

Aerogeles de Grafeno

Soporte de catalizadores



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Trabajo Fin de Grado

Grado de Química

Dirigido por Dr. J. Enrique Garcia Bordejé

Joel Joan Sánchez Garcia

Junio 2017

Agradecimientos

Primero de todo, agradecer a J. Enrique Garcia Bordejé, por darme la oportunidad de poder hacer el TFG en el campo de la investigación, sobre un tema que me ha apasionado mucho, me ha encantado trabajar en ello y sobretodo por ser un gran guía, por ayudarme en mis momentos de mas indecisión, por tener siempre la puerta de su despacho abierta y sobretodo su correo, para todo lo que hiciera falta.

Agradecer también, a los compañeros del Insituto de Carboquímica, por hacer que estos cuatro meses hayan sido inmejorables y me hayan hecho un hueco en su familia.

También a Arnau, un fiel amigo, que me ha ayudado en todo lo posible tanto en la vida profesional como en la personal, que a pesar de la distancia siempre ha estado aquí.

Y finalmente a Cristina, por ser mi pilar, por ayudarme a levantar la cabeza en los malos momentos y disfrutar al máximo de los buenos momentos. Por ser la única que ha estado siempre a mi lado y me ha apoyado siempre.

Índice

1.	Abstract	1
2.	Objetivos.....	2
3.	Introducción.....	3
3.1.	Instituto de Carboquímica	3
3.2.	El Grafeno	3
3.3.	Óxido de Grafeno	5
3.3.1.	Oxidación del grafito	5
3.3.2.	Exfoliación del grafito.....	5
3.4.	Aerogel de Grafeno	6
3.5.	Catalizadores.....	7
3.6.	Reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído	8
4.	Fundamentos teóricos	9
4.1.	Cromatografía de gases - GC.....	9
4.2.	Microscopia electrónica de barrido – SEM	9
5.	Parte Experimental	11
5.1.	Material.....	11
5.2.	Caracterización	11
5.3.	Síntesis Aerogel de GO	13
5.4.	Síntesis de aGO con Dopamina	14
5.5.	Síntesis de Catalizadores.....	18
5.5.1.	Síntesis de aGO con Rutenio	18
5.5.2.	Síntesis de aGO con Níquel	19
5.5.3.	Síntesis de aGO con Dopamina y Rutenio	19
5.5.4.	Síntesis de aGO con Dopamina y Níquel	20
5.5.5.	Síntesis de aGO con EDTA-Hierro.....	20
5.6.	Catalizadores en reacción química	20
5.6.1.	Oxidación del Alcohol Bencílico a Benzaldehído	20
5.6.2.	Recta Patrón Interno	21
6.	Resultados y Discusión.....	24
6.1.	Formación aGO	24
6.2.	Uso como catalizadores	24
6.2.1.	Reacción a 80°C y 1 Bar durante 3h	24
6.2.2.	Reacción a 80°C y 10Bar durante 6h	25
7.	Conclusions	28
8.	Bibliografía	29
9.	Anexos	30

1. Abstract

Graphene has a short history in science, it was discovered and began to study less than one century ago. Everything indicates that is going to be one of the most promising materials in a few years for the industry, with different uses, due to its properties and characteristics and it will change the people's life.

Therefore, the study is about the use of Graphene to form Graphene Aerogels, a very interesting application of it, using different metal particles as catalytic center for the study of the Graphene aerogels as a support for catalysts.

Finally, interesting results have been obtained in the study of the catalysts that are discussed later, and in the future, could be very useful to bring this material closer to our life.

El grafeno tiene una historia relativamente corta en la ciencia, ya que hace menos de un siglo que se descubrió y se empezó a estudiar. Todo indica que será uno de los materiales más prometedores para la industria, debido a sus propiedades y características, que cambiará la vida de las personas.

Es por ello que este estudio trata del uso del grafeno para formar aerogeles de grafeno, una aplicación de este muy interesante que, debido a sus propiedades, es usado en este estudio como soporte de partículas metálicas para la síntesis de catalizadores.

Finalmente, tras la experimentación realizada, se han obtenido resultados muy interesantes, que se exponen a continuación y que, en un futuro, podrían ser muy útiles para aproximar más este material a la vida de hoy en día.

2. Objetivos

Los objetivos que se han marcado para el TFG son los siguientes:

- Preparar aerogeles de grafeno como soporte de catalizadores.
- Usar diferentes metodologías de preparación de los catalizadores.
- Probar su actividad catalítica en una reacción química.
- Entender y estudiar su actividad.

3. Introducción

Para entrar en contexto sobre el tema, esta sección presenta algunos conceptos básicos sobre el estudio, así como las propiedades del material y las ventajas potenciales que ofrece.

3.1. Instituto de Carboquímica

El Trabajo Fin de Grado se ha realizado en el Instituto de Carboquímica (ICB) en Zaragoza, ubicado en el campus universitario Río Ebro. Este centro pertenece al CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y es un centro de investigación donde sus líneas de investigación se centran en el Carbono.

El instituto cuenta con 8 grupos de investigación que se distribuyen en dos grandes departamentos: El departamento de Energía y Medio Ambiente y el departamento de Procesos Químicos y Nanotecnología. Dentro de este último se encuentra el grupo de Materiales Estructurados para Aplicaciones Catalíticas dónde se ha llevado a cabo el TFG dirigido por el Dr. J. Enrique García Bordejé.

3.2. El Grafeno

El grafeno es una forma alotrópica del carbono así como el grafito, el diamante y los nanotubos de carbono. Éste es una lámina de un átomo de grosor donde los carbonos están unidos entre sí formando una red de hexágonos mediante enlaces covalentes (Figura 3.2.1). Es una estructura aromática donde todos los carbonos tienen hibridación sp^2 .

El grafito es un material que está constituido por varias láminas de grafeno superpuestas y unidas entre ellas mediante fuerzas de Van der Waals.

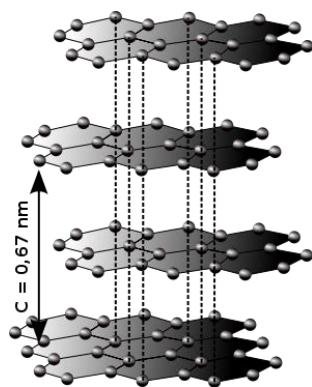


Figura 3.2.1: Estructura del grafito

El término grafeno se empezó a usar en 1962 cuando a partir de la exfoliación química del grafito se obtenían capas de grafito individuales, llamadas grafeno. Sin embargo, el grafeno se descubrió en el año 1907 por Acheson, E.G. describiendo un nuevo material formado solo por

carbono. Posteriormente en el 1947, Wallace P.R. publicó el estudio de bandas del grafeno, donde se observa que a $T=0\text{K}$ no existen electrones libres, pero que, a temperaturas mayores, es posible promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

En el 2004, Novoselov, K. S. y Geim A. K.¹ entre otros publicaron las propiedades electrónicas del grafeno obtenidas a partir de experimentos físico-químicos y al año siguiente demostraron un método que, mediante una cinta adhesiva y grafito, permitía hacer capas de grafeno.

En 2010 estos dos científicos recibieron el premio nobel de Física por sus estudios en el grafeno.

El grafeno es un material muy conductor, a diferencia de los no metales, los cuales tienen un pequeño GAP energético entre la banda de valencia y la banda de conducción, en cambio, en el grafeno, no existe tal separación.

Mecánicamente hablando, es un material muy flexible y muy rígido, que tiene las constantes elásticas más altas que se han medido en un material, es decir, se puede tensionar mucho sin romperse. También es un material muy permeable, que impide que átomos y moléculas pasen a través suyo a pesar del pequeño espesor de este.

Finalmente, es un material químicamente inerte, mantiene sus propiedades a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Es por ello que es denominado el material del futuro y hay muchas aplicaciones que en pocos años estarán de manera industrial y en la vida de las personas, como los aviones hechos de grafeno, las baterías y las membranas entre otras aplicaciones.

3.3. Óxido de Grafeno

Se habla de óxido de grafeno (GO) cuando una capa de grafeno está funcionalizada con grupos oxigenados. Para fabricar el óxido de grafeno a partir de grafito, primero hay que oxidar el grafito y luego exfoliarlo (Figura 3.3.1).



Figura 3.3.1: Representación del proceso de obtención del GO

3.3.1. Oxidación del grafito

La oxidación del grafito se produjo por primera vez el año 1859 por el científico Benjamin C. Brodie en Oxford cuando intentaba estudiar la estructura del grafito mediante su reactividad. Para ello usó una mezcla de KClO_4 y HNO_3 fumante. Posteriormente Staudanmaier y Hoffman modificaron este método añadiendo H_2SO_4 y sustituyendo el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado respectivamente, para encontrar un óxido de grafito con diferente estequiometría y más oxidado.

No fue hasta el año 1957, que los químicos Hummers y Offeman² desarrollaron un método para la oxidación del grafito, el cual ha sustituido a los anteriores métodos y modificaciones debido a que es el más eficaz para la oxidación. Este método consiste en mezclar el grafito con KMnO_4 , NaNO_3 y H_2SO_4 concentrado. Actualmente este método es el más usado, aunque se le hace alguna pequeña modificación dependiendo del objetivo del estudio.

3.3.2. Exfoliación del grafito

El óxido de grafito es un material higroscópico e hidrofílico. Es por ello que la exfoliación se realiza en un baño de ultrasonidos en agua, las moléculas de agua y los grupos oxigenados aumentan la distancia entre las capas de grafeno del grafito, por lo que provoca que las fuerzas de Van der Waals entre las capas sea inexistente y con el ultrasonidos se acaben separando.

El resultado son capas de grafeno en dispersión, que después de un tratamiento de centrifugación se recoge el sólido, se limpia y se seca para obtener el Óxido de Grafeno.

3.4. Aerogel de Grafeno

El término aerogel se emplea para definir un material estructurado. Cuando hablamos de gel o hidrogel, es un material coloidal donde la fase continua es un sólido y la fase dispersa es un líquido o agua respectivamente. Los geles tienen densidades parecidas al líquido pero estructuras similares a los sólidos.

En cambio, el término aerogel se emplea cuando la fase continua es sólida y la fase dispersa es un gas, en este caso, aire. Es por eso que la densidad de los aerogel es muy baja y tiene valores de 10-12 mg/cc, son sólidos muy ligeros y su porosidad es de un 99% del volumen total que ocupa el aerogel (Figura 3.4.1 y 3.4.2). En el caso estudiado, la fase continua son láminas de grafeno que forman el aerogel de grafeno (aGO).

Esto convierte a los aerogeles en materiales con una alta área superficial, ideal para uso como catalizadores para que establezca el contacto entre metal – reactivo para que se produzca la reacción.

Una de las aplicaciones más importantes de los aerogeles es usarlos de absorbente para la retención selectiva de compuestos orgánicos. El aGO, es un compuesto no polar, es por ello que tiende a establecer interacciones con compuestos orgánicos respecto al agua y una de sus aplicaciones con más potencial es como absorbente de contaminantes en aguas.

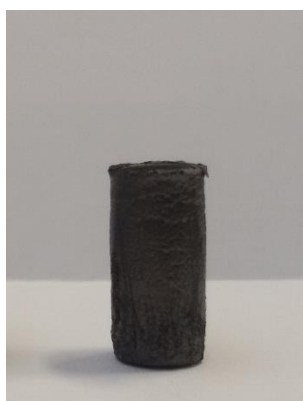


Figura 3.4.1: Aerogel de grafeno



Figura 3.4.2: El aGO es tan ligero que una flor lo puede sostener

3.5. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad de una reacción química durante su proceso. Su función es disminuir la energía de activación (E_a) de una reacción química, la cual es la energía necesaria para que unos determinados reactivos (X,Y) den a lugar el producto (Z) (Figura 3.5.1)

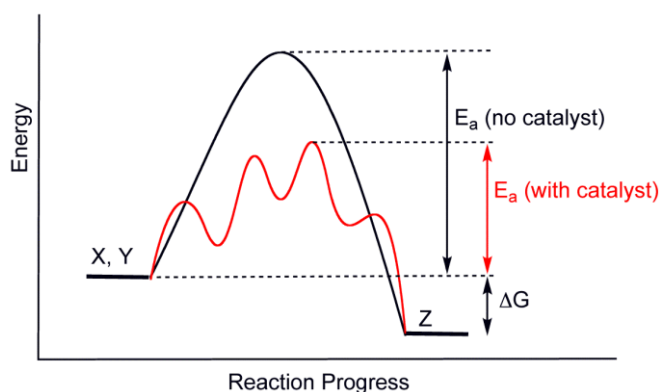


Figura 3.5.1: Diagrama de la E_a en una reacción

Un catalizador solo modifica la velocidad de reacción, abre un nuevo camino de reacción, pero la termodinámica de la reacción no se ve modificada.

Hay dos tipos de catálisis, la catálisis homogénea, que es cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, y la catálisis heterogénea, que se produce cuando el catalizador está en distinta fase que los reactivos. La catálisis heterogénea más común es cuando el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gaseoso. Nuestra reacción se produce mediante catálisis heterogénea, donde el aerogel de grafeno será el catalizador sólido y los reactivos estarán en fase líquida y gaseosa.

3.6. Reacción de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído

La reacción que se ha estudiado es la oxidación del alcohol bencílico (BOL) a benzaldehído (BAL). En esta reacción se probará nuestro aerogel de grafeno como soporte de catalizadores (Figura 3.6.1).

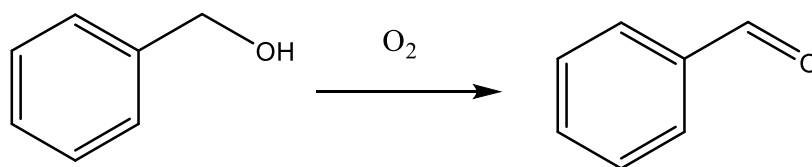


Figura 3.6.1: Oxidación de BOL a BAL

Esta reacción se ha escogido teniendo en cuenta tres criterios principales. El primer criterio es que la reacción tiene que ser sencilla de manipular, en la que no se empleen reactivos tóxicos y no se obtengan productos nocivos. Que sea una reacción simple, donde la adición de los reactivos de un producto que sea fácilmente separable, que no se obtengan subproductos indeseados y que se realice en condiciones suaves.

El segundo criterio, la reacción tiene que ser una reacción económica, que los reactivos no sean caros.

Y el último criterio y más importante es la aplicabilidad del catalizador. Hoy en día el consumo elevado de combustibles fósiles, como el carbón o el petróleo, son la base para la obtención de energía, combustibles y la mayoría de los productos industriales. Es por eso que cada vez más, los productos *bio* cogen fuerza y en un futuro no muy lejano irán sustituyendo a estos productos.

La reacción estudiada se ha escogido porque una gran cantidad de las sustancias obtenidas de manera renovable son alcoholes, como el bioetanol y el alcohol bencílico, productos que tienen una gran reactividad y se pueden transformar a muchos compuestos distintos, con la finalidad de producir los materiales y sustancias que se usan actualmente en la industria.

Es por ello que estudiar vías alternativas es muy importante y la intención es poder usar algún día los aerogeles y que sean parte importante de este proceso.

4. Fundamentos teóricos

4.1. Cromatografía de gases - GC

La cromatografía de gases es una técnica analítica que nos permite separar los compuestos existentes de una mezcla.

Estos compuestos se separan gracias a interacciones según la polaridad de las sustancias con la columna cromatográfica. Esta columna cromatográfica tiene una fase estacionaria, es decir, su interior está recubierto de una sustancia ya sea más polar o menos polar, que cuando, la fase móvil pasa a través de ella, esta interacciona con la fase estacionaria. La fase móvil es nuestra mezcla de sustancias volatilizadas y mezcladas con lo que se llama el gas portador, que simplemente, es el encargado de que nuestras sustancias avancen por la columna, sin interaccionar con ningún componente.

Si la fase estacionaria de nuestra columna es más apolar, habrá más interacciones con las sustancias apolares, por lo tanto, estas saldrán en un tiempo de retención mayor. Y lo mismo ocurre para los compuestos polares cuando la columna tiene una fase estacionaria polar.

Finalmente, cuando la sustancia ha recorrido toda la columna, pasa al detector, donde este es capaz de transformar la sustancia en una señal que se puede medir y mediante un software tratar los datos obtenidos.

4.2. Microscopia electrónica de barrido – SEM

SEM es una técnica de caracterización de superficies. El fundamento de esta técnica es sustituir el haz de luz de los microscopios ópticos, por un haz de electrones.

El microscopio lanza un barrido de electrones sobre la muestra, que esta tiene que ser conductora para que los electrones interaccionen, si no es conductora de por sí, se recubre con una capa fina de un metal conductor, como el oro. Cuando los electrones entran en contacto con la superficie de la muestra, se producen diferentes tipos de partículas:

- Electrones retrodispersados, que son los que se proyectan en la dirección del haz de electrones.
- Electrones secundarios, que son los que se producen cuando una radiación primaria es el causante de que se arranquen de la superficie, como el haz de electrones.
- Partículas de radiación magnética (Rayos X)

Estas partículas son las que se recogen mediante detectores específicos para cada uno de ellas y conforman las imágenes de la superficie.

- Los electrones secundarios, nos permiten obtener imágenes de alta resolución.
- Los electrones retrodispersados, nos permiten obtener un mayor contraste para obtener la topografía de la superficie, pero tienen menos resolución.
- Con la energía dispersiva de los rayos X, se obtiene la composición de la muestra.

El detector consta de unas lentes condensadoras y objetivas, donde el haz de electrones se hace lo más pequeño posible para que interaccione con la muestra y obtener mayor resolución. Tiene una bobina de escaneo, que provoca que se irradie toda la muestra con el haz de electrones y finalmente los detectores (Figura 4.2.1).

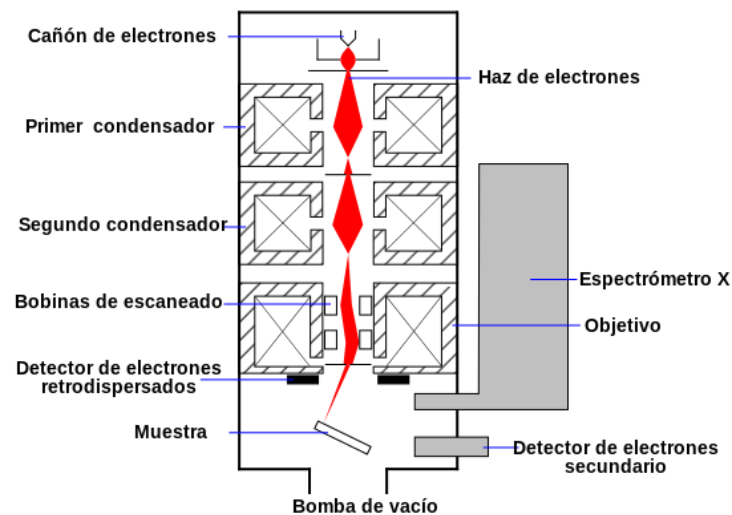


Figura 4.2.1: Esquema del interior y el funcionamiento de un SEM

5. Parte Experimental

Se han sintetizado diferentes aerogeles de grafeno para probar si son viables para la formación de catalizadores, actuando estos como soporte. En esta sección veremos los materiales, equipos y métodos usados.

5.1. Material

Graphene Oxide (water dispersion) adquirido en Graphenea®.

Trizma® Base, Ethylenediaminetetraacetic acid ferric sodium salt, Hexadecane, Dopamine hydrochloride, 5% Ruthenium on alumina adquiridos en Sigma-Aldrich®.

Benzyl Alcohol for analysis, Benzaldehyde, Amonio Hidroxido, Nickel(II) Nitrate 6-hydrate, Toluene adquiridos en Panreac®.

Ruthenium(III) nitrosylnitrate adquirido en Alfa Aesar®

5.2. Caracterización

La Microscopia electrónica de Barrido (SEM) se ha realizado con un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N con una presión variable hasta 270 Pa y un analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li), las imágenes se han obtenido a partir de la señal secundaria y de la señal de retrodispersión.

La cromatografía de gases se ha realizado con un cromatógrafo de gases Agilent 7820A adquirido en Agilent Technologies®.

La columna de retención usada es una HP-5MS, la cual es una columna de silica con 5% de grupos difenilsiloxano y 95% de los grupos dimetilsiloxano (Figura 5.2.1). Es una columna de baja polaridad, por lo que los compuestos más polares tendrán un tiempo de retención (t_r) menor y los más apolares quedarán más retenidos.

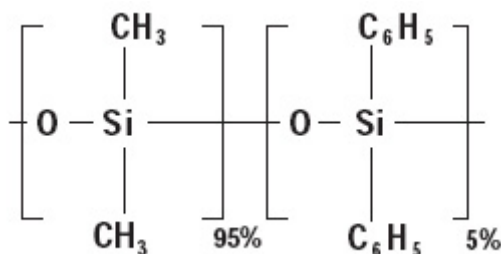


Figura 5.2.1: Composición columna cromatográfica HP-5MS

El inyector es un SSZ inlet, usando como gas portador He y el detector es un FID y se ha inyectado 1µL y el inyector esta a una temperatura de 230°C.

Durante el análisis cromatográfico, se realiza un gradiente de temperatura en el horno para mejorar y optimizar el cromatograma, modificando así el t_r de los compuestos, este gradiente es de 35°C a 230°C con un variación de 15°C/min, se mantiene los 230°C hasta los 20 minutos y el gas portador He.

Con estas condiciones de análisis, nuestros compuestos de interés tienen los siguientes tiempos de retención (Figura 5.2.2 y 5.2.3):

- Benzaldehído (BAL) a 5.92 minutos, producto de reacción.
- Alcohol bencílico (BOL) a 6.92 minutos, reactivo.
- Hexadecano a 12.2 minutos, que es el patrón interno.
- Tolueno a 3.615 minutos, que es el solvente de reacción.

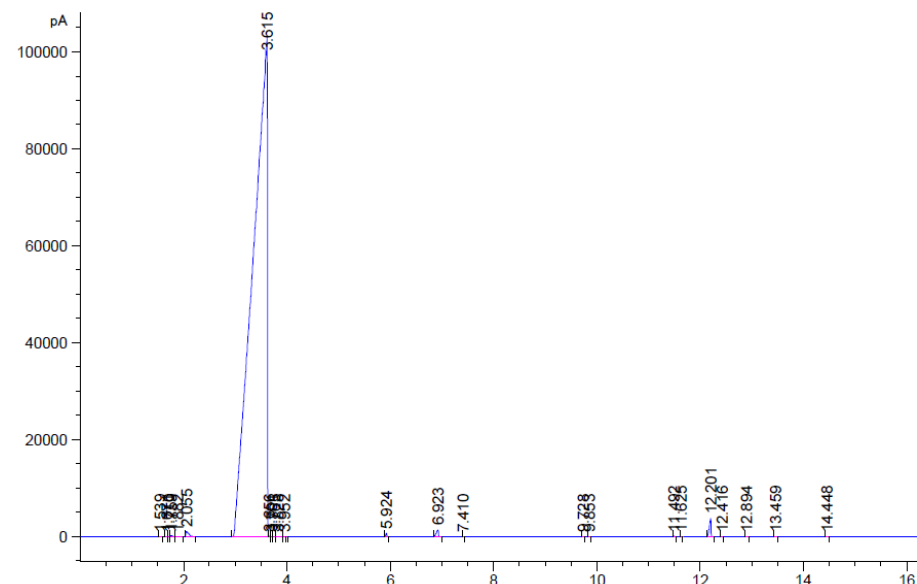


Figura 5.2.2: Cromatograma general de la reacción

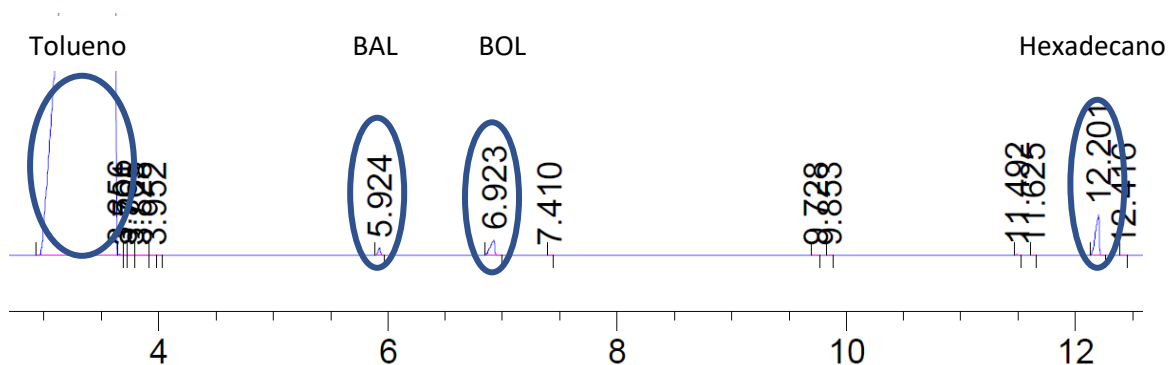


Figura 5.2.3: Picos de los compuestos y t_r

5.3. Síntesis Aerogel de GO

Se parte de una solución de Óxido de grafeno (GO) proporcionada por el grupo GCNN del instituto. Este GO se obtiene a partir del método Hummer² modificado. Este método utiliza los reactivos de Hummer con una cantidad adicional de NaNO_3 y KMnO_4 :

Se introducen 75g de NaNO_3 y 5g de *Graphite Flakes* (Sigma Aldrich) en un vaso de precipitados con 175ml de H_2SO_4 en un baño de hielo para mantener la mezcla de reacción a 0°C. Se agita la solución durante 30 min y se añaden 25g de KMnO_4 lentamente para mantener la reacción por debajo de los 5°C. Después de 30 minutos la solución se añade en un baño de aceite a 35°C y se deja agitando durante 16h.

Pasado este tiempo, se añade primero 250ml de H_2O y lentamente 20ml de H_2O_2 (30%) y se agita durante 30 minutos, se filtra y se limpia con HCl (10%). Se centrifuga a 12000rpm durante 20 minutos y se decanta el sobrenadante. El sólido se lava a 600ml y se vuelve a centrifugar hasta que el pH sea neutro. Finalmente se lava con etanol y éter y se centrifuga.

Finalmente se obtiene el óxido de grafeno sólido, el cual se disuelve en agua para formación una solución de GO.

Para la síntesis del aGO, en un vial se introducen 5ml de la solución de GO de concentración 4 mg/ml (20mg), 4.9 ml de H_2O para diluir la concentración de GO y se añaden 200μl de NH_3 para tener un pH básico (11,3).

Este vial es introducido en un autoclave hecho de teflón y se lleva a 180° durante 16h para que se forme el hidrogel.

Una vez formado el hidrogel, este se congela en N_2 líquido y se liofiliza para eliminar el agua y tener el aerogel de grafeno. El proceso de sublimación del agua se lleva a cabo durante unos 2 días para que se seque el interior del aerogel (Figura 5.3.1).

Posteriormente se hace un tratamiento térmico a 800°C durante 1 hora en atmósfera inerte, de nitrógeno, al aerogel de GO para reducir los grupos oxigenados y recuperar propiedades del grafeno.

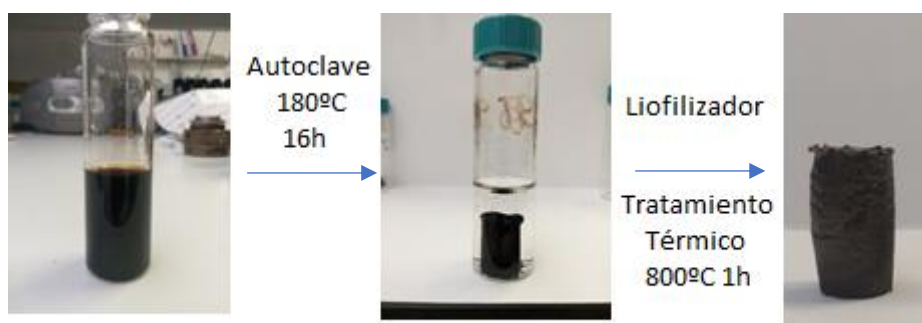


Figura 5.3.1: Proceso de obtención del aerogel

5.4. Síntesis de aGO con Dopamina

La dopamina es un compuesto orgánico que se caracteriza por poseer dos grupos alcohol y un grupo etilamino unidos a un anillo bencénico. Esta molécula en presencia de medio básico es capaz de polimerizar para dar un polímero rico en grupos nitrogenados y oxigenados. Este polímero en realidad se le puede denominar biopolímero, porque muchos animales e invertebrados sintetizan la dopamina como por ejemplo los mejillones y su uso es de fijador de las dos valvas.

Este polímero se caracteriza por recubrir toda la superficie disponible a su alcance. Se pretende usar la polidopamina para recubrir la superficie porosa del aGO y usar el nitrógeno de este para favorecer la deposición del metal al aGO.

El mecanismo de formación de la dopamina no está muy definido y hay varios mecanismos que intentan explicar su formación y su estructura³ (Figura 5.4.1).

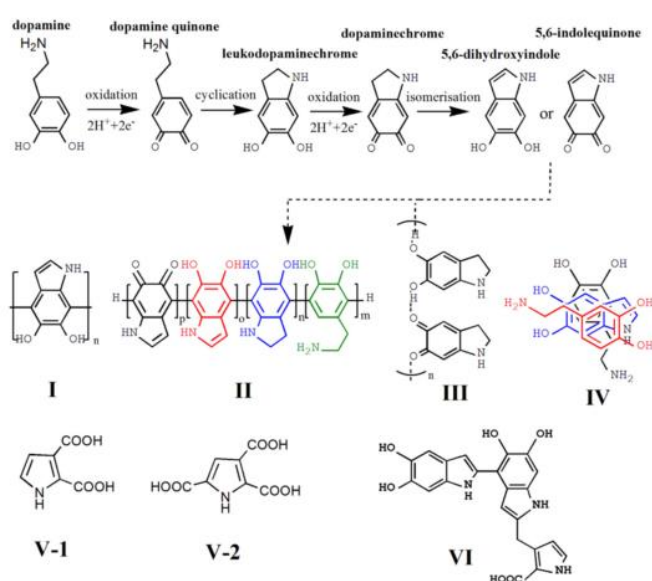


Figura 5.4.1: Mecanismo de la polimerización de la dopamina y posibles estructuras

La formación de aGO se realiza añadiendo 5ml de la solución de GO con 4.9ml de H₂O y diferentes cantidades de dopamina y Tris (Que permite obtener el pH básico para la polimerización). Posteriormente se sigue el procedimiento de síntesis de aGO.

La primera relación de GO/Dopamina fue de 1.67 y la de Tris/GO^{4,5} de 0.33 en peso (Tabla 5.4.1). Con esta relación se calcularon los miligramos de dopamina y tris para dar a lugar al recubrimiento de GO con polidopamina.

Peso GO	Peso Dopamina	Peso Tris
20mg	12mg	6.67

Tabla 5.4.1: Relación en peso de Dopamina y Tris

La primera muestra que se coge se pone un tercio de la relación de la dopamina con los 20mg de GO, porque se cree que tal vez es demasiada cantidad. Así que se prepara una con 6.7mg de Dopamina. Luego se preparan varias muestras con 5ml de GO + 4.9ml de H₂O + 6.67mg de Tris y:

- 1.5mg de Dopamina
- 3mg de Dopamina
- 6.7mg de Dopamina
- 13.2mg de Dopamina
- 16mg de Dopamina
- 20mg de Dopamina

A priori, a más cantidad de nitrógeno añadida, mejor será para formar el complejo con el metal, pero, existe el inconveniente de que a mayor cantidad de dopamina, los poros se cierran y no haya porosidad. Debido a este echo, se caracterizan los poros de los aerogeles formado mediante SEM, para ver si hay poros o no. Para ello, se corta el aerogel y se coge una parte central para ver la superficie de este (Figura 5.42 hasta 5.4.7).

Aerogel 20mg de Dopamina

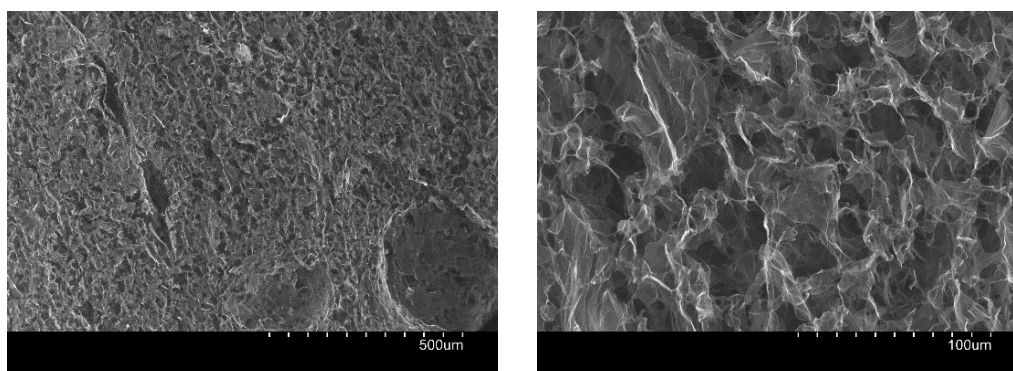


Figura 5.4.2: Imágenes de la estructura porosa del aGO 20mg dopamina (Izquierda x100, Derecha x500)

Aerogel 16mg de Dopamina

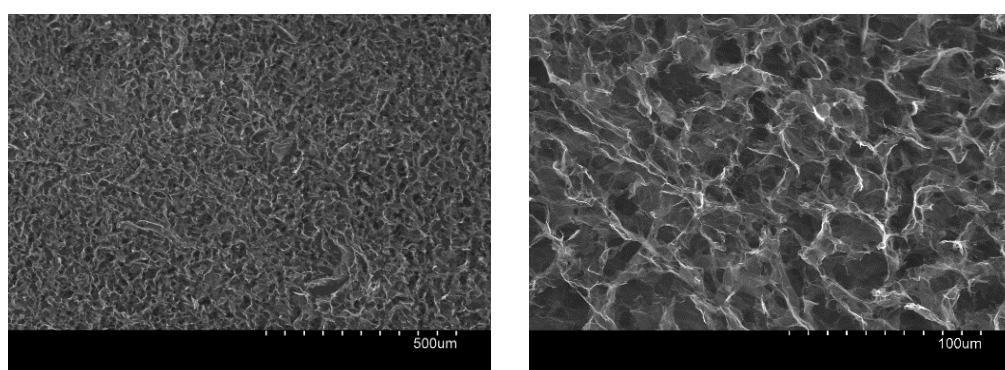


Figura 5.4.3: Imágenes de la estructura porosa del aGO 16mg dopamina (Izquierda x100, Derecha x500)

Aerogel 13mg de Dopamina

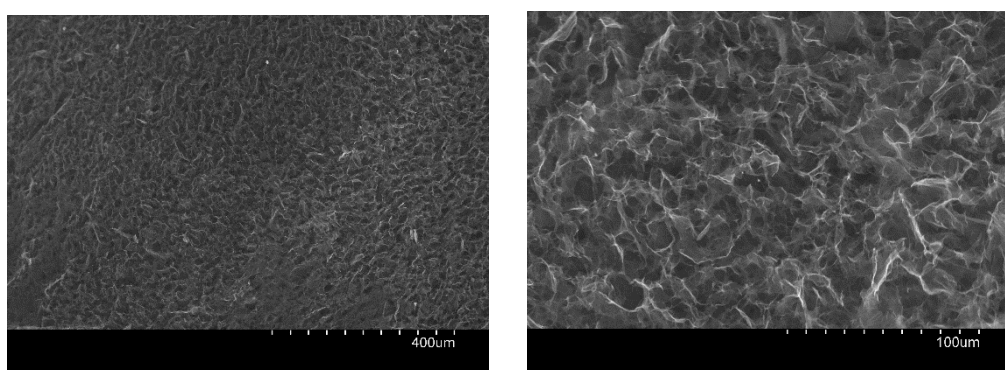


Figura 5.4.4: Imágenes de la estructura porosa del aGO 13mg dopamina (Izquierda x100, Derecha x500)

Aergoel 6.7mg de Dopamina

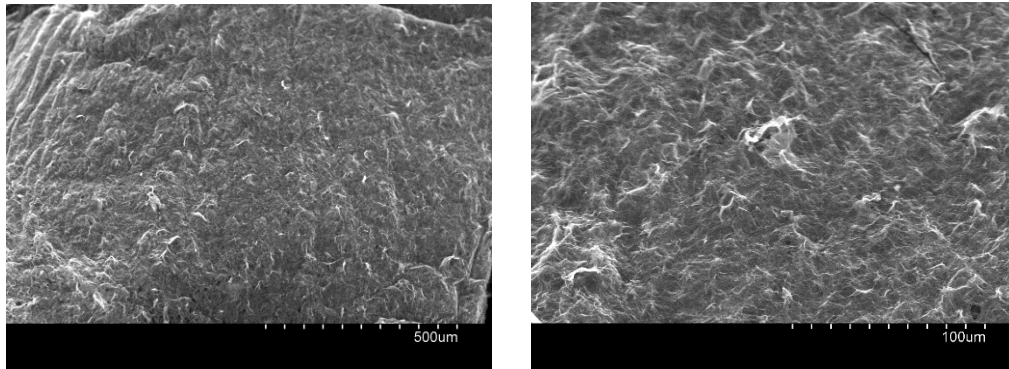


Figura 5.4.5: Imágenes de la estructura porosa del aGO 6mg dopamina (Izquierda x100, Derecha x500)

Aerogel 3mg de Dopamina

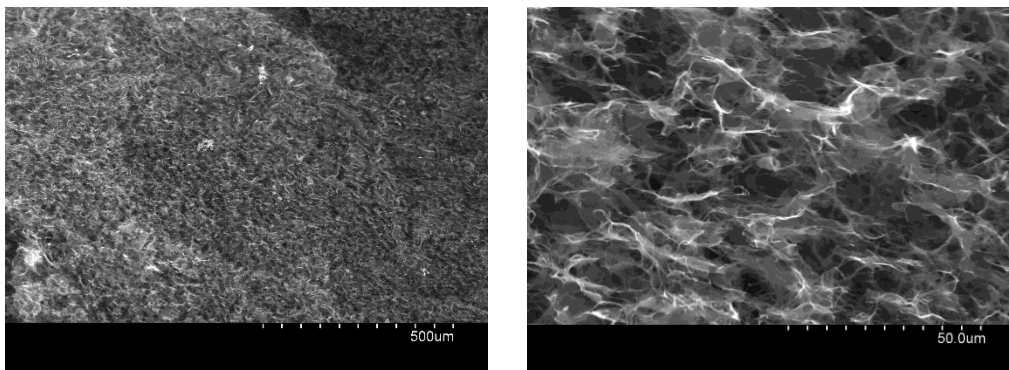


Figura 5.4.6: Imágenes de la estructura porosa del aGO 3mg dopamina (Izquierda x100, Derecha x1000)

Aergoel 1.5mg de Dopamina

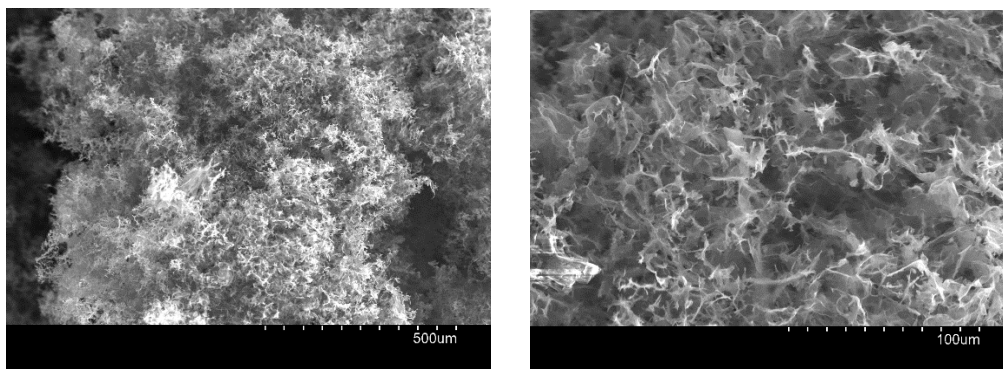


Figura 5.4.7: Imágenes de la estructura porosa del aGO, 1.5,g dopamina (Izquierda x100, Derecha x500)

Como podemos observar en las fotografías, los aerogeles con una gran cantidad de dopamina tienen los poros más recubiertos y por lo tanto presentan menos porosidad y son más compactos, cosa que no es favorable para nuestro uso como soporte de catalizadores. En cambio, a partir de cantidades inferiores a 6.7mg de dopamina, los aerogeles presentan una

estructura porosa bien definida. Las imágenes del aGO de 1.5mg de dopamina estan realizadas de una zona mas exterior del aerogel y por eso se muestra más como una estructura fibrosa y no un bloque.

En el caso de 6mg de dopamina, se ve una estructura totalmente taponada, sin la existencia de poros. Este resultado no es el esperado ya que a menor cantidad de dopamina mayor deberia ser la porosidad de este, es por eso que se descarta este resultado como un error experimental.

Finalmente, tras el análisis de las muestras mediante SEM, se decide que los aGO que se sintetizen con dopamina se formaran con cantidades de dopamina de 1.5, 3 mg y 6.7mg debido a que la estructura porosa se mantiene.

Para ver si la dopamina hace la función de añadir una cantidad extra de nitrogeno sobre la muestra, se realiza un análisis elemental de las muestras de 1.5mg de Dopamina, 3mg de Dopamina, 6.7mg de Dopamina y un aerogel sin dopamina (Tabla 5.4.2).

Aerogel	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno
<i>Sin Dopamina</i>	69.37	1.59	6.05
<i>1.5mg Dopamina</i>	77.08	1.38	3.90
<i>3mg Dopamina</i>	83.44	0.68	5.02
<i>6.7mg Dopamina</i>	80.10	0.82	7.45

Tabla 5.4.2: Análisis elemental de aerogeles en porcentaje

Se aprecia que a mayor cantidad de dopamina, mayor porcentaje de nitrógeno contiene la muestra, aun así hay valores inferiores al aGO , sin dopamina. Eso es debido a que cuando se hace el tratamiento térmico, parte de estos grupos nitrogenados se elimina de la superficie del grafeno.

5.5. Síntesis de Catalizadores

5.5.1. Síntesis de aGO con Rutenio

La formación de los catalizadores con Rutenio, se ha seguido en primer lugar el método ya descrito para la síntesis de aGO.

El aGO se introduce en una solución de Nitrato de Nitrosil de Ru(III) en EtOH. Esta solución tiene una $[Ru] = 0.9972 \text{ mg/ml}$.

Se calcula la cantidad de solución necesaria para depositar un 5% de Ru respecto al peso del aGO mediante el siguiente cálculo:

$$9.88 \text{ mg } \text{aGO} \times \frac{5 \text{ mg } \text{Peso Ru}}{100 \text{ mg } \text{Peso aGO}} \times \frac{1 \text{ mol Ru}}{101.07 \text{ g Ru}} \times \frac{1 \text{ mol Ru(NO)(NO}_3\text{)}}{1 \text{ mol Ru}} \times \frac{317.09 \text{ g Ru(NO)(NO}_3\text{)}}{1 \text{ mol Ru(NO)(NO}_3\text{)}} =$$

$$4.95 \text{ mg Ru(NO)(NO}_3\text{)} \text{ necesarios} \times \frac{1 \text{ ml de solución}}{0.9972 \text{ mg Ru(NO)(NO}_3\text{)}} = 4.94 \text{ ml de Solución necesaria}$$

Posteriormente se hace un secado criogénico para eliminar el EtOH y obtener el aerogel con la sal de Ru depositada.

Finalmente se hace un tratamiento térmico para reducir el Ru que se encuentra en forma de sal a Ru metálico y que este sea la fase activa del catalizador. El tratamiento térmico se hace durante 1h en atmósfera inerte de N₂ y una segunda hora en H₂ a una temperatura de 300°C para evitar que el metal sinterize.

5.5.2. Síntesis de aGO con Níquel

La formación de los catalizadores con Níquel se lleva mediante la adición de la sal de Níquel, en este caso es Nitrato de Níquel hexahidratado.

La adición se produce al inicio del método de la formación de aGO, donde se prepara una solución de H₂O de 10 mL con el nitrato de níquel necesario para obtener un 5% de metal:

$$20 \text{ mg de GO} \times \frac{5 \text{ mg de Ni}}{100 \text{ mg de GO}} \times \frac{1 \text{ mol de Ni}}{58.69 \text{ g de Ni}} \times \frac{1 \text{ mol de Ni(NO}_3\text{)}_2}{1 \text{ mol de Ni}} \times \frac{290.81 \text{ g de Ni(NO}_3\text{)}_2}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3\text{)}_2}$$

$$= 4.955 \text{ mg de Ni(NO}_3\text{)}_2$$

$$4.955 \text{ mg de Ni(NO}_3\text{)}_2 \times \frac{10 \text{ ml de H}_2\text{O}}{4.9 \text{ ml de H}_2\text{O}} = 10.112 \text{ mg de Ni(NO}_3\text{)}_2 \text{ para la solución}$$

Se añaden 4.9mL de la solución de Ni en el vial juntamente con la solución de GO y amoníaco.

Una vez liofilizado, se realiza el tratamiento térmico explicado anteriormente para reducir el Níquel de la sal a níquel metálico.

5.5.3. Síntesis de aGO con Dopamina y Rutenio

Para realizar los siguientes catalizadores, se ha combinado el proceso de la formación descrito para los aGO y Dopamina y el proceso de la síntesis de aGO-Ru.

Se han preparado aGO con tres cantidades distintas de dopamina, con 1.5, 3 y 6.7 mg de Dopamina.

Posteriormente, se ha preparado una solución de [Ru] = 1mg/ml la cual se añadirán una cierta cantidad a cada aGO dependiendo de su peso para añadir un 5% de Ru y posteriormente se seguirá el método para obtener el aGO con dopamina y rutenio (Tabla 5.5.3.1).

aGO	Peso aGO – Dopamina	Peso de Ru(NO)(NO ₃)	mL de Solución
1.5mg Dopamina	10.839	5.432	5.674
3mg Dopamina	11.29	5.658	5.447
6.7mg Dopamina	12.503	6.266	6.283

Tabla 5.5.3.1: Relación del peso del aGO y la solución

En el caso de los aGO con Dopamina y metal, el tratamiento térmico se produce directamente a 300°C para reducir el metal y no a 800°C porque sino el metal puede sinterizar.

5.5.4. Síntesis de aGO con Dopamina y Níquel

Estos catalizadores se han formado combinando el método de síntesis de aGO con Dopamina y con Níquel.

Se ha preparado aGO de 1.5mg de Dopamina con 5% de Níquel, para ello, se ha añadido la cantidad pertinente de Dopamina y Tris a la solución de GO y posteriormente se ha añadido la cantidad necesaria de solución de Ni en agua para obtener el porcentaje deseado de metal.

5.5.5. Síntesis de aGO con EDTA-Hierro

Finalmente se realizan aGO con hierro como metal, para ello, usamos el etilendiaminetetraacetato de hierro y sodio. El Hierro actúa con valencia +3 creando así un complejo de coordinación donde el EDTA actúa como un ligando polidentado.

Para ello, se ha seguido el método para los aGO-Ni, pero la solución se ha hecho con la sal de hierro y EDTA en vez de nitrato de Ni. Se preparan aGO con 2, 5 y 10% de Fe:

$$20 \text{ mg de GO} \times \frac{2 \text{ mg de Fe}}{100 \text{ mg de GO}} \times \frac{1 \text{ mol de Fe}}{55.845 \text{ g de Fe}} \times \frac{1 \text{ mol de Fe} - \text{EDTA}}{1 \text{ mol de Fe}} \times \frac{365.05 \text{ g de Fe} - \text{EDTA}}{1 \text{ mol de Fe} - \text{EDTA}} = 2.614 \text{ mg de Fe} - \text{EDTA necesarios}$$

Se prepara la solución con [EDTA-Fe]= 3mg/ml:

$$2.614 \text{ mg de Fe} - \text{EDTA} \times \frac{1 \text{ ml de Solución}}{3 \text{ mg de EDTA} - \text{Fe}} = 0.856 \text{ ml de Solución}$$

Para un 5% Fe, la cantidad de solución es de 2.142 mL y para un 10% Fe es 4.283 mL.

5.6. Catalizadores en reacción química

5.6.1. Oxidación del Alcohol Bencílico a Benzaldehído

La reacción se ha llevado a cabo en un reactor a una temperatura de 80°C, a una presión de 1 Bar y durante 3 horas. La mezcla de reacción utilizada son 40mL de solvente (Tolueno), 80µL de

BOL y 200µL de patrón interno (Hexadecano)⁶. También se ha probado en las condiciones de 80°C y 10Bar durante 6h.

5.6.2. Recta Patrón Interno

Para analizar el BOL y el BAL de la mezcla de reacción se preparan dos rectas patrones, una para cada compuesto las cuales se les añade una cantidad constante de patrón interno para que sea mas reproducible la medida.

Para preparar las rectas patrón, se parte de una solución madre de BOL y de BAL de concentración igual a 2 mmol/L.

A partir de esta solución madre, se hacen diluciones para obtener el rango de concentraciones deseado para la recta patrón: (Tabla 5.6.2.1)

[Deseada] mmol/L	Volumen Deseado ml	[Tenemos] mmol/L	Volumen Necesario ml	Volumen necesario µl	Volumen Solvente ml	µL de P.I	de [PI]
0.01	10	2	0.05	50	9.9	50	0.0170
0.02	10	2	0.1	100	9.85	50	0.0170
0.05	10	2	0.25	250	9.7	50	0.0170
0.15	10	2	0.75	750	9.2	50	0.0170
0.25	10	2	1.25	1250	8.7	50	0.0170
0.35	10	2	1.75	1750	8.2	50	0.0170
0.45	10	2	2.25	2250	7.7	50	0.0170

Tabla 5.6.2.1: Preparación de los patrones de calibrado

Cada patrón se realiza mediante la dilución en 10 ml de solvente, del volumen necesario de BOL Y BAL y la adición de 10 µL de patrón interno.

Una vez obtenidos los patrones, se analizan mediante cromatografía de gases para realizar la recta patrón (Tabla 5.6.2.2).

Recta patrón BAL

[BAL]	Señal BAL	[PI]	Señal PI	[BAL]/[PI]	S.BAL/S.PI
0.01	210.9894	0.0170	1.28E+04	0.5858	1.64E-02
0.02	399.0263	0.0170	1.20E+04	1.1717	3.33E-02
0.05	890.4737	0.0170	1.15E+04	2.9293	7.73E-02
0.15	2715.3847	0.0170	1.10E+04	8.7880	2.46E-01
0.25	4520.8212	0.0170	1.09E+04	14.6468	4.16E-01
0.35	6245.0952	0.0170	8.77E+03	20.5055	7.12E-01
0.45	8023.4135	0.0170	1.04E+04	26.3642	7.73E-01

Tabla 5.6.2.2: Respuesta y concentración de patrones BAL

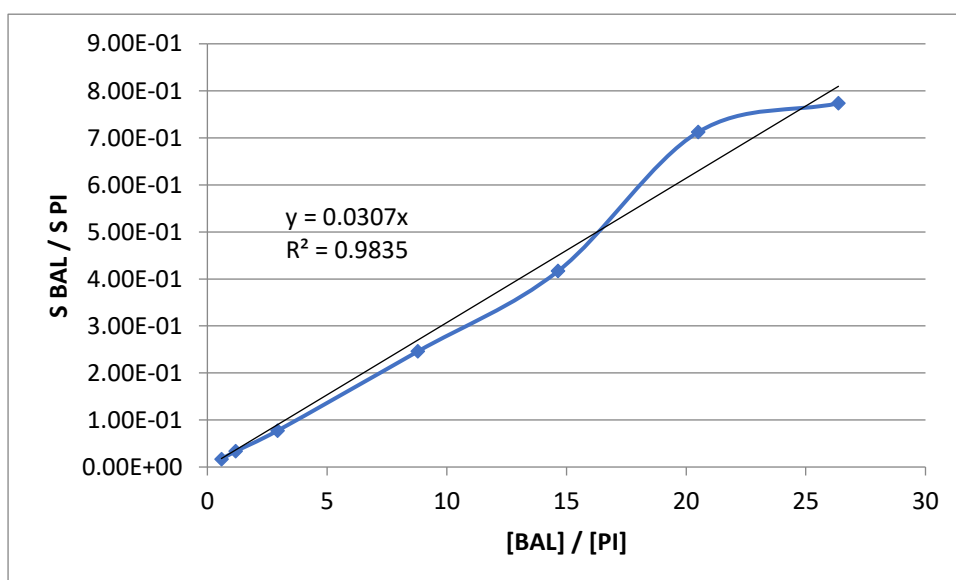


Figura 5.6.2.1: Representación de la recta de calibrado BAL

Como se aprecia en la representación de la recta patrón (Figura 5.6.2.1), la señal de la concentración de 0.25 mM se desvía de la linealidad, es por ello que se decide eliminar ese punto y como resultado queda la siguiente recta patrón, que es la seleccionada para calibrar el BAL (Figura 5.6.2.2).

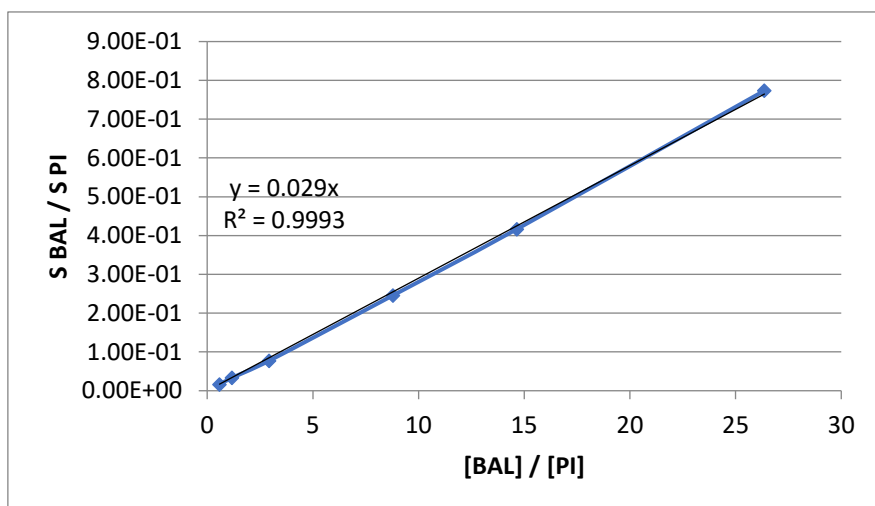


Figura 5.6.2.2: Representación de la recta de calibrado definitiva de BAL

Recta patrón BOL

[BOL]	Señal BOL	[PI]	Señal PI	[BOL]/[BI]	S.BOL/S.PI
0.01	191.5705	0.0170	1.05E+04	0.5858	0.0181
0.02	388.5606	0.0170	9294.7529	1.1717	0.0418
0.05	975.7757	0.0170	1.16E+04	2.929	0.0844
0.15	2905.9768	0.0170	9514.0449	8.7880	0.3054
0.25	4873.1088	0.0170	1.12E+04	14.6468	0.4360
0.35	6823.7749	0.0170	9848.1337	20.5055	0.6929
0.45	8628.5654	0.0170	1.01E+04	26.3642	0.8584

Tabla 5.6.2.3: Respuesta y concentración de patrones BOL

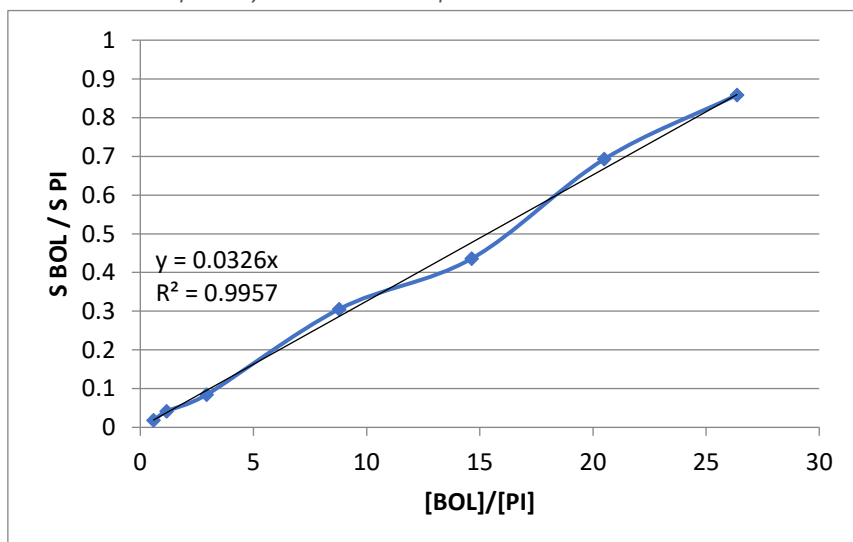


Figura 5.6.2.1: Representación de la recta de calibrado de BOL

Como podemos observar (Tabla 5.6.2.3 y Figura 5.6.2.3), obtenemos una recta con un R^2 bastante elevado y los puntos no se desvían mucho de la recta, así que escogemos la recta como nuestra recta patrón de BOL.

6. Resultados y Discusión

6.1. Formación aGO

En un principio, el material usado para la preparación de los aerogeles, era un óxido de grafeno preparado por el grupo GCNN. Este GO no formaba aerogeles, el resultado era unos aglomerados de láminas de GO formando pequeños bloques y no uno entero, eso era debido a que el óxido de grafeno estaba degradado. Es por ello que posteriormente se utiliza óxido de grafeno comercial (Graphenea) para la síntesis de estos.

6.2. Uso como catalizadores

6.2.1. Reacción a 80°C y 1 Bar durante 3h

Antes de usar los aGO en la reacción, se analizó la mezcla de reacción para observar los picos de los tres compuestos presentes. Se observó que aparecía un pequeño pico en el t_r del BAL. Eso podría ser debido a que en la columna quedarán restos de BAL, o que el material estuviera contaminando con este. Se decide entonces coger esa medida como blanco y el valor de la señal de la mezcla de reacción se resta a los otros valores obtenidos.

La cantidad de catalizador adicionada a la mezcla de reacción se intenta que sea del mismo orden, debido a que cuanto más catalizador, mayor actividad, así que se busca que la cantidad sea aproximadamente igual y eso dependerá del trozo de aerogel que se escoja.

Posteriormente, la primera reacción que se realiza es con un aGO sin contener metal (5.05mg), ya que varios estudios han reportado que el grafeno tiene actividad catalítica como catalizador libre de metal, es por ello que se decide hacer esta prueba^{7,8} (Tabla 6.2.1.1).

Reacción	Señal BOL	Señal BAL	Señal PI	[BOL]	[BAL]	Bal producido	Conversión BAL (%)
Blanco	4328.94	0	7914.65	0.2844	0	0	0
aGO sin metal	4497.28	27	8265.96	0.2829	0.0019	7.64×10^{-5}	0.67

Tabla 6.2.1.1: Análisis de la respuesta y conversión de la reacción sin catalizador y catalizador sin metal

Como podemos ver, el resultado de la reacción usando un aerogel sin metal aumenta la cantidad de BAL, que no llega ni a un 1%. Esta conversión no es significativa.

Lo siguiente que se prueba es usar un catalizador con 5% de Hierro (4.84mg) y otro con un 5% de Rutenio (4.20mg) obtenidos mediante el método de formación de aerogeles descrito respectivamente (Tabla 6.2.1.2).

Catalizador	Señal BOL	Señal BAL	Señal PI	[BOL]	[BAL]	Bal producido	Conversión BAL (%)
5% EDTA-Fe	4466.96	23.15	8237.24	0.2820	0.0016	6.41×10^{-5}	0.56
1.5DOP5% Ru	4489.30	44.92	8034.52	0.2905	0.0019	1.275×10^{-4}	1.12

Tabla 6.2.1.2: Análisis de la respuesta y conversión de la reacción con catalizadores a 3h, 1Bar y 80°C

El resultado con el catalizador de hierro es del orden del aGO sin metal, es por ello que consideramos que en estas condiciones de reacción estos dos catalizadores usados no tienen una actividad catalítica apreciable. En cambio, el catalizador de Ru muestra una mayor actividad catalítica en esas condiciones, que produce el doble de Benzaldehído respecto a los otros catalizadores.

Es por ello que se decide aumentar las condiciones de reacción para ver si a condiciones de presión y tiempo mayores, la actividad catalítica es mayor, o simplemente no son activos para la reacción estudiada. Las condiciones finales de reacción son a 80°C, se mantiene, a 10 bares de presión y durante el doble de tiempo, 6 horas de reacción.

6.2.2. Reacción a 80°C y 10Bar durante 6h

Se decide probar primeramente con los de rutenio debido a que el Ru había demostrado mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación.

Se escoge trabajar con el catalizador con 1.5 mg de Dopamina y 5% de Ru, a partir de ahora se nombrarán los catalizadores con los mg de Dopamina que contienen y el porcentaje de metal añadido, en este caso, 1.5DOP5%Ru. Se han añadido 6.17mg, 6.02mg, 6.03mg y 5.69mg respectivamente según el orden de la tabla 6.2.2.1.

Catalizador	Señal BOL	Señal BAL	Señal PI	[BOL]	[BAL]	Bal producido	Conversión BAL (%)
1.5DOP5%Ru	3594	821.83	8270.82	0.2259	0.0580	2.14×10^{-3}	18.89
3DOP5%Ru	4379.01	672.51	7801.92	0.2918	0.0504	1.86×10^{-3}	16.41
6.7DOP5%Ru	4476.17	692.44	7999.96	0.2794	0.0601	2.22×10^{-3}	19.50
5%Ru	4760.49	313.67	7743.74	0.3196	0.0236	8.76×10^{-4}	7.70

Tabla 6.2.2.1: Análisis de la respuesta y conversión de la reacción con diferentes catalizadores a 6h, 10Bar y 80°C

En estas condiciones de reacción, los diferentes catalizadores de Ru si que demuestran actividad catalítica, de echo, es mucho mayor de la esperada, una conversión cercana al 20% y del mismo orden entre los diferentes catalizadores y se realizó la prueba con un catalizador que contuviera solo el metal sin la adición de la dopamina. El resultado fue que también produce la catálisis, produce BAL pero en una conversión bastante menor a estos, de un 8% aproximadamente.

También se decide probar en estas condiciones los catalizadores de Hierro y de Níquel para ver si con esos metales la reacción se produce. Se escoge el catalizador de Ni con dopamina debido a que por los resultados anteriores, los catalizadores con dopamina obtienen una mayor conversión. Las cantidades usadas han sido de 5.25mg y 4.60 mg respectivamente (Tabla 6.2.2.2).

Catalizador	Señal BOL	Señal BAL	Señal PI	[BOL]	[BAL]	Bal producido	Conversión BAL (%)
10% EDTA-Fe	4567.50	16.35	7678.59	0.2812	0.0012	4.6×10^{-6}	0.40
1.5DOP5%Ni	4567.50	8.33	8016.83	0.2962	0.0006	2.2×10^{-6}	0.20

Tabla 6.2.2.2: Análisis de la respuesta y conversión de la reacción con diferentes catalizadores a 6h, 10Bar y 80°C

En este caso, los catalizadores no muestran ninguna actividad significativa ya que las conversión son cercanas a 0.

Finalmente, se prueba la reacción con un catalizador de 5% de Ru soportada en alúmina (5.33mg) para comparar la actividad de un catalizador comercial respecto a los catalizadores realizados (Tabla 6.2.2.3).

Catalizador	Señal BOL	Señal BAL	Señal PI	[BOL]	[BAL]	Bal producido	Conversión BAL (%)
5%Ru Al ₂ O ₃	4239.24	98.62	7713.95	0.2857	0.0074	2.7×10^{-4}	2.43

Tabla 6.2.2.3: Análisis de la respuesta del catalizador comercial

Los aerogeles que mayor conversión selectiva dan a BAL son los aerogeles con dopamina y rutenio. Esto quiere decir que la adición de dopamina es muy importante porque contribuye a que los catalizadores sean más activos. Esto es debido a que la polidopamina, ayuda a anclar las partículas metálicas a la superficie de grafeno respecto a un aGO que no tiene. En un futuro se analizaran las muestras para ver si contienen más porcentaje de metal o no. Otra explicación posible sea el tamaño de partícula metálica, que sea menor en el caso de los aGO con dopamina y por eso haya más catálisis.

También se ha observado, que los metales no nobles no tienen actividad catalítica en comparación al rutenio eso se podría explicar debido a que no son metales nobles, no se encuentran en forma metálica, o bien una parte de ellos, ya que al no ser inertes, se pueden haber oxidado durante la reacción y no tener el metal reducido, sino óxidos del metal menos activos.

Y para concluir el estudio, se ha visto que nuestros aGO con Ru y dopamina son más activos para esta reacción y en estas condiciones, que el catalizador comercial, son unas 9 veces más activos.

A parte de la formación de BAL, se puede apreciar en el cálculo de las concentraciones que la concentración de BOL aumenta. A priori esto no podría suceder, ya que el hecho de que se forme el BAL es debido a que el BOL se consume y disminuye la concentración, como pasa usando el catalizador de 1.5DOP5%Ru. Es posible que los catalizadores sean tan activos que no solo produzcan el BAL sino, que también oxiden el tolueno para producir el BOL, por eso la señal aumenta y en cambio en el catalizador comercial no, ya que es menos activo (Figura 6.2.2.1).

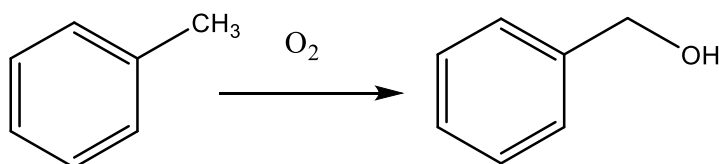


Figura 6.2.2.1: Reacción de oxidación del Tolueno a BOL

El futuro de esta investigación es muy alentador. Se ha demostrado la viabilidad y varios y sencillos métodos para sintetizar aGO como catalizadores, a la vez que se ha visto que la actividad de estos es mucho mayor que un catalizador comercial. A posteriori de esta investigación, se estudiará el comportamiento de los aGO y entender la reactividad de estos y optimizarla con fin de poder llegar a un catalizador viable y de su uso comercial.

7. Conclusions

The first and second objectives proposed for TFG, have been correctly carried out. Different aerogels have been synthesized to use them as support for catalysts, where particles of Iron, Nickel and Ruthenium were used as catalytic center formed by different methods.

The third objective was successfully done and have been obtained interesting results. The catalysts of Ru showed a significative catalysis respect to non-noble metals for its high catalytic activity and low reactivity.

In the last one, we have been able to see that a different reaction from wanted appears. So in the future the group will study how to optimize the desired reaction, will see the aplicability of aerogels in diferent chemical reactions and the full potential of the Graphene aerogels in this research field.

El primer y el segundo objetivos marcados para el TFG, se han llevado a cabo satisfactoriamente. Se han sintetizado diferentes aerogeles de grafeno para su uso como soporte de catalizadores, donde las partículas de hierro, níquel y rutenio actúan de centro catalíticos.

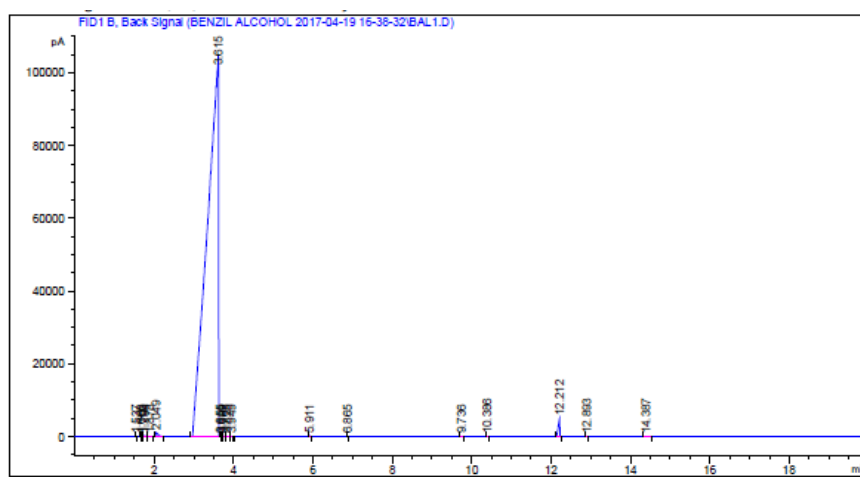
Se han probado en la reacción de oxidación y se han obtenido datos muy importantes. Los catalizadores de Ru presentan una actividad significativamente mayor respecto a los catalizadores con metales no nobles, el hierro y el níquel, debido a la alta actividad catalítica de los metales nobles y su poca reactividad.

Y finalmente, hemos podido ver que es posible que no solo se produzca la reacción deseada, sino que se puede producir una reacción alternativa. Así que se estudiará en un futuro como optimizar la reacción deseada, ver la aplicabilidad de los aerogeles en diferentes reacciones químicas y ver todo el potencial de los aerogeles de grafeno en este campo de investigación.

8. Bibliografia

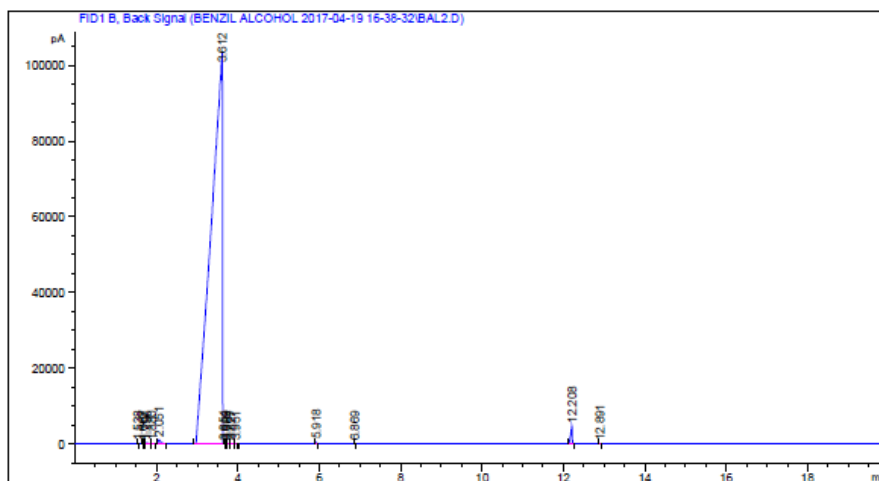
- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80-.). **2004**, 306 (5696).
- (2) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80 (6), 1339–1339.
- (3) Liebscher, J.; Mrówczyński, R.; Scheidt, H. A.; Filip, C.; Hädade, N. D.; Turcu, R.; Bende, A.; Beck, S. Structure of Polydopamine: A Never-Ending Story? *Langmuir* **2013**, 29 (33), 10539–10548.
- (4) Cao, J.; Jafta, C. J.; Gong, J.; Ran, Q.; Lin, X.; Félix, R.; Wilks, R. G.; Bär, M.; Yuan, J.; Ballauff, M.; Lu, Y. Synthesis of Dispersible Mesoporous Nitrogen-Doped Hollow Carbon Nanoplates with Uniform Hexagonal Morphologies for Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (43), 29628–29636.
- (5) Wang, Y.; Yuan, H.; Ma, P.; Bai, H.; Chen, M.; Dong, W.; Xie, Y.; Deshmukh, Y. S. Superior Performance of Artificial Nacre Based on Graphene Oxide Nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (4), 4215–4222.
- (6) Zhu, J.; Faria, J. L.; Figueiredo, J. L.; Thomas, A. Reaction Mechanism of Aerobic Oxidation of Alcohols Conducted on Activated-Carbon-Supported Cobalt Oxide Catalysts. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17 (25), 7112–7117.
- (7) Long, J.; Xie, X.; Xu, J.; Gu, Q.; Chen, L.; Wang, X. Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Metal-Free Catalysts for Aerobic Selective Oxidation of Benzylic Alcohols. *ACS Catal.* **2012**, 2 (4), 622–631.
- (8) Watanabe, H.; Asano, S.; Fujita, S.; Yoshida, H.; Arai, M. Nitrogen-Doped, Metal-Free Activated Carbon Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols. *ACS Catal.* **2015**, 5 (5), 2886–2894.

9. Anexos



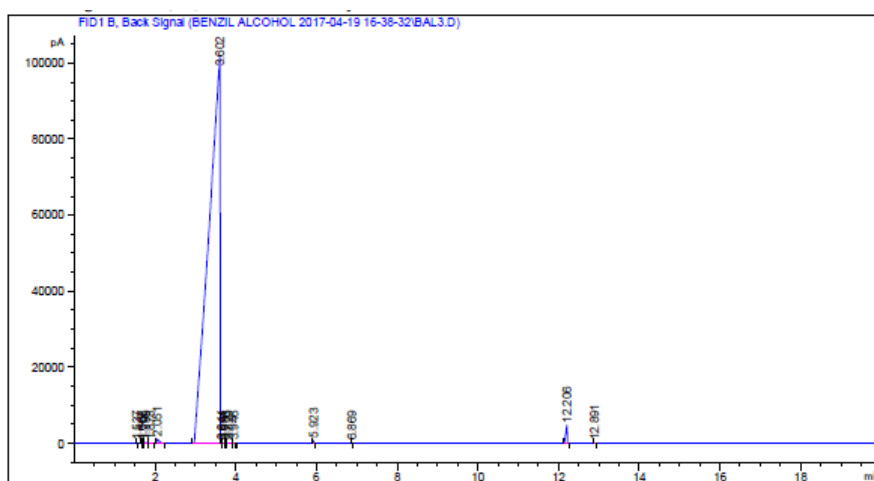
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.537	BB	0.0238	3.86657	2.39971	0.00019	11	3.825	VV T	0.0223	3.73525	2.37661	0.00018
2	1.666	BV	0.0256	7.39016	4.63581	0.00036	12	3.949	PB T	0.0207	6.96864	5.17740	0.00034
3	1.706	VV	0.0251	8.71310	5.31381	0.00043	13	5.911	BB	0.0193	210.98944	171.88730	0.01031
4	1.754	VB	0.0284	339.35452	169.04520	0.01657	14	6.865	BB	0.0189	6.10340	5.12146	0.00030
5	1.878	BB	0.0360	12.04525	4.53307	0.00059	15	9.736	BB	0.0354	5.38884	2.47984	0.00026
6	2.049	BB	0.0506	3984.82715	1043.43542	0.19463	16	10.386	BB	0.0235	2.65863	1.76959	0.00013
7	3.615	BB S	0.2281	2.02993e6	1.05655e5	99.14564	17	12.212	BB	0.0385	1.28385e4	4915.20801	0.62705
8	3.655	BV T	0.0196	14.82219	12.62907	0.00072	18	12.893	BB	0.0205	6.66379	5.01012	0.00033
9	3.699	VV T	0.0150	11.96132	13.30517	0.00058	19	14.387	BB	0.0596	14.58917	3.29913	0.00071
10	3.763	VV T	0.0213	13.83061	9.89781	0.00068							

Anexo 1: Cromatograma Patrón [BAL]=0.01mM



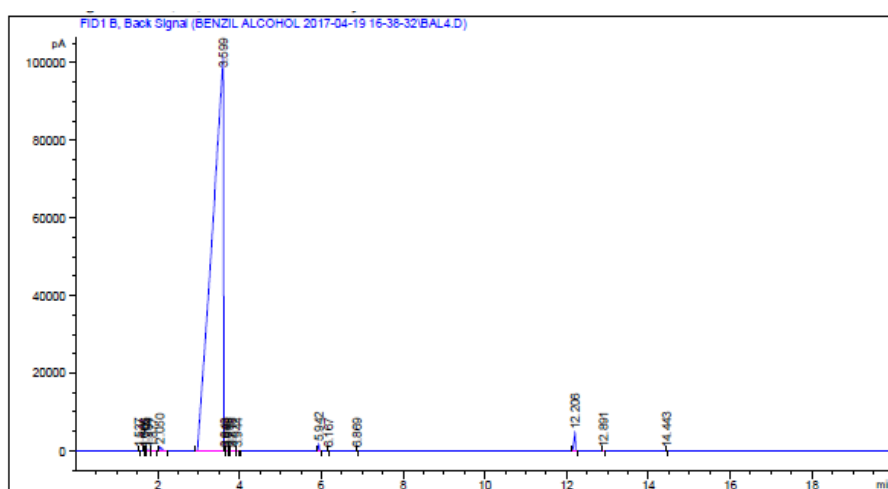
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.538	BB	0.0245	3.74416	2.35640	0.00019	11	3.827	VV T	0.0227	3.54752	2.33245	0.00018
2	1.667	BV	0.0244	7.20856	4.56850	0.00036	12	3.951	PB T	0.0217	6.80445	5.05296	0.00034
3	1.707	VV	0.0253	9.32961	5.64927	0.00047	13	5.918	BB	0.0196	399.02637	318.97162	0.01991
4	1.756	VB	0.0296	397.04974	196.08807	0.01981	14	6.869	BB	0.0191	6.10093	5.05994	0.00030
5	1.880	BB	0.0361	13.16939	5.10437	0.00066	15	12.208	BB	0.0361	1.19919e4	4646.61133	0.59829
6	2.051	BB	0.0499	3904.10107	1037.07996	0.19478	16	12.891	BB	0.0203	5.89501	4.81022	0.00029
7	3.612	BB S	0.2299	1.98754e6	1.03556e5	99.16129							
8	3.654	BV T	0.0279	32.56016	19.44413	0.00162							
9	3.699	VV T	0.0179	16.46212	15.36824	0.00082							
10	3.764	VV T	0.0206	13.70359	9.62416	0.00068							

Anexo 2: Cromatograma Patrón [BAL]=0.02mM



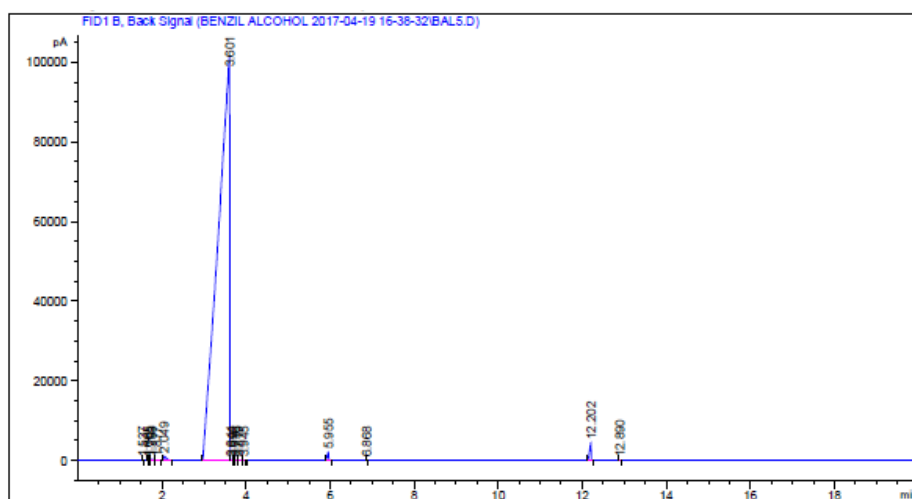
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.537	BB	0.0240	3.40144	2.20862	0.00018	11	3.820	W T	0.0236	3.59899	2.25728	0.00019
2	1.667	BV	0.0254	6.95736	4.41050	0.00036	12	3.946	PB T	0.0206	6.58445	4.92632	0.00034
3	1.706	V	0.0239	8.62269	5.32704	0.00044	13	5.923	BB	0.0217	890.47375	661.54602	0.04596
4	1.755	VB	0.0277	365.85727	187.66518	0.01888	14	6.869	BB	0.0192	6.20982	5.11898	0.00032
5	1.878	BB	0.0361	13.01061	4.88631	0.00067	15	12.206	BB	0.0361	1.15270e4	4626.48633	0.59488
6	2.051	BB	0.0489	3767.43872	1024.56921	0.19443	16	12.891	BB	0.0194	5.76445	4.66937	0.00030
7	3.602	BB S	0.2224	1.92104e6	1.02605e5	99.14080							
8	3.644	BV T	0.0194	15.36822	13.17697	0.00079							
9	3.691	V T	0.0178	15.09069	12.74774	0.00078							
10	3.756	W T	0.0205	13.23146	9.33304	0.00068							

Anexo 3: Cromatograma Patrón [BAL]=0.05mM



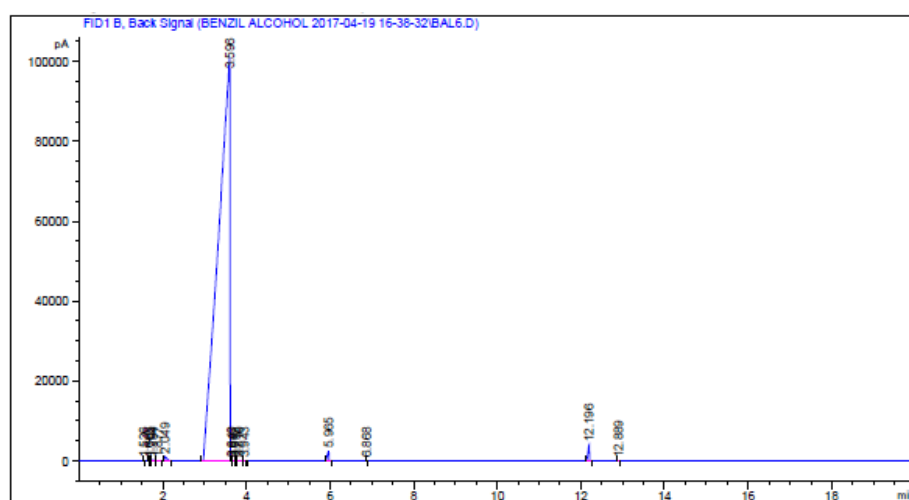
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.537	BB	0.0221	2.34093	1.69309	0.00012	11	3.818	W T	0.0225	3.50619	2.21156	0.00018
2	1.666	BV	0.0256	7.02837	4.41171	0.00036	12	3.944	VB T	0.0216	6.54039	4.88559	0.00034
3	1.705	W	0.0262	8.53059	5.19196	0.00044	13	5.942	BB	0.0274	2715.38477	1478.77966	0.14054
4	1.754	VB	0.0280	350.84924	177.73996	0.01816	14	6.167	BB	0.0209	1.70544	1.24941	8.827e-5
5	1.877	BB	0.0362	12.10238	4.52757	0.00063	15	6.869	BB	0.0191	7.25265	5.99732	0.00038
6	2.050	BB	0.0504	3766.77710	1012.93549	0.19495	16	12.206	BB	0.0319	1.10497e4	4627.16113	0.57189
7	3.599	BB S	0.2284	1.91413e6	1.01310e5	99.06827	17	12.891	BB	0.0194	5.54478	4.49487	0.00029
8	3.643	BV T	0.0204	26.12120	18.56251	0.00135	18	14.443	BB	0.0197	3.72557	2.94703	0.00019
9	3.689	W T	0.0251	21.86632	14.53673	0.00113							
10	3.755	W T	0.0207	13.23085	9.21636	0.00068							

Anexo 4: Cromatograma Patrón [BAL]=0.15mM



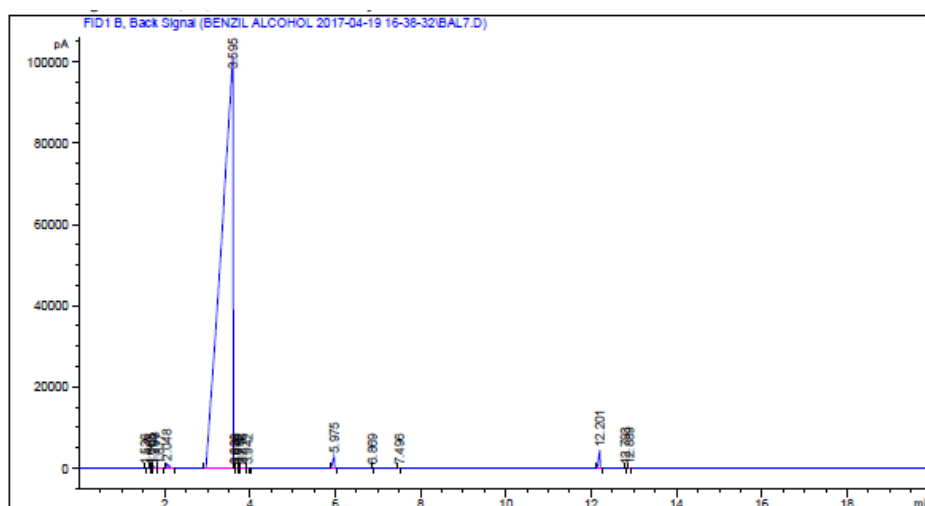
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.537	BB	0.0224	2.66907	1.78966	0.00014	11	3.819	W T	0.0237	3.64292	2.26691	0.00019
2	1.665	BV	0.0243	7.03058	4.47314	0.00036	12	3.945	PB T	0.0217	6.61384	4.91478	0.00034
3	1.705	W	0.0247	8.94065	5.57268	0.00046	13	5.955	BB	0.0313	4520.82129	2003.98157	0.23188
4	1.753	VB	0.0287	378.39877	194.37085	0.01941	14	6.868	BB	0.0191	6.61078	5.46101	0.00034
5	1.877	BB	0.0359	12.74752	4.96700	0.00065	15	12.202	BB	0.0358	1.08558e4	4398.42432	0.55682
6	2.049	BB	0.0490	3785.12720	1026.90771	0.19415	16	12.890	BB	0.0193	5.44624	4.44258	0.00028
7	3.601	BB S	0.2275	1.92998e6	1.01177e5	98.99327							
8	3.644	BV T	0.0156	9.99036	10.02591	0.00051							
9	3.698	W T	0.0142	10.21257	11.63008	0.00052							
10	3.756	W T	0.0216	13.20230	9.28055	0.00068							

Anexo 5: Cromatograma Patrón [BAL]=0.25mM



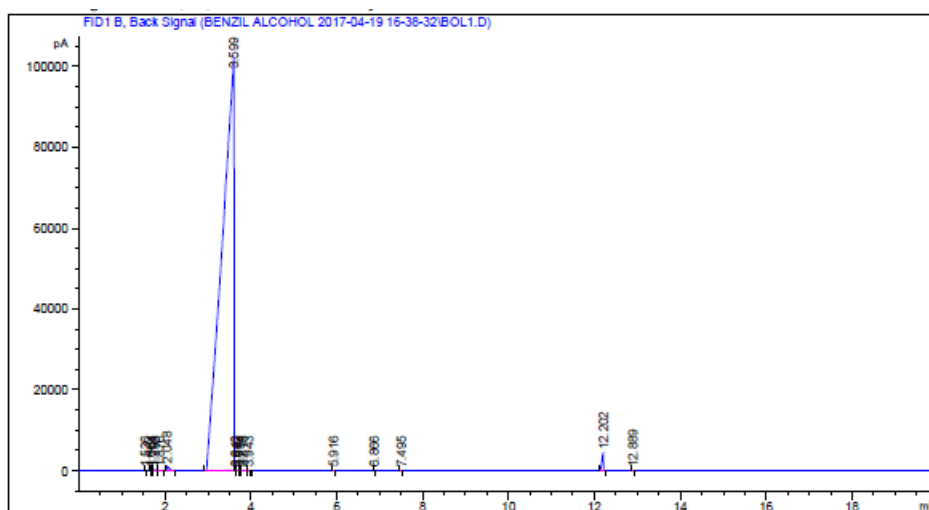
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0230	2.73777	1.77316	0.00014	11	3.816	W T	0.0239	3.59070	2.22027	0.00019
2	1.665	BV	0.0255	6.96701	4.39643	0.00036	12	3.943	PB T	0.0206	6.53001	4.87617	0.00034
3	1.705	W	0.0262	7.91343	4.81275	0.00041	13	5.965	BB	0.0347	6245.09521	2453.14771	0.32416
4	1.754	VB	0.0293	290.71759	145.61295	0.01509	14	6.868	BB	0.0190	6.55113	5.44358	0.00034
5	1.877	BB	0.0384	10.95822	3.94686	0.00057	15	12.196	BB	0.0310	8767.33789	3940.50000	0.45508
6	2.049	BB	0.0495	3744.64600	1003.69757	0.19437	16	12.889	BB	0.0193	4.35538	3.55339	0.00023
7	3.596	BB S	0.2293	1.90744e6	1.00578e5	99.00716							
8	3.648	BV X	0.0139	7.57258	8.91761	0.00039							
9	3.687	W T	0.0141	9.75046	11.21173	0.00051							
10	3.753	W T	0.0216	13.12310	9.24669	0.00068							

Anexo 6: Cromatograma Patrón [BAL]=0.35mM



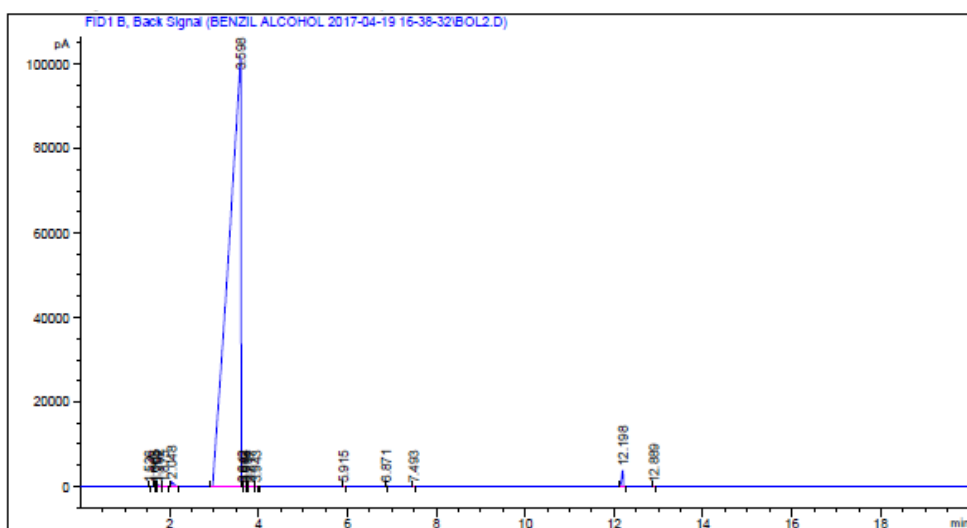
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0234	2.85148	1.80949	0.00015	11	3.816	VV T	0.0240	3.62842	2.22951	0.00019
2	1.665	BV	0.0255	6.90137	4.35850	0.00036	12	3.942	PB T	0.0216	6.53641	4.89140	0.00034
3	1.705	VV	0.0261	9.27879	5.68007	0.00048	13	5.975	BB	0.0385	8023.41357	2792.67920	0.41647
4	1.753	VB	0.0293	431.27600	215.71466	0.02239	14	6.869	BB	0.0192	211.20168	173.87286	0.01096
5	1.877	BB	0.0362	14.09967	5.44562	0.00073	15	7.496	BB	0.0192	1.36516	1.11844	7.086e-5
6	2.048	BB	0.0495	3742.09644	1003.46313	0.19424	16	12.201	BB	0.0344	1.03734e4	4254.50830	0.53845
7	3.595	BB S	0.2267	1.90364e6	1.01079e5	98.81160	17	12.793	BB	0.0193	2.61699	2.13156	0.00014
8	3.639	BV T	0.0244	32.13813	18.38565	0.00167	18	12.889	BB	0.0196	5.25360	4.20531	0.00027
9	3.686	VV T	0.0182	15.67656	14.35844	0.00081							
10	3.752	VV T	0.0207	13.18601	9.20518	0.00068							

Anexo 7: Cromatograma Patrón [BAL]=0.45mM



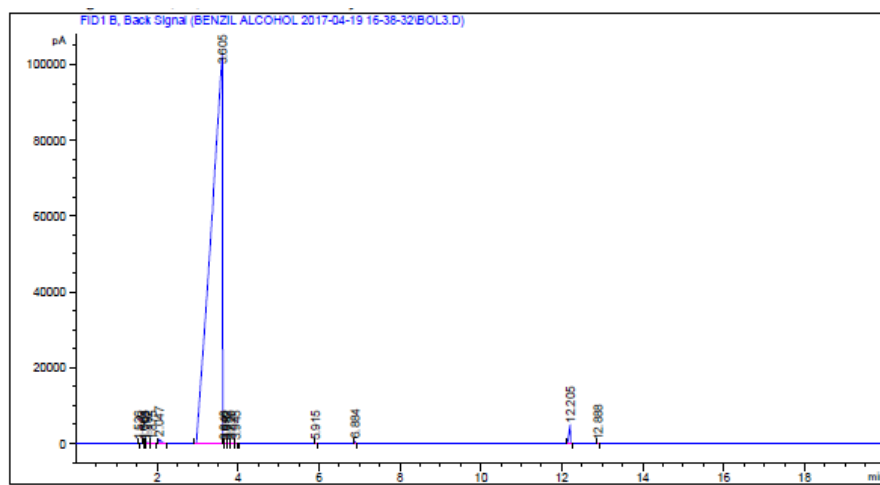
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0229	2.56794	1.67312	0.00013	11	3.818	PV T	0.0240	3.72630	2.28853	0.00019
2	1.664	BV	0.0244	6.95759	4.40725	0.00036	12	3.943	PB T	0.0206	6.60825	4.95543	0.00034
3	1.704	VV	0.0262	8.71797	5.29914	0.00045	13	5.916	BB	0.0196	21.14838	16.91325	0.00109
4	1.753	VB	0.0334	365.24420	181.91702	0.01878	14	6.866	BB	0.0191	191.57051	157.96881	0.00985
5	1.876	BB	0.0365	12.40934	4.73937	0.00064	15	7.495	BB	0.0207	1.50537	1.11863	7.742e-5
6	2.048	BB	0.0492	3780.56079	1021.69055	0.19442	16	12.202	BB	0.0332	1.05287e4	4357.14551	0.54146
7	3.599	BB S	0.2289	1.92951e6	1.01886e5	99.22877	17	12.889	BB	0.0193	5.39400	4.41517	0.00028
8	3.642	BV T	0.0193	26.23519	18.73109	0.00135							
9	3.689	VV T	0.0215	21.96496	14.60287	0.00113							
10	3.754	VV T	0.0207	13.29221	9.28059	0.00068							

Anexo 8: Cromatograma Patrón [BOL]=0.01mM



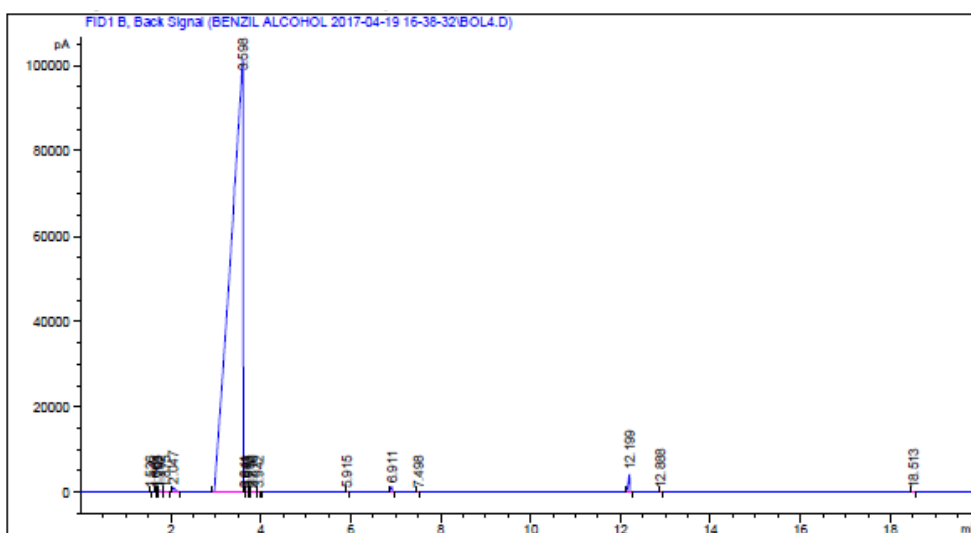
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0227	2.47864	1.63671	0.00013	11	3.817	VV T	0.0238	3.65230	2.27224	0.00019
2	1.665	BV	0.0245	6.95993	4.39710	0.00036	12	3.943	PB T	0.0207	6.64363	4.93395	0.00034
3	1.704	VV	0.0261	9.22506	5.62131	0.00048	13	5.915	BB	0.0194	21.32881	17.29093	0.00110
4	1.752	VB	0.0293	432.22083	216.51768	0.02231	14	6.871	BB	0.0200	388.56064	301.91623	0.02005
5	1.875	BB	0.0368	14.46179	5.48319	0.00075	15	7.493	BB	0.0209	1.40760	1.03374	7.264e-5
6	2.048	BB	0.0497	3776.71558	1008.91522	0.19491	16	12.198	BB	0.0382	9294.75293	3986.19238	0.47969
7	3.598	BB S	0.2285	1.92363e6	1.01760e5	99.27624	17	12.889	BB	0.0195	4.77953	3.85438	0.00025
8	3.642	BV T	0.0191	25.64683	18.62791	0.00132							
9	3.688	VV T	0.0217	21.89536	14.45372	0.00113							
10	3.754	VV T	0.0206	13.26390	9.30651	0.00068							

Anexo 9: Cromatograma Patrón [BOL]=0.02mM



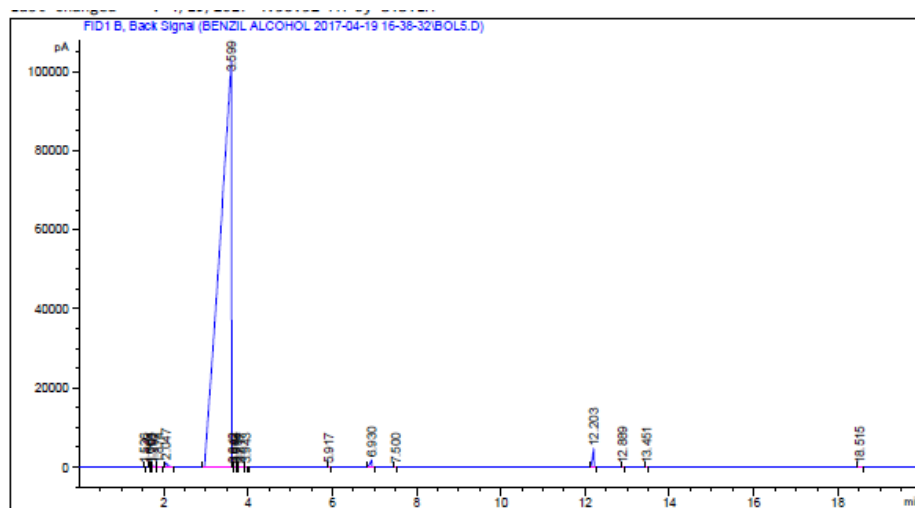
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0228	2.59475	1.70276	0.00013	11	3.820	VV T	0.0235	3.70274	2.33362	0.00019
2	1.664	BV	0.0244	7.10709	4.50641	0.00036	12	3.945	VB T	0.0206	6.73764	5.04796	0.00034
3	1.703	VV	0.0262	8.26735	5.01980	0.00042	13	5.915	BB	0.0207	21.19874	16.84421	0.00107
4	1.752	VB	0.0293	311.44260	156.01529	0.01573	14	6.884	BB	0.0272	975.77576	592.87091	0.04929
5	1.875	BB	0.0365	11.46625	4.24841	0.00058	15	12.205	BB	0.0342	1.15577e4	4617.85645	0.58378
6	2.047	BB	0.0495	3838.34521	1029.44519	0.19387	16	12.888	BB	0.0207	6.00507	4.77898	0.00030
7	3.605	BB S	0.2250	1.96302e6	1.03613e5	99.15202							
8	3.646	BV X	0.0154	11.33649	11.57477	0.00057							
9	3.692	VV T	0.0177	13.32164	12.53847	0.00067							
10	3.757	VV T	0.0205	13.43792	9.49928	0.00068							

Anexo 10: Cromatograma Patrón [BOL]=0.05mM



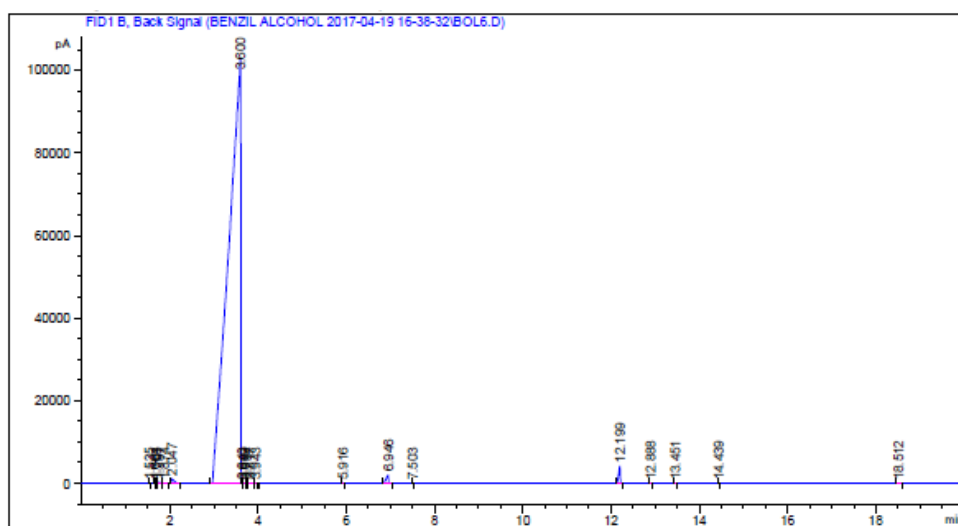
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0228	2.53751	1.66339	0.00013	11	3.816	WV T	0.0237	3.64783	2.27360	0.00019
2	1.664	BV	0.0246	7.07817	4.44279	0.00036	12	3.942	VB T	0.0216	6.64752	4.97026	0.00034
3	1.703	VV	0.0262	7.99801	4.84819	0.00041	13	5.915	BB	0.0208	24.71204	19.45404	0.00127
4	1.752	VB	0.0290	297.37772	151.01930	0.01530	14	6.911	BB	0.0329	2905.97681	1216.94739	0.14953
5	1.875	BB	0.0371	11.09657	4.03193	0.00057	15	7.498	BB	0.0192	1.29720	1.06860	6.675e-5
6	2.047	BB	0.0495	3782.46558	1013.37903	0.19463	16	12.199	BB	0.0320	9514.04492	4274.30811	0.48956
7	3.598	BB S	0.2241	1.92676e6	1.02125e5	99.14410	17	12.888	BB	0.0209	5.09824	3.98875	0.00026
8	3.641	BV T	0.0220	21.99169	16.64291	0.00113	18	18.513	BB	0.0422	8.77977	3.18129	0.00045
9	3.688	VV T	0.0204	19.55181	13.92377	0.00101							
10	3.753	VV T	0.0216	13.20807	9.27262	0.00068							

Anexo 11: Cromatograma Patrón [BOL]=0.15mM



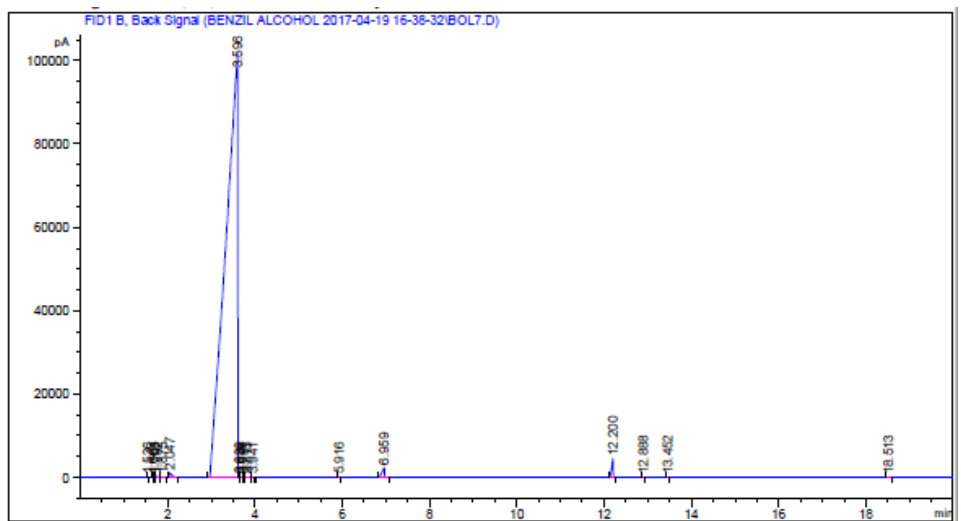
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0221	2.45092	1.66766	0.00013	11	3.817	VV T	0.0242	3.76787	2.28471	0.00019
2	1.664	BV	0.0242	7.07977	4.52942	0.00036	12	3.943	VB T	0.0207	6.63007	4.91718	0.00034
3	1.703	VV	0.0249	8.00975	4.93464	0.00041	13	5.917	BB	0.0207	27.13027	20.21675	0.00139
4	1.752	VB	0.0287	289.42136	149.04648	0.01483	14	6.930	BB	0.0398	4873.10889	1631.55530	0.24978
5	1.874	BB	0.0357	10.64621	4.04392	0.00055	15	7.500	BB	0.0199	1.37224	1.07639	7.034e-5
6	2.047	BB	0.0490	3786.56299	1027.99121	0.19409	16	12.203	BB	0.0339	1.11766e4	4514.01709	0.57288
7	3.599	BB S	0.2334	1.93066e6	1.02201e5	98.96065	17	12.889	BB	0.0206	5.90555	4.72520	0.00030
8	3.642	BV T	0.0191	26.16444	18.94478	0.00134	18	13.451	BB	0.0211	1.84808	1.42800	9.473e-5
9	3.688	VV T	0.0217	22.20497	14.65476	0.00114	19	18.515	BB	0.0427	14.84105	5.30001	0.00076
10	3.754	VV T	0.0207	13.41362	9.35904	0.00069							

Anexo 12: Cromatograma Patrón [BOL]=0.25mM



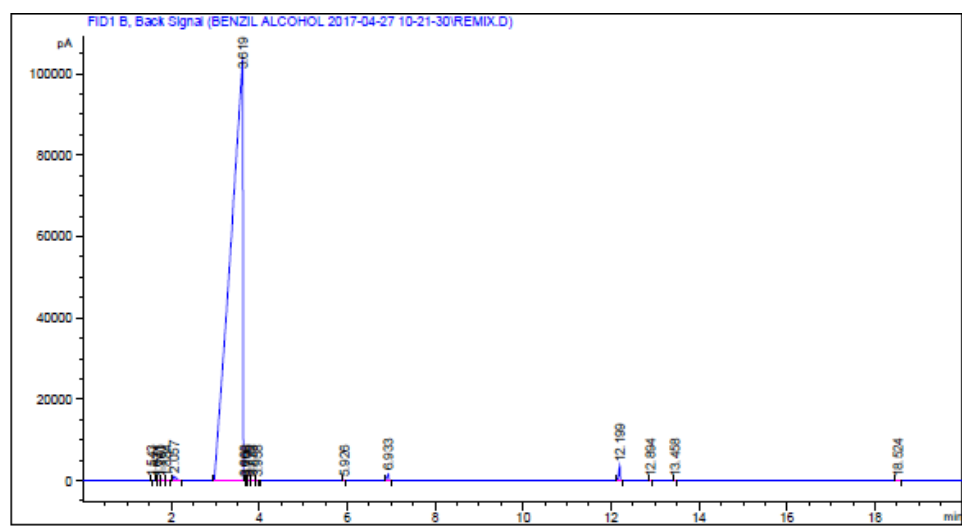
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.535	BB	0.0224	2.42699	1.62764	0.00012	11	3.817	VV T	0.0234	3.59630	2.28232	0.00018
2	1.664	BV	0.0244	6.99048	4.43059	0.00036	12	3.943	PB T	0.0207	6.75476	5.01779	0.00034
3	1.703	VV	0.0260	7.91031	4.86429	0.00040	13	5.916	BB	0.0214	30.10213	22.77779	0.00153
4	1.751	VB	0.0289	295.91492	150.76572	0.01508	14	6.946	BB	0.0455	6823.77490	1965.54053	0.34766
5	1.874	BB	0.0360	10.79674	4.06259	0.00055	15	7.503	BB	0.0193	1.26595	1.03181	6.450e-5
6	2.047	BB	0.0505	3796.06934	1018.24744	0.19340	16	12.199	BB	0.0331	9848.13379	4242.98096	0.50174
7	3.600	BB S	0.2283	1.94188e6	1.02381e5	98.93475	17	12.888	BB	0.0191	5.14692	4.26323	0.00026
8	3.643	BV X	0.0149	10.27320	10.96458	0.00052	18	13.451	BB	0.0197	2.53758	2.01517	0.00013
9	3.689	VV T	0.0183	13.76715	12.52197	0.00070	19	14.439	BB	0.0208	9.31909	7.32264	0.00047
10	3.754	VV T	0.0207	13.31932	9.30942	0.00068	20	18.512	BB	0.0460	20.57633	7.26779	0.00105

Anexo 13: Cromatograma Patrón [BOL]=0.35mM



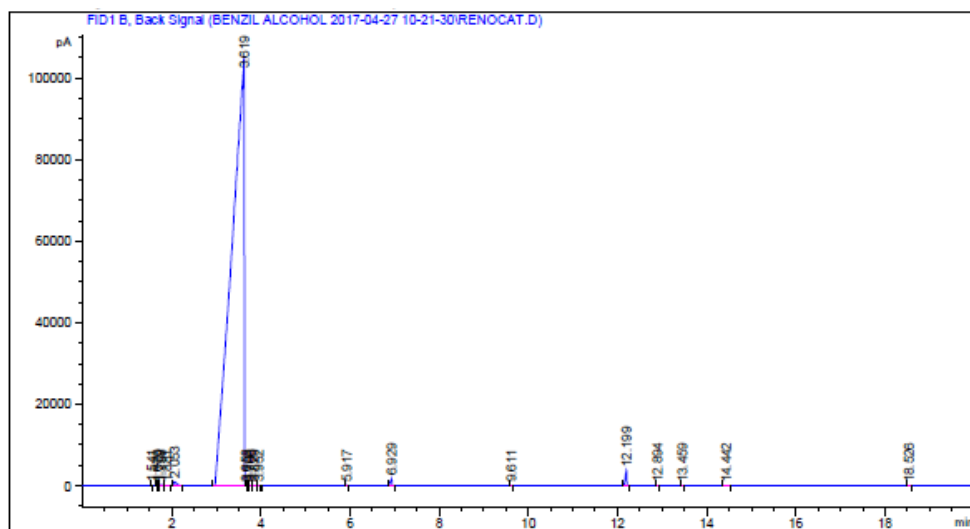
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.536	BB	0.0229	2.45268	1.59447	0.00013	11	3.815	VV T	0.0231	3.66748	2.23950	0.00019
2	1.664	BV	0.0247	6.98246	4.35109	0.00036	12	3.941	PB T	0.0207	6.60184	4.89097	0.00034
3	1.703	VV	0.0264	7.83806	4.70216	0.00041	13	5.916	BB	0.0218	32.38453	23.92576	0.00168
4	1.752	VB	0.0291	286.01010	144.75169	0.01479	14	6.959	BB	0.0504	8628.56543	2267.09741	0.44634
5	1.875	BB	0.0369	10.76159	3.92967	0.00056	15	12.200	BB	0.0318	1.00513e4	4374.32031	0.51993
6	2.047	BB	0.0495	3739.31909	1002.56012	0.19343	16	12.888	BB	0.0206	5.26811	4.22373	0.00027
7	3.596	BB S	0.2259	1.91033e6	1.00893e5	98.81687	17	13.452	BB	0.0207	3.26641	2.58404	0.00017
8	3.639	BV T	0.0194	26.14891	18.60968	0.00135	18	18.513	BB	0.0430	26.19243	9.53658	0.00135
9	3.686	VV T	0.0228	22.25362	14.58932	0.00115							
10	3.751	VV T	0.0209	13.24541	9.13597	0.00069							

Anexo 14: Cromatograma Patrón [BOL]=0.45mM



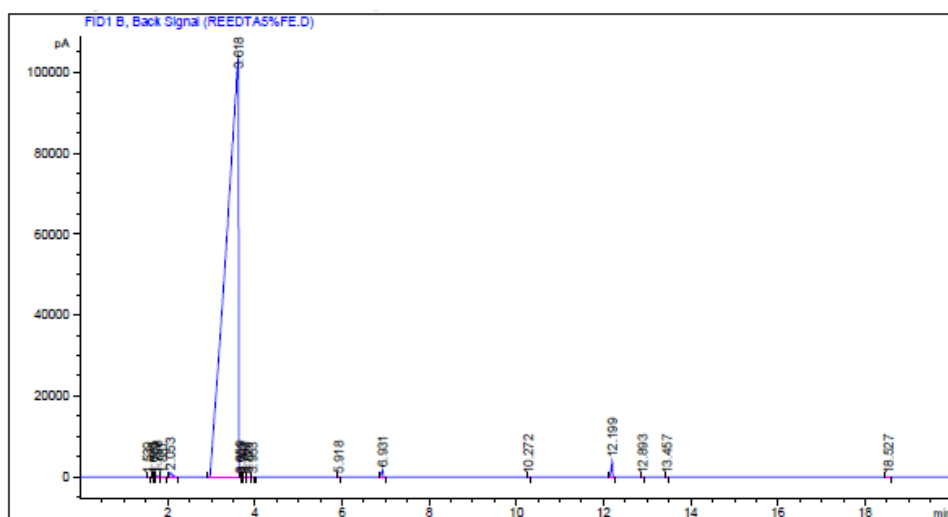
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.543	BB	0.0236	2.80776	1.76495	0.00014	11	3.833	WV T	0.0236	3.74986	2.34978	0.00019
2	1.671	BV	0.0247	7.23637	4.50621	0.00036	12	3.958	PB T	0.0217	6.81400	5.06059	0.00034
3	1.711	VV	0.0256	9.46678	5.64101	0.00047	13	5.926	BB	0.0206	27.35122	20.44468	0.00136
4	1.760	VB	0.0302	430.58627	207.47498	0.02140	14	6.933	BB	0.0395	4328.93604	1506.58765	0.21515
5	1.884	BB	0.0374	14.13524	5.25840	0.00070	15	12.199	BB	0.0315	7914.64648	3618.37427	0.39336
6	2.057	BB	0.0522	3933.95605	1016.39142	0.19552	16	12.894	BB	0.0195	3.89707	3.14270	0.00019
7	3.619	BB S	0.2304	1.99529e6	1.03747e5	99.16693	17	13.458	BB	0.0207	1.68702	1.34331	8.385e-5
8	3.660	BV T	0.0280	33.07945	19.70587	0.00164	18	18.524	BB	0.0418	12.81541	4.85149	0.00064
9	3.706	WV T	0.0179	16.71719	15.54401	0.00083							
10	3.770	WV T	0.0207	13.87611	9.70639	0.00069							

Anexo 15: Cromatograma mezcla de reacción



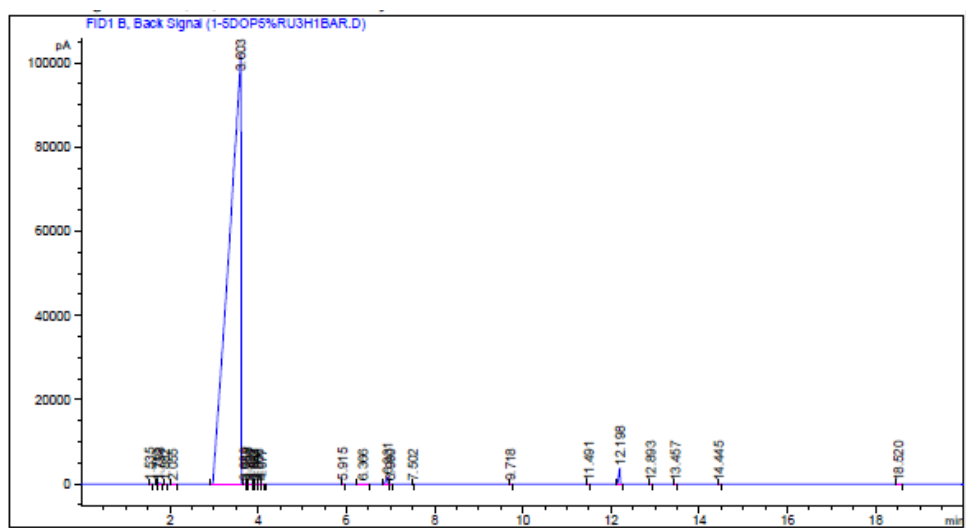
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.541	BB	0.0234	1.73860	1.16710	8.513e-5	11	3.829	WV T	0.0224	3.79962	2.40725	0.00019
2	1.670	BV	0.0257	5.97570	3.72417	0.00029	12	3.952	PB T	0.0205	6.96354	5.23982	0.00034
3	1.709	VV	0.0254	8.40082	5.04880	0.00041	13	5.917	BB	0.0201	54.35121	41.88462	0.00266
4	1.758	VB	0.0289	406.95114	198.42500	0.01993	14	6.929	BB	0.0405	4497.27832	1565.12415	0.22020
5	1.881	BB	0.0364	13.43495	4.99399	0.00066	15	9.611	BB	0.0248	2.33833	1.38124	0.00011
6	2.053	BB	0.0523	3825.83887	985.58862	0.18733	16	12.199	BB	0.0350	8265.96191	3712.65527	0.40473
7	3.619	BB S	0.2268	2.02519e6	1.06049e5	99.16000	17	12.894	BB	0.0199	4.63572	3.62109	0.00023
8	3.658	BV X	0.0140	7.92866	9.43912	0.00039	18	13.459	BB	0.0212	1.90045	1.46309	9.305e-5
9	3.703	WV T	0.0138	10.16712	12.27146	0.00050	19	14.442	BB	0.0374	9.79906	3.64655	0.00048
10	3.766	WV T	0.0214	13.82340	9.82499	0.00068	20	18.526	BB	0.0433	14.35553	5.03619	0.00070

Anexo 16: Cromatograma reacción sin catalizador 1Bar - 3h



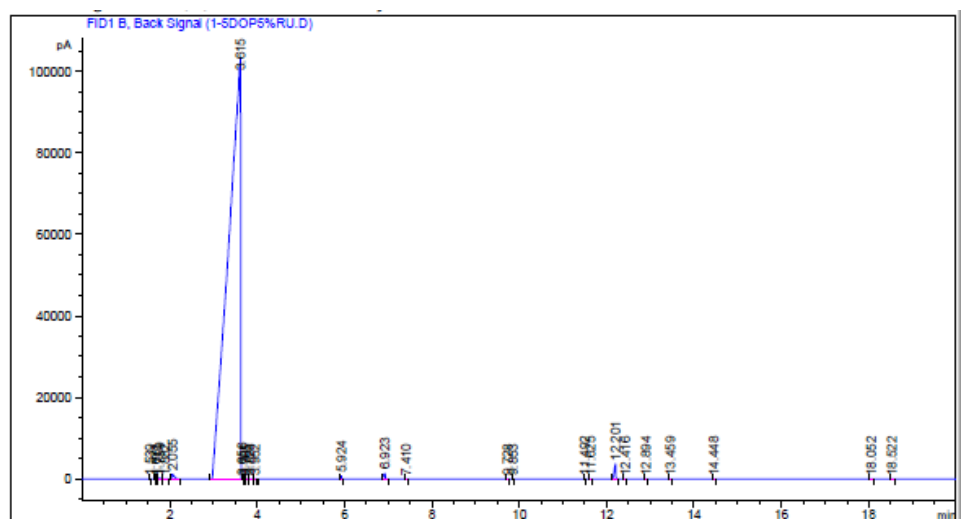
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.539	BB	0.0262	3.85615	2.34604	0.00019	10	3.767	VV T	0.0204	13.78754	9.83459	0.00068
2	1.670	BB	0.0261	6.37412	3.89295	0.00031	11	3.829	VV T	0.0235	3.80951	2.40618	0.00019
3	1.709	VV	0.0266	7.81468	4.64222	0.00038	12	3.953	PB T	0.0206	6.93756	5.17394	0.00034
4	1.758	VB	0.0346	329.28107	156.09418	0.01615	13	5.918	BB	0.0211	50.50570	38.96188	0.00248
5	1.881	BB	0.0373	11.56650	4.17517	0.00057	14	6.931	BB	0.0378	4466.95996	1588.25159	0.21915
6	2.053	BB	0.0523	3874.84814	998.99005	0.19010	15	10.272	BB	0.0262	2.32770	1.34341	0.00011
7	3.618	BB S	0.2301	2.02125e6	1.04303e5	99.16266	16	12.199	BB	0.0294	8237.24023	3944.84473	0.40412
8	3.659	BB T	0.0180	19.53171	15.18154	0.00096	17	12.893	BB	0.0198	4.23791	3.33350	0.00021
9	3.703	VV T	0.0152	13.28242	13.88664	0.00065	18	13.457	BB	0.0193	1.71609	1.39849	8.419e-5
							19	18.527	BB	0.0451	13.50937	4.75565	0.00066

Anexo 17: Cromatograma Reacción EDTA-5%Fe 1Bar 3h



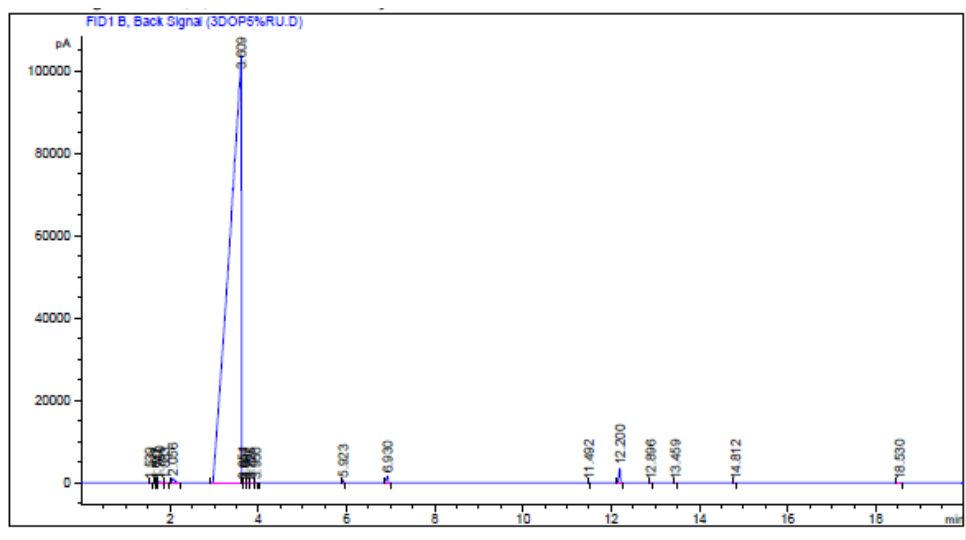
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.535	BB	0.0239	54.92559	35.75670	0.00286
2	1.710	BV	0.0246	3.31551	2.19931	0.00017
3	1.758	VB	0.0290	372.37653	188.51691	0.01937
4	1.882	BB	0.0329	9.07679	3.93527	0.00047
5	2.055	BB	0.0507	47.07764	12.55876	0.00245
6	3.603	BB S	0.2287	1.90954e6	1.00473e5	99.31104
7	3.689	BV X	0.0210	43.12805	31.53237	0.00224
8	3.758	VV X	0.0172	20.04087	17.68016	0.00104
9	3.820	VV X	0.0195	10.53874	8.49168	0.00055
10	3.893	VV T	0.0188	3.32141	2.81276	0.00017
11	3.947	VV T	0.0191	3.31564	2.74477	0.00017
12	4.006	VV T	0.0207	7.54030	5.59349	0.00039
13	4.077	VB T	0.0230	7.97766	5.15994	0.00041
14	5.915	BB	0.0200	72.27584	56.28469	0.00376
15	6.366	BB	0.1029	34.87111	4.15541	0.00181
16	6.931	BV	0.0426	4489.29590	1512.51550	0.23348
17	6.990	VB	0.0219	4.82342	3.13857	0.00025
18	7.502	BB	0.0187	1.87182	1.59653	9.735e-5
19	9.718	BB	0.0369	4.12330	1.72648	0.00021
20	11.491	BB	0.0219	1.69776	1.17093	8.830e-5
21	12.198	BB	0.0337	8034.51563	3651.39746	0.41786
22	12.893	BB	0.0196	4.20809	3.35884	0.00022
23	13.457	BB	0.0188	1.79087	1.50950	9.314e-5
24	14.445	BB	0.0217	1.55721	1.15448	8.099e-5
25	18.520	BB	0.0401	13.64109	4.96178	0.00071

Anexo 18: Cromatograma Reacción 1.5DOP5%Ru 1Bar 3h



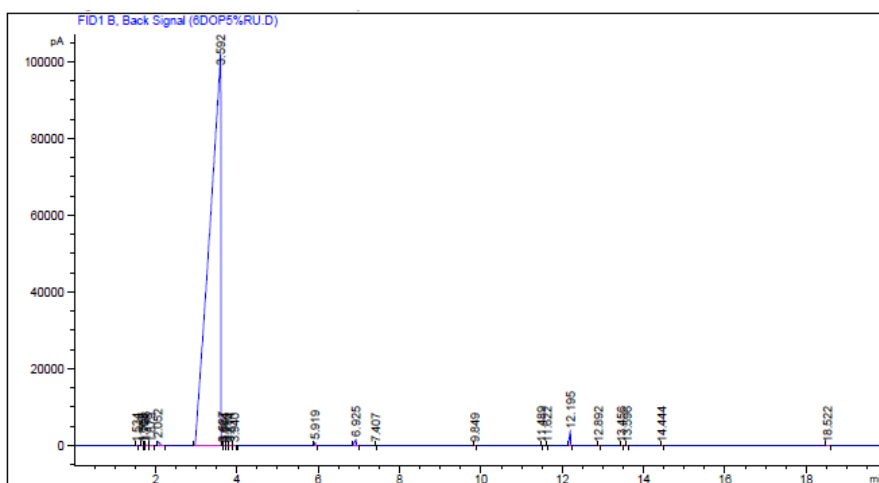
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
10	3.765	W T	0.0204	13.61207	9.70571	0.00068
11	3.828	W T	0.0222	3.64856	2.33777	0.00018
12	3.952	PB T	0.0209	7.25671	5.31141	0.00036
13	5.924	BB	0.0205	849.17834	637.26544	0.04248
14	6.923	BB	0.0381	3594.00269	1390.93530	0.17977
15	7.410	BB	0.0198	1.46215	1.15421	7.314e-5
16	9.728	BB	0.0272	2.98081	1.63854	0.00015
17	9.853	BB	0.0204	1.79595	1.35897	8.983e-5
18	11.492	BB	0.0195	22.94959	18.46329	0.00115
19	11.625	BB	0.0193	2.05469	1.67486	0.00010
20	12.201	BB	0.0308	8270.81738	3747.06445	0.41371
21	12.416	BB	0.0197	2.10474	1.67270	0.00011
22	12.894	BB	0.0219	4.82954	3.54544	0.00024
23	13.459	BB	0.0202	2.74107	2.24712	0.00014
24	14.448	BB	0.0253	3.54980	2.15010	0.00018
25	18.052	BB	0.0409	17.51697	6.60386	0.00088
26	18.522	BB	0.0428	9.75232	3.58224	0.00049

Anexo 19: Cromatograma Reacción 1.5DOP5%Ru 10Bar 6h



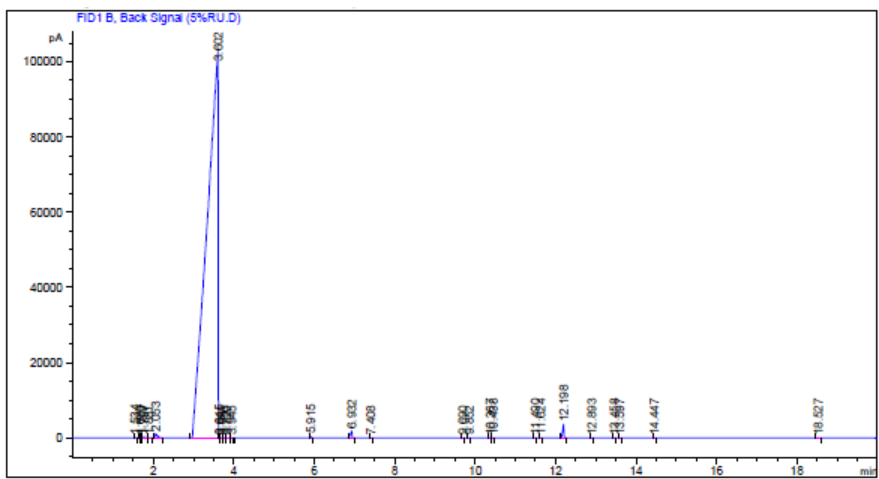
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.539	BB	0.0266	7.98142	4.76161	0.00041
2	1.672	BB	0.0260	6.40611	3.93836	0.00033
3	1.711	WV	0.0256	8.18017	4.87128	0.00042
4	1.760	VB	0.0303	390.87863	187.56155	0.01987
5	1.883	BB	0.0366	12.73227	4.84894	0.00065
6	2.056	BB	0.0514	3748.27368	985.41730	0.19050
7	3.609	BB S	0.2253	1.95041e6	1.03301e5	99.12805
8	3.651	BB T	0.0233	26.66808	19.04121	0.00136
9	3.697	WV T	0.0215	22.63750	15.07278	0.00115
10	3.762	WV T	0.0206	13.57596	9.53197	0.00069
11	3.825	WV T	0.0225	3.68073	2.31721	0.00019
12	3.950	PB T	0.0207	6.79107	5.05140	0.00035
13	5.923	BB	0.0214	700.86450	532.25140	0.03562
14	6.930	BB	0.0414	4379.00732	1529.88049	0.22256
15	11.492	BB	0.0216	3.44871	2.58657	0.00018
16	12.200	BB	0.0324	7801.91797	3578.83911	0.39653
17	12.896	BB	0.0199	4.08642	3.19187	0.00021
18	13.459	BB	0.0192	2.49250	2.05044	0.00013
19	14.812	BB	0.0229	1.71765	1.18752	8.730e-5
20	18.530	BB	0.0425	14.93979	5.53152	0.00076

Anexo 20: Cromatograma Reacción 3DOP5%Ru 10Bar 6h



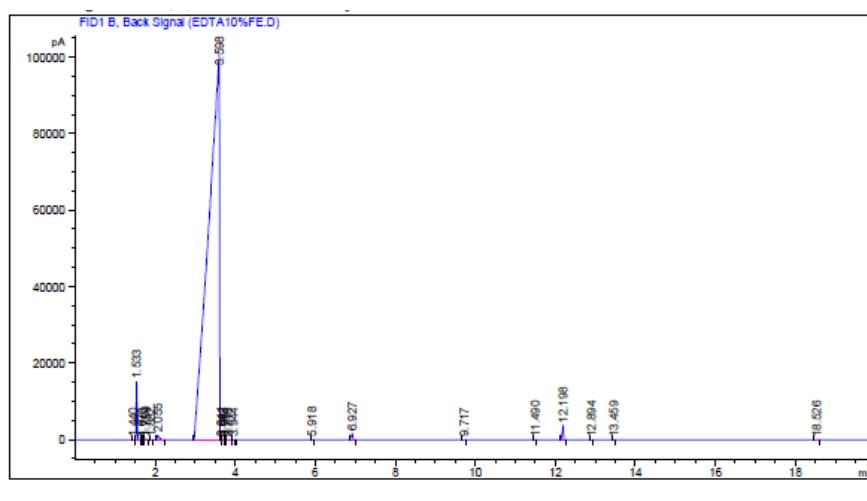
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.534	BB	0.0244	21.25103	13.46720	0.00112
2	1.668	BV	0.0246	6.18161	3.87924	0.00032
3	1.708	VV	0.0262	7.56977	4.59045	0.00040
4	1.756	VB	0.0295	321.02185	159.67863	0.01686
5	1.879	BB	0.0367	10.93967	4.16023	0.00057
6	2.052	BB	0.0500	3588.55566	973.38293	0.18852
7	3.592	BB S	0.2224	1.88646e6	1.01691e5	99.10481
8	3.637	BV T	0.0212	26.88760	18.25563	0.00141
9	3.684	VV T	0.0218	21.96928	14.39250	0.00115
10	3.750	VV T	0.0208	13.19279	9.18640	0.00069
11	3.814	VV T	0.0237	3.50059	2.18540	0.00018
12	3.940	VB T	0.0212	7.01661	5.03793	0.00037
13	5.919	BB	0.0218	839.33289	620.80316	0.04409
14	6.925	BB	0.0389	4243.33887	1505.33984	0.22292
15	7.407	BB	0.0196	1.33988	1.06990	7.039e-5
16	9.849	BB	0.0247	2.43266	1.52008	0.00013
17	11.489	BB	0.0191	5.99023	4.95772	0.00031
18	11.622	BB	0.0208	2.33295	1.84044	0.00012
19	12.195	BB	0.0325	7895.47559	3608.50317	0.41479
20	12.892	BB	0.0219	4.66229	3.42479	0.00024
21	13.456	BB	0.0193	2.60369	2.12433	0.00014
22	13.596	BB	0.0190	1.37552	1.14564	7.226e-5
23	14.444	BB	0.0243	2.89993	1.75390	0.00015
24	18.522	BB	0.0462	9.98535	3.40210	0.00052

Anexo 21: Cromatograma Reacción 6DOP5%Ru 10Bar 6h



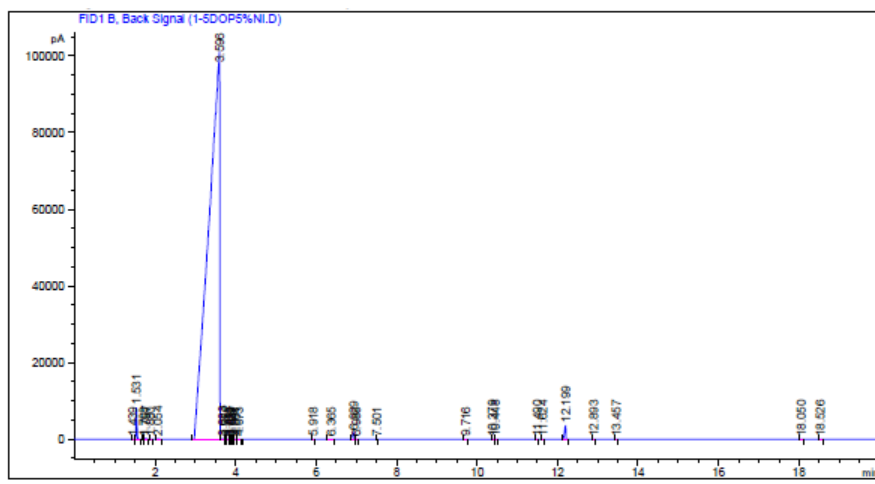
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.534	BB	0.0243	110.61532	70.46606	0.00564
2	1.670	BV	0.0259	6.03840	3.72942	0.00031
3	1.709	VV	0.0256	7.88323	4.70401	0.00040
4	1.757	VB	0.0289	357.21649	174.58557	0.01821
5	1.881	BB	0.0364	11.70263	4.48541	0.00060
6	2.053	BB	0.0508	3681.97754	980.57971	0.18769
7	3.602	BB S	0.2282	1.94462e6	1.02567e5	99.12590
8	3.645	BV T	0.0191	26.76105	19.34499	0.00136
9	3.691	VV T	0.0217	22.80872	15.05221	0.00116
10	3.756	VV T	0.0217	13.56411	9.45947	0.00069
11	3.820	VV T	0.0238	3.73026	2.31320	0.00019
12	3.945	PB T	0.0221	6.97267	5.04591	0.00036
13	5.915	BB	0.0209	341.02350	266.14624	0.01738
14	6.932	BB	0.0382	4760.48926	1623.97998	0.24266
15	7.408	BB	0.0200	1.42284	1.18809	7.253e-5
16	9.690	BB	0.0369	7.90491	3.19462	0.00040
17	9.852	BB	0.0327	4.80071	2.02129	0.00024
18	10.367	BB	0.0237	3.59043	2.36525	0.00018
19	10.438	BB	0.0302	3.84773	1.93868	0.00020
20	11.490	BB	0.0210	4.02700	2.94461	0.00021
21	11.624	BB	0.0192	1.23786	1.01624	6.310e-5
22	12.198	BB	0.0303	7743.74219	3570.60254	0.39473
23	12.893	BB	0.0198	4.22943	3.33162	0.00022
24	13.458	BB	0.0193	2.43953	1.99486	0.00012
25	13.597	BB	0.0208	1.42391	1.12011	7.258e-5
26	14.447	BB	0.0287	2.60913	1.28436	0.00013
27	18.527	BB	0.0418	15.72959	5.42174	0.00080

Anexo 22: Cromatograma Reacción 5%Ru 10Bar 6h



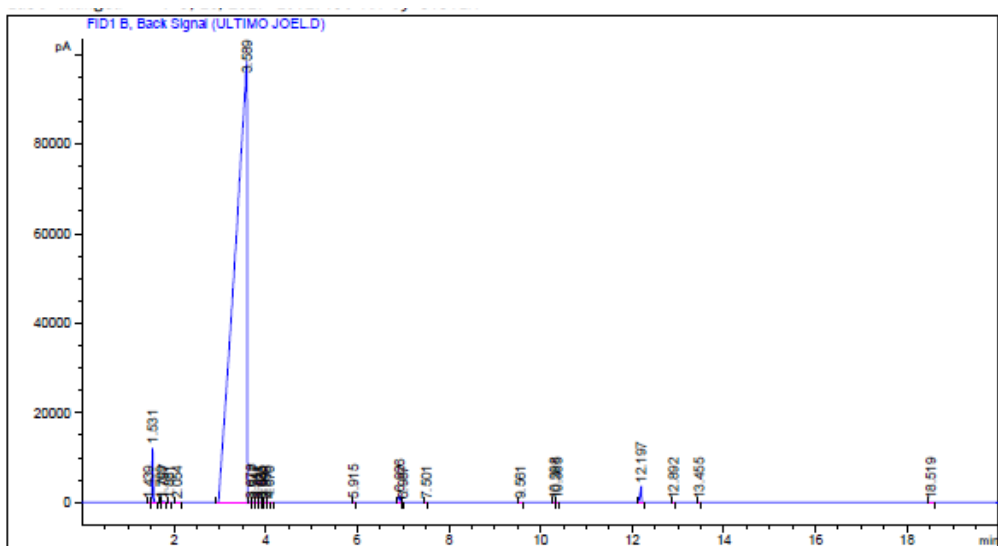
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.440	BB	0.0200	2.76522	2.15449	0.00014	10	3.688	VV T	0.0172	13.64783	12.08699	0.00071
2	1.533	BB S	0.0245	2.41119e4	1.52085e4	1.25642	11	3.754	VV T	0.0207	12.92486	9.03469	0.00067
3	1.670	BV	0.0258	6.07656	3.76643	0.00032	12	3.818	VV T	0.0230	3.60063	2.20819	0.00019
4	1.710	WV	0.0264	6.93397	4.17089	0.00036	13	3.944	PB T	0.0210	6.62297	4.81908	0.00035
5	1.759	VB	0.0352	300.10248	144.39264	0.01564	14	5.918	BB	0.0198	43.69627	34.45567	0.00228
6	1.882	BB	0.0364	9.87794	3.79527	0.00051	15	6.927	BB	0.0383	4153.04883	1498.07080	0.21641
7	2.055	BB	0.0499	3660.17065	972.68085	0.19072	16	9.717	BB	0.0382	5.21622	2.08112	0.00027
8	3.598	BB S	0.2300	1.87905e6	9.96690e4	97.91322	17	11.490	BB	0.0234	3.47354	2.32720	0.00018
9	3.641	BV X	0.0161	10.00319	10.34282	0.00052	18	12.198	BB	0.0305	7678.59131	3650.91431	0.40011
							19	12.894	BB	0.0196	4.04765	3.23970	0.00021
							20	13.459	BB	0.0204	1.65361	1.33975	8.617e-5
							21	18.526	BB	0.0423	13.00342	4.69288	0.00068

Anexo 23: Cromatograma Reacción EDTA 10%-Fe 10bar 6h



Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
10	3.815	WV T	0.0203	11.12704	8.48610	0.00058	1	1.439	BB	0.0199	1.51823	1.18812	7.923e-5
11	3.852	WV T	0.0202	1.63166	1.34857	8.515e-5	2	1.531	BB S	0.0240	1.29621e4	8393.28223	0.67642
12	3.889	WV T	0.0191	3.36424	2.77907	0.00018	3	1.708	BV	0.0233	2.71286	1.82974	0.00014
13	3.942	WV T	0.0200	3.58670	2.78812	0.00019	4	1.757	VB	0.0293	320.83679	160.93329	0.01674
14	4.001	WV T	0.0220	7.47593	5.44033	0.00039	5	1.880	BB	0.0327	7.82798	3.42087	0.00041
15	4.073	VB T	0.0231	7.83882	5.04315	0.00041	6	2.054	BB	0.0502	110.12170	29.74043	0.00075
16	5.918	BB	0.0219	15.68202	11.48870	0.00082	7	3.596	BB S	0.2231	1.89005e6	1.01099e5	98.63123
17	6.365	BB	0.0703	23.06874	4.18635	0.00120	8	3.683	BV T	0.0379	93.53819	33.13214	0.00488
18	6.929	BV	0.0404	4567.50098	1597.11548	0.23835	9	3.752	WV T	0.0200	22.84103	17.80642	0.00119
19	6.988	VB	0.0212	4.76750	3.22658	0.00025							
20	7.501	BB	0.0189	1.65913	1.39551	8.658e-5							
21	9.716	BB	0.0388	6.68636	2.61417	0.00035							
22	10.379	BB	0.0222	2.97859	2.02184	0.00016							
23	10.448	BB	0.0325	4.39029	2.01207	0.00023							
24	11.490	BB	0.0196	4.02170	3.20413	0.00021							
25	11.624	BB	0.0190	1.45467	1.21231	7.501e-5							
26	12.199	BB	0.0324	8016.83301	3684.80273	0.41836							
27	12.893	BB	0.0196	4.32186	3.44428	0.00023							
28	13.457	BB	0.0188	1.89920	1.60631	9.911e-5							
29	18.050	BB	0.0400	3.88118	1.56106	0.00020							
30	18.526	BB	0.0354	13.66213	5.42725	0.00071							

Anexo 24: Cromatograma Reacción 1.5DOP5%Ni 10Bar 6h



Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.439	BB	0.0197	2.44348	1.93951	0.00013
2	1.531	BB S	0.0236	1.86211e4	1.23644e4	1.00358
3	1.709	BV	0.0234	3.27962	2.20440	0.00018
4	1.757	VB	0.0277	380.27167	195.55705	0.02049
5	1.881	BB	0.0319	9.14444	4.12326	0.00049
6	2.054	BB	0.0479	34.22593	9.76919	0.00184
7	3.589	BB S	0.2210	1.82416e6	9.89926e4	98.31237
8	3.678	BV T	0.0395	91.35388	31.82772	0.00492
9	3.747	WV T	0.0199	22.16207	17.34870	0.00119
10	3.811	WV T	0.0193	10.92097	8.30859	0.00059
11	3.885	WV T	0.0192	3.29069	2.69947	0.00018
12	3.940	WV T	0.0194	3.26862	2.64121	0.00018
13	3.998	WV T	0.0222	7.46279	5.37415	0.00040
14	4.070	VB T	0.0232	7.73790	4.95618	0.00042
15	5.915	BB	0.0214	125.96928	95.28922	0.00679
16	6.926	BV	0.0375	4239.24219	1521.73450	0.22847
17	6.987	VB	0.0226	4.91463	3.08672	0.00026
18	7.501	BB	0.0203	2.04940	1.56124	0.00011
19	9.561	BB	0.0352	5.49051	2.26830	0.00030
20	10.298	BV	0.0252	2.55220	1.55090	0.00014
21	10.365	VB	0.0292	3.78415	1.99079	0.00020
22	12.197	BB	0.0294	7713.95117	3547.55640	0.41574
23	12.892	BB	0.0199	4.20608	3.28862	0.00023
24	13.455	BB	0.0190	1.70488	1.42440	9.188e-5
25	18.519	BB	0.0404	13.01553	4.83103	0.00070