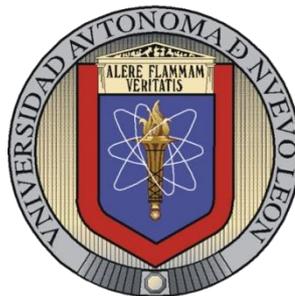


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**EFEECTO DEL HIERRO EN EL DOPAJE DE ALÚMINA, POR LA TÉCNICA
SOL-GEL: COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE TRICLOROETILENO**

Por

MARÍA DE JESÚS MUÑIZ HIPÓLITO

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en Procesos Sustentables**

Julio, 2012

**EFFECTO DEL HIERRO EN EL DOPAJE DE ALÚMINA, POR LA TÉCNICA
SOL-GEL: COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE TRICLOROETILENO**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Asesor de tesis

Dra. María Teresa Garza González

Subdirector de estudios de posgrado

Sinodales:

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Presidente del jurado

Secretario

Vocal

Julio 2012

Dedicatoria

Dedico este proyecto de tesis a Dios, por darme la oportunidad de volver a estudiar, de ayudarme y reconfortarme en momentos difíciles, por no abandonarme, por hacerme participe de esta gran experiencia.

A mis papás Rolando y Olivia, que sin su ejemplo de amor y superación, no hubiese sido posible todo esto.

A mis hermanos Rolando, Sandra, Luis y Lis, por mostrarme su apoyo y amor, a mis sobrinitos (Derek, Roly, Cesar, Evelín), y en especial a Angelito (+), que aunque estuvo poco tiempo con nosotros nos dió ejemplo de su valor y su fortaleza, me enseñó que hay que dar lo mejor de mí, hasta el final.

Agradecimientos

Primeramente doy infinitamente gracias a Dios, por permitirme dar un paso mas en la vida y llegar a la conclusión de estos estudios de maestría.

Agradezco a mis papas y hermanos, a mis cuñados, sobrinitos, abuelitos, tíos y primos por tener la confianza en mí, por su apoyo y comprensión en los momentos que no pude compartir con cada uno de ustedes por tener que estudiar para un examen o realizar una tarea.

Un agradecimiento especial al Dr. Javier Rivera De la Rosa por su confianza al invitarme a trabajar en su línea de investigación. A mi comité tutorial, Dra. Rosa del Carmen Miranda, Dr. Ángel Martínez y al Dr. Jorge Ibarra por su retroalimentación. A la Dra. Aracely Hernández por sus consejos. Agradecimientos al Dr. Felipe Castellón Barraza, al Ing. Raúl Herrera de COMIMSA (Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S. A. de C. V.) por el apoyo con el análisis de EFRX.

A mis compañeros del laboratorio: Celia, Carina, Gloria, Fernando y la MC. Diana Bustos, gracias por su ayuda. A mi amiga Cari, gracias por tu insistencia y apoyo.

A mis amigos y a todos aquellos que de alguna u otra manera hicieron que todo esto fuese posible, disculpas si omití a algunos de ustedes, créanme que están presentes en este proyecto.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y a la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme realizar el Posgrado en Ciencias, Procesos Sustentables.

PRÓLOGO

Los efectos toxicológicos y las consecuencias derivadas de la emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles tales como la del tricloroetileno, han motivado a la comunidad científica a buscar alternativas sustentables que contribuyan a su eliminación, reducción o transformación a compuestos menos dañinos. La combustión catalítica es una buena alternativa sustentable y eficaz, para descomposición de los compuestos orgánicos volátiles clorados.

Para este proyecto se eligieron catalizadores de alúmina pura y alúmina dopada con diferentes concentraciones de hierro sintetizadas por el método de sol-gel para la combustión del tricloroetileno.

Esta tesis ha sido dividida en 6 capítulos. En el primer capítulo se muestra una breve introducción, los antecedentes utilizados para realizar este trabajo y los conceptos básicos de catálisis, el método de preparación por sol-gel, y las diferentes técnicas de caracterización. El capítulo 2 muestra la hipótesis y los objetivos generales y particulares del proyecto. El capítulo 3 muestra la metodología experimental detallada. En el capítulo 4 se muestran los resultados y discusión realizada en base a otras investigaciones realizadas. En el capítulo 5 se concluye acerca de los resultados en función de los objetivos planteados. Por último en el capítulo 6 se hacen recomendaciones para futuros proyectos en esta área de investigación.

RESUMEN

María de Jesús Muñiz Hipólito

Fecha de graduación: Julio, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Efecto del hierro en el dopaje de alúmina, por la técnica sol-gel: combustión catalítica de tricloroetileno

Número de páginas: 108

**Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con orientación en
Procesos Sustentables**

Área de estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y método del estudio: Entre los COV se encuentra el tricloroetileno, usado ampliamente en la industria. Uno de los métodos para eliminar las emisiones de los COV es la combustión catalítica. En el presente estudio se prepararon catalizadores de alúmina pura y dopada con Fe por el método de Sol-Gel, teniendo como objetivo el evaluar el efecto de la concentración de hierro en la actividad catalítica para la combustión del tricloroetileno en un reactor de lecho empacado. La combustión catalítica se realizó en un intervalo de 100 °C a 600 °C, comparando los catalizadores en términos de actividad y selectividad para los productos de reacción. Se utilizaron las técnicas de caracterización para los catalizadores: EFRX, DRX, MEB, XPS y fisisorción de nitrógeno.

Contribuciones y conclusiones: La incorporación de hierro en la estructura de la γ -Al₂O₃ afecta o modifica sus propiedades de textura: la morfología de la alúmina dopada presentó aglomerados suaves con forma esférica, mayor área de superficie hasta una concentración de 0.7 % de Fe₂O₃. La selectividad hacia CO₂/CO a temperaturas menores de 250 °C es mayor para AlF₂ con 58.3 %. El porcentaje de selectividad hacia Cl₂/HCl es menor al 1 % en todos los catalizadores, por lo que no se favorece el envenenamiento por Cl₂.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Antecedentes.....	3
1.3 Catálisis.....	6
1.3.1 Catálisis homogénea.....	7
1.3.2 Catálisis heterogénea.....	8
1.3.3 Catálisis enzimática.....	9
1.3.4 Catalizadores.....	9
1.3.5 Combustión catalítica.....	13
1.4 Método Sol-Gel.....	14
1.5 Alúmina.....	19
1.6 Técnicas de caracterización.....	20
1.6.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....	20
1.6.2 Difracción de rayos X.....	22
1.6.3 Microscopía electrónica de barrido.....	25
1.6.4 Fisorción de nitrógeno.....	26
1.6.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS).....	32
2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	34
2.1 Hipótesis.....	34
2.2 Objetivo.....	34

2.3	Objetivos particulares	34
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
3.1	Síntesis de catalizadores.....	36
3.1.1	Reactivos y materiales.....	37
3.1.2	Síntesis de la alúmina (Al_2O_3) pura mediante el método de sol-gel.....	38
3.1.3	Síntesis de alúmina dopada con Fe_2O_3 por el método de sol-gel.....	40
3.2	Caracterización de catalizadores	42
3.2.1	Espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX).	42
3.2.2	Difracción de rayos X (DRX).	42
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	43
3.2.4	Fisorción de nitrógeno.....	43
3.2.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS)	44
3.3	Pruebas de combustión catalítica.	45
3.4	Seguridad y disposición de residuos.....	48
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1	Síntesis de Catalizadores.....	49
4.2	Espectrometría de fluorescencia de rayos x (EFRX).....	50
4.3	Difracción de rayos x (DRX).	52
4.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	57
4.5	Fisorción de nitrógeno.	62
4.5.1	Isotermas de adsorción-desorción y ciclo de histéresis.....	62
4.5.2	Área de superficie específica, volumen y tamaño de poro.	67
4.5.3	Distribución de tamaño de poro.....	70
4.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	74
4.7	Pruebas de combustión catalítica.	84

4.7.1	Actividad catalítica.....	84
4.7.2	Selectividad hacia CO y CO ₂	89
4.7.3	Selectividad hacia Cl ₂ y HCl.....	93
5	CONCLUSIONES.....	97
6	RECOMENDACIONES.....	99
	REFERENCIAS.....	100

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Identificación de catalizadores sintetizados.....	37
2. Ciclo de calcinación.....	39
3. Porcentaje teórico y experimental de la concentración de hierro, expresado como Fe_2O_3 , en los catalizadores sintetizados	50
4. Resultados de % de pérdida en peso a 950 °C por 2 h para los diferentes catalizadores	51
5. Tamaño de cristalito	55
6. Tamaño de cristalito para alúmina comercial.....	56
7. Datos de adsorción característicos de los catalizadores.....	69
8. Datos de deconvolución de Al2p.....	75
9. Datos de deconvolución para O1s	78
10. Datos de deconvolución para las especies de Fe	75
11. Porcentajes de degradación del TCE.....	87
12. Light-off para la combustión de TCE.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Curva de la energía potencial para un proceso catalítico heterogéneo.	10
2. Idea básica del funcionamiento del catalizador.	11
3. Método Sol-Gel	16
4. Obtención de la alúmina.	19
5. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.	28
6. Clasificación de los tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.	31
7. Clasificación de histéresis de acuerdo a la estructura del poro.	32
8. Ciclo de calcinación para los catalizadores sintetizados.	39
9. Diagrama de síntesis de alúmina pura por método de sol-gel.	40
10. Diagrama de síntesis de alúmina dopada con Fe_2O_3 por el método de sol-gel.	41
11. Equipo de combustión catalítica.	45
12. Alúmina pura	49
13. Arreglo cristalino cúbico centrado en las caras.	52
14. Comparación de patrones de difracción de alúmina pura y con hierro	53
15. Micrografías de catalizadores. Escala 500 μm	58
16. Micrografía de catalizador AIF1. Escala 10 μm	59
17. Micrografías de catalizadores. Escala 5 μm	60
18. Micrografías de catalizadores. Escala 1 μm	61
19. Isothermas de adsorción-desorción para Alúmina pura, AlO	63
20. Isothermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF0.3.	64

21. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF0.5	64
22. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF0.7	65
23. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF1	65
24. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF1.5	66
25. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF2	66
26. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. Alúmina pura AlO	70
27. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF0.3	71
28. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF0.5	71
29. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF0.7	72
30. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF1	72
31. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF1.5	73
32. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF2	73
33. XPS alta resolución de Al2p.....	77
34. XPS alta resolución de O1s	80
35. XPS alta resolución de Fe.....	83
36. Curva de conversión en función de la temperatura para TCE en presencia de los catalizadores.....	88
37. Curvas de % Selectividad hacia el CO ₂ por los distintos catalizadores en la combustión del TCE.	89
38. Selectividad a CO en la combustión catalítica del TCE.	90
39. Concentración de tricloroetano en función de la temperatura en la degradación del TCE en presencia de los catalizadores	93
40. Curva de Selectividad hacia Cl ₂ en la degradación de TCE	95
41. Curva de selectividad hacia HCl en la degradación de TCE.....	96

NOMENCLATURA

λ	Longitud de onda
AlO	Alúmina pura
AIF	Alumina dopada con hierro
AIF0.3	Alúmina con 0.3 % de Fe ₂ O ₃
AIF0.5	Alúmina con 0.5 % de Fe ₂ O ₃
AIF0.7	Alúmina con 0.7 % de Fe ₂ O ₃
AIF1	Alúmina con 1 % de Fe ₂ O ₃
AIF1.5	Alúmina con 1.5 % de Fe ₂ O ₃
AIF2	Alúmina con 2 % de Fe ₂ O ₃
BE	Energía de ligadura (amarre)
C ₂ Cl ₄	Tetracloroetileno
C ₂ HCl ₃	Tricloroetileno
CAS	Número de registro químico por sus siglas en inglés "Chemical Abstracts Service".
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
eV	Electrovolt
Fe ²⁺	Ión ferroso
Fe ₂ O ₃	óxido de hierro III
Fe ³⁺	Ión férrico
H ⁺	Ión hidronio
K	Grados kelvin
kV	Kilo Volts
M	Molaridad
NO _x	Compuestos de óxido de nitrógeno
P/P _o	Presión relativa
pH	Potencial de hidrógeno
PM	Peso molecular

P_0 Presión de saturación del N_2 a 77 K
ppm Partes por millón
ppmv Partes por millón volumen.
 SiO_2 Sílice
TCE Tricloroetileno
TGA Análisis termogravimétrico

1 CAPÍTULO: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Introducción.

El continuo crecimiento poblacional, urbano e industrial ha traído como consecuencia un incremento en los niveles de contaminación en el mundo y por tanto mayores exigencias por mantener los contaminantes en valores permisibles, incrementando la demanda de tecnología eficiente para su remoción. Se tiene un interés particular en los Compuestos orgánicos volátiles (COV) ya que pueden influir en la degradación de la capa de ozono. El protocolo de Kyoto y de Montreal contemplan actuaciones para disminuir las emisiones de estos compuestos a la atmósfera de manera que se evite su efecto sobre el ozono estratosférico.

Los COV incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, epóxidos, fenoles, etc., los cuales están de alguna manera presentes en las emisiones industriales. Entre los COV se encuentra el tricloroetileno (TCE), el cual es tóxico y carcinógeno.

Los efectos de los COV se producen tanto a largo como a corto plazo. La principal vía de entrada es la respiratoria. La inhalación de TCE puede producir somnolencia, mareo y pérdida del conocimiento. La exposición prolongada produce efectos sobre la médula de los huesos y puede causar anemia y leucemia. La otra vía de entrada es por contacto, de manera que la piel de las personas puede

quedar impregnada de estas sustancias. Estos compuestos son liposolubles, almacenándose en distintos puntos del cuerpo humano, aunque sus metabolitos sí se pueden eliminar fácilmente porque son hidrosolubles.

Los niveles de TCE en el aire pueden ser elevados por el uso en la manufactura de algunos tipos de cauchos, lubricantes, tintas, detergentes, drogas y pesticidas.

Los COV al reaccionar con otros contaminantes atmosféricos (como óxidos de nitrógeno) y con la luz solar contribuyen a la formación del smog fotoquímico. Si se acumulan en la tropósfera tienen la capacidad de absorber radiación infrarroja terrestre o solar, potenciando el efecto invernadero.

La variación en la naturaleza de los compuestos COV existentes y de sus propiedades físicas y químicas ha proporcionado el desarrollo de técnicas para su eliminación, tales como absorción, adsorción, combustión térmica, combustión catalítica. La incineración es un método para convertir COV en CO₂ y agua, sin embargo se desperdicia una gran cantidad de energía, involucra altas temperaturas de operación y genera subproductos tóxicos [1]. En este trabajo emplearemos la combustión catalítica debido a que posee varias ventajas, entre ellas menores temperaturas de operación que la combustión térmica y evita la oxidación parcial de los productos los cuales son a menudo más tóxicos que la molécula COV original.

1.2 Antecedentes.

Las emisiones gaseosas de COV poseen riesgos para la salud humana y el medio ambiente, como consecuencia se ha incrementado la demanda de tecnología para removerlos eficientemente. La combustión catalítica constituye una de las opciones más viables para la reducción de COV, es similar a la incineración térmica pero requiere una energía de activación menor que el quemado térmico, ya que la oxidación completa se produce a temperaturas cercanas a 400 °C. La disminución de la temperatura de operación significa un ahorro en combustible para precalentar la corriente gaseosa y el reactor [2].

Uno de los factores importantes para una combustión catalítica eficiente es la elección del catalizador; para ello deben de considerarse: actividad catalítica, selectividad, estabilidad física y química, regenerabilidad, resistencia al envenenamiento y costo económico.

Se ha comprobado que los catalizadores con metales nobles tales como platino y paladio presentan buena actividad catalítica en la combustión de COV [1,3-5]. Miranda *et al*, estudiaron el desempeño de catalizadores de metales nobles (0.5 % de Pd, Pt, Rh y Ru) soportados en alúmina en la combustión del tricloroetano en condiciones secas y húmedas. La concentración de trabajo fue de 1000-2500 ppmv de tricloroetano y una concentración de 20000 ppmv de H₂O cuando se realizó la prueba en condiciones de humedad. Como tendencia general, la actividad de los catalizadores disminuye en el orden Ru > Pd > Rh > Pt. En cuanto al efecto de la adición de agua, no observaron un efecto importante en la

actividad del catalizador, excepto que el Pt mostró un aumento de la actividad catalítica [6].

Debido al costo con este tipo de catalizadores se han buscado otras opciones, la alúmina es uno de los materiales ampliamente utilizados para este propósito debido a que dispersa muy bien los metales usados como centros activos en un amplio intervalo de temperaturas [7], se caracteriza por tener sitios activos ácidos los cuales determinan la selectividad y actividad del catalizador para una reacción catalítica específica [8], además de ser económica. Tiene aplicación directa como catalizador y soporte catalítico en la industria automotriz y del petróleo.

El dopaje con un ión metálico es una técnica que puede ser utilizada para controlar intencionalmente las propiedades de materiales al introducir impurezas o defectos en la red del cristal, alterando sus propiedades catalíticas. Uno de los métodos para producir materiales con gran cantidad de defectos es la técnica sol-gel. Se han realizado estudios del efecto del pH en la preparación de alúmina por sol-gel [9], así como la preparación de películas y sus aplicaciones [10]. La particularidad de este proceso es que el precursor puede ser purificado en la etapa de preparación del sistema sol; comparado con los métodos tradicionales es económico ya que no hay un gasto elevado de energía debido a que emplea temperatura ambiente o ligeramente elevada para la formación del gel; se puede variar fácilmente las composiciones, basándose en las características deseadas del material final; se puede variar la morfología: polvos, películas, fibras cuerpos porosos.

Al-Yassir *et al*, encontraron que la estabilidad hidrotérmica del aerogel alúmina dopada con varias concentraciones de itrio fue mejor en comparación con la alúmina aerogel y alúmina convencional, comprobado por la disminución en la pérdida de área superficial y volumen del poro, atribuidos al efecto combinado del método sol-gel y la presencia de iones itrio [11].

Es evidente que la adición de un dopante afecta la estructura del cristal [12]. Ahmet Farag *et al*, señalan que la cantidad de dopante incorporado en la alúmina depende no solamente del radio iónico sino también de la valencia del dopante. El efecto de la concentración del dopante en los parámetros de la celda unitaria se discute en base a la cantidad de cationes incorporados [13].

Odaka *et al*, investigaron los efectos de los cationes divalentes (Mg, Ca, Sr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) en la γ -alúmina en una concentración de 0.1–0.5 %molar, encontrando que a una concentración mayor de 0.3 %molar se retarda la transformación de γ a α -alúmina hacia temperaturas más altas. [14].

Aunque el dopaje impide la degradación térmica, en este caso la falta de comprensión a nivel atómico de los mecanismos pertinentes ha impedido su optimización. En un estudio realizado por Wang *et al*, demostraron que la mayoría de los átomos de La en el dopaje de γ -alúmina estaban localizados sobre la superficie y solo una pequeña fracción incrustados [15].

Algunos estudios han comprobado que al utilizar un catalizador dopado se incrementa la actividad catalítica. Sang Chai *et al*, realizaron pruebas catalíticas logrando una conversión del 90 % de tolueno utilizando 5 % cobre- γ alúmina [16].

Demoulin *et al*, prepararon catalizadores Pd/ γ -alúmina por la técnica de impregnación húmeda y observaron que la dispersión de paladio decrece cuando se incrementa su concentración [17].

Se han realizado evaluaciones del efecto de Fe en el dopaje de un catalizador. Rivera *et al*, muestran que la zirconia dopada con hierro y lantano proporciona una conversión de casi 100 % a 500 °C en la combustión de trielina [3]. Navío *et al*, utilizaron zirconia pura y muestras conteniendo 0.5-5 % en peso de hierro, obteniendo mayor capacidad de fotoadsorción con la incorporación de hierro. Señalan que con la incorporación de Fe³⁺ en la zirconia existen modificaciones estructurales y morfológicas [18]. Lucio *et al*, sintetizaron alúmina pura y alúmina dopada con Fe por el método de sol-gel y evaluaron la actividad catalítica del tricloroetileno en un reactor de lecho empacado, las propiedades físico-químicas de los catalizadores fueron determinadas por análisis térmico (DTA/TGA), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayo X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y adsorción de nitrógeno. El mejor desempeño en la degradación del TCE lo mostró el catalizador dopado con Fe a bajas temperaturas (250 °C), debido a las propiedades físicas (formación de nanocristales, mayor área superficial, distribución de poros) conferida por el método de síntesis así como por la incorporación de hierro [19].

1.3 Catálisis.

La catálisis es un campo de investigación muy importante en la ciencia aplicada e involucra a muchos otros campos provenientes de la química y la física.

Catálisis se refiere a la aceleración o la desaceleración de la tasa de una reacción química mediante una sustancia, llamada catalizador, que no es modificada por la reacción.

Los catalizadores aceleran las reacciones químicas modificando el camino energético entre los reactivos y los productos. Usualmente, esto involucra a un compuesto intermediario, el cual no puede formarse sin el catalizador. La barrera de la energía de activación necesaria para la formación de este intermediario es menor a la requerida por los reactivos para dar lugar a los productos en ausencia del catalizador.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes: homogénea, heterogénea y enzimática [20].

1.3.1 Catálisis homogénea.

La catálisis homogénea tiene lugar cuando todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, otra ventaja es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Un ejemplo de catalizadores homogéneos son los ácidos (H^+ dadores de protones) son catalizadores muy

comunes en reacciones acuosas. En este caso tanto los reactivos como el catalizador están en la fase acuosa.

1.3.2 Catálisis heterogénea.

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. Para que la reacción ocurra uno o más de los reactivos debe difundir a la superficie del catalizador y adsorberse en ella. Luego de la reacción, los productos deben desadsorberse de la superficie y difundir fuera de la superficie sólida.

Este transporte de reactivos y productos de una fase a la otra representa con frecuencia el paso limitante de la reacción. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

1.3.3 Catálisis enzimática.

Este tipo de catálisis recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

1.3.4 Catalizadores.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo

a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 1).

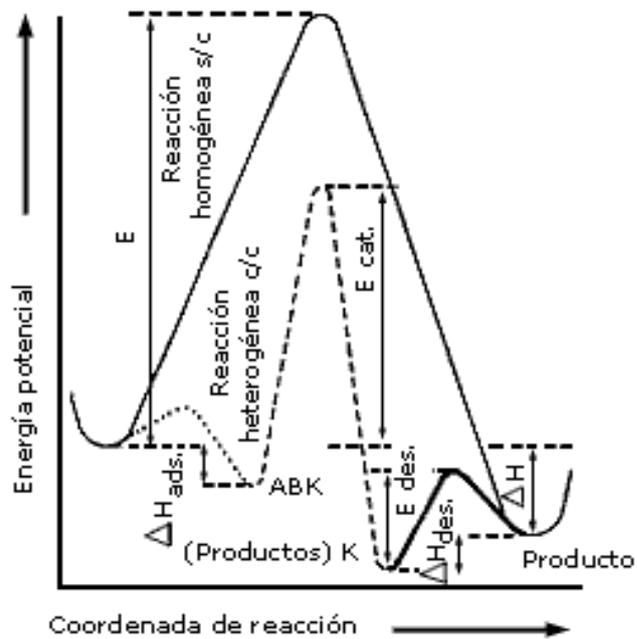
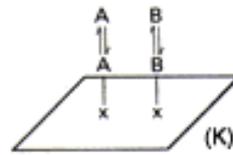


Figura 1. Curva de la energía potencial para un proceso catalítico heterogéneo.

Podemos analizar el efecto del catalizador utilizando la teoría de colisiones (aunque no es la única forma): en la Figura 2 la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua de manera similar a lo ilustrado en la Figura 1. Al introducir el catalizador (**K**), **A** y **B** interaccionan con él, si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que **A** y **B** se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial **ABK** inestable (línea punteada). Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos (línea de guiones) sobre la superficie. Para sacar los productos adsorbidos, es necesario otra pequeña energía que nos conduce al estado final productos +**K** (doble línea).

a) Adsorción de reactivos en la superficie catalítica



b) Reacción en superficie



c) Desorción de productos de la superficie

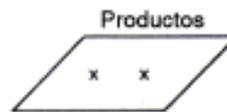


Figura 2. Idea básica del funcionamiento del catalizador.

En el esquema de la Figura 2 el aumento en la velocidad de la reacción (número de moléculas de **A** o **B** transformadas por unidad de tiempo) es proporcional a la diferencia entre $E - E_{\text{cat}}$. Los signos **x** representan los "sitios activos" del catalizador.

La teoría de las colisiones explica que la velocidad de una reacción química es función del número de choques que se efectúan entre las moléculas de reactivos con determinada energía.

Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores son:

a) Buena actividad. Esta estará dada por la velocidad de la reacción catalítica a condiciones preestablecidas de presión, temperatura, masa, etc.

b) Estabilidad química. Deben presentar resistencia al envenenamiento y a la autodesactivación. El envenenamiento se presenta principalmente por trazas de agentes envenenantes (tiofeno, piridina, etc) presentes en los reactivos. Dicho envenenamiento puede ser reversible o irreversible.

- c) Estabilidad mecánica. Resistencia a la erosión y abrasión.
- d) Propiedades térmicas. Esta característica está en función de la eliminación de los fenómenos de transferencia de calor, de tal manera que el calor de la reacción catalítica no origine algún fenómeno no deseable.
- e) Regenerabilidad. Que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.
- f) Reproducibilidad en su preparación. Que sea fácil de sintetizar un catalizador con iguales características.

Los catalizadores utilizados en la combustión de COV se clasifican en dos tipos: óxidos metálicos y metales nobles. Los catalizadores de óxidos metálicos se caracterizan por su alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Son menos activos que los metales nobles soportados, pero son resistentes al envenenamiento. Los catalizadores de óxidos más estables son los metales alcalinos, alcalino-térreos, tierras raras y actínidos. Los óxidos de estabilidad intermedia son: Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb. Los óxidos que son inestables son los de metales nobles Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Au y Ag. Ésta clasificación se debe a que los metales que no forman óxidos estables permanecen como metales reducidos durante las reacciones de oxidación a temperaturas moderadas. Lo cual sugiere que los catalizadores de metales nobles son a base de Pt, Pd, Ag y Au y suelen estar soportados sobre óxidos del tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o SiO_2 de los cuales utilizamos la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya que presenta una buena área superficial y acidez que son propiedades importantes que debe tener el soporte para la elaboración de catalizadores para la combustión.

1.3.5 Combustión catalítica.

Actualmente la combustión catalítica es un proceso de los más importantes para la destrucción de COV, en la cual un combustible reacciona con oxígeno en la superficie de un catalizador a temperaturas entre 350 y 500 °C, de esta manera se evita la formación de compuestos nocivos como los NOx [21,22].

La combustión catalítica permite alcanzar conversiones cercanas al 99% operando a temperaturas más bajas (300-500 °C) comparada con la combustión térmica (700-1200 °C), la disminución de la temperatura de operación significa un ahorro en combustible para precalentar la corriente gaseosa y el reactor.

La combustión catalítica de COV se ha llevado a cabo utilizando ya sea metales nobles u óxidos de metales de transición, pero los metales nobles han resultado ser más activos, sobre todo para la combustión total [23,24].

Los requisitos que debe cumplir un catalizador para ser usado en la combustión catalítica son:

1. Actividad a baja temperatura: en algunos casos la mitad de los costos de operación de un sistema de combustión catalítica corresponden al combustible para precalentar el gas, por lo tanto cuanto menor sea la temperatura de operación del catalizador, menores serán los costos de combustible auxiliar y en consecuencia la combustión catalítica se vuelve más competitiva.
2. Actividad para una amplia gama de COV: como la composición química de las emisiones de COV varía de una fuente a otra, es necesario desarrollar catalizadores que oxiden una amplia gama de compuestos de forma completa y no selectiva.

3. Diseño de catalizadores que minimicen su desactivación: La desactivación debido a impureza o por envenenamiento con átomos de cloro es inevitable pero se debe minimizar. Por lo tanto las propiedades físicas y químicas deben optimizarse para lograr una mayor vida útil del catalizador.

4. Multifuncionalidad: Investigaciones recientes han mostrado que la destrucción de COV sobre ciertos catalizadores no solo ocurre por oxidación sino que también lo hace por hidrólisis [25]. Actualmente se están llevando investigaciones hacia el desarrollo de catalizadores multifuncionales para mejorar la destrucción de los COV hacia productos finales más benignos.

1.4 Método Sol-Gel

Durante los últimos años el proceso sol-gel, ha tenido una gran importancia científica y tecnológica debido a que ofrece nuevas opciones y ventajas sobre otros métodos en la preparación de vidrios, cerámicas, etc. El proceso sol-gel se usa para obtener óxidos coloidales, fibras ópticas, películas sólidas, materiales cerámicos y desde 1980 se han aplicado en la preparación de materiales con propiedades catalíticas y semiconductoras.

Podemos distinguir entre sol-gel en fase acuosa (precursores ionizados) o, en fase orgánica a partir de alcóxidos (precursores no ionizados). En los dos casos el proceso de obtención de gel comparte el desarrollo de etapas sucesivas:

Hidrólisis → Polimerización → Nucleación → Crecimiento → Aglomeración

El método sol-gel, como se ilustra en la Figura 3, consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen a partir de la hidrólisis del alcóxido, alcohol y agua (solución homogénea) llamada sol (A), que es una solución coloidal. El “sol” es una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 Å. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel (B), este es un sistema polimérico que tiene una apariencia gelatinosa y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70 °C, se forma un polvo (C) que aún conserva las propiedades de un coloide.

Cuando se dan tratamientos térmicos entre 800 y 1000 °C el xerogel cambia sus propiedades texturales (área, porosidad, tamaño de partícula, etc.) y se obtiene una cerámica (D). La formación de partículas uniformes (E), requiere de tiempos prolongados y de un sistema estable para obtener un monolito.

La inmersión de otro compuesto en el sol durante la reacción de hidrólisis da como producto una película delgada del sólido sintetizado (F), esta película actúa comúnmente como membrana y tiene la capacidad de trabajar en condiciones extremas de acidez y basicidad o a temperaturas mayores de 500 °C. Cuando se dan tratamientos térmicos, la película delgada se vuelve más densa [26].

METODO SOL-GEL

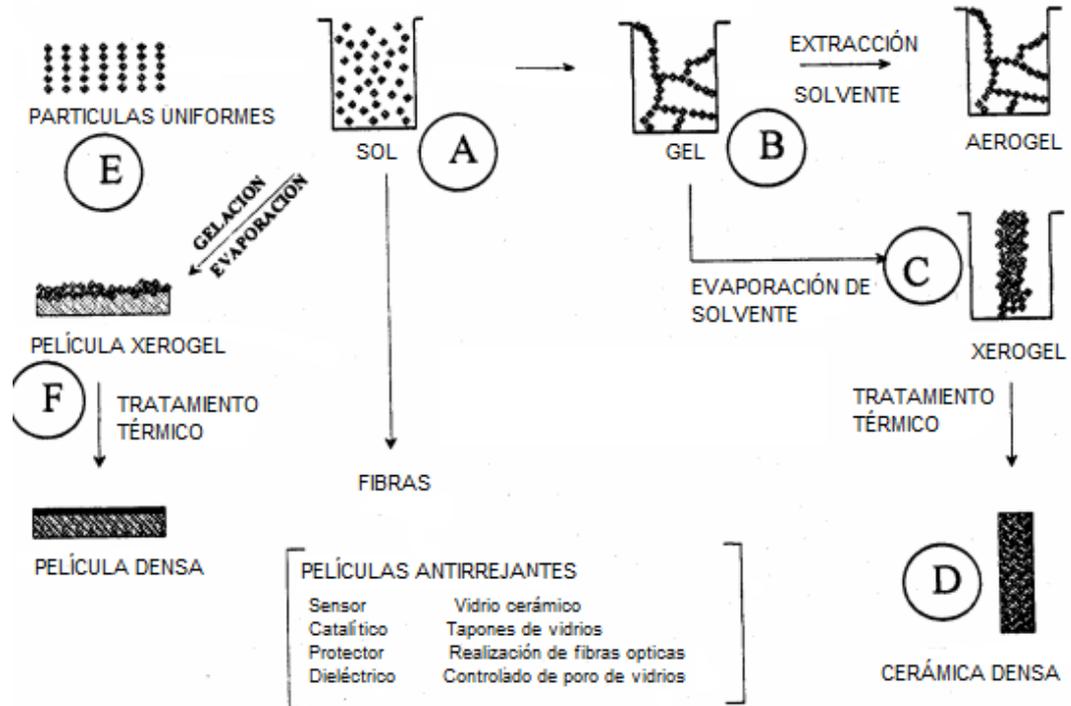


Figura 3. Método Sol-Gel

El proceso sol-gel se divide en dos etapas principales:

- Etapa de gelación (hidrólisis y condensación)
- Etapa de postgelación

a) Etapa de gelación

En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente al alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es una sustitución nucleofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Sin embargo es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de la de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidróxi (MOH) y grupos metaloxano (-M-O-M-). Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes [27,28].

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



donde: M = Metal y R = Radical alquil

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. La reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelación, y dependiendo de las condiciones de gelación, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel.

La gelación se efectúa con agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta de los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre si y forman éter.

Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles a las siguientes variables:

1. pH de reacción
2. Temperatura de gelación
3. Cantidad de agua
4. Tiempo de reacción
5. Naturaleza del solvente
6. Orden de adición de los reactivos

La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

b) Etapa de postgelación

Esta etapa se presenta después del punto de gelación en los siguientes procesos: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del solvente, desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel. La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa (preparación del gel) [29].

1.5 Alúmina

La alúmina es obtenida por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones Al^{3+} . Estos precipitados presentan una consistencia gelatinosa que contiene pequeños cristales de boehmita, que es luego transformada por tratamientos térmicos en sus diferentes fases.

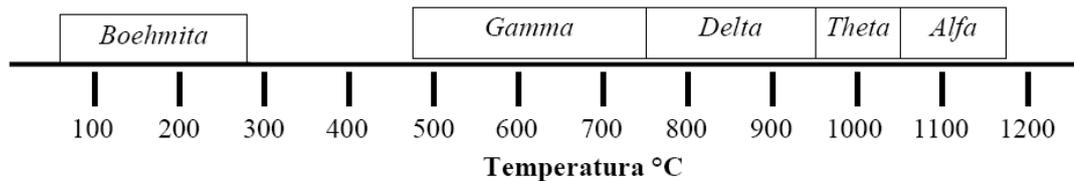


Figura 4. Obtención de la alúmina.

La γ -alúmina se obtiene por calcinación de boehmita en un intervalo de temperaturas de 500 a 700 °C (Figura 4), presenta un arreglo cúbico empacado, con un esquema ABCABC, en el cual hay espacios octaédricos y tetraédricos donde se pueden acomodar los cationes [30].

La γ -alúmina, es un material mesoporoso, con una relativa alta área específica, que puede presentar sitios ácidos de Brønsted y Lewis y un diámetro de poro grande por lo que es ampliamente usada como soporte de metales, permitiendo una alta dispersión del metal. Estas características sumadas a su bajo costo, hace que sea uno de los soportes más utilizados en la elaboración de catalizadores [31]. En el uso de la γ -alúmina como soporte de metales en procesos de alta temperatura y cuando existen procesos exotérmicos, como la combustión, se observa una reducción de la actividad catalítica de los metales. Las principales

causas reportadas de este fenómeno son la formación de depósitos de coque y la sinterización metálica [31]. En cuanto a la sinterización metálica se ha mostrado que el efecto es causado parcialmente por la recristalización del soporte debido a la transformación de la γ -alúmina [32,33] en corundum (α -alúmina); cambiando así la superficie activa y produciendo una estructura de baja área específica que a su vez genera una modificación en las partículas de metal dispersas [23].

1.6 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización son esenciales por aportar información sobre las características estructurales y texturales de los materiales.

Para comparar la actividad catalítica de los catalizadores es necesario conocer si las muestras exhiben propiedades similares. A continuación se da una descripción breve de las técnicas empleadas para la caracterización.

1.6.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopía atómica, que permiten detectar y cuantificar la composición de una muestra de material desconocido irradiándola con rayos X. Se caracteriza por el hecho de que la radiación resultante del análisis se descompone en sus diferentes longitudes de onda o espectros para el análisis de los elementos o compuestos que contiene la muestra.

Esta técnica se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas *K* o *L* es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado. Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se restablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenarán el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento [34].

Sus mayores ventajas son su especificidad y simplicidad. La utilización de esta técnica permite medir partículas finas así como partículas de mayor tamaño, limitación que tiene el resto de técnicas de espectrometría.

1.6.2 Difracción de rayos X.

Esta técnica permite determinar el tamaño y composición de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. De tal manera que es útil para determinar las fases y compuestos presentes en los catalizadores, siempre y cuando su estructura cristalina exceda los 4nm, ya que tamaños menores no son detectables por la técnica.

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10^{-6} mm Hg). Los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. La mayor parte de la energía de los electrones, aproximadamente un 98 %, se transforma en calor y por eso es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua. Normalmente los ánodos son de cobre. Los rayos X son emitidos desde el ánodo en todas las direcciones posibles pero sólo se usa un haz estrecho que forma un ángulo de unos 3 a 6 ° con la prolongación plana de la cara del anticátodo y que pasa a través de una ventana constituida por una sustancia de muy bajo coeficiente de absorción a la radiación utilizada, normalmente de Be.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un patrón de difracción proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg (5). W.L. Bragg desarrolló una explicación sencilla de lo que sucedía cuando un haz monocromático de rayos X llegaba a un cristal. Cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada la ley establece que para que las ondas “reflejadas” estén en concordancia de fase, y por tanto den lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la expresión:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Donde:

n : Un número entero.

λ : La longitud de onda de los rayos X.

d : La distancia entre los planos de la red cristalina.

θ : El ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos *Joint Committee on Powder Diffraction Standards of International Center for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño de cristal. La ecuación de Scherrer [35,36], que da este valor se muestra en la ecuación (6).

(6)

$$\beta = k * \lambda / FWHM (S) * \text{Cos}\theta$$

Donde:

β = tamaño promedio de cristal

k = factor de forma del cristal (constante de Scherrer), donde el valor fue obtenido a partir de $2(\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.9$

λ = es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu})

$FWHM (S)$ = es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

θ = es el ángulo de difracción.

La difracción de rayos X permite también hacer un análisis cuantitativo de las fases detectadas de mezclas multicomponentes con una versión modificada del programa computacional de Rietveld de Bish y Howard.

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental.

1.6.3 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases. Todos estos datos que se obtienen pueden correlacionarse con el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores. En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Una de las grandes ventajas del SEM es que muchas especies pueden ser

examinadas sin preparación. La muestra se soporta sobre un portamuestras metálico normalmente con pegamento o pintura conductora, y se seca. Si el material a medir fuera un aislante, se procede a recubrirlo con un agente conductor, en este caso el recubrimiento se suele llevar a cabo con carbón o metales, dentro de ellos el más empleado es el oro.

Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0,17 y 0,05 Å. El análisis de este tipo de radiación emitida desde la muestra puede producir identificación cualitativa e información elemental cuantitativa de regiones de muestra normalmente de 1 µm de diámetro y 1 µm de profundidad bajo condiciones de operación normal [37].

1.6.4 Fisisorción de nitrógeno.

La técnica de fisisorción de N₂ es una de las más utilizadas para determinar las propiedades texturales, como son el área superficial, la distribución de tamaño y forma del poro. Para que los resultados medidos con esta técnica sean fiables se deben conocer los mecanismos de fisisorción así como su dependencia con la porosidad. Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10⁻⁴ torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más

rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido.

El fenómeno de fisisorción se produce cuando un gas adsorbible se pone en contacto con la superficie de un sólido, mediante interacciones de tipo Van der Waals, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Este proceso depende de la presión y la temperatura, de manera que la adsorción física de los gases en los sólidos aumenta cuando la temperatura decrece y cuando la presión aumenta. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 se basan en la adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K), sobre la superficie de la muestra. Se analizan y estudian las cantidades de gas adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante.

La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción, que puede ser obtenida por distintos métodos, en este caso método volumétrico, el cual consiste en medir el volumen de gas adsorbido en la muestra por disminución de la presión en la fase gaseosa. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y mediante la aplicación de las leyes de los gases. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra debe estar previamente desgasificada, para eliminar todas las especies fisisorbidas de la superficie de la misma, evitando de este modo medidas erróneas.

En la literatura sobre el tema se encuentran múltiples isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. La mayoría de estas isothermas pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 5). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT3, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

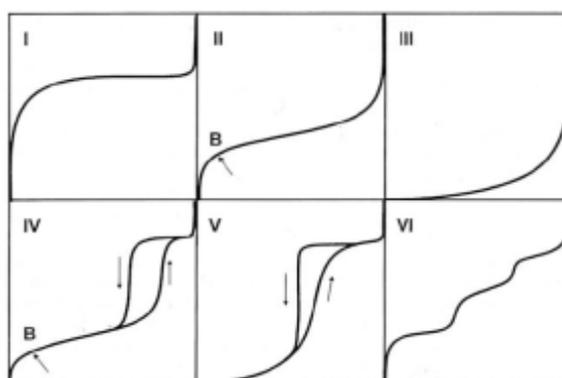


Figura 5. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

Por otro lado, la IUPAC recomienda para la determinación y medida del área superficial la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller, que desarrollaron la ecuación que hoy se conoce como ecuación BET. El método BET está basado en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a las de condensación de los mismos. Esta ecuación relaciona el volumen del gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa [38].

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- las fuerzas de condensación están activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación (7):

(7)

$$P/V(P_o-P) = [1/(V_m C)] + [(C-1)/(V_m C)] P/P_o$$

Donde:

V = es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato,

P_o = es la presión de saturación del N_2 a 77 K,

V_m = es el volumen de gas requerido para formar una monocapa

C = es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET) se obtiene, una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), a partir de la ecuación (8).

(8)

$$S = V_m N_A a_m / m V_o$$

Donde:

N_A = es el número de Avogadro,

V_o = es el volumen molar del gas

a_m = es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

m = masa de la muestra adsorbible.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utiliza los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He) comprendidas entre 5 y 20 %. Representando P/P_o frente a $P/[V(P-P_o)]$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (7) se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m . El área superficial S (m^2g^{-1}) se obtiene a partir de la ecuación (8) con el valor calculado de V_m y tomando 0.162 nm^2 como sección de la molécula de N_2 .

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros [39], según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos:

- Macroporos: el tamaño de los poros es superior a 500 \AA (50 nm).
- Mesoporos: los poros presentan un tamaño cuya anchura está comprendida entre los 20 y los 500 \AA .
- Microporos: el tamaño de los poros es inferior a los 20 \AA .

Estos límites son bastante arbitrarios ya que el mecanismo de llenado de los poros depende de la forma de los mismos y de las interacciones adsorbato-adsorbente.

Por otro lado, la fisisorción en los poros transcurre en dos etapas: la adsorción en monocapa/multicapa y la condensación capilar. En la adsorción en monocapa, las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie del sólido, mientras que en la multicapa, las moléculas se adsorben en capas consecutivas. La condensación capilar viene acompañada normalmente por el fenómeno de histéresis, lo cual implica que el proceso de adsorción no coincide con el de desorción. Este fenómeno nos da información del tipo de poros que posee el material. Según la IUPAC clasifica la histéresis en 4 distintos tipos de lazos, los cuales se muestran en la Figura 6. En la Figura 7 se muestra la clasificación de histéresis de acuerdo a la estructura del poro [40].

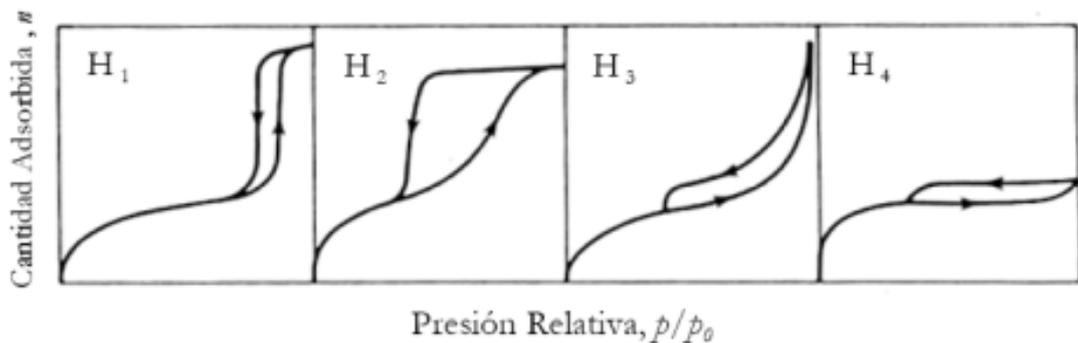


Figura 6. Clasificación de los tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

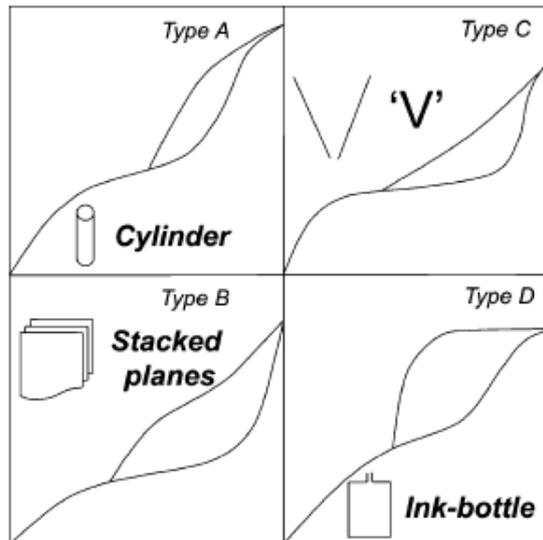


Figura 7. Clasificación de histéresis de acuerdo a la estructura del poro.

1.6.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas de análisis químico englobadas bajo el nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), es empleada para determinar el estado químico así como la composición superficial de los catalizadores sólidos.

Las espectroscopías electrónicas se basan en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, presentando energías características propias que dependen de los tipos de átomos que hay en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos [41].

En la espectroscopía XPS los fotones procedentes de la fuente de excitación transfieren su energía a electrones de niveles profundos de los átomos sobre los

que inciden, emitiéndose como fotoelectrones fuera del átomo desde su nivel original. Las vacantes creadas en estas capas se llenan con electrones de niveles energéticos más altos dando lugar a la emisión de rayos X fluorescentes. La radiación empleada para la fotoexcitación de los electrones de niveles internos requiere fotones con energía típica de rayos X, monocromática y de energía conocida, de forma que registrando la distribución de energía de los electrones emitidos se puede obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La radiación excitatriz puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. La inmensa mayoría de los electrones que salen del sólido son aquellos que no han perdido energía cinética en choques con otros electrones o átomos. Estos electrones poseen recorridos libres entre 0.5 y 4 nm, por lo que la espectroscopía fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial.

El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética. Las variaciones de energía de amarre de un elemento respecto a su estado no combinado se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos a analizar, pues cada elemento tiene un conjunto de energías de amarre características [42].

2 CAPÍTULO: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

En este capítulo se plantean la hipótesis, objetivos y metas de acuerdo a los antecedentes ya mencionados.

2.1 Hipótesis

La introducción de Fe en la alúmina permite obtener un aumento en la actividad catalítica para la combustión de tricloroetileno.

2.2 Objetivo

Evaluar la actividad catalítica para la combustión de tricloroetileno usando alúmina dopada con diferentes cantidades de Fe utilizando un reactor de lecho empacado.

2.3 Objetivos particulares

1. Sintetizar la alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe mediante el método de sol-gel.
2. Realizar la caracterización de los catalizadores, con la finalidad de determinar las propiedades físicas, morfología y textura con la adición del hierro, utilizando las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y fisisorción de nitrógeno.

3. Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores de alúmina (Al_2O_3) pura y dopada con diferentes concentraciones de Fe mediante el método de sol-gel.

3 CAPÍTULO: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestran el procedimiento, los materiales y reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores, así como las técnicas empleadas para la caracterización y las condiciones de trabajo para las pruebas de combustión catalítica.

3.1 Síntesis de catalizadores

Se sintetizó alúmina pura y alúmina dopada con Fe_2O_3 mediante el método de sol-gel, como precursores se utilizaron la sal inorgánica de nitrato de aluminio para sintetizar la alúmina pura y el nitrato de aluminio y acetato de hierro para la alúmina con hierro.

Se decidió realizar por el método sol-gel, ya que como lo vimos en capítulos anteriores es considerado una de las mejores técnicas en la síntesis de catalizadores, la particularidad de este proceso es que el precursor puede ser purificado en la etapa de preparación del sistema sol; comparado con los métodos tradicionales es económico ya que no hay un gasto elevado de energía debido a que emplea temperatura ambiente o ligeramente elevada para la formación del gel; se puede variar fácilmente las composiciones, basándose en las características deseadas del material final; se puede variar la morfología: polvos, películas, fibras cuerpos porosos.

Se sintetizaron los catalizadores base alúmina dopados con varias concentraciones de soluciones de Fe. En la Tabla 1 se presenta los catalizadores sintetizados así como su nomenclatura de identificación.

Tabla 1. Identificación de catalizadores sintetizados.

Nomenclatura	Descripción
Al0	alúmina pura
AlF03	alúmina con 0.3 % de Fe ₂ O ₃
AlF05	alúmina con 0.5 % de Fe ₂ O ₃
AlF07	alúmina con 0.7 % de Fe ₂ O ₃
AlF1	alúmina con 1 % de Fe ₂ O ₃
AlF15	alúmina con 1.5 % de Fe ₂ O ₃
AlF2	alúmina con 2 % de Fe ₂ O ₃

3.1.1 Reactivos y materiales.

- Nitrato de aluminio Al(NO₃)₃·9H₂O. Pureza 98 %. PM 375.14, CAS 7784-27-2, Sigma-Aldrich, Lote 11314EH.
- Hidróxido de amonio (NH₄OH) 5M PM: 35.05, Aldrich Chemistry, solución 5M en H₂O, Lote 05722A.
- Acetato de hierro II, Fe(CH₃COO)₂ Pureza 95 %. PM 173.94, CAS 3094-87-9, Aldrich 339199-100, Lote 08024AB.
- Agua destilada, proporcionada por la Facultad de Ciencias Químicas.
- Matraz de 3 bocas.
- Agitador magnético

- Estufa ubicada en el laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.
- Mufla de temperatura programada, Furnace 47900, marca Barnsted Thermolyne, ubicado en el Laboratorio de Vía Húmeda y Sol Gel, de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.
- Balanza analítica

3.1.2 Síntesis de la alúmina (Al_2O_3) pura mediante el método de sol-gel.

Para el catalizador AlO , los precursores utilizados fueron el nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amonio (NH_4OH). Para la hidrólisis se utilizaron 33 g de cada uno de los precursores ya mencionados, se colocaron dentro de un matraz de 3 bocas el cual, previamente contenía 270 ml de agua (H_2O). El pH antes de adicionar el hidróxido de amonio era de 3.0 aprox., después con la adición de 33g de NH_4OH el pH fue de 4.2-4.4; posteriormente se agregó un exceso de hidróxido de amonio (NH_4OH) para ajustar el medio a $\text{pH}=9$, siendo necesario 25-27 ml aprox. de reactivo. Se dejó durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética para la formación del gel, revisando continuamente el pH para mantenerlo a 9. Una vez obtenido el gel, se secó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para formar el xerogel, que luego fue calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 6 horas en una mufla con temperatura programada (ver Figura 8 y Tabla 2). El catalizador obtenido fue molturado en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo que se tamizó con malla número 60. Finalmente se realizó la caracterización y pruebas de combustión del catalizador.

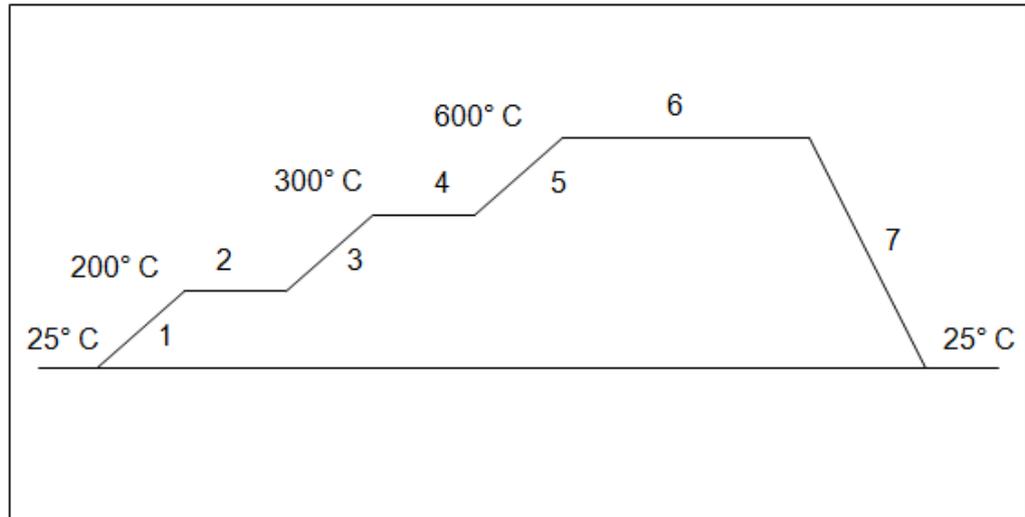


Figura 8. Ciclo de calcinación para los catalizadores sintetizados.

Los números señalados en el ciclo de calcinación corresponden al ciclo de acuerdo a la Tabla 2.

Tabla 2. Ciclo de calcinación.

No. Ciclo	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Tiempo (min)	Tiempo acumulado (min)
1	50	200	30	30
2	200	200	60	90
3	200	300	50	140
4	300	300	60	200
5	300	600	150	350
6	600	600	360	710
7	600	50	55	765

En la Figura 9 se muestra el procedimiento de síntesis del catalizador de alúmina pura por el método de sol-gel.

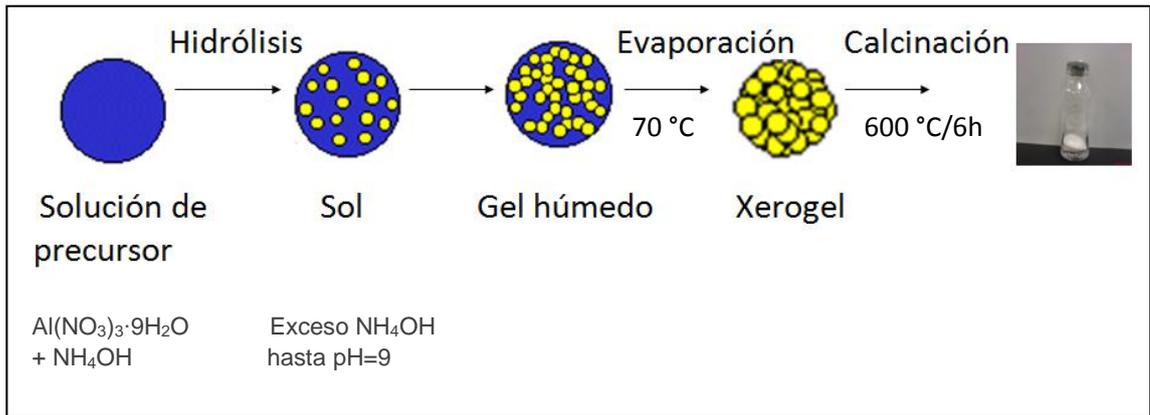


Figura 9. Diagrama de síntesis de alúmina pura por método de sol-gel.

3.1.3 Síntesis de alúmina dopada con Fe_2O_3 por el método de sol-gel.

Para los catalizadores AIF, los precursores utilizados fueron el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH . Para la hidrólisis se utilizaron 33 g de cada uno de los precursores ya mencionados, se colocaron dentro de un matraz de 3 bocas el cual, previamente contenía 270 ml de H_2O . Se agregó acetato de hierro II correspondiente a la concentración de Fe_2O_3 deseada (0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 y 2.0 % Fe_2O_3) y posteriormente un exceso de NH_4OH para ajustar el medio a $\text{pH}=9$, se dejó durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética para la formación del gel. Una vez formado el gel, se secó a 70 °C para obtener el xerogel, finalmente se calcinó a 600 °C durante en un periodo de 6 horas en un mufla con temperatura programada de acuerdo a la Figura 8 y Tabla 2. El catalizador obtenido fue molturado en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo el cual fue tamizado con malla número 60. Finalmente se realizó la caracterización del material y las pruebas de combustión. En la Figura 10 se muestra el procedimiento de síntesis del catalizador de alúmina dopada con Fe por el método de sol-gel.

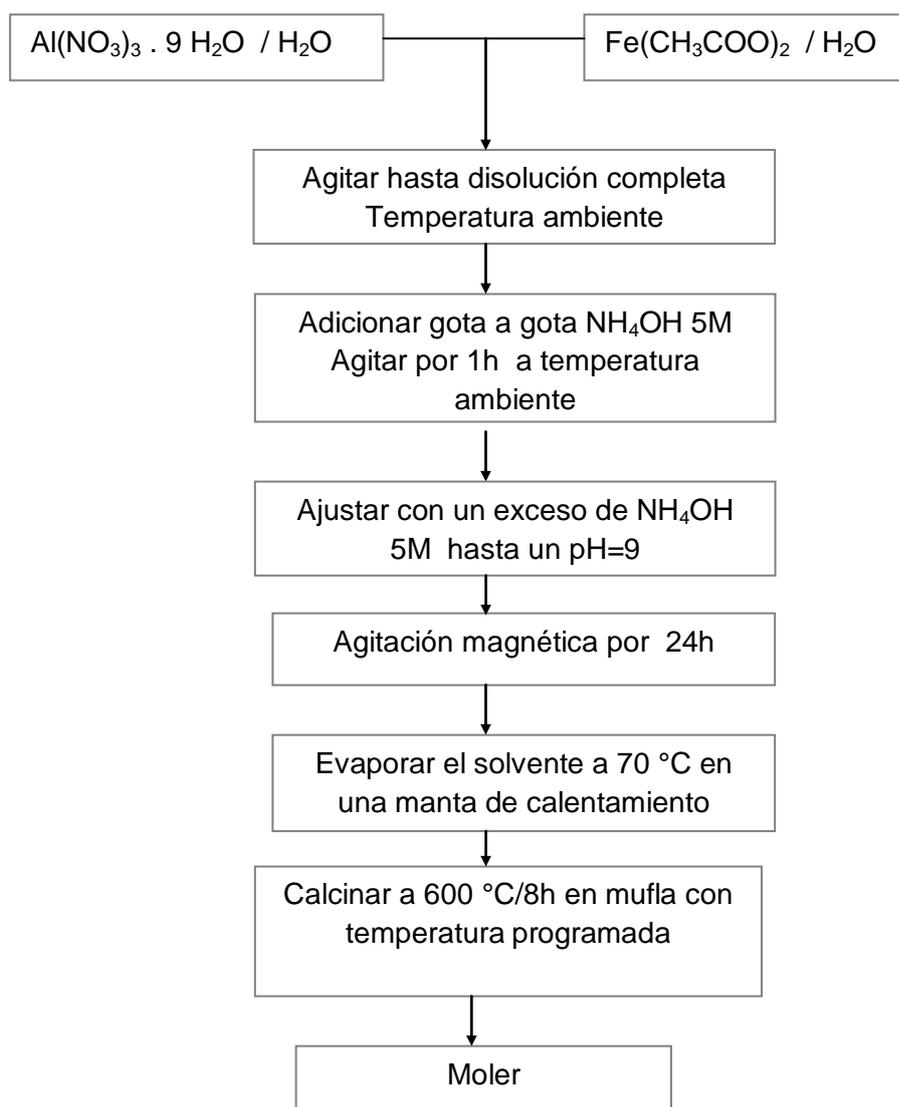


Figura 10. Diagrama de síntesis de alúmina dopada con Fe_2O_3 por el método de sol-gel.

3.2 Caracterización de catalizadores

Para comparar la actividad catalítica de los catalizadores es necesario conocer si las muestras exhiben propiedades similares. La caracterización de los catalizadores fue realizada con el propósito de determinar su composición, energías de amarre, identificar su fase cristalina y sus propiedades de textura, empleando las técnicas: difracción de rayos X (DRX), espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX), fisisorción de nitrógeno, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.2.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX).

La determinación del % óxido de hierro presente en los catalizadores AlO y AlF se realizó en el Laboratorio de Análisis Químicos de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S. A. de C. V.

Se realizó un pre-tratamiento a los catalizadores a una temperatura de 950 °C, para luego ser analizados en un equipo de tipo secuencial con tubo de rayos x de ánodo de rodio, marca RIGAKU, modelo: 3270.

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

Los datos XRD para los catalizadores fueron obtenidos a partir de las muestras calcinadas a 600 °C durante 6 horas, en una mufla de temperatura programada, después se molturaron hasta obtener un polvo fino homogéneo y se tamizaron con malla número 60.

Posteriormente, las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Cerámica de la Escuela de Graduados, Facultad de Ciencias Químicas, UANL para su análisis. Los datos XRD fueron colectados con un instrumento marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012; usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, las condiciones a las que se corrieron las pruebas fueron sobre una escala 2θ , comenzando en 5° y finalizando en 90° , con un tamaño de paso de 0.010° y tiempo de conteo de 5.1 segundos por punto. La identificación de la fase cristalina fue realizada con la ayuda de archivos JCPDS. Se empleó el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) para el método de Rietveld.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La morfología en la superficie de las diferentes muestras fue estudiada por medio de un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova Nano SEM200, a un voltaje de aceleración de hasta 20 kV con una resolución de $1\mu\text{m}$.

Para la caracterización microscópica, las muestras se colocaron en un portamuestras y posteriormente se colocó oro mediante la técnica de “sputtering” para obtener mejores condiciones de la imagen.

3.2.4 Fisisorción de nitrógeno.

El área de superficie y distribución de poro de las muestras fueron determinados en un equipo AUTOSORB-1 de Quantachrome Automated Gas Sorption System Report, ubicado en el laboratorio de vía húmeda y sol-gel, de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. Previo al procedimiento

experimental, se limpió la superficie del sólido desgasificándola a 153 °C. Las isotermas de adsorción/desorción del gas nitrógeno fueron entonces registradas a varias presiones, seguido por el análisis para determinar el área específica y el tamaño de poro. El área específica fue calculada con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) multipunto el cual considera la adsorción de multipacas; por otra parte, la distribución del tamaño de poro fue derivada de la isoterma de desorción usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las pruebas de XPS fueron realizadas en un equipo Camac-3 utilizando como fuente de excitación un ánodo de Al con una $\lambda=1486.6$, no monocromática, el voltaje de aceleración fue de 15 KeV, con una corriente de filamento de 20 mA. Los espectros de baja resolución (survey) se hicieron en el rango de 1200 a 0 eV, con una resolución de 3.0 eV. Los espectros de alta resolución de Al2p, O1s y Fe2p se corrieron con una resolución máxima de 0.8 eV, los resultados fueron analizados con el programa CAMAC-3. Se empleó para calibrar la energía de amarre el C1s (BE=285 eV), con la finalidad de compensar los efectos de carga en la superficie. La forma simétrica Gaussiana fue usada en todos los casos.

3.3 Pruebas de combustión catalítica.

El desempeño de los catalizadores dopados con hierro en la degradación del TCE fue evaluado en un equipo de combustión catalítica, ubicado en el laboratorio de Ingeniería Química 1. En la Figura 11 se muestra el diagrama del equipo de combustión catalítica que se utilizó.

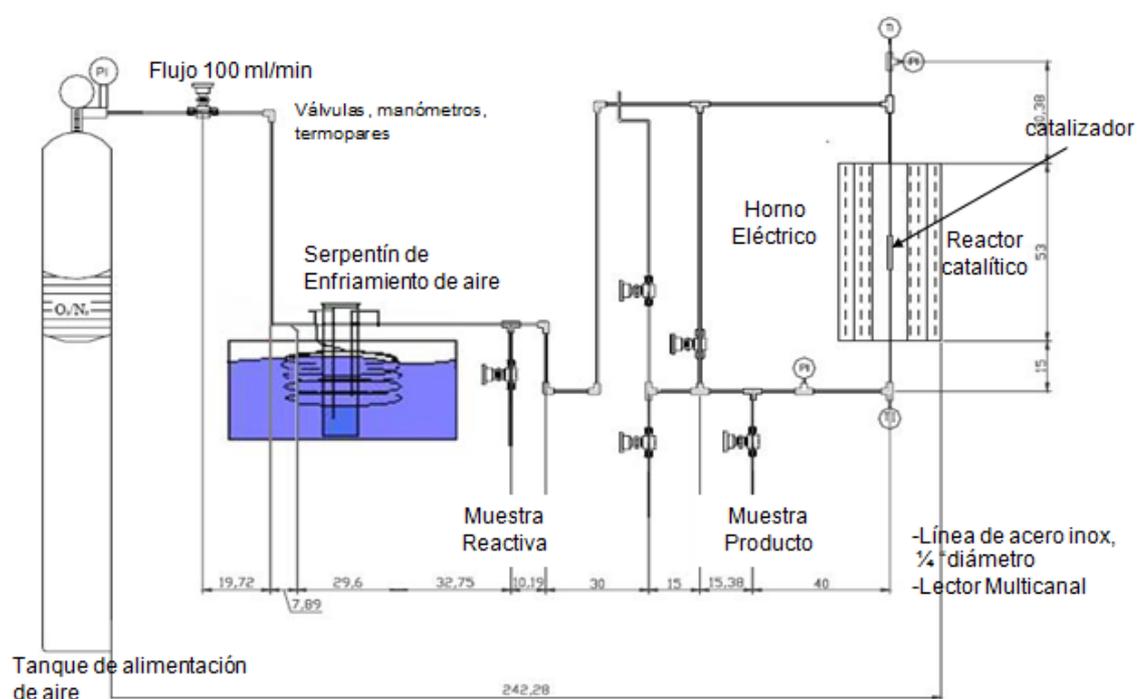


Figura 11. Equipo de combustión catalítica.

El procedimiento consistió en pasar por una línea de acero inoxidable un flujo de 100 ml/min de aire saturado con TCE (proveniente de unos saturadores que contenían TCE en un baño con hielo), la mezcla de gases fue conducida hasta el micro reactor de lecho empacado (conteniendo 1 g de catalizador) encaquetado con un horno eléctrico de fibra cerámica, en donde se llevó a cabo la combustión catalítica a presión atmosférica.

El microreactor mide 1.27 cm de diámetro y 10 cm de largo, cuenta con un serpentín de calentamiento a su alrededor para homogeneizar la temperatura. La alimentación del vapor del TCE en promedio fue de 1300 ppmv \pm 30 ppmv; las temperaturas para la combustión se llevaron a cabo en un intervalo de 100 °C a 600°C. El porcentaje de degradación de tricloroetileno fue determinado analizando muestra de gases a la entrada y salida del reactor en un cromatógrafo de gases modelo HP5890 serie II con detector de ionización de flama (FID) equipado con una columna capilar HP modelo DB-624, diámetro interior de 0.32 mm. Se utilizó un estándar de TCE de 499 μ mol/mol balanceado con aire para determinar el tiempo de retención, así como la verificación de la concentración en el cromatógrafo. El cálculo para determinar el porcentaje de degradación es el siguiente [43]:

$$\% \text{ Degradación del TCE} = 100 - \left[\frac{\text{ppmv TCE}_{\text{salida}} \times 100}{\text{ppmv TCE}_{\text{entrada}}} \right] \quad (9)$$

En la salida del reactor se colocó un detector de CO y CO₂ modelo 20, marca California Analytical, Instruments Inc., con el que se determinó su selectividad, donde C_{CO₂} y C_{CO} son las concentraciones de CO₂ y CO en la salida del reactor y TCE_r es el TCE reaccionado [43,44]:

$$\% \text{ Selectividad CO}_2 = \frac{C_{\text{CO}_2}}{2 \text{ TCE}_r} \times 100 \quad (10)$$

$$\% \text{ Selectividad CO} = \frac{C_{\text{CO}}}{2 \text{ TCE}_r} \times 100 \quad (11)$$

Las mantas de calentamiento se colocaron alrededor del puerto de muestra. La línea es de acero inoxidable de ¼ in de diámetro y cuenta con accesorios como válvulas y manómetros.

Para la selectividad de Cl₂ y HCl, el efluente del gas se burbujeó en una solución de NaOH 0.0125 N. La concentración de Cl₂ (C_{Cl₂}) fue determinada por el método colorimétrico del N,N-dietil-p-fenildiamina (DPD), usando un equipo DR-890 marca HACH, método 8167. Para la concentración de HCl (C_{HCl}) se determinaron cloruros en solución cuantificada por titulación argentométrica (Método de Mohr) [43,44]. El porcentaje de selectividad se determinó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Selectividad Cl}_2 = \frac{2 C_{\text{Cl}_2}}{3 \text{ TCEr}} \times 100 \quad (12)$$

$$\% \text{ Selectividad HCl} = \frac{2 C_{\text{HCl}}}{3 \text{ TCEr}} \times 100 \quad (13)$$

Por otra parte también se determinó la presencia de PICs (productos de la combustión incompleta) mediante la realización de una curva de calibración utilizando para ello los estándares de 1,1,1-Tricloroetano (200,1 ppm, Lote # 209051233 AccuStandard) y 1,1,2,2-Tetracloroetano (al 90 %, Lote # 801250, marca Tedia).

3.4 Seguridad y disposición de residuos.

Durante la realización de la síntesis de los catalizadores se manejo el equipo de protección personal (EPP) básico, lentes de seguridad, bata de laboratorio de algodón, zapato de seguridad, guantes de látex. Para las pruebas de combustión además de usar el EPP básico se hizo uso de la mascarilla con filtro multigas.

El equipo donde se realizaron las pruebas de combustión cuenta con una campana de extracción que se mantuvo encendida y cerrada mientras se llevó a cabo las pruebas, solamente se abrió la ventana de la campana cuando se tomaba la muestra.

Los vapores y gases contaminantes que resultaron de las pruebas de combustión se colectaron en una solución de NaOH 0.0125 N para el análisis de cuantificación de Cl_2 y HCl, los residuos generados en esta etapa y los residuos líquidos con TCE fueron depositados en el colector tipo "E" para sustancias tóxicas, orgánicas y cancerígenas, de acuerdo al reglamento de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

Durante las pruebas de selectividad hacia CO_2 y CO los vapores y gases generados fueron extraídos por la campana con la que cuenta el equipo.

4 CAPÍTULO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron los catalizadores de acuerdo a la metodología previamente descrita, obteniendo geles con tonalidad color crema a amarillo, incrementando su coloración proporcionalmente al contenido de hierro en el catalizador. Esta apariencia no cambió después de la calcinación. En cuanto al gel de alúmina pura se obtuvo de una apariencia color blanco.



Figura 12. Alúmina pura

A continuación se presentan y analizan los resultados obtenidos de los estudios de caracterización de los catalizadores sintetizados, el análisis está enfocado en la obtención de la información necesaria para poder interpretar su comportamiento en las pruebas experimentales.

4.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos x (EFRX)

El contenido de hierro real o experimental que se ha introducido en los catalizadores durante la síntesis es una variable esencial para analizar e interpretar los resultados de actividad catalítica. Este análisis se ha llevado a cabo a través de la técnica EFRX.

En la síntesis de los catalizadores se realizaron los cálculos para obtener una concentración de hierro expresada como Fe_2O_3 , de 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 y 2.0%. En la Tabla 3 se muestran los resultados para cada uno de los catalizadores donde se presenta el por ciento en peso el Fe_2O_3 teórico o nominal junto al medido experimentalmente a partir de los cuales se ha determinado el rendimiento final del Fe_2O_3 que se ha introducido en cada catalizador.

Tabla 3. Porcentaje teórico y experimental de la concentración de hierro, expresado como Fe_2O_3 , en los catalizadores sintetizados

Nomenclatura	% Teórico	% Experimental	Rendimiento (% Exp/%Teórico)*100
AIF0.3	0.3	0.33	109
AIF0.5	0.5	0.50	101
AIF0.7	0.7	0.67	96.1
AIF1	1.0	0.96	95.9
AIF1.5	1.5	1.42	94.7
AIF2	2.0	1.90	95.0

El resultado obtenido para el catalizador AIF0.3 fue de 0.33 % Fe_2O_3 (0.11% Fe), el catalizador AIF0.5 presentó 0.50 % Fe_2O_3 (0.18 % como Fe), para AIF0.7 se obtuvo 0.67 % Fe_2O_3 (0.24 % Fe), para el catalizador AIF1, 0.96 % Fe_2O_3 (0.34 % Fe), para el catalizador AIF1.5 se obtuvo un 1.42 % Fe_2O_3 (0.50 % Fe), para el catalizador AIF2 se obtuvo un 1.90 % Fe_2O_3 (0.66 % Fe).

Se observa que todos los catalizadores sintetizados alcanzan un rendimiento próximo al 100% en la introducción de hierro, con excepción de AIF0.3, esto se debe principalmente a los errores por la concentración baja del catalizador.

Durante el análisis por EFRX se determina el % en pérdida en peso a 950 °C, los resultados son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de % de pérdida en peso a 950 °C por 2 h para los diferentes catalizadores

Nomenclatura	% Pérdida en peso
AIO	3.41
AIF0.3	2.92
AIF0.5	4.03
AIF0.7	3.32
AIF1	4.03
AIF1.5	8.00
AIF2	7.86

Los resultados se encuentran en el intervalo de 3-4 % para la mayoría de los catalizadores, exceptuando para la concentración de 1.5 y 2.0 % de Fe_2O_3 se obtuvo un porcentaje de 8.0 y 7.86 % respectivamente.

Una vez que se aseguró que se tiene el contenido de hierro propuesto en los catalizadores al inicio del proyecto, se realizó el resto de la caracterización.

4.3 Difracción de rayos x (XRD)

Se realizaron los patrones de difracción de los catalizadores y por medio de la base de datos (JCPDS 00-050-0741) se identificaron como gama-alúmina con un arreglo cristalino cúbico centrada en las caras, ABCABCABC... Los resultados concuerdan con lo reportado en literatura [45,46] en donde se señala que a una temperatura de calcinación de 600 °C se forma la gama-alúmina. Esto mismo fue obtenido por Wang *et al*, [47] quienes sintetizaron gama-alúmina a partir de trisec-butóxido de aluminio, encontrando que entre 400-600 °C se obtiene un mayor porcentaje de gama-alúmina (88-72 %) y el resto está como θ -alúmina.

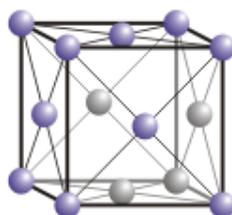


Figura 13. Arreglo cristalino cúbico centrado en las caras

A continuación se muestra un comparativo de los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores de alúmina pura y con hierro (Figura 14), se indican los picos más intensos, característicos de la alúmina, los cuales pueden observarse en los planos (311), (400) y (440), correspondiendo a 37°, 45° y 67° respectivamente.

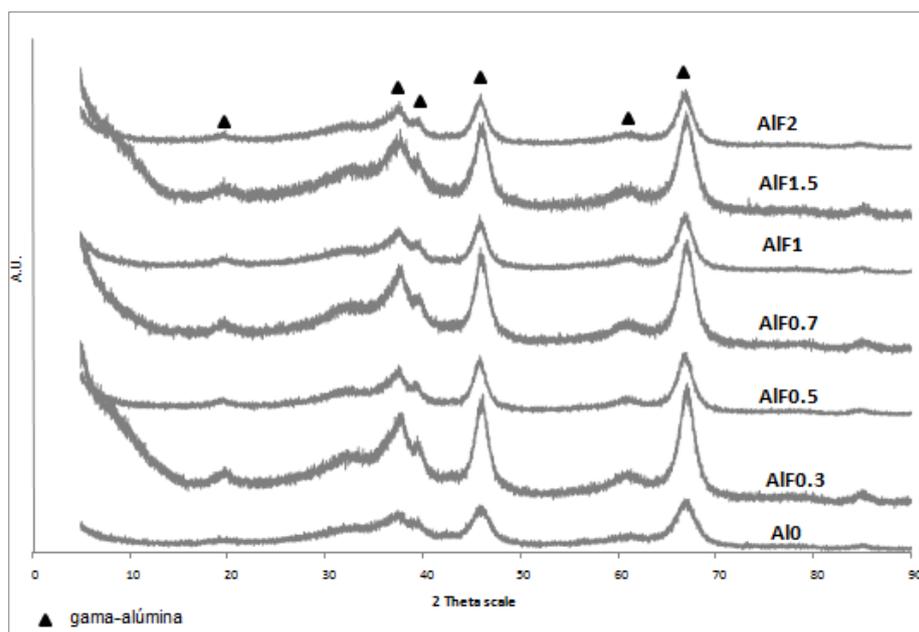


Figura 14. Comparación de patrones de difracción de alúmina pura y con hierro.

No se observaron líneas de difracción asignables al hierro, debido a que su concentración es menor al límite de detección del equipo y/o el hierro está bien disperso en la matriz de la alúmina.

Por otra parte, a partir del patrón de difracción es posible determinar mediciones del tamaño de cristalito por diversos métodos. Los patrones de difracción obtenidos presentan picos anchos lo que señala un tamaño de cristalito pequeño del orden de los nanómetros para la gama alúmina [47,48].

El tamaño pequeño del cristalito hace que el estudio de las vacancias sea más difícil, sin embargo se ha demostrado que algunas propiedades de los materiales nanocristalinos pueden ser posibles por el refinamiento de la estructura.

El primer paso para el refinamiento es el arreglo cristalino, el cual para la gama-alúmina no está aún definido, principalmente porque las otras fases de la alúmina aparecen mezclados debido a que el intervalo de temperatura entre ellos es muy corto. Algunos autores reportan que cuando la gama-alúmina es derivada de alúminas amorfas, tiene siempre una red cúbica [49]. El arreglo de red cúbica y tetragonal ha sido encontrada para la boehmita $[\text{AlO}(\text{OH})]$ - o gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ - [50,51]. También se requiere conocer el grupo espacial. La gama-alúmina ha sido convencionalmente descrita con un defecto de spinel (Fd3m) con una fórmula idealizada $\text{Al}_{21+1/3}\square_{2+2/3}\text{O}_{32}$, donde \square denota una vacancia [52]. Para simular el patrón de difracción de las muestras, la gama-alúmina fue modelada usando una celda cúbica con un grupo espacial F3dm.

Debido al hecho de que los radios iónicos del Al^{3+} (0.50 Å) y del Fe^{3+} (0.64 Å) son de distinta magnitud, podríamos suponer que el hierro provoca una expansión de la celda, por lo que se realizó el refinamiento Rietveld [53] con la finalidad de determinar los parámetros de red y en consecuencia ver el efecto del hierro, pero debido a las características de los patrones obtenidos y los porcentajes de los residuales altos de R_w (error cristalográfico) y R_p (errores de textura) no fue posible determinarlos, ya que el ensanchamiento de las reflexiones introduce un mayor error en las observaciones. Según en literatura los mejores valores de R_p son del orden de 1 %. La obtención de datos experimentales entre 2-5 % para el residual R_p se consideran excelentes [54]. En nuestro caso se obtuvieron para R_w valores entre 14-20 % y de 8-15 % para R_p , por lo que la variabilidad en los parámetros de

red (calculadas por las posiciones de las reflexiones) son afectadas por la incertidumbre y correlación de las variables.

Por otra parte, para calcular el tamaño del cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer [55,56] solo para el plano (440) ya que es el pico más definido:

$$D_{\text{Scherrer}} = k \lambda / B \cos \theta \quad (14)$$

Donde:

D_{Scherrer} = diámetro del cristal.

K = Constante de Scherrer que toma un valor medio de 0.9

λ = Longitud de onda de la radiación, 0.154 nm

B = es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

θ = ángulo de difracción.

Los resultados obtenidos por la ecuación (14) se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Tamaño de cristalito

Catalizador	Tamaño cristalito, nm Ecuación Scherrer
Al0	5.37
AIF0.3	11.11
AIF0.5	11.11
AIF0.7	11.11
AIF1	11.10
AIF1.5	11.11
AIF2	11.10

De acuerdo a los resultados obtenidos aplicando la ecuación de Scherrer para el tamaño del cristalito en el plano (440) observamos que el hierro afecta en la estructura cristalina de la alúmina aumentando el tamaño de cristalito, pero no hay variación asignada por la concentración de hierro en el catalizador.

Resultados similares en cuanto al tamaño de cristalito obtenido por la ecuación de Scherrer fueron obtenidos por Rozita *et al*, quienes realizaron una comparación de gama-alúmina comercial, para lo cual determinaron el tamaño de cristalito usando la ecuación de Debye-Scherrer [57]. En la Tabla 6 se muestra los resultados promediados de las reflexiones (400) y (440).

Tabla 6. Tamaño de cristalito para alúmina comercial

	Tamaño de promedio de cristalito, nm
Alfa Aesar (99.97 %), L# B17U053	10
Alfa Aesar (99.97 %), L# K16104	5
Johnson Matthey (99.9 % pureza)	16

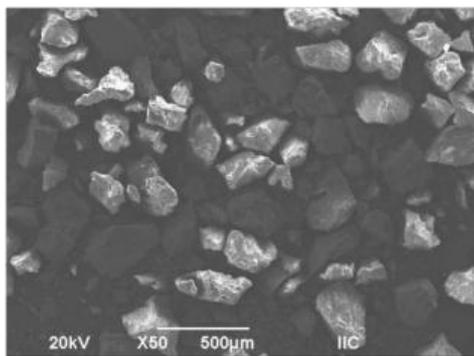
Rozita *et al*, señalan que la fase termodinámicamente más estable es cuando el área de superficie de la alúmina es mayor que $125 \text{ m}^2/\text{g}$, o cuando el tamaño de cristalito es menor a 13 nm. Sin embargo, el hecho de que diferentes picos dan diferentes tamaños de cristalito sugieren que puede tener más de una fase de alúmina presente o forma anisotrópica del cristal (ej. crecimiento preferencial en ciertas direcciones) [57].

4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

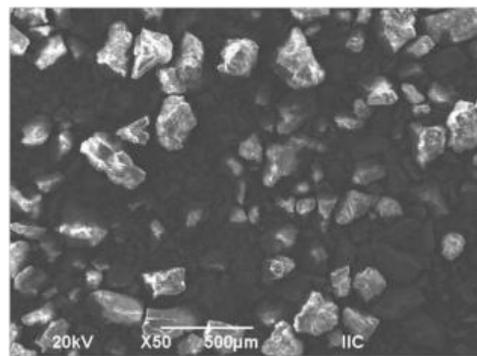
Con la finalidad de conocer si el hierro adicionado a la alúmina provoca un cambio en la morfología y tamaño de partícula, se utilizó la Microscopía electrónica de barrido. Se realizaron observaciones a 50, 5000 y 15000x.

Se observó la formación de aglomerados con un tamaño de 100-400 nm; Rozita *et al*, [57] quienes realizaron un comparativo de alúminas comerciales también observaron aglomerados con un tamaño promedio de 345 +/- 120 nm y de 550 +/- 110 nm.

A continuación se presenta una comparación de las micrografías obtenidas de los catalizadores, Figura 15. Se realizó una observación a 50x con la finalidad de tener un campo general de la morfología, la cual es irregular.



a) AlO



b) AlF0.3

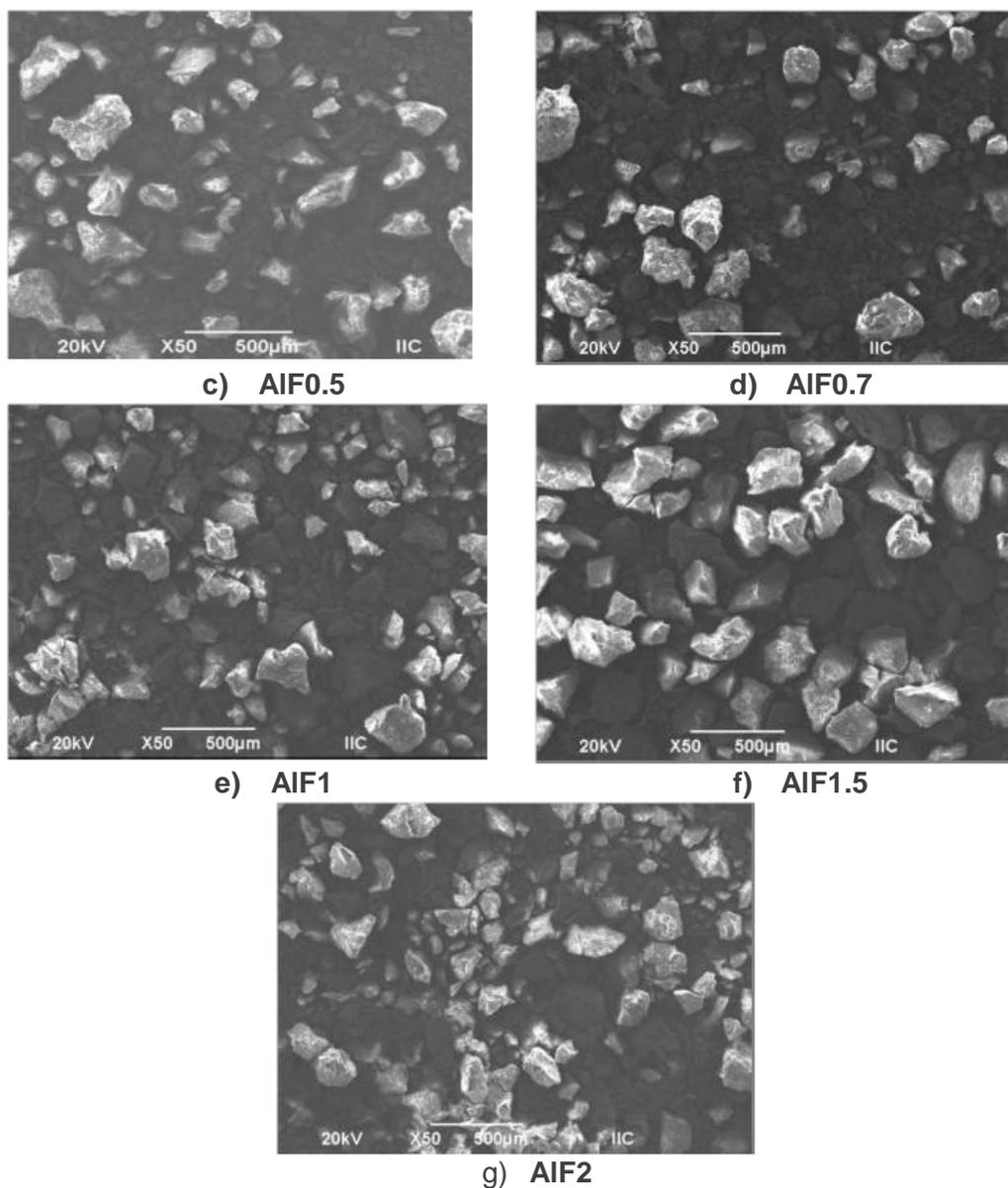


Figura 15. Micrografías de catalizadores. Escala 500 µm

a) Alúmina pura, b) a g) Alúmina dopada con hierro.

Para el catalizador AIF1 se realizó observaciones a 1000x (Figura 16) observando formas irregulares, con granos en la superficie. Esto mismo se observó para el resto de los catalizadores con hierro (no presentados).

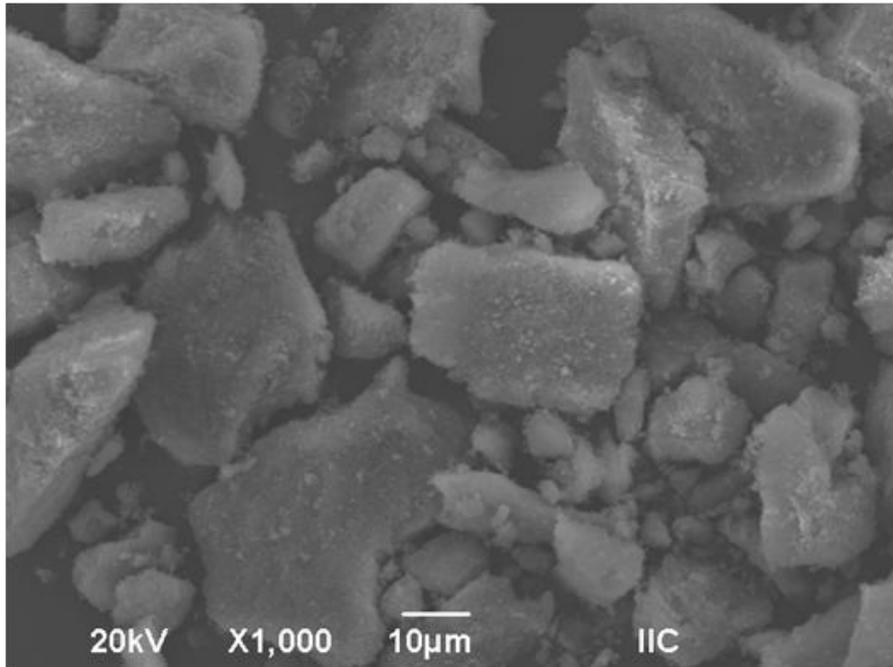
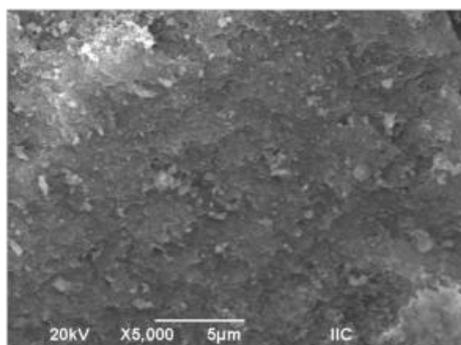
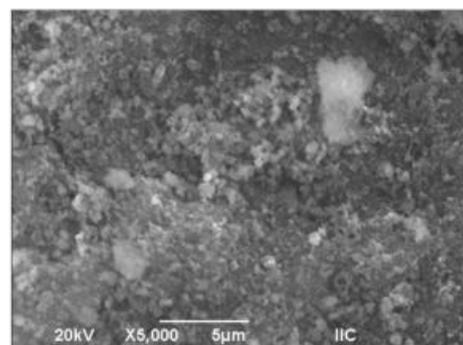


Figura 16. Micrografía de catalizador AlF1. Escala 10 μ m

Las micrografías a 5000x, Figura 17, presentan para la alúmina pura una agregación dura con algunos gránulos, mientras que la alúmina con Fe presenta aglomerados suaves con forma esférica.



a) AlO



b) AlF0.3

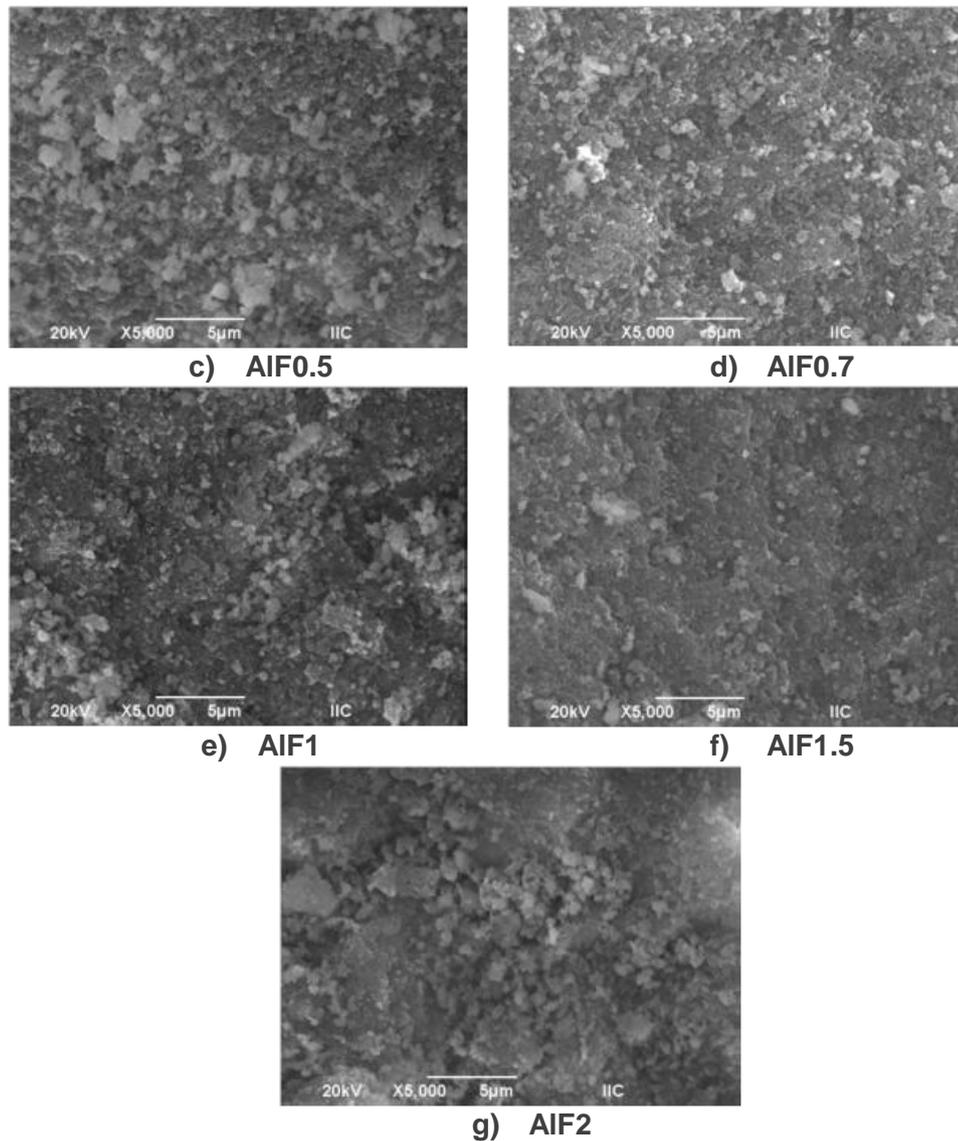
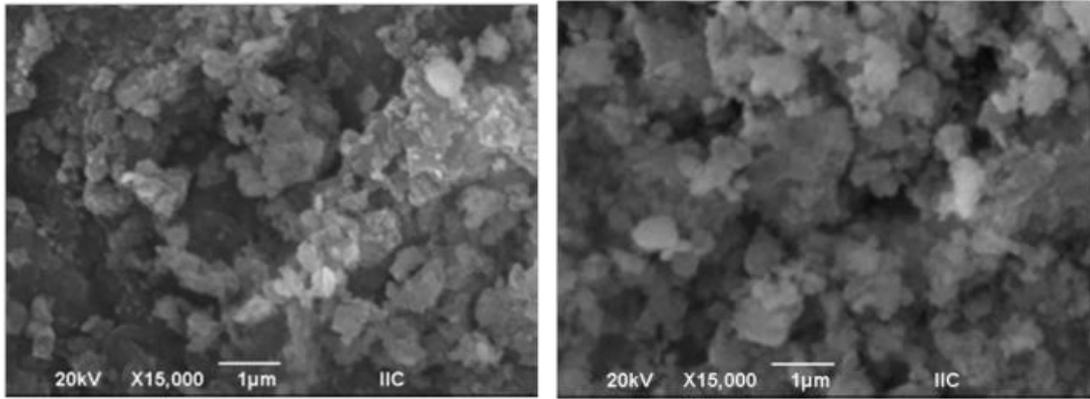


Figura 17. Micrografías de catalizadores. Escala 5 µm
a) Alúmina pura, b) a g) Alúmina dopada con hierro.

Para observar con más detalle los granos en la superficie, se realizaron micrografías a 15000x, en general todas presentaron el mismo tipo y disposición de los granos, su forma es irregular. En este apartado solo se presentan las micrografías de AIF1.0 y AIF2.0 para fines comparativos, Figura 18.



a) AIF1

b) AIF2

Figura 18. Micrografías de catalizadores. Escala 1µm

Los catalizadores con diferentes concentraciones de Fe mostraron partículas de forma irregular y los aglomerados de forma esférica, ya que al parecer la presencia del agente dopante Fe en la síntesis de alúmina por sol-gel es de ayuda para obtener una mayor coherencia y unidireccionalidad en el crecimiento de los granos [18].

Se observó la formación de aglomerados con un tamaño de 100-400 nm para todos los catalizadores. La formación de una gran cantidad de poros vacíos distribuidos en la superficie en forma homogénea puede resultar probablemente debido a los escapes de gases que se liberan durante la calcinación [59].

4.5 Fisisorción de nitrógeno

4.5.1 Isotermas de adsorción-desorción y ciclo de histéresis

Por medio de las isotermas de adsorción-desorción (Figura 19-25) se obtiene información relacionada con la forma de los catalizadores, y de ahí las propiedades texturales de los sólidos porosos. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isotermas de adsorción obtenidas para alúmina pura y con Fe_2O_3 son del tipo IV, este tipo de isotermas se encuentran normalmente en óxidos inorgánicos u otros sólidos porosos y son características de materiales mesoporosos con interacciones adsorbato-adsorbente fuertes [60-63].

La forma del ciclo de histéresis entre las ramas de adsorción y desorción (la cual se debe a las características de los poros) presentes en las isotermas, proporciona información sobre la naturaleza de los poros. Comparando los tipos de histéresis reportados en la literatura [61] con las obtenidas en este trabajo, observamos una histéresis H1 para los catalizadores de alúmina pura y con Fe_2O_3 . El tipo de histéresis H1 corresponde a materiales con poros tubulares o empaquetamientos de esferas uniformes, dispuestos de forma regular, y que por tanto, muestran una distribución de tamaño de mesoporos estrecha.

Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a las siguientes geometrías de capilares [64]:

- Capilares cilíndricos abiertos por los dos extremos.
- Capilares con radio de la parte más ancha igual a dos veces el de la parte más estrecha.
- Capilares en forma de "tintero" con cuello corto y estrecho.

En cuanto al ancho del ciclo de histéresis en las gráficas podemos notar que para la alúmina pura el ciclo es ligeramente mayor, esta característica es debido al tamaño de poro, cuanto más pequeño sea el radio interno del poro, menor será la presión a la que evaporará el gas y por lo tanto el ciclo de histéresis será más ancho.

Además del radio del poro existen otros factores menos frecuentes que también pueden provocar la histéresis, como: la aparición de estados metaestables en la fase líquida, cambio en el ángulo de contacto de las interfases sólido-líquido-vapor, rugosidad, deformación del sólido, etc. [65]

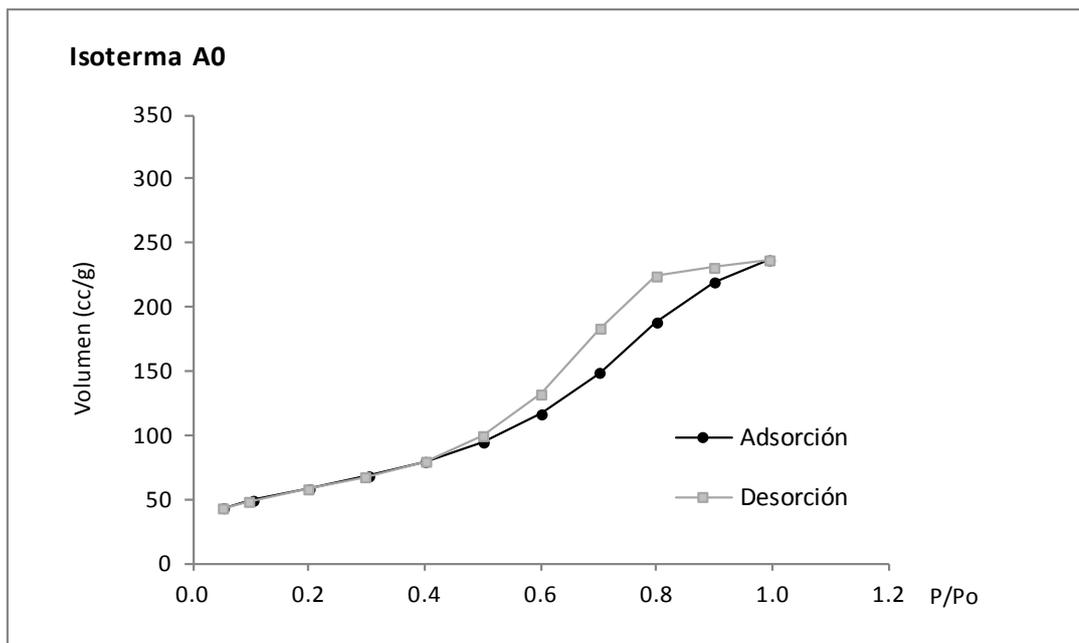


Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción para Alúmina pura, AlO

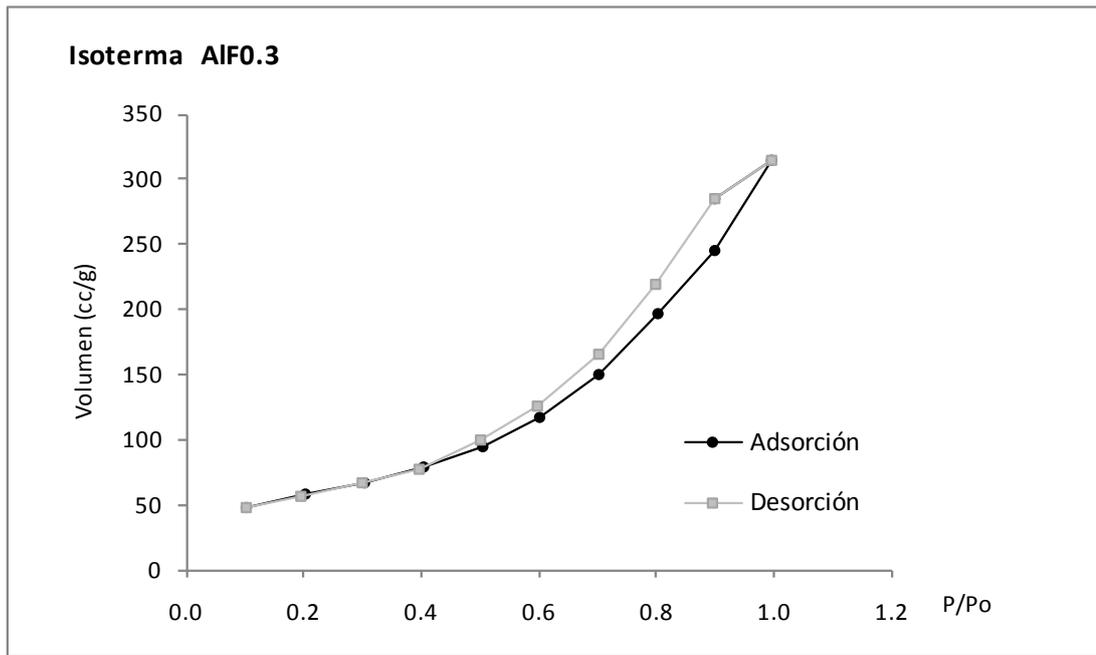


Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AlF0.3

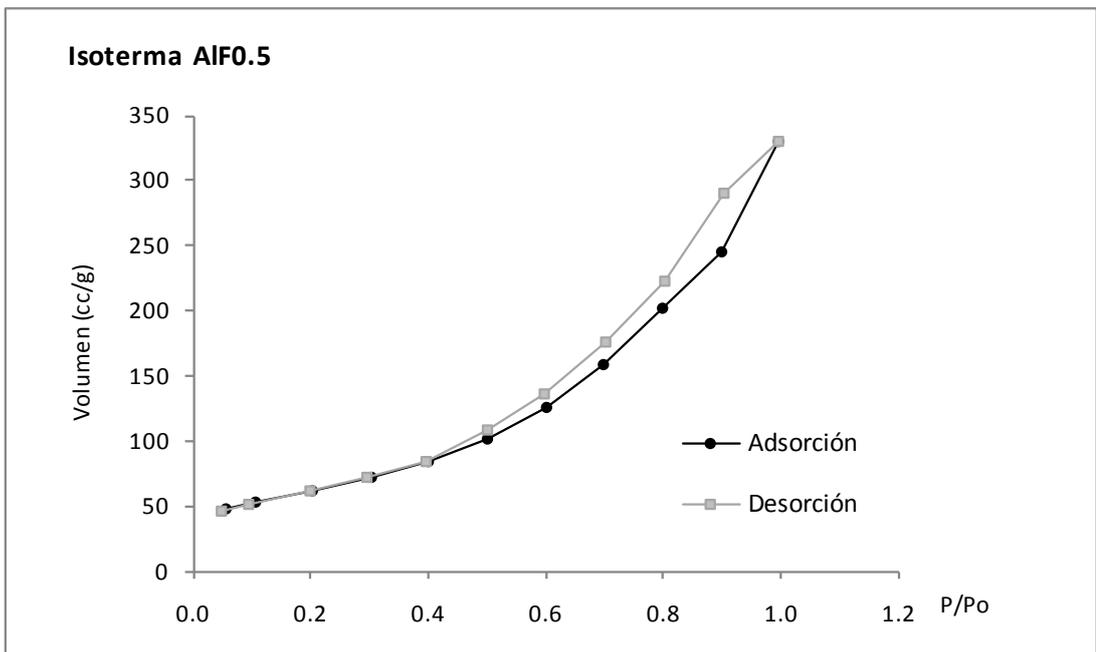


Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AlF0.5

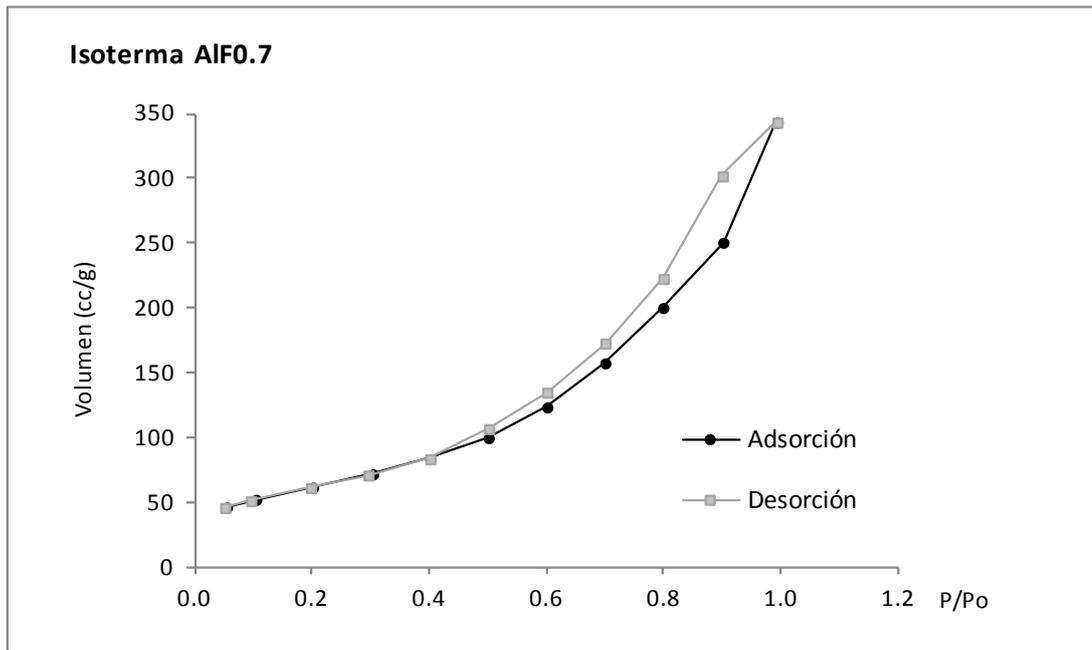


Figura 22. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AlF0.7

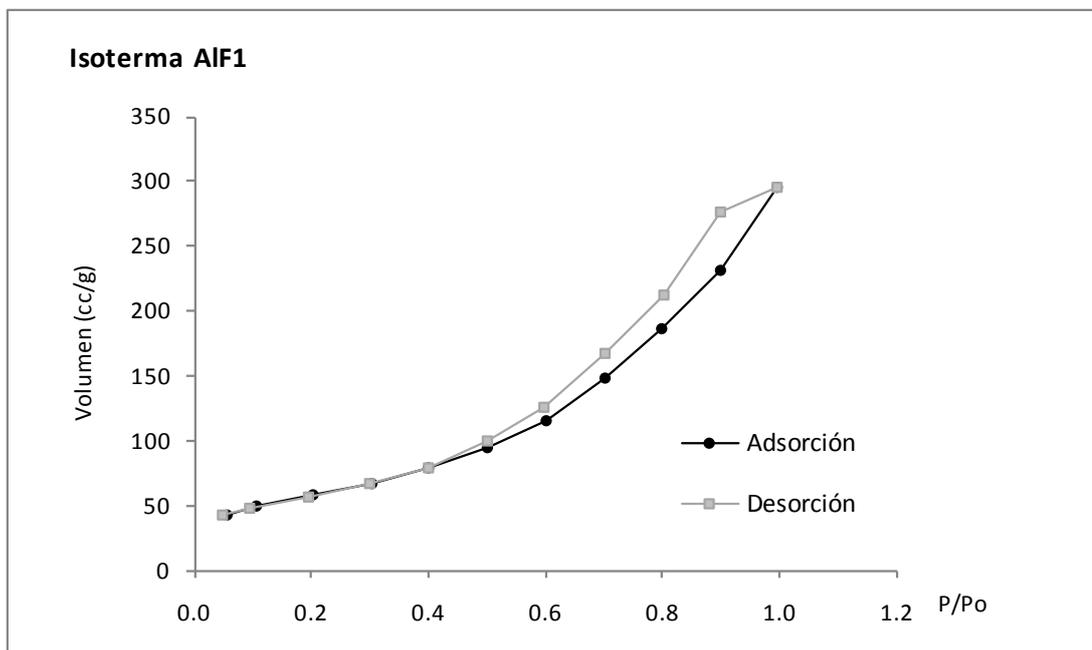


Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AlF1

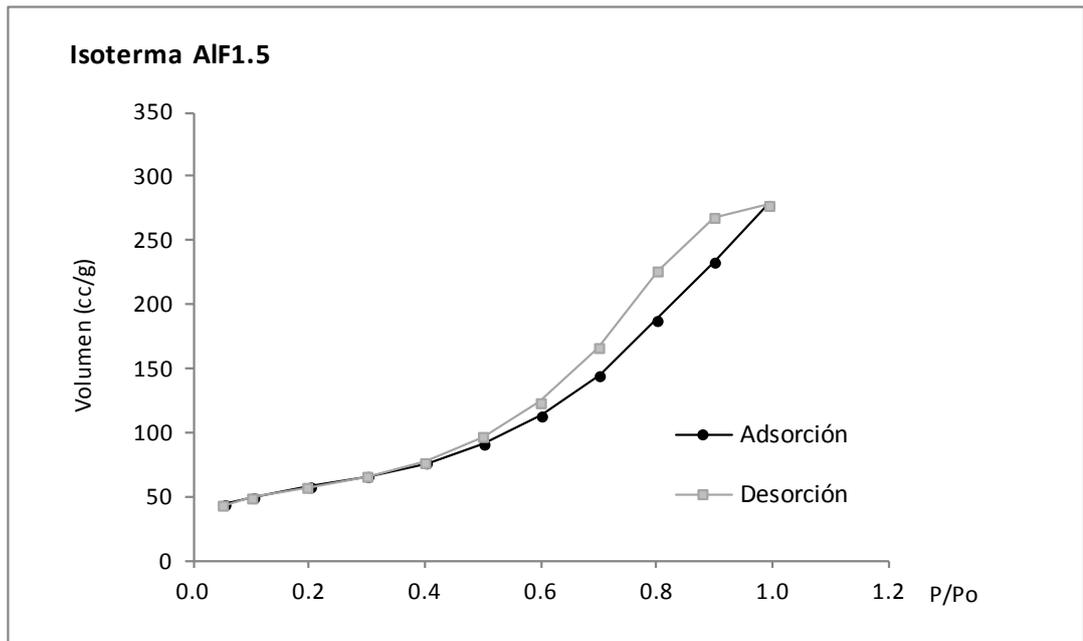


Figura 24. Isothermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF1.5

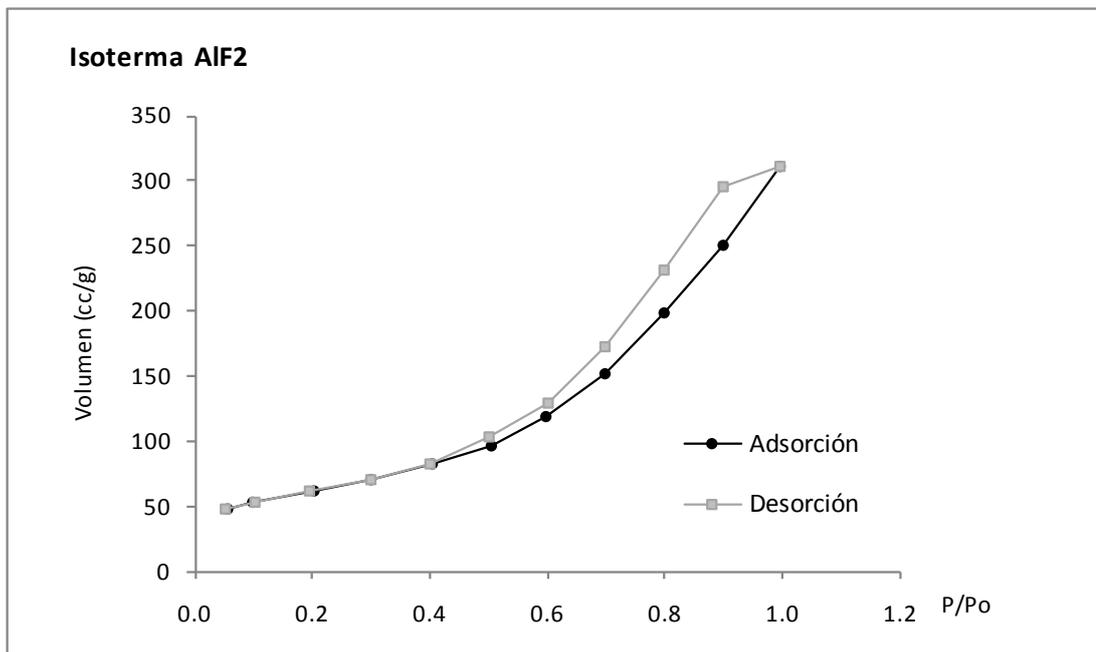


Figura 25. Isothermas de adsorción-desorción, alúmina dopada AIF2

Lo anterior concuerda con el trabajo de Akia *et al*, quienes sintetizaron γ - Al_2O_3 mediante el método de sol-gel y obtuvieron que la isoterma mostraba una forma tipo IV, típico de sólidos mesoporosos, con histéresis tipo H1 [66].

4.5.2 Área de superficie específica, volumen y tamaño de poro

La alta área superficial de γ -alúmina comparada con otras formas polimórficas cristalizadas de la alúmina, es originada por la porosidad resultante de la deshidratación y del colapso de las capas de boehmita al someterla a tratamiento térmico [67].

La Tabla 7 muestra los diferentes datos de superficie derivados de las isotermas de adsorción para la alúmina pura y con hierro. El área de superficie para la alúmina pura es similar a la reportada en literatura [61], por otra parte el área de superficie aumenta con la concentración de Fe, pero decrece a partir de AIF1 (1% Fe_2O_3). En el caso de una disminución del área de superficie probablemente se debe a que el hierro bloquea los poros de la alúmina, es decir se queda parte en la superficie. Este mismo comportamiento fue observado por Parida *et al*, en un estudio realizado con alúmina dopada con Fe por el método de impregnación húmeda (0.25-1.5 %) obtuvieron valores bajos de área de superficie desde 0.25% atribuyéndolo al bloqueo de los poros [62].

Durante la preparación de los catalizadores por la técnica sol-gel, específicamente durante la calcinación se producen defectos en la alúmina debido a que los hidroxilos en la estructura cristalina de los óxidos producen una carga no balanceada y para mantener la neutralidad electrónica (disminuir estas deficiencias

catiónicas) y estabilizar la estructura se generan defectos, el Fe ocupa algunos de los sitios tetraédricos, es por esto que obtuvimos un aumento en el área de superficie de los catalizadores con $\leq 1\%$ de Fe_2O_3 donde hay una dispersión de Fe en la matriz de la alúmina causando defectos que favorecen la actividad catalítica (lo cual veremos más adelante); mientras que para los de mayor carga el Fe no se encuentra bien disperso, bloqueando los sitios los cuales no son accesibles al N_2 ocasionando una disminución en el área superficial.

Gobara *et al*, realizaron pruebas con níquel soportado en gama-alúmina, observando un aumento en el área de superficie y posteriormente una disminución, atribuyéndolo a los resultados de la distribución de tamaño de poro, observaron una distribución bimodal, la cual confirmaba la presencia de un sistema de poro diferente [68].

Dandapat *et al*, prepararon gama-alúmina a partir de un sol de bohemita derivada de tri-sec-butoxido en presencia de bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB), obteniendo un área de superficie BET de $171 \text{ m}^2/\text{g}$, y un diámetro promedio de poro de 4.3 nm . Posteriormente realizó un tratamiento dopando la gama-alúmina con platino, obteniendo una disminución en el área de superficie ($101 \text{ m}^2/\text{g}$), concluyeron que la disminución confirma que el platino está localizado dentro de la gama-alúmina [48].

Tabla 7. Datos de adsorción característicos de los catalizadores.

Catalizador	Área de superficie (BET), m ² /g	Volumen de poro (BJH), cc/g	Diámetro promedio de poro (BJH), Å
AlO	212.9	0.37	46.15
AIF0.3	220.0	0.49	46.32
AIF0.5	226.7	0.51	46.22
AIF0.7	223.1	0.53	46.17
AIF1	209.6	0.46	46.15
AIF1.5	202.9	0.43	46.22
AIF2	219.0	0.48	46.15

La IUPAC ha clasificado el tamaño de poro de la siguiente manera: poros menores a 20 Å son microporosos, poros entre 20 Å y 500 Å son mesoporosos y poros mayores que 500 Å son macroporosos. Según los resultados presentados en la Tabla 7, el diámetro promedio de poro se encuentra en el intervalo de 46.1-46.3 Å (mesoporosos).

El volumen de poro decreció con un incremento de la carga de Fe₂O₃ al 1%, aun así el volumen de poro es mayor que el obtenido para alúmina pura. Los volúmenes de poro varían de 0.37 a 0.53 cc/g, estos resultados están relacionados con el área de superficie, algunos investigadores han reportado datos similares para la gama-alúmina.

4.5.3 Distribución de tamaño de poro

A continuación se presentan los gráficos de distribución de tamaño de poro, en ellos observamos que para todos los catalizadores la distribución de monomodal, sin embargo para los catalizadores con hierro se observa además de mesoporos la presencia de macroporos (Figura 26 a 32).

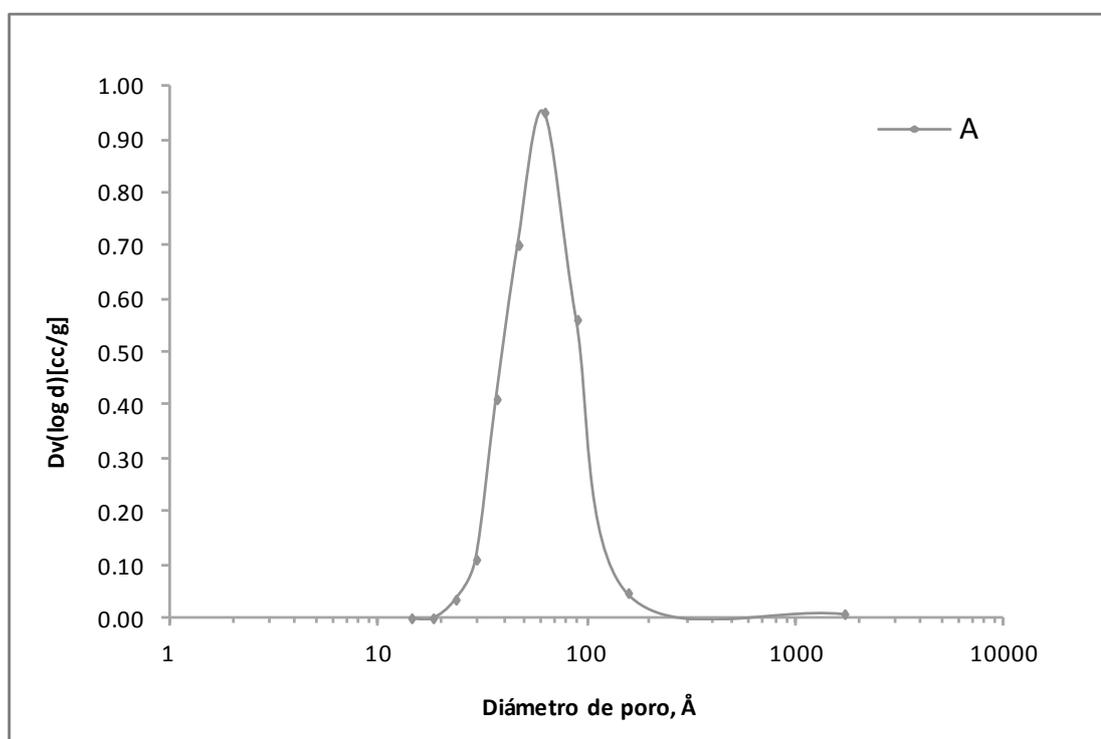


Figura 26. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. Alúmina pura AlO

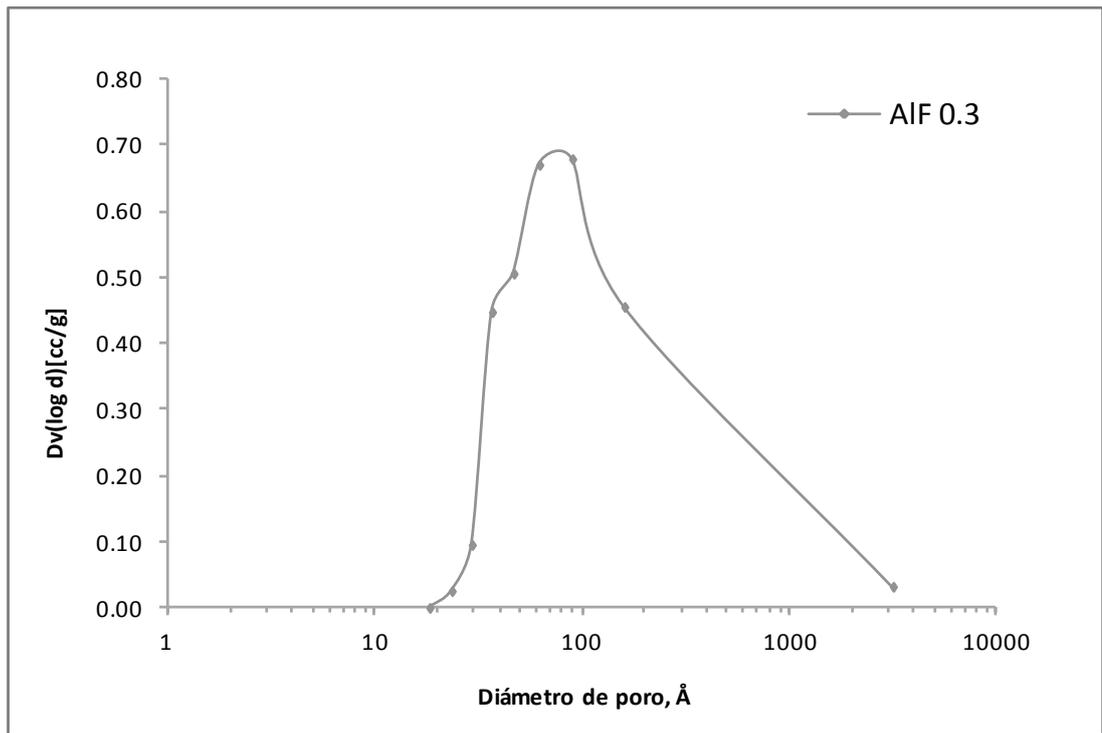


Figura 27. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF0.3

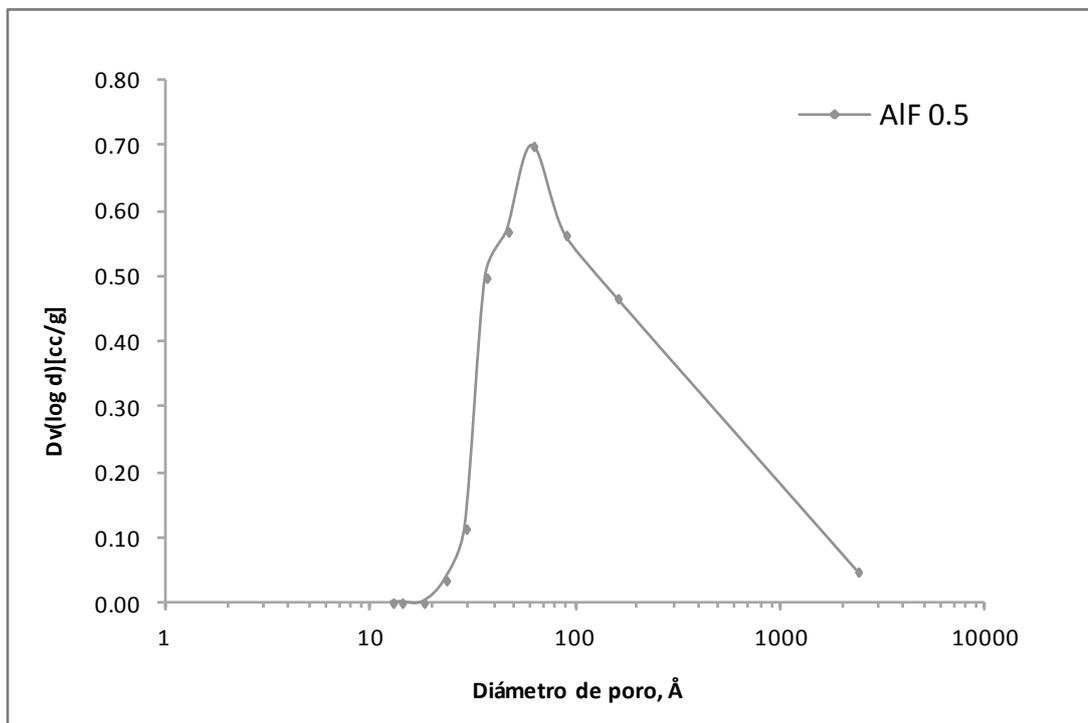


Figura 28. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF0.5

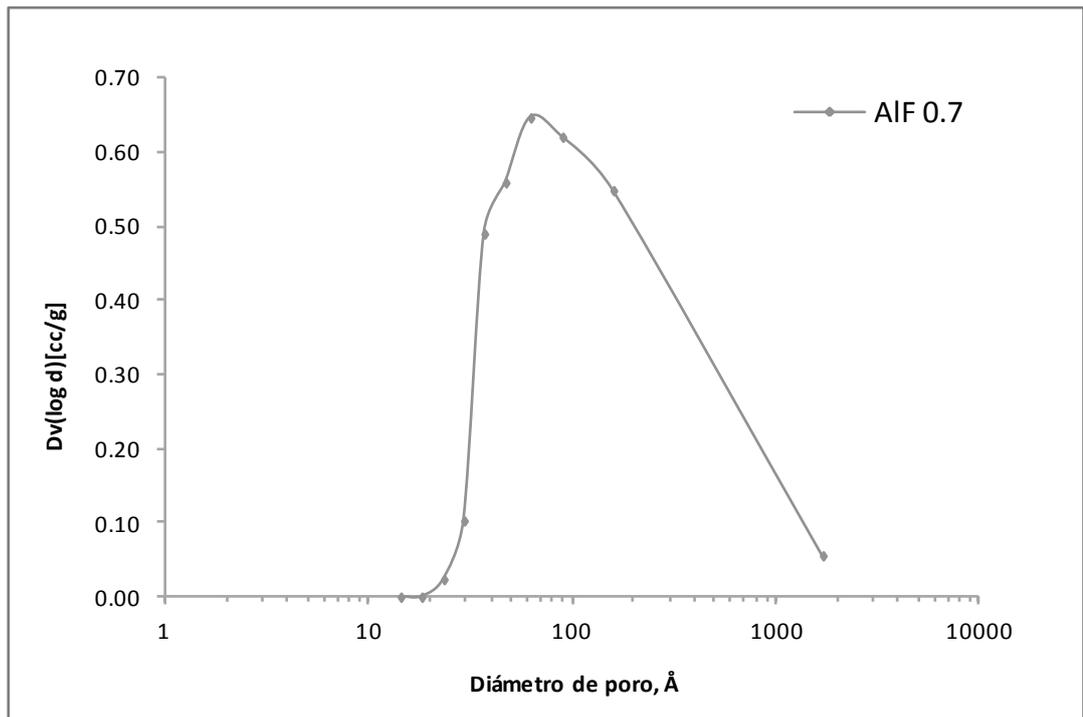


Figura 29. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF0.7

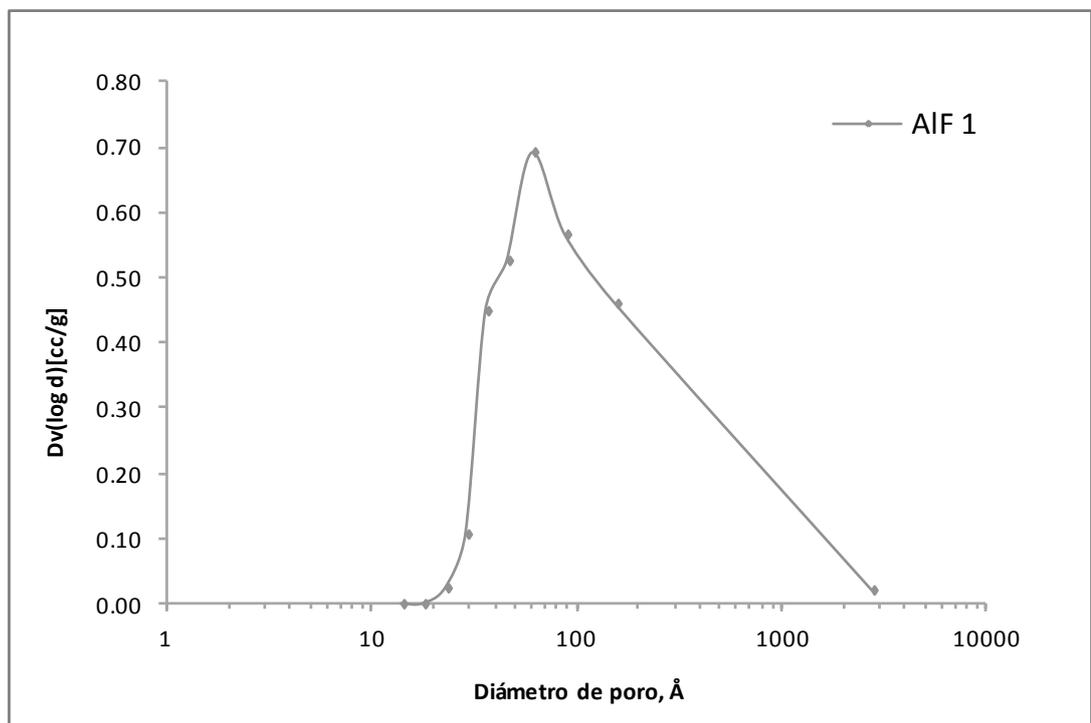


Figura 30. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF1

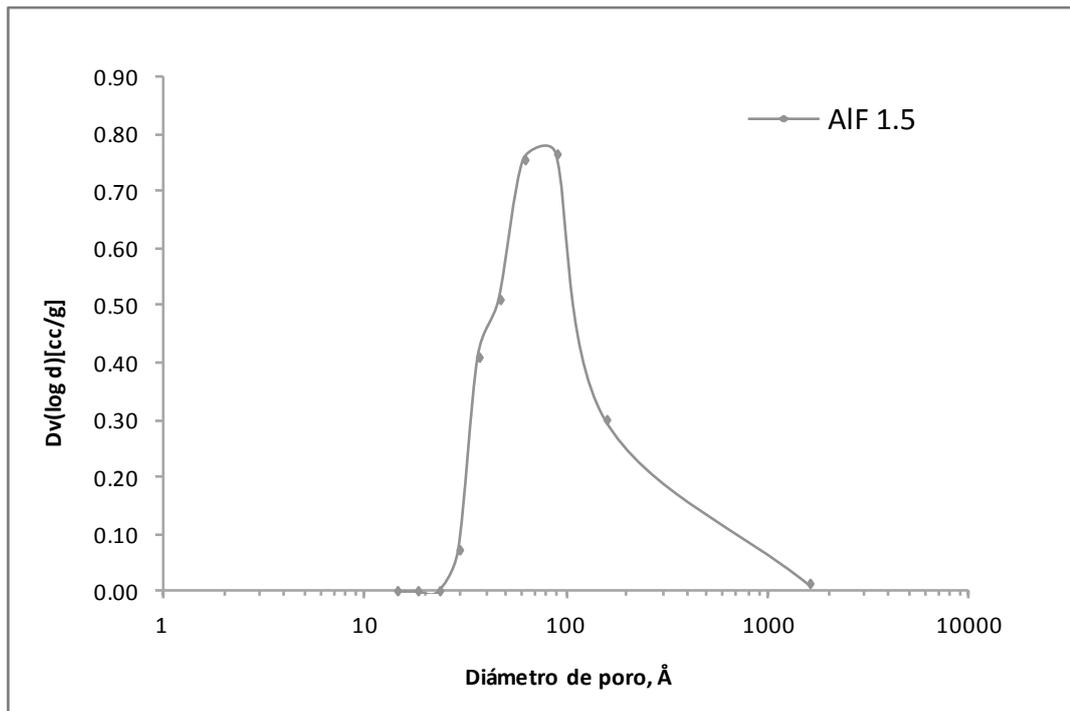


Figura 31. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF1.5

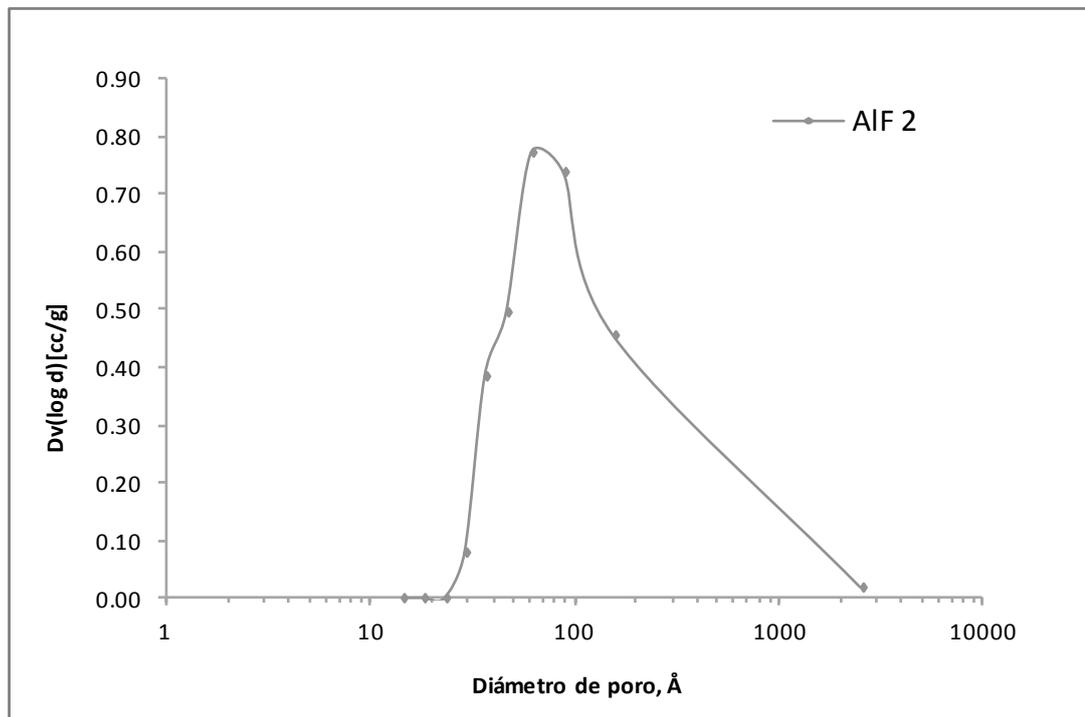


Figura 32. Distribución de tamaño de poro, Método BJH. AIF2

4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de análisis superficial basada en el efecto fotoeléctrico y que alcanza las unidades de nm de profundidad de análisis en el sólido [42]. En este trabajo se han realizado los espectros de las regiones correspondientes al O1s, Al2p y Fe2p, para realizar un análisis detallado de sus concentraciones superficiales y propiedades electrónicas a partir de la deconvolución de los picos correspondientes.

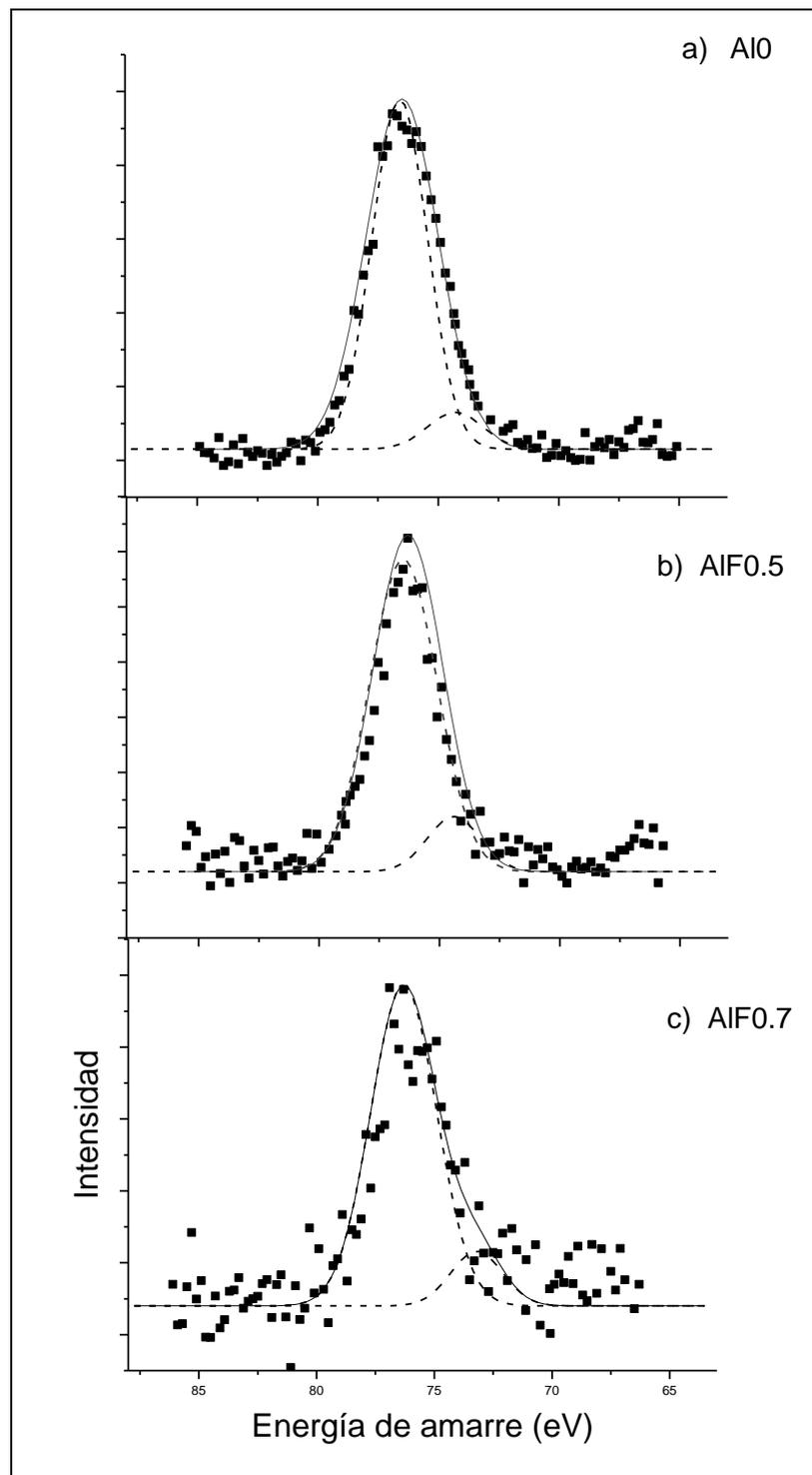
La evaluación del área de los picos se ha llevado a cabo mediante un proceso de deconvolución y optimización separando los picos en sus componentes, en la Figura 33 se muestran las deconvoluciones de los catalizadores para Al2p. Se presenta un pico deconvuldo en el intervalo de 76.2-77.0, el cual puede ser atribuido al catión de aluminio en asociación con aniones nitrato adsorbidos durante el proceso de síntesis [69]. En general para todos los catalizadores se observa una similitud en las energías de amarre, quizás debido al bajo porcentaje de Fe, no parecen estar afectadas por la presencia de éste, solo para la muestra AlF1.5 se observa un ligero desplazamiento de las energías de amarre (77.0 eV), algunos investigadores han observado esto cuando la alúmina se combina con otras fases [70]. Por otra parte se presenta otra deconvolución de Al2p en el intervalo de 73.0-74.4, el cual puede estar relacionado con algunas especies de hidróxidos de aluminio, $Al(OH)_n$. Se ha reportado la energía de amarre para la línea de Al2p de 74.4-75.8 eV para los óxidos de aluminio [71]. Moffitt *et al*, obtuvieron valores para la gama-alúmina de 77.18 eV, al cual realizaron una corrección por posición de carga para los picos relacionados con la alúmina, dando un valor corregido de 74.58 eV [72].

Como se comentó anteriormente, durante el proceso de sol-gel se crean sitios a manera de mantener la neutralidad electrónica, por lo que la especie Fe puede substituirse por Al^{3+} o insertarse en los sitios en la red; la obtención de valores bajos de BE para $\text{Al}(\text{OH})_n$ en los catalizadores con concentración de hierro mayores a 0.5, podría indicarnos esta influencia del Fe sobre las especies de hidróxido de aluminio.

En la tabla 8 se presentan los datos de deconvolución de $\text{Al}2p$ para los catalizadores, donde se señala también el % de área relativa. Los valores bajos del área para $\text{Al}(\text{OH})_n$ para AIF2, podrían ser adjudicados al bloqueo de la superficie por la especie $\text{Al}(\text{OH})_n$

Tabla 8. Datos de deconvolución de $\text{Al}2p$

Catalizador	Posición (eV)		% Área relativa	
	$\text{Al-}\text{AO}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_n$	$\text{Al-}\text{AO}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_n$
AlO	76.6	74.3	77.1	22.9
AIF0.5	76.5	74.4	76.2	23.8
AIF0.7	76.3	73.2	71.5	28.5
AIF1	76.2	73.2	70.8	29.2
AIF1.5	77.0	73.8	77.6	22.4
AIF2	76.3	73.0	86.8	13.2



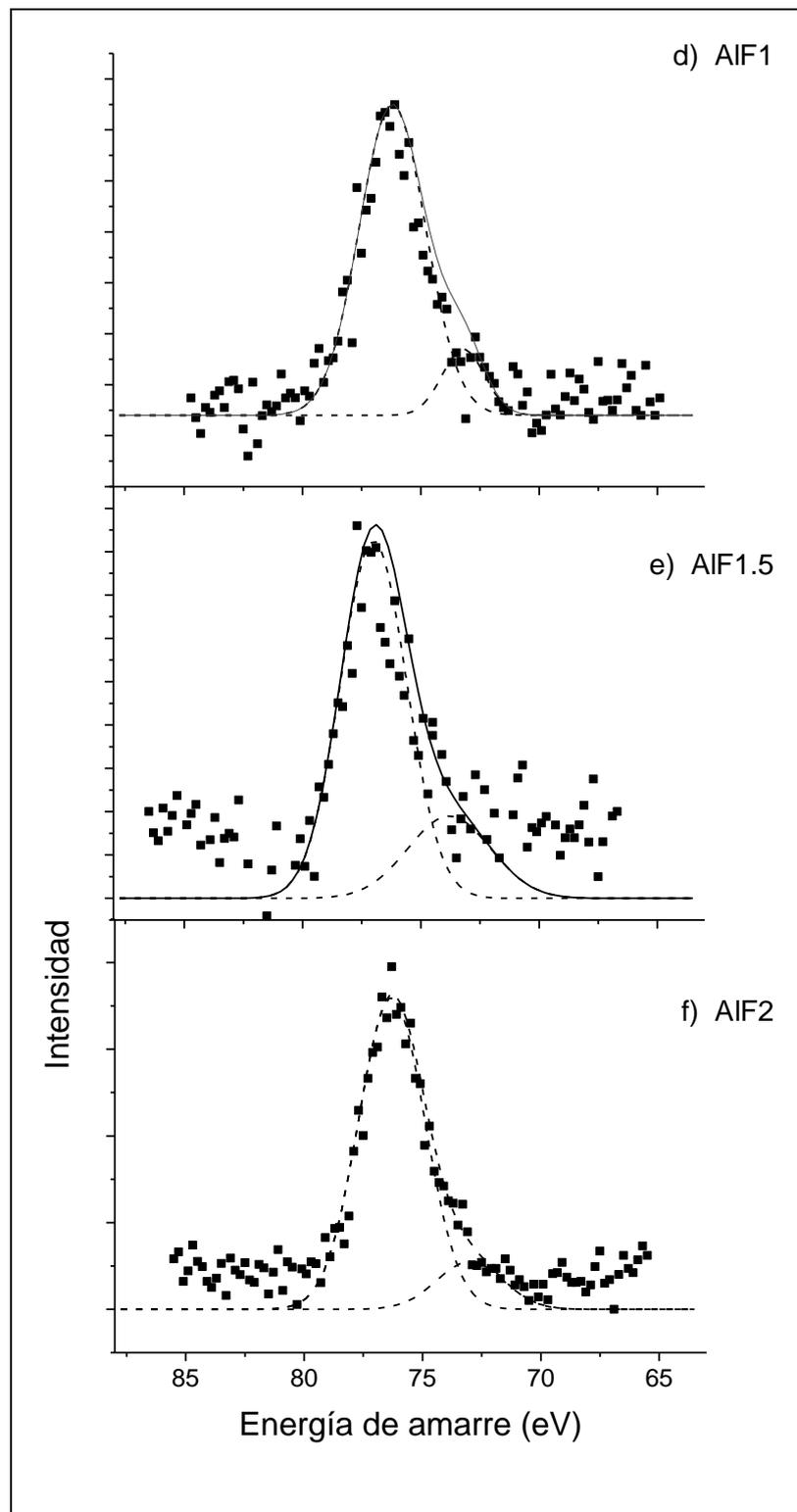
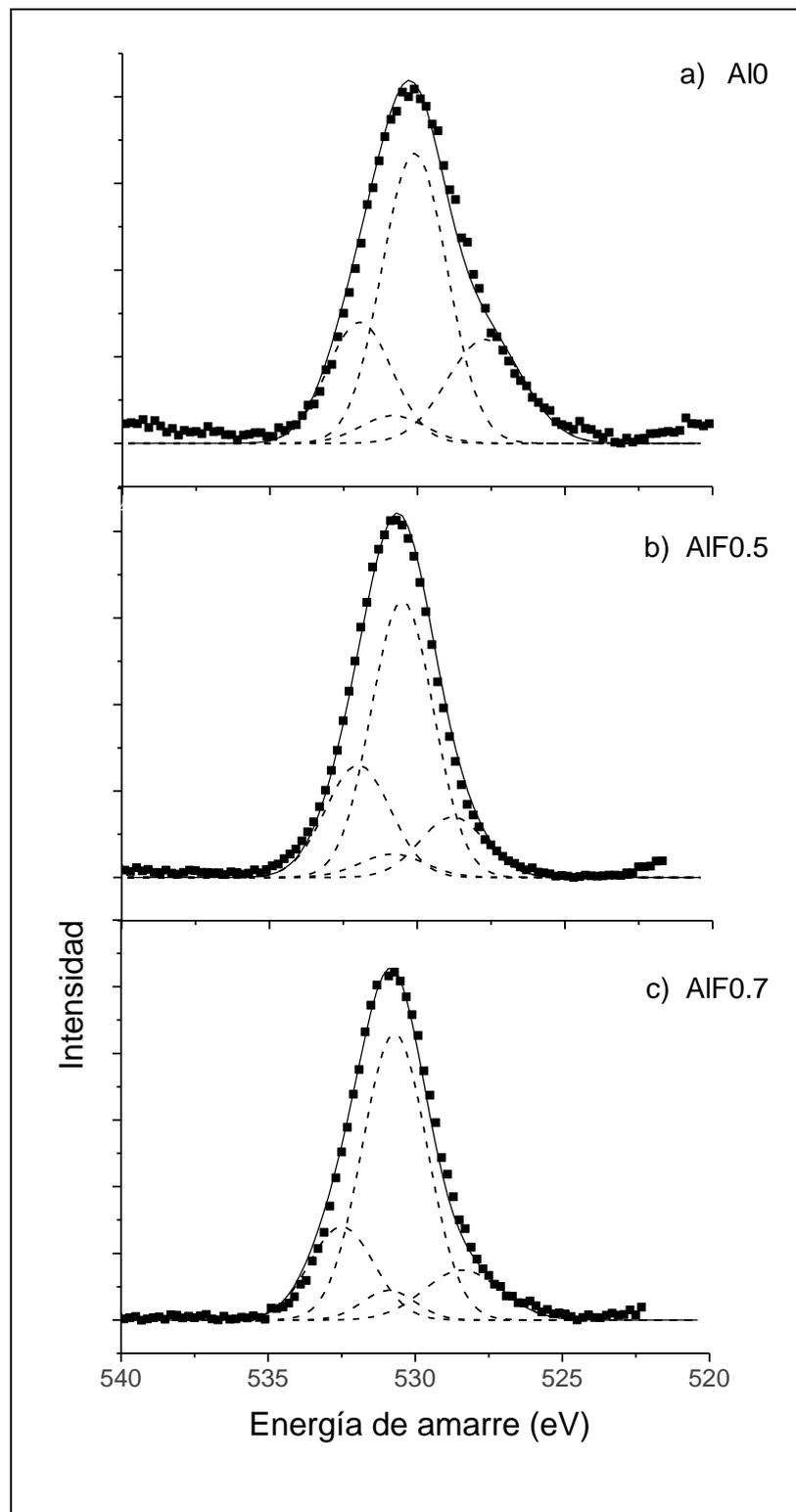


Figura 33. XPS alta resolución de Al2p

La señal de energía de amarre para el oxígeno no sufrió desplazamientos (Figura 34), el pico correspondiente al óxido es reportado a 530.3 eV [73] y 530.8 eV [71], similar a los resultados obtenidos por todos los catalizadores; es una posición típica para un oxígeno enlazado a un metal de transición [74]. Navío *et al*, señalan que usualmente O1s para óxidos metálicos es ≤ 531 eV y para los hidróxidos es ≥ 531 eV, [18]. Esto indica que las energías de amarre obtenidas deben ser asignadas al amarre de metal-oxígeno. El pico a 531.96 eV es asignado al oxígeno atómico en la red de γ -alúmina [69], el cual tampoco presentó cambios significativos. En la tabla 9 se presentan los datos de deconvolución para O1s, en donde se observa que los valores de % área relativa para O-Al decrecen para los catalizadores AIF.

Tabla 9. Datos de deconvolución para O1s

Catalizador	Posición (eV)				% Área relativa			
	O / γ -Al ₂ O ₃	O _{ads}	O ²⁻ /hidroxilo	O-Al	O / γ -Al ₂ O ₃	O _{ads}	O ²⁻ /hidroxilo	O-Al
AlO	531.96	530.83	530.1	527.7	21.6	4.9	51.6	21.9
AIF0.5	532.0	530.83	530.5	528.8	24.4	5.1	57.4	13.1
AIF0.7	532.5	530.9	530.7	528.4	20.1	5.2	61.9	12.8
AIF1	531.96	530.83	530.1	527.7	22.7	5.3	58.5	13.5
AIF1.5	532.4	530.83	530.6	528.0	19.5	4.9	61.9	13.7
AIF2	531.8	530.83	529.6	527.0	21.3	5.6	61.8	11.2



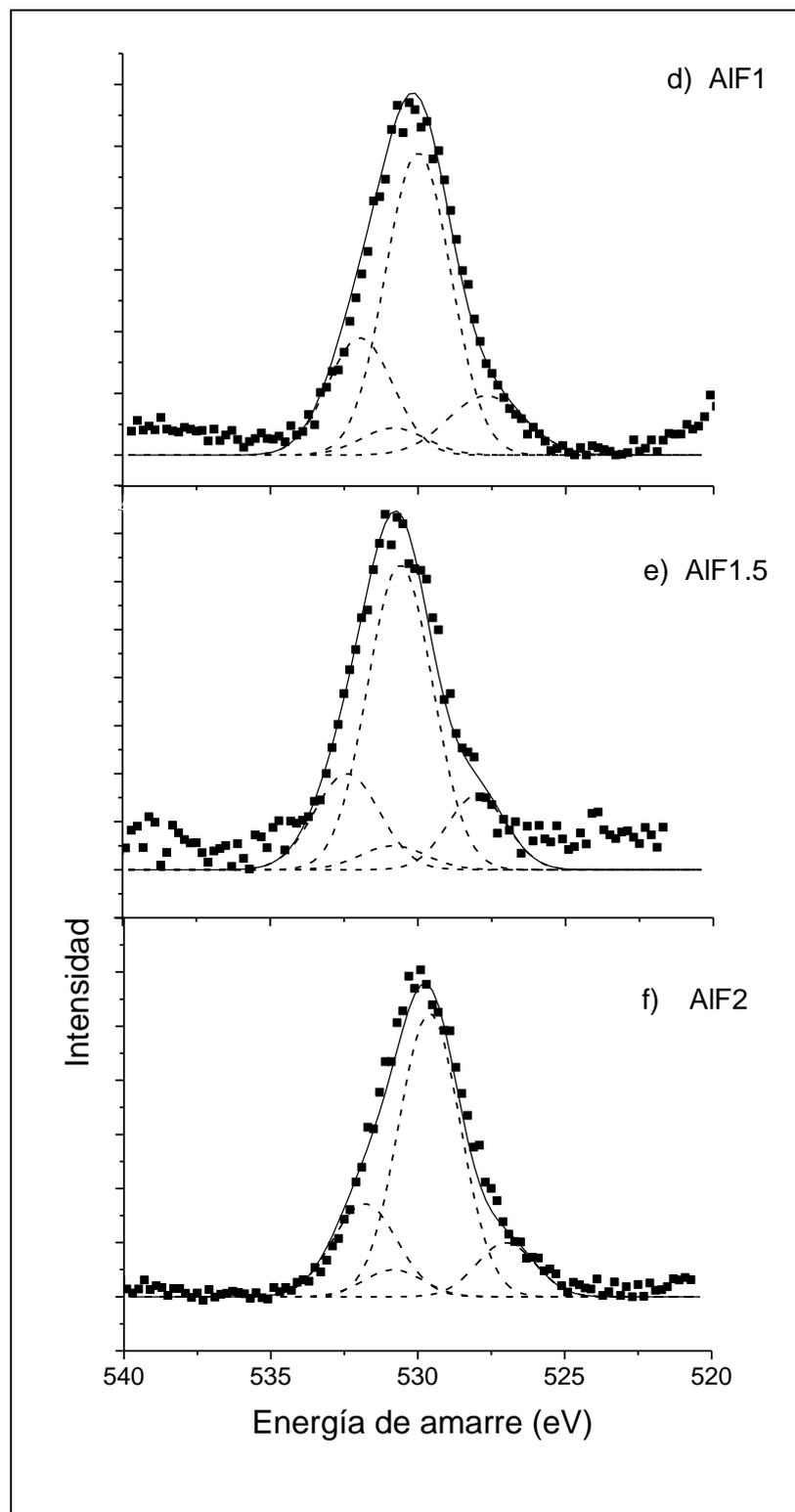


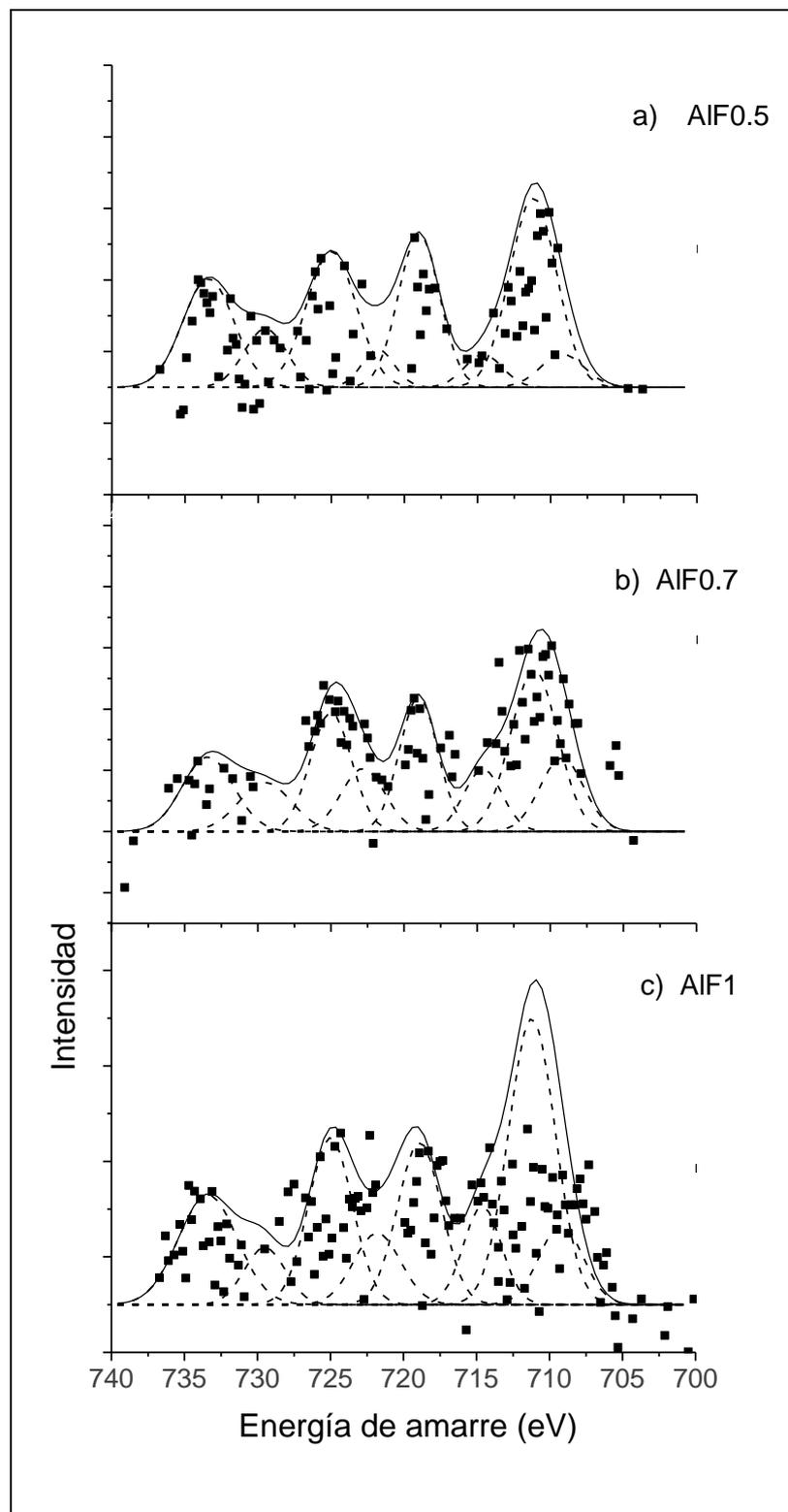
Figura 34. XPS alta resolución de O1s

Referente a las señales del hierro, se han buscado en la bibliografía algunas de las posiciones características de estos picos [73,75]. Se ha podido observar que las especies de Fe^{2+} se presentan en posiciones comprendidas entre 708.5-709.5 eV, mientras que especies que contienen cationes de Fe^{3+} se encuentran posicionadas entre 710.7-711.8 eV. Aronniemi, *et al* observaron muestras de óxido de hierro, identificó los picos fotoelectrón $2p_{3/2}$ alrededor de 711 eV y 719 eV como Fe_2O_3 [73].

En la figura 35 se presenta el XPS alta resolución para las especies de Fe, así como en la tabla 10 los datos de deconvolución. Debido a la dispersión de los datos, no se calcula el % de área relativa. Se separaron los picos en sus componentes, los cuales corresponden a los niveles $Fe2p_{3/2}$, $Fe 2p_{1/2}$ y al pico satélite del Fe. Se debe notar que la presencia de estos picos no necesariamente indica la presencia de diferentes especies de hierro; por el proceso de síntesis de los catalizadores se supone que la gran mayoría del hierro se encuentra presente como Fe^{3+} , ya que es oxidado totalmente durante el proceso final de calcinación en atmósfera de aire.

Tabla 10. Datos de deconvolución para las especies de Fe

Catalizador	Posición (eV)							
	Fe^{2+} $2p_{3/2}$	Fe^{3+} $2p_{3/2}$	Fe^{2+} $2p_{1/2}$	Fe^{3+} $2p_{1/2}$	Fe^{2+} sat $2p_{3/2}$	Fe^{3+} sat $2p_{3/2}$	Fe^{2+} sat $2p_{1/2}$	Fe^{3+} sat $2p_{1/2}$
AIF0.5	709.2	711.2	721.8	725.0	714.6	718.9	729.5	733.4
AIF0.7	709.2	711.1	722.8	725.0	714.6	719.0	729.5	733.4
AIF1	709.2	711.2	721.8	725.0	714.6	718.9	729.5	733.4
AIF1.5	709.2	711.2	722.0	725.0	715.0	718.9	729.5	733.4
AIF2	709.2	711.2	721.8	725.0	714.6	718.9	729.5	733.4



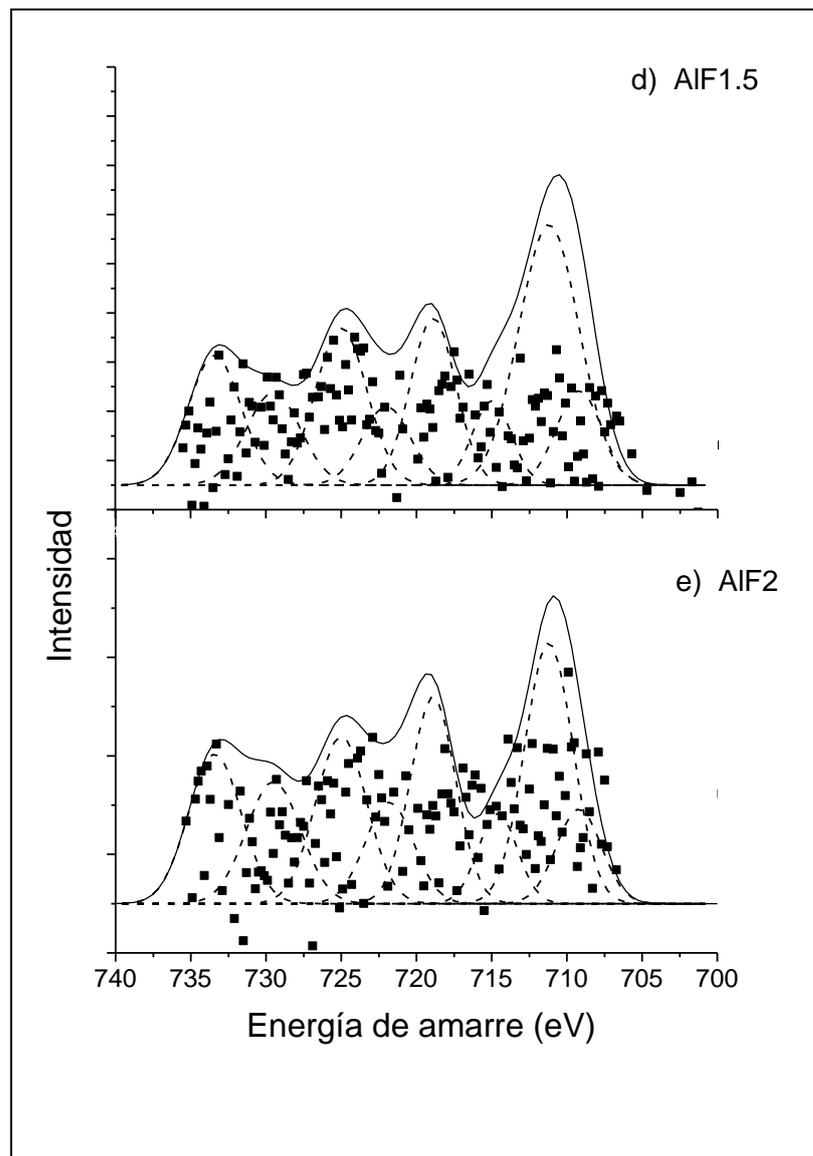


Figura 35. XPS alta resolución de Fe

4.7 Pruebas de combustión catalítica

Las pruebas de combustión catalítica se realizaron para evaluar el efecto de la concentración de hierro en la degradación del tricloroetileno y la selectividad hacia los productos finales de combustión.

4.7.1 Actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada comparando la degradación del tricloroetileno en un intervalo de temperatura para la combustión catalítica de los catalizadores contra la degradación térmica.

En la Figura 36 se muestra las curvas de conversión del TCE en función de la temperatura de los catalizadores y en la Tabla 11, se muestra el porcentaje de degradación del TCE en presencia de los catalizadores.

En los resultados de combustión de TCE se observa que a 100 °C el catalizador AIF₂ presenta una actividad de 17.37 %, mientras que el resto está por debajo de este valor, este comportamiento sigue observándose a 200 °C, el catalizador AIF₂ tiene una actividad de 41 %, la cual es considerablemente mayor que la alúmina pura, quien presenta solo un 9.4 %.

A temperaturas menores de 250 °C se presenta una actividad catalítica proporcional a la concentración de Fe en el catalizador, siendo AIF2 el de mayor actividad (44.1 %). Este comportamiento puede ser explicado si consideramos que las reacciones catalíticas que involucran cloro-alquenos inician por la adsorción química del alqueno en los sitios activos del catalizador, causado por la interacción entre los π -electrones del alqueno y los orbitales d del metal [76], en el catalizador AIF2 se tiene mayor Fe disponible y por lo tanto una mayor actividad catalítica.

En el intervalo de 300 a 400 °C el catalizador AIF0.7 presenta mejor actividad catalítica que el resto de los catalizadores. Observamos a 300 °C una actividad de 49.4 % para AIF0.7 contra 45.7 % de AIF2.

A 400 °C el catalizador AIF0.7 sigue siendo el que tiene mejor actividad con 89.2 %, le siguen AIF0.5 y AIF0.3 con 77.2 y 76.0 % respectivamente, AIF2 presenta un 65.6 %.

Los resultados obtenidos con el catalizador AIF0.7 están relacionados con el área de superficie.

Después de los 400 °C todos los catalizadores presentan un desempeño mayor al 90 %, mientras que la combustión térmica es de 85.9 %. Con lo anterior se comprueba que el hierro afecta el comportamiento catalítico.

Rivera *et al*, obtuvieron a 300 °C una conversión de 34 a 40% para los catalizadores dopados con lantano, hierro y manganeso, comparado con la zirconia pura, la cual solo alcanzó 18 % al trabajar con una mezcla de trielina en aire (1 % por volumen) [3].

Lucio *et al*, sintetizaron alúmina pura y alúmina dopada con Fe por el método de sol-gel y evaluó la actividad catalítica del tricloroetileno en un reactor de lecho empacado, el mejor desempeño en la degradación del TCE lo mostró el catalizador dopado con Fe a bajas temperaturas (250 °C), debido a las propiedades físicas conferida por el método de síntesis así como por la incorporación de hierro [19].

Intriago *et al*, estudiaron la oxidación del diclorometano y tricloroetileno sobre zeolitas protónicas, los resultados obtenidos para TCE fueron con un desempeño pobre, la reacción homogénea ocurrió arriba de 550 °C. Señalaron que esto se debe principalmente al mecanismo de la reacción catalítica, en el caso de las zeolitas la interacción entre el doble enlace del TCE y los sitios ácidos del catalizador son marcadamente bajos [76].

Las curvas light-off son generalmente caracterizadas por dos parámetros: T_{50} (la temperatura para el 50 % de conversión, es referido a menudo como temperatura light-off), es usado para comparar la actividad catalítica y T_{90} el cual es una función de las dimensiones físicas de los catalizadores, y es usualmente controlado por la transferencia de masa de especies no convertidas de la fase gaseosa a la superficie del catalizador [77]. En la Tabla 12 se presentan las temperaturas light-off para los catalizadores.

En nuestro estudio se obtuvo para AlF0.5 el T_{50} a una temperatura alrededor de 350 °C, y para AlF0.7 a 300 °C.

Miranda *et al*, investigaron el desempeño de catalizadores de metales nobles (0.5 %) soportados en alúmina para la combustión del TCE, obteniendo con el catalizador Ru/Al₂O₃ a 326 °C un valor de T_{50} para la oxidación del TCE, con 1091

ppm de entrada de TCE, a 386 °C para Pd/Al₂O₃, 414 °C para Rh/Al₂O₃, 440 °C para Pt/Al₂O₃ [6].

Tabla 11. Porcentajes de degradación del TCE

T °C	% Degradación del tricloroetileno							
	AlO	AIF0.3	AIF0.5	AIF0.7	AIF1	AIF1.5	AIF2	TÉRMICA (Sílice)
100	0.44	1.80	2.01	0.90	3.03	11.10	17.37	0.00
200	9.14	10.77	12.10	20.96	31.50	36.00	41.08	6.00
250	19.33	27.00	30.10	36.85	38.29	42.00	44.15	11.00
300	32.20	34.20	37.50	49.44	48.20	44.00	45.74	16.00
350	47.27	51.90	54.17	64.46	62.47	53.00	53.93	38.30
400	57.16	76.04	77.23	89.22	75.25	74.70	65.63	49.00
450	89.00	94.57	97.00	92.30	92.50	95.70	98.93	85.90
500	94.30	----	----	----	----	----	----	95.00
550	----	95.40	98.11	98.73	97.40	98.30	----	----
600	96.40	----	----	----	----	----	----	99.30

Tabla 12. Light-off para la combustión de TCE

	Catalizadores							
°C	AlO	AlF0.3	AlF0.5	AlF0.7	AlF1	AlF1.5	AlF2	TÉRMI CA (Sílice)
T ₅₀	364	343	336	300	307	336	329	404
T ₉₀	454	429	425	404	439	428	439	464

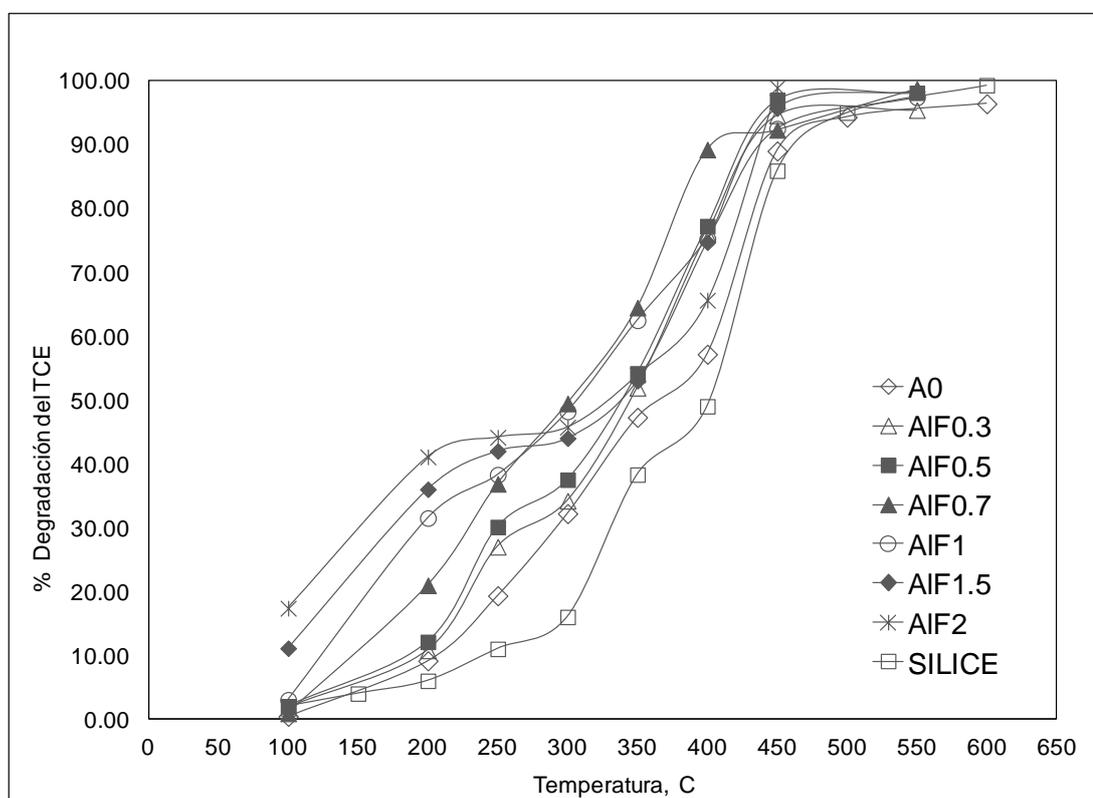


Figura 36. Curva de conversión en función de la temperatura para TCE en presencia de los catalizadores.

4.7.2 Selectividad hacia CO y CO₂

En la Figura 37 y 38 se muestran las curvas de porcentaje de selectividad hacia CO₂ y CO en función de la temperatura. De acuerdo a los resultados obtenidos podemos ver en la Figura 37 que a bajas temperaturas (150 °C a 250 °C) los catalizadores presentan selectividad hacia CO₂/CO. Se tiene que a 250 °C el catalizador AIF2 presentó una mayor selectividad hacia CO₂/CO con un 58.3 %, posteriormente se observa que a partir de 350 °C el catalizador AIF0.7 es el que presenta valores más altos en selectividad que el resto de los catalizadores.

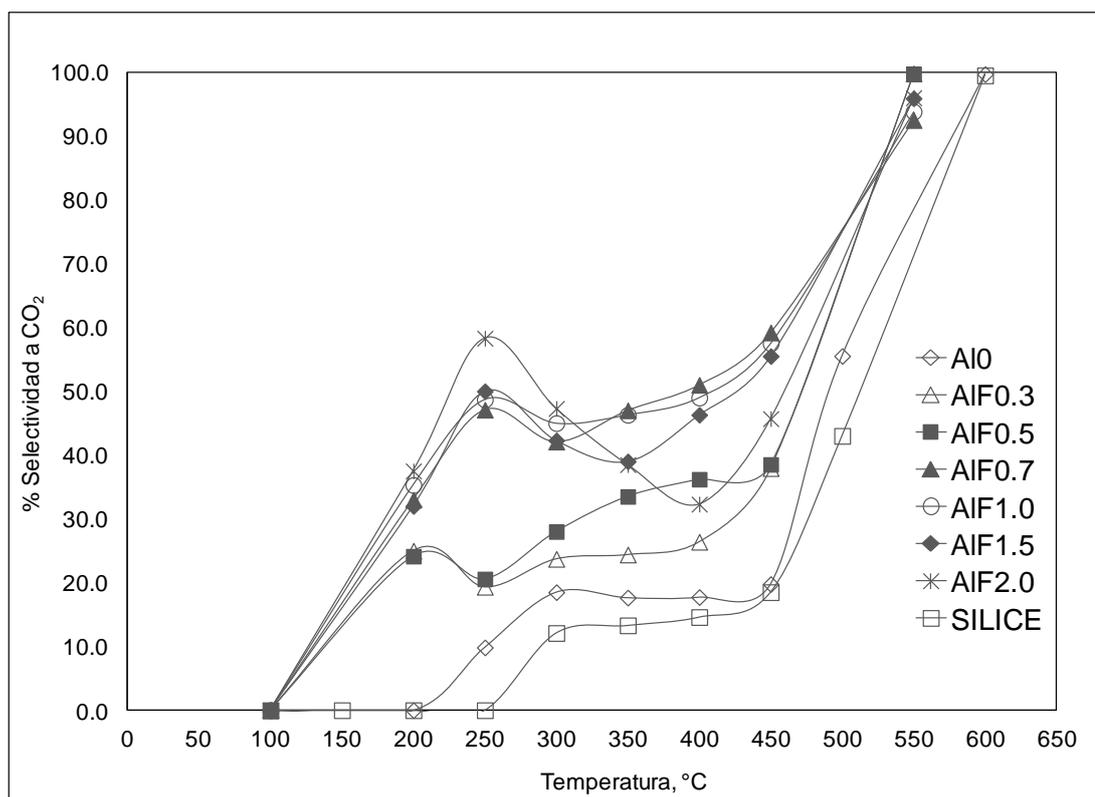


Figura 37. Curvas de % Selectividad hacia el CO₂ por los distintos catalizadores en la combustión del TCE.

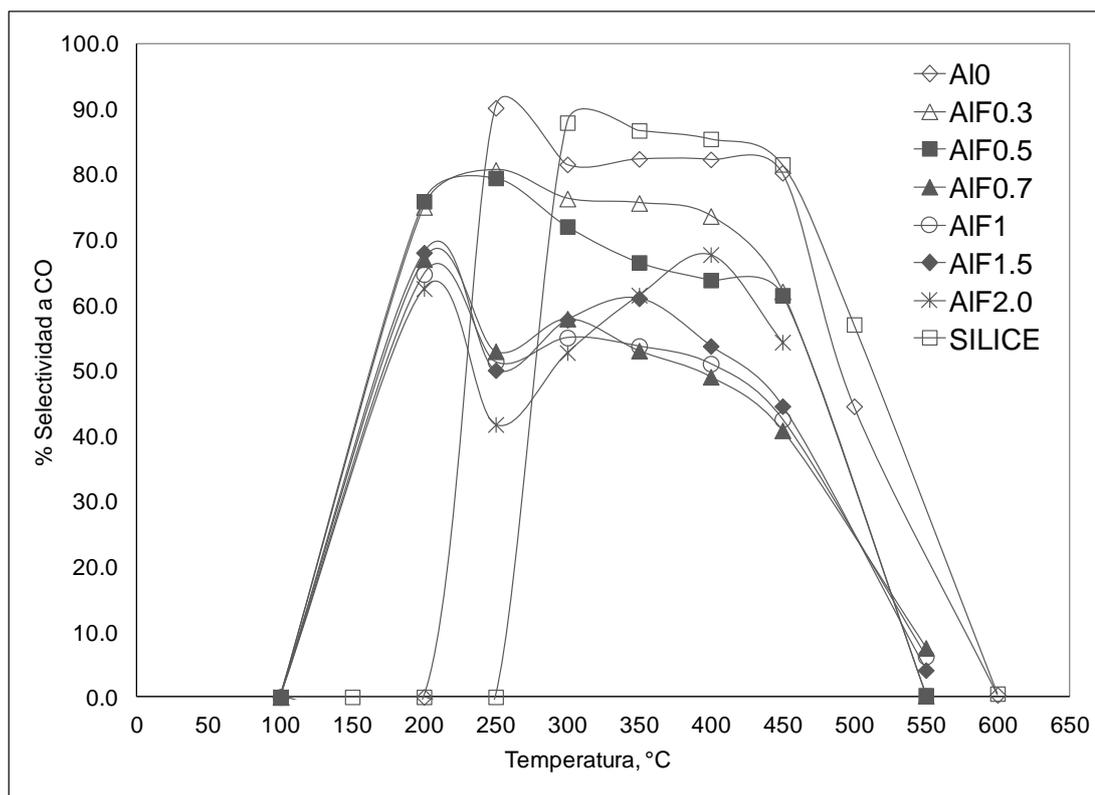
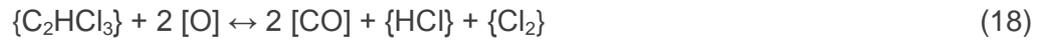


Figura 38. Selectividad a CO en la combustión catalítica del TCE.

En la Figura 37 podemos observar que a partir de los 300 °C conforme aumenta la temperatura aumenta la selectividad hacia CO₂ mientras que en la Figura 38 observamos que la selectividad hacia CO va disminuyendo. La selectividad hacia CO₂ y CO están relacionadas, por lo tanto los resultados obtenidos nos indica que se está llevando a cabo la combustión del tricloroetileno.

Reacciones

La descomposición oxidativa del TCE puede ser explicada por el siguiente mecanismo de reacción modificado, el cual fue originalmente propuesto por Chatterjee and Greene [78] para la reacción CH₂Cl₂ sobre el catalizador Cr-Y, el cual podemos extrapolar a la alúmina dopada con hierro:

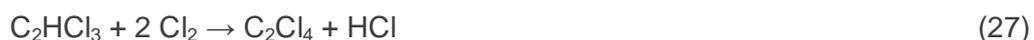


Donde los sitios de adsorción { } indican los sitios ácidos Bronsted o sitios protónicos, y [] indica los sitios catiónicos del metal. Este mecanismo de reacción sugiere que el oxígeno molecular adsorbido en los sitios catiónicos son disociados para formarse como oxígeno atómico activado, y el reaccionado con el TCE adsorbido en los sitios ácidos da productos de oxidación parcial [CO], {HCl} y {Cl₂}, como en las reacciones designadas (15-18) . Las concentraciones de Cl₂ y CO son gobernadas por las reacciones (19) y (20) respectivamente.

No se detectó Cl₂ en condiciones húmedas, resultando en la producción de HCl [79].

Por otra parte, Tseng *et al*, para correlacionar las concentraciones de los diferentes componentes proponen el siguiente esquema de reacción para la destrucción de TCE [80]:





Debe considerarse la reacción de Deacon debido a que bajo las condiciones de reacción es muy probable que el HCl reaccione con el oxígeno.



Durante la combustión también se detectaron otros subproductos como el tricloroetano en una concentración menor a 3 ppm en el intervalo de 250-300°C posterior a esta temperatura la concentración disminuyó hasta menos de 1 ppm a los 500 °C. Se presentan los resultados en la Figura 39.

Tseng *et al*, al trabajar con γ -alúmina soportada con óxido de magnesio observaron que al incrementar la temperatura a 452 °C, se obtiene una alta conversión de TCE (arriba de 95 %) con algunas cantidades de C_2Cl_4 (el cual es destruido en el intervalo de 425-477 °C) [80].

Intriago *et al*, al investigar la oxidación de TCE sobre zeolitas protónicas obtuvieron trazas de tetracloroetileno y tetracloruro de carbono a altas temperaturas, los cuales son formados por la clorinación del TCE [76].

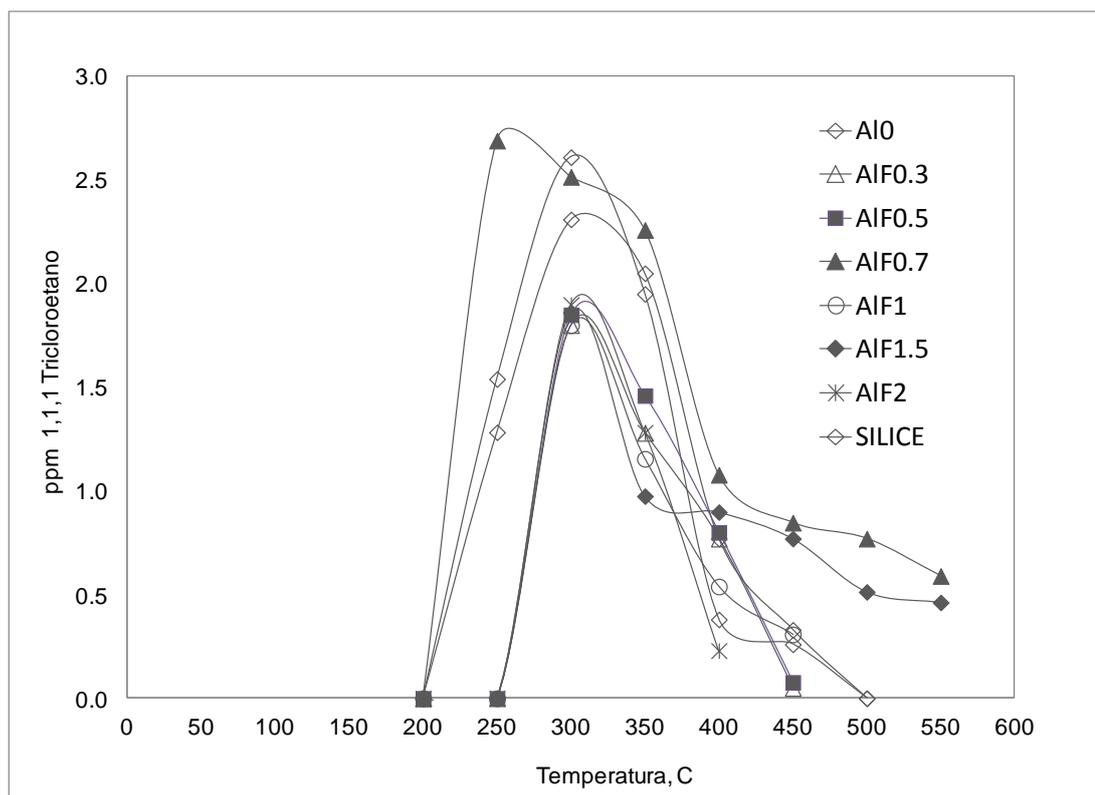


Figura 39. Concentración de tricloroetano en función de la temperatura en la degradación del TCE en presencia de los catalizadores

4.7.3 Selectividad hacia Cl_2 y HCl

Se observó (Figura 40) que a partir de 450 °C el catalizador AlO presentó selectividad hacia Cl_2 de 1 %, el resto de los catalizadores no presentaron selectividad hacia Cl_2 sino a HCl (Figura 41), la selectividad hacia Cl_2 por combustión térmica fue de 0.3 % pero hasta los 600 °C. Hirakawa *et al*, [81] sugieren que en presencia de ciertos metales de transición, el proceso Deacon sigue una reacción de dos pasos. El primero es la reacción de HCl con oxígeno, desde un óxido metálico u oxígeno quemi-absorbido generando un cloruro metálico

y agua, y la segunda es una reacción de ese cloruro con O₂ externo, generando Cl₂ y regenerando el oxígeno quemi-absorbido/reticular.

Durante la combustión se desean productos finales menos nocivos, en este caso la selectividad hacia HCl lo es, ya que el cloro generado pudiese envenenar al catalizador y/o liberarse a la atmósfera.

Por otra parte, la presencia de vapor de agua en la corriente de alimentación debido a las condiciones ambientales, favoreció la formación de HCl. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros investigadores bajo condiciones húmedas [82].

Castro *et al*, [83] y Marecot *et al*, [84] concluyeron que el contenido de agua en la atmósfera y la temperatura fueron los factores principales para controlar el cloro.

González *et al*, evaluaron catalizadores de Pt y Pd adsorbidos en alúmina para la oxidación del TCE en presencia de agua, en la cual señalan que el oxígeno juega un importante rol en la oxidación completa del TCE a CO₂, en condiciones de hidrólisis (en ausencia de oxígeno) la destrucción del TCE muestra una mayor selectividad a CO el intervalo de temperatura estudiada, mientras que en presencia de oxígeno se promueve la selectividad a CO₂. Adicional a esto, observaron que la presencia de vapor de agua en el vapor de alimentación disminuye la producción de cloro molecular, y favorece la formación de HCl. En las corridas sobre Pd/Al₂O₃, cuando se adicionaron 1000 ppm de agua, la producción de cloro fue de la mitad de lo producido bajo condiciones seca y fue 10 veces más bajo en exceso de agua (1.5%). Sugiriendo que la medición del Cl₂ es formado por la reacción de Deacon:



En la cual la formación de HCl es favorecida termodinámicamente con la temperatura. La mejora en la selectividad del HCl en presencia de agua puede ser explicado como una interacción entre el agua y los átomos de cloro liberados de la oxidación de TCE [44].

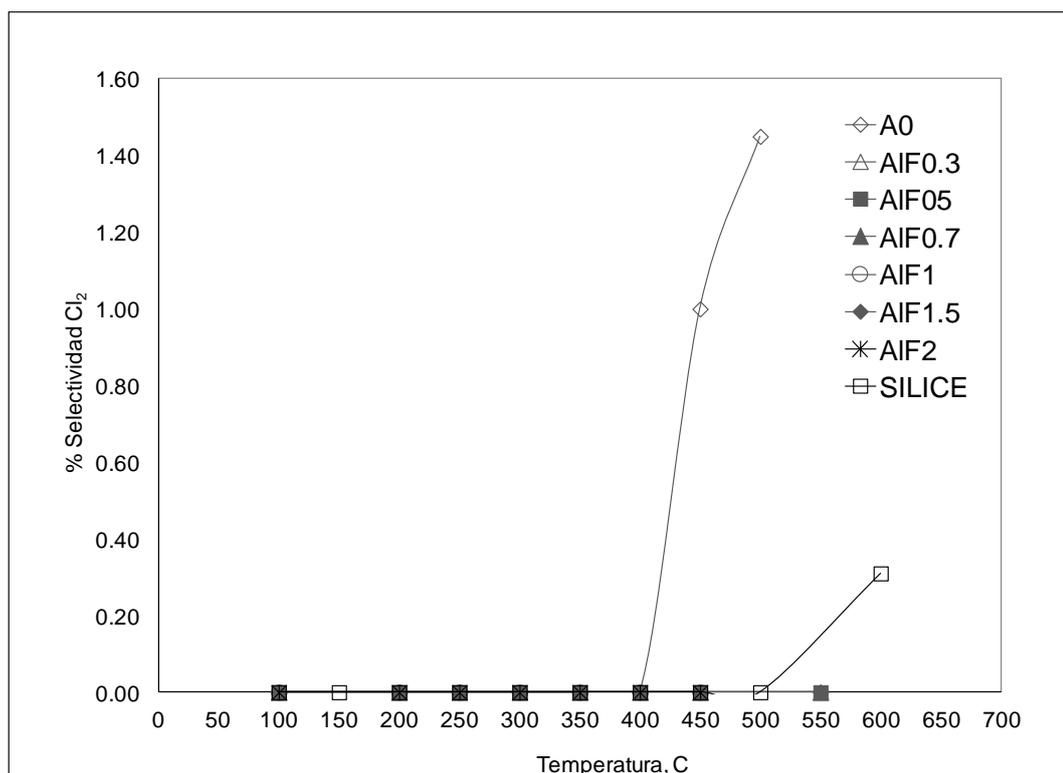


Figura 40. Curva de Selectividad hacia Cl_2 en la degradación de TCE

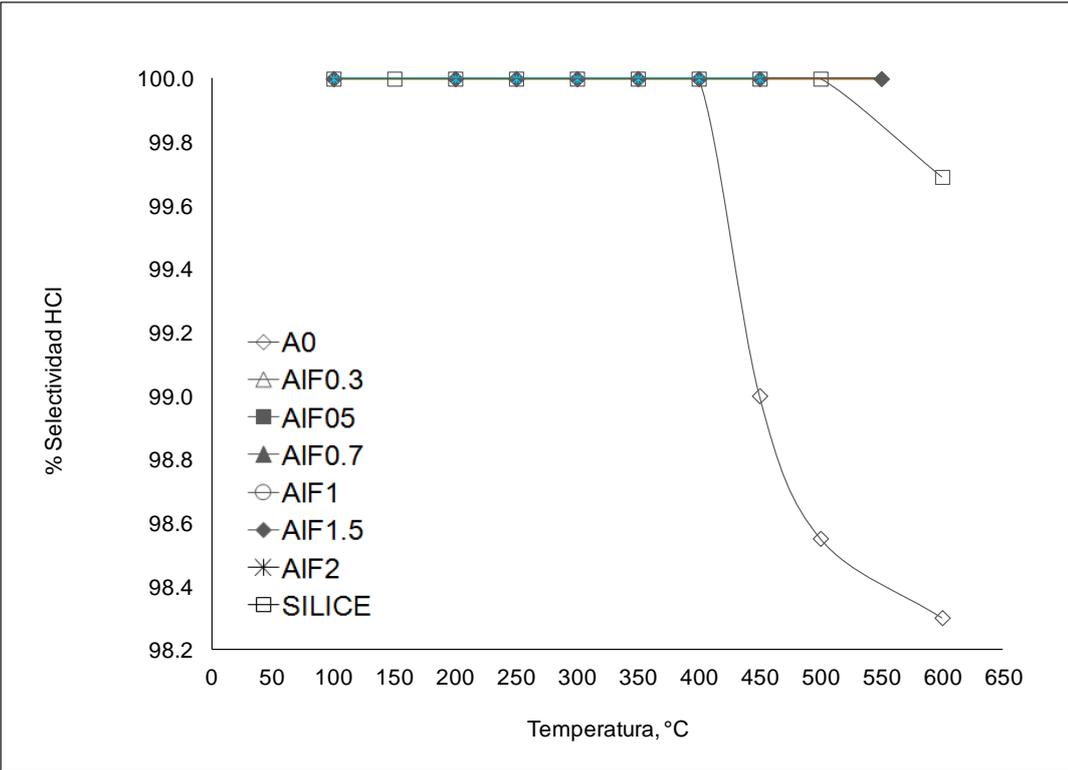


Figura 41. Curva de selectividad hacia HCl en la degradación de TCE

5 CAPÍTULO: CONCLUSIONES.

Se logró sintetizar la γ -alúmina pura y con diferentes % de Fe mediante la técnica sol-gel. La incorporación de hierro en la estructura de la γ - Al_2O_3 afecta o modifica sus propiedades de textura: el tamaño de cristalito es mayor para la alúmina dopada, la morfología de la alúmina con hierro presentó aglomerados suaves con forma esférica, por otra parte el área de superficie aumenta con la concentración de Fe, hasta una concentración de 0.7 % de Fe_2O_3 .

Se logró obtener la fase cúbica de la alúmina (γ - Al_2O_3) mediante el método de sol-gel, la incorporación de Fe modificó el tamaño del cristalito dando para el catalizador AlO (5.37 nm) y para AlF (11 nm), pero no hay variación asignada a la concentración de hierro en el catalizador.

Todos los catalizadores presentaron isoterma tipo IV, que están relacionadas con la presencia de mesoporos y la presencia del ciclo de histéresis debido al proceso de llenado de los poros, los cuales está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido, todos los catalizadores presentaron ciclo de histéresis tipo H1.

Se obtuvieron valores bajos de BE para $\text{Al}(\text{OH})_n$ en los catalizadores con concentración de hierro mayores a 0.5, esto podría indicarnos la influencia del Fe sobre las especies de hidróxido de aluminio.

Con respecto al desempeño en la actividad catalítica se logró comprobar que la introducción de Fe en la alúmina permite obtener un aumento en la actividad catalítica para la combustión de tricloroetileno, pero esto solo se logró a temperaturas menores de 250 °C, siendo AlF2 el de mayor actividad (44.1 %). En el intervalo de 300 a 400 °C el catalizador AlF0.7 presenta mejor actividad catalítica que el resto de los catalizadores.

La selectividad hacia CO₂/CO a temperaturas menores de 250 °C es mayor para AlF2 con 58.3 %, lo que indica que se llevó a cabo la reacción de combustión y se relaciona con la actividad catalítica presentada en la degradación del TCE.

El porcentaje de selectividad hacia Cl₂/HCl es menor al 1 % en todos los catalizadores, por lo que no se favorece el envenenamiento por Cl₂.

6 CAPÍTULO: RECOMENDACIONES.

En el presente estudio se realizaron varios análisis para caracterizar los catalizadores de alúmina dopados con hierro sintetizados por el método de sol-gel, y determinar las diferentes propiedades físicas. Sería importante que además se caracterizara mediante el análisis de TPD (Desorción de temperatura programada) para determinar tipo y fuerza de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador.

En cuanto a la combustión catalítica; este trabajo se realizó a $1300 \text{ ppmv} \pm 30 \text{ ppmv}$ de TCE, teóricamente conforme aumenta la concentración del contaminante la eficiencia del catalizador es menor, por lo que sería recomendable realizar pruebas con un solo catalizador (AlF2 para temperaturas menores de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y AlF0.7 para temperaturas mayores) a diferentes concentraciones de TCE, para evaluar su comportamiento y determinar la concentración máxima de alimentación de TCE, en la cual aún se tenga una buena eficiencia.

Además es importante estudiar la vida útil de estos catalizadores, mediante pruebas de envenenamiento y envejecimiento.

También se aconseja realizar pruebas con otros contaminantes, en estudios revisados se ha observado que al probar con otros compuestos orgánicos volátiles no clorados se obtiene una mejor degradación que al usar con TCE, por lo que esperaríamos que si obtuvimos muy buenos resultados en el TCE, también los obtengamos con otros COV.

REFERENCIAS

1. Chi H., Jinjun L., Jie Ch., Landong L., Peng L., Zhengping H., Zhi P. X., Comparative Studies on Porous Material-Supported Pd Catalysts for Catalytic Oxidation of Benzene, Toluene, and Ethyl Acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (15), 6930-6936, (2009).
2. Garetto T. F., Borgna A., Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles: Combustión de hidrocarburos. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). FIQ-UNL-CONICET Santiago del Estero 2654. 3000. Santa Fe. Argentina.
3. Rivera J., Catalytic Combustion of chlorinated VOCs. Doctoral Thesis. Politecnico di Torino. (2002).
4. Ledezma J. J., Combustión catalítica de Triclorotileno empleando Zirconia dopada con Lantano, Manganeso y Hierro. Tesis de Maestría. UANL, (2007).
5. Gopinath R. , Seshu B. N. , Vinod K. J., Lingaiah N., Sai Prasad P. S. Influence of Pd Precursor and Method of Preparation on Hydrodechlorination Activity of Alumina Supported Palladium Catalysts. *Catalysis Letters*. Vol. 120, No. 3-4, p. 312-319. (2008).
6. Miranda B., Díaz E., Ordoñez S., Vega A., Díez F.V., Performance of alumina-supported noble metal catalysts for the combustion of trichloroethene at dry and wet conditions, *Applied Catalysis B:Environmental* 64, 262-271. (2006).
7. Pierre, A. C., Elaloui, E., Pajonk G. M. Comparison of the Structure and Porous Texture of Alumina Gels Synthesized by Different Methods. *Langmuir* 14 (1), 66-73, (1998).
8. Zhao Yanyan. Synthesis and characterization of metal (Ge, Ga, Y) doped Alumina and Gallium oxide nanostructures. Doctoral Thesis. Queensland University of Technology. (2008).
9. Kopp A. A., Amorim B. F., Perez B. C. C., The Effects of pH on the Preparation of Alumina by Sol-Gel Process, *Particulate Science and Technology*, 23: 351-360, (2005).

10. Kobayashi, Y., Ishizaka, T., Kurokawa, Y., Preparation of alumina films by the sol-gel method, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, No. 2, pp. 263-283(21), January (2005).
11. Al-Yassir N., Mao Raymond L.V. Evaluating and understanding the hydrothermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide and used as a catalyst support for the thermo-catalytic cracking (TCC) process, *Canadian Journal of Chemistry*, Volume 86, Number 2, pp. 146-160(15), 1 February (2008).
12. Chang S., Doong R., The Effect of Chemical States of Dopants on the Microstructures and Band Gaps of Metal-Doped ZrO₂ Thin Films at Different Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (46), 18098-18103, (2004).
13. Ahmed Farag I.S., Kotkata M.F., Selim M.M., Battish1 I.K., El- Rafaay M.M., Study of the Structural Characteristics of α - Alumina Doped with Different Cations, *Egypt. J. Solids*, Vol. 27, No. 2, (2004).
14. Odaka Atsushi, Yamaguchi Tomohiro , Fujita Takayuki, Taruta Seiichi, Kitajima Kunio, Cation dopant effect on phase transformation and microstructural evolution in M²⁺-substituted γ -alumina powders. *Journal of Materials Science*. Vol. 43, No. 8, p. 2713-2720, (2008).
15. Wang, Sanwu; Borisevich, Albina Y.; Rashkeev, Sergey N.; Glazoff, Michael V.; Sohlberg, Karl; Pennycook, Stephen J.; Pantelides, Sokrates T. Dopants adsorbed as single atoms prevent degradation of catalysts. *Nature Materials*. Volume 3, Issue 4. p. 274. (2004).
16. Chai Kim Sang, Young Park Chin. The complete oxidation of a volatile organic compound (toluene) over supported metal oxide catalysts. *Res. Chem. Intermed.* Vol. 28, No. 5, pp. 441-449. (2002).
17. Demoulin O., Rupprechter G., Scunier I., Le Clef B., Navez M., Ruiz P., Investigation of Parameters Influencing the Activation of a Pd/ γ -Alumina Catalyst during Methane Combustion. *J. Phys. Chem. B*, 109, 20454-20462. (2005).
18. Navío J.A., Hidalgo M.C., Colón G., Botta S.G., Litter M.I. Preparation and Physicochemical Properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ Prepared by a Sol-Gel Technique. *Langmuir*. 17, 202-210. (2001).

19. Lucio O. C. J., Rivera D. R. J., Hernández R. A., De los Reyes H. J. A., Del Angel P., Muñoz A. S., De León C. L. M. Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion. *J. Sol-gel SCI. Technol.* 58 (2), 374-384 (2011).
20. Fuentes S., Díaz G. Catalizadores- ¿La piedra filosofal del siglo XX?. La ciencia para todos. Disponible en: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_10.htm>. [citado en 13 de Junio, 2010 23:49 h]
21. Papaefthimiou P, Ioannides T., Verykios X.E. Combustion of Nonhalogenated Volatile Organic-Compounds over Group-VIII Metal-Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 13(3-4), pp.175-184 (1997).
22. Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios XE. Performance of doped Pt/TiO₂ (W⁶⁺) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs). *Appl. Catal. B Environmental*.15, 75-92,(1998).
23. Padilla Flores J.M. Efecto de la adición de Ce³⁺ o La³⁺ a la Boehmita en catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃-Ce y Pt/ γ -Al₂O₃-La en la combustión de benceno y tolueno. Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana. México. Dic. (2009).
24. Golodets G.I., *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. Studies in Surf. Sci.*, Vol. 15, Amsterdam (1983)
25. J.J.Spivey. Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics. *Ind. Eng. Chem.Res.* 77, 9. (1987).
26. Galindo F.H. Propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos mixtos de TiO₂ y CeO₂ sol gel. Tesis de maestría. UAM. Mayo (2003).
27. Bosman A.J., Van Daal H.J., Small-polaron versus Band conduction in some Transition-metal Oxides. *Advances in Physics*, 19, 1 (1970).
28. Yoldas B.E., Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *J. Mat. Sci.*,12, 1203 (1977).
29. Mukherjee S.P. Homogeneity of gels and gel-derived glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 63 35 (1980).

30. Gates B.C., *et al*, Chemistry of Catalytic Processes. USA. Ed. McGraw-Hill. 464p. (1979).
31. Johnson F.L.M. Surface Area Stability of Aluminas. J. Catal. 123, 245-259 (1990).
32. Schaper, H., Doesburg, E. B. M. and Van Reijen, L. L. The Influence of High Partial Steam on the Sintering of Lanthanum Oxide Doped Gamma Alumina. Applied Catalysis. 9(1), 129-132. (1984).
33. Schaper, H., Doesburg, E. B. M. and Van Reijen, L. L. The Influence of Lanthanum Oxide on The Thermal Stability of Gamma Alumina Catalyst Supports. Applied Catalysis. 7(2), 211-220 (1983).
34. Meléndez P.C.O, Camacho D. Espectrometría de Florescencia de Rayos X. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Chihuahua. Revista Synthesis n. 49. Marzo (2009).
35. Cullity B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley. Massachusetts (1978).
36. Patterson A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. Physical review, 56, 978-982 (1939).
37. Klug H. P. Alexander L. E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. J. Wiley, N. York (1974).
38. J. M. Smith, Ingeniería de la Cinética Química., Cap. 8, Ed. CECSA. (1995).
39. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure & Appl. Chem. 57 (4), 603-619 (1985).
40. Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., Shimada H. Modification of structural and acidic properties of sol-gel prepared alumina powders by changing the hydrolysis ration. Appl Catal A. 241. 319. (2003).

41. Adán M.D. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y Fe- TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España. 2008.
42. Campos, J. M. Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, M. Faraldos, C. Goberna (eds.) Biblioteca de Ciencias, CSIC. Madrid Cap. 12. (2003).
43. Tseng T. K., Chu H. and Hsu H. H. Characterization of γ -alumina supported manganese oxide as an incineration catalyst for trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* 37, 171-176. (2003).
44. González V. J. R., Aranzabal A., López F. R., Ferret R., González M. J. A. Enhancement of the catalytic oxidation of hydrogen lean chlorinated VOCs in the presence of hydrogen supplying compounds. *Applied Catalysis B: Environmental.* 24, 33-43. (2000).
45. Pullur A. K., Naddigapan P.R., Bae H. S., Ha Heon P. Influence of Mag addition on the Catalytic Activity of Alumina supported Ag for C₃H₆-SCR of NO. *Catal. Lett.* (2009).
46. Tongil K., Jiabiao L., Jianmin M., Xiaochuan D., and Wenjun Z. Morphology controllable synthesis of γ -alumina nanostructures via an ionic liquid-assisted hydrothermal route. *Crystal Growth & Design.* American Chemical Society. (2010).
47. Wang J.A., Bokhimi X., Morales A., Novaro O., Lopez T., Gómez R. Aluminum local environment and defect in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst. *J. Phys. Chem. B.* American Chemical Society. (1999).
48. Dandapat A., Jana D., De Goutam. Synthesis of Thick Mesoporous γ -Alumina Films, Loading of Pt Nanoparticles, and Use of the Composite Film as a Reusable Catalyst. *ACS Applied Material & Interfaces.* Vol. 1, No. 4, 833–840. (2009).
49. Levin L.A., Bendersky D.G., Brandon M.R. Cubic to Monoclinic Phase Transformations in Alumina. *Acta Mater.* 45 3659. (1997).
50. Zhou S., Snyder R.L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ , and transition aluminas. *Acta Crystallogr.* B47. 617-630. (1991).

51. Wilson S.J. The dehydration of boehmite, γ -AlOOH, to γ -Al₂O₃. Journal of Solid State Chemistry. Volume 30, issue 2. pp. 247-255. November. (1979).
52. Verwey E.J.W., Z. Semi-conductors with partially and with completely filled d-lattice bands. Krystallogr., (1935), 91 317.
53. Lutterotti L., Matthies S., Wenk H-R., Schultz A.J., Richardson J. Texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra. J. Appl. Phys. 81[2], 594-600. (1997).
54. Esteve C.V. El método de Rietveld. Publicacions de la Universitat Jaume I. DL. España. 37, 38. (2006).
55. Contreras A.I., Vázquez Z.A., Viveros T., Influence of the synthesis method on the catalytic behavior of Pt and PtSn / Al₂O₃ reforming catalyst. Energy & Fuel. 23, 3835-3841. (2009).
56. Norihiro S., One-step synthesis of hierarchical porous γ -alumina with high surface area. J. Sol-gel Sci. Technol. 53:428-433. (2010).
57. Rozita Y., Brydson R., Scott A.J. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles. Journal of Physics Conf. (2010).
58. Feick G., Arthur D., On the thermal decomposition of ammonium nitrate. Steady-estate reaction temperature and reaction rate. Little Inc. June 14, (1954)
59. Lucio Ortiz C. Tesis Doctoral. Nanocatalizadores de óxido de hierro para la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados. UANL. Agosto (2010)
60. Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Gulyaeva. T.I., Drozdov V.A., Likhobov V.A. Sol-gel synthesis, characterization and catalytic activity of mesoporous γ -alumina prepared from boehmite sol by different methods. J sol-gel Sci Technol. 56:233-339. (2010).
61. Mandana A., Seyed M. A., Zi-Feng Y. Promoted platinum dehydrogenation catalyst on a nano-sized gamma alumina support. Petroleum & Coal. 280-289. (2010).

62. Parida K.M., Amaresh C.P. Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49. 8310-8318. (2010).
63. Pil K., Younghun K., Changmook K., Heesoo K., Younggeun P., Jae Ho L., In Kyu S. and Jongheop Y. Synthesis and characterization of mesoporous alumina as a catalyst support for hydrodechlorination of 1,2-dichloropropane: effect of catalyst preparation method. *Catalysis Letters* Vol. 89, Nos. 3–4. 185-192. (2000).
64. Martínez, J.M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. (1990).
65. Page K. S., Monson P. A., Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in disordered porous material. *Physical Review E*, 54, 6557 (1996).
66. Akia M., Mahdi A. S., Rezaei M. and Feng Y. Z. "Synthesis of high surface area γ -Al₂O₃ as an efficient catalyst support for dehydrogenation of n-dodecane". *J. Porous Mater* 17, 85-90 (2010).
67. Digne M., Sautet P., Rayburd P., Euzen P., Toulhoat H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of alumina surface. *Journal Catalysis*. Vol. 226, 54-68. (2004).
68. Gobara H. M., Hassan S. A. A Comparative Study of Surface Characteristics of Nickel Supported on Silica Gel γ -Alumina, Aluminosilicate. *Petroleum Science and Technology*. 27:1555–1571. (2009).
69. Sampanthar J.T., Zeng H.C. Synthesis of Co^{II}Co^{III}_{2-x}Al_xO₄-Al₂O₃ nanocomposites via decomposition of Co^{II}_{0.73}Co^{III}_{0.27}(OH)_{2.00}(NO₃)_{0.23}(CO₃)_{0.02}·0.5H₂O in a sol-gel derived γ -Al₂O₃ matrix. *Chem. Mater.* 2001, 13, 4722-4730.
70. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic, C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.* 108, 2064-2110. (2008).
71. Chuanli M., Yanlong Ch., Weichun Y., Wei Sh., Chunming W. Supercritical preparation of hexagonal γ -alumina nanosheets and its electrocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 317,148–154. (2008).

72. Mofitt, C.E., Chen, B., Wieliczka, D.M., Kruger M.B. XPS comparison between nanocrystalline γ -alumina and a new high pressure polymorph. *Solid State Communications*. 116, 631-636. (2000)
73. Aronniemi M., Lahtinen J., Hautojärvi P. Characterization of iron oxide thin films. *Surface and Interface Analysis*. 36, 1004-1006. (2004).
74. Glisenti A. The reactivity of a Fe–Ti–O mixed oxide under different atmospheres: study of the interaction with simple alcohol molecules. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Volume 153, 169-190. (2000).
75. Fujii T., F. de Groot F.M., Sawatzky G.A. In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, Vol. 59, number 4, 3195-3202. (1999).
76. Intriago L., Díaz E., Ordóñez S., Vega A. Combustion of trichloroethylene and dichloromethane over protonic zeolites: influence of adsorption properties on the catalytic performance. *Microporous and mesoporous materials*. 91, 161-169. (2006).
77. Windawi H., Wyatt M. "Catalytic destruction of halogenated volatile organic compounds". *Platinum Metals Rev.* 37 (4),186-193 (1993).
78. Chatterjee S., Greene H.I. Oxidative catalysis of chlorinated hydrocarbons metal-loaded acid catalysts. *Journal of Catalysis*. Volume 130. pp. 76-85. (1991).
79. Deuk K. L., Wang L.Y., Ru-promoted CrO_x/Al₂O₃ catalyst for the low-temperature oxidative decomposition of trichloroethylene in air. *Catalysis Letter* Vol 81. No. 3-4, 247-252. (2002).
80. Ting-Ke T., Hsin Ch., Han-Hsuan H. Characterization of γ -alumina-supported manganese oxide as an incineration catalyst for trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.* 37, 171-176. (2003).
81. Horikawa S., Takai Y., Ukei H., Azzuma N., Ueno A. Chlorine gas recovery from polyvinyl chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Volume 51, pp.167-179. (1999).

82. Lee D.K., Yoon W.L. Ru-promoted $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the low-temperature oxidative decomposition of trichloroethylene in air. *Catalysis Letter* Vol. 81, No. 3-4. 247-252. (2002).
83. Castro A.A., Scelza O.A., Baronetti G.T., Fritzer M.A., Parera J.M., Chlorine Adjustment in Al_2O_3 and Naphta Reforming Catalysts. *App. Catal.* 6, 347. (1983).
84. Marecot P., Falche A., Kellali B., Mabilon G., Prignet M., Barbier. Effect of the preparation procedure on the properties of three-way automotive platinum-rhodium/alumina-ceria catalysts. *J. App. Catal. B* 3, 283. (1994).