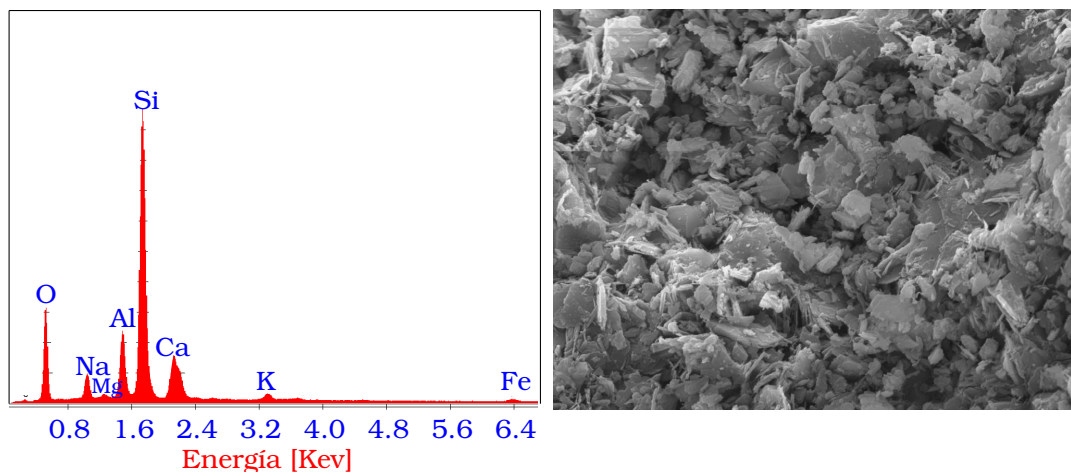
## Caracterización de los soportes

Tal como se mencionara en el capítulo 2, los soportes estudiados en este trabajo, fueron: Zeolita (clinoptilolita) y Arcilla bentonita puras y modificadas. Para la caracterización de ellos se recurrió a diversas técnicas tales como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS), Difracción de rayos X en polvo (DRX), Espectroscopía de infrarrojo (FTIR), Adsorción de nitrógeno (AN) y Speckle Dinámico (DLS).

Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

### 3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Todos los soportes estudiados tanto en su forma natural como modificada fueron caracterizados utilizando SEM-EDS, en cada una de las muestras se tomaron espectros EDS y microfotografías en diferentes puntos de la muestra. A modo de ejemplo en la Figura 3.1 se muestra el espectro (izquierda), con su respectiva microfotografía (derecha) del polvo policristalino de la zeolita clinoptilolita en una zona de la muestra, obtenidas con un aumento de 1000 X. En este caso se observan pequeños cristales. Tal como se observa en el espectro EDS, el pico de mayor intensidad corresponde al Si, que es el elemento mayoritario.



**Figura 3.1:** Espectro (izquierda) y microfotografía (derecha) de la zeolita natural, utilizando microanálisis por sonda de electrones.

En base a los espectros tomados en la superficie de cada una de las muestras de la zeolita natural y modificada, se obtuvieron los porcentajes de composición química semicuantitativa (con su respectiva desviación) para cada una de las muestras. Un resumen de los resultados se describe en la Tabla 3.1. Todas las muestras presentan valores de Si superiores a 70% y valores de Al superiores a 10%.

**Tabla 3.1:** Composición química de las muestras de zeolita natural, modificada y tratada térmicamente.

Elemento	Z-N	Z-250	Z-500	Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Z-H <sup>+</sup>
Na	6.58±0.94	6.92±0.18	7.08±0.26	1.71±0.50	2.20±0.26
Mg	0.85±0.12	0.61±0.30	0.47±0.24	0.60±0.16	0.48±0.28
Al	13.27±0.13	12.40±0.22	11.40±0.28	10.77±3.68	13.46±0.59
Si	73.19±2.26	72.10±1.38	72.78±0.94	80.91±6.62	71.50±8.41
K	2.62±0.35	2.59±0.15	2.37±0.42	2.45±1.27	9.17±2.45
Ca	1.40±1.15	2.62±0.62	3.71±0.81	2.76±0.95	2.16±1.44
Fe	2.12±1.43	2.77±0.75	2.19±0.12	0.83±0.04	0.63±0.04

Las relaciones Si/Al para cada una de las muestras resultaron: 5.51(0.17), 5.81(0.21), 6.38(0.23), 7.51(3.18) y 5.31(0.85) para Z-N, Z-250, Z-500, Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y Z-H<sup>+</sup> respectivamente, donde se puede observar que sus valores son similares,

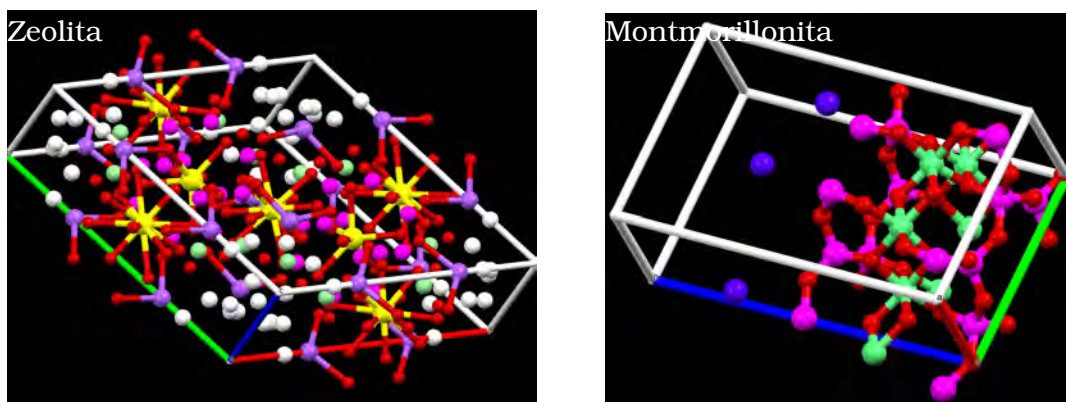
siendo el más elevado el que corresponde a la muestra  $Z-NH_4^+$ , si bien es la que presenta una mayor desviación. Este efecto se debe a que el tratamiento con la base produce una extracción parcial del Si, ocasionando un enriquecimiento de este elemento en la superficie.

Los resultados obtenidos de la composición química para las montmorillonitas natural y sintéticas (K10 y K30) se resumen en la Tabla 3.2, donde al igual que en el caso de las zeolitas los elementos mayoritarios son el Al y el Si, presentando este último valores cercanos al 70%. Las relaciones Si/Al son 4.95(1.19), 3.38(1.56) y 5.68(0.12) para M-N, K10 y K30 respectivamente.

**Tabla 3.2:** Composición de las muestras de montmorillonitas natural y sintéticas (K10 y K30).

Elemento	M-N	K10	K30
Na	1.78±0.48	0.35±0.32	0.35±0.01
Mg	1.82±0.37	1.20±0.48	1.75±0.36
Al	14.39±2.61	17.70±4.66	13.09±0.29
Si	71.24±4.23	68.72±9.58	74.43±0.04
K	2.29±0.23	6.56±5.84	3.95±0.75
Ca	1.18±0.19	0.36±0.12	0.81±0.27
Fe	8.69±1.12	5.46±0.59	5.65±0.37

Analizando la composición química obtenida utilizando SEM-EDS, se puede observar que tanto la zeolita como la montmorillonita muestran estructuras muy similares a las reportadas por Sato et. al. [154]  $H_{38.64}Al_{10.62}K_{4.63}Na_6O_{91.32}Si_{25.38}$  para la zeolita y Viani et. al. [155]  $Al_2Ca_{0.5}O_{12}Si_4$ , para la montmorillonita. Teniendo en cuenta que los materiales naturales no pueden ser analizados como “cristales puros”, podemos suponer, de todas maneras que los mismos están compuestos por fases cristalinas mayoritarias, acompañadas por ejemplo con otros minerales como cuarzo,(sílice) feldespato, etc. en menor proporción. Las respectivas estructuras cristalográficas reportadas por estos autores se ilustran en la Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Celda unidad de la zeolita de fórmula  $H_{38.64}Al_{10.62}K_{4.63}Na_6O_{91.32}Si_{25.38}$  (izquierda en violeta(Na), en rojo(O), en verde(Al), en magenta(Si) y en blanco( $H_2O$ )) Sato et. al. [154] y la montmorillonita de estructura  $Al_2Ca_{0.5}O_{12}Si_4$  (derecha en rojo(O), en verde(Al), en magenta(Si) y en azul(Ca)) Viani et. al. [155]

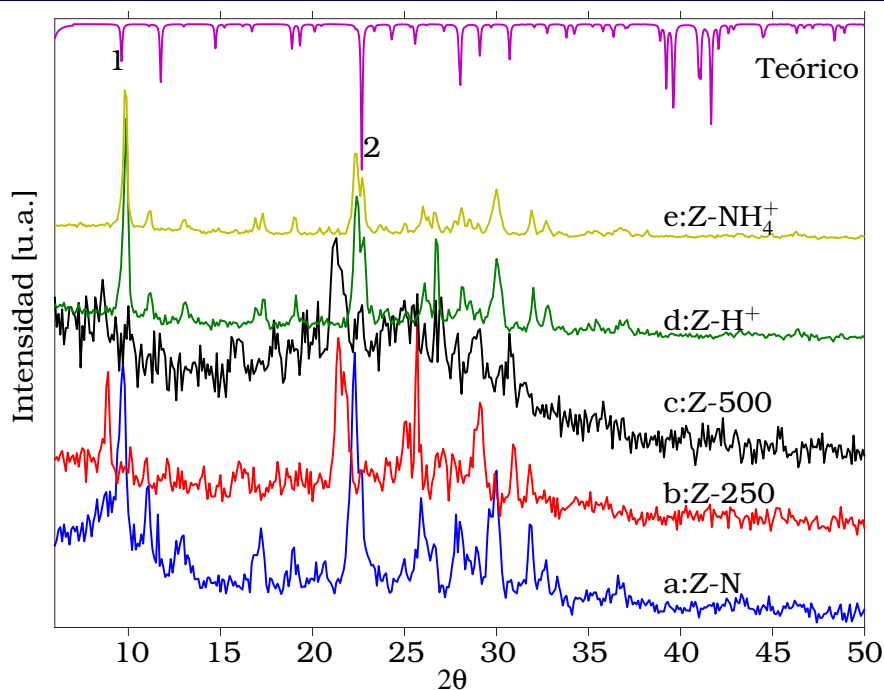
En ella se muestra la celda unidad de la zeolita (izquierda) la cuál pertenece al sistema P6/mmm cuyos parámetros con :  $a = 18.358$ ,  $b = 18.358$ ,  $c = 7.521$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  y volumen de celda 2195.11. La montmorillonita (derecha) corresponde a una especie con sólo iones  $Ca^+$  intercambiables, a diferencia de la especie en estudio que posee mayormente iones Na. perteneciente al sistema P1 con parámetros:  $a = 5.18$ ,  $b = 8.98$ ,  $c = 15.00$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 90^\circ$  y volumen de celda 697.746. Los sistemas cristalinos de referencia de las dos muestras son monoclinicos con valores de  $Z = 4$  y  $2$  para la zeolita y la montmorillonita, respectivamente.

### 3.2 Difracción de rayos X en polvo

Los patrones comparativos de difracción de rayos X para la muestra natural de la zeolita y sus respectivas modificaciones, se muestran en la Figura 3.3.

El patrón de la muestra Z-N está de acuerdo con el PDF 79-1461 previamente informado [49]. Todas las muestras presentan patrones similares, lo que indica que la estructura se mantiene con los diferentes tratamientos realizados. Sin embargo, las líneas de difracción de rayos X de las muestras calcinadas se desplazan ligeramente a ángulos  $2\theta$  más bajos, probablemente debido al aumento del volumen de la celda. Un análisis del espectro teórico muestra que picos numerados con 1 y 2, corresponden a  $(h, k, l = 2, -1, 0; d = 9.18$  y multiplicidad=6) y  $(h, k, l = 4, -2, 1; d = 3.92$

y multiplicidad=12), respectivamente.



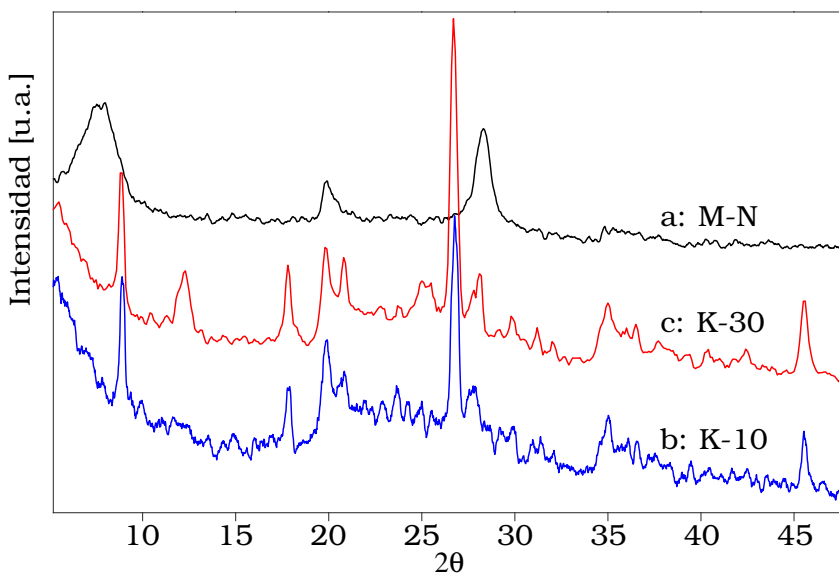
**Figura 3.3:** Diagramas comparativos DRX para la zeolita natural (a: Z-N), tratada térmicamente (b:Z-250; c:Z-500) y modificada (d:Z-H<sup>+</sup> y e:Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). También se muestra el espectro teórico obtenido en base al CIF de la estructura  $H_{38.64}Al_{10.62}K_{4.63}Na_6O_{91.32}Si_{25.38}$  para la Zeolita según Sato et. al. [154]

Por otro lado, las líneas de difracción de rayos X de las muestras Z-H<sup>+</sup> y Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se desplazan ligeramente a ángulos más altos 2θ sugiriendo una disminución del volumen de la celda. Esta disminución está de acuerdo al menor porcentaje de Na<sup>+</sup> en estas muestras con respecto a la Zeolita natural. Este efecto se debe al intercambio del Na por los respectivos iones: H<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

En la Figura 3.4 se muestra el diagrama de rayos X de la montmorillonita natural y las sintéticas K10 y K30. Se observa una notable diferencia entre la natural y las sintéticas, siendo estas dos últimas muy similares entre sí, las cuales presentan mayor cristalinidad que la muestra natural.

Como se mencionó anteriormente, la bentonita es un mineral “Híbrido natural” que posee montmorillonita como fase cristalina pero que puede estar asociado a otros silicatos, como el cuarzo o el feldespato. El patrón de la La especie en estudio está de acuerdo con el PDF 291498 correspondiente a una montmorillonita mayormente sódica de fórmula aproximada:  $(Na,Ca)_x(Al,Mg)_2Si_4O_{10}OH_2 \cdot 4H_2O$  [156].

De todas maneras el pico mas importante situado por debajo de  $10^\circ$  de  $2\theta$ , entre  $4$  y  $7^\circ$  de  $2\theta$ , es el pico de difracción correspondiente al espaciado interlaminar característico de la montmorillonita cuya posición varía dependiendo de este espaciado que a su vez depende de los cationes de intercambio como el Na, K o Ca y de su grado de hidratación. El pico observado a  $2\theta$  de  $\approx 27^\circ$  se debe a la presencia de trazas de cuarzo muy cristalino.



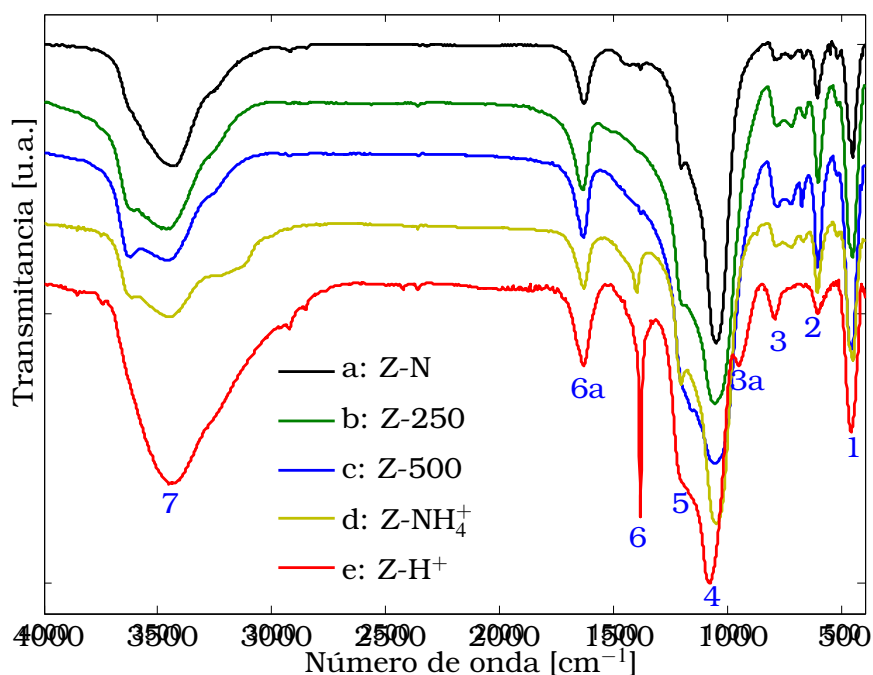
**Figura 3.4:** Diagramas comparativos DRX para la Montmorillonita natural (a: M-N) y las muestras sintéticas (b: K10 y c: K30).

### 3.3 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros infrarrojos de las muestras se ilustran en la Figura 3.5. Las bandas observadas alrededor de  $3600\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los modos de estiramiento y deformación de las moléculas de agua, respectivamente. Las bandas en la zona de  $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$  están asociadas con los estiramientos OH de estas moléculas coordinadas a especies catiónicas.

Las bandas<sup>4,5</sup> que se observan en el rango entre  $1200$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los modos de estiramiento T-O (T=Si o Al) debido a los grupos tetraédricos  $\text{TO}_4$  ( $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ ) [157]. Estas bandas se deben unas, a las bandas intensas de estiramiento antisimétricas de las uniones Si-O del tetraedro de silicio, y otras que tienen su

origen en el tipo de unión entre los mismos. Las primeras son comunes a cualquier tipo de silicato o aluminosilicato ya sea amorfo o cristalino, e insensibles al tipo de unión entre los tetraedros, mientras que la posición e intensidad de las segundas van a estar influenciadas por la estructura cristalina presente. Sin embargo, ambas se encuentran muy acopladas lo que dificulta su distinción. Las bandas observadas<sup>5,2</sup> a  $1206$  y  $607\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos tetraédricos internos, mientras que aquellas<sup>4,3</sup> a  $1053$  y  $794\text{ cm}^{-1}$  están asociadas con los modos de estiramiento asimétricos y simétricos de los enlaces externos, respectivamente [158].



**Figura 3.5:** Espectros FTIR para la zeolita natural (a: Z-N) y las muestras tratadas (b: Z-250; c: Z-500; d: Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y e: Z-H<sup>+</sup>), en el rango de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>

Las bandas <sup>1</sup> observadas en la zona de  $400\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a los modos de deformación de estos grupos tetraédricos.

En el espectro de Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el rango de  $3900$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , aparecen bandas<sup>7</sup> asignadas al estiramiento NH debido a la presencia de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> unido a la superficie. La banda<sup>6a</sup> en  $1632\text{ cm}^{-1}$  resulta de la superposición del componente de amonio y el modo correspondiente a la deformación del H<sub>2</sub>O adsorbida. Los espectros de la forma ácida de la zeolita muestran que el modo asimétrico externo  $\nu_a\text{T-O-T}$  se

desplaza ligeramente a números de onda más elevados con respecto a la zeolita natural. En este espectro aparecen dos nuevas bandas. Una de ellas<sup>6</sup>, a  $1384\text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a modos de estiramiento asimétricos de los enlaces N-O de los grupos nitrato superficial, generado por el tratamiento con  $\text{NH}_4$ . La otra banda<sup>3a</sup>, observada a  $955\text{ cm}^{-1}$ , se asigna al modo de estiramiento Si-OH, sitio ácido de Brönsted típico.

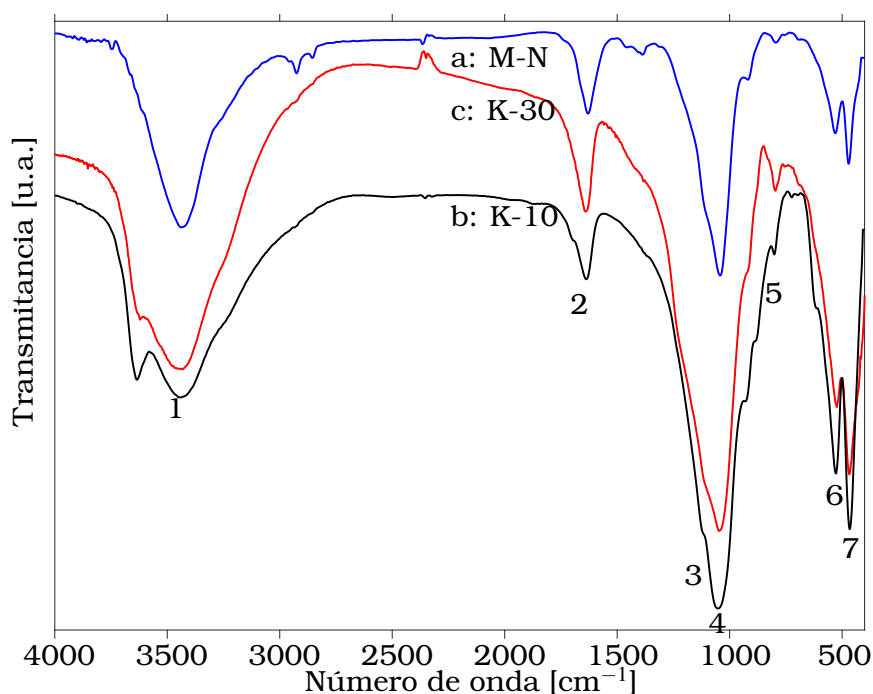
**Tabla 3.3:** Asignación tentativa de las bandas de FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para la zeolita natural y las muestras modificadas.(a) Modos externos;(b) Modos internos; <sup>T</sup> Tentativa; <sup>B</sup> Bandas FTIR.

Asignación <sup>T</sup>	Z-N <sup>B</sup>	Z-H <sup>+B</sup>	Z-NH <sub>4</sub> <sup>+B</sup>	Z-250 <sup>B</sup>	Z-500 <sup>B</sup>
vOH	3424	3436	3458	3469	3462
v N-H		3230	3240	3242	
$\delta\text{ H}_2\text{O}$	1632	1633	1632	1639	1635
$\delta\text{ NO}_3$		1384			1383
$\delta\text{ NH}_4$			1401		
(a)v <sub>a</sub> T-O-T	1206	1206	1207	1200	1158
(b)v <sub>a</sub> T-O-T	1053	1080	1053	1061	1062
v <sub>s</sub> Si-OH		955			
(a)v <sub>s</sub> T-O-T	787	794	793	786	789
(b)v <sub>s</sub> T-O-T	607	608	608	606	609
Modos de red: anillo	453	463	452	454	458

Los espectros FTIR de las muestras no muestran cambios significativos con la temperatura de acuerdo con los diagramas de rayos X. Este hecho es probablemente debido a la alta estabilidad térmica de la estructura [159, 160]. La Tabla 3.3 muestra las bandas más relevantes y otras asignaciones tentativas para todas las muestras.



En la Figura 3.6 se muestra el espectro FTIR de la montmorillonita natural y sintética (K10 y K30). En los espectros FTIR de la montmorillonita, la banda ancha identificada con el número 1 (con picos a 3600 y 3450  $\text{cm}^{-1}$ ), se deben a modos de estiramiento asimétricos y simétricos de los grupos -OH del agua y de los grupos Si-OH presentes en toda la superficie. El pico de absorción identificado con el número 2 se asigna al modo de deformación del agua adsorbida. El pico identificado con 3, se debe al estiramiento Si-O proveniente de los grupos  $\text{TO}_4$  para la montmorillonita.



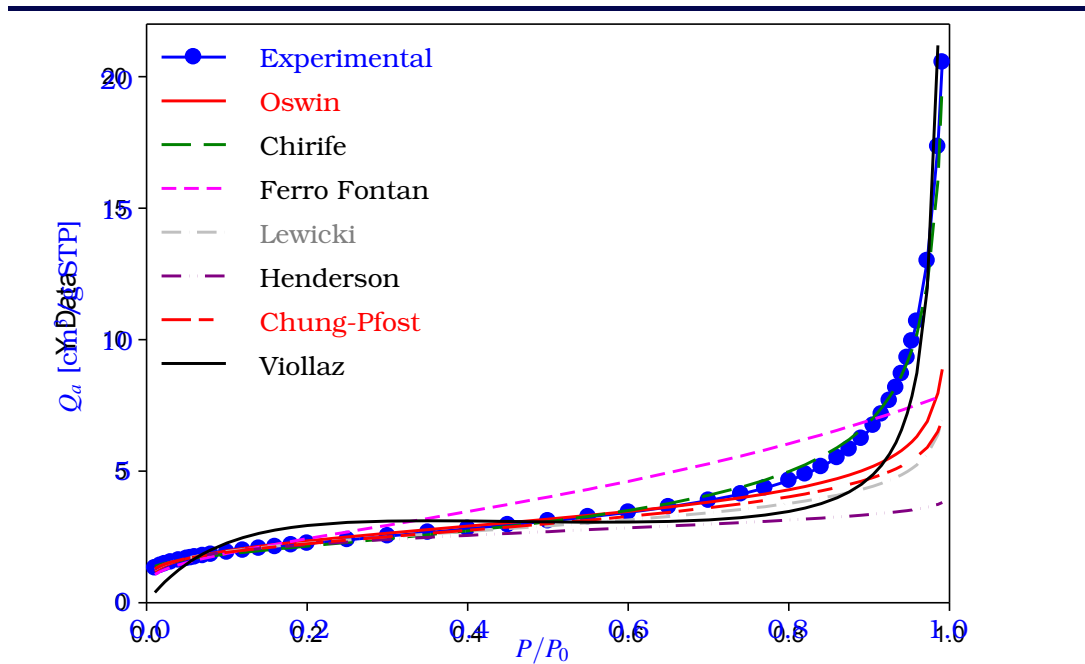
**Figura 3.6:** Espectros FTIR para la montmorillonita natural (a: M-N) y las sintéticas (b: M-K10 y c: M-K30), en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$

Las bandas 4 y 5 se asignan a la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente del enlace Si-O típico de los silicatos. Los picos 6 y 7 se asignan a modos de deformación y flexión de los puentes Si-O-Si/Al. [161–164]. Un resumen de las principales bandas FTIR y sus asignaciones tentativas se resumen en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4:** Asignación tentativa de las bandas de FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las montmorillonitas natural y sintéticas. <sup>T</sup> Tentativa; <sup>B</sup> Bandas FTIR; estiramiento <sup>e</sup>; deformación <sup>d</sup>.

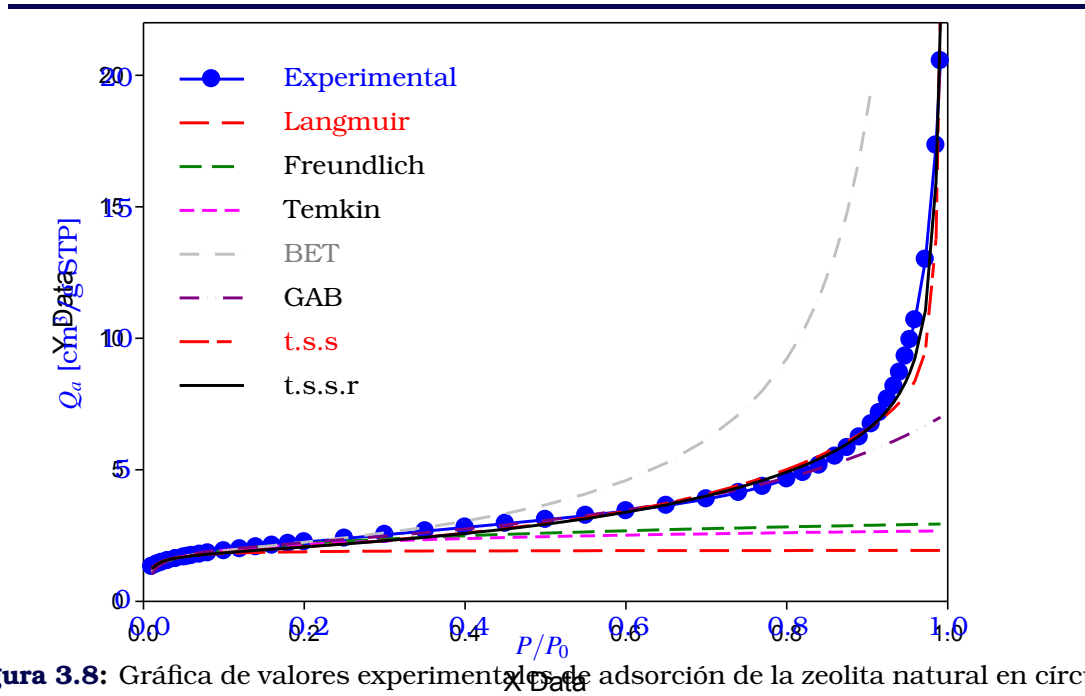
Asignación <sup>T</sup>	M-N <sup>B</sup>	K10 <sup>B</sup>	K30 <sup>B</sup>
$\nu_a$ O-H	3619	3634	3632
$\nu_s$ O-H	3447	3447	3447
$\delta$ H <sub>2</sub> O 1633	1647	1647	
<sup>e</sup> Si-O	1121	1130	1130
<sup>e</sup> Si-O	1053	1053	1048
Octaedro	803	808	803
<sup>d</sup> Si-O	541	537	532
<sup>d</sup> Si-O-Si	472	475	472

2D Graph 1



**Figura 3.7:** Gráfica de valores experimentales de adsorción de la zeolita natural en puntos y línea azul y ajustes con diferentes modelos de isoterma.

## 2D Graph 1



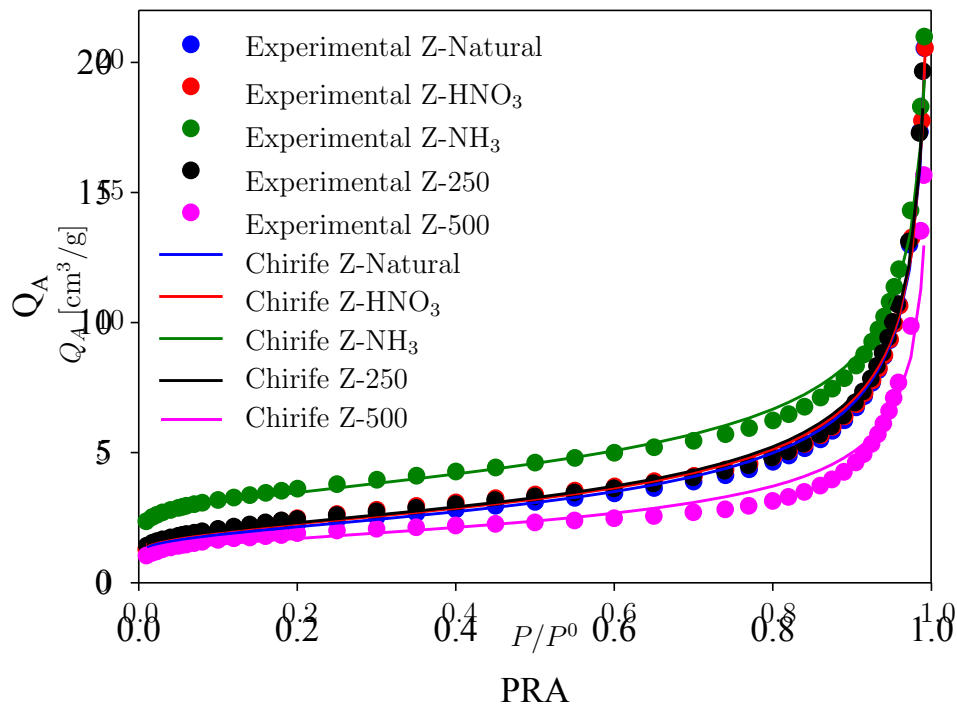
**Figura 3.8:** Gráfica de valores experimentales de adsorción de la zeolita natural en círculos y línea azules y ajustes con diferentes modelos de isoterma.

A esta muestra se le aplicaron los modelos de isoterma previamente descritos (ver Tabla 1.1). Se puede observar que el modelo de Chirife es el que mejor se ajusta a los valores experimentales en todo el rango de presiones relativas. Como mencionáramos previamente, el modelo de isoterma BET es el más utilizado en la literatura y sin embargo, este modelo solo describe adecuadamente los experimentales, aquellos valores de presión relativa inferiores a 0.35.

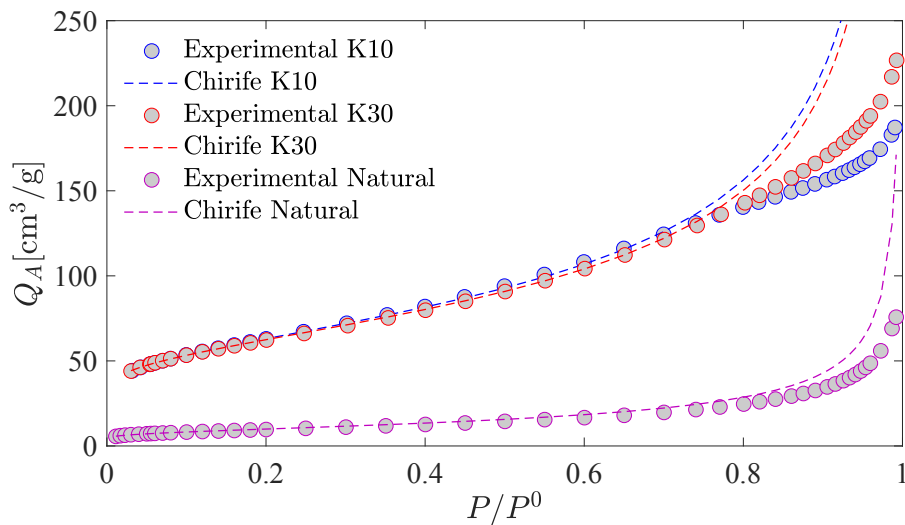
Los valores obtenidos de los parámetros en cada una de los modelos de isoterma son: Langmuir  $Q_m = 1.9481$  y  $b = 139.7382$ , Freundlich  $K = 2.9449$  y  $n = 5.4282$ , Temkin  $A = 0.3209$  y  $B = 4215.1$ , BET  $Q_m = 1.8472$  y  $C = 134.11$ , GAB  $k_G = -101.6484$ ,  $C_G = 1.0071$  y  $Q_G = -1.9841$ , t.s.s  $Q_t = 1.7667$ ,  $C_t = 278.91$ ,  $h = 27.9$  y  $k_t = 0.81$ , t.s.s.r  $Q_{tr} = 1.7664$ ,  $C_{tr} = 265.83$ ,  $k_{tr} = 0.80$ ,  $h = 16.9$ ,  $n = 0.10$  y  $f = 0.05$ , Oswin  $N = 0.1851$  y  $K = 2.9179$ , Chirife  $A = -9.7033$  y  $C = 2.3487$ , Ferro-Fontan  $\gamma = 2$ ,  $\alpha = 5.6398$  y  $r = 1.01$ , Lewicki  $A = 2.9179$  y  $b = -0.1851$ , Henderson  $A = 0.0284$  y  $C = 2.1926$ , y Chung-Pfost  $A = 19.1245$  y  $B = 1.1055$ .

Estos modelos de isoterma, también fueron aplicados para las muestras de zeolitas modificadas y comparados con los valores experimentales de las isotermas de adsorción. En todas ellas, el modelo de Chirife es el que presenta un mejor

ajuste con los valores experimentales tal como se observa en la Figura 3.9.



**Figura 3.9:** Valores experimentales de adsorción de  $N_2$  para la zeolita natural y cada una de las modificaciones, con sus respectivos ajustes utilizando el modelo de isoterma de Chirife.

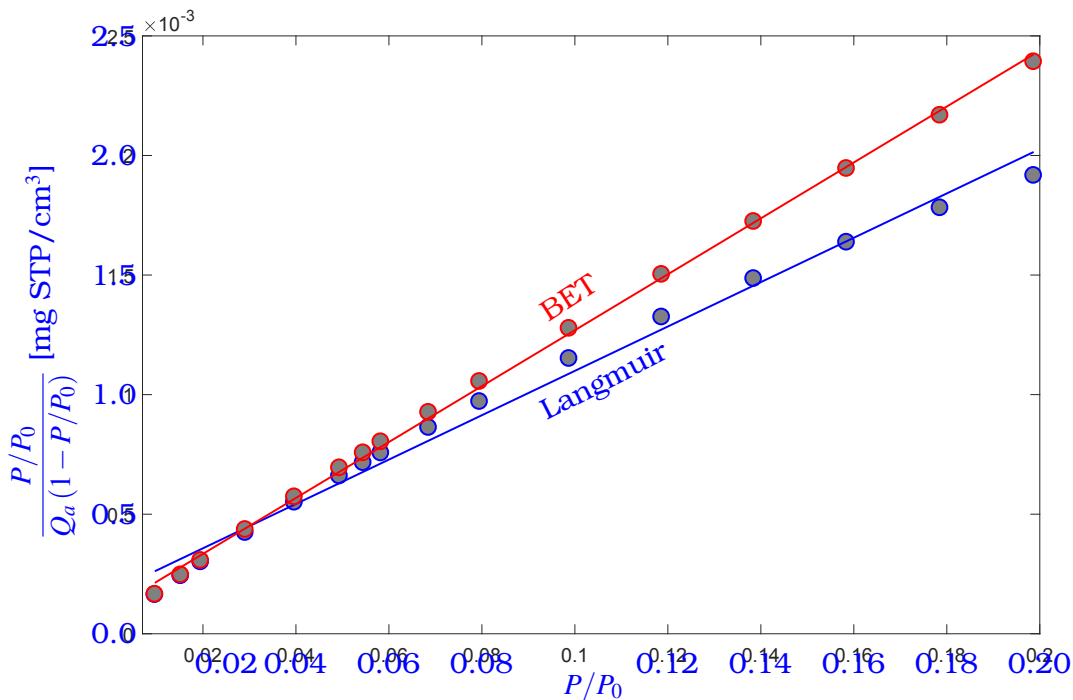


**Figura 3.10:** Valores experimentales de adsorción de  $N_2$  para la montmorillonita natural y sintéticas (K10 y K30), con sus respectivos ajustes utilizando el modelo de isoterma de Chirife.

Un análisis similar al realizado para las muestras de zeolita muestra que en el caso de las muestras de montmorillonita natural y sintéticas (K10 y K30), el modelo de Chirife también es el que mejor describe los valores experimentales. Los valores experimentales y sus respectivos ajustes utilizando el modelo de Chirife se ilustran en la Figura 3.10.

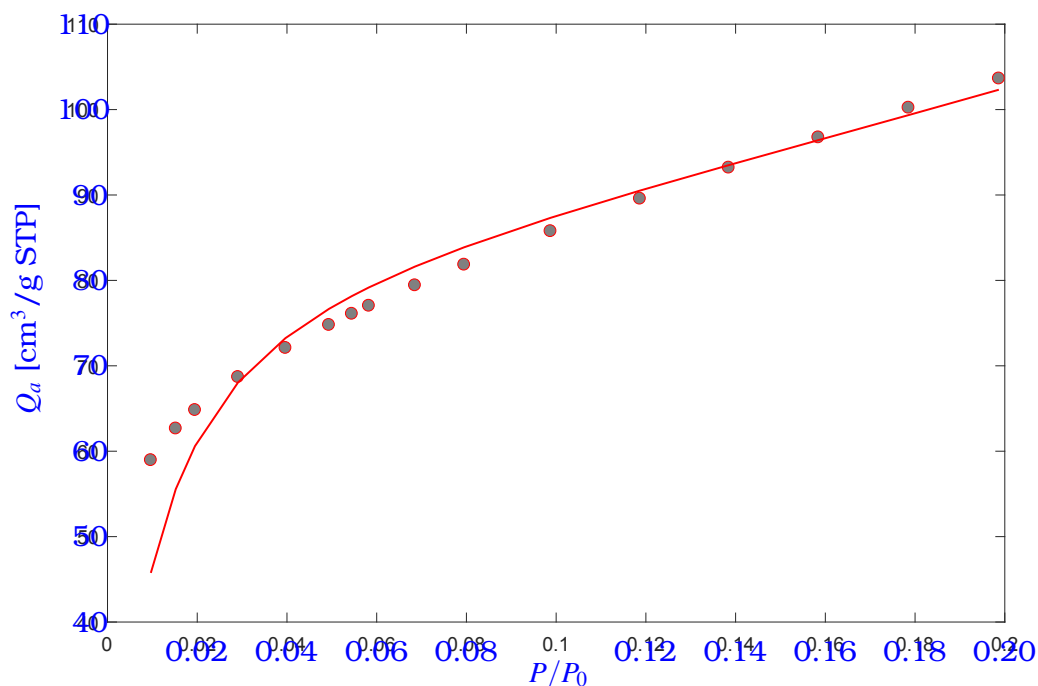
### 3.4.1 Superficie específica de las muestras

Para determinar la superficie específica de una muestra, se deben obtener las constantes  $Q_m$  y  $C$  de la ecuación tipo BET  $\left(\frac{(P/P_0)}{Q_A(1-(P/P_0))} = \frac{1}{Q_{Am}C} + \frac{C-1}{Q_{Am}C}(P/P_0)\right)$ . Para ello se debe utilizar el rango adecuado de presiones relativas y graficar  $\frac{P/P_0}{Q_A(1-P/P_0)}$  en función de  $P/P_0$ , como se muestra en la Figura 3.11 para el caso de la zeolita natural. Estos resultados se ajustan adecuadamente con el modelo de Langmuir a presiones relativas pequeñas, tal como se observa en la Figura 3.11.



**Figura 3.11:** Ajuste de las isotermas de Langmuir (azul) y BET (rojo) para la zeolita natural.

Con los valores de los parámetros  $Q_m = 84.8$  y  $C = 117.7$  obtenidos se puede calcular los valores teóricos de  $Q_A$  como se muestra en la Figura 3.12, se observa que el ajuste del modelo es bastante diferente a los valores experimentales



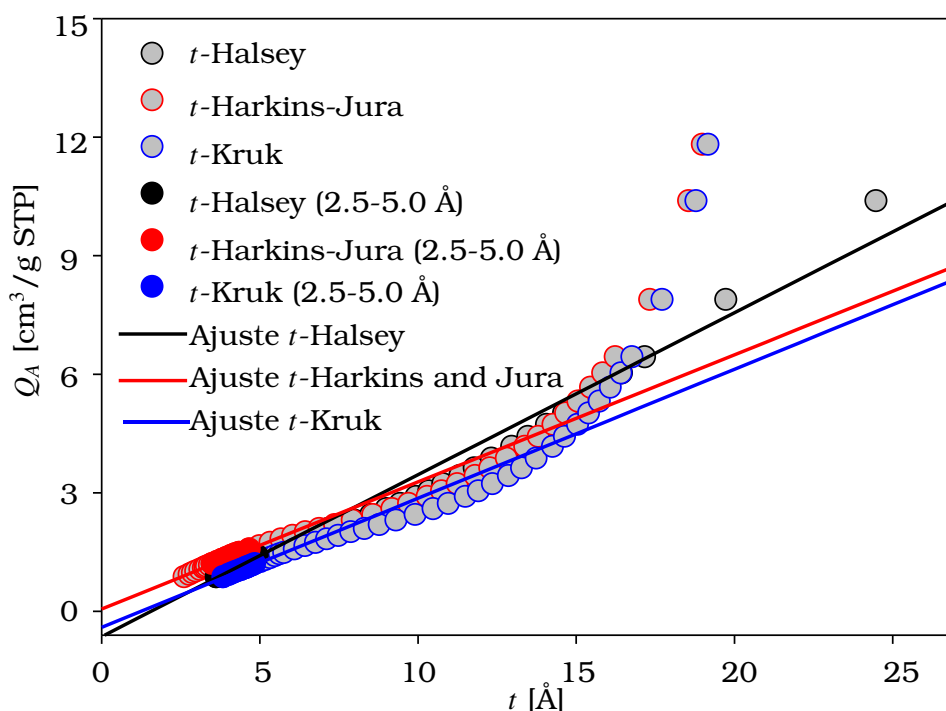
**Figura 3.12:** Ajuste de  $Q_A$  para la isoterma BET para la zeolita natural.

Esta diferencia es aún más notable, para valores pequeños de la presión relativa. Los valores de las superficies específicas obtenidas utilizando el BET y el modelo de Chirife para las muestras estudiadas se resumen en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5:** Superficie específica en  $m^2/g$  de todas las muestras estudiadas determinada utilizando los modelos de isotermas BET y Chirife.

Zeolitas		Montmorillonitas		Zeolitas		Montmorillonitas	
Muestra	$S_{BET}$	Muestra	$S_{BET}$	Muestra	$S_{Chi}$	Muestra	$S_{Chi}$
Z-N	8.04	K10	225.87	Z-N	11.45	K10	341.50
Z-H <sup>+</sup>	6.80	K30	222.96	Z-H <sup>+</sup>	11.93	K30	335.95
Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8.76	Natural	34.40	Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12.24	Natural	55.84
Z-250	8.86			Z-250	13.72		
Z-500	12.80			Z-500	17.67		

Para determinar la superficie específica externa, la superficie específica de los microporos y el volumen de los microporos y así, mejorar la descripción superficial de un material, se suele utilizar el método del diagrama  $t$  (gráfico de  $Q_A$  en función del ancho de los poros  $t$ ). Este método se aplica a la zeolita natural.



**Figura 3.13:** Gráfica de  $Q_a$  en función del ancho de los poros  $t$  para la zeolita natural.

Los valores de la superficie específica externa y el volumen de los microporos obtenidos utilizando el método del diagrama  $t$ , para cada una de las muestras y utilizando los tres modelos planteados, Halsey, Harkins-Jura y Kruk, ( $S^{Hal}$ ,  $S^{H-J}$  y  $S^{Kru}$ ) se muestran en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6:** Valores de la superficie externa, superficie de microporos, volumen de microporos y parámetro  $f_c$ , para la zeolita natural y sus modificaciones, la montmorillonita natural y las montmorillonitas sintéticas (K10 y K30).

Zeolitas	Z-N	Z-250	Z-500	Z-H <sup>+</sup>	Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K10	K30	M-N
$S_{Ext}^{Hal}$ [m <sup>2</sup> /g]	9.67	11.82	12.61	8.93	9.36	247.06	238.51	40.85
$S_{Ext}^{H-J}$ [m <sup>2</sup> /g]	7.45	9.63	9.50	5.69	8.25	211.42	198.05	33.67
$S_{Ext}^{Kru}$ [m <sup>2</sup> /g]	7.98	9.32	10.68	8.01	5.61	199.30	194.83	33.73
$V_{\mu p}^{Hal}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-1.48	-2.30	-0.87	-1.59	-1.22	-0.31	-0.27	-0.06
$V_{\mu p}^{H-J}$ [cm <sup>3</sup> /g]	0.22	-0.41	1.42	0.43	0.02	0.05	0.10	0.00
$V_{\mu p}^{Kru}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-1.05	-1.58	-0.42	-1.46	0.12	-0.17	-0.15	-0.04
$S_{\mu p}^{Hal}$ [m <sup>2</sup> /g]	-1.63	-2.96	0.19	-2.13	-0.60	-21.19	-15.55	-6.45
$S_{\mu p}^{H-J}$ [m <sup>2</sup> /g]	0.59	-0.77	3.30	1.11	0.51	14.45	24.91	0.73
$S_{\mu p}^{Kru}$ [m <sup>2</sup> /g]	0.06	-0.46	2.12	-1.21	3.15	26.57	28.13	0.67
$V_{\mu p}^{Dub}$ [cm <sup>3</sup> /g]	2.07	2.19	3.38	1.82	2.19	7.00	6.90	0.90
$S_{\mu p}^{Dub}$ [m <sup>2</sup> /g]	0.90	0.95	1.47	1.79	0.95	30.59	30.04	4.17
$V_{\mu p}$ [cm <sup>3</sup> /g]	3.18	3.13	3.06	2.35	3.02	2.95	3.55	1.17
$f_c$	0.075	0.182	0.000	0.018	0.104	1.230	1.710	0.134

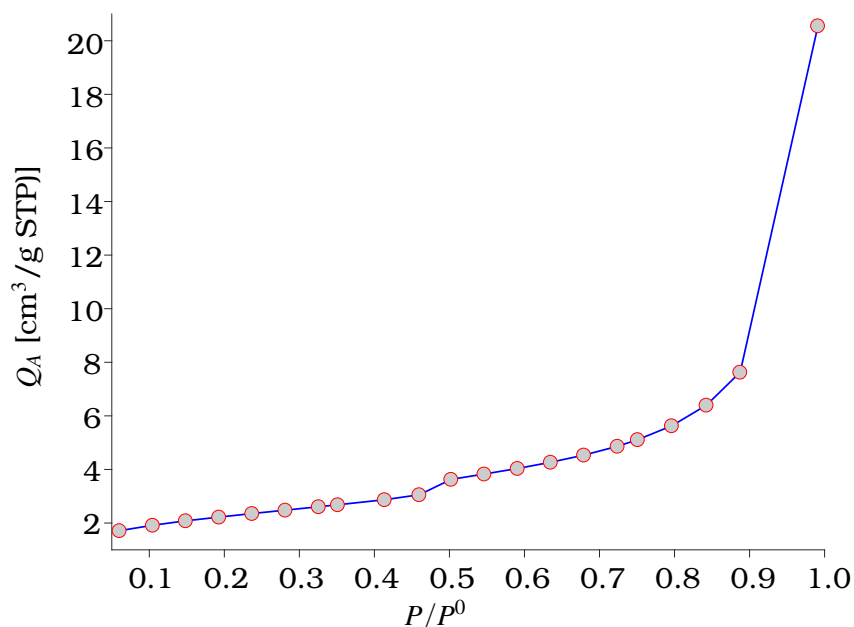
En la misma Tabla 3.6, se presentan los valores de la superficie específica de los microporos utilizando el modelo de isoterma BET en conjunto con los modelos de Halsey, Harkins-Jura y Kruk ( $V^{Hal}$ ,  $V^{H-J}$  y  $V^{Kru}$ ), al igual que el volumen de poros de Dubinin ( $V^{Dub}$ ). Como los valores de la superficie específica y el volumen de los microporos no pueden ser negativos, se puede observar que al utilizar el modelo de isoterma BET, el modelo más adecuado para describir el espesor  $t$  es el de Harkins-Jura para las muestras (zeolitas y montmorillonitas). Es importante recordar que la isoterma BET no es la más adecuada para describir las muestras estudiadas.

Por otra parte si se utiliza el modelo de Harkins-Jura para determinar el volumen de los microporos, en el caso de las zeolitas se obtienen algunos valores negativos, por lo cual los valores de volumen de microporos más adecuados para describir este



tipo de material son los proporcionados por el modelo de Dubinin. Si se observan los valores de la superficie de microporos las montmorillonitas sintéticas (K10 y K30) presentan superficie y volumen de microporos muy superiores a las zeolitas y a la montmorillonita natural.

En cuanto a las zeolitas natural y modificadas la que mayor volumen de microporos presenta es la muestra que fue calcinada a 500 °C. En la Figura 3.14 se muestra en círculos los valores experimentales de la isoterma de desorción para la zeolita natural y en línea continua azul continua los valores obtenidos utilizando el método VBS, observándose un buen ajuste para los valores de  $V_{\mu p} = 0.031804 \text{ mm}^3/\text{g}$  y  $f_c = 0.075$ .



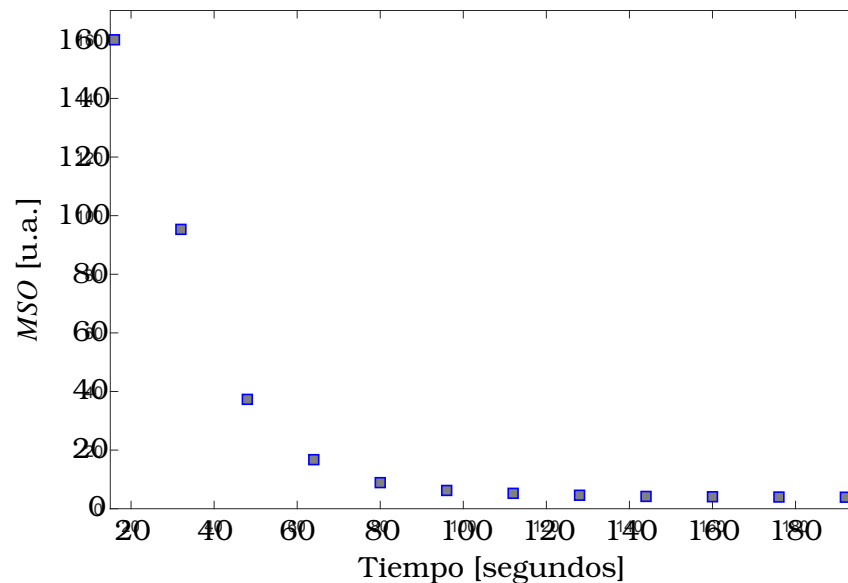
**Figura 3.14:** Gráfico de los valores experimentales de la isoterma de desorción para la zeolita natural y valores obtenidos utilizando el método VBS

Los valores del volumen de los microporos  $V_{\mu p}$  y del parámetro correctivo obtenido para las muestras de zeolita y montmorillonita, se resumen en la Tabla 3.6. Estos valores se obtuvieron a partir de un programa implementado en la plataforma Matlab.

### 3.5 Speckle Dinámico

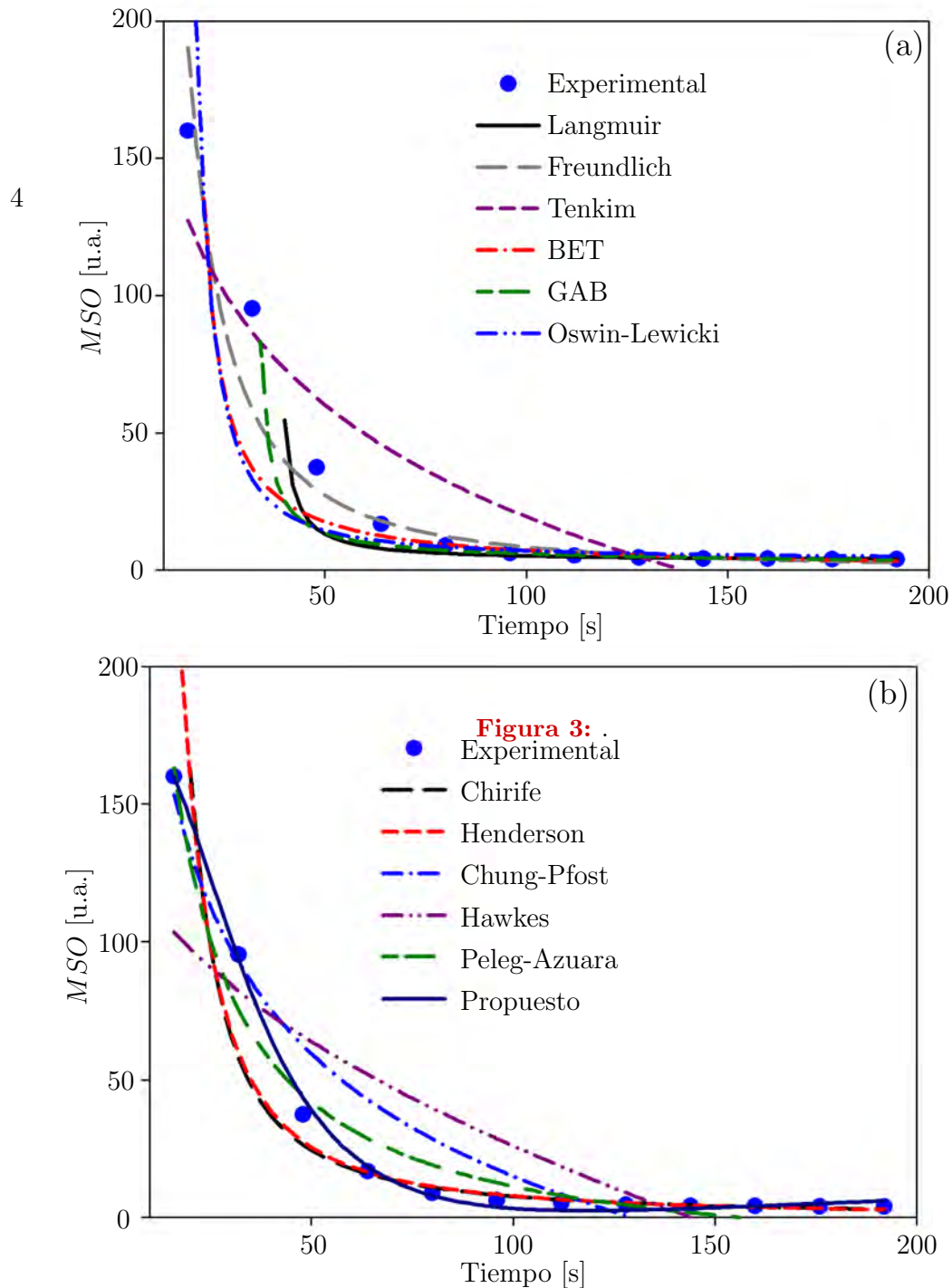
En la Figura 3.15, se muestra la evolución temporal del momento de segundo orden para una muestra de zeolita natural, donde se observa una disminución pronunciada hasta cerca de los 80 segundos, después del cual el momento prácticamente se encuentra en estado estacionario.

Para describir los procesos de adsorción, utilizaremos los modelos de isoterma descritos en el capítulo anterior [63, 67–69, 73–81, 88–90] y adicionalmente los modelos de Hawkes-Flink [91], Azuara [92, 93] y Peleg [94–101] utilizados para describir la absorción de agua por diversos alimentos.



**Figura 3.15:** Momento de segundo orden en función del tiempo para la zeolita natural.

Al aplicar cada uno de estos modelos al momento de segundo orden en función del tiempo para la zeolita natural (Figura 3.16), se observa que los modelos que mejor describen el comportamiento de las muestras son los de Peleg y Azuara.



**Figura 3.16:** Ajuste del momento de segundo orden en función del tiempo para la zeolita natural utilizando diferentes modelos.

**Figura 4:** .

Otros modelos que mejor se acercan a la descripción de los valores experimentales son los de Chirife y Henderson. También es importante observar

que los modelos más alejados de los valores experimentales son Hawkes y Temkin.

El resultado de ajustar los valores experimentales del momento de segundo orden con el modelo propuesto se muestran en línea azul continua en la Figura 3.16.b. Es importante resaltar que el modelo propuesto describe los valores experimentales de una manera más adecuada que los modelos estudiados.

Para describir las curvas de evolución del momento de segundo orden en función del tiempo (curvas decrecientes) y poder comparar entre las mismas, se establece el tiempo de decaimiento  $\tau$  como el tiempo que tarda en llegar el momento de segundo orden al 37% de su valor inicial. Los valores del tiempo característico para la adsorción de agua de cada una de las muestra de zeolita natural y sus modificaciones y las muestras de montmorillonita natural y sintéticas, se resumen en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7:** Tiempos característicos para la zeolita natural, sus modificaciones, la montmorillonita natural y sintética.

Muestra	Z-N	Z-H <sup>+</sup>	Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	z-250	Z-500	K10	K30	M-N
$\tau$ [s]	25.83	31.05	50.29	87.56	160.22	25.2	25.6	36.5

La relación entre las superficies específicas obtenidas utilizando el modelo de isoterma BET y el modelo de chirife en función de los valores de los tiempos característicos de cada una de las muestras de zeolitas estudiadas es lineal y sus ecuaciones son:

$$S_{BET} = (0.039 \pm 0.008)\tau + (6.322 \pm 0.650) \quad (3.1)$$

$$S_{Chi} = (0.032 \pm 0.002)\tau + (7.157 \pm 0.192) \quad (3.2)$$

Estas relaciones permiten utilizando la técnica DLS calcular la superficie específica de zeolitas determinando el tiempo característico de las muestras (superficies específicas superiores a 6.32 m<sup>2</sup>/g). Es importante destacar que este valor es mucho mas sensible a las variaciones de las superficies específicas que las constantes de las isotermas de adsorción. Es decir, en caso de tener valores de

superficie específicas muy cercanos, el hecho de conocer el tiempo característico, permitiría distinguir claramente entre los dos valores. El límite establecido se encuentra basado en la mínima medición de tiempo del experimento DLS, que es cercana a los 5 segundos. La relación para el caso de las montmorillonitas se muestra en el Apéndice A, donde se estudian otras arcillas.

### 3.6 Actividad antibacteriana in *in vitro*

Para los soportes zeolita natural, montmorillonita natural y montmorillonitas sintéticas K10 y K30, se determinaron pruebas de actividad antibacteriana *in vitro* frente a las cinco bacterias *Bacillus Cereus*, *Staphylococcus sp.*, *Kokuria rhizophila*, *Escherichia Coli*, y *Pseudomonas aeruginosa*. La única bacteria que fue susceptible bacteriostáticamente fue *Pseudomonas aeruginosa* frente a Z ( $7\pm 0.00$  mm), M ( $8\pm 0.00$  mm), K10 ( $8\pm 0.00$  mm) y K30 ( $7.6\pm 0.57$  mm), los resultados experimentales.

### 3.7 Conclusiones

Se utilizaron diversas técnicas (DRX, FTIR, EDAX-EDS y adsorción de nitrógeno) para la caracterización de soportes (zeolitas y montmorillonitas) que se utilizaron como soporte para la preparación de los materiales híbridos, estas técnicas también permitieron comprobar las modificaciones de la zeolita natural (ácidas y básicas y tratamientos térmicos a 250 °C y 500 °C).

En el caso de la adsorción de nitrógeno, se implementaron programas computacionales encaminados a determinar la isoterma más adecuada para la descripción de los valores experimentales de la cantidad de gas adsorbida en función de la presión relativa y con ellos determinar la superficie específica (para la isoterma adecuada y la isoterma BET). Los programas computacionales desarrollados también permitieron determinar la superficie específica y volumen de los microporos y la superficie específica externa de las muestras estudiadas. Adicionalmente se programó en Matlab el método VBS, que constituye una mejora sobre el tradicional BJH para la determinación adecuada de la distribución de volumen de los poros.

Se plantea la técnica DLS, como método alternativo para la determinación de la superficie específica de muestras. Para lograr este objetivo primero se determina el momento de inercia de las muestras en función del tiempo para la adsorción de agua luego utilizando el modelo propuesto se ajustan los valores experimentales. Utilizando estos ajustes se determinaron los tiempos característicos para el proceso de hidroadsorción, de todas las muestras, los cuales al ser graficados en función de la superficie específica obtenida por adsorción de nitrógeno, permitieron obtener curvas de calibración utilizables en próximas muestras en la determinación de la superficie específica.

# 4

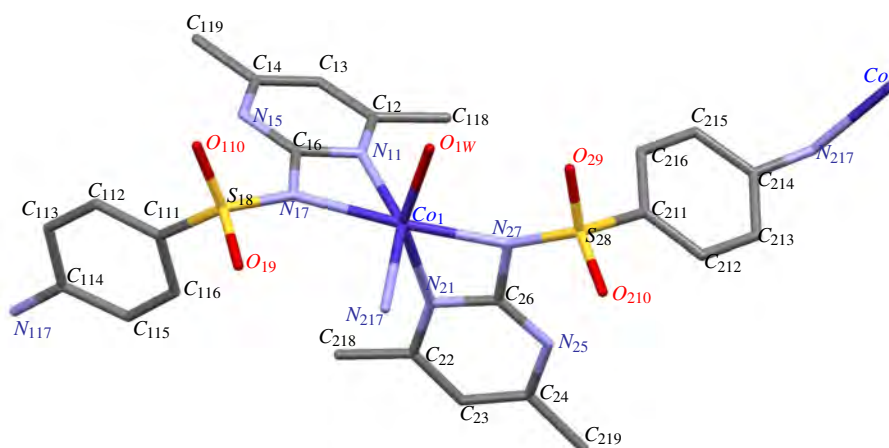
## Caracterización de los complejos binarios y ternarios de Co, Ni, Cu y Zn con sulfametazina y 2,2'-Bipiridina como ligandos

En este capítulo se muestran los resultados de la síntesis y de la caracterización de los complejos binarios y ternarios estudiados:

- Complejos binarios con sulfametazina como ligando, de fórmula general  $(\text{SMT})_2\text{M}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Zn}$ , los que denominaremos SMT-Co (**1**), SMT-Ni (**2**) y SMT-Zn (**3**).
- Complejos ternarios con sulfametazina y 2,2'-Bipiridina como ligandos, de fórmula general  $(\text{SMT})_2\text{M}\cdot \text{Bpy}\cdot \text{H}_2\text{O}$  con  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ , los que denominaremos SMTCoBpy (**4**), SMTNiBpy (**5**), SMTCuBpy (**6**) y SMTZnBpy (**7**).

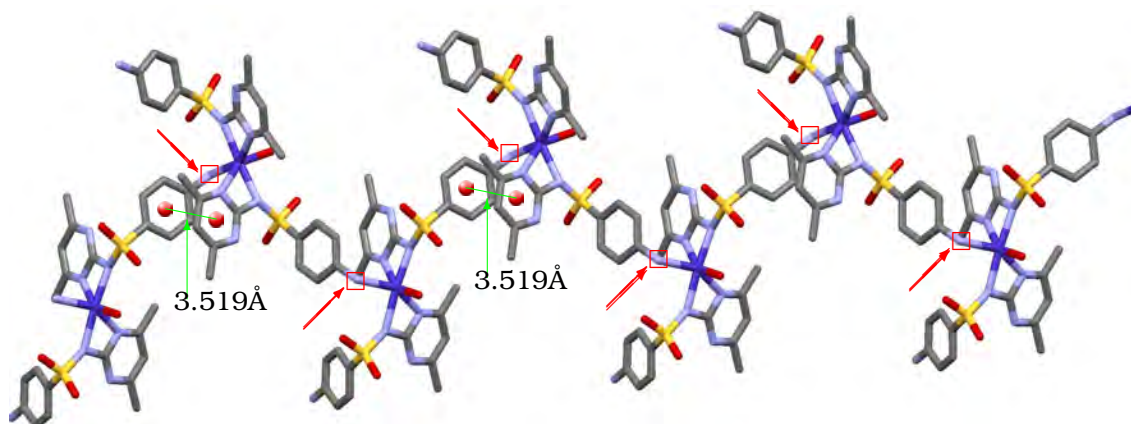
### 4.1 Difracción de rayos X para los complejos 1 y 3

Los resultados que se muestran corresponden a las estructuras cristalográficas de los complejos **1** y **3** que resultaron ser isoestructurales. Ambos cristalizan en el sistema monoclinico y pertenecen al grupo espacial  $P 2_1/c$  (Figura 4.1), con  $Z = 4$  moléculas por celda unidad para ambos.



**Figura 4.1:** Esfera de Coordinación del ion Cobalto en el complejo **1**. Para simplicidad se suprimieron las moléculas de agua y los átomos de hidrógeno en la esfera de coordinación.

El ligando SMT coordina en forma bidentada por medio de dos átomos de Nitrógeno. El átomo central M(II) se encuentra en un entorno hexacoordinado  $MN_5O$ , formado por un átomo de oxígeno proveniente de una de las moléculas de agua y por 5 átomos de nitrógeno, cuatro de ellos provenientes de las dos SMT y el quinto proveniente del anillo anilínico (-NH<sub>2</sub>) de otra SMT vecina, generando así una estructura de polímero en forma de zigzag (Figura 4.2) con distancias M-M de 9.9647 (8) y 9.9741 (5) y ángulos M-M-M de 96.96 (1) y 96.73 (1), para los complejos **1** y **3**.



**Figura 4.2:** Estructura de polímero en forma de zigzag del complejo **1**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Se muestran en cuadros rojos los átomos involucrados en la polimerización. En línea verde se representa la interacción  $\pi - \pi$



Otros estudios en complejos de sulfonamida con Cu (II) y Cd (II), reportados previamente [32, 165], mostraron una coordinación similar formando además cadenas poliméricas en esta forma de zigzag. [32, 165].

Los complejos **1** y **3** establecen interacciones de tipo puente de hidrógeno con el agua, y otras de tipo  $\pi - \pi$  stacking, entre un anillo quinoxalínico de una sulfa y el anilínico de otra vecina con la que forma la cadena polimérica, tal como se muestra en la Figura 4.2 a una distancia de 3.519 Å entre ellos.

El grado de distorsión de los poliedros  $MN_5O$  se determinó con la ayuda del software SHAPE [166], que considera la “teoría de la forma continua”. En ambos complejos se encontró que el poliedro alrededor del átomo metálico está en la trayectoria de distorsión del octaedro (con valores de 6.046 y 6.316 para **1** y **3**, respectivamente.) Ver Tabla 4.1.

**Tabla 4.1:** Cálculos de medidas en SHAPE para compuestos **1** y **3**. <sup>a</sup>Hexágono ( $D_{6h}$ ), <sup>b</sup>Pirámide pentagonal ( $C_{5v}$ ), <sup>c</sup>Octaedro ( $O_h$ ), <sup>d</sup>Prisma trigonal ( $D_{3h}$ ), <sup>e</sup> prisma pentagonal Johnson (J2)( $C_{5v}$ ).

Estructura [ML6]	HP-6 <sup>a</sup>	PPY-6 <sup>b</sup>	OC-6 <sup>c</sup>	TPR-6 <sup>d</sup>	JPPY-6 <sup>e</sup>
<b>1</b>	27.604	16.647	6.046	10.849	20.658
<b>3</b>	28.141	16.983	6.316	11.150	20.875

Los datos cristalográficos y los resultados de refinamiento para los complejos binarios **1** y **3**, se resumen en la Tabla 4.2. Todos los átomos de hidrógeno se ubicaron estereoquímicamente, excepto los de los grupos amino que se posicionaron a partir de un mapa de Fourier diferente y se ajustaron sobre el átomo unido con parámetros de desplazamiento isotrópico.

**Tabla 4.2:** Información cristalográfica para los complejos binarios **1** y **3**.

Compuesto	<b>1</b>	<b>3</b>
Formula empírica	$CoC_{24}H_{26}N_8O_4S_2 \cdot 3H_2O$	$ZnC_{24}H_{26}N_8O_4S_2 \cdot 3H_2O$
Peso	667.62	674.06
Temperatura [K]	297(2)	297(2)
Celda unidad [Å]		

Continúa en la página siguiente.

$a$ [Å]	15.1474(9)	15.1757(5)
$b$ [Å]	14.9215(9)	14.9093(5)
$c$ [Å]	13.2253(8)	13.3059(4)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	97.735(6)	97.777(3)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2962.0(3)	2982.89(17)
Z, Densidad (cal.) [g cm <sup>-3</sup> ]	4, 1.497	4, 1.501
Coefficiente de abs. [mm <sup>-1</sup> ]	0.777	1.020
F(000)	1388	1400
Tamaño del cristal [mm]	0.061×0.111×0.222	0.097×0.166×0.352
Rango colección de datos $\theta$ [°]	3.109-28.903	3.050-28.790
Rango de índices	-18 ≤ $h$ ≤ 19	-18 ≤ $h$ ≤ 16
	-19 ≤ $k$ ≤ 19	-11 ≤ $k$ ≤ 19
	-13 ≤ $l$ ≤ 17	-16 ≤ $l$ ≤ 17
Reflecciones colectadas/único	13642/6397	13859/6417
	[R(int)=0.0532]	[R(int)=0.0329]
Completitud a $\theta$	0.997(25.242°)	0.998(25.242°)
Corrección de absorción	Semi empírica	Semi empírica
Max. y min. de transmisión	1.00000 y 0.82501	1.00000 y 0.85679
Método de refinamiento	FMLS <sup>(c)</sup> sobre F <sup>2</sup>	FMLS <sup>(c)</sup> sobre F <sup>2</sup>
índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1=0.0562$ $wR_2=0.1194$	$R_1=0.0457$ $wR_2=0.1114$
índices R (todos los datos)	$R_1=0.0957$ $wR_2=0.1408$	$R_1=0.0715$ $wR_2=0.1272$
Mayor pico de difrac. [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.522	0.468
Mayor hueco de difrac. [e.Å <sup>-3</sup> ]	-0.424	-0.411

<sup>c</sup> Full-matrix least-squares.

Distancias de enlace (Å), ángulos(°) y torsiones (°) relevantes para los complejos **1** y **3** se resumen en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3:** Distancias de enlace (Å), ángulos (°) y torsiones (°) para los complejos binarios.

Complejo	Distancias		Ángulos	
<b>1</b>	Co <sub>1</sub> -O <sub>1W</sub>	2.1241(1)	O <sub>1W</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	90.31(1)
	Co <sub>1</sub> -N <sub>11</sub>	2.1259(1)	O <sub>1W</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	151.37(1)
	Co <sub>1</sub> -N <sub>17</sub>	2.1722(1)	N <sub>11</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	111.09(1)
	Co <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	2.2525(1)	N <sub>11</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>17</sub>	61.63(1)
	Co <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	2.1060(1)	N <sub>21</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>217</sub>	90.58(1)
	Co <sub>1</sub> -N <sub>217</sub>	2.1998(1)	N <sub>11</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>217</sub>	149.42(1)
	S <sub>18</sub> -O <sub>19</sub>	1.4435(1)	N <sub>17</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	116.96(1)
	S <sub>28</sub> -O <sub>29</sub>	1.4426(1)	N <sub>11</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	92.85(1)
	S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub>	1.5948(1)	N <sub>17</sub> -Co <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	172.69(1)
			O <sub>19</sub> -S <sub>18</sub> -O <sub>110</sub>	114.61(1)
		S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub> -C <sub>16</sub>	121.91(1)	
Complejo	Distancias		Ángulos	
<b>3</b>	Zn <sub>1</sub> -O <sub>1W</sub>	2.1201(1)	O <sub>1W</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	89.69(1)
	Zn <sub>1</sub> -N <sub>11</sub>	2.1396(1)	O <sub>1W</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	149.57(1)
	Zn <sub>1</sub> -N <sub>17</sub>	2.2108(1)	N <sub>11</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	110.55(1)
	Zn <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	2.3126(1)	N <sub>11</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>17</sub>	61.10(1)
	Zn <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	2.1413(1)	N <sub>21</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>217</sub>	91.55(1)
	Zn <sub>1</sub> -N <sub>217</sub>	2.1883(1)	N <sub>11</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>217</sub>	148.66(1)
	S <sub>18</sub> -O <sub>19</sub>	1.4463(1)	N <sub>17</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	115.86(1)
	S <sub>28</sub> -O <sub>29</sub>	1.4444(1)	N <sub>11</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>21</sub>	92.59(1)
	S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub>	1.5917(1)	N <sub>17</sub> -Zn <sub>1</sub> -N <sub>27</sub>	171.23(1)
			O <sub>19</sub> -S <sub>18</sub> -O <sub>110</sub>	114.85(1)
		S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub> -C <sub>16</sub>	122.66(1)	

Utilizando el programa Platon, se determinaron las interacciones por puente de hidrógeno de los complejos. Un resumen de éstas se muestra en la Tabla 4.4

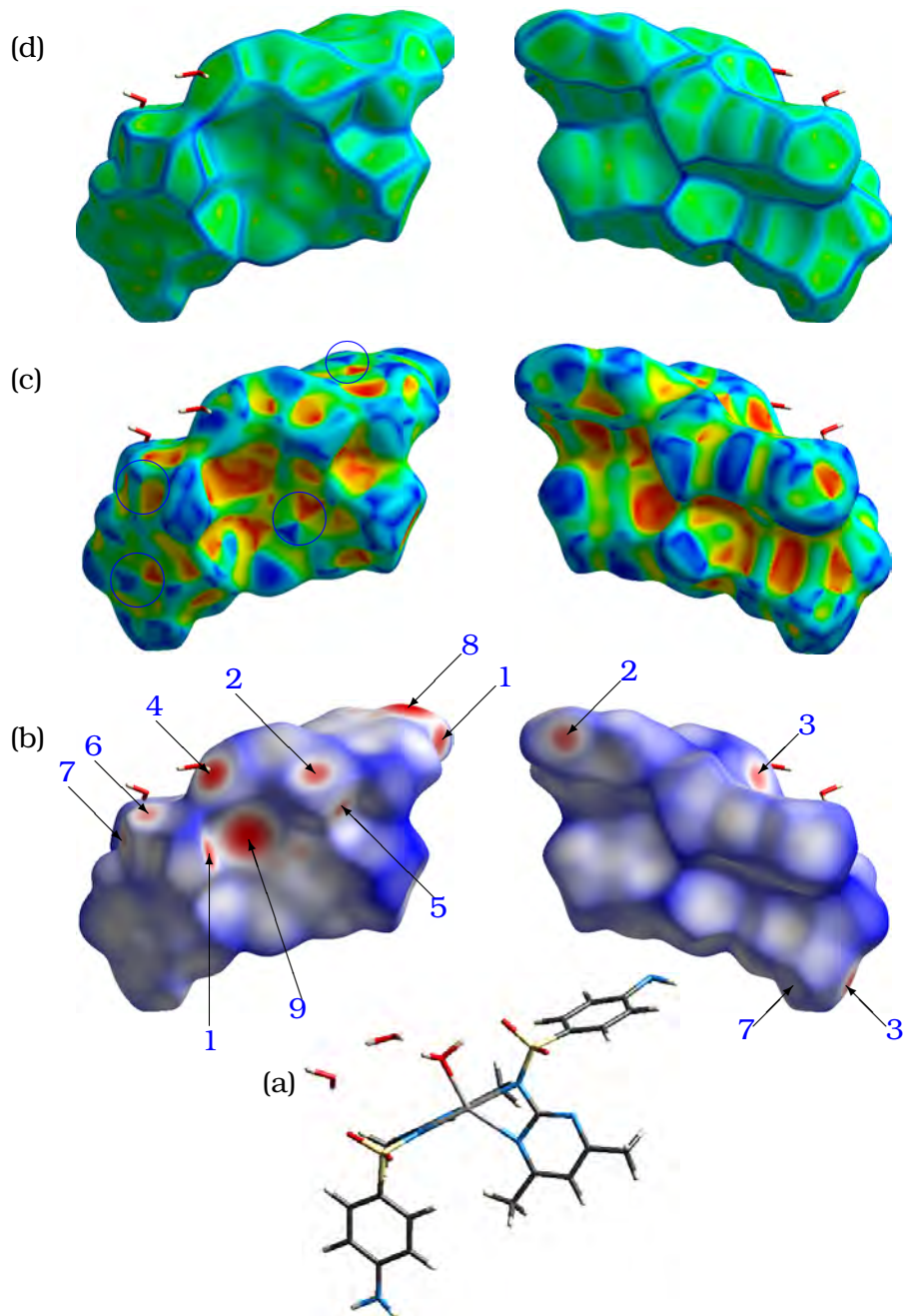
**Tabla 4.4:** Interacciones por puente de hidrógeno para los complejos binarios. Se encuentran enumeradas de acuerdo a la Figura 4.3 y N.A. para las que no se muestran. **i)**  $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; **ii)**  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; **iii)**  $x, y, z$ ; **iv)**  $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; **v)**  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; **vi)**  $x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ; **vii)**  $-x, 1 - y, 1 - z$ ; **viii)**  $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ; **ix)**  $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .

	Donor	H	Aceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A
<b>1</b>		N <sub>217</sub>	H <sub>21A</sub>	O <sub>19</sub> <sup>1,i</sup>	0.98	1.99	2.962(4) 168.1
		N <sub>217</sub>	H <sub>21B</sub>	O <sub>210</sub> <sup>2,v</sup>	1.00	2.06	2.978(4) 152.0
		N <sub>117</sub>	H <sub>11A</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>3,i</sup>	0.95	2.20	3.142(4) 168.5
		O <sub>1W</sub>	H <sub>1W1</sub>	O <sub>3W</sub> <sup>4,ii</sup>	0.89	1.82	2.684(4) 164.9
		O <sub>3W</sub>	H <sub>3W1</sub>	O <sub>210</sub> <sup>5,iv</sup>	0.95	1.81	2.736(4) 165.3
		O <sub>2W</sub>	H <sub>2W1</sub>	O <sub>110</sub> <sup>6,iii</sup>	0.85	2.35	3.075(4) 143.5
		N <sub>117</sub>	H <sub>11B</sub>	O <sub>110</sub> <sup>7,vi</sup>	0.88	2.38	3.168(5) 149.3
		O <sub>2W</sub>	H <sub>2W2</sub>	N <sub>15</sub> <sup>N.A,vii</sup>	0.85	2.46	3.248(4) 154.2
		O <sub>3W</sub>	H <sub>3W2</sub>	O <sub>2W</sub> <sup>N.A,viii</sup>	0.85	1.98	2.764(2) 152.0
<b>3</b>		N <sub>217</sub>	H <sub>21A</sub>	O <sub>19</sub> <sup>1,i</sup>	0.93	2.09	2.983(4) 159.4
		N <sub>217</sub>	H <sub>21B</sub>	O <sub>210</sub> <sup>2,v</sup>	0.94	2.09	2.987(3) 160.1
		N <sub>117</sub>	H <sub>11A</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>3,ix</sup>	0.83	2.34	3.156(4) 167.7
		O <sub>1W</sub>	H <sub>1W1</sub>	O <sub>3W</sub> <sup>4,iii</sup>	0.92	1.81	2.706(4) 163.2
		O <sub>3W</sub>	H <sub>3W1</sub>	O <sub>210</sub> <sup>5,iii</sup>	0.93	1.83	2.721(3) 159.4
		O <sub>2W</sub>	H <sub>2W1</sub>	O <sub>110</sub> <sup>6,ix</sup>	0.85	2.35	3.132(5) 153.4
		N <sub>117</sub>	H <sub>11B</sub>	O <sub>110</sub> <sup>7,viii</sup>	0.91	2.29	3.165(4) 163.1
		O <sub>2W</sub>	H <sub>2W2</sub>	N <sub>15</sub> <sup>N.A,ix</sup>	0.85	2.53	3.333(5) 157.5
		O <sub>3W</sub>	H <sub>3W2</sub>	O <sub>2W</sub> <sup>N.A,vii</sup>	0.92	1.83	2.716(1) 162.0

Las disposiciones 3D de los complejos isoestructurales **1** y **3** se pueden analizar de manera similar, ya que entre ellos solo se encuentran diferencias sutiles. El análisis de la superficie de Hirshfeld (HSA) se ha realizado con el objetivo de analizar las interacciones tanto en el nivel cualitativo como en el cuantitativo.

Para la superficie del complejo **1**, las zonas en las cuales se observa el color rojo más intenso (etiquetas 8 y 9 de la Figura 4.3.b), corresponden al enlace covalente entre el nitrógeno amino de un resto de sulfonamida y el centro metálico de una

molécula vecina estableciendo de esta manera la estructura polimérica.

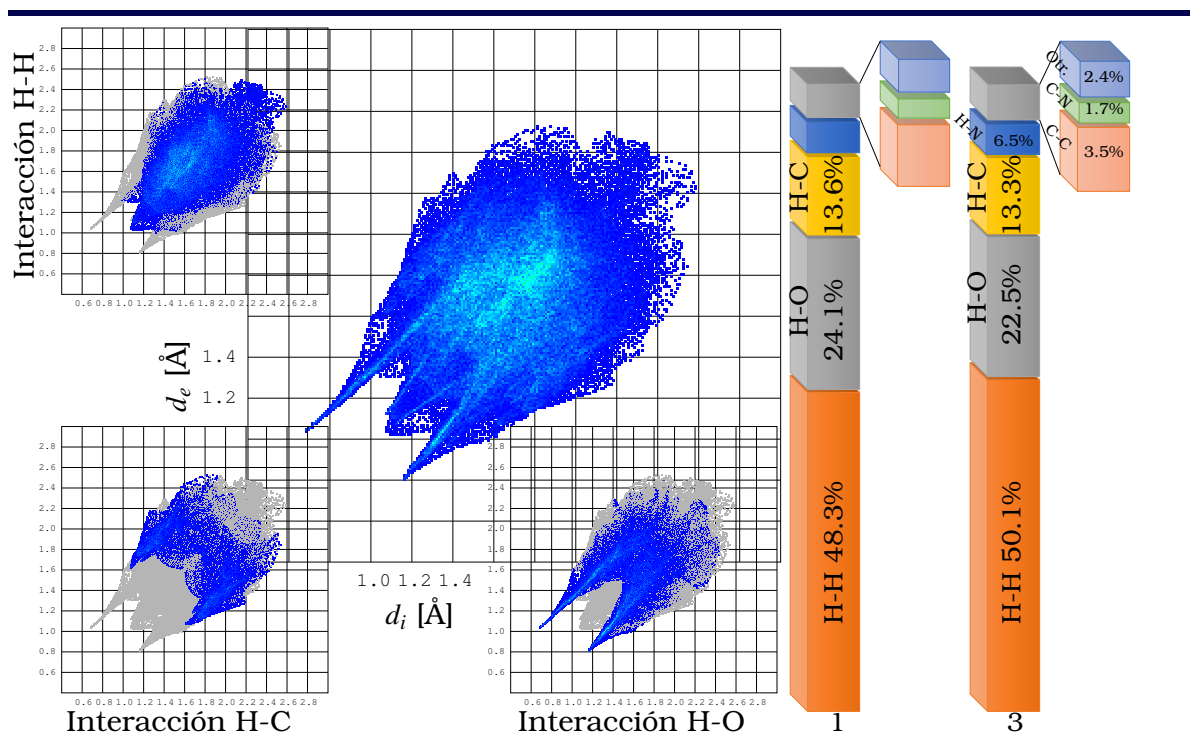


**Figura 4.3:** (a) Estructura, (b) superficie  $d_{norm}$  del complejo binario de cobalto, el primero tiene la misma orientación que la molécula y el segundo gira  $180^\circ$  con respecto al plano vertical, (c) Forma de índices (Shape Index) indicando en círculos las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y (d) superficies curvadas (Curvedness surfaces).

Otras interacciones importantes son aquellas formadas por puente de hidrógeno en la que están involucrados los átomos de oxígenos de las moléculas de agua y los átomos de oxígeno de los grupos  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_{1W}-\text{H}_{1w1} \cdots \text{O}_{3w}$  y  $\text{O}_{2w}-\text{H}_{2w1} \cdots \text{O}_{110}$ , (etiquetas 4 y 6, Tabla 4.4). Otro tipo de interacciones se manifiesta con el hidrógeno del amino que se une al centro de cobalto con los diferentes átomos de oxígeno, etiquetas 1,2,3,5 y 7 (Tabla 4.4)

Las interacciones observadas en la superficie  $d_{norm}$ , a saber,  $\text{C}_{215} \cdots \text{C}_{26}$  y  $\text{C}_{214} \cdots \text{N}_{21}$  (sin etiquetas en los gráficos) contribuyen a las interacciones  $\pi-\pi$ . (Ver Figura 4.2). Algunas de las interacciones descritas en la Tabla no se muestran en el análisis HSA y por tanto se describen como (N.A.) en la Tabla. Las interacciones  $\pi-\pi$  se muestran en círculos sobre las moléculas de la Figura 4.3.c.

En la Figura 4.4, se muestran los gráficos fingerprint (norma  $d_e$  en función de la norma  $d_i$ ) para el complejo **1**. También se muestran los gráficos de las interacciones H-H, H-O y H-C, que en el caso de los complejos **1** y **3** representan el 86 y el 85.9 % del total, mientras que las interacciones C-C representan porcentajes menores, cercanos al 3.5%.

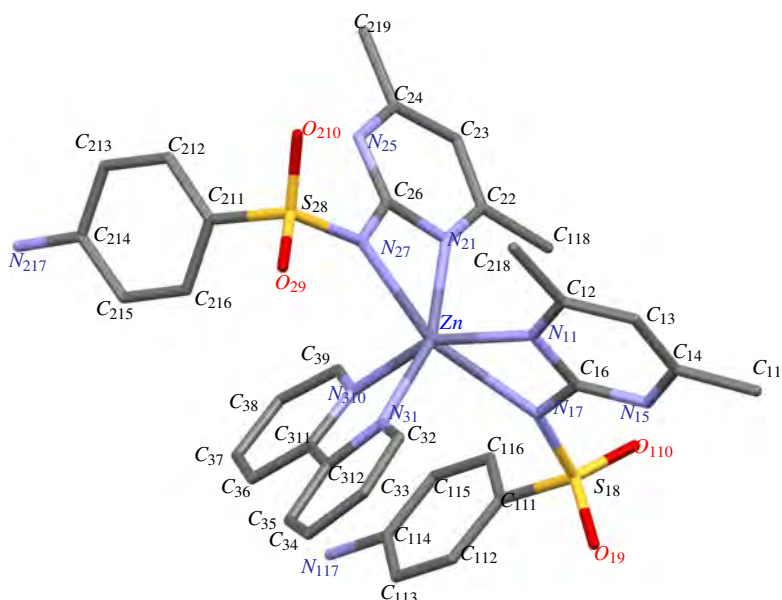


**Figura 4.4:** Gráfica fingerprint para el complejo binario de cobalto.

## 4.2 Difracción de rayos X para los complejos 4-7

Los complejos **4** - **7** son isoestructurales, cristalizan en el sistema monoclinico y pertenecen al grupo espacial (ver Figura 4.5.a)  $P 2_1/c$  con  $Z = 6$  moléculas por celda unidad.

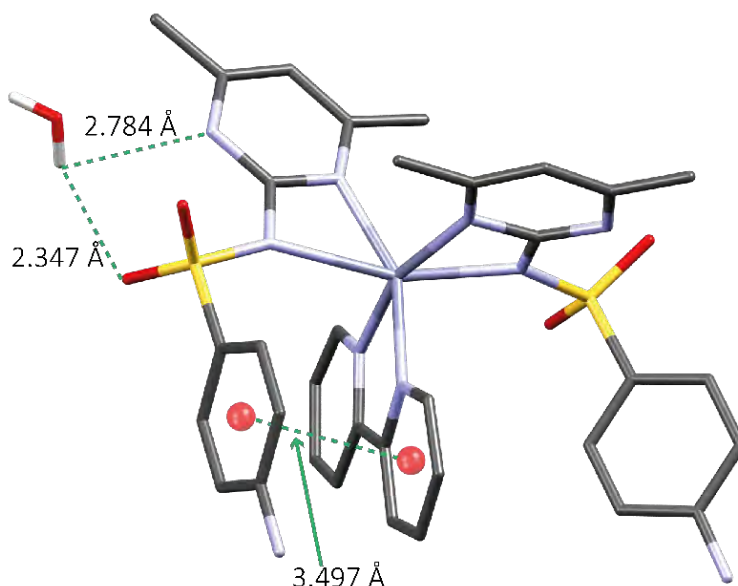
En todos los complejos, el átomo central  $M(II)$  se encuentra rodeado por 6 átomos de nitrógeno, cuatro de ellos provienen de dos moléculas de Sulfametazina y los otros dos de la Byp, completando una esfera de coordinación  $MN_6$ . Todos los complejos presentan una molécula de agua en su esfera de solvatación.



**Figura 4.5:** Esfera de Coordinación del ion Zn en el complejo **7**. Para simplicidad se suprimieron las moléculas de agua y los átomos de hidrógeno en la esfera de coordinación.

Los complejos **4-7** establecen interacciones de tipo puente de hidrógeno con el agua y otras del tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos debido a su planaridad entre la Bpy y una de las SMTs, solo de tipo intramolecular. Un detalle de estas interacciones se muestra a modo de ejemplo para el complejo **7** en la Figura 4.6. Donde se ilustran la interacciones entre el hidrógeno de la molécula de agua y los átomos de nitrógeno  $N_{15}$  y oxígeno  $O_{110}$ , con distancias 2.784 Å y 2.347 Å.

De forma similar que en el caso de los complejos binarios, el grado de distorsión de los poliedros se determinó con la ayuda del software SHAPE.



**Figura 4.6:** Interacciones tipo puente de hidrógeno y  $\pi$ - $\pi$  intramolecular para el complejo **7**.

En los cuatro casos, se encontró que el poliedro alrededor del átomo metálico está en la trayectoria de distorsión del octaedro (con valores de 4.417, 4.128, 6.242 y 5.231 para **4** - **7**, respectivamente) ver Tabla 4.5.

**Tabla 4.5:** Cálculos de medidas en SHAPE para los complejos **4** - **7**. <sup>a</sup>Hexágono ( $D_{6h}$ ), <sup>b</sup>Piramide pentagonal ( $C_{5v}$ ), <sup>c</sup>Octaedro ( $O_h$ ), <sup>d</sup>Prisma trigonal ( $D_{3h}$ ), <sup>e</sup> prisma pentagonal Johnson ( $J_2$ )( $C_{5v}$ ).

Estructura [ML6]	HP-6 <sup>a</sup>	PPY-6 <sup>b</sup>	OC-6 <sup>c</sup>	TPR-6 <sup>d</sup>	JPPY-6 <sup>e</sup>
<b>4</b>	23.172	24.453	4.417	14.153	27.252
<b>5</b>	24.494	22.836	4.128	13.400	26.526
<b>6</b>	23.945	21.872	6.242	14.775	24.563
<b>7</b>	25.211	21.071	5.231	12.645	24.542

Los datos cristalográficos de los complejos **4** - **7**, se resumen en la Tabla 4.6. Todos los átomos de hidrógeno se ubicaron estereoquímicamente, excepto los de los grupos amino que se posicionaron a partir de un mapa de Fourier diferente y se ajustaron sobre el átomo unido con parámetros de desplazamiento isotrópico.



**Tabla 4.6:** Información cristalográfica de las estructuras de los complejos ternarios **4** - **7**.

<b>Compuesto</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Formula empírica	CoC <sub>34</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	NiC <sub>34</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Peso	787.84	787.56
Temperatura [K]	293(2)	293(2)
	Celda unidad	
<i>a</i> [Å]	10.0701(3)	10.0659(4)
<i>b</i> [Å]	24.1728(6)	24.2061(11)
<i>c</i> [Å]	14.6700(3)	14.6320(7)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	95.991(2)	96.090(4)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3551.50(16)	3545.1(3)
Z, Densidad (cal.) [g cm <sup>-3</sup> ]	6, 1.381	6, 1.476
Coeficiente de abs. [mm <sup>-1</sup> ]	0.843	0.723
F(000)	1524	1640
Rango colección de datos $\theta$ [°]	3.245-28.837	2.886-28.779
Rango de índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -32 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflecciones colectadas/único	7860/5683 [R(int)= 0.0795]	7722/4387 [R(int)= 0.0672]
Completitud a $\theta$	0.998 (25.242°)	0.998 (25.242°)
Corrección de absorción	Semi empírica	Semi empírica
Metodo de refinamiento	FMLS <sup>(c)</sup> sobre F <sup>2</sup>	FMLS <sup>(c)</sup> sobre F <sup>2</sup>
índices R finales [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0518 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1269	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0672 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1317
índices R (todos los datos)	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0795 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1448	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.1356 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1605
Mayor pico de difrac. [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.425	0.410
Mayor hueco de difrac. [e.Å <sup>-3</sup> ]	-0-613	-0.547
<b>Compuesto</b>	<b>6</b>	<b>7</b>

Continúa en la página siguiente.

Formula empírica	CuC <sub>34</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	ZnC <sub>34</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Peso	792.39	794.22
Temperatura [K]	293(2)	293(2)
Celda unidad		
<i>a</i> [Å]	9.8280(2)	10.1365(3)
<i>b</i> [Å]	24.3689(5)	24.3319(8)
<i>c</i> [Å]	14.7516(3)	14.5763(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	93.467(2)	96.297(3)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3526.51(12)	3573.4(2)
Z, Densidad (cal.) [g cm <sup>-3</sup> ]	6, 1.404	6, 1.476
Coeficiente de abs. [mm <sup>-1</sup> ]	1.048	0.861
F(000)	1536	1648
Rango colección de datos $\theta$ [°]	2.890-29.037	2.934-29.070
Rango de índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 32 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 33 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflecciones colectadas/único	7746/5576 [R(int)= 0.0767]	7898/473 [R(int)=0.0518]
Completitud a $\theta$	0.998 (25.242°)	0.998 (25.242°)
Corrección de absorción	Semi empírica	Semi empírica
Metodo de refinamiento	FMLS <sup>(c)</sup> sobre F <sup>2</sup>	FMLS <sup>(c)</sup> sobre F <sup>2</sup>
índices R finales [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0467 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0968	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0518 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1133
índices R (todos los datos)	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0767 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1107	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.1018 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1386
Mayor pico de difrac. [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.347	0.349
Mayor hueco de difrac. [e.Å <sup>-3</sup> ]	-0.448	-0.364

<sup>c</sup> Full-matrix least-squares.

Distancias de enlace (Å), ángulos(°) y torsiones (°) relevantes, se resumen en la

Tabla 4.7.

**Tabla 4.7:** Distancias de enlace (Å), ángulos(°) y torsiones (°) relevantes para los complejos 4 - 7.

Complejo 4			
Co-N <sub>11</sub>	2.127(2)	N <sub>11</sub> -Co-N <sub>31</sub>	94.01(9)
Co-N <sub>31</sub>	2.113(2)	N <sub>11</sub> -Co-N <sub>310</sub>	160.09(9)
Co-N <sub>310</sub>	2.100(2)	N <sub>11</sub> -Co-N <sub>17</sub>	61.17(9)
Co-N <sub>17</sub>	2.245(2)	N <sub>11</sub> -Co-N <sub>27</sub>	107.74(9)
Co-N <sub>27</sub>	2.176(2)	N <sub>11</sub> -Co-N <sub>21</sub>	96.49(9)
Co-N <sub>21</sub>	2.160(2)	N <sub>31</sub> -Co-N <sub>310</sub>	78.21(9)
S <sub>18</sub> -O <sub>110</sub>	1.438(2)	N <sub>31</sub> -Co-N <sub>27</sub>	101.81(9)
S <sub>18</sub> -O <sub>19</sub>	1.441(3)	N <sub>31</sub> -Co-N <sub>17</sub>	95.63(9)
S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub>	1.613(2)	N <sub>31</sub> -Co-N <sub>21</sub>	162.39(9)
		N <sub>310</sub> -Co-N <sub>17</sub>	101.00(9)
		N <sub>310</sub> -Co-N <sub>27</sub>	91.87(8)
		N <sub>310</sub> -Co-N <sub>21</sub>	95.93(9)
		N <sub>11</sub> -Co-N <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	76.3(4)
		C <sub>111</sub> -S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub> -C <sub>16</sub>	176.7(2)
		C <sub>211</sub> -S <sub>28</sub> -N <sub>27</sub> -C <sub>26</sub>	68.3(3)
Complejo 5			
Ni-N <sub>11</sub>	2.092(3)	N <sub>11</sub> -Ni-N <sub>31</sub>	93.7(1)
Ni-N <sub>31</sub>	2.057(3)	N <sub>11</sub> -Ni-N <sub>310</sub>	160.04(1)
Ni-N <sub>310</sub>	2.056(3)	N <sub>11</sub> -Ni-N <sub>17</sub>	62.6(1)
Ni-N <sub>17</sub>	2.195(3)	N <sub>11</sub> -Ni-N <sub>27</sub>	105.4(1)
Ni-N <sub>27</sub>	2.142(3)	N <sub>11</sub> -Ni-N <sub>21</sub>	95.5(1)
Ni-N <sub>21</sub>	2.114(3)	N <sub>31</sub> -Ni-N <sub>310</sub>	79.8(1)
S <sub>18</sub> -O <sub>110</sub>	1.433(3)	N <sub>31</sub> -Ni-N <sub>27</sub>	101.1(1)
S <sub>18</sub> -O <sub>19</sub>	1.437(3)	N <sub>31</sub> -Ni-N <sub>17</sub>	95.4(1)
S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub>	1.614(3)	N <sub>31</sub> -Ni-N <sub>21</sub>	162.8(1)
		N <sub>17</sub> -Ni-N <sub>310</sub>	101.8(1)

Continúa en la página siguiente.

		N <sub>310</sub> -Ni-N <sub>27</sub>	95.1(1)
		N <sub>310</sub> -Ni-N <sub>21</sub>	95.1(1)
		N <sub>11</sub> -Ni-N <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	76.7(5)
		C <sub>111</sub> -S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub> -C <sub>16</sub>	177.0(3)
		C <sub>211</sub> -S <sub>28</sub> -N <sub>27</sub> -C <sub>26</sub>	68.1(4)
<b>Complejo 6</b>			
Cu-N <sub>11</sub>	2.003(2)	N <sub>11</sub> -Cu-N <sub>31</sub>	93.61(9)
Cu-N <sub>31</sub>	2.016(2)	N <sub>11</sub> -Cu-N <sub>310</sub>	157.02(9)
Cu-N <sub>310</sub>	2.020(2)	N <sub>11</sub> -Cu-N <sub>17</sub>	58.84(8)
Cu-N <sub>17</sub>	2.481(2)	N <sub>11</sub> -Cu-N <sub>27</sub>	113.84(8)
Cu-N <sub>27</sub>	2.459(2)	N <sub>11</sub> -Cu-N <sub>21</sub>	98.57(9)
Cu-N <sub>21</sub>	2.020(2)	N <sub>31</sub> -Cu-N <sub>310</sub>	80.96(9)
S <sub>18</sub> -O <sub>110</sub>	1.447(2)	N <sub>31</sub> -Cu-N <sub>17</sub>	92.94(8)
S <sub>18</sub> -O <sub>19</sub>	1.435(2)	N <sub>31</sub> -Cu-N <sub>27</sub>	100.43(8)
S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub>	1.598(2)	N <sub>31</sub> -Cu-N <sub>21</sub>	158.98(9)
		N <sub>310</sub> -Cu-N <sub>17</sub>	98.93(8)
		N <sub>310</sub> -Cu-N <sub>27</sub>	89.14(8)
		N <sub>310</sub> -Cu-N <sub>21</sub>	93.85(9)
		N <sub>11</sub> -Cu-N <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	69.7(2)
		C <sub>111</sub> -S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub> -C <sub>16</sub>	179.7(2)
		C <sub>211</sub> -S <sub>28</sub> -N <sub>27</sub> -C <sub>26</sub>	68.9(3)
<b>Complejo 7</b>			
Zn-N <sub>11</sub>	2.098(2)	N <sub>11</sub> -Zn-N <sub>31</sub>	94.8(1)
Zn-N <sub>31</sub>	2.122(3)	N <sub>11</sub> -Zn-N <sub>310</sub>	154.1(1)
Zn-N <sub>310</sub>	2.108(3)	N <sub>11</sub> -Zn-N <sub>17</sub>	59.2(1)
Zn-N <sub>17</sub>	2.390(3)	N <sub>11</sub> -Zn-N <sub>27</sub>	111.2(1)
Zn-N <sub>27</sub>	2.188(3)	N <sub>11</sub> -Zn-N <sub>21</sub>	98.6(1)
Zn-N <sub>21</sub>	2.189(3)	N <sub>31</sub> -Zn-N <sub>310</sub>	78.0(1)
S <sub>18</sub> -O <sub>110</sub>	1.445(2)	N <sub>31</sub> -Zn-N <sub>17</sub>	96.2(1)
S <sub>18</sub> -O <sub>19</sub>	1.438(3)	N <sub>31</sub> -Zn-N <sub>27</sub>	102.6(1)

Continúa en la página siguiente.

S <sub>18-N17</sub>	1.604(3)	N <sub>31</sub> -Zn-N <sub>21</sub>	161.8(1)
		N <sub>310</sub> -Zn-N <sub>17</sub>	96.4(1)
		N <sub>310</sub> -Zn-N <sub>27</sub>	94.7(1)
		N <sub>310</sub> -Zn-N <sub>21</sub>	94.6(1)
		N <sub>11</sub> -Zn-N <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	72.8(5)
		C <sub>111</sub> -S <sub>18</sub> -N <sub>17</sub> -C <sub>16</sub>	176.5(3)
		C <sub>211</sub> -S <sub>28</sub> -N <sub>27</sub> -C <sub>26</sub>	68.0(3)

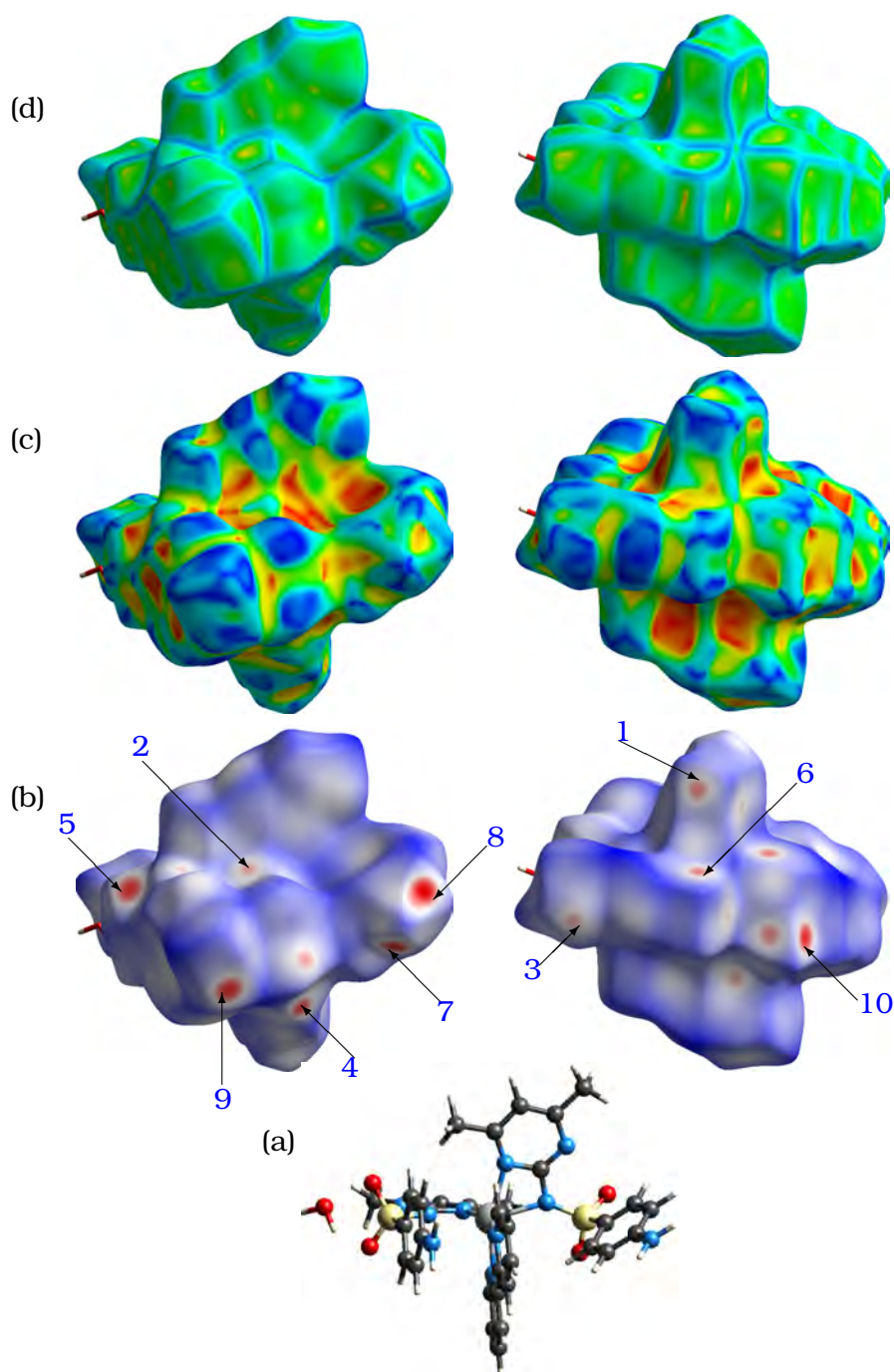
De manera similar a los complejos binarios, utilizando el programa Platon se determinaron, las interacciones intra e intermoleculares para todos los complejos ternarios. Un resumen de ellas se muestra en la Tabla 4.8 junto con el análisis de la superficie de Hirshfeld, con lo que se pudo determinar las interacciones, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo.

**Tabla 4.8:** Interacciones por puente de hidrógeno para los complejos ternarios. Se encuentran enumeradas de acuerdo a la Figura 4.3 y N.A. para las que no se muestran. **i)**  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; **ii)**  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; **iii)**  $x-1, y, z$ ; **iv)**  $x+1, y, z+1$ ; **v)**  $-x, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$ ; **vi)**  $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ ; **vii)**  $-x, 1-y, 1-z$ ; **viii)**  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; **ix)**  $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; **x)**  $x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$ .

Complejo	Donor	H	Aceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A
<b>4</b>	C <sub>33</sub>	H <sub>33</sub>	O <sub>210</sub> <sup>1,i)</sup>	0.93	2.57	3.386(9)	146.7
	C <sub>39</sub>	H <sub>39</sub>	O <sub>19</sub> <sup>2,ii)</sup>	0.93	2.62	3.226(9)	123.7
	C <sub>119</sub>	H <sub>11E</sub>	N <sub>25</sub> <sup>3,i)</sup>	0.96	2.70	3.498(5)	156.4
	C <sub>36</sub>	H <sub>36</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>4,iii)</sup>	0.93	2.56	3.224(5)	125.3
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W1</sub>	N <sub>217</sub> <sup>5,iv)</sup>	0.86	2.26	3.068(8)	155.9
	C <sub>118</sub>	H <sub>11C</sub>	O <sub>29</sub> <sup>6,i)</sup>	0.96	2.29	3.117(7)	161.6
	N <sub>217</sub>	H <sub>21A</sub>	O <sub>110</sub> <sup>7,v)</sup>	0.86	2.13	2.969(7)	165.0
	N <sub>217</sub>	H <sub>21B</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>8,ii)</sup>	0.87	2.57	3.345(8)	137.0
	N <sub>117</sub>	H <sub>11E</sub>	O <sub>210</sub> <sup>9,i)</sup>	0.86	2.24	2.899(5)	141.8
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W2</sub>	O <sub>19</sub> <sup>N.A,ii)</sup>	0.86	2.33	3.041(4)	136.9
	C <sub>119</sub>	H <sub>11F</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>N.A,vi)</sup>	0.96	2.56	3.279(5)	127.3
	C <sub>33</sub>	H <sub>33</sub>	O <sub>210</sub> <sup>1,ii)</sup>	0.93	2.50	3.369(4)	156.5

Continúa en la página siguiente.

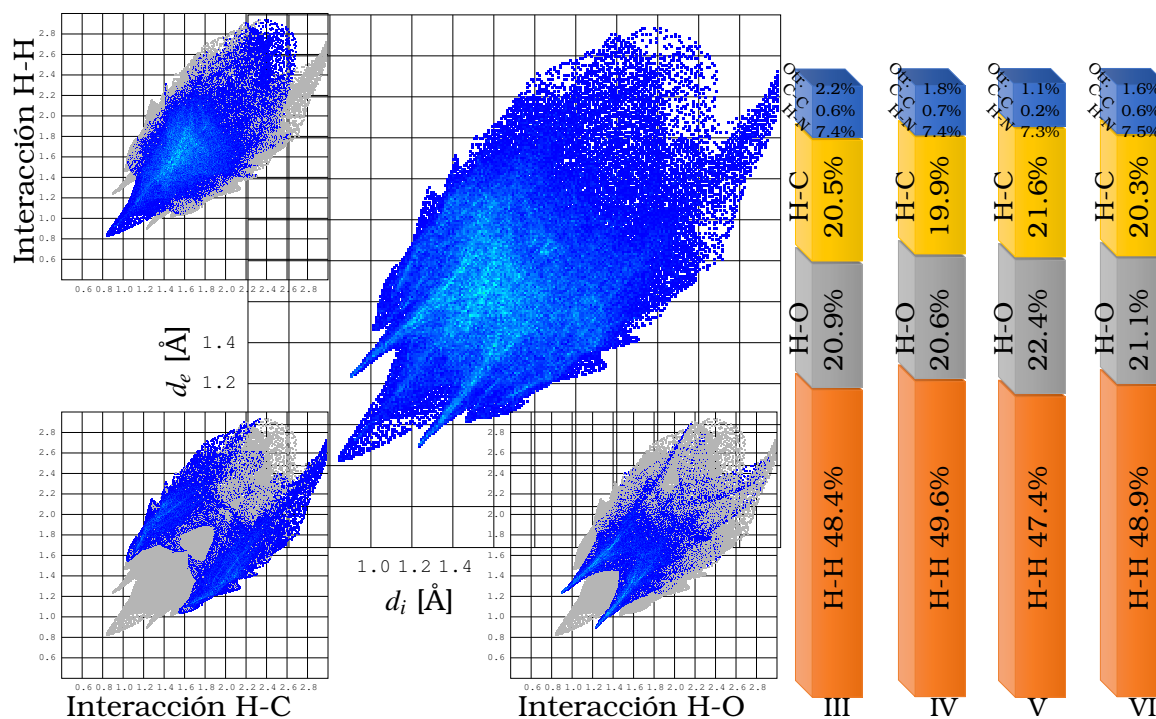
Complejo	Donor	H	Aceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A
<b>5</b>	C <sub>39</sub>	H <sub>39</sub>	O <sub>19</sub> <sup>2,ix</sup>	0.93	2.52	3.251(5)	135.5
	C <sub>119</sub>	H <sub>11E</sub>	N <sub>25</sub> <sup>3,i</sup>	0.96	2.60	3.508(5)	158.4
	C <sub>36</sub>	H <sub>36</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>4,iii</sup>	0.93	2.61	3.214(5)	123.3
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W1</sub>	N <sub>217</sub> <sup>5,viii</sup>	0.85	2.44	3.223(5)	154.3
	C <sub>118</sub>	H <sub>11C</sub>	O <sub>29</sub> <sup>6,ii</sup>	0.96	2.46	3.382(5)	160.5
	N <sub>217</sub>	H <sub>21A</sub>	O <sub>110</sub> <sup>7,x</sup>	0.86	2.29	3.131(4)	164.8
	N <sub>217</sub>	H <sub>21B</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>8,i</sup>	0.86	2.55	3.223(5)	135.8
	N <sub>117</sub>	H <sub>11E</sub>	O <sub>210</sub> <sup>9,iv</sup>	0.86	2.25	2.979(5)	142.8
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W2</sub>	O <sub>19</sub> <sup>N.A,vii</sup>	0.85	2.35	3.039(4)	138.9
	C <sub>119</sub>	H <sub>11F</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>N.A,iii</sup>	0.96	2.58	3.277(6)	129.3
<b>6</b>	C <sub>33</sub>	H <sub>33</sub>	O <sub>210</sub> <sup>1,ii</sup>	0.93	2.48	3.356(4)	156.4
	C <sub>39</sub>	H <sub>39</sub>	O <sub>19</sub> <sup>2,i</sup>	0.93	2.51	3.248(5)	135.4
	C <sub>119</sub>	H <sub>11E</sub>	N <sub>25</sub> <sup>3,iv</sup>	0.93	2.69	3.160(3)	111.8
	C <sub>36</sub>	H <sub>36</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>4,v</sup>	0.93	2.47	3.145(3)	129.6
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W1</sub>	N <sub>217</sub> <sup>5,ii</sup>	0.85	2.41	3.244(10)	166.4
	C <sub>118</sub>	H <sub>11C</sub>	O <sub>29</sub> <sup>6,iii</sup>	0.96	2.47	3.311(4)	146.4
	N <sub>217</sub>	H <sub>21A</sub>	O <sub>110</sub> <sup>7,i</sup>	0.86	2.27	3.121(4)	161.7
	N <sub>217</sub>	H <sub>21B</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>8,ix</sup>	0.97	2.14	3.107(4)	173.6
	N <sub>117</sub>	H <sub>11E</sub>	O <sub>210</sub> <sup>9,i</sup>	0.86	2.25	2.979(5)	142.8
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W2</sub>	O <sub>19</sub> <sup>N.A,iv</sup>	0.85	2.30	3.041(9)	146.7
C <sub>119</sub>	H <sub>11F</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>N.A,iii</sup>	0.96	2.55	3.428(13)	152.2	
<b>7</b>	C <sub>33</sub>	H <sub>33</sub>	O <sub>210</sub> <sup>1,vii</sup>	0.93	2.48	3.357(6)	158.1
	C <sub>39</sub>	H <sub>39</sub>	O <sub>110</sub> <sup>2,iv</sup>	0.93	2.50	3.233(6)	135.6
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W1</sub>	N <sub>217</sub> <sup>5,i</sup>	0.85	2.49	3.220(7)	144.5
	N <sub>217</sub>	H <sub>21A</sub>	O <sub>110</sub> <sup>7,ii</sup>	0.88	2.31	3.169(6)	166.9
	N <sub>217</sub>	H <sub>21B</sub>	O <sub>1W</sub> <sup>8,iii</sup>	0.90	2.55	3.220(7)	132.1
	N <sub>117</sub>	H <sub>11E</sub>	O <sub>210</sub> <sup>9,ix</sup>	0.86	2.27	2.967(6)	138.2
	O <sub>1W</sub>	H <sub>1W2</sub>	O <sub>19</sub> <sup>N.A,x</sup>	0.85	2.36	3.050(6)	139.0



**Figura 4.7:** (a) Estructura, (b) superficie  $d_{norm}$  del complejo 7, el primero tiene la misma orientación que la molécula y el segundo gira  $180^\circ$  con respecto al plano vertical, (c) Forma de índices (Shape Index) y (d) superficies curvadas (Curvedness surfaces).

Las estructuras de complejos isoestructurales **4-7** se pueden analizar de manera similar entre ellos y de forma muy parecidas a la realizada para los complejos binarios, ya que entre ellos solo se encuentran diferencias sutiles.

Una interacción fuerte es la que se observa entre el nitrógeno amino de un resto de sulfonamida y la molécula de solvatación  $N_{217}-H_{21B}\cdots O_{1W}$  (ver superíndice <sup>8</sup> de la Tabla 4.8) aunque existen otras interacciones importantes en las que participan las moléculas de solvatación  $O_{1W}-H_{1W1}\cdots N_{217}$  (ver superíndice <sup>5</sup> de la Tabla 4.8).



**Figura 4.8:** Gráfica fingerprint para el complejo ternario de Zinc.

En la Figura 4.8, se realizan gráficos fingerprint (norma  $d_e$  en función de la norma  $d_i$ ) para el complejo ternario de Zinc. Para éste, también se muestran los gráficos de las interacciones H-H, H-O y H-C, para los complejos ternarios (4-7) las que representan el 89.8, 90.1, 91.4 y 90.3% respectivamente, como se muestra a la derecha de la Figura. Mientras que las interacciones C-C representan porcentajes cercanos al 1%.

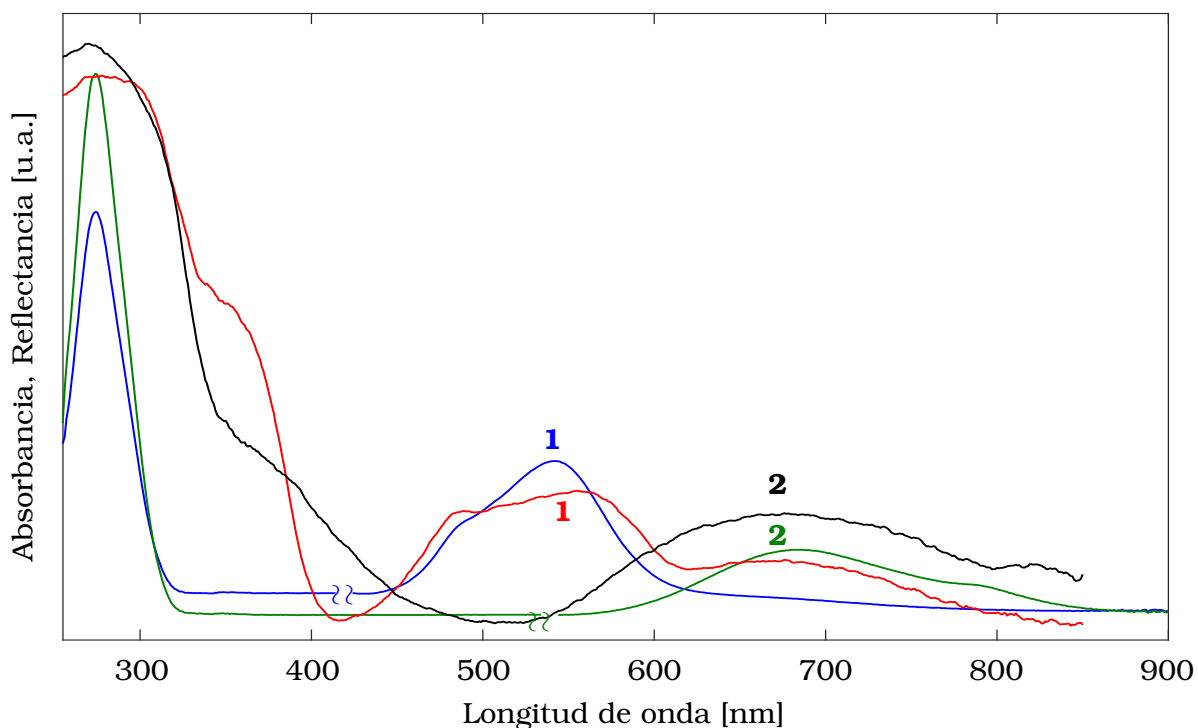


### 4.3 Propiedades espectroscópicas de los complejos binarios 1-3

#### 4.3.1 Espectroscopía Electrónica UV-Vis

En la Figura 4.9 se resumen los espectros de UV-Visible de los complejos binarios.

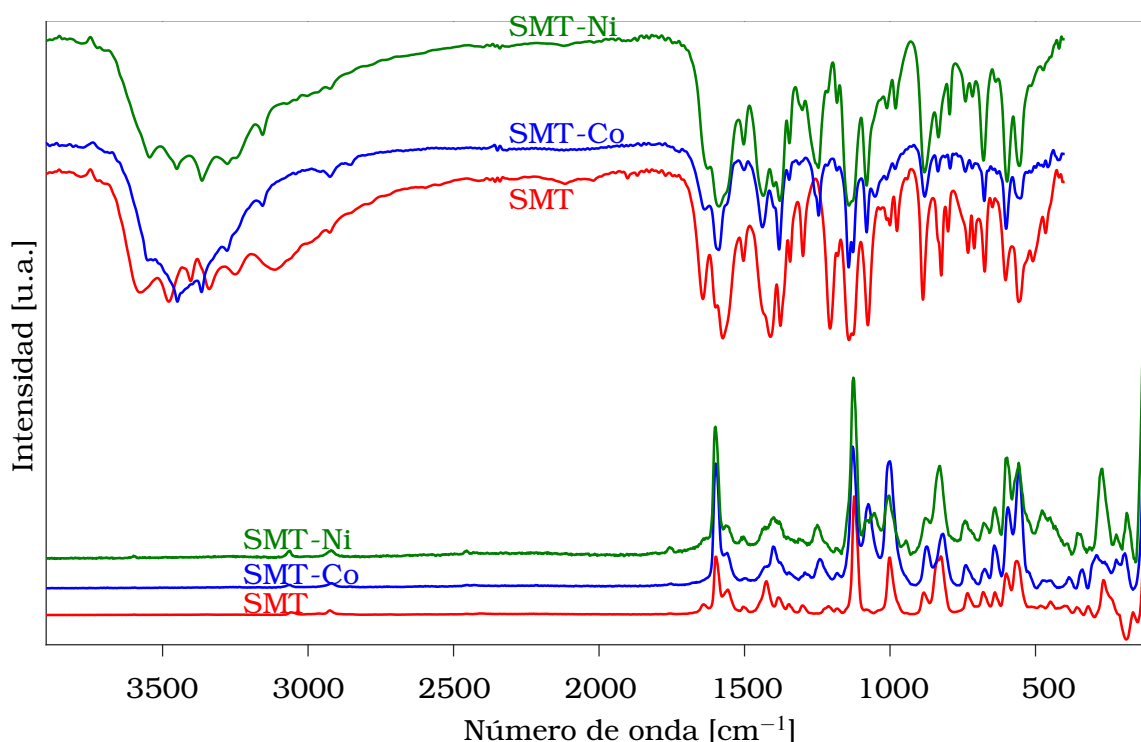
En ella se observa una banda en el UV asociada al ligando, ubicada en 275 nm, la que se atribuye a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . En la región visible de los espectros, se observan las bandas debidas a transiciones d-d propias de los iones metálicos sometidos al campo ligando (fueron reescaladas con respecto a las bandas observadas en la región UV para una mejor visualización). Estas bandas, suelen ser anchas con una estructura múltiple, tal como la banda centrada en 542 nm para absorbancia (558 nm para la reflectancia) en el caso del complejo de Co en un entorno hexacoordinado, la que se atribuye a la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  [167–169]. Para el complejo de Ni se observa una banda a 676 nm, asignada a la transición  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  [167–170]. Debido a que el Zn presenta una configuración  $d^{10}$ , no se espera transición alguna en el complejo **3**.



**Figura 4.9:** Espectros de UV-Visible de los complejos binarios, en azul y verde para la absorbancia de **1** y **2** respectivamente y en rojo y negro para la reflectancia de **1** y **2** respectivamente.

### 4.3.2 Espectroscopía Vibracional (FTIR y Raman)

En la Figura 4.10 se presentan los espectros FTIR y Raman de los complejos binarios. Las bandas observadas a  $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  y a  $1580\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de estiramiento y flexión del grupo  $\text{NH}_2$ , respectivamente. Los modos de estiramiento N-H asimétricos y simétricos observados del grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) en ambos complejos se desplazan a menores números de ondas con respecto al ligando libre, debido a la formación del enlace de hidrógeno. Las bandas atribuidas a los modos asimétricos y simétricos de los grupos  $\text{SO}_2$  aparecen en  $1343$  y  $1076\text{ cm}^{-1}$  en el ligando libre, mientras que en los complejos, no se observan modificaciones, indicando que este grupo no está involucrado en la coordinación. En los espectros de Raman, estas bandas se observan a la misma frecuencia que en el espectro de infrarrojo.



**Figura 4.10:** Espectros FTIR y Raman de los complejos binarios en rojo para la SMT, en azul para **1** y en verde para **2**.

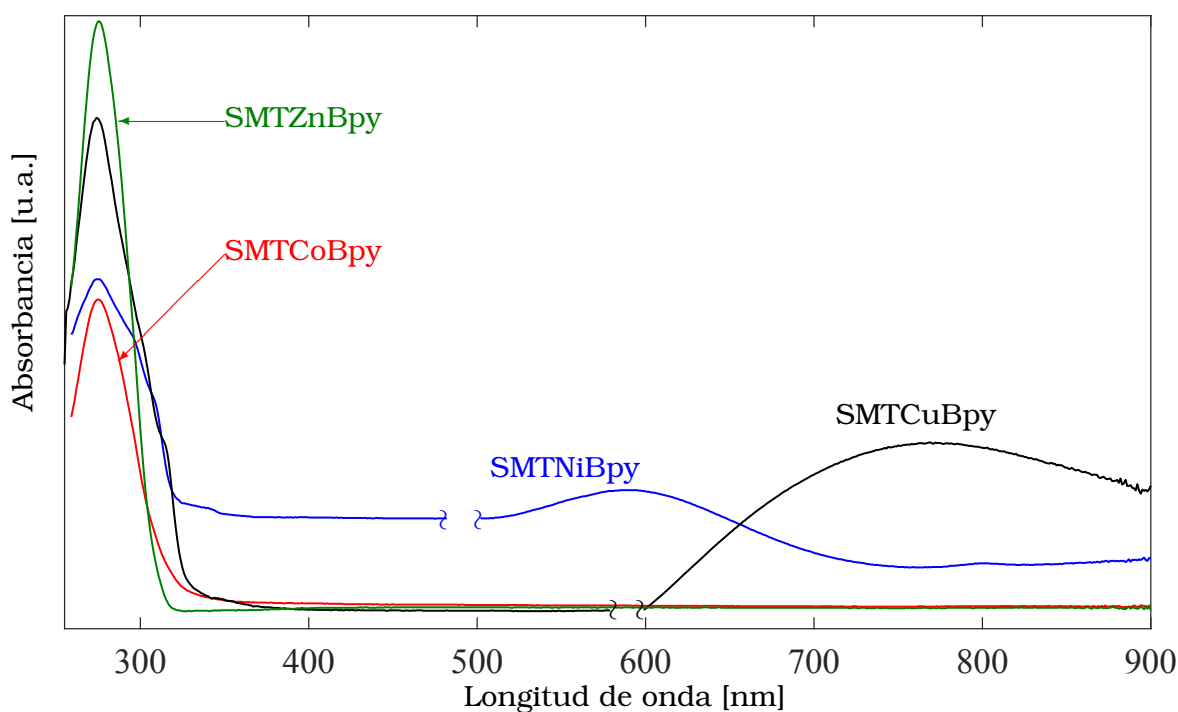
La banda a  $977\text{ cm}^{-1}$  en el espectro FTIR del ligando y en  $1000\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman se atribuye al estiramiento S-N, mientras que en los complejos,

esta banda se observa a mayor números de ondas, 981, 981 y 982  $\text{cm}^{-1}$  para Co, Ni y Zn, respectivamente. Este desplazamiento se debe al acortamiento de la longitud del enlace S-N en la coordinación, en relación con la del ligando no coordinado.

#### 4.4 Propiedades espectroscópicas de los complejos ternarios 4-7

##### 4.4.1 Espectroscopía Electrónica UV-Vis

En la Figura 4.11 se resumen los espectros de UV-Visible de los complejos ternarios. De forma similar a los complejos binarios, se observa en los complejos dos bandas en el UV debidas a la presencia de los dos ligandos, ubicadas en 275 y 306 nm posiblemente debido a las transiciones  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  respectivamente.



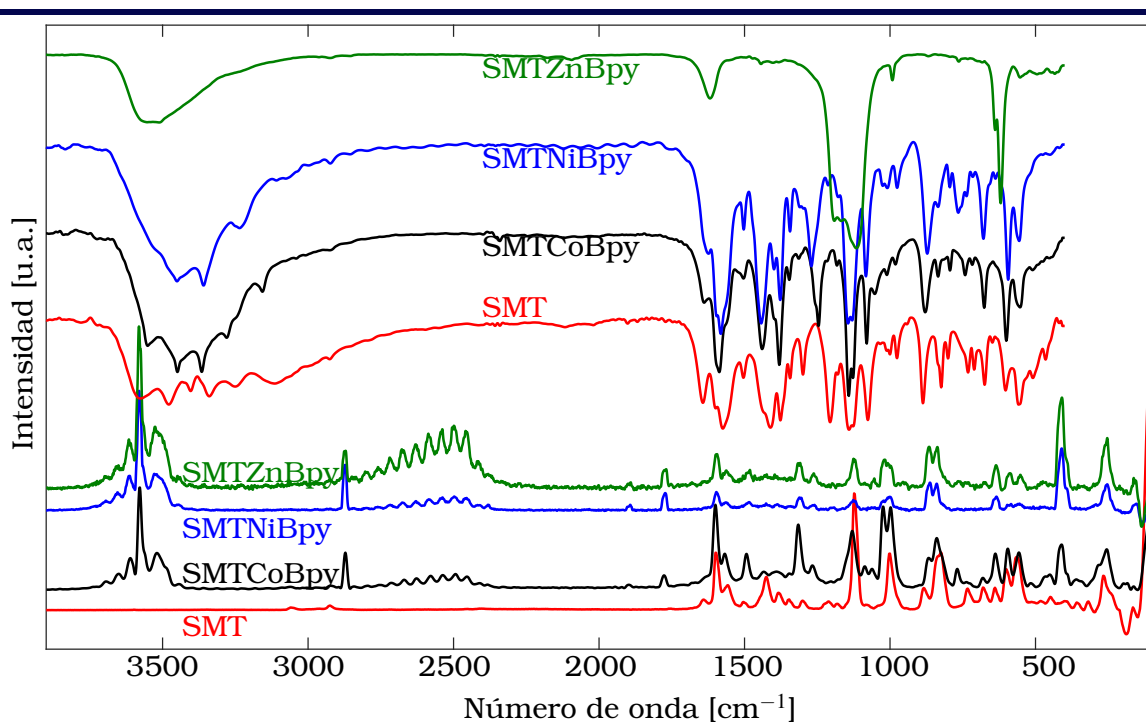
**Figura 4.11:** Espectros de UV-Visible de los complejos ternarios (en rojo, azul, negro y verde para 4-7 respectivamente).

En la región visible de los espectros se encuentran las bandas (que se han reescalado con respecto a las bandas en la región UV para una mejor visualización) debidas a transiciones d-d. Estas bandas, se observan a 586 nm en el complejo de Ni, la que puede asignarse a la transición  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  [167, 168, 170],

mientras que en el caso del complejo de Cu, esta banda se observa a 796 nm. Para el complejo de Cu(II) en su entorno hexacoordinado adopta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, se tiene una banda ancha entre 600-900nm debida a la transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  [171], pero estos complejos a menudo debido a las distorsiones de Jahn-Teller [172] es común encontrar desdoblamiento en los niveles  $E_g$  y  $T_{2g}$ , donde una de las transiciones  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ , se ha reportado en 794(13) nm [167, 168, 173].

#### 4.4.2 Espectroscopía Vibracional (FTIR y Raman)

En la Figura 4.12 se resumen los espectros FTIR (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) y Raman (4000–100  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos ternarios, los cuales se compararon con los de los ligandos libres.



**Figura 4.12:** Espectros FTIR y Raman de los complejos ternarios en rojo para la SMT, en negro para **4**, en azul para **5** y en verde para **7**.

Las bandas que se observan entre 3500 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  debido a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) [35, 174–179] se modifican con respecto a las de los respectivos ligandos libres. El modo de deformación de los grupos amino ( $\delta\text{NH}_2$ ) aparecen en el rango de 1624–1643  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas debidas

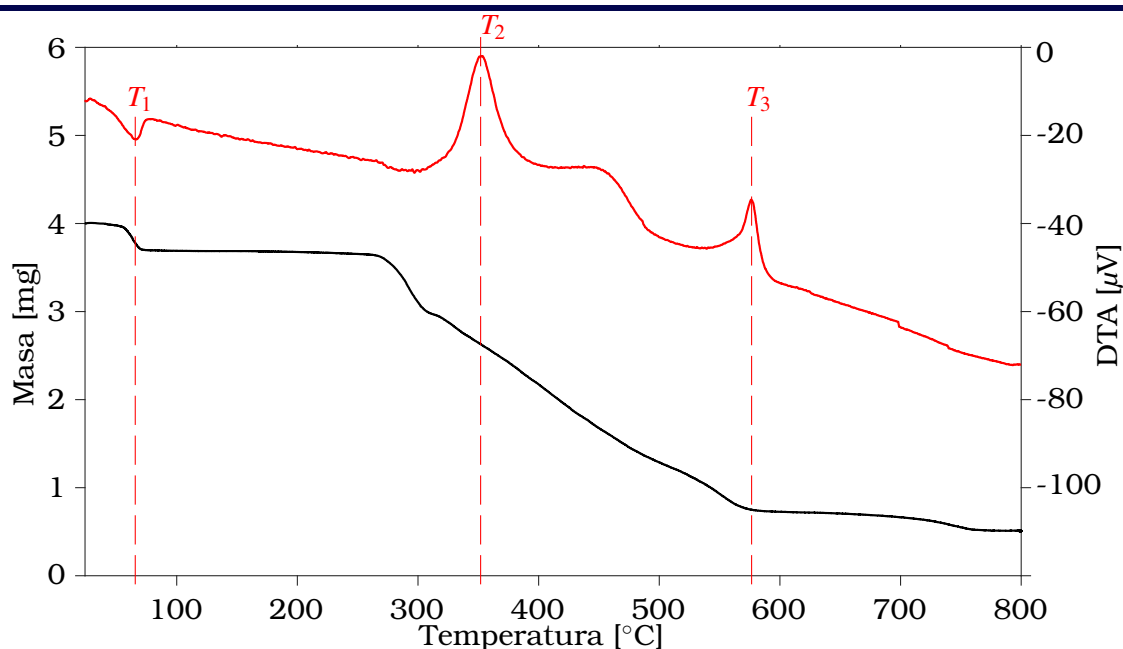
al anillo del ligando SMT se observan alrededor de  $1575$  y  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Aquellas observadas en el rango entre  $1299$  y  $1343\text{ cm}^{-1}$  se asignan a  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ , y entre  $1180$ - $1182\text{ cm}^{-1}$  a  $\nu_{si}(\text{SO}_2)$ . Estas bandas no muestran cambios significativos en la complejación. Tal como se mencionara para los complejos binarios, el modo del estiramiento S-N de la sulfonamida, se observa a  $976\text{ cm}^{-1}$  [35, 179]. En la Tabla 4.9, se resumen las frecuencias de los grupos mas relevantes.

**Tabla 4.9:** Picos FTIR en  $\text{cm}^{-1}$  y sus respectivas asignaciones tentativas para los complejos ternarios 4-7

Complejo	-NH <sub>2</sub>	$\delta\text{NH}_2$	anillo	(SO <sub>2</sub> ) <sub>as</sub>	(SO <sub>2</sub> ) <sub>as</sub>	S-N
<b>4</b>	3449,3366	1638	1586	1346	1183	981
<b>5</b>	3451,3358	1624	1595,1581	1343	1178	976
<b>7</b>	3575,3307	1619	1580	1342	1167	991

#### 4.5 Análisis termogravimétrico de los complejos binarios 1-3

El estudio termogravimétrico (TG-DT) en una atmósfera de O<sub>2</sub> para los tres complejos revela un comportamiento similar.



**Figura 4.13:** Curvas TGA y DTA para el complejo binario de zinc en atmósfera de O<sub>2</sub>.

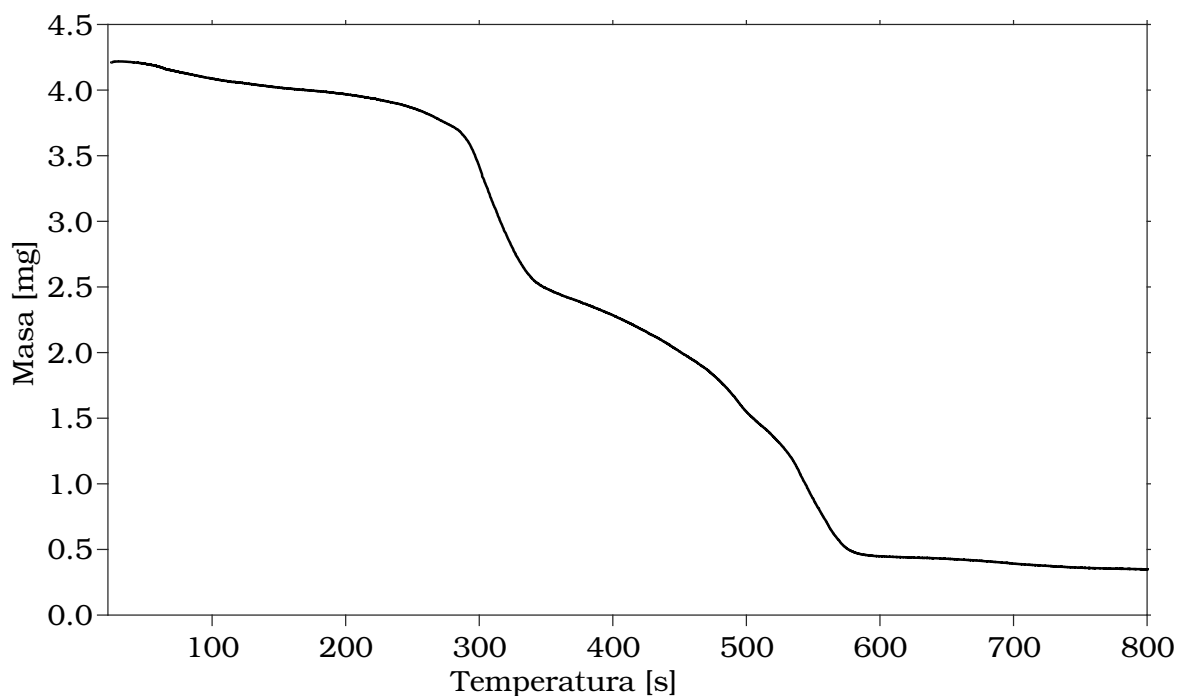
El resultado del análisis termogravimétrico para el complejo **3** se muestra en la Figura 4.13. La curva TG indica que la descomposición tiene lugar en tres pasos (que se encuentran marcados en la Figura 4.13). El primero, corresponde a una pérdida de masa de 7.88% que es consistente con la pérdida de las tres moléculas de agua (pérdida de masa calculada en 8.01% ). Este proceso tiene lugar con un pico endotérmico observado en la curva DT a  $T_1 = 66.57^\circ\text{C}$ . El segundo paso corresponde a una pérdida de masa de 74.23% consistente con la pérdida de las dos moléculas del ligando de sulfametazina (calculado en 72.78% ). Este proceso tiene lugar con un pico exotérmico agudo observado en la curva DT a  $T_2 = 353.81^\circ\text{C}$ , dando lugar a la oxidación parcial del grupo  $\text{SO}_2$  a sulfato de zinc. Finalmente, el tercer paso corresponde a una pérdida de masa de 6.16% (calculada en 6.03%), con un pico exotérmico observado en la curva DT a  $T_3 = 577.2^\circ\text{C}$ . Este proceso puede atribuirse a la oxidación completa produciendo como residuo el óxido de zinc, producto que pudo ser caracterizado por FTIR (ver Apéndice B).

#### 4.6 Análisis termogravimétrico de los complejos ternarios 4-7

Los resultados termogravimétricos para los cuatro complejos estudiados, mostraron un comportamiento térmico similar. A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 4.14 la curva TG para el complejo 7.

De forma similar a lo que se observa en los complejos binarios, al aumentar la temperatura lo primero que ocurre es la pérdida de la molécula de agua, que para el complejo **7** representa 2.21% (calculado 2.27% ). El segundo paso se presenta una pérdida del 19.73% (calculado 19.67% ) coincidente con la masa de la Bpy. Como tercer paso se produce la pérdida del 69.56% de los dos ligandos SMT (calculado 70.09%), dejando como residuo óxido de Zn, como producto final de la descomposición.

Un resumen con los valores de las pérdidas de masas experimentales y calculadas, así como las temperaturas para cada uno de los procesos que ocurren en cada uno de los complejos ternarios se resumen en la Tabla 4.10



**Figura 4.14:** Curva TGA para el complejo ternario de zinc en atmósfera de O<sub>2</sub>.

**Tabla 4.10:** [Perdidas de masa en los TGs para los complejos ternarios]

% exp. representa el porcentaje de masa experimental perdido, % teó. representa el porcentaje de masa perdido calculado y T representa la temperatura.

Complejo	Perdida H <sub>2</sub> O			Perdida Bpy			Perdida SMT		
	% exp.	% teó.	T [°C]	% exp.	% teó.	T [°C]	% exp.	% teó.	T [°C]
<b>4</b>	2.02	2.28	64	22.42	19.82	330	68.46	70.66	565
<b>5</b>	2.28	2.28	115	20.54	19.83	350	68.68	70.68	507
<b>6</b>	2.26	2.27	115	19.67	19.71	300	70.65	70.25	750
<b>7</b>	2.21	2.26	85	19.73	19.67	304	9.56	70.09	760

#### 4.7 Actividad antimicrobiana de los complejos binarios y ternarios

Los ensayos de la actividad biológica *in vitro* fueron realizados mediante la prueba de difusión en disco contra las bacterias *Bacillus cereus*, *Staphylococcus sp*,

*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Kokuria rizophila*.

Para los complejos (1-7) en la actividad antibacteriana *in vitro*, no se observó ningún efecto y acción debido que no hubo halos de inhibición lo cual se consideran resistentes (R), con respecto a las primeras cuatro bacterias anteriormente mencionadas. Por tal motivo no se muestran en la Tabla 4.11.

Los complejos binarios (1-3) exhibieron propiedades antibacterianas *in vitro*, con efecto sensible (S) y presentando acción de inhibición del crecimiento contra *Kokuria rizophila*, ver Tabla 4.11.

Los complejos ternarios (4, 6 y 7) no mostraron ningún efecto y acción antibacteriano contra las cepas evaluadas. Mientras que para el complejo 5 hubo un efecto de carácter intermedio (I) en la actividad antibacteriana solo contra *Kokuria rizophila*, tal como se muestra en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11:** Diámetro del halo de inhibición en mm para los complejos, incluido el disco (5mm) para la bacteria *Kokuria rizophila*. También se incluyen los valores para los ligandos libres, la estreptomicina y los iones metálicos.

Material	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	SMT	Bpy	Str.
Halo[mm]	0	0	0	0	24±1	0	29±1
Complejo	1	2	3	4	5	6	7
Halo[mm]	23±5	22±2	19±3	0	14±3	0	0

La estreptomicina, el antibiótico comercial utilizado como control positivo, tal como se esperaba, inhibió el crecimiento de cada una de las cepas bacterianas: *Bacillus cereus* 29±1, *Staphylococcus sp* 24±1, *Escherichia coli* 28.5±3, *Pseudomonas aeruginosa* 18±1 y *Kokuria rizophila* 29±1. En la Tabla 4.11 se muestran a modo de comparación los resultados obtenidos para los iones metálicos y los ligandos (SMT y Bpy) libres. El resultado obtenido con las diferentes cepas bacterianas, mostró el efecto de susceptibilidad, solamente frente a *Kokuria rizophila* en los complejos binarios y un comportamiento similar al antibiótico. El complejo **1**, fue el que mostró la mayor actividad antibacteriana con efecto bactericida, con un valor y una desviación muy cercana a la estreptomicina, usada como control, tal como se indica en la Tabla 4.11. Debido a estos promisorios



resultados, se intentó con este complejo, mejorar sus propiedades biológicas incorporándolo en diferentes soportes sólidos, como se verá en el capítulo siguiente.

## 4.8 Conclusiones

Se obtuvieron tres complejos binarios con sulfametazina como ligando principal y cinco complejos ternarios con 2,2'-Bipiridina como ligando auxiliar con metales bivalentes, tales como cobalto, níquel, cobre y zinc. Todos los complejos fueron caracterizados, desde el punto de vista fisicoquímico con la ayuda de diferentes técnicas espectroscópicas tales como: UV-Visible, FTIR, Raman, DRX. El análisis termogravimétrico permitió estudiar la descomposición térmica de ellos. El análisis estructural mediante difracción de rayos X, permitió determinar que los complejos binarios forman cadenas poliméricas y que tanto éstos como los ternarios resultaron ser isoestructurales entre sí. Se pudieron analizar además, las interacciones intermoleculares mediante el análisis de superficies de Hirshfeld. Desde el punto de vista biológico, se pudieron determinar las propiedades antibacterianas *in vitro*, de todos los complejos sintetizados, frente a cinco cepas bacterianas: tres Gram positivas y dos Gram negativas, respectivamente,: (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus sp.*, *Kokuria rizophila*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), observándose que todos los complejos binarios presentan una inhibición importante contra *Kokuria rizophila* aunque siempre menor a la presentado por el antibiótico de control (estreptomina), aunque en este caso el complejo **1** presenta los mejores resultados de susceptibilidad con un efecto de inhibición bactericida muy importante, cercana a la obtenida con el control positivo. El único complejo ternario que mostró actividad antibacteriana *in vitro* con un efecto de susceptibilidad bacteriostático fue el de níquel (complejo 5) contra la bacteria *Kokuria rizophila* aunque con un halo de inhibición inferior al de su similar el complejo binario de níquel y menor al antibiótico de control.



# 5

## Caracterización de materiales híbridos

Se ha demostrado en previos trabajos que la presencia de surfactantes en superficies sólidas puede inducir a la coadsorción de diferentes moléculas orgánicas [180–182] y mejorar en algunos caso la eliminacion de bacterias [51]. Especialmente se ha estudiado el caso de zeolitas, las cuales cuando son tratadas con surfactantes, los compuestos obtenidos son capaces de incorporar compuestos insolubles en agua en el núcleo hidrofóbico [180, 182, 183]. De forma similar se han realizado trabajos con sílice como soporte Hayakawa et al. [180] y Cherkaoui et al. [184, 185].

Estudios sobre sistemas surfactante/zeolita, para varios surfactantes (Lauril sulfato de sodio, Tween 80 y cloruro de benzalconio) muestran que la mayor afinidad se obtiene con el surfactante catiónico BzCl. Donde se demuestra que existe una relación directa entre la cantidad de fármaco adsorbido y la cantidad de surfactante por gramo de zeolita [50].

Teniendo en cuenta estos trabajos, es razonable esperar mejoras en la asimilación de los fármacos (como la SMT) sobre compuestos de surfactante/zeolita (BzCl/zeolita).

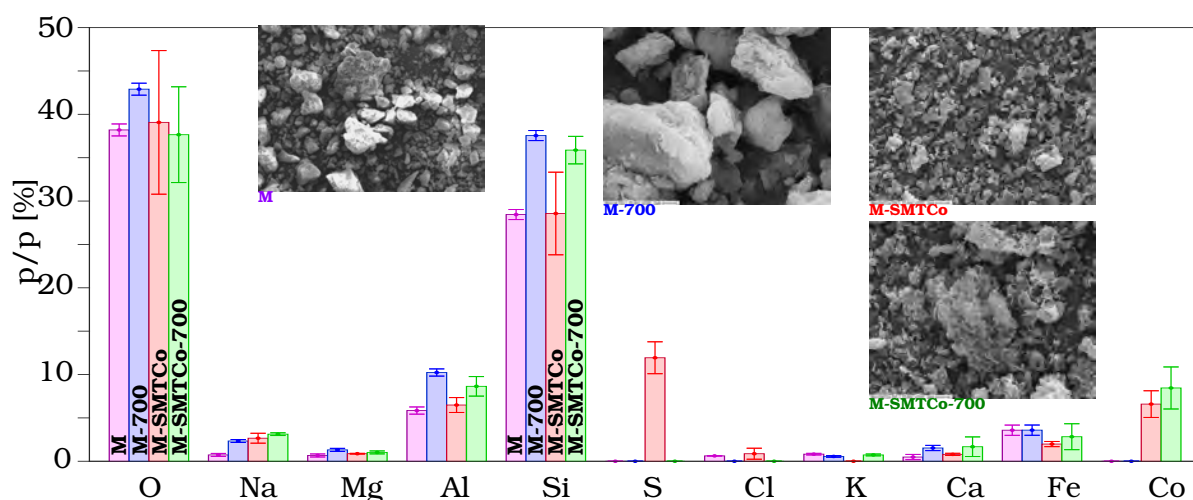
En base a los resultados de la actividad antibacteriana *in vitro* obtenidos previamente con el complejo binario de cobalto, (Capítulo 4) y con los diferentes soportes, mencionados en capítulo 3, en esta sección se presenta el estudio y caracterización de materiales híbridos obtenidos en base a la interacción entre

el SMTCo y los diferentes soportes estudiados, con la idea de obtener nuevos materiales con eventual actividad biológica y catalítica.

## 5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)

Para determinar la composición química de los materiales híbridos, se recurrió a la técnica de SEM-EDS, analizando al menos cuatro zonas diferentes de cada una de ellas, para una mejor caracterización. En la Figura 5.1, se muestran los resultados obtenidos para el complejo soportado en la Montmorillonita tanto a temperatura ambiente como calcinado a 700 °C. Esta temperatura de calcinación se eligió para eliminar el azufre del complejo, con el objetivo de obtener además un catalizador apto para ser empleado en la reacción de hidrogenación de acetofenona. En esta Figura 5.1, se incluyen los resultados EDS para la Montmorillonita a ambas temperaturas a efectos comparativos.

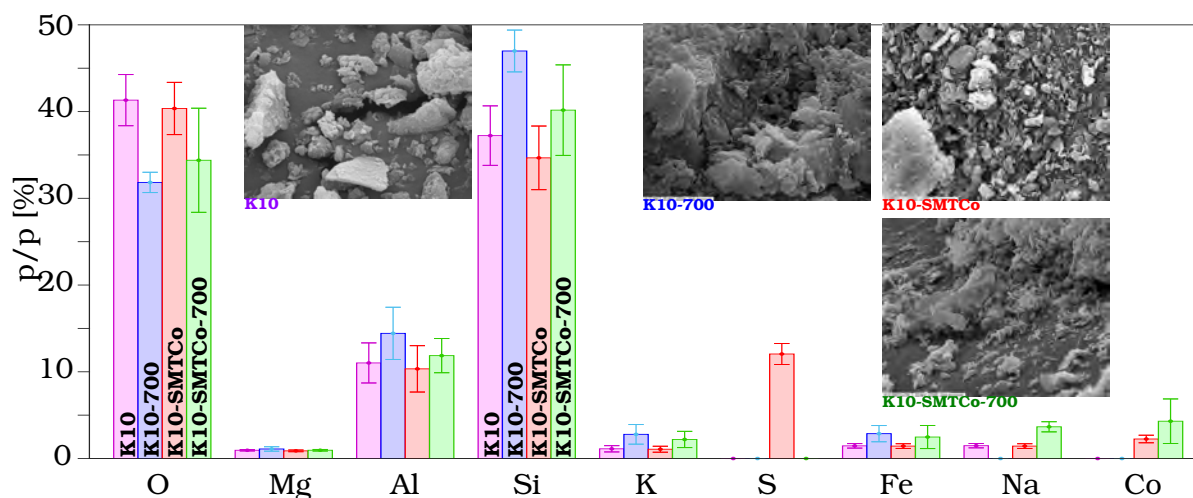
Se observa como es de esperar, la incorporación de cobalto en las dos muestras soportadas con un valor de 7.02% de Co. Con el tratamiento térmico se observa la eliminación de azufre en el complejo soportado, debido a la descomposición del grupo  $\text{SO}_2$  presente en el complejo puro.



**Figura 5.1:** Datos de composición p/p [%] de elementos para la montmorillonita natural y sus modificaciones. Violeta (M), azul (M-700), rojo (M-SMTCo) y verde (M-SMTCo-700)

En la Figura 5.2 se muestran los resultados obtenidos para el complejo soportado sobre la montmorillonita K10 tanto a temperatura ambiente como a

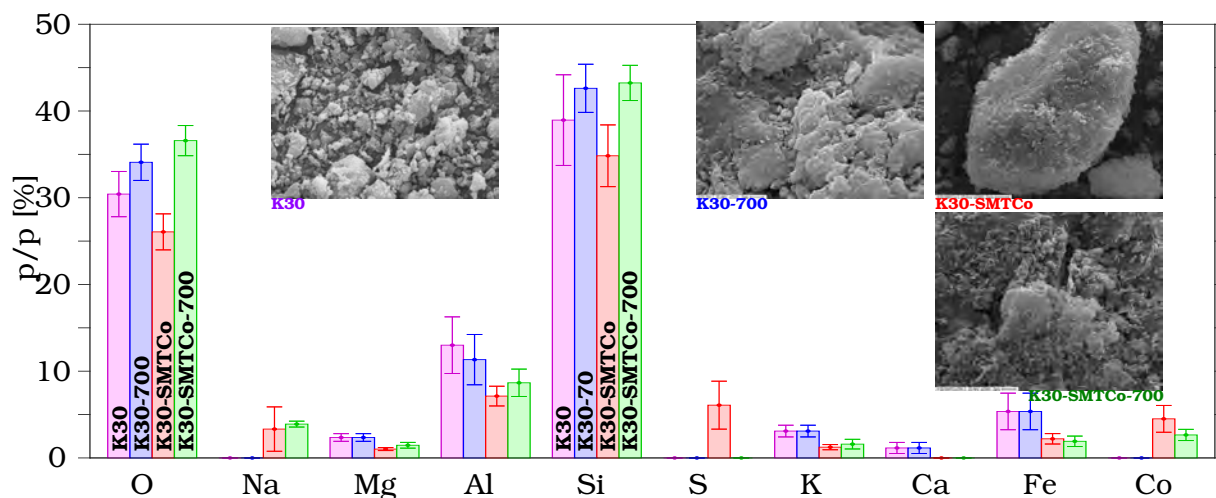
700 °C así como este soporte sin complejo a temperatura ambiente y a 700 °C. Como era de esperar, se observa la presencia de cobalto en la muestra modificada con el complejo. Respecto a la relación Si/Al, ésta presenta una ligera variación respecto a la Montmorillonita natural al igual que se observa una disminución en la composición relativa del el resto de los elementos como el Fe, al incorporarse el Co.



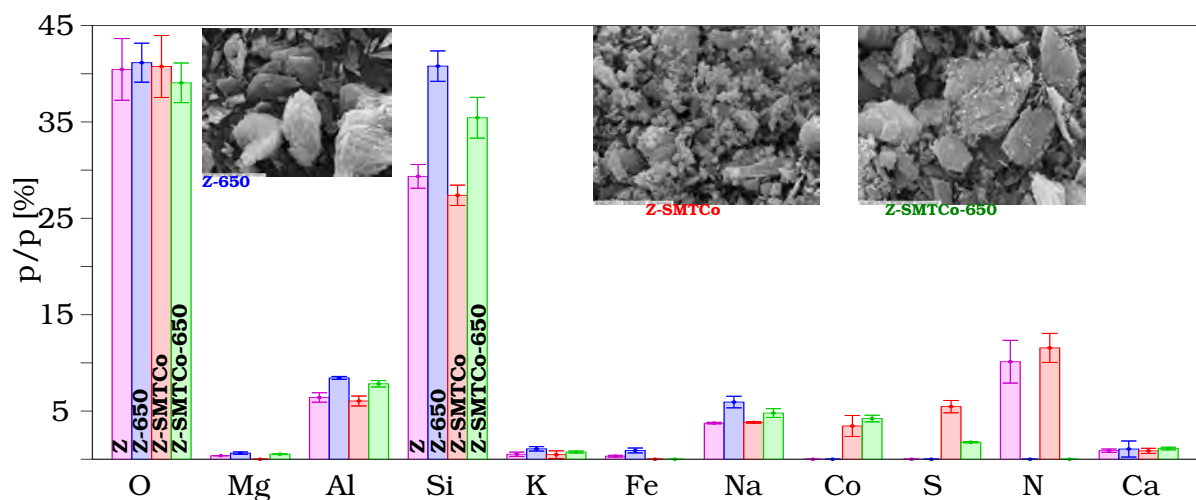
**Figura 5.2:** Datos de composición SEM-EDAX en p/p [%] de elementos para la montmorillonita K10 y sus modificaciones. Violeta (**K10**), azul (**K10-700**), rojo (**K10-SMTCo**) y verde (**K10-SMTCo-700**)

Para la muestra de Montmorillonita K30 (barras azules), modificada con el complejo binario de cobalto (en barras rojas) y llevada a 700 °C (barras verdes) Figura 5.3, se observa la presencia de cobalto en las dos muestras modificadas aunque en menor proporción respecto a las demás montmorillonitas. En este caso el porcentaje de incorporación de Co fue del 4.70 %. La eliminación de azufre, con la calcinación es total.

Para el caso de la zeolita natural y sus modificaciones con el complejo, los resultados son similares a los obtenidos con la montmorillonita, con un porcentaje de incorporación del Co de 2.3% como se resume en la Figura 5.4, con la diferencia que la presencia del azufre se mantiene aún con la calcinación debido a que en este caso la temperatura máxima alcanzada para la calcinación fue de 650°C, ya que a 700°C la estructura de la zeolita colapsa.

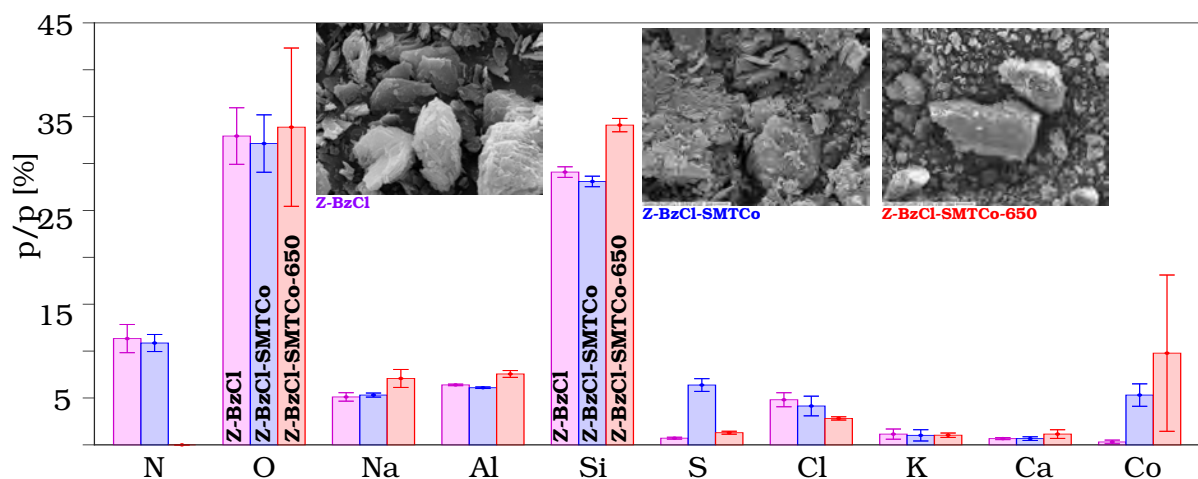


**Figura 5.3:** Datos de composición p/p [%] de elementos para la montmorillonita K30 y sus modificaciones. Violeta (K30), azul (K30-700), rojo (K30-SMTCo) y verde (K30-SMTCo-700)



**Figura 5.4:** Datos de composición p/p [%] de elementos para la zeolita natural y sus modificaciones. Violeta (Z), azul (Z-650), rojo (Z-SMTCo) y verde (Z-SMTCo-650)

Para el caso de las muestras tratadas con cloruro de benzalconio, Figura 5.5, se observa la presencia del cloro junto con un incremento de la relación Si/Al, sin embargo, al ser tratada térmicamente muestra una disminución del cloro y del azufre implicando un aumento porcentual del silicio, aluminio y cobalto.



**Figura 5.5:** Datos de composición p/p [%] de elementos para las modificaciones de la zeolita natural. Violeta (Z-BzCl), azul (Z-BzCl-SMTCo) y rojo (Z-BzCl-SMTCo-650)

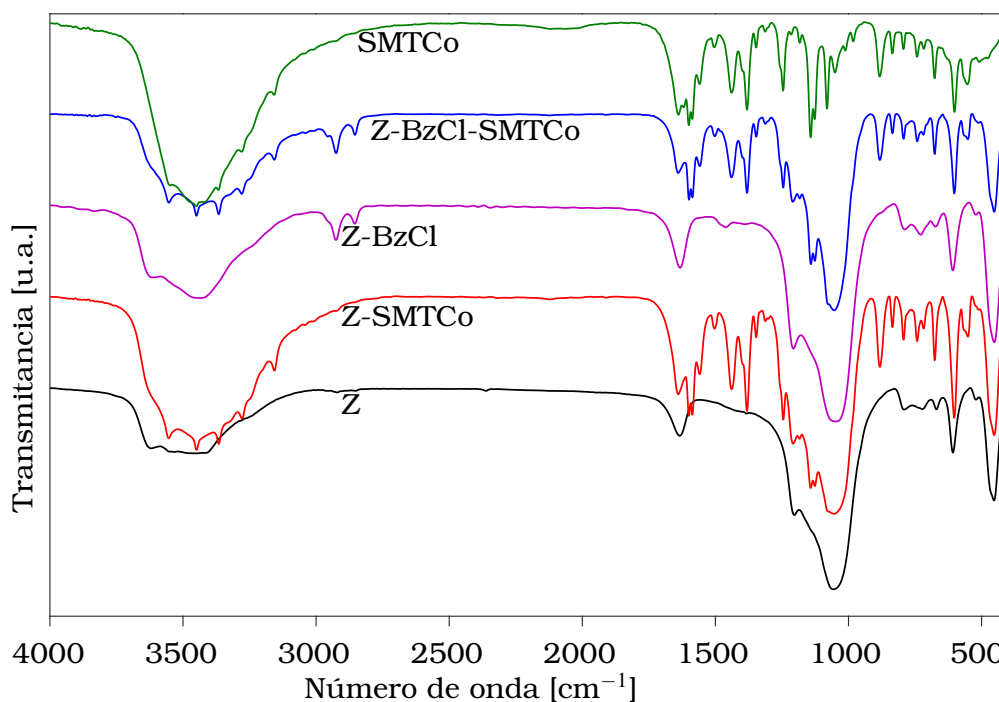
Como puede verse en las Figuras 5.1-5.5, el análisis de EDS permitió verificar la presencia del Cobalto en todos los materiales híbridos con los diferentes soportes. Por otra parte, el efecto de la calcinación mostró la eliminación total del azufre proveniente del grupo sulfonamido del complejo puro, solamente en el caso de las Montmorillonita natural y sintéticas (K10), usadas como soporte.

## 5.2 Espectroscopía Vibracional (FTIR)

Se midieron los espectros de infrarrojo de todos los materiales híbridos. En ellos se pudieron observar las bandas debidas, tanto al complejo puro como a las del soporte, indicando la formación del material híbrido. En la Figura 5.6 se muestran a modo de ejemplo los espectros del complejo de cobalto soportado en la zeolita y modificado con el BzCl y en las Tablas 5.1 y 5.2 se muestran las bandas correspondientes a todos los materiales híbridos estudiados.

Espectros FTIR de: zeolita natural (negro), zeolita modificada con BzCl (magenta); complejo soportado en zeolita (rojo), complejo soportado zeolita modificada por BzCl (azul) y del complejo 1 (verde).

El análisis de las bandas de los espectros FTIR de los materiales híbridos, indica la presencia de ambos, tanto del complejo de cobalto como del soporte. En el caso del complejo, las bandas observadas a  $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  ( $3561$ ,  $3485$ ,  $3428$ ,  $3383$ ,  $3429$ ,  $3382$ ,  $3356$  y  $3255\text{ cm}^{-1}$ ) que se deben a las vibraciones de estiramiento y flexión del grupo  $\text{NH}_2$ , se desplazan producto de la modificación hacia ( $3429$ ,  $3360$ ,  $3266$ ,  $3107$ ,  $3073$  y  $3039\text{ cm}^{-1}$ ) respectivamente.



**Figura 5.6:** Espectros FTIR de: zeolita natural (negro), zeolita modificada con BzCl (magenta); complejo soportado en zeolita (rojo), complejo soportado zeolita modificada por BzCl (azul) y del complejo 1 (verde).

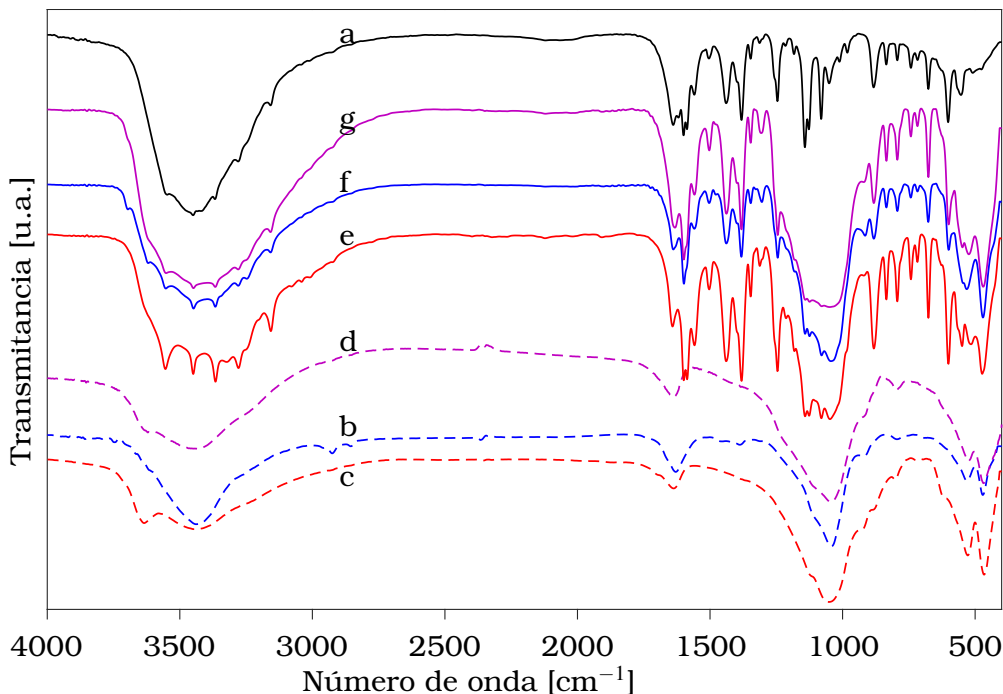
Las bandas atribuidas a los modos asimétricos y simétricos de los grupos  $\text{SO}_2$  que en el complejo aparecen en  $1343$  y  $1081\text{ cm}^{-1}$ , en el complejo soportado por la zeolita se ubica en  $1333\text{ cm}^{-1}$ . En la Tabla 5.1 se resume una comparación entre las bandas asignadas a la zeolita natural y las mismas bandas asignadas al complejo soportado por la zeolita natural y a la modificación con BzCl.



**Tabla 5.1:** Asignación tentativa de las bandas de FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los espectros de la Figura 5.6 zeolita natural (Z-N), la zeolita natural modificada con BzCl (Z-BzCl); complejo **1** soportado en zeolita (Z-SMTCo), complejo **1**, soportado en zeolita modificada por BzCl (Z-BzCl-SMTCo) y del complejo **1**.

(a) Modos externos; (b) Modos internos; <sup>T</sup> Tentativa; <sup>B</sup> Bandas FTIR.

Asignación <sup>T</sup>	Z-N <sup>B</sup>	Z-SMTCo <sup>B</sup>	Z-BzCl <sup>B</sup>	Z-BzCl-SMTCo <sup>B</sup>
$\nu\text{OH}$	3424	3436	3437	3438
$\delta \text{H}_2\text{O}$	1632	1632	1633	1638
(a) $\nu_a\text{T-O-T}$	1206	1206	1206	1209
(b) $\nu_a\text{T-O-T}$	1053	1072	1059	1054
(a) $\nu_s\text{T-O-T}$	787	798	788	793
(b) $\nu_s\text{T-O-T}$	607	613	608	603
Modos de red: anillo	453	462	451	453



**Figura 5.7:** Espectros FTIR: a) complejo **1**, b) **M**, c) **K10**, d) **K30**, e) **M-SMTCo**, f) **K10-SMTCo** y g) **K30-SMTCo**.

Resultados similares se obtuvieron para el complejo binario de cobalto con

diferentes soportes (montmorillonita, K10 y K30), donde los espectros comparativos se muestran en la Figura 5.7 y los resultados de la asignación tentativa de las bandas se encuentran resumidos en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2:** Asignación tentativa de las bandas de FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para las montmorillonitas natural y sintéticas y el complejo **1** soportado sobre las montmorillonitas.

<sup>T</sup> Tentativa; <sup>B</sup> Bandas FTIR; estiramiento <sup>e</sup>; doblamiento <sup>d</sup>.

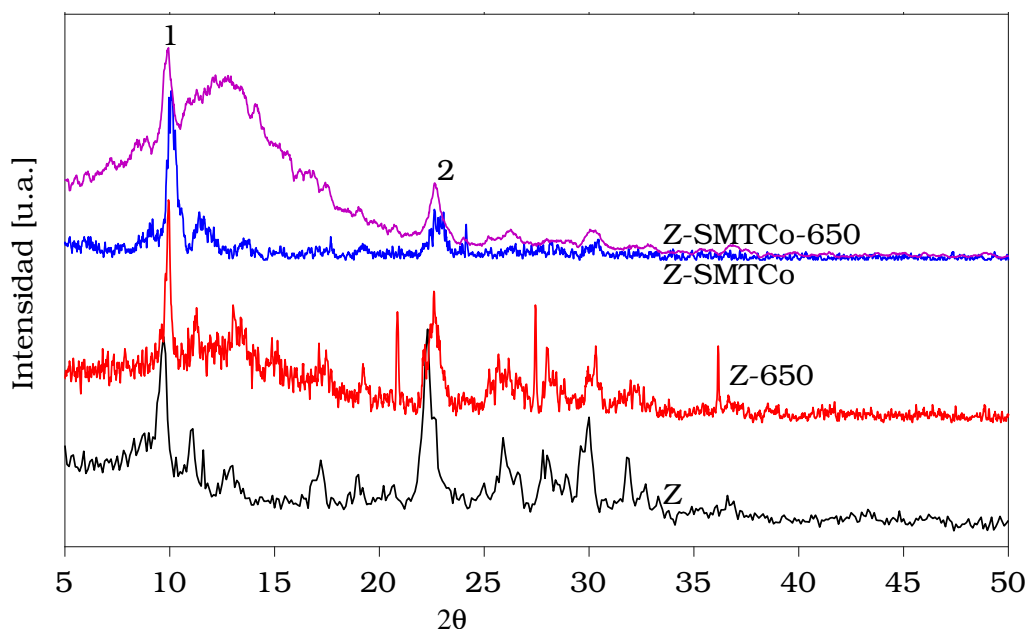
Asignación <sup>T</sup>	M-N <sup>B</sup>	M-SMTCo <sup>B</sup>	K10 <sup>B</sup>	K10-SMTCo <sup>B</sup>	K30 <sup>B</sup>	K10-SMTCo <sup>B</sup>
$\nu_a$ O-H	3619	3630	3634	3636	3632	3641
$\nu_s$ O-H	3447	3452	3447	3452	3447	3452
$\delta$ H <sub>2</sub> O	1633	1633	1647	1649	1647	1649
<sup>e</sup> Si-O	1121	1121	1130	1132	1130	1132
<sup>e</sup> Si-O	1053	1072	1053	1072	1048	1055
<sup>d</sup> Si-O	541	547	537	543	532	537
<sup>d</sup> Si-O-Si	472	481	475	482	472	481

### 5.3 Difracción de rayos X en polvo

En la Figura 5.8 se muestran los diagramas DRX de la zeolita natural, la zeolita natural a 650 °C, el complejo **1** soportado sobre la zeolita natural y el complejo **1** soportado sobre la zeolita natural a 650 °C.

Como se menciona en el capítulo 3, el patrón de la muestra Z-N está de acuerdo con el previamente informado por Agosto [49]. Los picos característicos enumerados con 1 y 2, corresponden a  $(h,k,l=2,-1,0; d=9.18$  y multiplicidad=6) y  $(h,k,l=4,-2,1; d=3.92$  y multiplicidad=12) respectivamente para la zeolita natural. Cuando se realiza el tratamiento térmico a 650 °C de la zeolita, estos picos ( $2\theta=9.62$  y  $22.3^\circ$ ), se desplazan hacia ángulos mayores, producto de la variación en el tamaño de la red ( $2\theta=9.94$  y  $22.6^\circ$ ). Si bien no se observan picos debidos al complejo **1**, la estructura del soporte se mantiene ya que existe un corrimiento de los picos, producto de la modificación del tamaño de la red por el agregado del complejo **1** ( $2\theta=10.08$  y  $22.8^\circ$ ), picos que a su vez se modifican producto de la calcinación ( $2\theta=9.94$  y  $22.6^\circ$ ). La posición final de los picos de la zeolita modificada con el complejo **1** luego de la calcinación, no se modifica respecto a la zeolita natural calcinada, lo que implicaría

una descomposición térmica del complejo **1**, por lo que no se modifica la red. Es importante destacar que en el caso de la incorporación del complejo, se presenta una disminución importante del pico 2, característico de la zeolita.



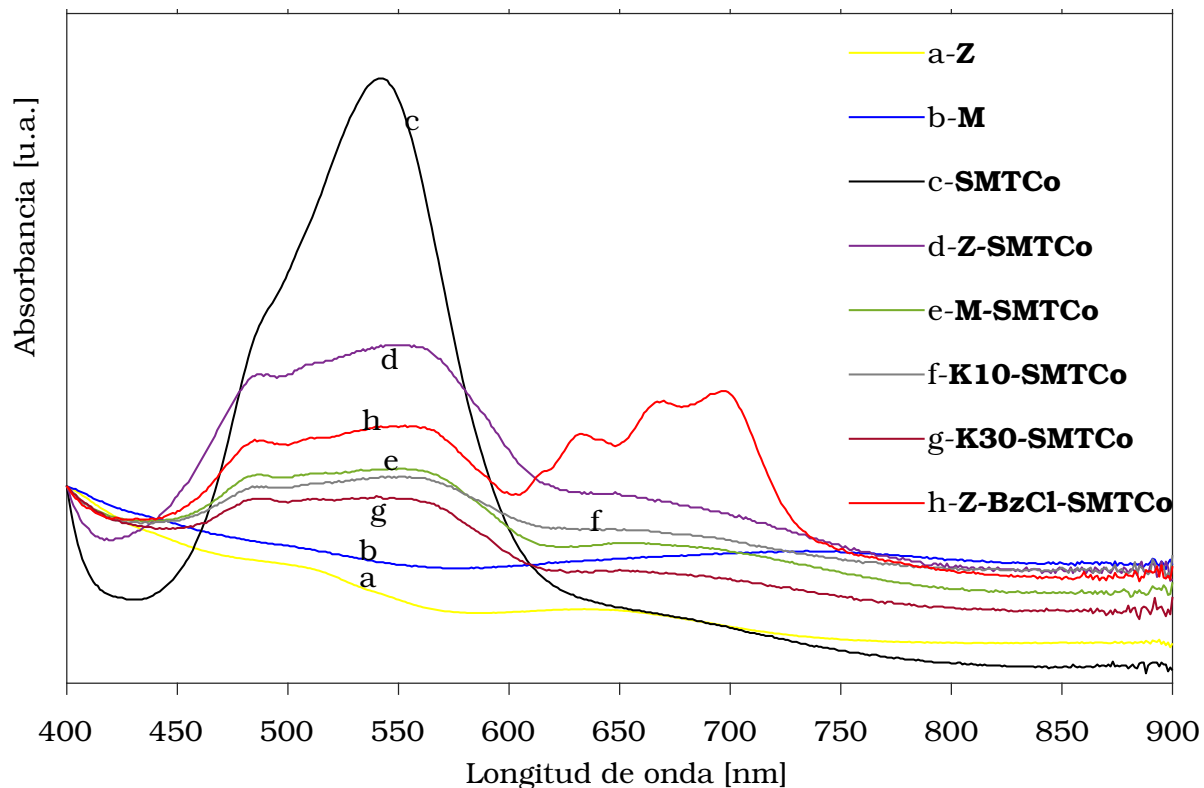
**Figura 5.8:** Diagramas DRX de la zeolita natural, la zeolita natural a 650 °C y del complejo **1** soportado por la zeolita.

Resultados similares se obtienen en los otros materiales híbridos, donde los resultados se muestran en el Apéndice B.

## 5.4 Espectroscopía UV-Visible

En la Figura 5.9 se resumen los espectros de UV-Visible de la zeolita natural, el complejo **1** y materiales híbridos (Z-SMTCo, M-SMTCo, K10-SMTCo, K30-SMTCo y Z-BzCl-SMTCo).

Como se mencionó en el capítulo 4 en el complejo **1** se observa una banda ancha (entre 450 y 600 nm), centrada en 542 nm atribuida a la transición  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  [167–169]. En el caso de los materiales híbridos, en el mismo rango se observan múltiples bandas con diferentes relaciones de intensidades. Estas bandas, indicarían cambios en la simetría local octaédrica del complejo al incorporarse en el soporte. Este cambio puede atribuirse a cambios en la



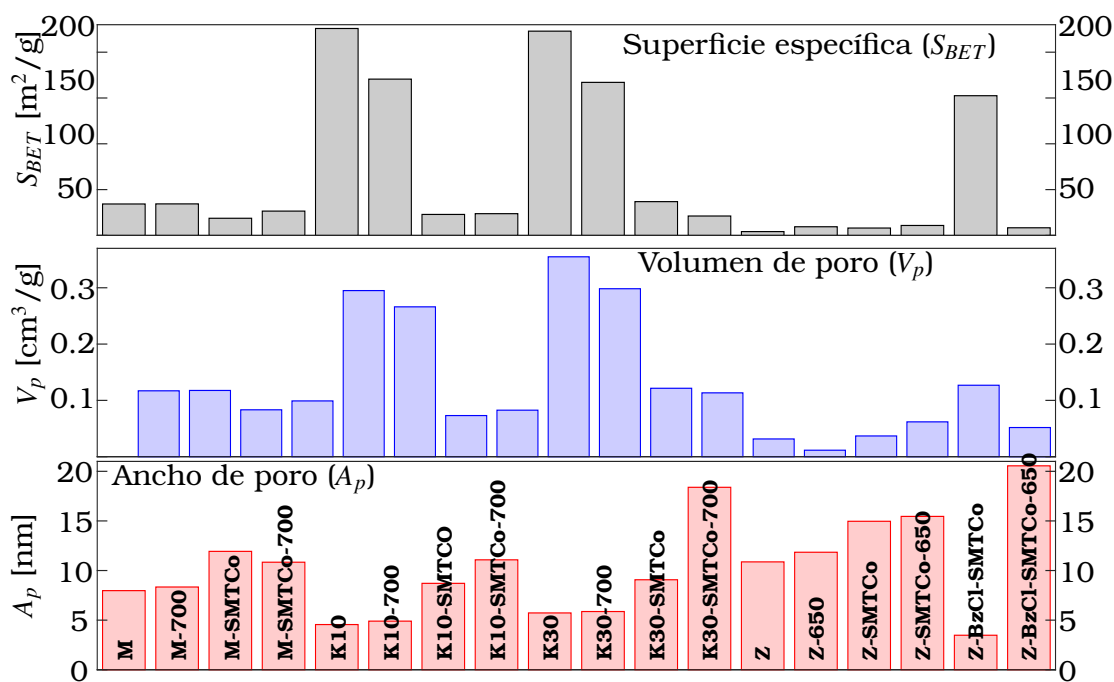
**Figura 5.9:** Espectros de UV-Visible de los materiales híbridos, a) Z, b) M, c) SMTCo, d) Z-SMTCo, e) M-SMTCo, f) K10-SMTCo, g) K30-SMTCo y h) Z-BzCl-SMTCo

coordinación del metal con la red del soporte o bien a interacciones de los ligandos con la red, lo que modifica la densidad electrónica y por ende la interacción con el metal (campo ligando). De igual forma en el caso de Z-BzCl-SMTCo se tiene adicionalmente una banda ancha entre 600 y 750 nm propia del cloruro de benzalconio.

## 5.5 Resultados adsorción de nitrógeno

El análisis por la técnica de adsorción de nitrógeno en las muestras de montmorillonita natural y sintéticas (K10 y K30) de la Figura 5.10, muestra una disminución de la superficie específica cuando es modificada con el complejo, mientras que en el caso de la zeolita se observa el proceso inverso.

Un incremento importante de la superficie específica se observa en la zeolita modificada con el complejo y con el cloruro de benzalconio. Un comportamiento



**Figura 5.10:** Resultados adsorción de nitrógeno de los materiales híbridos sintetizados.

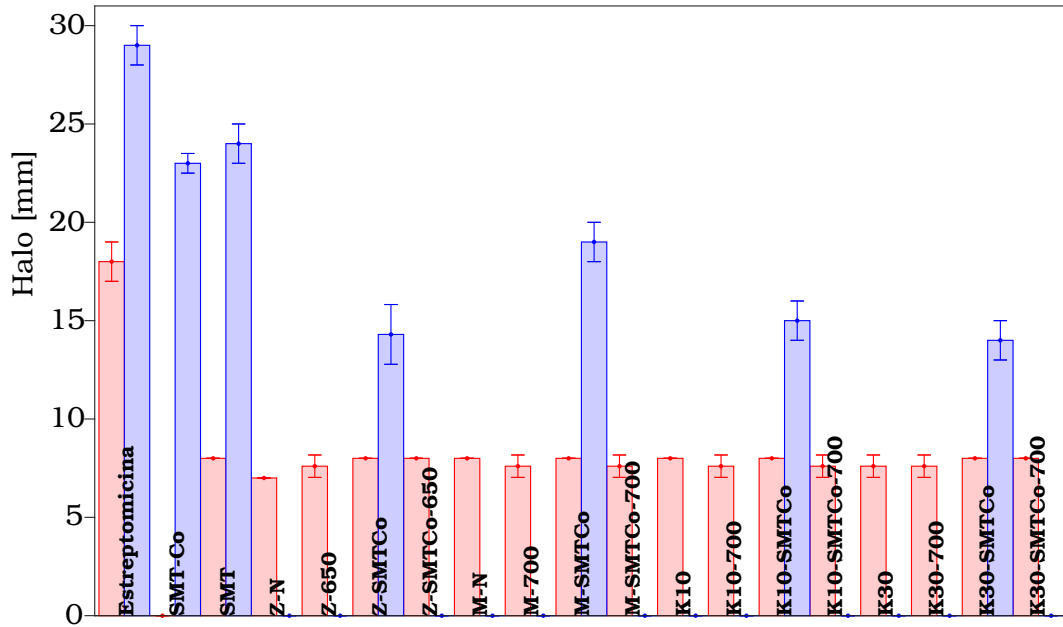
similar a lo que ocurre con la superficie específica se presenta en el volumen de los poros de cada uno de los materiales híbridos. De igual forma respecto al tamaño poros se observa el proceso inverso: cuando se incrementa la superficie específica, disminuye este parámetro.

## 5.6 Resultados actividad antibacteriana *in vitro*

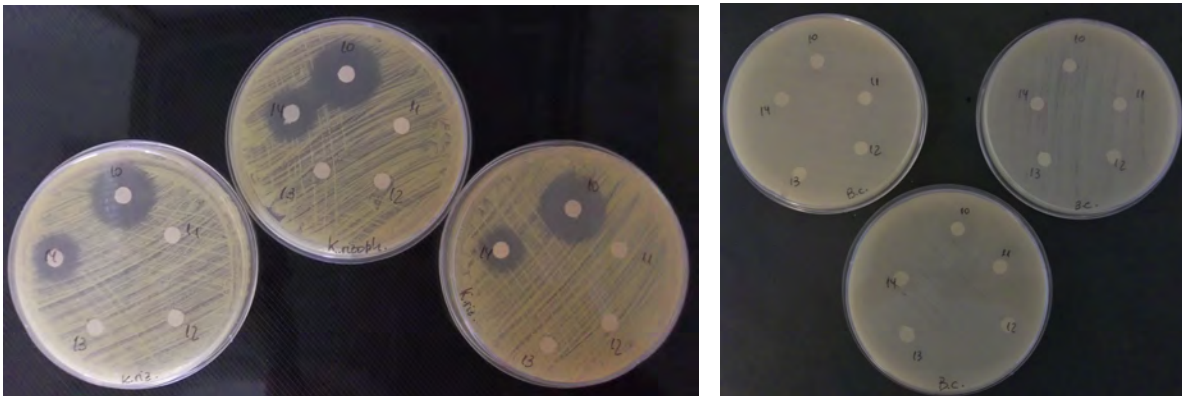
En la Figura 5.11 se observa que en el caso de la cepa *K. rhizophila* los materiales híbridos Z-SMTCo, M-SMTCo, K10-SMTCo y K30-SMTCo, la sustancia elegida como control (estreptomomicina), el complejo **1** y el reactivo usado como ligando SMT presentan susceptibilidad con un efecto bactericida (observados en los halos de inhibición), mientras que para *P. aeruginosa* todos los materiales presentan susceptibilidad con un efecto bacteriostático.

Estos resultados demuestran que al incorporar el complejo **1** en el soporte, su actividad antibacteriana se hace efectiva frente a *K. rhizophila*. Un ejemplo del halo de inhibición para esta bacteria se muestra a la izquierda en la Figura 5.12, para el complejo **1** soportado sobre la zeolita natural (Z-SMTCo). A la derecha se muestra

a modo de ejemplo este material híbrido frente a *Bacillus cereus*, donde se observa que no hubo inhibición (crecimiento normal de la bacteria). En esta Figura los halos 10 a 14 corresponden a SMT, Bipy, Z-N, Z-650 y Z-SMTCo, respectivamente. Otras imágenes seleccionadas de los halos de inhibición para los materiales híbridos se muestran en el Apéndice C.

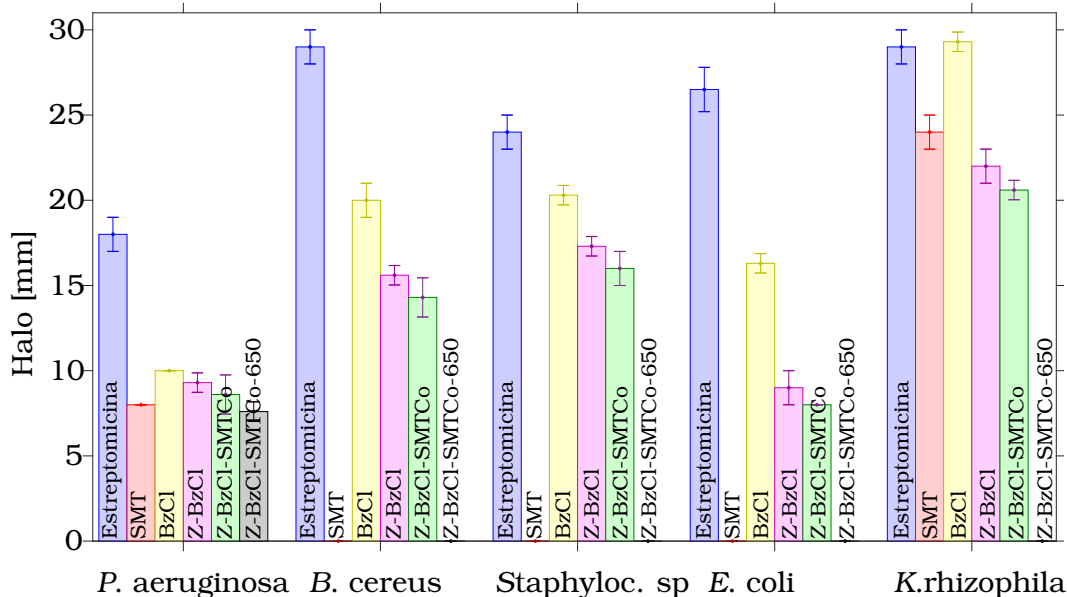


**Figura 5.11:** Halos de inhibición para *P. aeruginosa* (en rojo) y *K. rhizophila* (en azul), aplicados sobre diferentes muestras.



**Figura 5.12:** Imagen de los halos de inhibición del complejo de cobalto soportado sobre la zeolita natural para *Kocuria rhizophila* sp y *Bacillus cereus*.

Como se muestra en la Figura 5.13 los materiales que resultaron efectivos sobre las cinco cepas bacterianas fueron además de la estreptomina, el cloruro de benzalconio, la Zeolita modificada con BzCl y la Zeolita modificada con BzCl y el complejo **1**.



**Figura 5.13:** Imagen de los halos de inhibición del complejo de cobalto soportado sobre la zeolita natural para *Bacillus cereus* y *Kocuria rhizophila* sp.

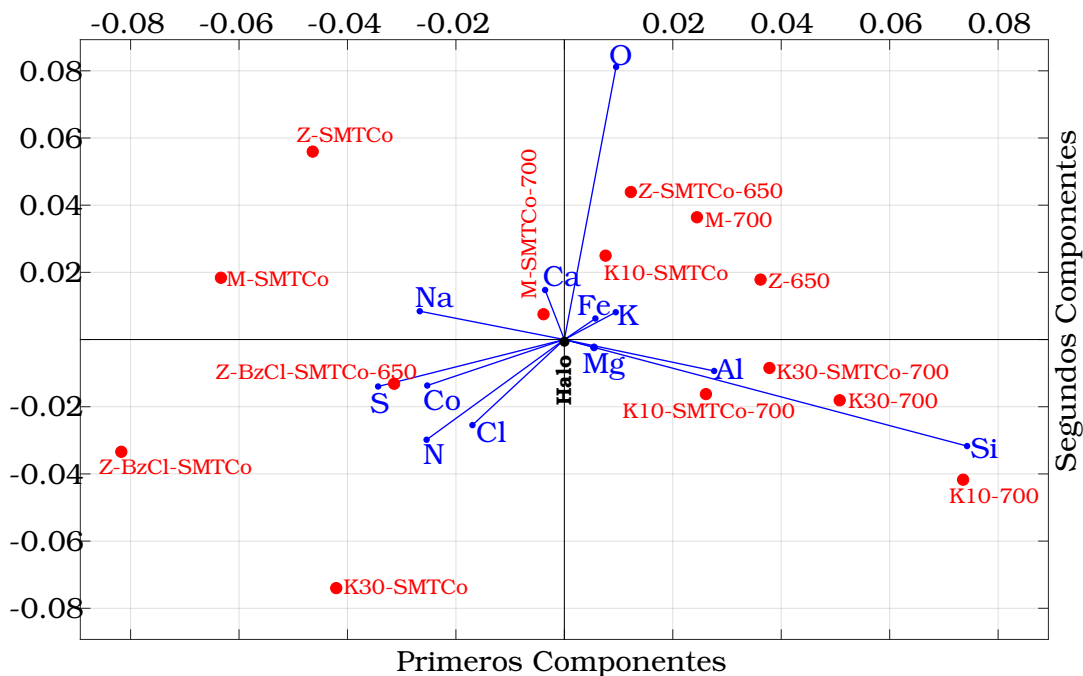
Como se observa, tanto el antibiótico como el cloruro de benzalconio, presentaron el comportamiento esperado, presentando halos definidos de inhibición con efecto bactericida. De igual manera, entre los híbridos modificados con BzCl, aquellos de Z-BzCl y Z-BzCl-SMTCO y sin calcinar fueron los más efectivos.

## 5.7 Correlación entre la composición química y la actividad antibacteriana *in vitro*

Con los resultados obtenidos, podemos correlacionar los resultados de la actividad antibacteriana *in vitro* de los complejos híbridos en función de la composición química obtenida por SEM-EDS y también en base a las características físicas obtenidas, utilizando la técnica de adsorción de nitrógeno. Para este análisis utilizamos el análisis de componentes principales PCA (Principal Component Analysis) debido a que la cantidad de variables es alta.

Este tipo de análisis, es un procedimiento estadístico que convierte un grupo de variables correlacionadas en un número menor de variables no correlacionadas llamadas componentes principales. El primero de los componentes principales explica la mayor variabilidad posible en los datos, y cada componente subsiguiente explica la mayor cantidad posible de la variabilidad restante [186].

En la Figura 5.14 se muestra un gráfico biplot que combina la representación de las observaciones (halo de inhibición de *P. aeruginosa*, punto negro) y de las variables (composición química utilizando SEM-EDS en puntos azules).



**Figura 5.14:** Gráfico biplot que combina la representación de las observaciones (halo de inhibición de *P. aeruginosa*) y de las variables (composición química utilizando SEM-EDS)

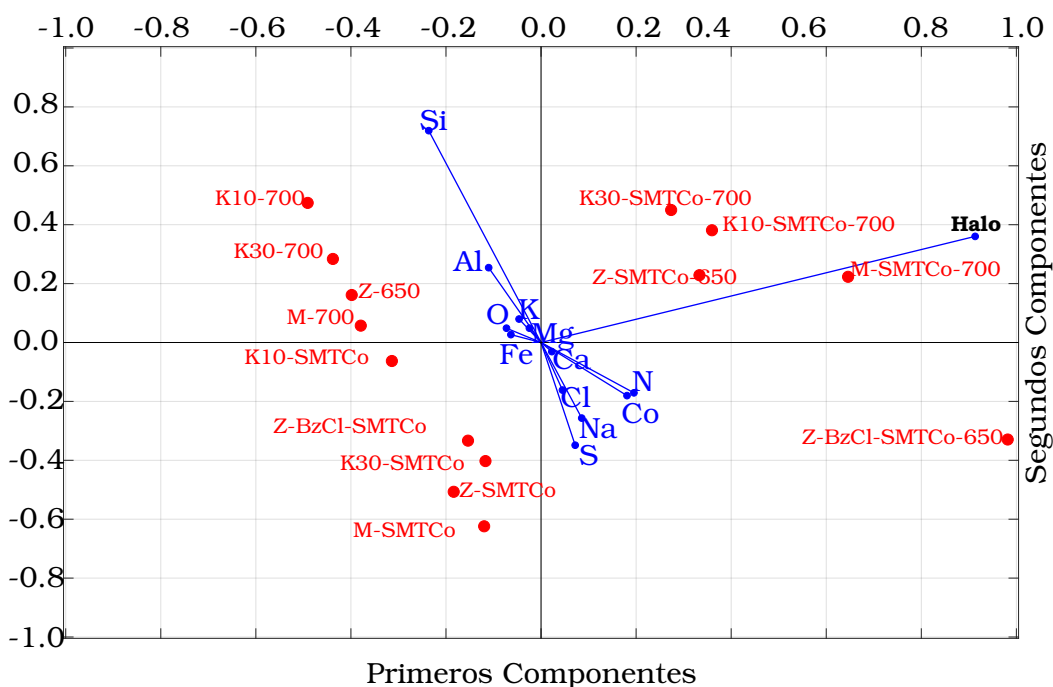
Es importante observar que la variable (halo de inhibición) se encuentra en el centro de los cuatro cuadrantes indicando que es afectada por todos los elementos analizados en este estudio (porque todos los puntos azules que representan los elementos se encuentran alrededor del halo), aunque en menor medida por el oxígeno y el silicio (que son los puntos que se encuentran más alejados del punto que representa el halo) y en mayor medida por Ca, Mg, Fe y K (por encontrarse más cercanos al punto que representa el halo).

En el otro gráfico superpuesto, los puntos en rojo representan el gráfico biplot



de los materiales en función de su composición química, en este caso se observa una clara dispersión en la ubicación de los puntos (es decir se observan poco agrupados) esto se debe a que todos los materiales híbridos presentan una actividad antibacteriana *in vitro* similar frente a *P. aeruginosa*.

Para la bacteria *K. rhizophila* Figura 5.15, se observa en primer lugar una división en cuatro grupos, el primero de ellos ubicado en el cuadrante inferior izquierdo que recoge los materiales que muestran mayor actividad y son los modificados con SMTCo sin tratamiento térmico. Este grupo se encuentra próximo a los elementos Co, S, Na y Cl, provenientes del complejo los que presentan una gran influencia en la actividad antibacteriana *in vitro*. Se puede ver en puntos azules, que el halo de inhibición se encuentra distante del grupo de los elementos y que los mas cercanos del grupo se encuentran en el cuadrante inferior derecho. Lo anterior permite concluir que la modificación con el complejo **1**, es la que permite obtener susceptibilidad de la bacteria frente al material híbrido.

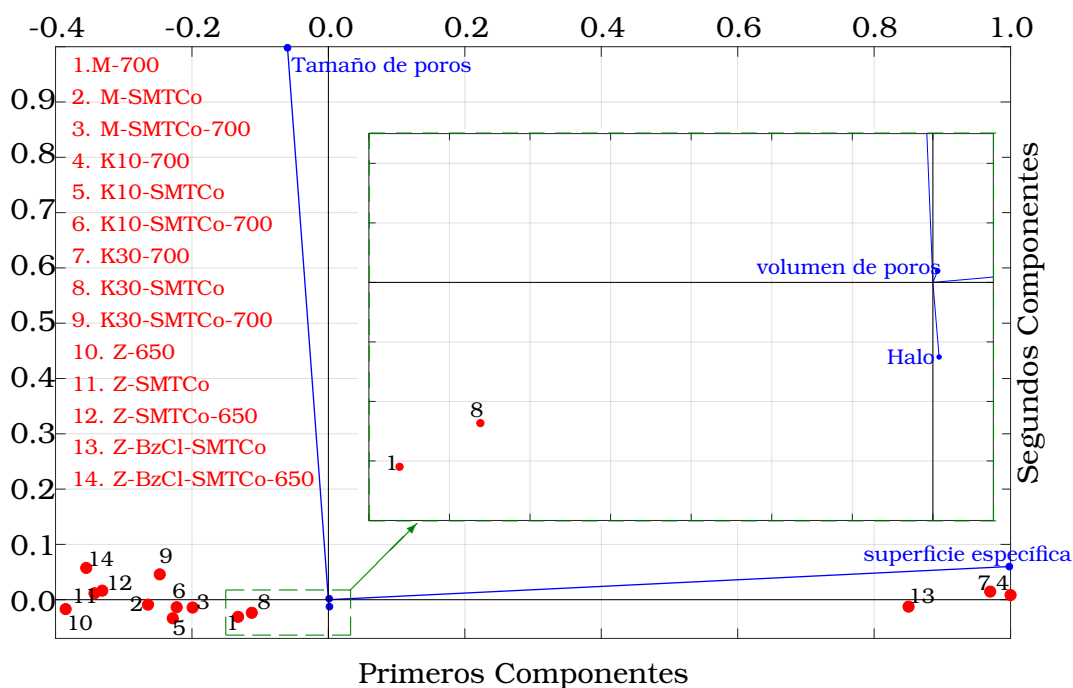


**Figura 5.15:** Gráfico biplot que combina la representación de las observaciones (halo de inhibición de *K.rhizophila*) y de las variables (composición química utilizando EDAX-EDS)

Los otros grupos de materiales corresponden a los soportes tratados térmicamente (superior izquierda) y los materiales híbridos calcinados (superior derecha). La

bacteria *K.rhizophila*, es resistente frente a estos materiales.

Para obtener un mejor entendimiento de la inhibición por parte de los materiales híbridos, se puede incluir el efecto de las propiedades físicas (superficie específica, volumen de poros y tamaño de poros), en este sentido en la Figura 5.16 se muestran los resultados obtenidos para *P. aeruginosa*, teniendo en cuenta estas características. De los tres parámetros estudiados, el volumen de los poros es el que mayor influencia presenta (porque el punto que lo representa se encuentra más cercano al punto que representa el halo de inhibición), seguido de la superficie específica. En este sentido, los materiales marcados con números 4 (K10 700 °C, 7 (K30 700 °C) y 13 (Z-BzCl-SMTCo) son los que presentan una superficie específica mayor y por eso se encuentran retirados de los demás materiales y a su vez se encuentran más cercanos a la superficie específica.



**Figura 5.16:** Gráfico biplot que combina la representación de las observaciones (halo de inhibición de *P. aeruginosa*)

En este sentido y en base a los ensayos realizados para *P. aeruginosa*, se puede observar que en el caso de la montmorillonita natural, con pequeños valores de volumen de poros y superficie específica al ser modificados con el complejo **1** se espera que presenten una alta actividad frente a *P. aeruginosa*.

## 5.8 Conclusiones

Se obtuvo una serie de materiales híbridos a base de la interacción con soportes del tipo aluminosilicatos (zeolita natural, mortmorilonita natural y sintética (K10 y K30)) y un complejo binario de cobalto con sulfametazina como ligando, todos ellos se emplearon a temperatura ambiente y calcinados a 700 °C, aquellos a base de zeolita fueron calcinados a 650 °C. También se sintetizaron híbridos a base de zeolita y el complejo SMTCo, con el agregado previo de un surfactante, el Cloruro de Benzalconio por sus conocidas propiedades antibacterianas. Todos ellos fueron caracterizados por la técnicas de SEM-EDS, FTIR y DRX.

Para cada uno de los materiales híbridos obtenidos se realizó un análisis de los valores experimentales provenientes de la técnica de adsorción de nitrógeno, obteniendo los valores adecuados de la superficie específica, volumen y tamaño de poros. En este caso los materiales K10 700 °C, K30 700 °C y Z-BzCl-SMTCo mostraron superficies específicas muy superiores a la que mostraron los otros materiales, un comportamiento similar fue observado en el volumen de los poros.

Se midieron halos de inhibición para determinar la actividad antibacteriana *in vitro* de los materiales híbridos frente a cinco cepas bacterianas conocidas: *P. aeruginosa*, *B. cereus*, *Staphylococcus. sp*, *E. coli* y *K.rhizophila*, donde se utilizó como control positivo la estreptomycinina. Los materiales híbridos no inhibieron el crecimiento de las cepas *B. cereus*, *Staphylococcus . sp* y *E. coli*. Para la cepa *K. rhizophila* se obtiene un efecto bactericida frente a Z-SMTCo, M-SMTCo, K10-SMTCo y K30-SMTCo. Debido a que esta cepa no fue inhibida por los soportes sin modificar (Z, M, K10 y K30), se observa que al incorporar el complejo **1** en el soporte, su actividad antibacteriana se hace efectiva frente a *K. rhizophila*. Por otra parte la bacteria *P. aeruginosa* presenta un efecto bacteriostático frente a todos los materiales.

Finalmente con la idea de relacionar la composición química y las propiedades físicas con la actividad antibacteriana *in vitro* se realizó el análisis de componentes principales PCA (Principal Component Analysis).

Para la bacteria *P. aeruginosa* existen tres grupos de materiales híbridos donde el primero de ellos formado por Z-SMTCo, M-SMTCo, K10-SMTCo, K30-SMTCo y

## 5.8. CONCLUSIONES

Z-BzCl-SMTCo, es influenciado por todos los elementos, el segundo grupo formado por Z-650, M700, K10-700 y K30-700 es mucho más influenciado por Fe, K, Mg, O, Al y Si y finalmente los del tercer grupo formado por Z-SMTCo-650, M-SMTCo-700, K10-SMTCo-700 y K30-SMTCo-700 son mayormente influenciados por la combinación de todos los elementos pero de forma contraria a los del primer grupo.

# 6

## Evaluación catalítica de hidrogenación de acetofenona

La hidrogenación de cetonas aromáticas como la acetofenona, es una reacción utilizada para la obtención de alcoholes empleados como intermediarios en la síntesis de compuestos farmacéuticos y de la química fina.

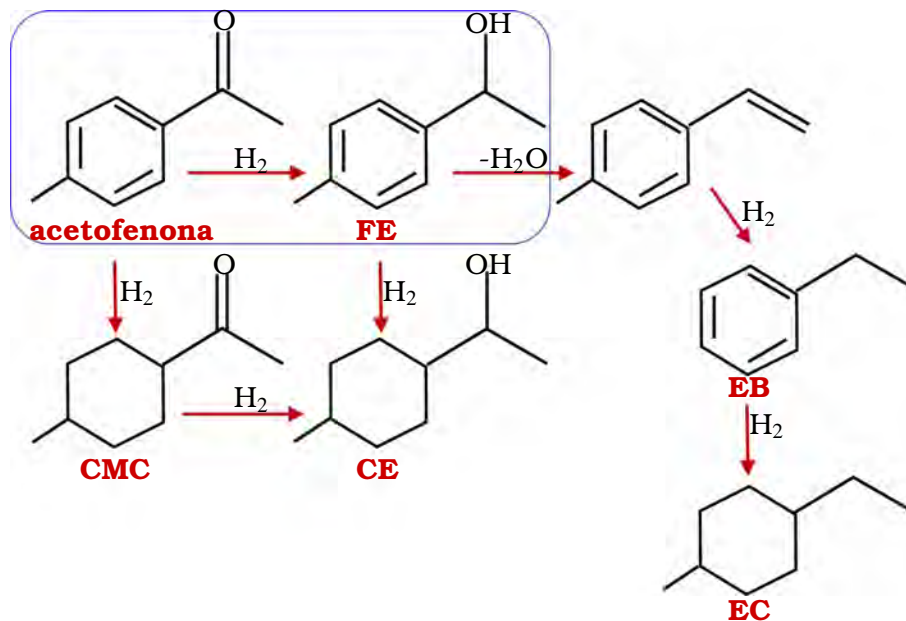
Sin embargo, el proceso de hidrogenación es complejo cuando la molécula a hidrogenar posee dos o más grupos funcionales de reactividad comparable. Esta situación se da en moléculas que poseen grupos C=C y C=O conjugados, tales como aldehídos o cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados. La hidrogenación del enlace C=C es termodinámicamente más favorable que la del C=O, así la variación de energía libre en el primer caso es de aprox. -17 Kcal/mol a 573 °C y de aprox. -12 Kcal/mol a 773 °C siendo por lo tanto la reacción irreversible. En el segundo caso, la variación de energía libre es de aprox. -6 Kcal/mol y de aprox. -3 Kcal/mol a 573 °C y 773 °C respectivamente, existiendo por lo tanto un equilibrio, sobre todo a temperaturas elevadas.

En 1912 Paul Sabatier recibió el Premio Nobel de Química por sus investigaciones en el uso de metales finamente divididos en reacciones de hidrogenación. Desde entonces la catálisis heterogénea se ha desarrollado enormemente, en química orgánica. Se ha reconocido que el rol más importante del catalizador metálico es generar *hidrógeno atómico adsorbido*, el que, en contraste con la molécula de hidrógeno relativamente inerte, puede adicionarse fácilmente a varias uniones insaturadas: C=C, C=O, CN, etc. Una alternativa a ese hidrógeno “heterogéneo”

es el uso de hidruros inorgánicos ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ , etc. [187–189]) o la generación de hidrógeno nascente ( $\text{HCl/Zn}$ ). Mientras que en las hidrogenaciones realizadas con hidruros inorgánicos, la arquitectura de un probable enlace de las moléculas insaturadas o de intermediarios parcialmente hidrogenados, puede ser difícil de establecer con exactitud, existe una extensa bibliografía acerca del intermediario adsorbido que se requiere en el transcurso de una hidrogenación heterogénea [190, 191]

Considerando que los reactivos a base de hidruros de boro son tóxicos, resulta interesante estudiar como alternativa procesos de catálisis heterogénea para las reacciones mencionadas, especialmente en lo que respecta al catalizador, ya que de este modo la reducción de cetonas aromáticas cuenta con la ventaja de la recuperación y reutilización del catalizador, minimizando la producción de residuos no deseados. Además, muchos de los compuestos obtenidos, como las fragancias por ejemplo, son utilizados en la industria farmacéutica para la fabricación de cosméticos y otros compuestos como los agroquímicos, requiriendo procesos en los que el control de la selectividad es de vital importancia. Desde este punto de vista, la hidrogenación selectiva de cetonas aromáticas a sus correspondientes alcoholes es una reacción complicada debido a la gran variedad de productos que pueden ser obtenidos, provenientes tanto de la hidrogenación del anillo aromático como de la hidrogenólisis de los alcoholes producidos. Por tanto, el diseño de sistemas catalíticos con alta selectividad al producto buscado sigue siendo un objetivo fundamental en el estudio de este tipo de reacciones. La hidrogenación de acetofenona, es una reacción compleja debido a la presencia, en la misma molécula, de dos grupos susceptibles a ser hidrogenados, el grupo fenilo y el carbonilo. En la Figura 6.1 se muestran los principales productos de la hidrogenación de acetofenona (AF). Los principales productos de esta reacción, se generan en diversas condiciones, si el doble enlace  $\text{C=O}$  es hidrogenado, se obtiene 1-feniletanol (FE), un producto de interés en la industria farmacéutica y de perfumería. Por otro lado, la hidrogenación del anillo aromático conduce a la obtención de ciclohexilmetil cetona (CMC). Finalmente, por hidrogenación de alguno de los productos anteriores se obtiene 1-ciclohexiletanol (CE), utilizado en la manufactura de ciertos polímeros

[192]. Otros productos de reacción posibles son etilbenceno (EB) y etilciclohexano (EC).



**Figura 6.1:** Posibles productos de hidrogenación de acetofenona.

La hidrogenación de acetofenona en condiciones heterogéneas se ha estudiado con varios catalizadores soportados monometálicos a base de Pt [193–195], Pd [196], Ru [197] y Ni [197–204]. El Cu/SiO<sub>2</sub> mostró una actividad muy buena con una selectividad del 100% hacia el alcohol 1-feniletanol [205]. Asimismo el uso de diferentes sistemas bimetálicos resulta atractivo para esta reacción, como ejemplo: NiPt, NiCr y RuCr [192, 197, 200] los que han mostrado mayor actividad, estabilidad y en algunos casos mayor selectividad que los sistemas monometálicos. De todas maneras, en general, hay una gran necesidad de mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores metálicos para poder reemplazar la hidrogenación homogénea convencional. Entre estos sistemas, los catalizadores de Ni soportados resultan entre los más ventajosos dadas las propiedades redox y el bajo costo de este metal comparado con metales nobles como el Pt, el Pd, etc.

Rajashekharam et al. [198, 206] estudiaron la actividad, selectividad y estabilidad de varios catalizadores de Ni soportado en zeolita sintética tipo Y. Estos autores han propuesto un mecanismo de reacción en el que la zeolita juega un

papel importante durante la hidrogenación, basado en las propiedades de acidez y de adsorción tanto de agua, como de los reactivos participantes de la reacción, factores que influyen en la actividad. Entre otros resultados, el modelo cinético propuesto, indica mediante modelos teóricos, que el factor limitante la velocidad de reacción proviene del efecto inhibitorio causado por el agua adsorbida en la superficie del soporte durante la reacción [206].

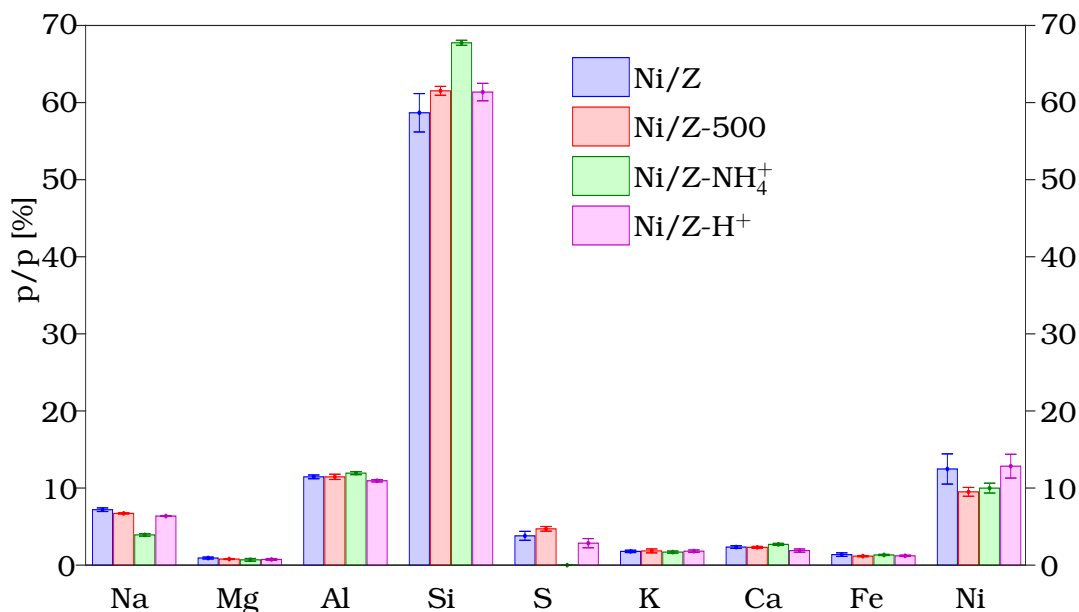
En esta Tesis se estudió la reacción de hidrogenación de acetofenona en condiciones heterogéneas, para la cual, se proyectó y se abordó la preparación de catalizadores a base de materiales híbridos a base de la zeolita clinoptilolita modificada con Ni, para continuar más adelante con el diseño y preparación de un catalizador bimetálico utilizando los complejos de la serie de SMT estudiada.

El ensayo de reacción selectiva de hidrogenación de acetofenona se realizó empleando los sistemas de Ni soportado sobre los cuatro diferentes soportes a base de clinoptilolita pura y modificada. La serie de soportes seleccionada consistió en: zeolita natural (Ni/Z), zeolita modificada con  $\text{NH}_3$  (Ni/Z- $\text{NH}_4^+$ ) y con  $\text{HNO}_3$  (Ni/Z- $\text{H}^+$ ) y finalmente como cuarto soporte la zeolita calcinada a 500 °C (Ni/Z-500). Se aplicaron diversas técnicas de caracterización: análisis estructural, morfológico y espectroscópico por Microscopía SEM-EDS, DRX y FTIR. Se consideró interesante estudiar la influencia en la actividad catalítica de propiedades texturales, redox y de acidez, por lo que se completó el estudio con análisis textural por adsorción de nitrógeno; determinación de sitios ácidos por titulación con n-butilamina y análisis redox por reducción a temperatura programada (TPR).

## 6.1 Composición química por SEM

Se realizaron medidas de la composición química de los sistemas de Ni soportados sobre la zeolita natural y modificadas, utilizando el equipo SEM-EDS. En la Figura 6.2 se presentan los datos semicuantitativos de concentración de elementos mayoritarios en p/p [%] en cada catalizador y la desviación standard de los datos, que permite observar la distribución relativa, indicando las pequeñas variaciones entre ellos.





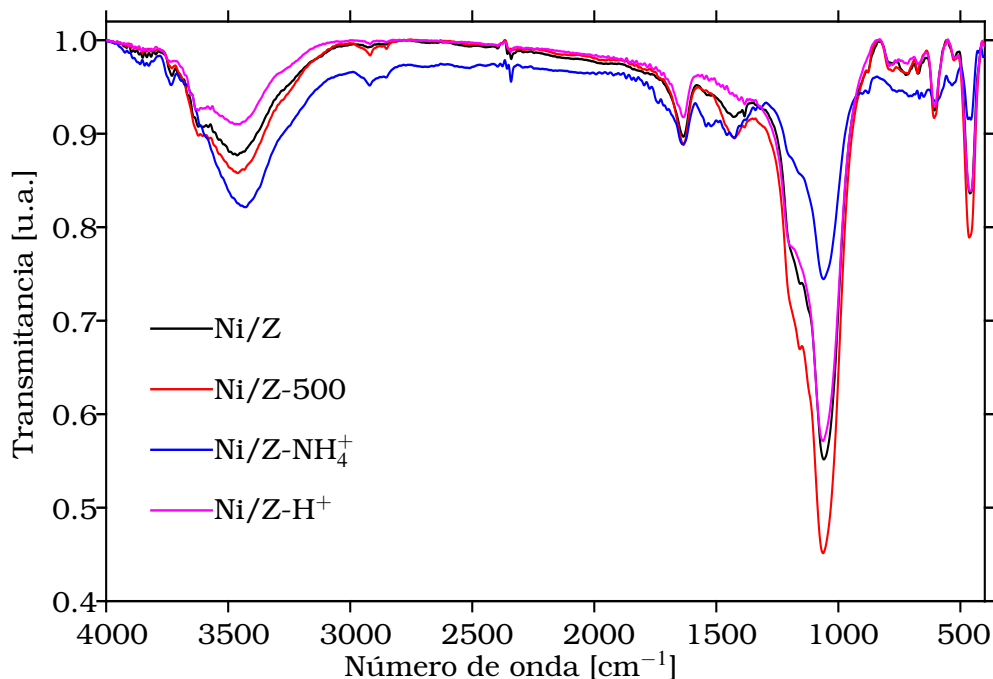
**Figura 6.2:** Datos de composición p/p [%] de elementos indicando la correspondiente desviación estandard.

## 6.2 Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIRs, de los materiales estudiados, se muestran en la Figura 6.3. En ella, se observan pequeñas variaciones en la banda cercana a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a los modos de estiramiento T-O (T = Si o Al) de grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$ . Al comparar estos espectros con los de la Figura 3.5 (Capítulo 3, pág. 39) que corresponden a la zeolita natural y sus modificaciones, se observa que para las muestras con Ni, las bandas ubicadas alrededor de  $1380\text{ cm}^{-1}$  indican modos de vibración característicos de un grupo nitrato [207], adsorbido en el proceso de impregnación en equilibrio. Esta especie desaparece luego del proceso de reducción térmica a  $350\text{ °C}$  que se debe realizar en los materiales antes de ser usados como catalizadores.

## 6.3 Estudio de las propiedades texturales.

Como se describió en el capítulo 3, sección 3.4 página 42, la modificación química realizada en los soportes dio lugar a diferentes propiedades texturales de superficie específica, volumen y tamaño de poros. De esta manera, se abordó el análisis



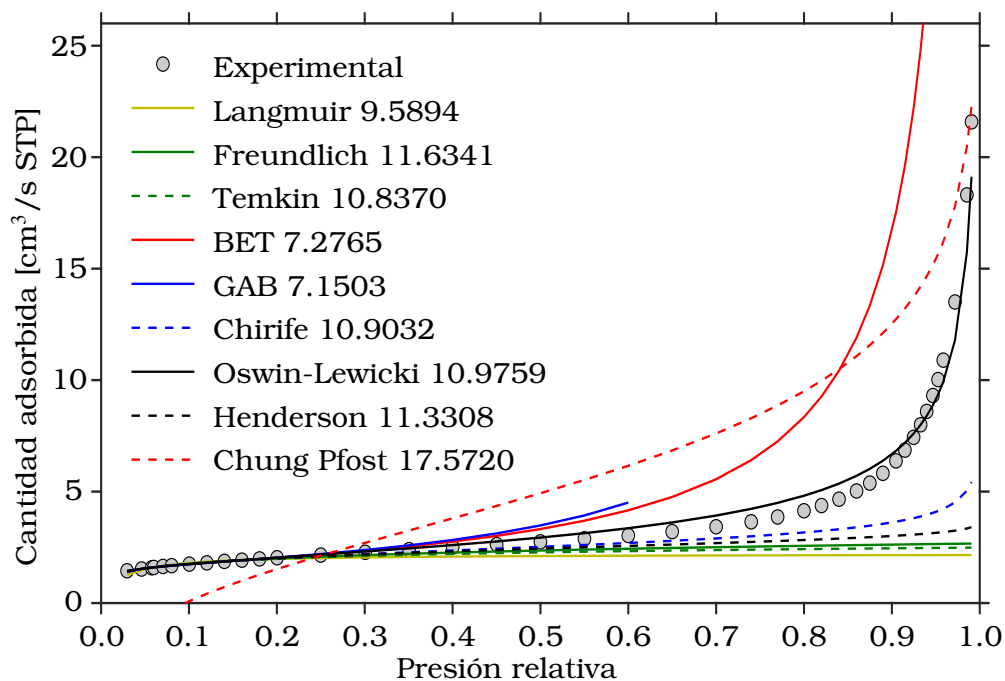
**Figura 6.3:** Espectro de infrarrojo FTIR para los catalizadores de Ni/Z.

textural de todos los catalizadores por el método de adsorción de N<sub>2</sub>, a fin de evaluar la influencia de dichas propiedades en la actividad catalítica. Para ajustar los valores experimentales, se aplicaron varios modelos conocidos, encontrando que para las muestras de Ni/Z, Ni/Z-500, Ni/Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y Ni/Z-H<sup>+</sup>, las isothermas de adsorción que mejor se ajustaron a los valores experimentales, fueron Chirife, Lewicki, Lewicki y Chirife [74, 80] respectivamente. En la Tabla 6.1 se presentan las superficies específicas (total, externa y de microporos presentes en cada uno de los catalizadores estudiados) determinadas por el modelo BET y por los modelos previamente mencionados para cada una de las muestras.

**Tabla 6.1:** Superficies específicas en  $g/m^2$ : total, externas y microporos, tamaño de poros ( $T_p$ ) y parámetro VBS ( $f_c$ ) obtenidos por el método de adsorción de  $N_2$ , para los catalizadores.

Parámetro	Ni/Z	Ni/Z-500	Ni/Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ni/Z-H <sup>+</sup>
$S_{total}$ (BET)	7.2765	7.5815	6.8171	10.6051
Isotermas	Lewicki	Chirife	Lewicki	Chirife
$S_{total}$	10.9032	12.5203	10.8735	16.1661
$S_{ext}$	6.3219	8.5713	7.0076	9.7906
$S_{por}$	4.5813	3.9490	3.8659	6.3755
$S_{por-BET}$	0.9546	-0.9898	-0.1905	0.8145
$f_c$	0.0000	0.1240	0.1670	0.0440
$T_p$ [Å]	156.7	143.1	149.5	149.1

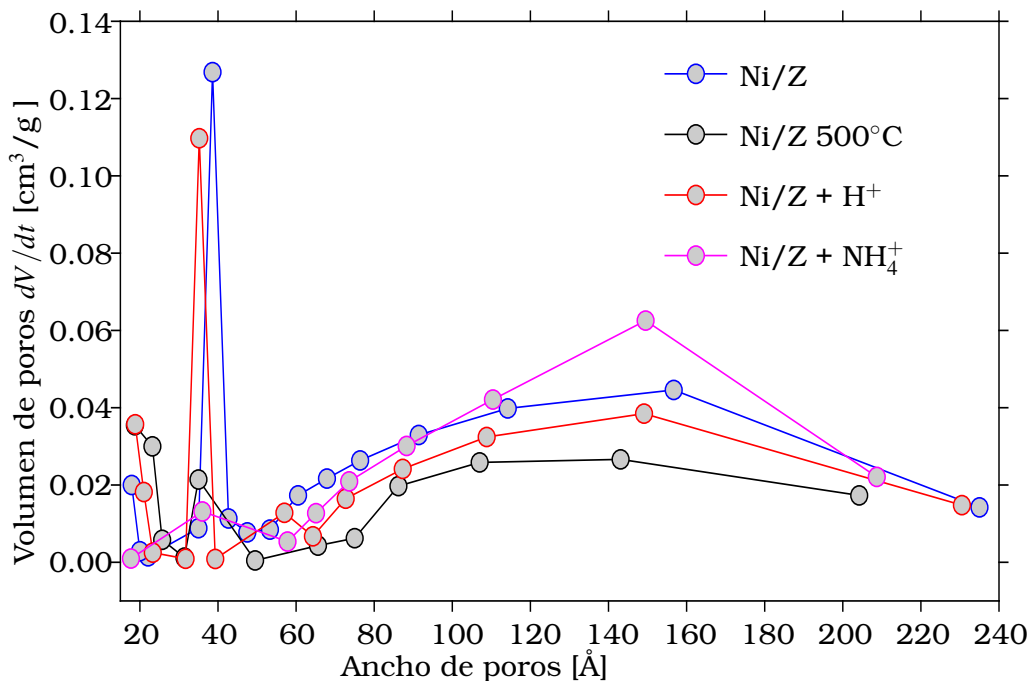
En la Figura 6.4 se ilustran los resultados experimentales de adsorción de  $N_2$ , y el ajuste con los distintos modelos de isotermas de adsorción, a modo de ejemplo, para la muestra de Ni/Z.



**Figura 6.4:** Adsorción de  $N_2$  para la muestra Ni/Z con los respectivos ajustes para diferentes modelos de isotermas.

En ella se puede apreciar que, con excepción del modelo de Chung-Pfost [88, 89], todos los demás, describen la adsorción hasta una presión relativa de 0.2 atm. Sin embargo, el modelo de Oswin-Lewicki [73, 80], es el que presenta un mejor ajuste a los valores experimentales en todo el rango de presiones relativas y la superficie externa.

Por otra parte, utilizando el método-t (Harkins-Jura [103]), se puede obtener el la superficie específica externa de cada uno de los catalizadores. Con estos valores y con los valores de la superficie total encontrados previamente, se puede calcular la superficie específica de los poros, mediante la diferencia entre estas superficies (Ver Tabla 6.1). Utilizando este método, se determinaron los valores de  $f_c$  (parámetro de ajuste del método VBS, ver capítulo 1, subsección 1.8.4, pág. 9, para la desorción de cada una de las muestras estudiadas los que se resumen en la Tabla 6.1.



**Figura 6.5:** Volumen de poros  $dV/dt$  para los cuatro catalizadores utilizados en función del ancho de los poros.

Los gráficos de la distribución de poros para cada muestra, se ilustra en la Figura 6.5. En ella se observa que la muestra de Ni/Z presenta un mayor volumen y tamaño de poros (156.7 Å). El resto de las muestras presentan menor tamaño: Ni/Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (149.5 Å), Ni/Z-H<sup>+</sup> (149.1 Å) y Ni/Z-500 (143.1 Å) tal como se reporta en

la Figura 6.5. El área bajo la curva del volumen de poros en función del tamaño (obtenida por integración numérica y que representaría el volumen total de los poros) también presenta el mismo comportamiento Ni/Z ( $0.0069 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), Ni/Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ( $0.0068 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), Ni/Z-H<sup>+</sup> ( $0.0057 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y Ni/Z-500 ( $0.0035 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

#### 6.4 Resultados de la evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de acetofenona

Como se observa en la Tabla 6.2, los catalizadores a base del sistema Ni/zeolita fueron activos, si bien presentaron bajos a moderados porcentajes de conversión. La zeolita pura no resultó activa. Sin embargo fueron muy selectivos al producto deseado, 1-feniletanol (FE), alcanzando valores de selectividad del 95%. Como productos minoritarios se obtuvieron ciclohexil metil cetona (CMC), producto de la hidrogenación del anillo aromático y ciclohexiletanol (CE) proveniente de la hidrogenación de FE.

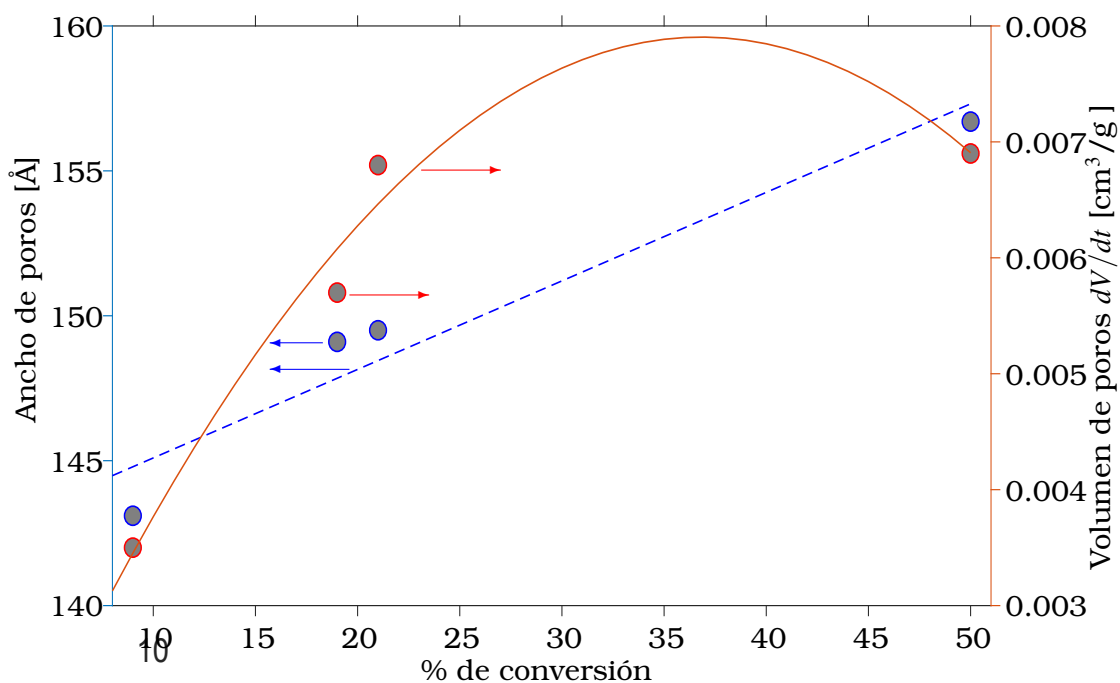
**Tabla 6.2:** Selectividad de los catalizadores a productos al 10% de conversión.

Catalizador	Conversión %	S EC %	S EB %	S CMC%	S CE%	S FE%
Ni/Z	50	0	0	3.4	3.5	93.1
Ni/Z-500	9	0	0	3.2	2.2	94.5
Ni/Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21	0.0	0.3	3.5	2.5	93.6
Ni/Z-H <sup>+</sup>	19	0.0	0.3	2.1	2.5	95.1

Se ha detectado también una mínima cantidad de etilbenceno (EB) cuya formación puede explicarse por medio de una hidrogenólisis del enlace C-O de los alcoholes intermediarios o de una hidrogenación inicial del enlace C=O seguida de una deshidratación, con formación de un enlace C=C, y posterior adición de hidrógeno a este nuevo enlace formado.

Los valores de conversión fueron correlacionados con el tamaño y volumen de poros como se muestra en el gráfico de la Figura 6.6.

En la Figura 6.6 se observa la relación lineal entre el ancho de poros y la conversión (línea azul) y la función cuadrática entre esta variable y el volumen total de poros (curva roja).

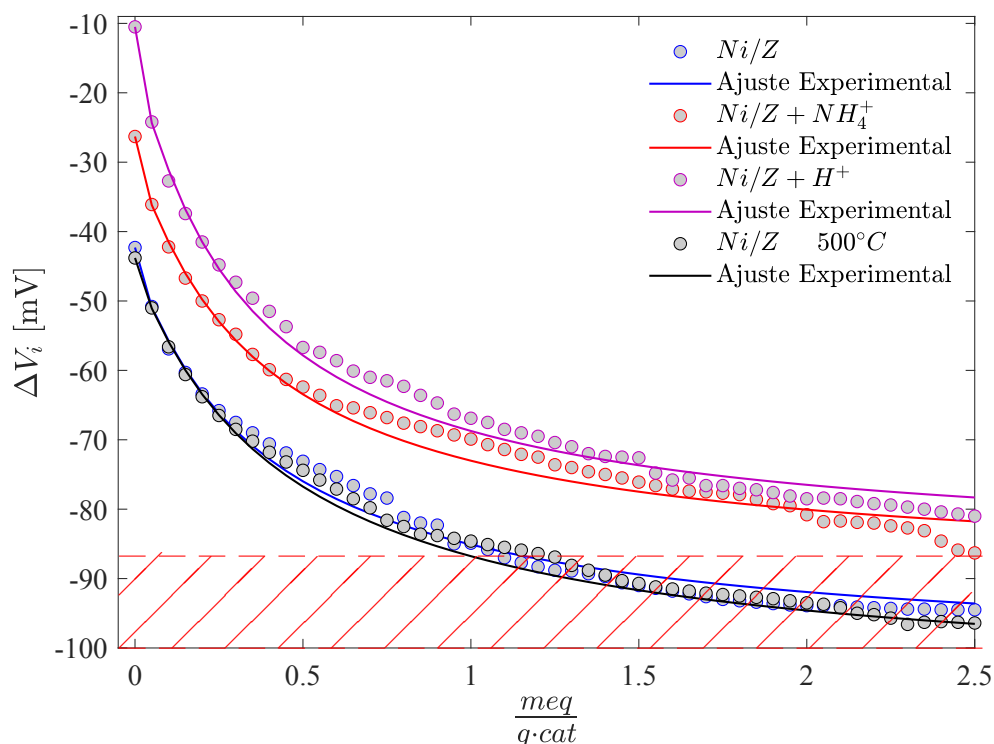


**Figura 6.6:** Volumen (línea azul) y tamaño de poros (línea roja) en función de conversión (%).

### 6.5 Determinación de acidez por el método de titulación potenciométrica con n-butilamina

Dadas las características de composición y modificación química de los catalizadores empleados, se decidió estudiar la influencia de la acidez de los mismos en la actividad catalítica, para ello se utilizó la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina que permite estimar el nivel de disponibilidad de sitios ácidos y el número de sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador.

En la Figura 6.7 se muestran curvas de la diferencia de potencial  $\Delta V_i$  en función de los meq de n-butilamina por unidad de gramos de catalizador para todos los sistemas: en círculos y en línea continua, se muestra el ajuste teórico de los valores experimentales utilizando la ecuación 1.17 antes descrita en la sección 1.12 del capítulo técnicas de caracterización.



**Figura 6.7:** Curvas de acidez para todos los catalizadores utilizados.

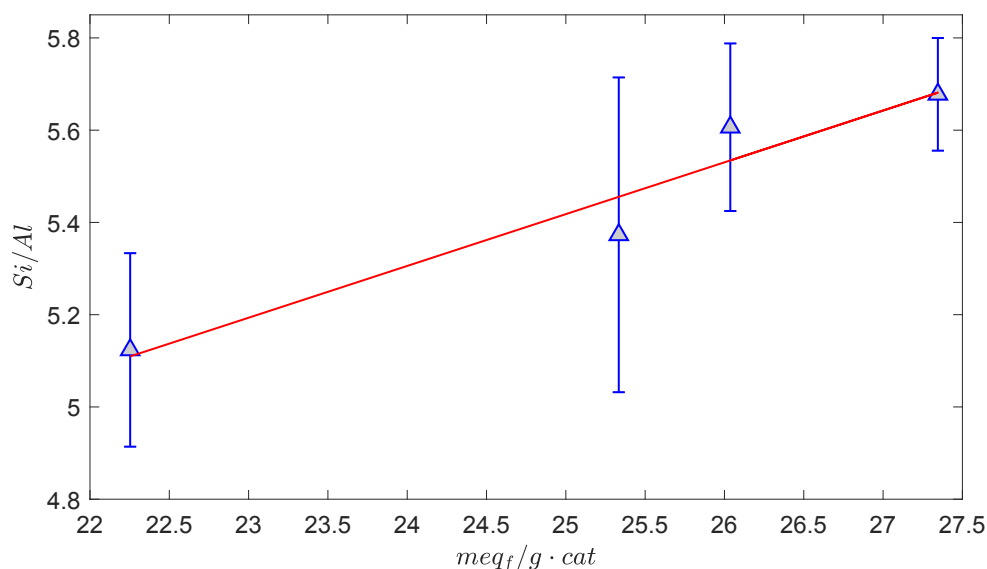
**Tabla 6.3:** Resumen de parámetros de acidez y datos para la relación Si/Al obtenidos mediante EDS.

Muestra	Ni/Z	Ni/Z-500	Ni/Z-H <sup>+</sup>	Ni/Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
$\Delta V_0$ [mV]	-42.30	-26.30	-10.50	-43.80
$meq_f/g \cdot cat$	22.2534	25.3337	27.3454	26.0368
Si/Al	5.1236	5.3731	5.6777	5.6064
$\delta$ Si/Al	0.2097	0.3412	0.1221	0.1816

De acuerdo a los valores de  $\Delta V_0$  (valor que se encuentra directamente relacionado con la disponibilidad de sitios ácidos en la medición), todas las muestras presentan sitios débiles (ya que todas tienen un valor entre 0 y -100 mV, ver capítulo 1, sección 1.12, pág 12), también se observan valores equivalentes de la cantidad de sitios ácidos ( $meq_f/g \cdot cat$ ) para todas las muestras, efecto que puede ser correlacionado con la relación Si/Al para cada muestra. Como es bien conocido, cuando esta

relación aumenta, ocurre una disminución en la fuerza del enlace covalente que hace más fácil la ionización del protón, o sea un aumento de la fuerza ácida o acidez bronsted [125].

La Figura 6.8 muestra la gráfica de la relación Si/Al (determinado por la técnica SEM) de cada una de las cuatro muestras en función de los meq de n-butilamina finales por unidad de gramos de catalizador, donde se observa una relación lineal entre estas variables. También es importante notar que los valores de  $\Delta V_0$  de cada una de las muestras es pequeño, por cuanto es de esperar que su influencia sea pequeña en el proceso de catálisis. El valor final de la diferencia de potencial del equipo corresponde a  $-96.03 \pm 9.20$  mV.



**Figura 6.8:** Relación Si/Al en función de los meq de n-butilamina por unidad de gramos de catalizador.

Por otra parte la diferencia de potencial de la celda es el resultado de la suma de tres diferencias de potencial (referencia, indicador y de contacto), usualmente las diferencias de potencial de referencia y de contacto son constantes durante el experimento, con lo cual:  $\Delta V_i(mV) = \Delta V_a + 59.1 \log(a_{\text{sin neutralizar}}/a_{\text{neutralizados}})$ , donde  $\Delta V_a$  es la diferencia de potencial de referencia del electrodo. En este caso  $a_{\text{neutralizados}} = 1$ ,



llegando a:

$$\Delta V_i(mV) = \Delta V_a - k \log(meq/g) \quad (6.1)$$

donde  $\Delta V_a$  y  $k$  son constantes que dependen de la respuesta del electrodo, que en el caso de nuestro electrodo son:  $\Delta V_a = -76.9071 \pm 9.3275$ ;  $k = -13.4731 \pm 0.8505$ .

## 6.6 Reducción a temperatura programada

Para estudiar la influencia de los sitios redox provistos esencialmente por las especies iónicas y eventualmente metálicas del Ni presente, se realizaron medidas por la técnica de reducción a temperatura programada para cada una de los catalizadores utilizados, inclusive para los soportes de zeolita pura, modificados térmica y químicamente. En la Figura 6.9 se muestran en líneas continuas los valores experimentales y en línea segmentada las simulaciones utilizando el modelo de Avrami-Erofeev de orden  $n$  (ver capítulo 1, sección 1.13 pág 18), con parámetros de simulación resumidos en la Tabla 6.4.

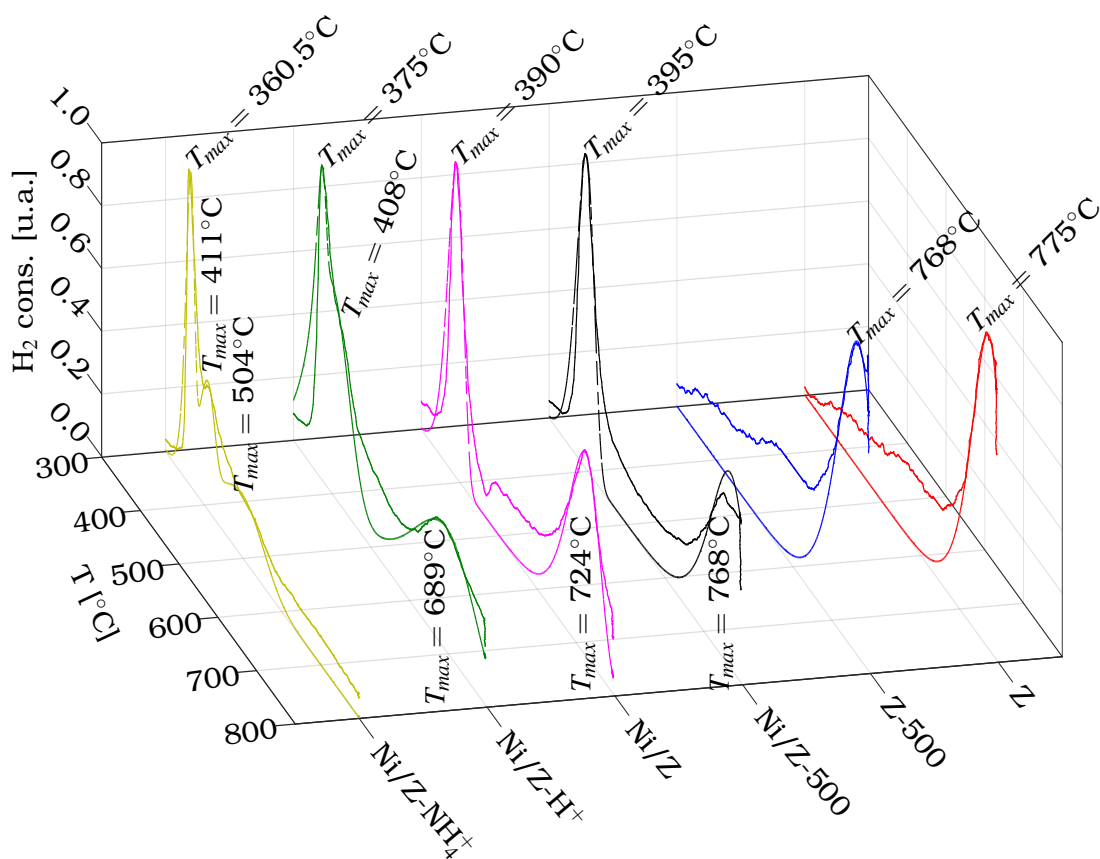
**Tabla 6.4:** Resumen de parámetros ( $E_R$  [KJ/mol] y  $n$ ) utilizados en la simulación del modelo de Avrami-Erofeev de orden  $n$ .

Muestra	Z	Z-500	Ni/Z	Ni/Z-500	Ni/Z-H <sup>+</sup>	Ni/Z-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
$E_R$	49.4	49	22.9, 49	22.5, 45.8	21.1; 23.5	20.4, 23.6
					44.5	30.4
$n$	2.4	2.0	2.2, 2.0	2.4, 2.2	3.9, 1.1, 1.1	3.9, 2.5, 1.1

Todos los diagramas correspondientes a los catalizadores conteniendo Ni, presentan una señal intensa de consumo de H<sub>2</sub> debido al proceso de reducción de Ni<sup>++</sup> → Ni<sup>0</sup> (Ni/Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-360.5 °C, Ni/Z-H<sup>+</sup>-375 °C, Ni/Z-390 °C y Ni/Z-500-395 °C). El resto de los picos observados por arriba de 700 °C se observan en todos los materiales y corresponden al efecto producido por el colapso de la estructura de la zeolita.

En la Figura 6.9 se muestran los diagramas TPR correspondientes. Como

se observa la temperatura de reducción varía de acuerdo al tipo de soporte, mostrando que el sistema Ni/Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> presenta la señal más baja, indicando una menor interacción con el soporte. Este diagrama, además muestra dos señales de baja intensidad a 411 y 504°C. Estos picos podrían deberse a la presencia de Ni con diferente grado de oxidación interaccionando más fuertemente con el soporte. Los valores de energía  $E_R$  se correlacionan con el nivel de actividad redox del metal, en los diferentes sistemas.



**Figura 6.9:** Diagramas de TPR para los cuatro catalizadores y la zeolita natural entre 300 y 800 °C.

## 6.7 Comportamiento catalítico de los catalizadores bimetalicos

De acuerdo a las caracterización de los compuestos híbridos obtenidos a partir del complejo **1** soportado en diferentes materiales aluminosilicatos, se seleccionó el sistema SMTCo soportado en montmorillonita **M-SMTCo**. Este material fue

calcinado previamente a 700 °C con el fin de eliminar el azufre, para ser evaluado en la reacción de hidrogenación de acetofenona. Este híbrido resultó el sistema más atractivo desde el punto de vista de su relación composición/estructura/estabilidad térmica para ser modificado con Ni, obteniendo así un potencial catalizador bimetalico Ni/Co.

En la Tabla 6.5, se muestran de manera comparativa los datos de conversión y selectividad a FE para el catalizador bimetalico Ni/M-STMCo y el monometalico Ni/Z.

**Tabla 6.5:** Datos de conversión (%) y selectividad a FE, para los sistemas Ni/M-STMCo y Ni-Z

Catalizador	% Conversión	% Selectividad a FE
Ni/M-SMTC <sub>o</sub> -700 °c	70	91
Ni/Z	50	93.1

Se observó un aumento importante en la actividad del catalizador bimetalico, mientras que la selectividad a FE resultó similar al resto de los catalizadores estudiados. Cabe consignar que los datos de composición por SEM-EDS para este catalizador arrojaron un valor de alrededor de 7% para la suma de Ni mas Co y una relación Si/Al=5.1623, comparables a los datos de composición para el sistema Ni/Z.

## 6.8 Conclusiones

Todos los catalizadores monometalicos preparados fueron moderadamente activos y altamente selectivos al producto buscado, 1-feniletanol. El catalizador más activo resultó el sistema de Ni soportado en zeolita natural.

Con el fin de investigar la influencia de las propiedades texturales, se aplicaron diferentes modelos para las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> realizadas en todos los catalizadores. Se determinó la superficie específica encontrándose que las isotermas que mejor ajustan los valores experimentales, corresponden a los métodos de Chirife y Lewicki.

Este análisis permitió determinar y comparar con mayor exactitud la superficie específica y porosimetría de todos los sistemas.

Se encontró una correlación lineal entre la conversión y el tamaño de poros y una correlación cuadrática entre dicho parámetro y el volumen total de poros disponibles en la muestra.

Este efecto mostró una fuerte influencia de las propiedades texturales debido a que una mayor superficie específica y mayor porosidad ofrecen una mayor disponibilidad de los sitios metálicos útiles, en el proceso de hidrogenación del enlace C=C del grupo fenilo. El análisis de la fuerza y del número de sitios ácidos, mostró valores bajos y comparables para todos los catalizadores, los que parecen depender de la relación Si/Al (acidéz Brønsted del soporte) la cual es prácticamente uniforme en todos los sistemas. Si bien el catalizador más activo posee valores ligeramente menores de relación Si/Al y cantidad de sitios ácidos, no se puede sugerir algún tipo de influencia en la actividad de hidrogenación.

En relación a la selectividad, si bien todos los sistemas mostraron una selectividad muy alta (>90%) al FE, se observa un leve aumento en función de mayores parámetros texturales y mayor acidez.

Se logró realizar una descripción teórica de los diagramas TPR utilizando el modelo de Avrami-Erofeev de orden  $n$ , permitiendo determinar la energía de activación. En este análisis también se observó que el catalizador más reducible (Ni/Z-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), no presentó la mayor actividad catalítica. Contrariamente, en el sistema Ni/Z, el Ni presenta una temperatura levemente mayor de reducción, indicando mayor interacción con el soporte.

Finalmente al emplear un catalizador bimetálico a base SMTCo y Ni sobre montmorillonita con similar relación Si/Al que los sistemas de Ni/Z, se obtuvo una mejora importante en la conversión (70%), mientras que el porcentaje de selectividad se mantiene en valores superiores al 90%. Esto sugiere un efecto sinérgico entre los metales presentes, debido a que la presencia del Co, aún en un sistema soportado, puede producir un aumento en la reducibilidad de un ión metálico vecino o viceversa, como ha sido ampliamente reportado [208]. La presencia del Co junto a otros metales en un ambiente reductor, puede activar al H<sub>2</sub>,

por la formación de partículas de Co metálico a relativamente bajas temperaturas. En este contexto es interesante notar que existe una relación entre la reducibilidad de óxidos metálicos en un flujo de  $H_2$  y su fuerza de enlace. En un proceso reductor, los óxidos de Co muestran menores energías de enlace y de activación que por ej. los óxidos de Fe. Consecuentemente, el efecto promotor de este metal, puede afectar la reducibilidad de los metales vecinos, disminuyendo la temperatura para su etapa principal de reducción [209–212].

El uso de un sistema híbrido de alta simetría molecular como el SMTCo, como precursor catalítico, asegura una superficie con sitios metálicos ordenados y bien dispersos en el soporte, como ocurre con otros sistemas oxídicos de estructura bien definida y ordenada, tal es el caso de polioxometalatos [213, 214].

Se comprueba una vez más, que los métodos de preparación de catalizadores metálicos realizados en soportes estructurados como lo son los aluminosilicatos, pueden dar lugar a la formación de pequeñas partículas metálicas bien dispersas y muy activas.



## Conclusiones Generales

Con el objetivo de sintetizar y evaluar nuevos híbridos funcionales a partir del anclaje de sales y complejos metálicos en alúminosilicatos naturales y modificados, se lograron las siguientes metas:

Se realizó el estudio de diferentes soportes, natural y modificados del tipo alúminosilicatos, tales como las zeolitas y arcillas, dentro de estas últimas, en particular las Montmorillonitas natural y sintéticas (K10 y K30). Estos soportes fueron caracterizados desde el punto de vista fisicoquímico, por diferentes técnicas espectroscópicas de infrarrojo, Raman, UV-visible. Para el análisis estructural se recurrió a la Microscopía electrónica barrido (SEM-EDS) y a la Difracción de rayos x por el método de polvo. A fin de expandir el alcance de la técnica DLS propuesta por primera vez, como alternativa para la caracterización higroscópica y textural de los materiales, se llevó a cabo un minucioso estudio de varios soportes, tales como arcillas, sílices y alúminas. Con estos resultados se logró encontrar una interesante correlación matemática entre ambas propiedades.

Se obtuvieron compuestos de coordinación tanto binarios como ternarios con Sulfametazina como ligando principal y con 2,2'-Bipiridina como ligando auxiliar. Los metales utilizados fueron cobalto, níquel, cobre y zinc bivalentes. Estos complejos fueron caracterizados por espectroscopía FTIR, Raman y UV-visible. La estructura cristalográfica pudo ser determinada por rayos X, encontrándose que los complejos binarios son isoestructurales entre sí, formando cadenas poliméricas y responden a la fórmula  $(SMT)_2M \cdot 3H_2O$ . En el caso de los ternarios, a diferencia de los binarios, resultaron ser monomoleculares de fórmula  $(SMT)_2M \cdot Bpy \cdot H_2O$  e isoestructurales entre sí. Con la ayuda del método computacional del análisis de la superficie de Hirshfeld, se pudieron determinar las interacciones

intermoleculares del tipo puentes de hidrógeno en los complejos binarios mientras que en los complejos ternarios pudieron determinarse solamente interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno y debido a la planaridad entre los anillos provenientes de los dos ligandos, también se determinaron interacciones del tipo  $\pi - \pi$ , que estabilizan la red.

Se realizaron ensayos de actividad antibacteriana por el método de difusión en disco con cinco cepas Gram + y Gram- para todos los soportes y también para todos los complejos estudiados. En el caso de los soportes, ninguno de ellos mostró susceptibilidad, mientras que en el caso de los complejos, solamente los binarios presentaron susceptibilidad para *Kokuria rizophila*, presentando el complejo de Zn(II), un efecto bacteriostático mientras que el de Co(II) mostró la mejor actividad antibacteriana con efecto bactericida en relación a los halos de inhibición de la estreptomycin, usada como control positivo.

En base a las características estructurales y al comportamiento antibacteriano del complejo binario de Co(II), se abordó el diseño y preparación de híbridos, incorporando este complejo en los diferentes soportes estudiados.

Se logró la síntesis y caracterización de híbridos estructurales a partir de híbridos moleculares (complejos) y naturales (aluminosilicatos) : Complejo binario de Co(II) soportado en zeolita, montmorillonita natural y sintéticas (K10 y K30). Estos materiales fueron caracterizados, por diferentes técnicas tales como espectroscopía FTIR y UV-visible, Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y Difracción de rayos X por el método de polvo y adsorción de nitrógeno. Para cada uno de estos materiales híbridos, se llevó a cabo un análisis detallado de los valores experimentales de la superficie específica, volumen y el ancho de los poros, provenientes de la técnica de adsorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos mostraron un aumento notable en el ancho de los poros de todos los materiales híbridos analizados, respecto al soporte puro, sugiriendo la incorporación del complejo en el interior de los mismos.

En cuanto a la caracterización antibacteriana de estos materiales híbridos, los ensayos fueron realizados en 5 diferentes cepas bacterianas (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus sp.*, *Kokuria rizophila*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*).



De todas ellas, solamente para *Pseudomonas aeruginosa*) se observó una leve susceptibilidad frente a todos los materiales híbridos .

En todos los casos, el agredado del surfactante, cloruro de benzalconio, mejora notablemente la actividad antibacteriana, tanto para el soporte puro como para el soporte con el complejo. Sin embargo, los resultados para la cepa de *Kokuria rizophila* mostraron halos de inhibición bien definidos con un efecto bacteriostático, en el caso de los materiales híbridos con Montmorillonita natural y sintéticas (K10 y K30) y también con zeolita natural. Para el resto de las cepas estudiadas, se observó un efecto de resistencia en todos los materiales.

Continuando con el interés en el estudio de los materiales híbridos y sus eventuales propiedades catalíticas y con el fin de obtener catalizadores heterogéneos para la hidrogenación selectiva de acetofenona, se prepararon y caracterizaron catalizadores monometálicos de Ni soportado en zeolita (clinoptilolita) original y modificada con ácido, base y tratamientos térmicos. Estos materiales fueron caracterizados, por las técnicas fisicoquímicas convencionales y se llevó a cabo un análisis detallado de las propiedades texturales por el método de adsorción de  $N_2$ , así como de las propiedades redox y ácidas..

La evaluación catalítica preliminar mostró una moderada actividad pero alta selectividad al alcohol 1-feniletanol. Se observó que la actividad depende de las propiedades texturales debido a que una mayor superficie específica y mayor porosidad ofrecen una mayor disponibilidad de los sitios metálicos útiles en el proceso de hidrogenación del enlace  $C=C$  del grupo fenilo. En este estudio se aplicó el modelo matemático para correlacionar la actividad con las propiedades texturales.

Tomando como base el concepto de material híbrido funcional que implica “la armonización de funciones de los componentes de partida, para obtener un material con nuevas funciones o bien con una función mejorada”, se preparó un catalizador bimetalico a base de níquel soportado en el material híbrido conteniendo el complejo sulfametazina de Co soportado en montmorillonita y calcinado, dado que este último poseía propiedades texturales mejoradas y acidez Brønsted equivalente. La actividad de hidrogenación resultó mayor, mientras que la selectividad se mantuvo

en niveles altos, indicando que la presencia de ambos metales (Ni y Co) conduce a lograr una función redox superior proveniente del efecto sinérgico de los metales, y posiblemente de una mejor dispersión de los mismos, debido a las propiedades de simetría molecular del complejo precursor y texturales del aluminosilicato original.

## Perspectivas

Cabe señalar que el estudio realizado induce a continuar la investigación con el fin de diseñar y caracterizar racionalmente materiales híbridos basados en aluminosilicatos naturales modificados con metales de transición, de potencial utilización en diferentes procesos de interés Industrial, especialmente biológicos y catalíticos.

Asimismo en el presente trabajo, la técnica Láser de Speckle Dinámico se ha revelado como potencial herramienta, simple, no destructiva y eficiente para determinar propiedades higroscópicas de superficies adsorbentes, presentando interesantes perspectivas de aplicación en la caracterización de la superficie de híbridos, óxidos adsorbentes y catalizadores heterogéneos. En este sentido se planea aplicar la técnica Láser durante el proceso de impregnación o adsorción de un soporte, reemplazando el agua por soluciones acuosas de las diferentes especies conteniendo los iones metálicos necesarios para la formación de sitios activos



## Bibliografía

- [1] A. Makisima. Possibility of hybrids materials. *Ceramic Japan*, 39:9091, 2004.
- [2] Shokabo. *Materials Science Society of Japan, Molecular Hybridization and Hybrid Materials, Composite System in Materials*. Publishing Co., Tokyo, Japan, 1 edition, 1993.
- [3] M. F. Ashby and Y. J. M. Bréchet. Designing hybrid materials. *Acta Mater.*, 51:58015821, 2003.
- [4] Y. Hagiwara and H. Suzuki. *Fracture Mechanics*. Ohmsha, Tokyo, Japan, 1 edition, 2000.
- [5] Makoto Nanko. *Definitions and Categories of Hybrid Materials*. Azojomo, 1 edition, 2009.
- [6] Y. Suyama. Research and development of organic inorganic nanohybrids materials. *Ceramics Japan*, 39:9293, 2004.
- [7] K. Ichimura. *Fundamental and Applications of Harmonized Molecular Materials*. Tokyo, Japan, 1 edition, 2004.
- [8] T. Nonami. New progress of visible light type photocatalysts and photocatalytic technology: Hybridization of apatite and titania photocatalysts. *Industrial Materials*, 50:6064, 2002.
- [9] S. Akiyama and H. Taoda. *Photocatalyst and its Related Technology*. Nikkan Kogyo Sinbun Sya, 1 edition, 2000.
- [10] Ajit K. Sarmah, Michael T. Meyer, and Alistair B.A. Boxall. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects

- of veterinary antibiotics (vas) in the environment. *Chemosphere*, 65:725–759, 2006.
- [11] J. T. Howard, R. E. Baynes, J. D. Brooks, J. L. Yeatts B. Bellis, M. S. Ashwell, P. Routh, A. T. O'nan, and C. Maltecca. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (vas) in the environment. *J. vet. Pharmacol. Therap.*, 57:531–541, 2013.
- [12] R. M. E. Richards, R. B. Taylor, and Z. Y. Znu. Mechanism for synergism between sulphonamides and trimethoprim clarified. *J. Pharm. Pharmacol.*, 48:981–984, 1996.
- [13] Zahid H. Chohan, Moulay H. Youssoufi, Aliasghar Jarrahpour, and Taibi Ben Hadda. Identification of antibacterial and antifungal pharmacophore sites for potent bacteria and fungi inhibition: Indolenyl sulfonamide derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45:1189–1199, 2010.
- [14] F. de Zayas-Blanco and J. Simal-Gándara M.S. García-Falcón. Determination of sulfamethazine in milk by solid phase extraction and liquid chromatographic separation with ultraviolet detection. *Food Control*, 15:375–378, 2004.
- [15] Xiao-Lin Hou, Guo Chen, Li Zhu, Ting Yang, Jian Zhao, Lei Wang, and Yin-Liang Wu. Development and validation of an ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method for accepted manuscript simultaneous determination of sulfonamides, quinolones and benzimidazoles in bovine milk. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.*, 1:20–29, 2014.
- [16] Daniel R. Delgado, Ovidio A. Almanza, Fleming Martínez, María A. Peña, Abolghasem Jouyban, and William E. Acree Jr. Solution thermodynamics and preferential solvation of sulfamethazine in (methanol + water) mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, 2016.

- [17] Ariana Zoppi, Alicia Delrivo, Virginia Aiassa, and Marcela Raquel Longhi. Binding of sulfamethazine to  $\beta$ -cyclodextrin and methyl- $\beta$ -cyclodextrin. *American Association of Pharmaceutical Scientists*, 2013.
- [18] Maria Vittoria Pinna, Paola Castaldi, Pietrino Deiana, Alba Pusino, and Giovanni Garau. Sorption behavior of sulfamethazine on unamended and manure-amended soils and short-term impact on soil microbial community. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84:234–242, 2012.
- [19] Meththika Vithanage, Anushka Upamali Rajapaksha, Xiangyu Tang Soren Thiele-Bruhn, Kye Hoon Kim, Sung-Eun Lee, and Yong Sik Ok. Sorption and transport of sulfamethazine in agricultural soils amended with invasive-plant-derived biochar. *Journal of Environmental Management*, 141:95–103, 2014.
- [20] Klaus Weiss, Walter Scussler, and Michael Porzelt. Sulfamethazine and flubendazole in seepage water after the sprinkling of manured areas. *Chemosphere*, 72:1292–1297, 2008.
- [21] Kwon-Rae Kim, Gary Owens, Soon-Ik Kwon, Kyu-Ho So, Deog-Bae Lee, and Yong Sik Ok. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. *Water Air Soil Pollut*, 214:163–174, 2011.
- [22] Ruicheng Wei, Feng Ge, Lili Zhang, Xiang Hou, Yinan Cao, Ming Chen, Ran Wang, Endong Bao, and Lan Gong. Occurrence of 13 veterinary drugs in animal manure-amended soils in eastern china. *Chemosphere*, 144:2377–2383, 2016.
- [23] M. Jesús García-Galán, M. Silvia Díaz-Cruz, and Damiá Barceló. Occurrence of 13 veterinary drugs in animal manure-amended soils in eastern china. *Water Research*, 144:711–722, 2012.
- [24] Shuji Fukahori and Taku Fujiwara. Photocatalytic decomposition behavior and reaction pathway of sulfamethazine antibiotic using  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Environmental Management*, 157:103–110, 2015.

- [25] S. Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni, and I. Poulios. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. *Chemosphere*, 60:372–380, 2005.
- [26] Yong Feng, Jinhua Liu, Deli Wu, Zhengyuan Zhou, Yu Deng, Tong Zhang, and Kaimin Shih. Efficient degradation of sulfamethazine with  $\text{CuCO}_2\text{O}_4$  spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, 280:514–524, 2015.
- [27] Zhong Wan, Jun Hu, and Jianlong Wang. Removal of sulfamethazine antibiotics using ce-fe-graphene nanocomposite as catalyst by fenton-like process. *Journal of Environmental Management*, 182:284–291, 2016.
- [28] Montserrat Pérez-Moya, Moisés Graells, Gloria Castells, Jordi Amigó, Esther Ortega, Guillem Buhigas, Leonardo M. Pérez, and Héctor D. Mansilla. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-fenton process. *Water Research*, 44:2533–2540, 2010.
- [29] Montserrat Pérez-Moya, Héctor D. Mansilla, and Moisés Graells. A practical parametrical characterization of the fenton and the photo-fenton sulfamethazine treatment using semi-empirical modeling. *J Chem Technol Biotechnol*, 86:826–831, 2011.
- [30] Feng-Jiao Peng, Guang-Guo Ying, You-Sheng Liu, Hao-Chang Su, and Liang-Ying He. Joint antibacterial activity of soil-adsorbed antibiotics trimethoprim and sulfamethazine. *Science of the Total Environment*, 506–507:58–65, 2015.
- [31] Zahid H. Chohan, Hazoor A. Shad, and Faiz ul Hassan Nasim. Synthesis, characterization and biological properties of sulfonamide-derived compounds and their transition metal complexes. *Appl. Organometal. Chem*, 23:319–328, 2009.
- [32] Jean-Bernard Tommasino, François N.R. Renaud, Dominique Luneau, and Guillaume Pilet. Multi-biofunctional complexes combining antiseptic copper(ii) with antibiotic sulfonamide ligands: Structural, redox and antibacterial study. *Polyhedron*, 30:1663–1670, 2011.



- [33] Ahmed M. Mansour. Coordination behavior of sulfamethazine drug towards ru(iii) and pt(ii) ions: Synthesis, spectral, dft, magnetic, electrochemical and biological activity studies. *Inorganica Chimica Acta*, 394:436–445, 2011.
- [34] Angel García-Raso, Enrique Espinosa, Juan J. Fiol, Elisa Borrás, Santiago Rigo, Gloria Alzuet, Antonio Lopez-Lopez, Joaquin Borrás, Elies Molins, and Alfonso Castineiras. Coordination behaviour of sulfanilamide derivatives. crystal structures of [hg(sulfamethoxypyridazinato)], [cd(sulfadimidinato)<sub>2</sub>(h<sub>2</sub>o)]·2h<sub>2</sub>o and [zn(sulfamethoxazolato)<sub>2</sub>(pyridine)<sub>2</sub>(h<sub>2</sub>o)<sub>2</sub>]. *Polyhedron*, 19:991–1004, 2010.
- [35] G. M. Golzar Hossain, A. J. Amoroso, A. Banu, and K. M. A. Malik. Coordination behaviour of sulfanilamide derivatives. crystal structures of [hg(sulfamethoxypyridazinato)], [cd(sulfadimidinato)<sub>2</sub>(h<sub>2</sub>o)]·2h<sub>2</sub>o and [zn(sulfamethoxazolato)<sub>2</sub>(pyridine)<sub>2</sub>(h<sub>2</sub>o)<sub>2</sub>]. *Polyhedron*, 26:967–974, 2007.
- [36] Ahmed M. Mansour. Molecular structure and spectroscopic properties of novel manganese(ii) complex with sulfamethazine drug. *Journal of Molecular Structure*, 1035:114–123, 2013.
- [37] Jie Lu and Sohrab Rohani. Synthesis and preliminary characterization of sulfamethazine-theophylline co-crystal. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99:1–6, 2010.
- [38] Wafaa M. Hosny. Synthesis and equilibrium studies of the metal complexes of 4-amino-n-(2,6-dimethyl-4-pyrimidil)-benzenesulfonamide (sulphadimidine). *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 99:197–220, 1997.
- [39] Krishan K. Narang and Jai K. Gupta. Sulfadruge complexes of zinc(ii), cadmium(ii) and mercury(ii). *Transition Met. Chem.*, 2:181–183, 1977.
- [40] I. Bulut and E. Bicer. Study of binary complexes of cu(ii), ni(ii) and co(ii) with sulfamethazine by voltammetry. *Russian Journal of Electrochemistry*, 46:62–71, 2010.

- [41] E. García Romero. *Universidad Complutense (Madrid), M. Suárez Barrios, Universidad de Salamanca.* <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>, 1 edition, 2000.
- [42] A. Gil, L. M. Gandía, and M. A. Vicente. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42:145, 2000.
- [43] J. T. Kloprogge, W. J. J. Welter, E. Booy, V. H. J. De Beer, R. A. van Santen, J. W. Geus, and J. B. H. Jansen. *Appl. Catal. A: General*, 97:77, 1993.
- [44] Clark C. Williams, John G. Eckerdt, Jih-Mirn Jehng, Franklin D. Hardcastle, and Israel E. Wachs. A raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of alumina-supported molybdenum oxide. *J. Phys. Chem.*, 95:8791–8797, 1991.
- [45] D.W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use.* John Wiley and Sons, New York, 1 edition, 1974.
- [46] R.M. Barrer. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.* Academic Press, London, 1 edition, 1978.
- [47] K.J. Cantrell, P.F. Martin, and J.E. Szecsody. *Proceedings, In Situ Remediation: Scientific Basis for Current and Future Technologies Symposium. Thirty-Third Hanford Symposium on Health and the Environment.* Richland, WA, 1 edition, 1994.
- [48] M.E. Gunter and K.A. Zanetti. *Natural Zeolites for the Third Millennium.* De Frede Editore, Naples, 1 edition, 2000.
- [49] M. F. Agosto. *Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y control ambiental.* PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, May 2012.
- [50] Rivera A. and Farias T. Clinoptilolite-surfactant composites as drug support: A new potential application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80:337–346, 2005.

- [51] Beyhan Cansever Erdogan and Semra Ulku. Removal of bacteria by clinoptilolite rich mineral and its surfactant modified forms. *Journal of Porous Materials*, 20:1143–1151, 2013.
- [52] Panagiotis Misaelides. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144:1–3, 2011.
- [53] K. Bauer and D. Garbe. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, New York, 1 edition, 1988.
- [54] Shigeo Nishimura. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*. John Wiley, NY, 1 edition, 2001.
- [55] G.D. Yadav and P.K. Goel. Stereoselective hydrogenation of p-tert-butylphenol over supported rhodium catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184:281–288, 2002.
- [56] G.D. Yadav and P.K. Goel. A new efficient catalyst udcatt-1 for the alkylation of ethylbenzene with ethanol to diethylbenzene. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 4:227–234, 2002.
- [57] C.S. Chen and H.W. Chen. Enhanced selectivity and formation of ethylbenzene for acetophenone hydrogenation by adsorbed oxygen on pd/sio<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A Gen.*, 2:207–213, 2004.
- [58] N.M. Bertero, C.R. Apestegula, and A.J. Marchi. Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over ni/sio<sub>2</sub>: A comprehensive study of the phenomenon. *Applied Catalysis A-General*, 59:100–109, 2008.
- [59] H. Surburg and J. Panten. *Common Fragrances and Flavor Materials-Preparation, Properties and Uses*. John Wiley, NY, 5 edition, 2006.
- [60] Abingdon. *CrysAlis CCD, CrysAlis RED and associated programs: Oxford Diffraction Program name(s)*. Oxford Diffraction Ltd, 2006.

- [61] G.M. Sheldrick. Study of binary complexes of cu(ii), ni(ii) and co(ii) with sulfamethazine by voltammetry. *Acta Crystallographica Section A*, 64:112–122, 2008.
- [62] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40:1362–1403, 1918.
- [63] J. H. de Boer. *The Dynamical Character of Adsorption*. Clarendon Press: Oxford, 1 edition, 1968.
- [64] Herbert Freundlich. *Kapillarchemie: eine darstellung der chemie der kolloide und verwandter gebiete*. Akademische verlagsgesellschaft m.b.h., 1 edition, 1909.
- [65] M. Temkin and V. Pyzhev. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica URSS*, 12:217–222, 1940.
- [66] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 309–319:60, 1938.
- [67] E. O. Timmermann. A. B. E. T.-like three sorption stage isotherm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85:1631–1645, 1989.
- [68] E. O. Timmermann, J. Chirife, and H. A. Iglesias. Water sorption isotherms of foods and foods stuffs bet or gab parameters. *Journal of Food Engineering*, 48:19–31, 2001.
- [69] E. O. Timmermann. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220:235–260, 2001.
- [70] Kenneth Sing. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188:3–9, 2001.

- [71] E. A. Guggenheim. *Mixture*. Oxford University Press, 1 edition, 1952.
- [72] Robert B. Anderson. Modifications of the brunauer, emmett and teller equation. *Journal of the American Chemical Society*, 686–691:68, 1946.
- [73] C. R. Oswin. The kinetics package life III. the isotherm. *Journal of Society Chemical Industry*, 65:419–421, 1946.
- [74] J. Chirife and H.A. Iglesias. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part i. a review. *Journal of Food Technology*, 13:159–174, 1978.
- [75] H. A. Iglesias and J. Chirife. Equilibrium moisture content of air dried beef: Dependence on drying temperature. *Journal of Food Technology*, 11:567–573, 1976.
- [76] H. A. Iglesias and J. Chirife. Prediction of effect of temperature on water sorption of food materials. *Journal of Food Technology*, 11:109–116, 1976.
- [77] H. A. Iglesias and J. Chirife. A model for describing the water sorption behavior of foods. *Journal of Food Technology*, 41:984–992, 1976.
- [78] H. A. Iglesias and J. Chirife. An alternative to the Guggenheim, Anderson and De Boer for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. *Food Research International*, 28:317–321, 1995.
- [79] C. Ferro-Fontan, J. Chirife, E. Sancho, and H. A. Iglesias. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, 47:1590–1594, 1982.
- [80] P. P. Lewicki. Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*, 43:31–40, 2000.
- [81] S. M. Henderson. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33:29–32, 1952.
- [82] S. A. Thompson, M. Molenda, I. J. Ross, and R.A. Bucklin. Loads caused by bottom unloading wall flumes in a model grain bin. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 1807–1815:41, 1998.

- [83] S. R. Agarwal and A. Sreenivasan. Packaging aspects of irradiated flesh foods: Present status a review. *Journal of Food Science and Technology*, 27–37:8, 1972.
- [84] The selection of sorption isotherm equations for wheat based on the fitting of available data. *Journal of Stored Products Research*, 27–43:30.
- [85] C. S. Chen and J. T. Clayton. The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 927–929:14, 1971.
- [86] J. H. Young. Evaluation of models to describe sorption and desorption equilibrium moisture content isotherms of virginia type peanuts. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 433–439:22, 1976.
- [87] A. D. Roman, E. Herman y Lara, M. A. Salgado-Cervantes, and M. A. Garca-Alvarado. Food sorption isotherms prediction using the ross equation. *Drying Technology*, 433–439:22, 2004.
- [88] D. S. Chung and H. B. Pfof. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. part i. heat and free energy changes of adsorption and desorption. *Transactions of the ASAE*, 10:549–551, 1967.
- [89] D. S. Chung and H. B. Pfof. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. part ii. hypothesis for explaining the hysteresis effect. *Transactions of the ASAE*, 10:552–555, 1967.
- [90] P. Viollaz and C. O. Rovedo. Equilibrium sorption isother and thermodynamic properties of starch and gluten. *Journal of Food Engineering*, 40:287–292, 1999.
- [91] J. Hawkes and J. M. Flink. Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2:265–284, 1978.

- [92] E. Azuara, C. I. Beristain, and G. F. Gutiérrez. A method for continuous kinetic evaluation of osmotic dehydration. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 31:317–321, 1998.
- [93] E. Azuara, R. Cortes, H. S. Garcia, and C. I. Beristain. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with fick's second law. *International Journal of Food Science and Technology*, 27:409–418, 1992.
- [94] M. Peleg. An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53:1216–1217, 1988.
- [95] C. I. Beristain, E. Azuara, H. S. Garcia, and E. J. Vernon-Carter. Kinetic model for water/oil absorption of mesquite gum (*prosopisjuliflora*) and gum arabic (*acacia senegal*). *International Journal of Food Science and Technology*, 31:379–386, 1996.
- [96] H. O. Agu, M. H. Badau, and U. M. Abubakar. Modeling the water absorption characteristics of various local pearl millet grains and hungry rice (*digitariaexilis*) during soaking using peleg's equation. *Focusing on Modern Food Industry*, 2:161–169, 2013.
- [97] S. M. Shafaei, A. A. Masoumi, and H. Roshan. Analysis of water absorption of bean and chickpea during soaking using Peleg model. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 15:135–144, 2016.
- [98] M. Turhan, S. Sayar, and S. Gunasekaran. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during. *Journal of Food Engineering*, 53:153–159, 2002.
- [99] P. C. Vengaiyah, R. K. Raigar, P. P. Srivastav, and G. C. Majumdar. Hydration characteristics of wheat grain. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 14:116–119, 2012.
- [100] M. Kashiri, M. Kashaninejad, and N. Aghajani. Modeling water absorption of sorghum during soaking. *Latin American Applied Research*, 40:383–388, 2010.

- [101] P. A. Sopade, E. S. Ajisegiri, and M. H. Badau. The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. *Journal of Food Engineering*, 15:269–283, 1992.
- [102] Philippos J. Pomonis and Eleni T. Tsaousi. Frenkel-halsey-hill equation, dimensionality of adsorption, and pore anisotropy. *Langmuir*, 25:9986–9994, 2009.
- [103] W.D. Harkins and G. Jura. Surfaces of solids. xii. an absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid. *J. Am. Chem. Soc.*, 66:1362–1366, 1944.
- [104] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari. Application of large pore mcm-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, 13:6267–6273, 1997.
- [105] C. Nguyen and D.D. Do. The dubinin-radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, 39:1327–1336, 2001.
- [106] J Villarroel-Rocha, D Barrera, and K Sapag. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the barrett, joyner and halenda method for pore-size determination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200:68–78, 2014.
- [107] Hector J. Rabal and Roberto A. Braga Jr. *Dynamic Laser Speckle and Applications*. CRC Press, 1 edition, 2009.
- [108] Ricardo A. Arizaga, Nelly Lucia Cap, Hector Jorge Rabal, and Marcelo Trivi. Display of local activity using dynamic speckle patterns. *Optical Engineering*, 41:287–294, 2002.
- [109] M. Pajuelo, G. Baldwin, H. Rabal, N. Cap, R. Arizaga, and M. Trivi. Bio-speckle assessment of bruising in fruits. *Optics and Lasers in Engineering*, 40:13–24, 2003.



- [110] J. A. Pomarico, H. O. Di Rocco, L. Alvarez, C. Lanusse, L. Mottier, C. Saumell, R. Arizaga, H. Rabal, and M. Trivi. Speckle interferometry applied to pharmacodynamics studies: evaluation of parasite motility. *European Biophysics Journal*, 33:694–699, 2004.
- [111] A. Oulamara, G. Tribillon, and J. Dubernoy. Biological activity measurement on botanical specimen surfaces using a temporal decorrelation effect of laser speckle. *Journal of Modern Optics*, 36:165–179, 1989.
- [112] Ricardo Arizaga, Marcelo Trivi, and Héctor Rabal. Speckle time evolution characterization by the co-occurrence matrix analysis. *Optics and Laser Technology*, 235:163–169, 1999.
- [113] R. A. Braga, C. M. B. Nobre, A. G. Costa, T. Sáfadi, and F. M. da Costa. Tevaluation of activity through dynamic laser speckle using the absolute value of the differences. *Optics Communications*, 284(2):646–650, 2011.
- [114] Mohammad Zaheer Ansari and Anil Kumar Nirala. Biospeckle assessment of torn plant leaf tissue and automated computation of leaf vein density (lvd). *The European Physical Journal A: Applied Physics*, 70:21201, 2015.
- [115] Preeti D. Minz and A. K. Nirala. Intensity based algorithms for biospeckle analysis. *Optik*, 125(14):3633–3636, 2014.
- [116] Sauude A. V., de Menezes F. S., Freitas P. L., Rabelo G. F., and Braga R. A. Jr. Alternative measures for biospeckle image analysis. *J Opt Soc Am A Opt Image Sci Vis*, 29(8):1648–1658, 2012.
- [117] J.D.Briers. Wavelength dependence of intensity fluctuations in laser speckle patterns from biological specimens. *Optics Communications*, 13(3):324–326, 1975.
- [118] CLSI. *Antimicrobial Susceptibility testing. M100-S17; Vol. 26, No 1. M2-A9 Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard-Ninth Edition. (2000), This standard contains the current CLSI-recommended methods for disk susceptibility testing, criteria for*

- quality control testing, and updated tables for interpretive zone diameters.* CLSI-(NCCLS), 2007.
- [119] CLSI. *Antimicrobial Susceptibility testing. M100-S17; Vol. 26, No 1. M7-A7 Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard-Seven Edition. (2006). This standard addresses reference methods for the determination of minimal inhibitory concentrations (MICs) of aerobic bacteria by broth macrodilution, broth microdilution, and agar dilution.* CLSI-(NCCLS), 2007.
- [120] González P. Antibiograma por método de difusión: Selección de antimicrobianos. *Rev. Chil. Infect.*, 19:82–84, 2002.
- [121] SEEI. *Procedimientos en Microbiología Clínica. Métodos Básicos para el estudio de la sensibilidad a los antimicrobianos.* Sociedad Española de Enfermedades Infecciosas, 2000.
- [122] CLSI. *Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard Eleventh Edition. CLSI document M02-A11.* Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute. 2012.
- [123] Ruby Cid and Gina Pecchi. Potenciometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysis. *Applied Catalysis*, 14:15–21, 1985.
- [124] R. Garca Alamilla and S. Robles Andrade. Determinación de acidez superficial en materiales sólidos mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. *Revista de la Facultad de Química, Universidad de Guanajuato*, 1:7–10, 2008.
- [125] R. Le Van Mao, T.M. Nguyen, and J. Yao. Conversion of ethanol in aqueous solution over zsm-5 zeolites: Influence of reaction parameters and catalyst acidic properties as studied by ammonia tpd technique. *Applied Catalysis*, 61:161–173, 1990.
- [126] R. Silva Rodrigo, J.M. Hernández Enríquez, A. Castillo Mares, J.A. Melo Banda, R. García Alamilla, M. Picquart, and T. López Goerne. Effect of

- CeO<sub>2</sub> on the textural and acid properties of ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Applied Catalysis*, 107–108:838–843, 2005.
- [127] M.A Reiche, M Maciejewski, and A Baiker. Characterization by temperature programmed reduction. *Catalysis Today*, 56:347–355, 2000.
- [128] J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, and R.A. van Santen. Chapter 11 temperature programmed reduction and sulphiding. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 79:401–417, 1993.
- [129] Nicholas W. Hurst, Stephen J. Gentry, Alan Gones, and Brian D. McNicol. Temperature programmed reduction. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 24:233–309, 2007.
- [130] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jyatilaka, and M.A. Spackman. Metal complexes of sulfanilamide derivatives. crystal structure of [zn(sulfathiazole)<sub>2</sub>]h<sub>2</sub>o. 2012.
- [131] M.A. Spackman and J.J. McKinnon. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *Crystengcomm.*, 4:378–392, 2002.
- [132] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, and A.S. Mitchell. Finovel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 60:627–668, 2004.
- [133] Inglezakis V.J., Stylianou V.J., and Loizidou M. Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite. *Journal of Physical Chemistry A*, 71:279–284, 2010.
- [134] Panagiotis M. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144:15–18, 2011.
- [135] Palevic K., Subotic B., and Colic M. Studies in surface science and catalysis. In Galarneau A., Di Renzo F., Fagula F., and Vedrine J., editors, *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century.*, volume 35, pages 32–O–01. Elsevier Science, 2001.

- [136] Araya A. and Dyer A. Studies on natural clinoptilolites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43:589–598, 1981.
- [137] D.W.J. Breck. Crystalline molecular sieves: Report of the new england association of chemistry teachers. *Journal of Chemical Education*, 41:678, 1964.
- [138] H. Minato. Characteristics and uses of natural zeolites. *Koatsugasu*, 5:536–547, 1968.
- [139] Besoain Eduardo. *Mineralogía de arcillas de suelos*. Instituto interamericano de cooperación para la agricultura, 1 edition, 1985.
- [140] I.E. Wachs. *Curso Heterogenous Cat. & Surface Charact.* 1 edition, 1985.
- [141] G.R. Bertolini. *Síntesis y caracterización de nuevos catalizadores heterogéneos basados en heteroplímolibdatos para hidrogenación selectiva de cinamaldehído*. Ph.d., 2013.
- [142] Claudimar Camejo Abreu. *Modificación de arcillas comerciales y naturales para el diseño de nuevos sistemas catalíticos*. PhD thesis, Universidad de Alcalá, 2013.
- [143] Philip J Wallis, Will P Gates, Antonio F Patti, Janet L Scott, and Euneace Teoh. Assessing and improving the catalytic activity of k-10 montmorillonite. *Journal Green Chemistry*, 9:980–986, 2007.
- [144] A. Vaccari. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 14:161–198, 1999.
- [145] S.Varma. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58:1235–1255, 2002.
- [146] Cristian Villa?Pérez, Itziar Oyarzabal, Gustavo A. Echeverra, Gloria C. Valencia?Uribe, José M. Seco, and Delia B. Soria. Single?ion magnets based on mononuclear cobalt(ii) complexes with sulfadiazine. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016:4835–4841, 2016.

- [147] C. Villa-Pérez, J.F. Cadavid-Vargas, G. E. Camí, F. Giannini, M.E. Chacón Villalba, G. Echeverría, I. C. Ortega, G. C. Valencia-Urbe, S. B. Etcheverry, and D. B. Soria. Synthesis, physicochemical and biological studies of a ternary co(ii) complex with sulfaquinoxaline and 2,2'-bipyrimidine as ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 447:127–133, 2016.
- [148] Jorge R. A. Diaz, Héctor Baldoni Martn Fernández Baldo, Gustavo Echeverría, Daniela Vullo, Delia B. Soria, Claudiu T. Supuran, and Gerardo E. Camí. A substituted sulfonamide and its co(ii), cu(ii), and zn(ii) complexes as potential antifungal agents. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31:1–12, 2016.
- [149] G. Estiu, M. E. Chacón Villalba, G. E. Camí, G. A. Echeverría, and D.B. Soria. Synthesis, crystal structure, spectroscopic, thermogravimetric and theoretical characterization of ni(ii) and zn(ii) complexes with 4-chloro-2-nitrobenzenesulfonamide. *Journal of Molecular Structure*, 1062:82–88, 2014.
- [150] G. E. Camí, M. E. Chacón Villalba, P. Colinas, G. A. Echeverría, G. Estiu, and D. B. Soria. Crystal structure, spectroscopy and theoretical studies of p-cyanobenzenesulfonamide and a cu(ii) complex. *Journal of Molecular Structure*, 1024:110–116, 2012.
- [151] G. E. Camí, M. E. Chacón Villalba, Y. Di Santi, P. Colinas, G. Estiu, and D. B. Soria. Synthesis, thermogravimetric, spectroscopic and theoretical characterization of copper(ii) complex with 4-chloro-2-nitrobenzenesulfonamide. *Journal of Molecular Structure*, 995:72–77, 2011.
- [152] Filiz Ozturk, Iclal Bulut, and Ahmet Bulut. Structural, spectroscopic, magnetic and electrochemical studies of monomer n-substituted-sulfanilamide copper (ii) complex with 2,2-bipyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138:891–899, 2015.

- [153] Christian Kaes, Alexander Katz, and Mir Wais Hosseini. Bipyridine:the most widely used ligand. a review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. *Chem. Rev.*, 100:3553–3590, 2000.
- [154] Sato Mitsuo, Morikawa Kenzi, and Kurosawa Satoshi. X-ray rietveld analysis of cation exchanged zeolite-1(ltl). *European Journal of Mineralogy*, 2(6):851–860, 1990.
- [155] Alberto Viani, Alessandro F. Gualtieri, and Gilberto Artioli. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of x-ray powder patterns. *American Mineralogist*, 87(7):966, 2002.
- [156] G. W. Brindley and R. E. Sempels. Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites. *Clay Minerals*, 12:229, 1977.
- [157] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C. Jensen. Introduction to zeolite science and practice. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137:345, 2001.
- [158] H.G. Karge. Characterization by infrared spectroscopy. *Micro. Meso. Mater.*, 22:547–549, 1998.
- [159] M. Sakizci, B.E. Alver, and E. Yorukogullari. Thermal and so<sub>2</sub> adsorption properties of some clays from turkey. *J. Therm.Anal. Calorim.*, 103:435–441, 2011.
- [160] B. Alver, M. Sakizci, and E. Yorukogullari. Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from turkey: a combined xrf, tg/dtg, dta and dsc study. *J. Therm.Anal. Calorim.*, 100:19–26, 2010.
- [161] C. I. R. de Oliveira, M. C. G. Rocha, A. L. N. da Silva, and L. C. Bertolino. Characterization of bentonite clays from cubati, paraíba (northeast of brazil). *Ceramica*, 62:272–277, 2016.
- [162] S. Akyuz, T. Akyuz, and A. E. Yakar. Ft-ir spectroscopic investigation of adsorption of 3-aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from anatolia. *J. Mol. Struct.*, 565-566:487–491, 2001.

- [163] H.A. Patel, R.S. Somani, H.C. Bajaj, and R.V. Jasra. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Appl. Clay Sci.*, 35:194–200, 2007.
- [164] B. A. Fil, C. Ozmetin, and M. Korkmaz. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. *Bulgarian Chemical Communications*, 46:258–263, 2014.
- [165] X.H. Zhao, Y.Y. Zhao, J. Zhang, J.G. Pan, and X. Li. Synthesis, crystal structure and fluorescence spectrum of a cadmium(ii) sulfaquinoxaline complex. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 69:1332–1335, 2013.
- [166] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, and D. Avnir. Shape. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 2005.
- [167] Derek Sutton, editor. *Espectros electronicos de los complejos de los metales de transicion*. Reverté, Barcelona, 1975.
- [168] F. Albert Cotton and Goeffrey Wilkinson, editors. *Química inorganica avanzada*. Limusa Wiley , Mexico, 1986.
- [169] Jr. J.C. Bailar, H.J. EMmeleus, Ronald Nyholm, and A.F. Trotman-Dickenson, editors. *Comprehensive Inorganic Chemistry, Volume 2*. Mexico, 1973.
- [170] N. F. Curtis and Y. M. Curtis, editors. *Inorganic Chemistry*, volume 4. 1965.
- [171] A. Chadghan. *Sintesis y caracterización estructural de complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Pd(II) con ligandos pirazolicos 3,5-disustituidos*. PhD thesis, Universidad de Barcelona, May 1998.
- [172] Brian Hathaway, Mary Duggan, Angela Murphy, John Mullane, Chris Power, Andrew Walsh, and Bernadette Walsh. The stereochemistry and electronic properties of fluxional six-coordinate copper(ii) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 36:267–324, 1981.

- [173] M. A. Hitchman and T. D. Waite. Electronic spectrum of the hexaaquocopper(2+) ion. *Inorganic Chemistry*, 15:2150–2154, 1976.
- [174] A. Garcia-Raso, J.J. Fiol, S. Rigo, A. Lopez-Lopez, E. Molins, E. Espinosa, E. Borrás, G. Alzuet, Joaquin Borrás, and A. Castineiras. Coordination behaviour of sulfanilamide derivatives: Crystal structures of [hg(sulfamethoxy-pyridazinato)2], [cd(sulfadimidinato)2(h2o)]2h2o and [zn(sulfamethoxazolato)2-(pyridine)2(h2o)2]. *Polyhedron*, 19:991–1004, 2000.
- [175] José S. Casas, Alfonso Castiñeiras, Tarlok S. Lobana, Agustín Sánchez, José Sordo, and María S. García-Tasende. The crystal and molecular structures of cyclohexanone thiosemicarbazone. *Journal of Chemical Crystallography*, 31:329–332, 2001.
- [176] K.K. Divine, F. Ayala-Fierro, D.S. Barber, and D.E. Carter. Glutathione, albumin, cysteine, and cys-gly effects on toxicity and accumulation of mercuric chloride in llc-pk1 cells. *J. Toxicol. Environ. Health*, A57:489–505, 1999.
- [177] G. M. Sheldrick. Phase annealing in shelx-90: direct methods for larger structures. *Acta Cryst.*, A46:467–473, 1990.
- [178] R. H. Blessing. An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Cryst.*, A51:33–38, 1995.
- [179] J. Casanova, G. Alzuet, S. Ferrer, J. Borrás, S. García-Granda, and E. Perez-Carreño. Metal complexes of sulfanilamide derivatives. crystal structure of [zn(sulfathiazole)2]h2o. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 51:689–699, 1993.
- [180] K. Hayakawa, Y. Mouri, T. Maeda, I. Satake, and M. Sato. Surfactant-modified zeolites as a drug carrier and the release of chloroquin. *Colloid and Polymer Science*, 278:553–558, 2000.
- [181] J. H. Haver, L. L. Lobban, J. H. Harwell, and E. A. Rear. *Solubilization in Surfactant Aggregates*. Marcel Dekker, New York, 5 edition, 227, 1995.



- [182] K. Esumi. Physicochemical and engineering aspects. *Colloids Surf. A*, 176:25, 2001.
- [183] B.Y. Zhu, X. Zhao, and T. Gu. Surface solubilization. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 84:3951, 1988.
- [184] I. Cherkaoui, V. Monticone, C. Vaution, and C. Treiner. Surface modification of silica particles by a cationic surfactant: Adsolubilization of steroids from aqueous solutions. *Int. J. Pharm.*, 176:111, 1998.
- [185] I. Cherkaoui, V. Monticone, C. Vaution, and C. Treiner. Coadsorption of the sodium salts of two steroid molecules at a silica/interface as induced by the adsorption of a cationic surfactant. *Int. J. Pharm.*, 201:71, 2000.
- [186] Svante Wold, Kim Esbensen, and Paul Geladi. Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2(1-3):37–52, 1987.
- [187] D. Burke and R.L. Danheiser. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents*. Wiley-VCH: New York, 1 edition, 1999.
- [188] J. Seyden-Penne. *Reductions by the Alumino and Borohydrides in Organic Synthesis*. Wiley-VCH: New York, 2 edition, 1997.
- [189] M. Hudlicky. *Reductions in Organic Chemistry*. Ellis Horwood: Chichester, 1 edition, 1984.
- [190] M. Consonni R., Touroude D., and Yu. Murzin. Deactivation and selectivity pattern in crotonaldehyde hydrogenation. *Chemical Engineering & Technology*, 21:605–609, 1998.
- [191] Masel R. I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Wiley Interscience, New York, 1996.
- [192] M. Casagrande, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, R. Frattini, E. Rodriguez-Catellon, and P. Maireles-Torres. Liquid phase acetophenone hydrogenation on ru/cr/b catalysts supported on silica. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 188:133–139, 2002.

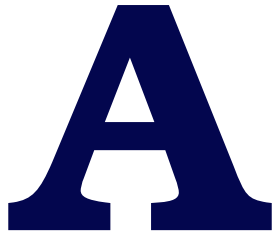
- [193] F. Gao, A.D. Allian, H. Zhang, S. Cheng, and M. Garland. Chemical and kinetic study of acetophenone hydrogenation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Application of btem and other multivariate techniques to quantitative on-line fir measurements. *Journal of Catalysis*, 241:189–199, 2006.
- [194] G.F. Santori, A.G. Moglioni, V. Vetere, G.Y. Moltrasio, Iglesias, and O. Ferretti M.L. Casella. Hydrogenation of aromatic ketones with pt- and sn-modified Pt catalysts. *Applied Catalysis A-General*, 269:215–233, 2004.
- [195] C.S. Chen, H.W. Chen, and W.H. Cheng. Study of selective hydrogenation of acetophenone on Pt/SiO<sub>2</sub>. *Catalysis Letters*, 248:117–128, 2003.
- [196] M. Lenarda, M. Casagrande, E. Moretti, L. Storaro, R. Frattini, and S. Polizzi. Selective catalytic low pressure hydrogenation of acetophenone on Pd/ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Catalysis Letters*, 114:79–84, 2007.
- [197] R.V. Malyala, C.V. Rode, M. Arai, S.G. Hegde, and R.V. Chaudhari. Activity, selectivity and stability of ni and bimetallic ni-pt supported on zeolite y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives. *Applied Catalysis A-General*, 193:71–86, 2000.
- [198] M.V. Rajashekharama, I. Bergaultc, P. Fouilloux, D. Schweichb, H. Delmasc, and R.V. Chaudhari. Hydrogenation of acetophenone using a 10% ni supported on zeolite y catalyst: kinetics and reaction mechanism. *Catalysis Today*, 48:83–92, 1999.
- [199] J. Masson, P. Cividino, and J. Court. Selective hydrogenation of acetophenone on chromium promoted raney nickel catalysts. iii. the influence of the nature of the solvent. *Applied Catalysis A-General*, 161:191–197, 1997.
- [200] J. Masson, S. Vidal, P. Cividino, P. Fouilloux, and J. Court. Selective hydrogenation of acetophenone on chromium promoted raney nickel catalysts: Ii. catalytic properties in the hydrogenation of acetophenone, determination of the reactivity ratios as selectivity criteria. *Applied Catalysis A-General*, 99:147–159, 1993.

- [201] P.S. Kumbhar. Nickel supported on titania-silica: preparation, characterisation and activity for liquid phase hydrogenation of acetophenone. *Applied Catalysis A-General*, 96:241–252, 1993.
- [202] J.M. Bonnier, J. Court, P.T. Wierzchowski, and S.H. Thibault. Unique bimetallic nickel—chromium and nickel—molybdenum catalysts for hydrogenation in the liquid phase. *Applied Catalysis*, 53:217–231, 1989.
- [203] T. Koscielski, J.M. Bonnier, J.P. Damon, and J. Masson. Catalytic hydrogenation on raney nickel catalyst modified by chromium hydroxide deposition. *Applied Catalysis*, 49:91–99, 1989.
- [204] J.M. Bonnier, J.P. Damon, and J. Masson. New approach to skeletal nickel catalysts catalytic properties of the nickel-chromium system. *Applied Catalysis*, 42:285–297, 1988.
- [205] N.M. Bertero, C.R. Apesteguia, and A.J. Marchi. Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Applied Catalysis A-General*, 349:100–119, 2008.
- [206] M.V. Rajashekharam and R.V. Chaudhari. Improved stability of a bimetallic ni-pt catalyst for hydrogenation of acetophenone and substituted derivatives. *Catal. Lett.*, 41:171–176, 1996.
- [207] M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che, and A. Decarreau. Ftir identification of the supported phases produced in the preparation of silica-supported nickel catalysts. *J. Phys. Chem.*, 98:12008–12017, 1994.
- [208] J. Y. Neira, J. J. Godoy, and R. Cid. *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 36:141, 1991.
- [209] C. I. Cabello, I. L. Botto, F. Cabrerizo, M. G. Gonzalez, and H. J. Thomas.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported xMo<sub>6</sub>-anderson heteropolyoxomolydates: Adsorption studies for x=te(vi), al(iii), co(iii), cr(iii) and ni(ii) by drs spectroscopy and tpr analysis. *Ads. Science & Tech.*, 18:591, 2000.
- [210] C. I. Cabello, I. L. Botto, and H. J. Thomas. Reducibility and thermal behaviour of some anderson phases. *Thermochim. Acta*, 232:183, 1994.

- [211] J. Stoczynski and W. Bobinski. Autocatalytic effect in the processes of metal oxide reduction. 1. kinetic model of the reduction. *J. Solid state Chem.*, 92:420, 1991.
- [212] D. Klissurski and R. Dimitrova. Reducibility of metal oxides in hydrogen and strength of oxygen bond in their surface layer. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63:590, 1990.
- [213] G. R. Bertolini, V. Vetere, M. A. Gallo, M. Muñoz, M. L. Casella, L. Gambaro, and C. I. Cabello. Composites based on modified clay assembled rh(iii)-heteropolymolybdates as catalysts in the liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde. *Comptes Rendus de Chimie*, 19:1174–1183, 2016.
- [214] G. Bertolini, C. Cabello, M. Muñoz, M. Casella, D. Gazzoli, Ida Pettiti, and G. Ferraris. Catalysts based on rh(iii)-hexamolybdate  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and their application in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366:109–115, 2013.
- [215] Baijun Liu, Lianhai Lu, Tianxi Cai, and Katsuyoshi Iwatani. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over raney cobalt catalysts modified with salts of heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General*, 180:105–111, 1999.
- [216] D.D. Eley, Herman Pines, and Paul B. Weisz, editors.
- [217] P. Gallezot and D. Richard. Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. *Journal Catalysis Reviews Science and Engineering*, 40:81–90, 1998.
- [218] Jacek Kijenski and Piotr Winiarek. Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over pt catalysts deposited on monolayer supports. *Applied Catalysis A: General*, 193:L1–L4, 2000.
- [219] F. Delbecq and P. Sautet. Competitive cc and co adsorption of  $\alpha$ -unsaturated aldehydes on pt and pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: A theoretical. *Journal of Catalysis*, 152:217–236, 1995.

- [220] I. Kroschwitz, editor. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, New York, 1992.
- [221] A.M.C.F. Castelijns, J.M. Hogeweg, and S.P.J.M. van Nispen. Process for the preparation of 3-phenylpropionic acid, April 16 1997. US Patent 5786507.
- [222] A.M.C.F. Castelijns, J.M. Hogeweg, and S.P.J.M. van Nispen. Process for the preparation of 3-phenylpropionic acid, April 16 1997. US Patent 5786507.
- [223] K. Nakano. Alumina powders and their prices. *Ceramics*, 36:248–253, 2001.
- [224] K. A. Evans. The manufacture of alumina and its use in ceramics and related applications. *Key Eng. Mater.*, 489:122–124, 1996.
- [225] Takashi Shirai, Hideo Watanabe, Masayoshi Fuji, and Minoru Takahashi. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. -, 9:23–31, 2009.
- [226] K. Wefers and C. Misra. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1 edition, 1987.
- [227] Dalmon J.A. and Martin G.A. Hydrogenolysis of  $c_2h_6$ ,  $c_3h_8$  and  $n-c_4h_{10}$  over silica-supported nickel-copper catalysts. *Journal of Catalysis*, 66:214–221, 1980.
- [228] Chih-Wei Tang, Chen-Bin Wang, and Shu-Hua Chien. Characterization of cobalt oxides studied by ft-ir, raman, tpr and tg-ms. *Thermochimica Acta*, 473:67–73, 2008.





## Técnica DLS

Además de los diferentes soportes del tipo aluminosilcatos, tales como las zeolitas y arcillas (Montmorillonitas natural y sintéticas K10 y K30), para expandir el alcance de la técnica DLS propuesta como alternativa para la caracterización textural de materiales se utilizaron otros materiales (arcillas, alúminas y sílices).

### A.1 Materiales adicionales utilizados

#### A.1.1 Arcillas (Bentonitas)

La palabra Arcilla proviene del latín “argilla”, la cual a su vez proviene del griego “argos” o “argilos” que significa blanco y se define basado en el color utilizado para la cerámica. Sin embargo en edafología y sedimentología se utiliza para describir un material con tamaño menor a  $2 \mu\text{m}$  que identifica un material heterogéneo, compuesto de materiales propios de la arcilla y otras sustancias incluyendo, fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Desde el punto de vista químico la arcilla se designa a una serie de sustancias que frecuentemente se relacionan con el caolín y son de composición muy variable, incluyendo, Si, Al, Fe, elementos alcalinos y alcalinotérreos.

Finalmente por mineral de arcilla se comprende esencialmente a los aluminosilcatos hidratados cristalinos, algunos con sustitución total o parcial del aluminio por el magnesio o hierro y que incluyen como sustituyentes, en ciertos casos, elementos alcalinos o alcalinotérreos [139].

Todos los filosilcatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran

con la granulometría adecuada, incluyendo minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) que pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las  $2 \mu\text{m}$  [140, 141].

En lo que respecta al tipo de silicatos laminares se pueden reconocer dos tipos básicos de bloques de construcción, uno correspondiente a capas de tetraedros  $\text{TO}_4$  (compartiendo tres vértices) y el otro a capas de octaedros unidos por aristas formados por átomos metálicos coordinados a átomos de O ó iones OH, en los que no participa el elemento silicio. Las posibles modificaciones estructurales que permiten estas estructuras, están referidas casi exclusivamente a la forma en que cada capa básica participa en la estructura de la red cristalina [141].

#### Modificación de las Arcillas

Se utilizaron seis muestras de las cuales dos corresponden a minerales naturales bentonita (**Ben**) y caolinita (**Cao**), de procedencia Argentina (proporcionada por la empresa minera MINMARCO S.A.). Una de estas muestras corresponde a la bentonita pilareada por lo que se denominara **PILC** [141, 190, 191, 215–219]; la cuarta muestra corresponde a una muestra de bentonita modificada a la cual se le modifíco para obtener una especie porosa (porous clay heterostructures) y por tanto se denominara **PCH** [141, 220].

Finalmente las dos últimas muestras que denominaremos **PILCFun** y **PCHFun** corresponden a modificaciones en la superficie a las dos muestras anteriores (PILC y PCH), realizando una funcionalización mediante el empleo de surfactantes (3-aminopropil)-trimetoxisilano ) [141, 221, 222].

Otras muestras de arcillas utilizadas corresponden a tres montmorillonitas una de ellas natural (**Mont**) y dos más comerciales K10 (**K10**) y K30 (**K30**). La principal diferencia entre estas dos arcillas es el porcentaje de  $\text{SiO}_2$  presente en las muestras de K10 con respecto a las K30. Otra diferencia importante se encuentra en la superficie específica y el pH que es menor en el caso de la arcilla K10 [142, 143]. Es importante destacar que la montmorillonita K10 es por mucho la más utilizada por su sencilla manipulación [143–145].



### A.1.2 Alúminas

El óxido de aluminio (alúmina;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tiene ventajas tales como sus propiedades térmicas, químicas y físicas. Cuando se compara con varios materiales cerámicos, es ampliamente utilizado para ladrillos refractarios, abrasivos e integrados y paquetes de circuitos. Industrialmente, más de 45 millones de toneladas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se producen en el mundo, los que son fabricados principalmente por el método de Bayer, y se consumen alrededor de 40 millones de toneladas por refinación de aluminio [1]. Además unos 5 millones de toneladas se producen con grado químico y se utilizan para diversos fines. Para producir polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la calidad necesaria para ser utilizada como material cerámico, se han desarrollado varios métodos de fabricación además del método Bayer [223–225].

Dependiendo de las aplicaciones de la alúmina, ésta se clasifica en diferentes grados. Los grados comerciales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a menudo se dividen en: fundición, calcinado (molido o sin moler), soda baja, reactiva, tabular, activada, catalítica y de alta pureza. Estos difieren en su tamaño de partícula, morfología, contenido de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e impurezas [225]. Para la estructura cristalina, hay muchas formas ( $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\rho$ ).  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la forma más estable de los compuestos formados entre el aluminio y el oxígeno, y es el producto final de los tratamientos térmicos o de deshidroxilación de todos los hidróxidos [226].

#### Modificación de las Alúminas

Se analizaron muestras de diferentes alúminas. Dos de ellas, se obtuvieron a partir de la calcinación de un precursor de alúmina [ $\text{Al}(\text{OH})_n$ ] a diferentes temperaturas para obtener un soporte de propiedades texturales adecuadas para su impregnación. Ellas fueron tratadas térmicamente a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y  $480\text{ }^\circ\text{C}$ , las que fueron rotuladas como **A** y **A(I)**, respectivamente. Por otra parte, se estudiaron además, otras dos muestras diferentes de origen comercial (óxidos de Al(III) de fase gamma):  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  esferalite denominadas **E(I)** y **E(II)**. Finalmente, la última muestra estudiada, corresponde también a una muestra de origen comercial (**K**).

### A.1.3 Sílices

La sílice ( $\text{SiO}_2$ ) está conformada por una red tridimensional en la cual cada átomo de Si se encuentra unido a 4 átomos de  $\text{O}_2$  y cada átomo de  $\text{O}_2$  a 2 átomos de Si. se encuentra comúnmente en la naturaleza como arenisca, arena de sílice o cuarcita. Es el material de partida para la producción de vidrios de silicato y cerámica. La sílice es uno de los materiales de óxido más abundantes en la corteza terrestre. Puede existir en una forma amorfa (sílice vítrea) o en una variedad de formas cristalinas. A menudo se produce como un producto de oxidación no cristalina en la superficie del silicio o compuestos de silicio.

Hay tres formas cristalinas de sílice; Cuarzo, tridimita, cristobalita y hay dos variaciones de cada uno de estos (alto y bajo). La sílice es un óxido de metal del grupo IV, que tiene buena resistencia a la abrasión, aislamiento eléctrico y alta estabilidad térmica. Es insoluble en todos los ácidos con la excepción del fluoruro de hidrógeno (HF).

La sílice es un material cerámico bastante utilizado tanto como precursor de la fabricación de otros productos cerámicos como material por sí solo.

#### Modificación de las Sílices

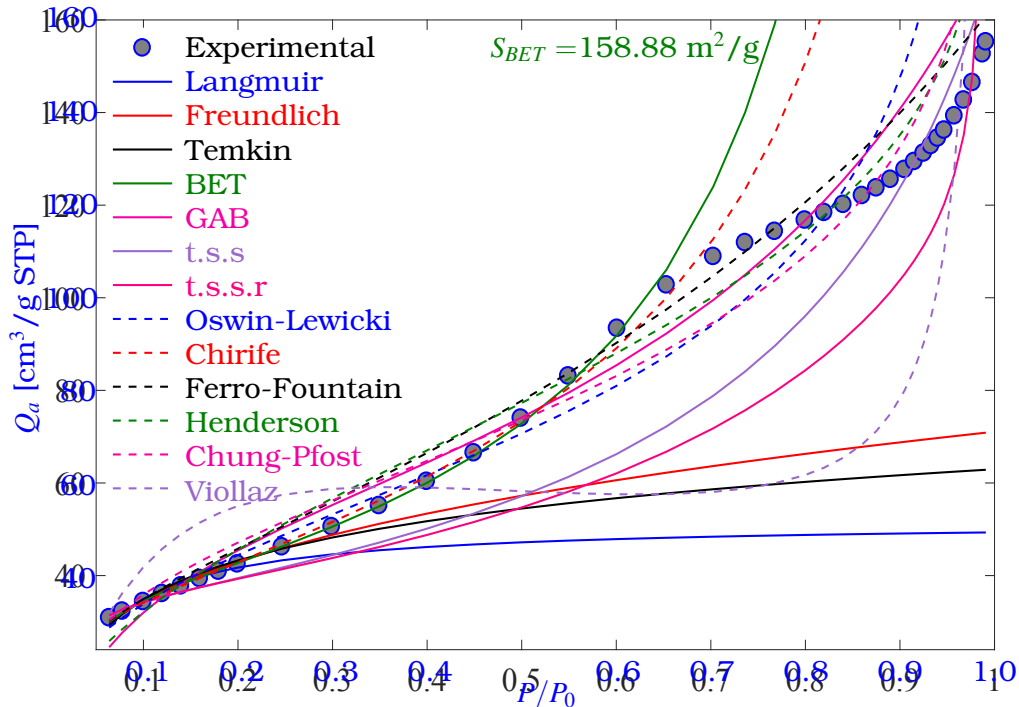
En el caso de las sílices se utilizaron tres tipos de muestra de sílica-gel, dos de las cuales son comerciales con diferentes características texturales: aerosil Degussa (**D**) y Kieselgel-Merck (**K**). La otra muestra corresponde a la aerosil Degussa tratada de acuerdo a un procedimiento publicado por Dalmon y Martín (**Dt**) [227].

## A.2 Isothermas de adsorción

Para las muestras de arcillas, aluminas y sílices antes descritas se realizaron mediciones experimentales de la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido (técnica de adsorción de  $\text{N}_2$ ). Estos valores experimentales se ajustaron utilizando las diversas isothermas teoricas descritas en el capítulo 1, a fin de investigar cual de estas ajusta mejor los valores experimentales.

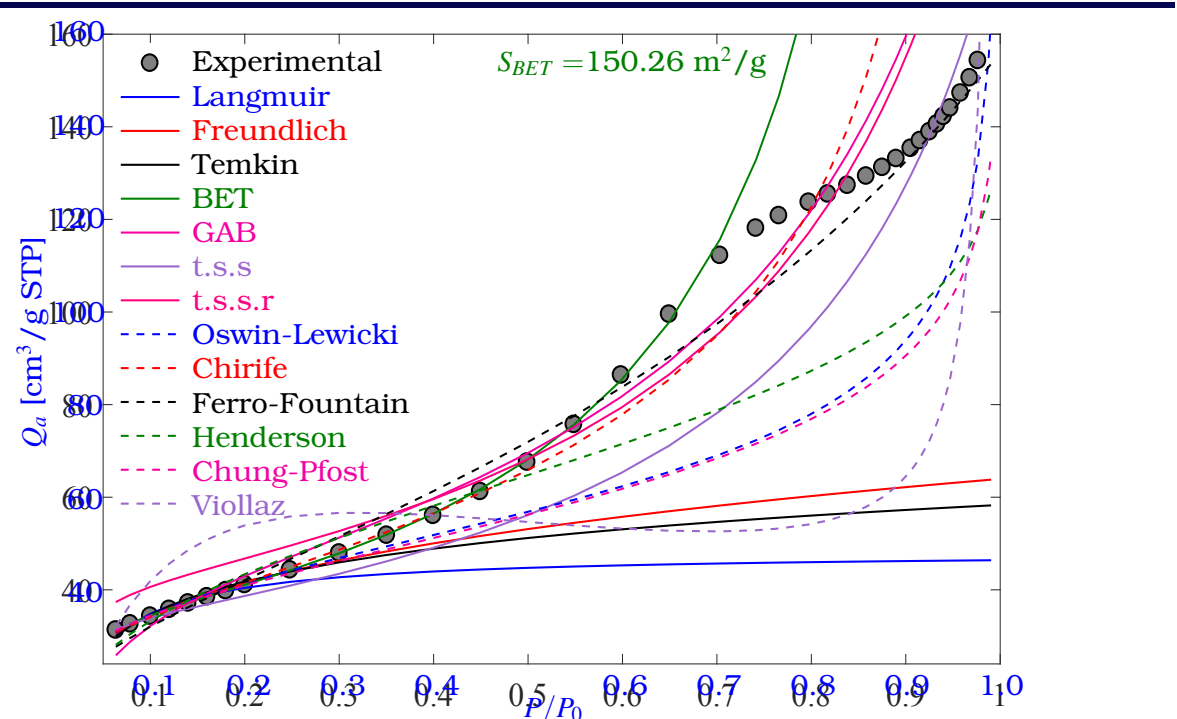
### A.2.1 Isothermas experimentales alúminas

Se estudiaron las cinco muestras de alúmina antes descritas (A, A(I), E(I), E(II) y K). En las Figuras A.1-A.5 se muestra la representación gráfica de los diferentes modelos de isoterma. En ellas se puede observar que no todas pueden describirse adecuadamente por un solo modelo de isoterma.

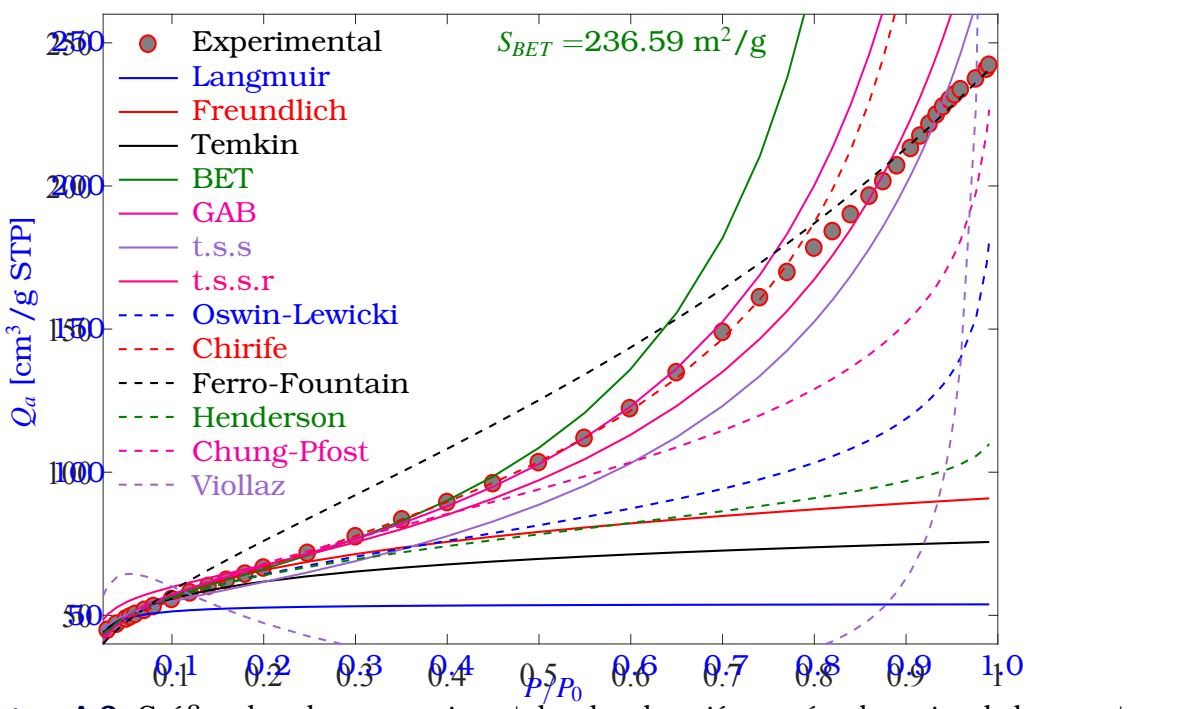


**Figura A.1:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos azules de la muestra de alúmina (A) y ajustes con diferentes modelos de isoterma.

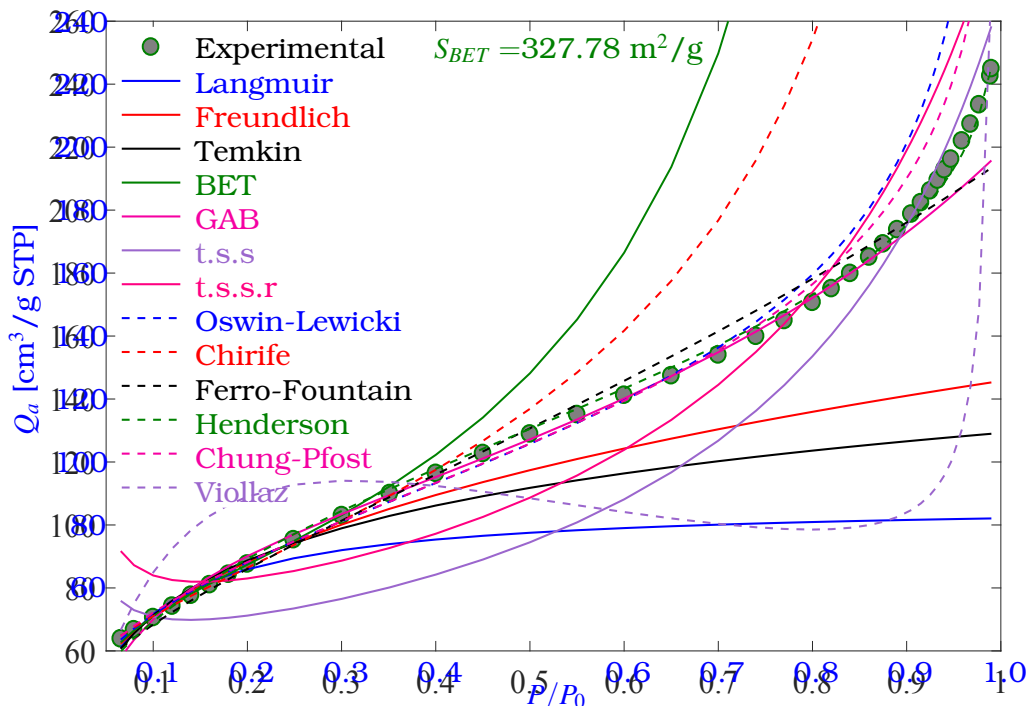
Por ejemplo el modelo BET es el más adecuado para describir las dos primeras muestras, mientras que para describir el comportamiento de la isoterma experimental las otras tres muestras, los modelos de isoterma más adecuados son los de Chirife, Henderson y GAB respectivamente.



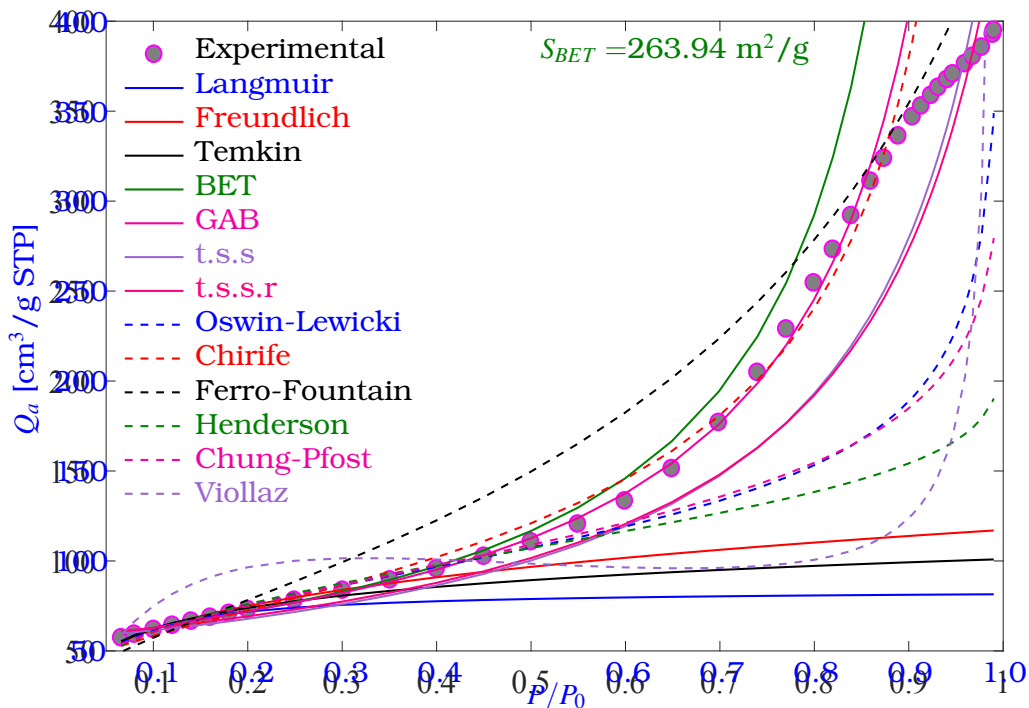
**Figura A.2:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos negros de la muestra de alúmina (Al) y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



**Figura A.3:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos rojos de la muestra de alúmina (EI) y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



**Figura A.4:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos verdes de la muestra de alúmina (EII) y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



**Figura A.5:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos magenta de la muestra de alúmina (K) y ajustes con diferentes modelos de isoterma.

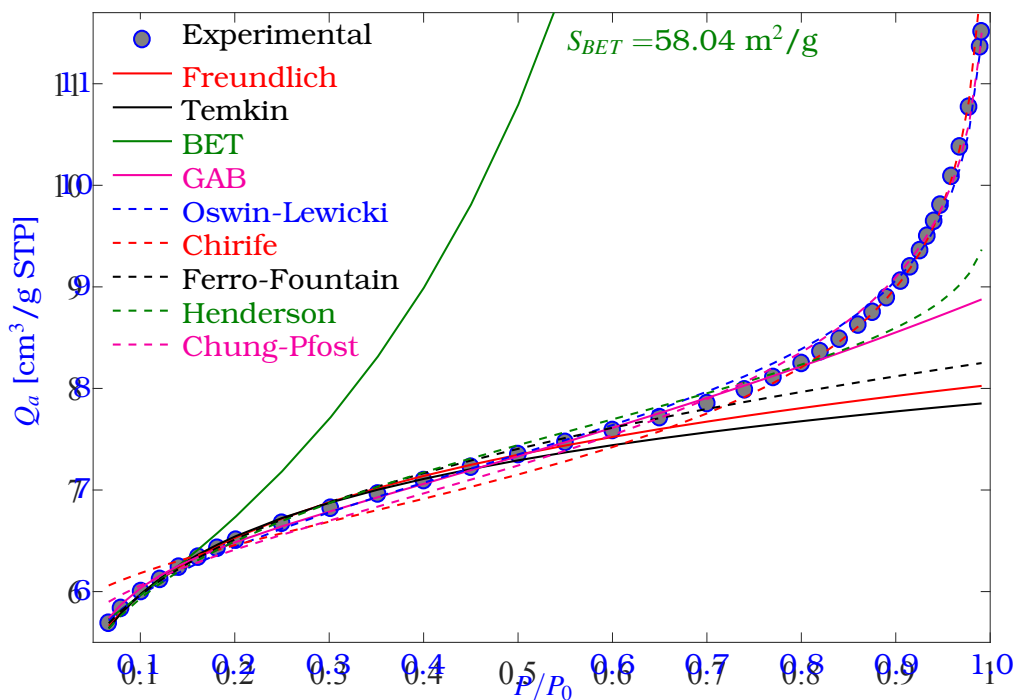
Los valores de la superficie específica obtenidos para cada una de las isothermas que mejor ajusto los valores experimentales de las alúminas, se resumen en la Tabla A.1.

**Tabla A.1:** Superficie específica en  $\text{m}^2/\text{g}$  de todas las muestras estudiadas determinada utilizando el modelo de GAB para las alúminas.

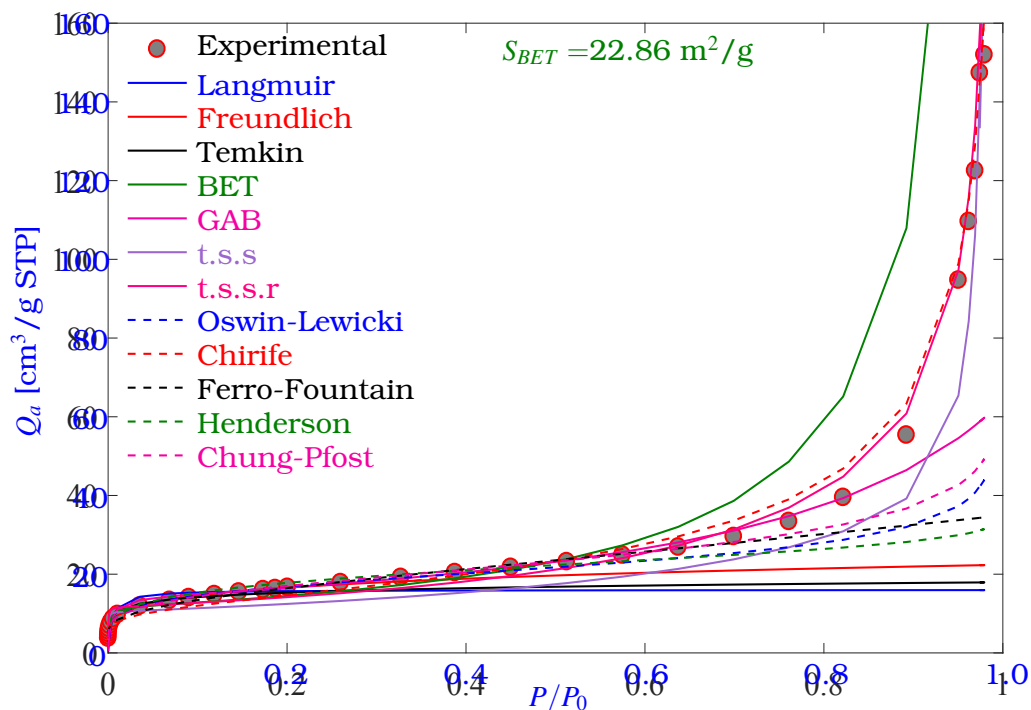
Muestra	A	AI	EI	EII	K
$S_{GAB}$	226.97	191.76	251.48	428.35	259.54

### A.2.2 Isothermas experimentales de Arcillas

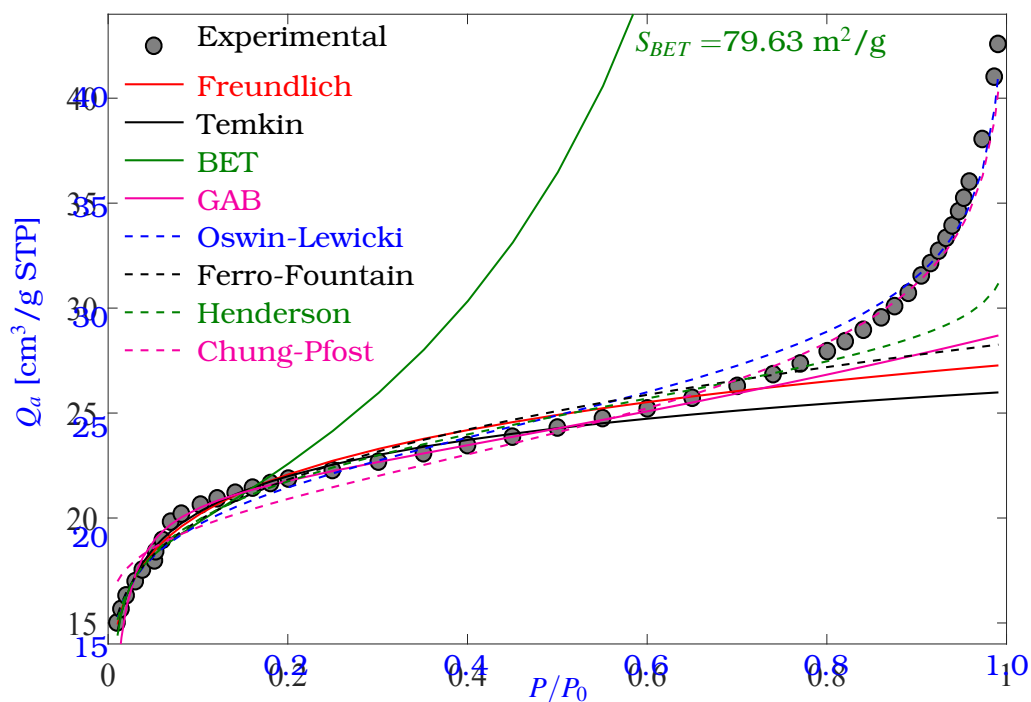
Después de estudiar las seis muestras de arcillas utilizando diferentes modelos de isoterma, en las Figuras A.6-A.11, solo se ilustran los modelos de isoterma teóricos que mejor describen los valores experimentales. En este caso la isoterma que mejor describe el comportamiento experimental de la adsorción de  $\text{N}_2$  resulta ser la de Oswin-Lewicki.



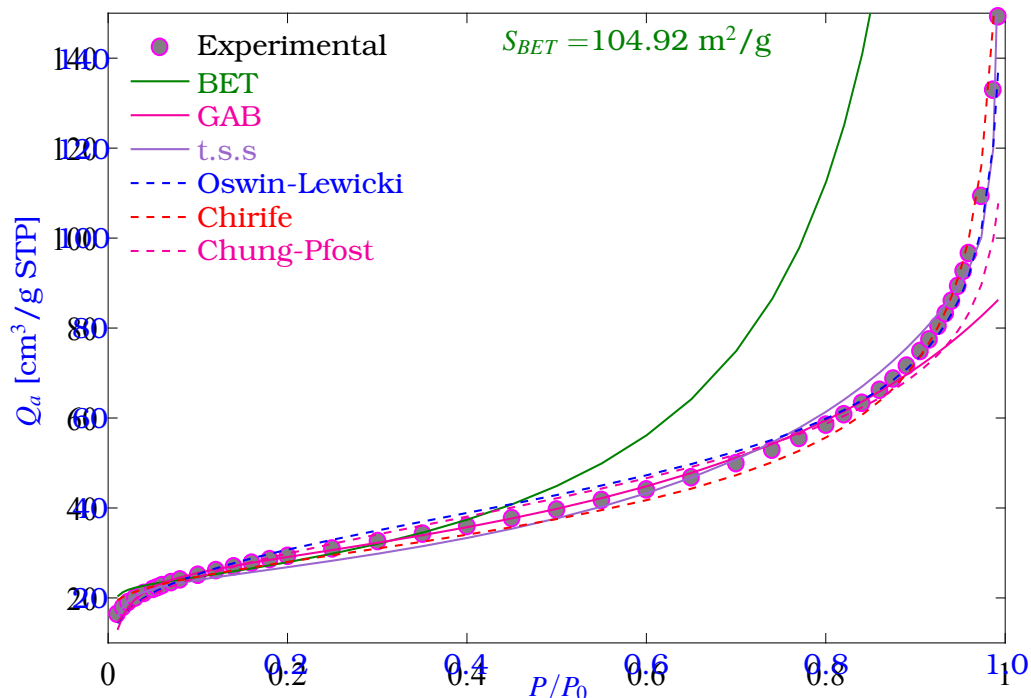
**Figura A.6:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos azules para la muestra tipo bentonita y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



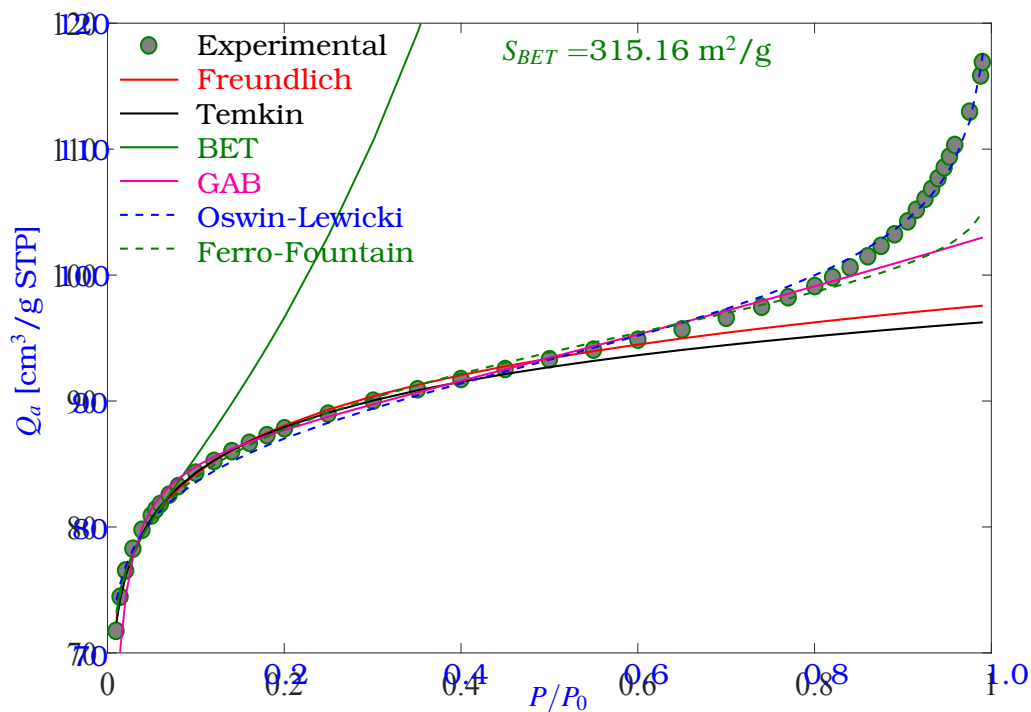
**Figura A.7:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos rojos para la muestra tipo caolinita y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



**Figura A.8:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos negros para la muestra de arcilla PILC y ajustes con diferentes modelos de isoterma.

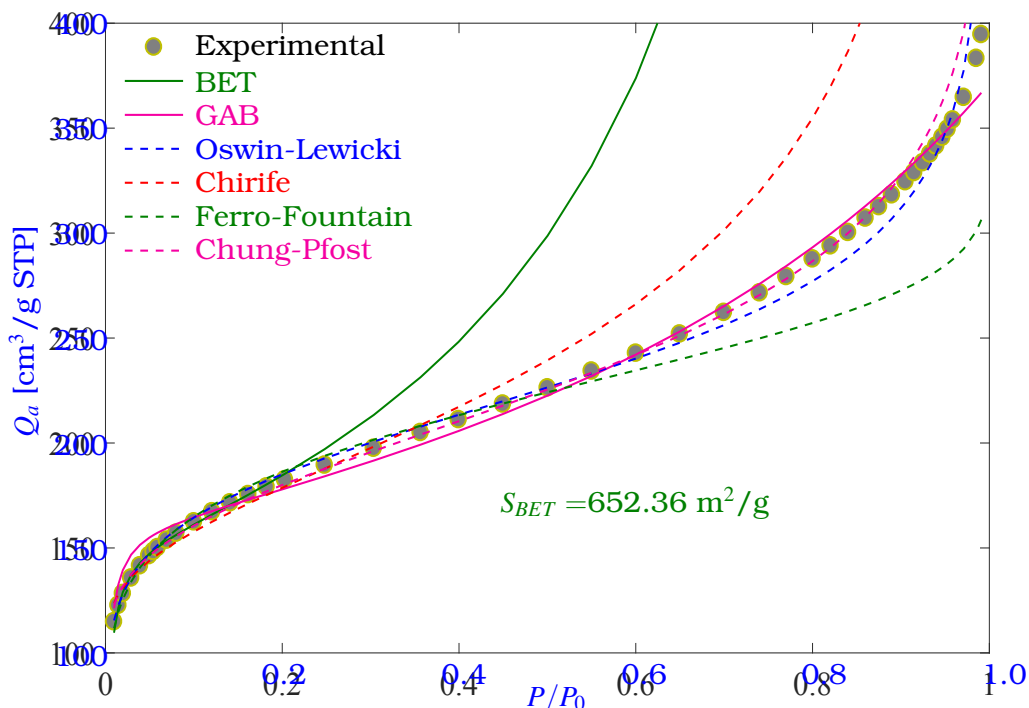


**Figura A.9:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos magenta para la muestra de arcilla PCH y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



**Figura A.10:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos verdes para la muestra de arcilla PILCFun y ajustes con diferentes modelos de isoterma.





**Figura A.11:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos amarillos para la muestra de arcilla PCHFun y ajustes con diferentes modelos de isoterma.

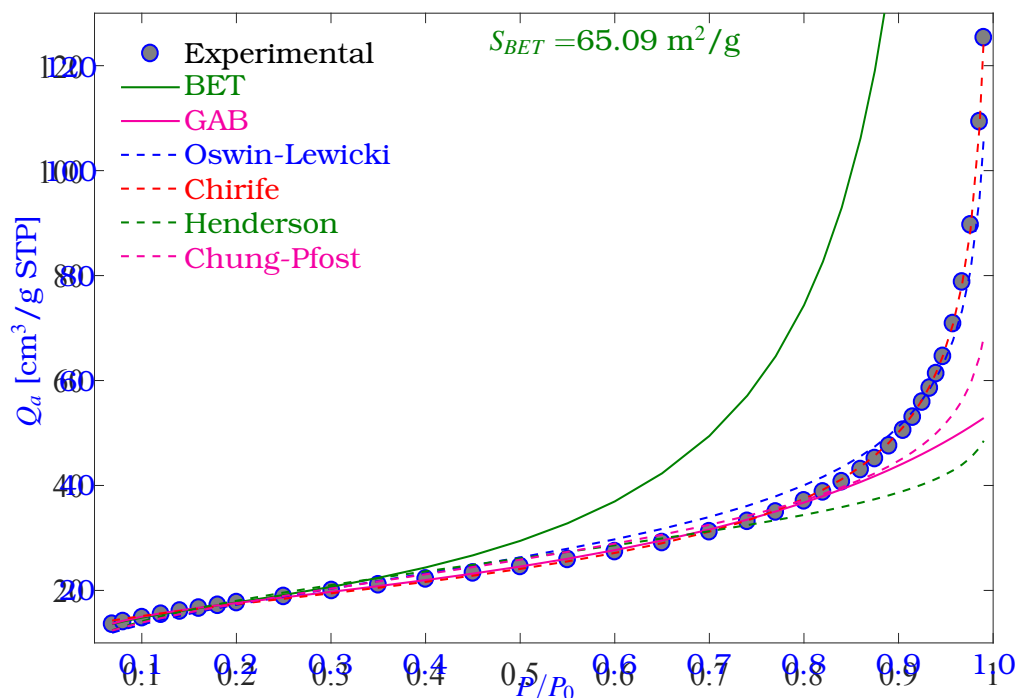
Los valores de la superficie específica obtenidos para cada una de las isotermas que mejor ajusto los valores experimentales de las arcillas, se resumen en la Tabla A.2.

**Tabla A.2:** Superficie específica en  $\text{m}^2/\text{g}$  de todas las arcillas determinada utilizando los modelos de Oswin-Lewicki.

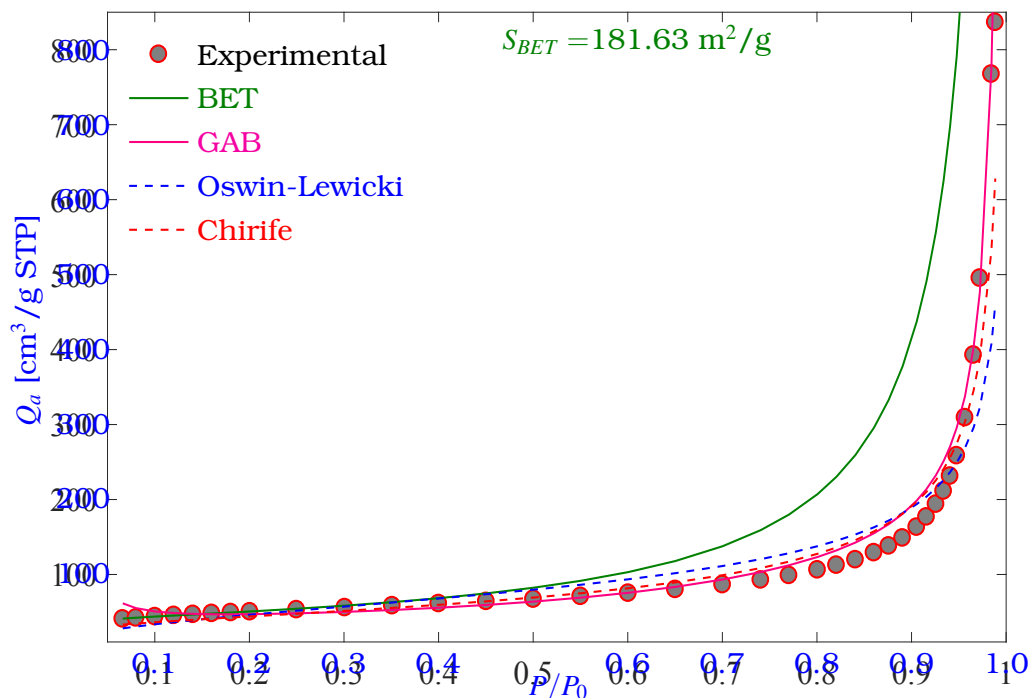
Muestra	Caoli.	Bent.	PILCFun	PCHFun	PILC	PCH
$S_{Osw}$	94.63	32.00	108.34	186.65	406.03	985.77

### A.2.3 Isotermas experimentales de sílices

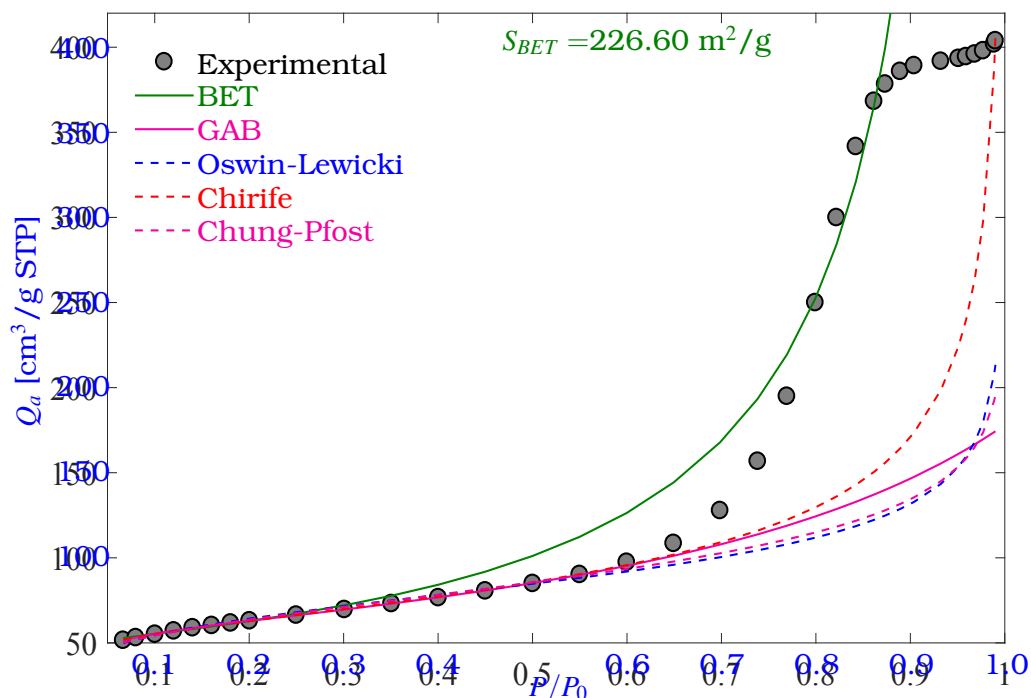
Las tres muestras de sílices estudiadas utilizando diferentes modelos de isoterma, en las Figuras A.12-A.14, solo se ilustran las que mejor describen los valores experimentales. Para estas muestras de sílice la isoterma de Chirife es la que mejor describe el comportamiento en todos los casos.



**Figura A.12:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos azules para la muestra D y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



**Figura A.13:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos rojos para la muestra Dt y ajustes con diferentes modelos de isoterma.



**Figura A.14:** Gráfica de valores experimentales de adsorción en círculos negros para la muestra K y ajustes con diferentes modelos de isoterma.

Los valores de la superficie específica obtenidos para cada una de las isotermas que mejor ajusto los valores experimentales de las sílices, se resumen en la Tabla A.3.

**Tabla A.3:** Superficie específica en  $\text{m}^2/\text{g}$  de todas las sílices estudiadas determinada utilizando los modelos de Chirife.

Muestra	D	Dt	K
$S_{Chi}$	91.00	247.25	325.74

Si bien el modelo de isoterma BET es el más utilizado en la literatura, es claro que en todas las muestras estudiadas en este trabajo (Zeolitas, Alúminas, Arcillas y Sílices) este modelo no reproduce adecuadamente los valores experimentales. Sin embargo al ser la isoterma más utilizada en la literatura, es necesario la determinación de la superficie específica con este método a fin de comparar con los resultados ya reportados. Los valores de las superficies específicas obtenidas utilizando el modelo de isoterma BET se resumen en la Tabla A.4.

**Tabla A.4:** Superficie específica en  $\text{m}^2/\text{g}$  de todas las muestras estudiadas determinada utilizando el modelo de isoterma BET.

Alúminas		Arcillas		Sílices	
A	158.88	Caoli.	58.04	D	65.09
AI	150.26	Bent.	22.86	Dt	181.63
EI	236.59	PILCFun	79.63	K	226.60
EII	327.78	PCHFUn	104.92		
K	263.94	PILC	315.16		
		PCH	652.36		

Como se detallo en el capítulo 3, la superficie específica externa, el volumen y la superficie específica de los microporos, se puede determinar utilizando el método del diagrama  $t$ , utilizando los modelos de Halsey, Harkins-Jura y Kruk, para alúminas, arcillas y sílices, estos parámetros, se resumen en la Tabla A.5.

**Tabla A.5:** Valores de la superficie externa obtenidos por las ecuaciones de Halsey, Harkins-Jura y Harkins-Jura modificada por Kruk.

Alúminas	A	AI	EI	EII	K	
$S_{Ext}^{Hal}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	210.13	176.21	284.64	433.89	288.59	
$S_{Ext}^{H-J}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	184.36	153.80	247.76	379.55	249.18	
$S_{Ext}^{Kru}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	162.74	136.60	231.07	323.78	229.38	
Arcillas	Bento.	Caoli.	PCH	PCHFUn	PILC	PILCFun
$S_{Ext}^{Hal}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	16.21	72.38	692.13	133.68	165.37	80.77
$S_{Ext}^{H-J}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	11.04	52.11	432.80	91.48	76.19	27.69
$S_{Ext}^{Kru}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	17.81	66.72	629.15	116.93	168.23	76.98
Sílices	D	Dt	K			
$S_{Ext}^{Hal}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	80.44	187.33	224.87			
$S_{Ext}^{H-J}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	63.40	144.92	174.40			
$S_{Ext}^{Kru}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	69.44	147.74	185.04			

El volumen de microporos ( $V_{\mu p} = Y_{int}D$ ), obtenido utilizando los tres modelos de Halsey, Harkins-Jura y Kruk, se resumen en la Tabla A.6 para cada una de las muestras (alúminas, arcillas y sílices).

**Tabla A.6:** Valores del volumen de los microporos obtenidos por las ecuaciones de Halsey, Harkins-Jura y Harkins-Jura modificada por Kruk.

Alúminas	A	AI	EI	EII	K	
$V_{\mu p}^{Hal}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-43.01	-27.64	-44.42	-89.49	-36.50	
$V_{\mu p}^{H-J}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-14.64	-3.50	-5.27	-30.38	4.08	
$V_{\mu p}^{Kru}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-28.72	-15.72	-29.95	-54.05	-19.70	
Arcillas	Bento.	Caoli.	PCH	PCHFun	PILC	PILCFun
$V_{\mu p}^{Hal}$ [cm <sup>3</sup> /g]	1.80	-11.07	-66.76	-22.62	54.28	-5.81
$V_{\mu p}^{H-J}$ [cm <sup>3</sup> /g]	5.22	3.41	5.16	91.48	102.38	21.64
$V_{\mu p}^{Kru}$ [cm <sup>3</sup> /g]	0.37	-11.02	-60.50	-19.47	48.04	-6.65
Sílices	D	Dt	K			
$V_{\mu p}^{Hal}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-14.02	-18.10	-17.79			
$V_{\mu p}^{H-J}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-0.40	14.62	21.32			
$V_{\mu p}^{Kru}$ [cm <sup>3</sup> /g]	-12.00	-6.70	-7.76			

Para la superficie de microporos ( $S_{\mu p}$ ), descrita como la diferencia entre la superficie específica total menos la superficie específica externa ( $S_{\mu p} = S_{total} - S_{ext}$ ), donde  $S_{total}$  es la superficie obtenida utilizando el modelo de isoterma BET o cualquier otra isoterma adecuada. Un resumen de los valores de la superficie específica de los microporos utilizando el modelo de isoterma BET para las alúminas, arcillas y sílices se muestra en la Tabla A.7

**Tabla A.7:** Valores de la superficie de microporos obtenidos por el modelo de isoterma BET y las ecuaciones de Halsey, Harkins-Jura y Harkins-Jura modificada por Kruk.

Alúminas	A	AI	EI	EII	K	
$S_{BET} - S_{Ext}^{Hal}$ [m <sup>2</sup> /g]	-51.25	-25.95	-48.05	-106.11	-24.65	
$S_{BET} - S_{Ext}^{H-J}$ [m <sup>2</sup> /g]	-25.48	-3.54	-11.17	-51.77	14.76	
$S_{BET} - S_{Ext}^{Kru}$ [m <sup>2</sup> /g]	-3.86	13.66	5.52	4.00	34.56	
Arcillas	Bento.	Caoli.	PCH	PCHF <sub>un</sub>	PILC	PILCF <sub>un</sub>
$S_{BET} - S_{Ext}^{Hal}$ [m <sup>2</sup> /g]	6.65	-14.34	-39.77	-28.76	149.79	-1.14
$S_{BET} - S_{Ext}^{H-J}$ [m <sup>2</sup> /g]	11.82	5.93	219.56	13.44	238.97	51.94
$S_{BET} - S_{Ext}^{Kru}$ [m <sup>2</sup> /g]	5.05	-8.68	23.21	-12.01	146.93	2.65
Sílices	D	Dt	K			
$S_{BET} - S_{Ext}^{Hal}$ [m <sup>2</sup> /g]	-15.35	-5.70	1.73			
$S_{BET} - S_{Ext}^{H-J}$ [m <sup>2</sup> /g]	1.69	36.71	52.20			
$S_{BET} - S_{Ext}^{Kru}$ [m <sup>2</sup> /g]	-4.35	33.89	41.56			

Como los valores de la superficie específica y el volumen de los microporos no pueden ser negativos, se puede observar que si se utiliza el modelo de isoterma BET, el modelo más adecuado para describir el espesor  $t$  es el de Harkins-Jura. Es importante recordar que la isoterma BET no es la más adecuada para describir las muestras estudiadas. Utilizando el modelo de Harkins-Jura algunos de los valores del volumen de los microporos son negativos.

Utilizando la ecuación propuesta por Dubinin-Radushkevich para la determinación del volumen de los microporos existentes en un material se describe como se puede obtener el volumen y superficie de los microporos presentes en las muestras de alúminas, arcillas y sílices. Los resultados obtenidos utilizando este procedimiento se muestran en la Tabla A.8.

**Tabla A.8:** Valores de la superficie y volumen de microporos obtenidos por el modelo Dubinin- Radushkevich.

Alúminas	A	AI	EI	EII	K	
$V_{\mu p}^{Dub}$ [cm <sup>3</sup> /g]	48.06	45.52	61.01	99.21	80.28	
$S_{\mu p}^{Dub}$ [m <sup>2</sup> /g]	20.92	19.82	26.56	43.18	34.95	
Arcillas	Bento.	Caoli.	PCH	PCHFUn	PILC	PILCFun
Arcillas	Bento.	Caoli.	PCH	PCHFUn	PILC	PILCFun
$V_{\mu p}^{Dub}$ [cm <sup>3</sup> /g]	7.09	14.83	183.09	28.95	90.17	20.75
$S_{\mu p}^{Dub}$ [m <sup>2</sup> /g]	3.09	6.46	79.70	12.60	39.25	9.03
Sílices	D	Dt	K			
$V_{\mu p}^{Dub}$ [cm <sup>3</sup> /g]	20.62	55.83	69.59			
$S_{\mu p}^{Dub}$ [m <sup>2</sup> /g]	8.98	24.30	30.29			

Adicionalmente se explico en el capítulo 2 que otro parámetro indispensable en la descripción de los materiales porosos corresponde a la morfología de los poros, donde el método más aceptado para la determinación del tamaño de los mesoporos corresponde al Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Sin embargo Villarroel et.al muestran que el método BJH tiende a sobre estimar el tamaño de los poros y proponen una versión mejorada en su método denominado VBS, donde utilizan la reconstrucción de la isoterma de adsorción-desorción. Este método propone una corrección que puede hacerse añadiendo simplemente un factor correctivo ( $f_c$ ) a la ecuación BJH estándar, cuyo valor se selecciona para satisfacer un criterio de consistencia propia, es decir, la isoterma reconstruida debe ajustarse a la original. Los valores del volumen de los microporos  $V_{\mu p}$  y del parámetro correctivo, para las muestra de alúminas, arcillas y sílices se resumen en la Tabla A.9.

**Tabla A.9:** Volumen de microporos y  $f_c$  para todos los soportes estudiados.

Alúminas	A	AI	EI	EII	K		
$V_{\mu p}$	0.219152	0.236459	0.376375	0.330894	0.580387		
$f_c$	0.104	0.076	0.143	0.234	0.132		
Arcillas	Bento.	Caoli.	PCH	PCHFun	PILC	PILCFun	
$V_{\mu p}$	0.010046	0.034072	0.547380	0.231925	0.084318	0.044331	
$f_c$	0.412	0.045	0.102	0.000	0.203	0.0146	
Sílices	D	Dt	K				
$V_{\mu p}$	0.076655	0.605831	0.605831				
$f_c$	0.000	0.012	0.120				

### A.3 DLS para alúminas, arcillas y sílices

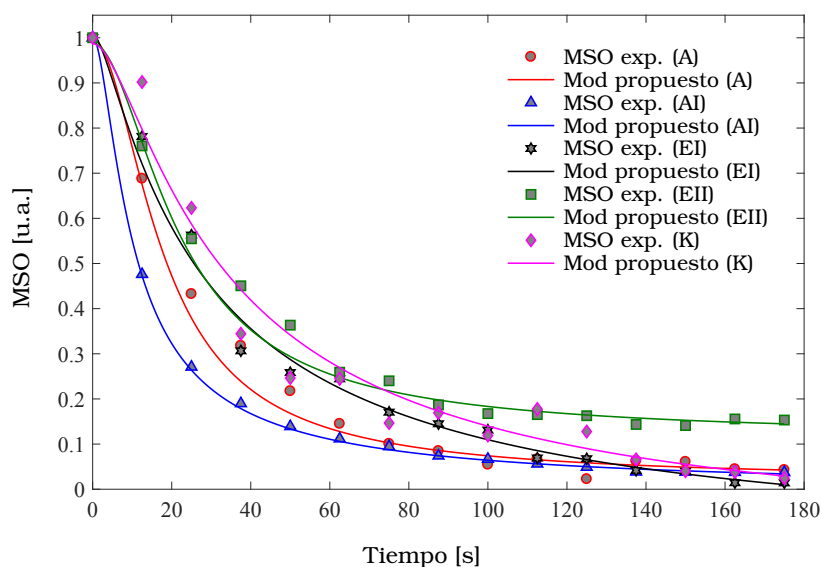
Para estudiar el efecto sobre la higroscopicidad, se estudiaron todas las muestras analizadas mediante adsorción de nitrógeno. En las Figuras A.15-A.17, se muestran los resultados para las muestras de alúminas, arcillas y sílices respectivamente.

Para describir las curvas de evolución del momento de segundo orden en función del tiempo (curvas decrecientes) y poder comparar entre las mismas, se establece el tiempo de decaimiento  $\tau$  como el tiempo que tarda en llegar el momento de segundo orden al 37% de su valor inicial.

Los tiempos característicos para las muestras de alúminas, arcillas y sílices se resumen en la Tabla A.10.

**Tabla A.10:** Tiempos característicos ( $\tau$ ) en segundos de todas las muestras de alúminas, arcillas y sílices, determinados utilizando el modelo propuesto.





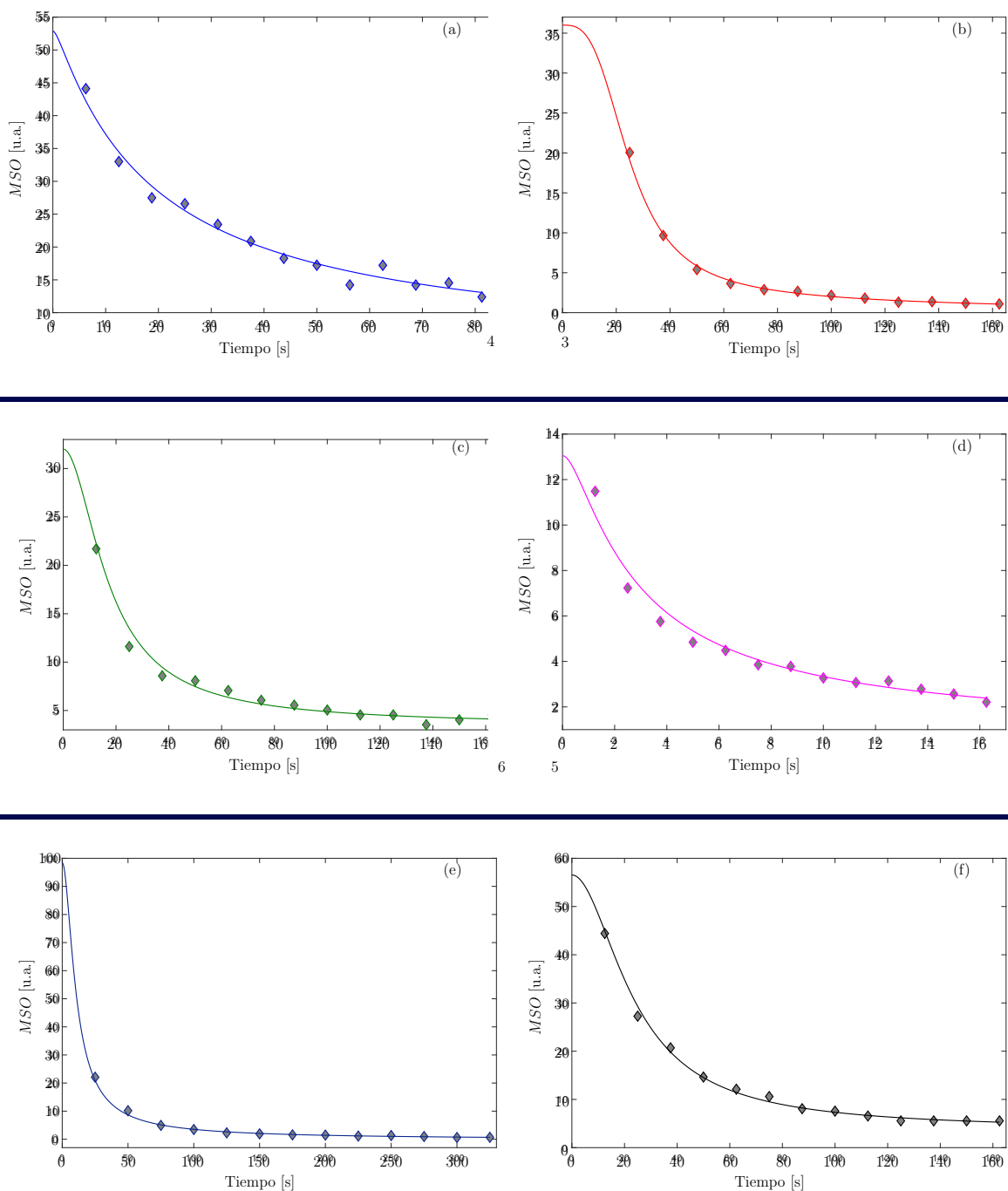
**Figura A.15:** Valores experimentales del momento de segundo orden en función del tiempo para distintas alúminas.

Alúminas		Arcillas		Sílices	
Mues.	$\tau$	Mues.	$\tau$	Mues.	$\tau$
A	41.47	Caolin.	41.12	D	31.82
AI	39.23	Benton.	31.62	Dt	8.98
EI	56.07	PILCFun	35.61	K	6.23
EII	128.45	PCHFUn	29.06		
K	124.22	PILC	15.43		
		PCH	5.83		

### A.3.1 Curva de Calibración

Para utilizar la técnica DLS, como alternativa para la determinación de la superficie específica de diversos materiales, se debe tener una ecuación que una vez determinado el tiempo característico permita el cálculo de la superficie específica (curva de calibración).

En vista de este objetivo, se graficaron las superficies específicas obtenidas utilizando el modelo de isoterma BET en función de los valores de los tiempos característicos de cada una de las muestras estudiadas. Los resultados se



**Figura A.16:** Valores experimentales del momento de segundo orden en función del tiempo para distintas arcillas (a) Caolinita, (b) Bentonita, (c) PCHFun, (d) PCH (e) PILCFun y (f) PILC.

muestran en la Figura A.18, donde se muestran las rectas de ajuste entre ambos valores experimentales. Estas rectas representan una relación que permitiría utilizando la técnica DLS calcular la superficie específica de alúminas (superficies

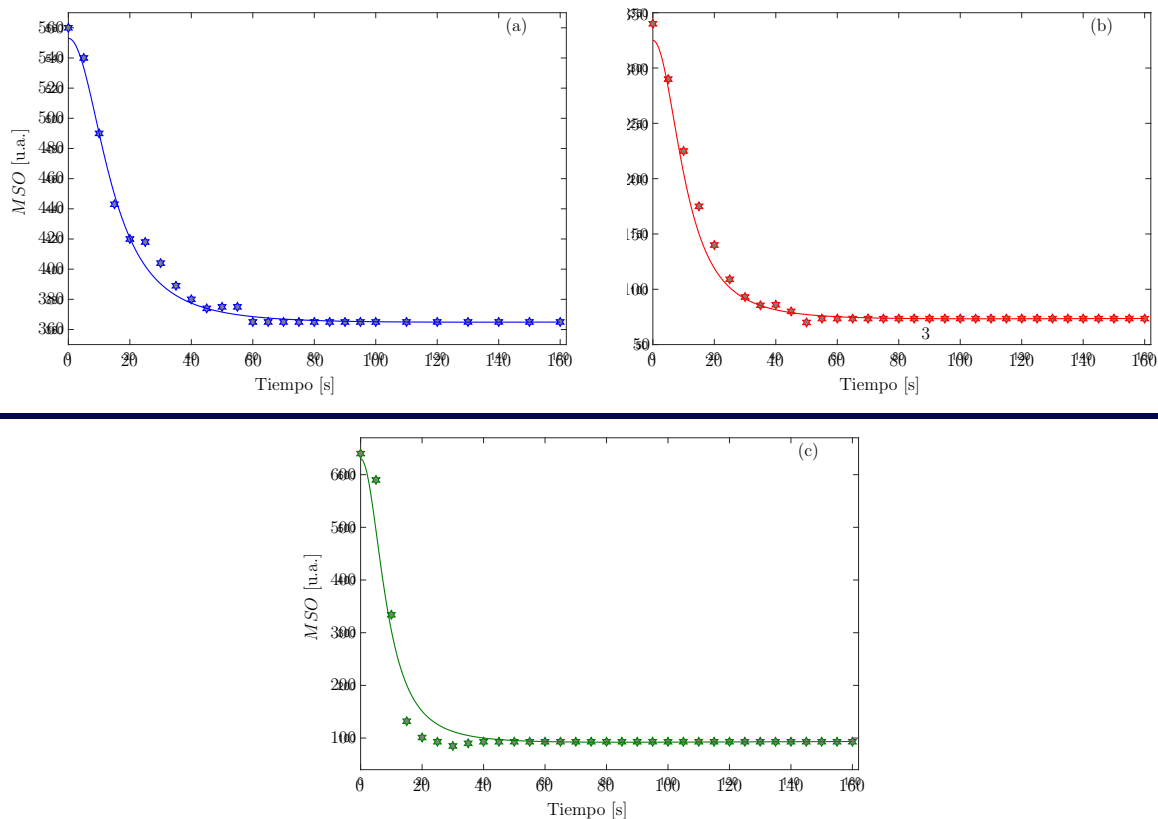


Figura 1: .

Figura 2: .

**Figura A.17:** Valores experimentales del momento de segundo orden en función del tiempo para distintas sílices (a) D (b) Dt y (c) K.

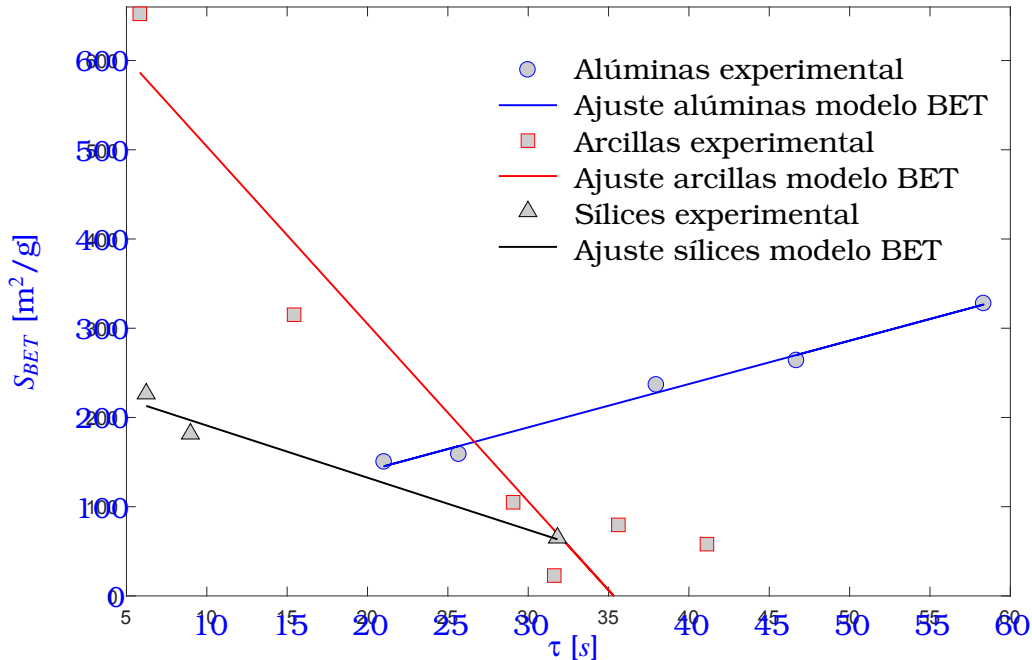
específicas superiores a  $67.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ), arcillas (superficies específicas inferiores a  $603.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y sílices (superficies específicas inferiores a  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

De igual forma se realizaron ajustes entre la superficie específica determinada utilizando los modelos de isoterma más adecuados para cada una de las muestras y el tiempo característico. Un resumen de las rectas de calibración obtenidas para las alúminas:

$$S_{BET} = (4.86 \pm 0.28)\tau + (43.20 \pm 11.44) \quad (\text{A.1})$$

$$S_{GAB} = (3.63 \pm 1.11)\tau + (53.86 \pm 44.92) \quad (\text{A.2})$$

para las arcillas:



**Figura A.18:** Relación entre la superficie específica y el tiempo característico de las alúminas, arcillas y sílices.

$$S_{BET} = (-17.00 \pm 3.32)\tau + (655.00 \pm 96.51) \quad (\text{A.3})$$

$$S_{Osw} = (-17.32 \pm 3.85)\tau + (669.65 \pm 112.10) \quad (\text{A.4})$$

y para las sílices:

$$S_{BET} = (-5.84 \pm 1.03)\tau + (249.37 \pm 20.08) \quad (\text{A.5})$$

$$S_{Chi} = (-5.79 \pm 1.40)\tau + (245.68 \pm 27.11) \quad (\text{A.6})$$

## A.4 Conclusiones

Como complemento a los materiales soporte caracterizados en el capítulo 3, Se caracterizaron muestras de arcillas, sílices y alúminas, utilizando la técnica de adsorción de nitrógeno. Para este análisis se determinando la isoterma teórica más adecuada para reproducir los valores experimentales. Determinando la

superficie específica definida por la isoterma más adecuada y por la isoterma BET. Se determinó la superficie específica y volumen de los microporos así como la superficie específica externa de las muestras estudiadas.

Se plantea la técnica DLS, como método alternativo para la determinación de la superficie específica de las muestras. Para lograr este objetivo primero se determina el momento de inercia de las muestras en función del tiempo luego utilizando el modelo propuesto para la adsorción de agua se ajustan los valores experimentales. Utilizando estos ajustes se determinaron los tiempos característicos de todas las muestras, los cuales al ser graficados en función de la superficie específica obtenida por adsorción de nitrógeno, permitieron obtener curvas de calibración utilizables en próximas muestras en la determinación de la superficie específica.

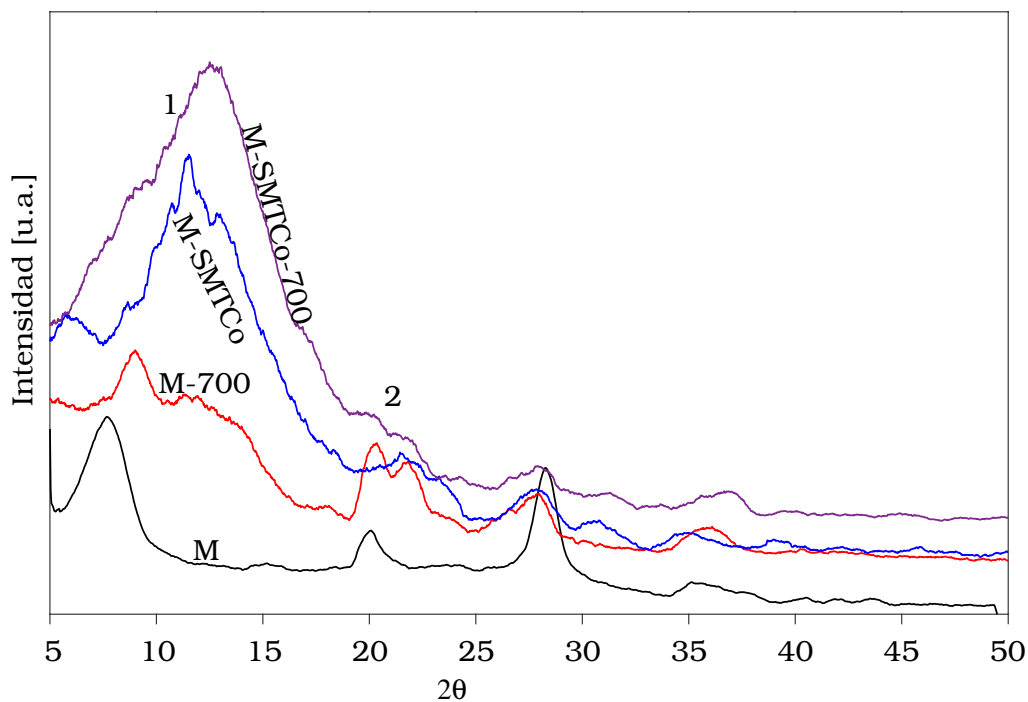


# B

## DRXs y FTIRs para materiales híbridos

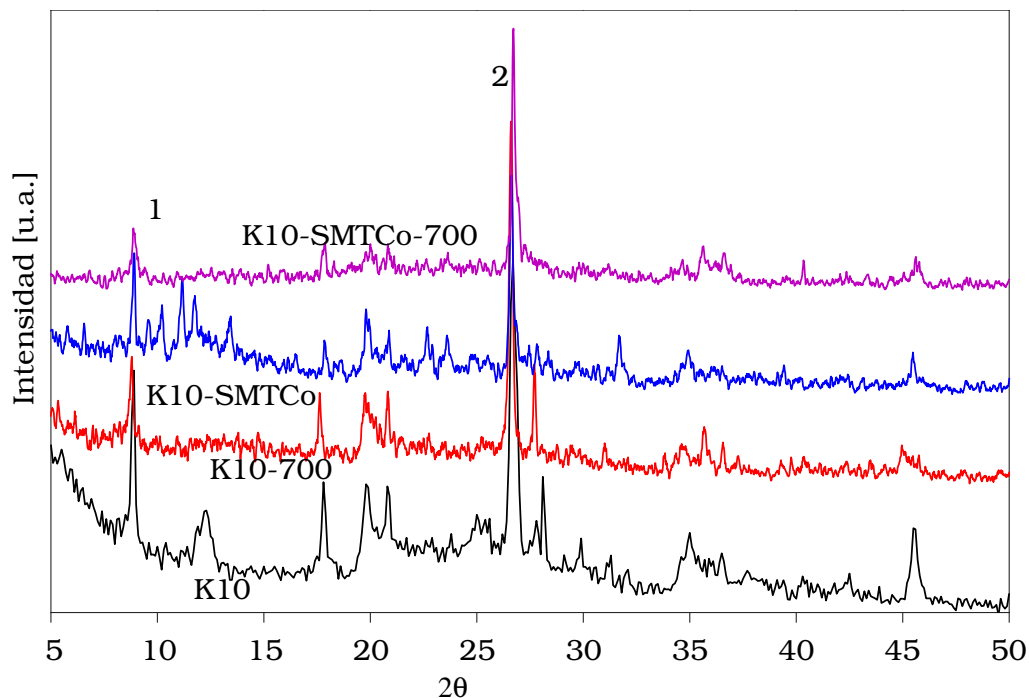
### B.1 Difracción de rayos X

En la Figura B.1 se muestran los diagramas DRX de la montmorillonita natural, la montmorillonita natural a 700 °C, el complejo **1** soportado sobre la montmorillonita natural y el complejo **1** soportado sobre la montmorillonita natural a 700 °C.



**Figura B.1:** Diagramas DRX de la montmorillonita natural, la montmorillonita natural a 700°C y del complejo **1** soportado por la montmorillonita.

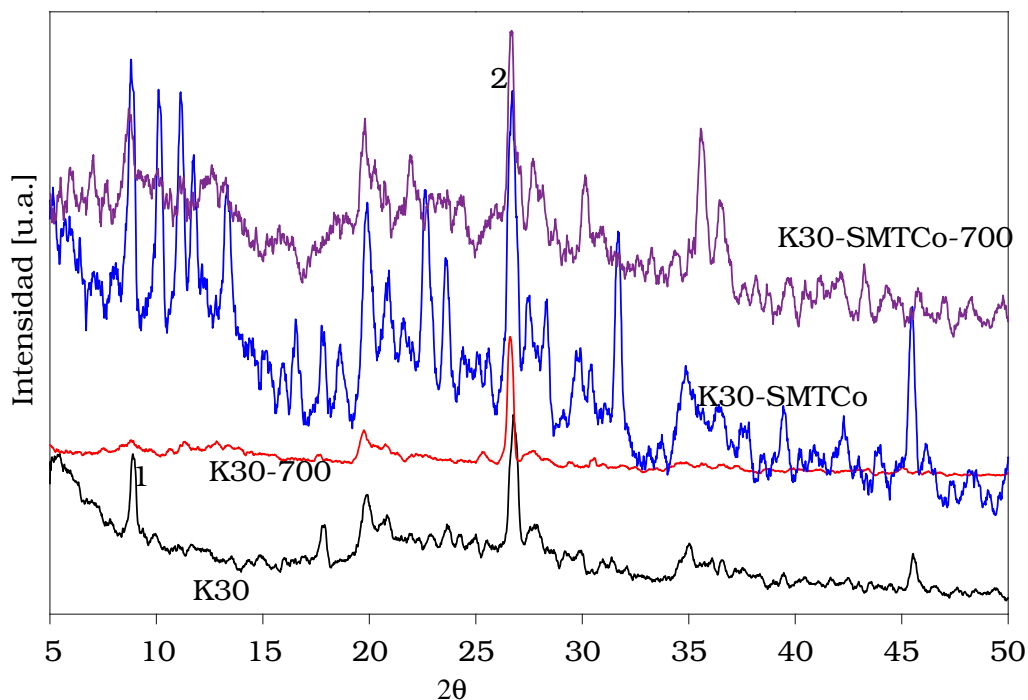
En la Figura B.2 se muestran los diagramas DRX de la montmorillonita sintética K10, la montmorillonita sintética K10 a 700 °C, el complejo **1** soportado sobre la montmorillonita sintética K10 y el complejo **1** soportado sobre la montmorillonita sintética K10 a 700 °C.



**Figura B.2:** Diagramas DRX de la montmorillonita sintética K10, la montmorillonita sintética K10 a 700°C y del complejo **1** soportado por la montmorillonita sintética K10.



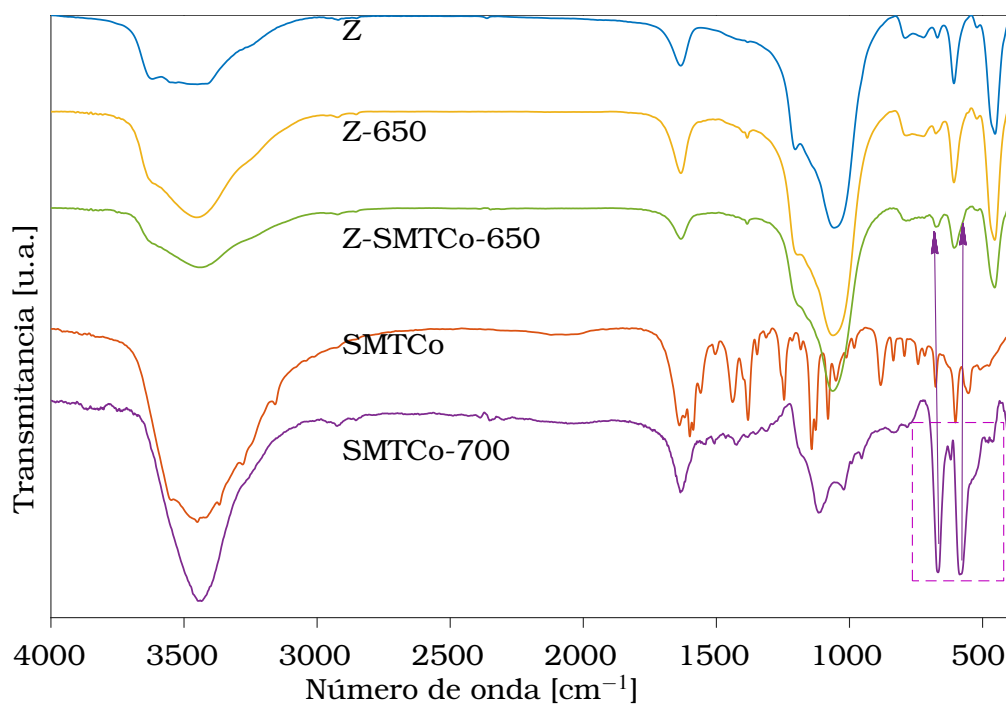
En la Figura B.3 se muestran los diagramas DRX de la montmorillonita sintética K30, la montmorillonita sintética K30 a 700 °C, el complejo **1** soportado sobre la montmorillonita sintética K30 y el complejo **1** soportado sobre la montmorillonita sintética K30 a 700 °C.



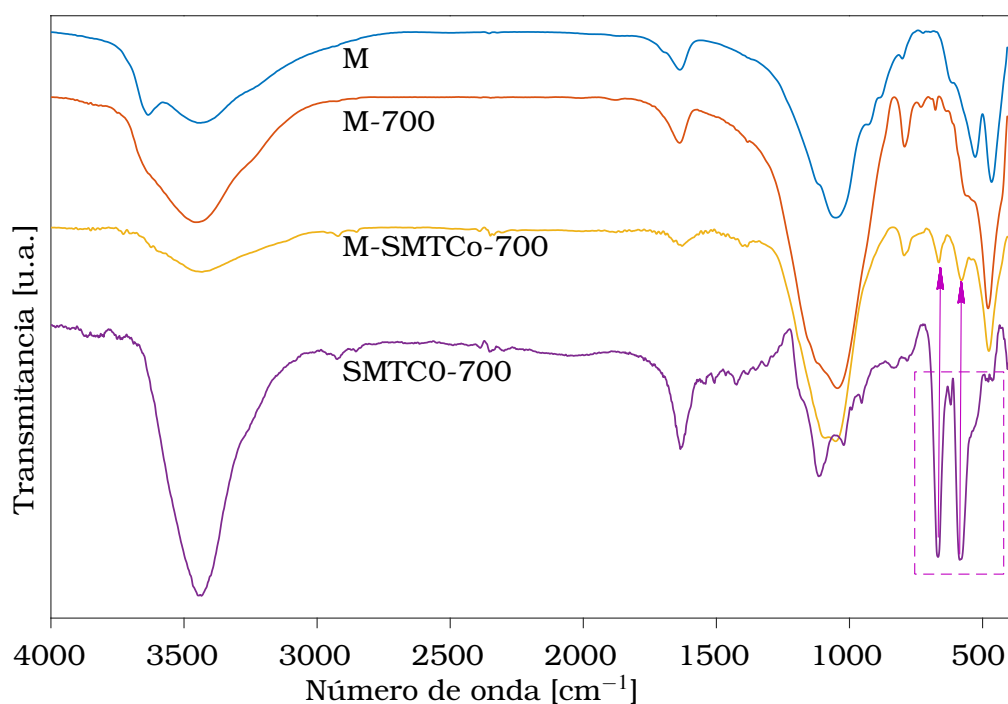
**Figura B.3:** Diagramas DRX de la montmorillonita sintética K30, la montmorillonita sintética K30 a 700°C y del complejo **1** soportado por la montmorillonita sintética K30.

## B.2 FTIRs

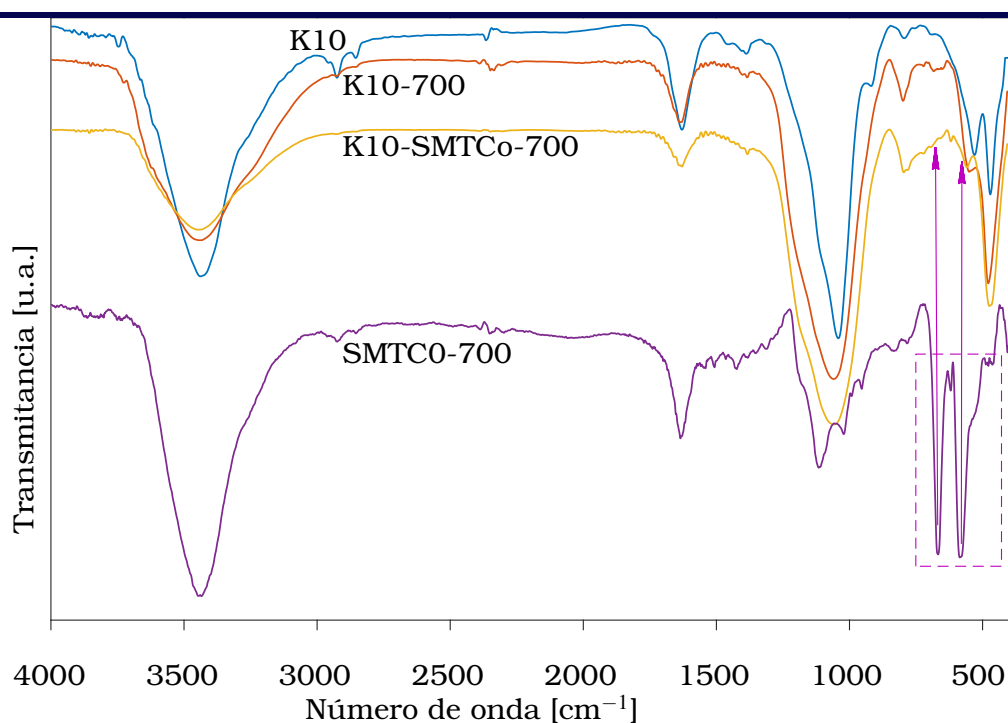
En la Figura B.4, se observan los espectros FTIR de la zeolita natural, la zeolita tratada térmicamente a 650°C, del complejo soportado por la zeolita y modificado por el BzCl, del complejo **1** y del complejo **1** a 700°C. Se muestran en el recuadro las bandas de los óxidos en el complejo [228] producto de la calcinación, estas bandas también aparecen en el complejo soportado por la zeolita natural tratado térmicamente (se muestra con flechas en la Figura B.4). Las bandas en la región 500-1700  $\text{cm}^{-1}$  presentes en el complejo **1**, no se observan en el complejo de cobalto soportado por la zeolita natural y tratado térmicamente a 650 °C. Un comportamiento similar (Figuras B.5-B.7) se observa para el complejo soportado por la montmorillonita natural y las sintéticas (K10 y K30) y tratado térmicamente.



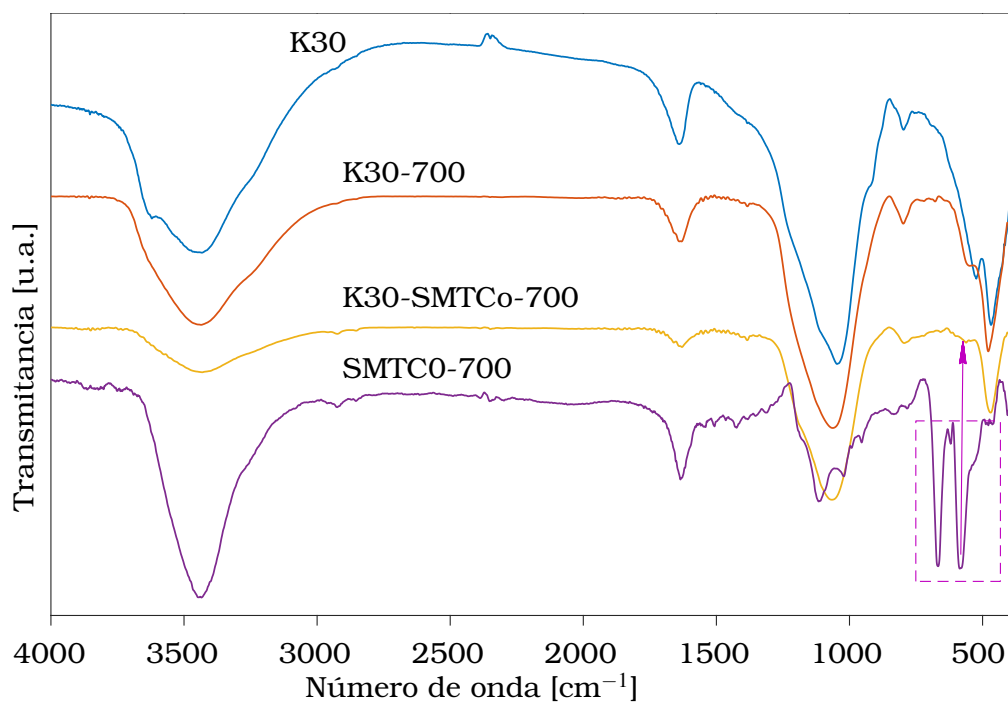
**Figura B.4:** Espectros FTIR de la zeolita (azul), la zeolita tratada térmicamente a 650°C (amarillo), del complejo **1** soportado por la zeolita y tratado térmicamente a 650° (verde), del complejo **1** (rojo) y del complejo **1** a 700° (magenta).



**Figura B.5:** Espectros FTIR de la montmorillonita (azul), la montmorillonita tratada térmicamente a 700°C (rojo), del complejo **1** soportado por la montmorillonita y tratado térmicamente a 700°C (amarillo) y del complejo **1** a 700° (magenta).



**Figura B.6:** Espectros FTIR de la K10 (azul), la K10 tratada térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  (rojo), del complejo **1** soportado por la K10 y tratado térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  (amarillo) y del complejo **1** a  $700^\circ$  (magenta).



**Figura B.7:** Espectros FTIR de la K30 (azul), la K30 tratada térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  (rojo), del complejo **1** soportado por la K30 y tratado térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  (amarillo) y del complejo **1** a  $700^\circ$  (magenta).



# C

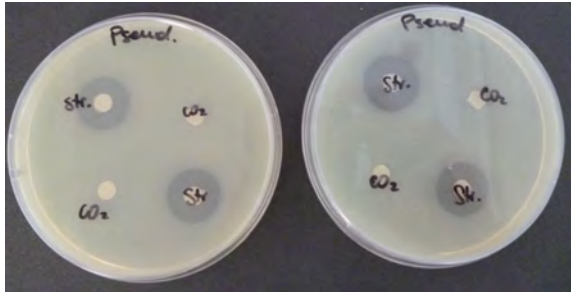
## Pruebas de antibiogramas para la actividad antibacteriana

En la Figura C.1 se muestran fotos de los antibiogramas para la susceptibilidad (sensibilidad o resistencia) de todas las bacterias estudiadas frente a la estreptomicina (control positivo) y la sal de sulfato de cobalto bivalente ( $\text{CoSO}_4$ ).

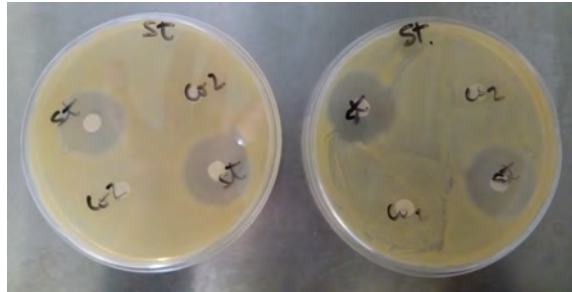
En las Figuras C.2 y C.3 se muestran fotos de los antibiogramas para la susceptibilidad de todas las bacterias estudiadas frente a los materiales híbridos detallados en la Tabla C.1.

**Tabla C.1:** Números asignados a los materiales híbridos

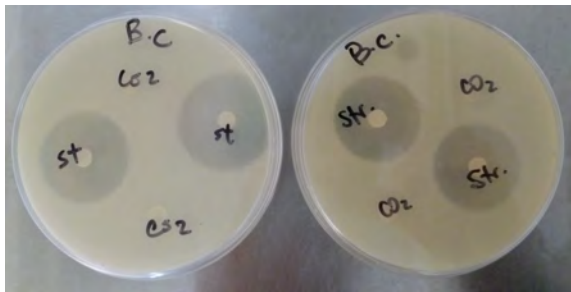
N°	Material	N°	Material	N°	Material
SMT	10	M-SMTC <sub>o</sub>	22	K30-700	29
Bpy	11	M-SMTC <sub>o</sub> -700	23	K30-SMTC <sub>o</sub>	30
Z-N	12	K10	24	K30-SMTC <sub>o</sub> -700	31
Z-650	13	K10-700	25	BzCl	32
Z-SMTC <sub>o</sub>	14	K10-SMTC <sub>o</sub>	26	Z-BzCl	33
M-N	20	K10-SMTC <sub>o</sub> -700	27	Z-BzCl-SMTC <sub>o</sub>	34
M-700	21	K30	28	Z-BzClSMTC <sub>o</sub> -650	35



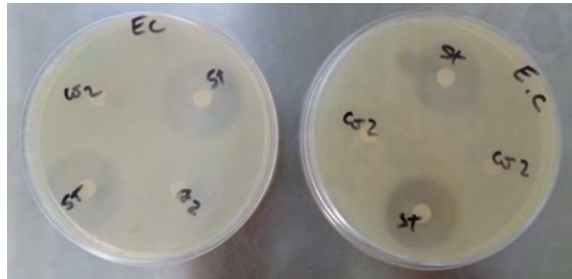
*Pseudomonas aeruginosa*



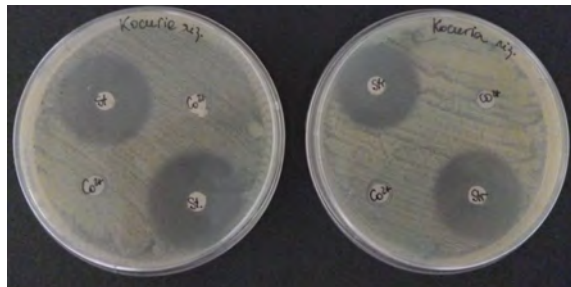
*Staphylococcus sp.*



*Bacillus Cereus*



*Escherichia Coli*

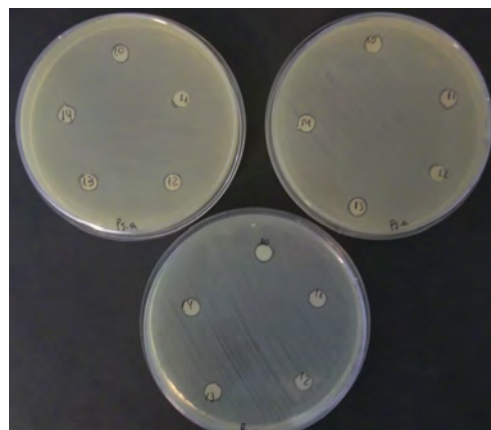


*Kokuria rhizophila*

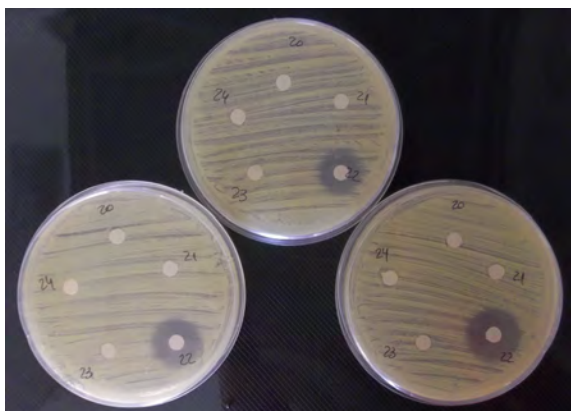
**Figura C.1:** Antibiograma para la susceptibilidad (sensibilidad o resistencia) de todas las bacterias estudiadas frente a estreptomicina y sal de sulfato de cobalto bivalente



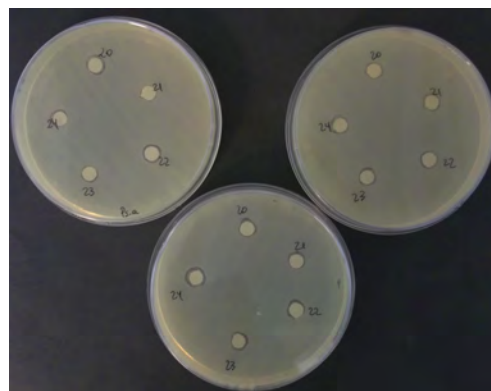
*Kokuria rhizophila*



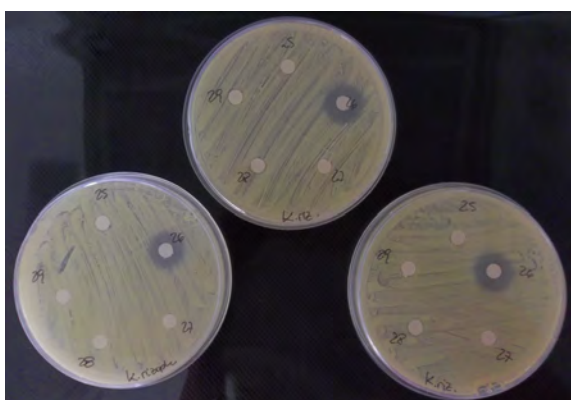
*Pseudomonas aeruginosa*



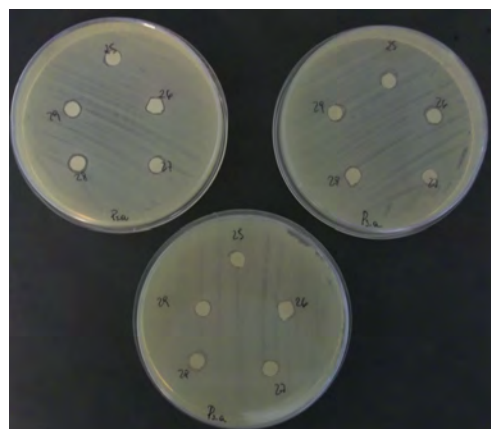
*Kokuria rhizophila*



*Pseudomonas aeruginosa*



*Kokuria rhizophila*



*Pseudomonas aeruginosa*

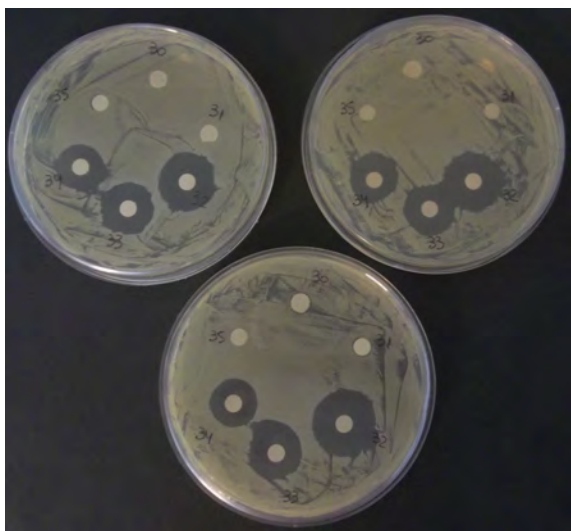
**Figura C.2:** Antibiograma para la susceptibilidad (sensibilidad o resistencia) de todas las bacterias estudiadas frente a los materiales híbridos numerados en la tabla C.1



*Kokuria rhizophila*



*Bacillus Cereus*



*Staphylococcus sp.*



*Pseudomonas aeruginosa*

**Figura C.3:** Antibiograma para la susceptibilidad (sensibilidad o resistencia) de todas las bacterias estudiadas frente a los materiales híbridos numerados en la tabla C.1



# D

## Publicaciones

Los trabajos realizados en esta Tesis han dado lugar a la publicación en revistas y en Congresos Nacionales e Internacionales de los siguientes artículos:

### **Revistas Internacionales con referato:**

1. Ruth Dary Mojica-Sepulveda.; Luis Joaquin Mendoza-Herrera.; Eduardo Grumel.; Delia BEATRIZ Soria.; CARMEN INÉS Cabello.; Marcelo Trivi. (2018). Dynamic Laser Speckle technique as an alternative tool to determine hygroscopic capacity and specific surface area of microporous zeolites. *Applied Surface Science*, 447, 587-593.
2. Mojica-Sepulveda, R.D.; Mendoza-Herrera, L.J.; Agosto, M.F., Grumel, E.; Soria, D.B., Cabello, C.I. and Trivi, M (2016). Hydro-adsorption study by dynamic laser speckle of natural zeolite for adsorbent and fertilizer applications. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 6, 570-583.
3. Juan F. Cadavid Vargas; Pablo M. Arnal; Ruth D. Mojica Sepulveda; Andrea Rizzo; Delia B. Soria.; Ana Laura Di Virgilio. (2018). Copper complex with sulfamethazine and 2,2'-Bipyridine supported on mesoporous silica microspheres improves atis antitumoral action toward human osteosarcoma cells cyto and genotoxic effects. *BioMetals*.

### **Congresos Internacionales:**

1. R.D. Mojica Sepúlveda, I. J. Mendoza-B, D. Gazzoli, D. B. Soria, C. Cabello, E. Grumel, M. Trivi, Dynamic Laser Speckle technique as an efficient and simple method for the analysis of hygroscopic and textural properties of oxides. 2nd Global Summit & Expo on Laser Optics & Photonics, June 14-16 , 2018, Roma.
2. R. D. Mojica-Sepulveda, L. J. Mendoza-Herrera, G. Bertolini, C. I. Cabello, D. B. Soria, E. Grumel, M. Trivi, Dynamic Laser Speckle applied to the determination of the specific surface area of Clays. FiO + LS Conference, 16 - 20 September, 2018, Washington Hilton, Washington, DC, USA
3. R. MOJICA SEPÚLVEDA, L. J. MENDOZA-HERRERA, G. BERTOLINI, M. MUÑOZ, C.I. CABELLO, D. B. SORIA, E. E. GRUMEL, M. TRIVI. DLS “Proposal to Correlate Hydroadsorption and Textural Properties of Solid Surfaces”, Extended Abstracts of the 24th Congress of International Commission for Optics, Tokyo, Japan, P4-09, Ago 2017
4. R. MOJICA SEPÚLVEDA, M. MUÑOZ, L. J. MENDOZA-HERRERA, C.I. CABELLO, D. B. SORIA, E. E. GRUMEL, M. TRIVI “Speckle dinámico en la caracterización de catalizadores a base de caolinitas”. IX Reunión Iberoamericana de Óptica y XII Reunión Iberoamericana de Óptica, Láseres y Aplicaciones, 21-25 de Nov. de 2016, Pucón, Chile.
5. R. D. Mojica-Sepulveda, L. J. Mendoza-Herrera, E. Grumel, D. B. Soria, C. I. Cabello, and M. Trivi. “Random Electromagnetic Interferometry Method Applied to Aluminosilicates Analysis”. Progress In Electromagnetics Research Symposium Abstracts, Prague, Czech Republic, July 6-9, 2015, pag.

#### **Congresos Nacionales:**

1. Hidrogenación selectiva de acetofenona catalizada por ni soportado en clinoptilolita, influencia del soporte Mojica Sepúlveda Ruth Dary, Mendoza

- Herrera Luis Joaquin, Vetere Virginia, Cabello Carmen I. y Soria Delia B. XX Cong. Arg. de Catálisis, Córdoba, Argentina, 1-3 Nov. 2017. Actas. Trabajo completo 6 pags.
2. Determinacion del area específica de aluminosilicatos mediante un metodo de speckle, Mojica Sepúlveda R D, Mendoza-Herrera L J, Bertolini G, Muñoz, M., Cabello C. I., Soria D. B., Grumel E. E., 102 Reunión de la Asociación Física Argentina, La Plata, Sept. 2017.
  3. Speckle Laser Dinámico (DLS) aplicado al estudio de alúmino-silicatos. un método para correlacionar hidroadsorción y propiedades texturales, R. Mojica Sepúlveda, L. J. Mendoza-Herrera, M. Muñoz, C.I. Cabello, M. Trivi. XX Congreso Argentino de Físicoquímica, 16-19 mayo de 2017, Carlos Paz, Córdoba, Argentina.
  4. Análisis de la capacidad higroscópica de alúmino-silicatos naturales mediante la técnica Laser Speckle Dinámico (DLS).Mojica Sepulveda R., Muñoz M., Mendoza Herrera L. J., Cabello C., Soria B., Grumel E., Trivi M., 101<sup>a</sup> Reunión de la Asociación Física Argentina, 3-7 de Octubre de 2016, Tucumán, Argentina.
  5. Preparación y caracterización fisicoquímica de compost para fertilización de rubus glaucus (mora de castilla). Diana M. Albarracín Sanchez, Ruth D. Mojica Sepúlveda, Mercedes Muñoz, Delia B. Soria, Carmen I. Cabello. “III Jornadas en Ciencias Aplicadas, CINDECA 20-21 Octubre de 2015”. Artículo publicado en “Investigación Joven Vol. 2(2) 2015”, Revista electrónica de la UNLP, Dic. 2015.
  6. Caracterización de hidroadsorción de aluminosilicatos por la técnica de speckle. comparación con técnicas tradicionales. Ruth D. Mojica Sepúlveda, Luis J. Mendoza Herrera, Eduardo Grumel, Marcelo Trivi, Delia B. Soria, Carmen I. Cabello. “III Jornadas en Ciencias Aplicadas, CINDECA, 20-21 de Octubre de 2015”. Artículo publicado en “Investigación Joven Vol. 2(2) 2015”, Revista electrónica de la UNLP, Dic. 2015.

7. Transformación química y caracterización de un alúminosilicato zeolítico como material de potencial acción bactericida. R.D. Mojica Sepúlveda, M. F. Agosto, E. Grumel, M. Trivi, D. B. Soria, C. I. Cabello.“ 30° Congreso Argentino de Química” Buenos Aires, 22 al 24 de octubre de 2014.