

### **2.3.2.2 Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR**

Los análisis de espectroscopía vibracional se realizaron por infrarrojo en un equipo NICOLET 380 FT-IR usando un detector DTGS, en un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros se obtuvieron usando las muestras pulverizadas dispersas en una pastilla auto-soportada en KBr a una dilución entre 1-3%. La lectura se efectuó mediante 32 barridos de muestra y de fondo, con una resolución de 4.0  $\text{cm}^{-1}$ .

Para la preparación de las muestras se utilizaron 200 mg de KBr por 10 mg de muestra, macerada en mortero de ágata y prensado. Las condiciones de temperatura al momento del análisis fueron de 26 °C y una humedad relativa de 85%.

### **2.3.2.3 Análisis Térmico TGA y DTG**

El análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados se realizó usando un equipo TA Instruments modelo TGA Q500. Las medidas de TGA se realizaron tomando aproximadamente 10 mg de muestra, y una alta resolución algorítmica (sensibilidad 1; resolución 5, velocidad de calentamiento 10 °C  $\text{min}^{-1}$ ), en flujo de aire (100 mL  $\text{min}^{-1}$ ), intervalo de temperatura de 25 a 800 °C

### **2.3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido, SEM**

Los estudios de microscopía electrónica se llevaron a cabo en un microscopio Jeol JSM 5910LV, con detectores retroproyectados (BES) y secundarios (SEI) para generación de imagen, operado a 15 kV y 19 kV en modo de alto vacío. Las muestras para análisis se prepararon colocando 3 mg de los materiales sintetizados sobre una cinta de carbono, se sometieron a vacío desde 100 militorr hasta 50 militorr y posteriormente se sometieron a electrodeposición con oro durante 120 segundos logrando un recubrimiento de oro de 6–8 nanómetros antes del barrido. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional sede Medellín.

## 2.4 Métodos

A continuación se da una descripción detallada de los diferentes protocolos seguidos para la síntesis de cada material, así como de las técnicas de funcionalización, extracción de surfactantes y oxidación de los materiales funcionalizados.

### 2.4.1 Síntesis de MCM-41

- 480 mL de agua destilada + 3.5 mL de NaOH (2M) + 1 g de CTAB.
- Agitación por 20 minutos entre 70 a 80 °C.
- Adición de 5 mL de TEOS (gota a gota).
- Se deja en agitación y calentamiento 1 hora.
- Se lleva a autoclave a 100 °C por 2 horas.
- Filtrado y lavado con agua destilada y desionizada (500 mL).
- Secado durante 24 horas a 60 °C.
- Calcinación 500 °C, sostenida durante un periodo de 2 horas. (rampa de calentamiento 16 horas).

### 2.4.2 Síntesis de MCM-48

- 46 mL de agua desionizada + 10.3 mL de NaOH (2M) + 7.9 g de CTAB.
- Agitación por 40 minutos a 40 °C.
- Adición de 10 mL de TEOS (gota a gota).
- Se mantiene con agitación vigorosa 1 hora.
- Se lleva a autoclave a 115 °C durante 72 horas.
- Filtrado y lavado con agua destilada y desionizada (500 mL).
- Secado durante 24 horas a 60 °C.
- Calcinación 500 °C, sostenida durante un periodo de 2 horas. (rampa de calentamiento 16 horas)

### **2.4.3 Síntesis de SBA-15**

- 2 g Brij-76 son disueltos en 125 mL de HCl (1.9 M)
- Agitación vigorosa a 40 °C por 30 min.
- Adición de 8.9 mL de TEOS gota a gota
- Agitación vigorosa por 45 minutos a 40 °C.
- Agitación por 20 h a 40 °C.
- Autoclave a 100 °C por 24 h.
- Filtración, lavado con agua desionizada (500 mL), secado a 60 °C, 14 horas.
- Calcinación 550 °C sostenida 2 horas (rampa de calentamiento 16 h).

### **2.4.4 Síntesis de HMS**

- 2.1 g de n-Dodecilamina son disueltos en 23.3 mL de Etanol (99.9 %wt), junto con 20.5 mL agua desionizada
- Agitación a temperatura ambiente por 30 min.
- Adición de 8.8 mL de TEOS gota a gota
- Agitación por 24 h a temperatura ambiente
- Filtración, lavado con agua desionizada (500 mL), secado a 60 °C, 14 horas
- Extracción

### **2.4.5 Funcionalización Grafting, MCM-41, MCM-48, SBA-15 y HMS**

- Secar el material a 115 °C por 3 h.
- Adición de 10 mL de Tolueno seco por 1 gramo de material seco
- Se agita por media hora, a 60 °C
- Se agrega MPTS en cantidad convenida (Ej. 0.98 g, 5 mmol) por 1 g de material seco
- Se deja bajo agitación media por 24 h.
- Se filtra y se lava con 500 mL de agua desionizada.
- Se seca a 60 °C por 3 horas

## **2.4.6 Funcionalización por Co-condensación**

Las técnicas de funcionalización por co-condensación para cada mesofase son descritas a continuación

### **2.4.6.1 Síntesis de MCM-41 por Co-condensación**

- 2.5 g de CTAB disuelto en la mezcla (42.8 mL metanol + 78.7 mL agua desionizada)
- Se agita a temperatura ambiente por 30 minutos (en beaker 250 mL)
- Adición gota a gota de mezcla TEOS (ej. 10.8 mL) + MPTS (ej. 1.5 mL), (previa homogenización, 10 min.)
- Adición lenta de 0.6 g de NaOH.
- Agitación a temperatura ambiente por 16 h
- 15-20 h, para evaporar el metanol, mediante control por pérdida de peso, 33.85 g MeOH
- Autoclave a 100 °C por 48 h.
- Filtración, lavado con agua desionizada (500 mL), secado a 60 °C, 14 horas.
- Extracción
- Oxidación

### **2.4.6.2 Síntesis de MCM-48 por Co-condensación**

- 46 mL de agua desionizada + 10.3 mL de NaOH (2M) + 7.9 g de CTAB.
- Agitación por 40 minutos a 40 °C
- Adición gota a gota de mezcla TEOS (ej. 10.8 mL) + MPTS (ej. 1.5 mL), (previa homogenización, 10 min.)
- Se deja en agitación vigorosa 1 hora.
- Se lleva a autoclave a 115 °C por 72 horas.
- Filtrado y lavado con agua destilada y desionizada (500 mL).
- Secado de 24 horas a 60 °C.
- Extracción
- Oxidación

#### **2.4.6.3 Síntesis de SBA-15 por Co-condensación**

- 0.5 g Brij-76 son disueltos en 125 mL de HCl (1.9 M), agitación a temperatura ambiente
- La solución se calienta a 40 °C (antes de la adición de TEOS).
- Adición de TEOS gota a gota según preparación (ej. 7.9 mL)
- Agitación por 45 minutos a 40 °C.
- Adición de MPTS gota a gota según preparación (ej. 1 mL)
- Agitación por 20 h a 40 °C.
- Autoclave a 100 °C por 24 h.
- Filtración, lavado con agua desionizada (500 mL), secado a 50 °C, 14 horas.
- Extracción

#### **2.4.6.4 Síntesis de HMS por Co-condensación**

- 2.1 g n-Dedocylamine son disueltos en 23.3 mL Etanol (99.9 %wt), y 20.5 mL agua desionizada
- Agitación a temperatura ambiente por 30 min.
- Adición gota a gota de mezcla TEOS (7.9 mL) + MPTS (ej. 0.8 mL), (homogenización, 10 min.)
- Agitación por 24 h a temperatura ambiente
- Filtración, lavado con agua desionizada (500 mL), secado a 60 °C, 14 horas
- Extracción

Las cantidades de MPTS que se muestran en cada caso son un ejemplo para sintetizar materiales mesoporosos funcionalizados, donde el porcentaje en peso de azufre es del 3%. La Tabla 2, Tabla 3 y Tabla 4, presentan las cantidades necesarias para sintetizar las cuatro mesofases según las diferentes preparaciones de cada material por la técnica de co-condensación. La masa final del material se determina a partir la estequiometría de la polimerización de los precursores de silicio junto con los precursores de funcionalización.

**Tabla 2.** Cantidad de reactivos para la síntesis de MCM-41-SH y MCM-48-SH

% wt	Relación Molar TEOS/ MPTS	Moles Totales	Moles TEOS	Moles MPTS	Masa TEOS [g]	Masa MPTS [g]	Masa CTAB [g]	Masa NaOH [g]	Vol. TEOS [mL]	Vol. MPTS [mL]	Vol. Etanol [ml]	Vol. Agua [mL]	MMM (masa molecular promedio)
7,779*	2,448	0,056	0,040	0,016	8,323	3,204	2,461	0,608	8,912	3,031	42,755	78,702	6,726
13,157	1	0,056	0,028	0,028	5,862	5,524	2,461	0,608	6,276	5,226	42,755	78,702	6,856
8,906	2	0,056	0,038	0,019	7,815	3,683	2,461	0,608	8,368	3,484	42,755	78,702	6,753
6,731	3	0,056	0,042	0,014	8,792	2,762	2,461	0,608	9,414	2,613	42,755	78,702	6,701
5,410	4	0,056	0,045	0,011	9,379	2,210	2,461	0,608	10,041	2,091	42,755	78,702	6,670
3,885	6	0,056	0,048	0,008	10,048	1,578	2,461	0,608	10,758	1,493	42,755	78,702	6,635
3,030	8	0,056	0,050	0,006	10,421	1,228	2,461	0,608	11,157	1,161	42,755	78,702	6,615
2,730	9	0,056	0,051	0,006	10,551	1,105	2,461	0,608	11,296	1,045	42,755	78,702	6,608
1,955	13	0,056	0,052	0,004	10,886	0,789	2,461	0,608	11,655	0,747	42,755	78,702	6,590
1,371	19	0,056	0,053	0,003	11,137	0,552	2,461	0,608	11,924	0,523	42,755	78,702	6,577

**Tabla 3.** Cantidad de reactivos para la síntesis de HMS-SH

%wt [S]	Relación Molar TEOS/ MPTS	Moles Mezcla TEOS+ MPTS	Moles MPTS	Moles TEOS	Masa MPTS [g]	Masa TEOS [g]	Vol. MPTS [mL]	Vol. TEOS [mL]	Masa Dodecylamine [gr]	Vol. Etanol [mL]	Vol. Agua [mL]	MMM (masa mol. Prom.)
20,4958	0,25	0,04	0,032	0,008	6,283	1,667	5,944	1,784	2,039	23,321	20,520	5,006
13,1571	1	0,04	0,020	0,020	3,927	4,167	3,715	4,461	2,039	23,321	20,520	4,873
8,9056	2	0,04	0,013	0,027	2,618	5,555	2,477	5,948	2,039	23,321	20,520	4,800
6,7306	3	0,04	0,010	0,030	1,963	6,250	1,858	6,692	2,039	23,321	20,520	4,763
5,4095	4	0,04	0,008	0,032	1,571	6,667	1,486	7,138	2,039	23,321	20,520	4,741
3,8846	6	0,04	0,006	0,034	1,122	7,143	1,061	7,647	2,039	23,321	20,520	4,716
3,0303	8	0,04	0,004	0,036	0,873	7,407	0,826	7,931	2,039	23,321	20,520	4,702
2,7301	9	0,04	0,004	0,036	0,785	7,500	0,743	8,030	2,039	23,321	20,520	4,697
1,9553	13	0,04	0,003	0,037	0,561	7,738	0,531	8,285	2,039	23,321	20,520	4,685
1,3715	19	0,04	0,002	0,038	0,393	7,917	0,372	8,476	2,039	23,321	20,520	4,675

**Tabla 4.** Cantidad de reactivos para la síntesis de SBA-15-SH

<b>% wt [S]</b>	<b>Relación Molar TEOS/MPTS</b>	<b>Moles Totales</b>	<b>Moles TEOS</b>	<b>Moles MPTS</b>	<b>Masa TEOS</b>	<b>Masa MPTS</b>	<b>Masa Brij 76</b>	<b>Masa HCl (1,9 M)</b>	<b>Vol. TEOS [mL]</b>	<b>Vol. MPTS [mL]</b>	<b>MMM (masa Molecular promedio)</b>
13,157	1	0,041	0,0205	0,0205	4,271	4,025	0,490	125	4,573	3,808	4,995
8,906	2	0,041	0,0273	0,0137	5,694	2,683	0,490	125	6,097	2,539	4,920
6,731	3	0,041	0,0308	0,0103	6,406	2,012	0,490	125	6,859	1,904	4,882
5,410	4	0,041	0,0328	0,0082	6,833	1,610	0,490	125	7,316	1,523	4,860
3,885	6	0,041	0,0351	0,0059	7,321	1,150	0,490	125	7,839	1,088	4,834
3,030	8	0,041	0,0364	0,0046	7,592	0,894	0,490	125	8,129	0,846	4,820
2,730	9	0,041	0,0369	0,0041	7,687	0,805	0,490	125	8,231	0,762	4,815
1,955	13	0,041	0,0381	0,0029	7,931	0,575	0,490	125	8,492	0,544	4,802
1,371	19	0,041	0,0390	0,0021	8,114	0,402	0,490	125	8,688	0,381	4,792

#### **2.4.7 Extracción de Surfactante**

- Por cada 1.5 g de material seco se prepara una mezcla de 20 mL de HCl (35%) + 205 mL de Etanol.
- Reflujo por 24 h a 70 °C.
- Filtración, lavado con agua desionizada (500 mL), secado a 40 °C por 24 h.

#### **2.4.8 Oxidación de Mesofases Funcionalizadas**

- Por cada 1 g de material sólido extraído seco se adicionan 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (33%)
- Agitación vigorosa a temperatura ambiente por 24 horas
- Filtración, lavado con agua desionizada (500 mL), secado a 60 °C por 24 h

#### **2.4.9 Prueba de Actividad Catalítica**

- Se toma alrededor de 200 mg de material oxidado.
- Se seca 4 h a 70 °C
- Se toman 100 mg de material oxidado y seco.
- Se calienta el ácido acético (6.1 mL  $\approx$  25 mmol) a la temperatura de reacción: (80 °C), en un sistema de reflujo.
- Se calienta en paralelo el n-butanol (9.8 mL  $\approx$  25 mmol) a la temperatura de reacción: (80 °C).
- Se adiciona rápidamente el n-butanol al sistema que contiene el ácido acético, punto en el que inicia la reacción, es decir, se toma  $t = 0$ . Esta reacción se realiza en un equipo que asegure condiciones de reflujo, en régimen de agitación turbulento, dejando constante a la temperatura del sistema.
- Se deja el sistema reactivo en esta condición con un régimen de agitación alto.
- Se toman muestras periódicamente para efectuar medidas de conversión de ácido acético.



#### **2.4.10 Determinación de la Concentración de Ácido Acético por Titulación**

La curva de calibración para la determinación de la concentración de ácido acético por titulación es mostrada en el Apéndice A. El protocolo de medición es el siguiente:

- Se toman 0.5 mL de solución del sistema de reacción.
- Se afora hasta 50 mL con agua destilada.
- Se toman 10 mL de solución aforada.
- Se titulan los 10 mL de solución aforada con una solución de NaOH, 0.02 M. utilizando fenolftaleína como indicador.
- Se realiza la titulación por duplicado.
- Se toma el valor promedio de la medición.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES



### 3.1 Introducción

En este capítulo se muestran los resultados de las diferentes técnicas de caracterización empleadas para determinar algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes, tanto desde el punto de vista de la síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados como las relacionadas con la actividad catalítica de los materiales sintetizados para este estudio.

El proceso de síntesis se siguió mediante XRD desde la obtención de los soportes con el surfactante, así como en las etapas siguientes de calcinación, incorporación postsíntesis del grupo tiol y la oxidación del mismo grupo por el método de grafting. De la misma manera se realizó el seguimiento de la síntesis por co-condensación, del material de óxido de sílica funcionalizado con el grupo tiol, el cual contiene el surfactante en su estructura. El seguimiento también fue realizado para la posterior extracción por solvente en medio ácido y para la oxidación final del grupo tiol hacia el grupo acid sulfónico.

Las demás técnicas de caracterización se emplearon solamente para analizar los materiales obtenidos en los pasos relevantes del proceso de síntesis, estos son, el diseño del soporte libre de surfactante, el material funcionalizado también libre de surfactante y finalmente el material funcionalizado y oxidado. La caracterización mediante estas técnicas se realizó a los materiales sintetizados con mayor porcentaje de azufre (13 % en peso de S), para las dos rutas de síntesis.

Por último, se presentan los resultados de la evaluación de los materiales funcionalizados en la reacción de esterificación de ácido con n-butanol hacia acetato de n-butilo. Además se muestra la conversión de ácido acético en el sistema reactivo para ácido sulfúrico y Amberlyst-15.

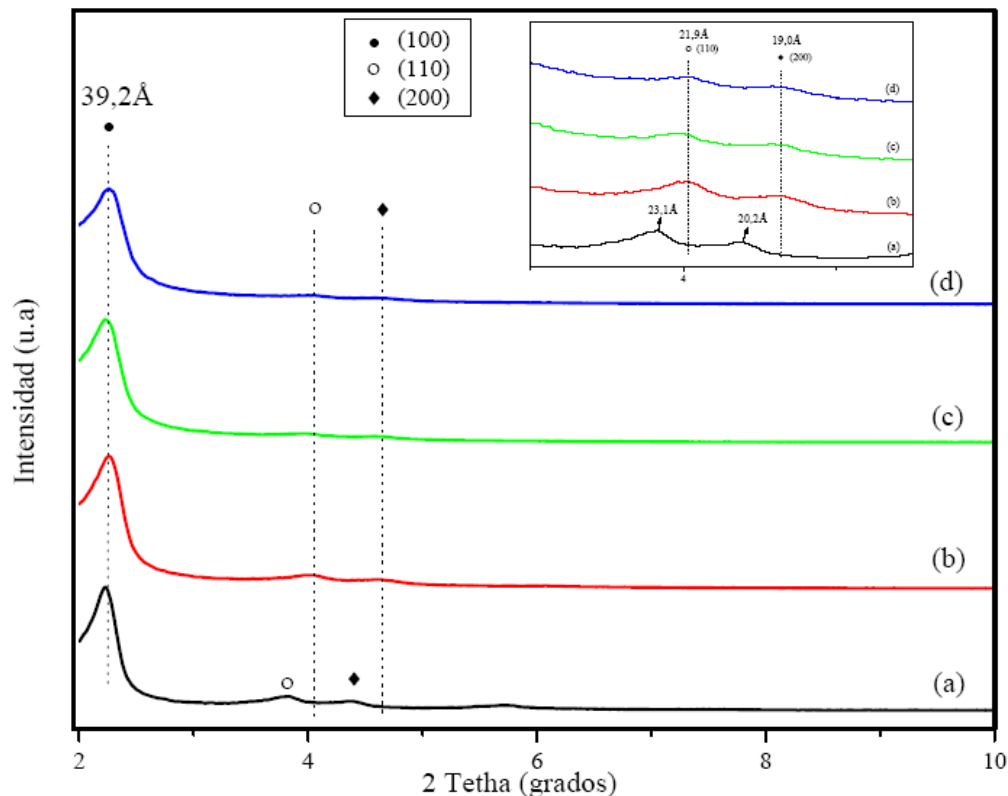
## 3.2 Caracterización de MCM 41

La fase hexagonal de sílica mesoporosa MCM-41 fue sintetizada con MPTS como surfactante (Surf) o agente controlador de la estructura, mostrado en el numeral 2.4. La funcionalización se realizó por las rutas grafting (-Gr-) y co-condensación (-Co-). Los MCM-41 se funcionalizaron a dos concentraciones de azufre, 3 y 13% peso. Finalmente los materiales fueron oxidados (-Oxi-) con  $H_2O_2$  como se muestra en la sección 2.4.8. El análisis XRD se realiza en todas las etapas del proceso de síntesis para cada una de las rutas y concentraciones sintetizadas. TGA-DTG y FT-IR fue realizado sobre el soporte y para los materiales funcionalizados y oxidados al 13%, por las dos rutas de funcionalización, a diferencia de SEM que se utilizó solo para la ruta de co-condensación.

### 3.2.1 Difracción de Rayos X, XRD

Los difractogramas obtenidos para los diferentes materiales preparados en el proceso de síntesis de sílicas mesoporosas funcionalizadas por la ruta grafting con un contenido de azufre de 3 % en peso se muestran en la Figura 8. El material inicial corresponde a la mesofase con el surfactante aún en su interior MCM-41-Surf (a), luego se calcina para obtener el óxido de silicio mesoestructurado MCM-41 (b), posteriormente es funcionalizado con el grupo mercaptopropil en una relación de 3% peso de azufre MCM-41-Gr-3% (c) y finalmente oxidado para convertir el grupo tiol en el acid sulfónico MCM-41-Gr-3%-Ox (d).

En los difractogramas de la Figura 8 se distingue un pico de alta intensidad a bajo ángulo, que para los cuatro materiales corresponde a un d-spacing de 39.2 Å. Otros picos de menor intensidad situados también a bajo ángulo presentan un d-spacing consistente con los índices de reflexión hexagonales  $hkl$  [7]. Los MCM-41 sintetizados y funcionalizados a bajas concentraciones con el grupo mercaptopropil por la ruta grafting son estables frente a las condiciones del proceso de síntesis. Sólo un ligero cambio de 1.2 Å se puede observar en las reflexiones  $d_{110}$  y  $d_{200}$  para el paso de remoción del surfactante por calcinación (curvas (a) y (b)), en donde además desaparece el pico correspondiente al índice de Miller (210) presente a un ángulo  $2\theta$  de 5.7 en la curva (a). Este pico no es marcado debido a su poca intensidad y a que no es muy frecuentemente reportado en la literatura.

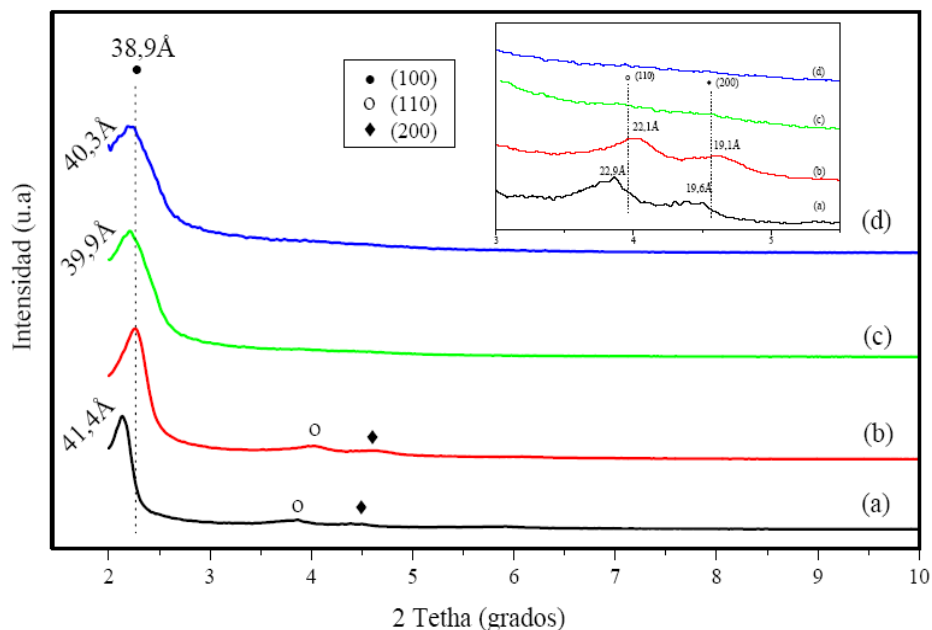


**Figura 8.** Difractogramas de MCM-41 funcionalizado por la técnica grafting al 3%  
 (a) MCM-41-Surf-1 (b) MCM-41-1 (c) MCM-41-Gr-3% (d) MCM-41-Gr-3%-Ox

Los resultados obtenidos en la síntesis del soporte MCM-41 a partir de TEOS y CTAB como surfactante, concuerdan bastante bien con el trabajo realizado por Beck et-al de Mobil [7], quien reporta d-spacing  $d_{100}$  de 43 Å para la sílica con surfactante, y para el MCM-41 el  $d_{100}$  esta en el intervalo de 35 y 40 Å. Aunque para este último se reporta d-spacing entre 34.4 hasta 45.1 Å [163]. En cuanto a la funcionalización de la sílica mesoestructurada con el grupo mercaptopropil y la posterior oxidación, los resultados del XRD no muestran ningún cambio aparente en el ordenamiento de la mesofase de los nuevos materiales.

La disminución en el d-spacing que generalmente ocurre durante la calcinación del surfactante [121, 125, 164], fue evidente para la segunda serie de MCM-41 sintetizados (MCM-41-2, Figura 9), que posteriormente son funcionalizados también por la técnica grafting, para una concentración de azufre del 13 % peso.

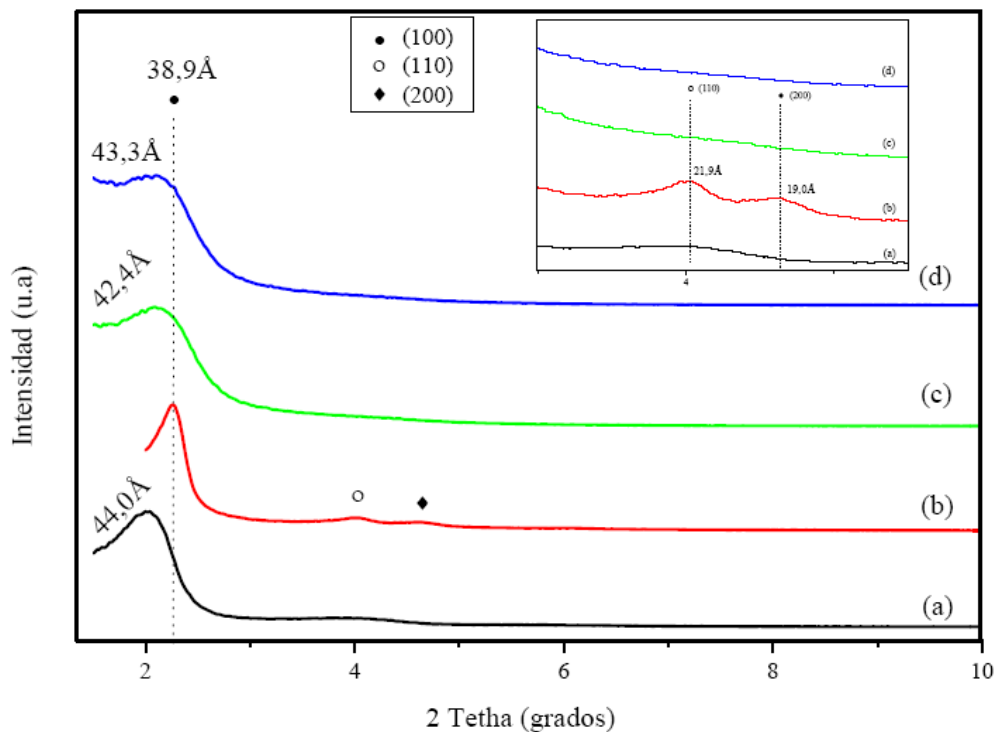
Los difractogramas presentados en la Figura 9 muestran para el MCM-41-2-Surf (Figura 9.a) un  $d_{100}$  de 41.4 Å, que se reduce hasta 38.9 Å luego de la calcinación del material. Además, en el recuadro superior de la Figura 9 se amplían los picos de menor intensidad para estos materiales. Cuando se realiza la funcionalización del MCM-41-2 se nota un incremento en el  $d_{100}$  de 1 Å; aumento que también se presenta con el proceso de oxidación del grupo tiol. La agudeza de los picos se ve afectada por la funcionalización del soporte, al igual que para la oxidación. El aumento en el  $d_{100}$  para la funcionalización y la oxidación de la sílica es un comportamiento diferente al reportado por Rhijn et-al [128], Das et-al [131] y Rac et-al [140, 148], el cual puede deberse a las diferencias existentes entre los métodos de funcionalización. Por otro lado, el aumento del  $d_{100}$  que ocurre en el proceso de oxidación ha sido previamente observado [126, 164].



**Figura 9.** Difractogramas de MCM-41-funcionalizado por la técnica grafting al 13%  
 (a) MCM-41-Surf-1 (b) MCM-41-2 (c) MCM-41-Gr-13% (d) MCM-41-Gr-13%-Ox

Para la síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados por el método de co-condensación, la literatura reporta generalmente un solo pico, que es de alta intensidad y corresponde a la reflexión  $d_{100}$ , aunque algunos autores como Lim et-al [75] reportan un segundo pico de baja intensidad  $d_{110}$  de 21 Å.

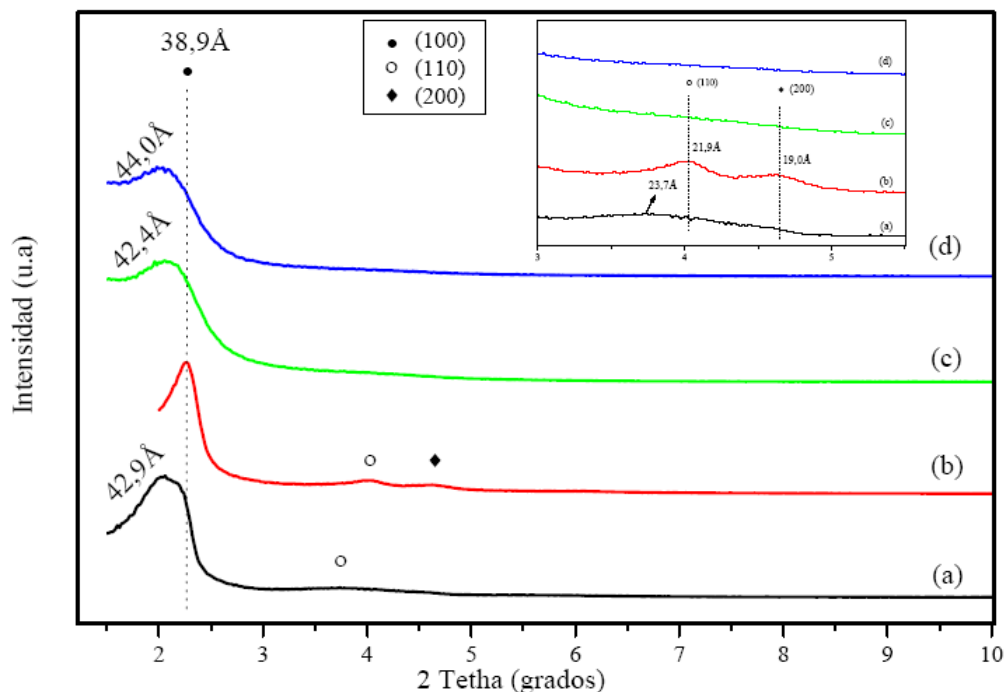
La Figura 10, muestra los difractogramas del seguimiento a la síntesis de los MCM-41 funcionalizados por la técnica de co-condensación con una carga de azufre del 3% en peso. El material al que se le ha extraído el surfactante (MCM-41-Co-3%) presenta un valor del d-spacing  $d_{100}$  que se encuentra entre 33.5 y 42.8 Å [120, 121, 124]. Para los materiales funcionalizados por la técnica de co-condensación, generalmente ocurre que entre los procesos de extracción y oxidación primero disminuye el  $d_{100}$  y después aumenta [165], de la misma manera en que ha sido observado para los materiales sintetizados en este trabajo. El material extraído presenta un d-spacing de 42.4 Å, que se encuentra en el límite de los valores reportados en la literatura, lo que posiblemente se debe a las modificaciones realizadas en el método de síntesis aquí empleado. El difractograma del MCM-41-2 se incluye para ubicar los picos de baja intensidad, (23.7 Å).



**Figura 10.** Difractogramas MCM-41 funcionalizado por la técnica co-condensación al 3%  
 (a) MCM-41-Co-Surf-3% (b) MCM-41-2 (c) MCM-41-Co-3% (d) MCM-41-Co-3%-Ox

Para la última serie de MCM-41 funcionalizados, la Figura 11 muestra los difractogramas obtenidos para los materiales sintetizados por co-condensación a alta concentración (13 % peso de azufre). Nuevamente se obtuvo un valor de  $d_{100}$  cercano al límite reportado para el material extraído, que coincide con el valor a baja concentración. Por otro lado, el comportamiento del d-spacing durante el proceso de síntesis es similar al del material anterior, que disminuye luego de la extracción y aumenta con la oxidación. Con respecto al pico de baja intensidad para el material que contiene el surfactante éste ya no es fácilmente distinguible.

Al igual que para los materiales funcionalizados por la técnica grafting, se puede ver que para los sintetizados por co-condensación la agudeza de los picos disminuye entre los diferentes pasos de síntesis, pero el cambio es más notorio para la extracción que para la oxidación; posiblemente debido a que la extracción se hace en un medio ácido con reflujo.



**Figura 11.** Difractogramas MCM-41 funcionalizado por la técnica co-condensación al 13%  
 (a) MCM-41-Co-Surf-13% (b) MCM-41-2(c) MCM-41-Co-13% (d) MCM-41-Co-13%-Ox