

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIMETÁLICOS A BASE DE Ni, Cu, Au Y Ag SOPORTADOS
EN Al_2O_3 - CeO_2 SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE
RECARGA DESTINADOS PARA EL CONTROL DE
RESIDUOS PELIGROSOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

PRESENTA:

M. C. ZENAIDA GUERRA QUE

DIRECTORES:

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL

DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES

CUNDUACÁN, TAB., MÉXICO

MARZO 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División
Académica
de Ciencias
Básicas




26 de marzo de 2019

M.C. Zenaida Guerra Que
Pasante del Doctorado en Ciencias
con orientación en Materiales
P r e s e n t e.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **“DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS A BASE DE Ni, Cu, Au y Ag SOPORTADOS EN $Al_2O_3-CeO_2$ SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE RECARGA DESTINADOS PARA EL CONTROL DE RESIDUOS PELIGROSOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES”**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE DOCTORADO para obtener el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.


Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

CARTA AUTORIZACIÓN

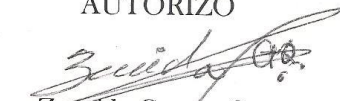
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS A BASE DE Ni, Cu, Au Y Ag SOPORTADOS EN Al_2O_3 - CeO_2 SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE RECARGA DESTINADOS PARA EL CONTROL DE RESIDUOS PELIGROSOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES", de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 26 días del mes marzo del año 2019.

AUTORIZO


Zenaida Guerra Que

161A23001

EL TESISISTA

AGRADECIMIENTOS

A ti Señor Dios todopoderoso, bendito sea tu Nombre santo. Yo te agradezco desde el gran regalo de mi vida al cuidado de mis padres que me criaron por tu Divina Voluntad, por haberme creado en tu santa imagen, por hacerme un ser único, lleno de regalos propios de una hija de Dios, por darme el don de la disciplina, de la madurez, de la búsqueda de superación auténtica personal.

A los Doctoras y Doctores que compartieron sus conocimientos y experiencias, para la mejora de este proyecto.

Comité revisor integrado por los Profesores-Investigadores:

Dra Hemicenda Pérez Vidal. DACB-UJAT

Dr. José Gilberto Torres Torres. DACB-UJAT

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López. DACB-UJAT

Dra. Maria Antonieta Lunagómez Rocha. DACB-UJAT

Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa. DACB-UJAT

Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna. DACB-UJAT

Dra. Esthela Ramos Ramírez. Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato

A Yovi Gutierréz por ser mi compañera, mi amiga y mi motivación para que pudiera continuar exitosamente con este objetivo en mi vida profesional, que se ve culminado con esta tesis doctoral, que amorosamente comparte conmigo alegrías y tristezas.

A la Dra. Susana Silva Martínez del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, por haber cedido amablemente material necesario para la determinación de DQO con el que se ha llevado a cabo buena parte del trabajo.

A los compañeros de laboratorio que, en las largas horas de trabajo experimental, cuando necesitaba una mano extra me dieron ese apoyo, o con consejos valiosos para mejorar el trabajo, gracias de corazón por su nobleza de espíritu: Santiago, Héctor, Yahir, Julieta, Juan Carlos, Gerardo y Adib.

A los Jefes de laboratorio que facilitaron materiales e instalaciones y capacitación en el manejo de equipos necesarios para el desarrollo experimental de este trabajo.

Al laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación ambiental del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, responsable M. C. Nayi Cristel Castillo Gallegos, por el tiempo y espacio brindado,

así como las facilidades otorgadas a una servidora para la realización de la mayor parte del trabajo experimental de esta tesis de doctorado.

A la Jefa de laboratorio del Microscopio Electrónico de Barrido, Ing. Anabel González Díaz, por ayudarme con el análisis específico de perfil de composición y determinación de tamaño de partícula, muy valioso para este estudio, gracias por el tiempo dedicado y su disposición. Le deseo lo mejor en todos los proyectos en los que participe.

Al laboratorio de Microscopía Electrónica Avanzada, del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco. Responsable técnico Dra. Laura Lorena Díaz Flores y al técnico Ing. Saúl García López, por el análisis realizado para los catalizadores bimetálicos y la interpretación adecuada de las micrografías, ayuda valiosa para este estudio, gracias por el tiempo dedicado y su disposición.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico proporcionado durante estos tres años de estudio en el posgrado mediante la beca de estudios de doctorado.

DEDICATORIAS

A todos mis compañeros de laboratorio que me acompañaron entre risas, angustias y momentos de partidas de pastel y con los que pase una etapa más de mi vida, los extrañaré.

A la Dra. Hermicenda Pérez Vidal, por haber dirigido mi tesis doctoral, así como también ofrecer con sus consejos, experiencias, su paciencia y apoyo moral, una ayuda inconmensurable en la realización de este proyecto.

Al Dr. José Gilberto Torres Torres por seguir brindando, en este periodo de estudios de doctorado, sus consejos, experiencias, conocimientos, y principalmente darme la oportunidad de conocer el bello mundo de la catálisis.

A las Mujeres que buscan superarse y que sienten que no lo lograrán, les dedicó esta reflexión:

Miro hacia atrás y veo que ya no soy la misma mujer, que empezó hace un poco más de tres años, me siento más segura, más valiosa, más capaz y más agradecida con Dios por haber puesto frente a mí, todo aquello que viví. Hoy soy lo que soy por lo que vivido y no por lo que he evitado para no sufrir, para no llorar, para no sentir frustración, para vivir una vida light.

Como dicen estas frases siguientes, me enseñaron que las adversidades no son un castigo, sino una bendición para que no sea ciega, aunque vea, no sea sorda, aunque escuche y no sea muda, aunque pueda hablar, para que pueda ser lo que debo ser, para cumplir el propósito de Dios en mi vida, un ser de amor, empatía, fuerza, trabajo, compasión para mí y para mis prójimos.

Para poder ser lo realmente Dios quiere que seamos en esta vida.

Lo que no me mata, me alimenta. Frida Kahlo.

No hay nadie menos afortunada que la mujer a quien la adversidad olvida, pues no tiene oportunidad de ponerse a prueba. Lucio Anneo Seneca.

Si no existiera el invierno, la primavera no sería placentera, y si no pasamos por la adversidad la prosperidad no sería bienvenida. Anne Bradstreet.

Quien no ha afrontado la adversidad no conoce su propia fuerza. Ben Jonson.

He sido una mujer afortunada: nada en la vida me fue fácil. Sigmund Freud.

Es un gran privilegio haber vivido una vida difícil. Indira Gandhi

La cometa se eleva más alto en contra del viento, no a su favor. Winston Churchill.

Nos enseñan que debemos culpar a nuestros padres, hermanos, a la escuela, los maestros, pero nunca a nosotros. La culpa nunca es nuestra. Pero siempre es culpa nuestra, porque si queremos cambiar debemos hacer el esfuerzo. Katharine Hepburn

Requiere menos esfuerzo intelectual el condenar que el pensar. Emma Goldman.

“Solo soy una chica lógica: por lo que veo más allá de los detalles externos, y percibo claramente lo que otros ignoran”. Hermione Granger.

Contenido

Índice de Figuras	13
Índice de Tablas	17
CAPÍTULO I	20
Introducción.....	20
1.1 Aguas residuales	20
1.2 Catálisis ambiental.....	21
1.3 Objetivos.....	24
1.3.1 Objetivo general.....	24
1.3.2 Objetivos específicos.....	24
CAPÍTULO II	27
Residuos peligrosos y tratamientos no convencionales	27
2.1 Compuestos Orgánicos Refractarios (CORs).....	27
2.2 Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.....	31
2.3 Tratamientos convencionales de aguas residuales	33
2.4 Tratamientos no convencionales de aguas residuales	36
2.4.1 Ozonación.....	37
2.4.2 El proceso Fenton	39
2.4.3 Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH).....	39
CAPÍTULO III	43
Revisión bibliográfica.....	43
3.1 Actividad catalítica de metales nobles y de transición para la Oxidación por Vía Húmeda de fenol y contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales ..	43
3.2 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores soportados.....	50
3.3 Técnicas de caracterización mediante Desorción y Reducción a Temperatura Programada ocupadas para identificar propiedades catalíticas.....	60
3.3.1 Ciclo de catálisis	61

3.3.2 Reducción a Temperatura Programada (RTP), Desorción a Temperatura Programada (DTP)	63
3.4 Técnicas de caracterización para determinar propiedades estructurales y electrónicas de los catalizadores sintetizados	68
3.4.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	68
3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)	70
3.4.3 Espectroscopía UltraVioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) ...	71
3.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (MEB y MET)	72
CAPÍTULO IV	78
Óxidos metálicos de aluminio, cerio y aluminio dopado con cerio aplicados en OCVH de fenol.....	78
4.1 Introducción	78
4.2 Experimental.....	81
4.2.1 Métodos de síntesis	81
4.2.2 Condiciones de reacción.....	82
4.2.3 Técnicas de caracterización	82
4.2.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro.....	82
4.2.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX).....	83
4.2.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)	83
4.2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	84
4.2.3.5 Calorimetría de Barrido Diferencial y Análisis TermoGravimétrico (CBD/ATG)	84
4.3 Resultados.....	84
4.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro.....	84
4.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX).....	86
4.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)....	93
4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	96
4.3.5 Calorimetría de Barrido Diferencial y Análisis TermoGravimétrico (CBD/ATG)	97
4.3.6 Actividad de los soportes Al, Ce y AlCe en la OCVH de fenol.....	100
4.4 Conclusión.....	102

CAPÍTULO V	104
Catalizadores de metales de transición soportados en Al, Ce y AlCe: Cu y Ni aplicados en OCVH de fenol.....	104
5.1 Introducción	104
5.2 Experimental.....	109
5.2.1 Métodos de síntesis	109
5.2.1.2 Descripción.....	109
5.2.1.3 Procedimiento experimental.....	111
5.2.2 Condiciones de reacción	113
5.2.3 Técnicas de caracterización	115
5.2.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro	115
5.2.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX).....	116
5.2.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)	116
5.2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	117
5.2.3.5 Reducción a Temperatura programada de H_2 (RTP- H_2)	117
5.3 Resultados.....	118
5.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro.....	118
5.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)	122
5.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)..	124
5.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	127
5.3.5 Reducción a Temperatura Programada de H_2 (RTP- H_2).....	132
5.3.6 Actividad de los catalizadores monometálicos de Cu y Ni, oxidados y reducidos, soportados Al, Ce y AlCe en la OCVH de fenol.....	137
5.4 Conclusión.....	142
CAPÍTULO VI	146
Catalizadores bimetálicos soportados en $Al_2O_3-CeO_2$: Cu-Ni, Au-Cu y Ag-Cu aplicados en OCVH de fenol y agua congénita	146
6.1 Introducción	146
6.2 Experimental.....	149

6.2.1 Métodos de síntesis	150
6.2.1.1 Descripción del método de recarga.....	150
6.2.1.2 Procedimiento experimental a seguir para llevar a cabo el método de recarga.....	151
6.2.2 Condiciones de reacción	154
6.2.2.1 Cromatografía Gaseosa (CG)	156
6.2.2.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	156
6.2.2.3 Carbón Orgánico Total (COT).....	156
6.2.3 Técnicas de caracterización	157
6.2.3.1 Caracterización textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro	157
6.2.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX).....	157
6.2.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)	158
6.2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	158
6.2.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	159
6.2.3.6 Reducción a Temperatura Programada de H_2 (RTP- H_2).....	159
6.3 Resultados.....	160
6.3.1 Caracterización textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro	160
6.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)	162
6.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)..	162
6.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	164
6.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	172
6.3.6 Reducción a Temperatura Programada de H_2 (RTP- H_2).....	175
6.3.7 Actividad de los catalizadores bimetálicos en la OCVH de fenol y agua congénita.....	177
6.4 Conclusiones	185
CAPÍTULO VII	188
Conclusiones Generales	188
Referencias	191
ANEXOS.....	205

Índice de Figuras

Figura 1 HPAs clasificados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América.....	29
Figura 2 Esquema de la secuencia de tratamientos convencionales de ARD.....	34
Figura 3 Esquema del proceso de degradación biológica de materia orgánica.	35
Figura 4 Esquema de tratamientos no convencionales de aguas residuales industriales.....	36
Figura 5 Esquema de un reactor de flujo aplicado en la OCVH de efluentes.	41
Figura 6 Esquema del ciclo de catálisis.....	62
Figura 7 Diagrama de equipo multipropósito para quimisorción por pulsos, DTP, RTP y OxidaciónTP.....	64
Figura 8 Señales características de interacción haz de electrones-muestra.	74
Figura 9 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los soportes Ce, AlCe y Al.....	86
Figura 10 Patrón de Difracción de Rayos X para los soportes Ce, Al, AlCe.....	87
Figura 11 Estructura de cristal predicha para γ -Al ₂ O ₃ . En la figura, las esferas blanca, gris y negra representan Al, O y V _{oh} . ⁷⁷	88
Figura 12 Celda unitaria para γ -Al. Esferas negras son iones de oxígeno, esferas grises, son iones de aluminio. ⁷¹	90
Figura 13 Celda unitaria para Ce fluorita. Esferas rojas son aniones de oxígeno, esferas grises, son cationes de Ce. ⁶⁸	91
Figura 14 Celda unitaria para CeO ₂ fluorita. Esferas blancas son aniones de oxígeno, esferas negras, son cationes de Ce. ⁸⁰	92
Figura 15 Espectro UV-Vis con Reflectancia Difusa para los soportes Ce, Al, AlCe (5 %).	95
Figura 16 Micrografía electrónica de barrido del sistema Ce a) y mapeo elemental de b) Oxígeno y c) Cerio.....	96
Figura 17 Micrografías electrónicas de barrido de a) Al y, mapeo elemental de b) Oxígeno y c) Aluminio.....	96
Figura 18 Análisis CDB-TG para el soporte Al.	97
Figura 19 Análisis CDB-TG para el soporte AlCe.	98
Figura 20 Análisis CDB-TG para el soporte Ce.	99
Figura 21 Esquema que representa las transformaciones en el método sol gel.....	100

Figura 22 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para soportes Al (■), Ce (▽), AlCe (*). Se incluye el experimento blanco sin catalizador (Δ).	101
Figura 23 Degradación de DQO a través de OCVH para soportes.	101
Figura 24 Esquema representativo de las interacciones electrostáticas que ocurren entre precursores metálicos y soporte en el método de impregnación húmeda por Regabulto.	111
Figura 25 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores de Cu calcinados CuCe oxi, CuAlCe oxi y CuAl oxi.	119
Figura 26 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores de Ni calcinados (NiCe oxi, NiAlCe oxi y NiAl oxi), y de Ni reducidos (NiCe red, NiAlCe red y NiAl red).	120
Figura 27 Patrón de Difracción de Rayos X para los catalizadores de Cu calcinados soportados: a), b) y c), y para los catalizadores de Cu reducidos: d), e) y f).	123
Figura 28 Patrón de Difracción de Rayos X para los catalizadores de Ni reducidos soportados: a), b) y c).	125
Figura 29 Espectro Uv-Vis con Reflectancia Difusa para los catalizadores monometálicos de Cu oxidado: a), b) y c) y los de Cu reducido: d), e) y f). Etiquetas: (&) Cu ₂ O, (#) CuO, (*) Cu ⁺² (Oh).	126
Figura 30 Espectro Uv-Vis con Reflectancia Difusa para los catalizadores monometálicos de Ni oxidado: a) y los de Ni reducido: b), c) y d). Etiquetas: (#) Ni ⁺² (Td), (*) Ni ⁺² (Oh).	128
Figura 31 Imágenes MEB del sistema CuAl oxi, (a) 5000X y (b) 35000X.	129
Figura 32 Imágenes MEB-EDX del catalizador CuAl oxi a) micrografía analizada, mapeo elemental de b) Al, c) O, d) Perfil de composición y e) Cu.	130
Figura 33 Imágenes MEB del sistema a) NiAl red y b) NiCe red, con X1000.	130
Figura 34 Imágenes MEB-EDX del catalizador NiCe red a) micrografía analizada, mapeo elemental de b) Ni, c) O y d) Ce.	131
Figura 35 Perfiles RTP-H ₂ de las NPS calcinadas de Cu soportadas a) CuAl, b) CuCe y c) CuAlCe.	134
Figura 36 Perfiles RTP-H ₂ de las NPS calcinadas de Ni soportadas a) NiAlCe oxi y b) NiCe oxi.	135
Figura 37 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para NPS de CuCe oxi (Δ), CuCe red (▲), CuAl oxi (○), CuAl red (●), CuAlCe oxi (□), CuAlCe red (■).	138
Figura 38 Degradación de DQO a través de OCVH para catalizadores monometálicos de Cu oxidados y reducidos, obtenido luego de 180 min de reacción.	139
Figura 39 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para NPS de NiAlCe oxi (□), NiAlCe red (■), NiAl oxi (Δ), NiAl red (▲), NiCe oxi (○), NiCe red (●).	140

Figura 40 Degradación de DQO a través de OCVH para catalizadores monometálicos de Ni oxidado y reducido, obtenido luego de 180 min de reacción.....	141
Figura 41 Esquema del dispositivo experimental para llevar a cabo el método de recarga.....	152
Figura 42 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores de bimetálicos AgCuAlCe, AuCuAlCe, CuNiAlCe.....	161
Figura 43 Patrón de Difracción de Rayos X para los catalizadores de Bimetálicos AgCu, AuCu y NiCu soportados en AlCe. Etiquetas: (+) Ag, (&) Cu, (\$) Cu ₂ O, (") Au, (%) Ni, (*) Ce, (#) Al.....	163
Figura 44 Espectro Uv-Vis con Reflectancia Difusa para los catalizadores bimetálicos de AgCu, AuCu y catalizador monometálico de Cu soportados en AlCe. Etiquetas: (*) PRS.....	164
Figura 45 Micrografía electrónica de barrido del sistema AgCuAlCe a) 5000X y b) 35000X.....	165
Figura 46 Espectro del microanálisis químico tipo MEB-EDX del sistema AgCuAlCe.....	166
Figura 47 Análisis de distribución elemental del sistema AgCuAlCe, a) Micrografía del área analizada, distribución elemental de b) Oxígeno, c) Aluminio, d) Cobre, e) Plata, f) Cerio, g) Perfil de composición.....	167
Figura 48 Análisis de distribución elemental (puntual) del sistema AgCuAlCe, a) Micrografía del área analizada, b) Distribución elemental puntual de la plata Ag, c) Perfil de composición de la plata.....	168
Figura 49 Micrografía electrónica de barrido del sistema NiCuAlCe, a) 5000X y b) 35000X.....	168
Figura 50 Espectro del microanálisis químico tipo MEB-EDX del sistema CuNiAlCe.....	169
Figura 51 Análisis de distribución elemental del sistema CuNiAlCe, a) Micrografía del área analizada, distribución elemental de b) Oxígeno, c) Aluminio, d) Níquel, e) Cobre, f) Cerio, g) Perfil de composición.....	170
Figura 52 Análisis de distribución elemental (puntual) del sistema CuNiAlCe, a) Micrografía del área analizada, b) Distribución elemental del Cu, c) Perfil de composición del cobre.....	171
Figura 53 Imagen MET representativa de AuCuAlCe.....	172
Figura 54 Imagen MET y distancia interplanar de NPS individual de AuCuAlCe.....	173
Figura 55 Imágenes MET representativas de AgCuAlCe.....	174
Figura 56 Imágenes MET y distancia interplanar de NPS individual de AgCuAlCe.....	175
Figura 57 Perfiles RTP-H ₂ de los catalizadores bimetálicos AgCu, AuCu y NiCu....	177

Figura 58 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para NPS de CuAlCe (o), NiCuAlCe (□), AuCuAlCe(∇), AgCuAlCe (Δ). Se incluye la reacción sin catalizador (■).	178
Figura 59 Degradación de DQO a través de OCVH de fenol para catalizadores bimetalicos NiCu, AgCu y AuCu obtenido luego de 180 min de reacción. Condiciones de operación $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 10\text{ bar}$, $V_{\text{Liq}} = 0.25\text{ L}$, $C_{\text{fenol}} = 1000\text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Cat}} = 1\text{ g L}^{-1}$, $\omega = 1000\text{ rpm}$.	179
Figura 60 Soluciones tratadas de fenol con catalizadores monometálicos y bimetalicos.	182
Figura 61 EOPAC medidos para la soluciones tratadas de OCVH de fenol.	183
Figura 62 Degradación de DQO a través de OCVH de agua congénita para catalizadores bimetalicos NiCu, AgCu y AuCu obtenido luego de 180 min de reacción. Condiciones de operación $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 10\text{ bar}$, $V_{\text{Liq}} = 0.25\text{ L}$, $C_{\text{Cat}} = 1\text{ g L}^{-1}$, $\omega = 1000\text{ rpm}$.	185

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Índice de Tablas

Tabla 1 Lista de sustancias químicas peligrosas prioritarias (SPP) identificadas por la UE.....	28
Tabla 2 Efectos ambientales en salud producto de sustancias presentes en aguas residuales.....	30
Tabla 3 Tratamientos térmicos reportados en literatura científica para catalizadores de Cu soportados en Al ₂ O ₃ , CeO ₂ y Al ₂ O ₃ -CeO ₂	51
Tabla 4 Tratamientos térmicos reportados en literatura científica para catalizadores de Ni soportados en Al ₂ O ₃ , CeO ₂ y Al ₂ O ₃ -CeO ₂	55
Tabla 5 Señales e información obtenida.....	76
Tabla 6 Área Superficial Específica (S _{BET}), Volumen de Poro (V _P), Tamaño de Poro (T _p), Tamaño de partícula del soporte (d _{SBET}).....	85
Tabla 7 Valores de punto carga-cero para óxidos metálicos.....	110
Tabla 8 Catalizadores monometálicos probados en OCVH de fenol.....	113
Tabla 9 Área Superficial Específica (S _{BET}), Volumen de Poro (V _P), Tamaño de Poro (T _p), Tamaño de partícula del soporte (d _{SBET} , d _{DRX}) de los catalizados monometálicos de Cu y Ni.....	121
Tabla 10 Actividad para la OCVH de fenol después de 180 min de reacción. Conversión de fenol (X _C), Degradación de DQO (X _{DQO}), velocidad inicial (r _i) y concentración de intermediario (catecol) como una función del tiempo para catalizadores de cobre y níquel soportados.....	142
Tabla 11 Potencial estándar de reducción de metales nobles y base.....	150
Tabla 12 Área Superficial Específica (S _{BET}), Volumen de Poro (V _P), Tamaño de Poro (T _p), Tamaño de partícula del soporte (d _{SBET} , d _{DRX}).....	161
Tabla 13 Tamaño de la partícula bimetálica.....	171
Tabla 14 Valores de pH medidos en las soluciones tratadas de fenol.....	180

Tabla 15 Actividad para la OCVH de fenol después de 180 min de reacción. Conversión de fenol (X_c), Degradación de DQO (X_{DQO}), Degradación de COT (X_{COT}), velocidad inicial (r_i) y concentración de intermediario (catecol) como una función del tiempo para catalizadores bimetálicos..... 181

Tabla 16 Características de la muestra de agua residual proveniente de la industria petrolera (ocupada en el presente estudio). 184

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

"Porque Jehová da la sabiduría, y de su boca viene el conocimiento y la Inteligencia" Prov. 2:6

CAPÍTULO I

Introducción

1.1 Aguas residuales

Muchos factores han contribuido al deterioro de nuestro ambiente, entre los cuales podemos mencionar el crecimiento acelerado de la población, generalizado para casi todos los países del mundo, el cual está íntimamente relacionado a la explotación excesiva de los recursos naturales de la tierra por parte de la industria, que contribuye a la generación excesiva de residuos industriales. Un gran número de actividades antropogénicas generan residuos acuosos, que componen a las aguas residuales, cuyas fuentes pueden ser domésticas e industriales ¹. El agua dulce es el recurso más valioso que tenemos los seres humanos, ya que todos los procesos metabólicos que controlan los procesos vitales del ser humano necesitan la presencia de este vital líquido. De hecho, el cuerpo humano está compuesto de un porcentaje elevado de agua, alrededor de 45-60 % para hombre y 50-65 % para mujer. Aunque el agua, es abundante sobre la tierra, se pueden encontrar cerca de 1400 millones de km³, pero el 97.5 % es agua salada, solo el restante 2.5 % es de agua dulce, y más preocupante solo menos del 1% de las fuentes de agua dulce están disponibles para el consumo humano². Las aguas residuales contienen una amplia variedad de compuestos químicos tales como contaminantes orgánicos, agentes de eutrofización (nitratos, fosfatos), cationes metálicos, patógenos e inorgánicos disueltos ³⁻⁵. Tal diversidad requiere diferentes enfoques en tratamientos de aguas residuales, y un especial interés se centra aquí en los contaminantes orgánicos. Hay una preocupación por la presencia de sustancias orgánicas tóxicas, peligrosas del tipo carcinogénicas, teratogénicas y mutagénicas, en cuerpos de agua dulce ya sea superficiales o subterráneas, son los llamados Compuestos Orgánicos Refractarios (CORs) que persisten luego de los tratamientos convencionales de aguas residuales, ya que presentan baja biodegradabilidad, toxicidad elevada, estructuras moleculares complejas, es por ello que las legislaciones gubernamentales en especial en Estados Unidos y Europa, son cada vez más estrictas para dar seguimiento a su destino, apropiado tratamiento y eliminación de estas sustancias ⁶⁻⁸.

1.2 Catálisis ambiental

La industria química permite obtener una gran variedad de productos útiles para la sociedad a través de la transformación de materia prima a partir de un proceso particular, en la actualidad, por los problemas presentados por las grandes emisiones contaminantes refractarias muchos de estos procesos están dentro de los catalogados como catalizados, con el objetivo de eliminar o reducir la concentración de las sustancias que provocan impacto y daño al ambiente, utilizando condiciones de operación más suaves. La catálisis participa en áreas tales como la industria de la transformación o en la catálisis ambiental para prevenir o controlar moléculas que causan problemas ambientales como degradación de la calidad del aire, enfermedades respiratorias, cambio climático, calentamiento global, degradación de la capa de ozono, pérdida de la biodiversidad, contaminación de aguas superficiales⁹⁻¹².

Un punto medular en el desarrollo de la tecnología es sintetizar adecuadamente los catalizadores que intervendrán en la reacción química, y se considera a la dispersión del metal como una característica necesaria para un buen desempeño, para los materiales soportados aplicados en reacciones de oxidación^{13,14}.

Actualmente, el uso de metales soportados a tamaño nanométrico, es un campo importante de investigación. El factor determinante para el uso de las nanopartículas (NPS) en catálisis, es la proporción entre área superficial y volumen, con un gran número de centros activos catalíticamente en la superficie y relativamente pocos átomos inactivos internos.

Los métodos de preparación de catalizadores metálicos soportados usados comúnmente en la industria, están integrados por la siguiente serie de pasos:

- a) Síntesis del soporte

- b) Distribución del precursor de componente activo sobre la superficie del soporte (mediante impregnación, intercambio iónico, anclaje, depósito-precipitación, etc.).
- c) Secado, calcinación o pirólisis y la posible reducción del catalizador para obtener las especies activas (frecuentemente metal o nanopartículas de óxido metálico) dispersadas en la porosidad del soporte

Existen muchos tipos de catalizadores, entre ellos, los que consisten de uno o más componentes catalíticamente activos depositados sobre un soporte, de alta área superficial, conocidos como catalizadores soportados. El principal objetivo de usar un soporte es lograr una dispersión óptima de la llamada fase activa, así como estabilizarla para actuar en contra de la sinterización. Durante la síntesis de los soportes la fase activa es adsorbida químicamente sobre la superficie porosa del soporte a través de mecanismos como impregnación, deposición, anclaje, intercambio iónico, entre otros dependiendo del método más adecuado para lograr depositar la fase activa sobre el soporte^{15,16}.

El método ocupado para la síntesis de los catalizadores bimetálicos es de tipo secuencial, es por ello, que este proyecto se lleva a cabo en diversas etapas, que incluyen la síntesis de los soportes, la síntesis de los monometálicos, la síntesis de los bimetálicos, la caracterización que nos dará información, desde técnicas experimentales importantes, referentes al comportamiento estructural y electrónico de los materiales sintetizados y finalmente las reacciones prueba de Oxidación Catalítica por Vía Húmeda, que en el caso de este trabajo, estarán enfocadas al campo de la catálisis ambiental, en específico, la mineralización o destrucción de contaminantes orgánicos, que se consideran residuos peligrosos, de acuerdo a la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), establecido en Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, y que están presentes aún, luego de tratamientos convencionales en aguas residuales.

En este trabajo de investigación se seleccionaron como soportes a la CeO_2 , Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %) ya que presentan propiedades superficiales interesantes, que pueden influir en los metales que se depositan sobre estos, participan en la morfología y tamaño de la fase activa, o incluso en la reacción, por lo que no son inertes.

La segunda etapa del proceso de síntesis consiste en adicionar Cu y Ni con un 5 % en peso, sobre la superficie de CeO_2 , Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %) a través del método de impregnación húmeda con urea, obteniéndose Cu/CeO_2 , $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5%), Ni/CeO_2 , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %), que posteriormente nombraremos como CuCe , CuAl , CuAlCe , NiCe , NiAl y NiAlCe .

Por último, la tercera etapa del proceso de síntesis consiste en adicionar Au, Ag y Ni al Cu con una relación molar 1:1, sobre la superficie de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %) a través del método de recarga, obteniéndose 3 catalizadores, los cuales tendrán la siguiente composición: $\text{Ag-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %), $\text{Au-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %) y $\text{Cu-Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %), que posteriormente nombraremos como AgCuAlCe , AuCuAlCe y CuNiAlCe .

Entre las técnicas de caracterización empleadas para analizar a los materiales sintetizados están Difracción de Rayos X, Espectroscopia Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa, Fisisorción de Nitrógeno, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis TermoGravimétrico, Reducción a Temperatura Programada.

1.3 Objetivos

Por lo dicho anteriormente, los objetivos que se deberán cumplir al término de este trabajo de Tesis Doctoral serán los siguientes.

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar catalizadores nanoparticulados de M-Cu (M= Ni, Ag y Au) soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con un contenido de Ce al 5 % para evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores bimetálicos soportados en la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos por vía húmeda de efluentes industriales.

1.3.2 Objetivos específicos

1.3.2.1 Sintetizar por el método sol-gel soportes puros de Al_2O_3 y CeO_2 , y soporte mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(5 \%)\text{CeO}_2}$.

1.3.2.2 Sintetizar por el método de impregnación húmeda con adición de urea los catalizadores monometálicos de Cu y Ni soportados en Al_2O_3 y CeO_2 , y mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(5 \%)\text{CeO}_2}$.

1.3.2.3 Sintetizar por el método de recarga catalizadores nanoestructurados de Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(5 \%)\text{CeO}_2}$, Ag-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(5 \%)\text{CeO}_2}$ y Au-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(5 \%)\text{CeO}_2}$ con relaciones molares 1/1.

1.3.2.4 Estudiar el efecto del segundo metal (Ni, Ag, Au) en el catalizador monometálico Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(5 \%)\text{CeO}_2}$ para la oxidación catalítica por vía húmeda de

contaminantes orgánicos en agua congénita y soluciones de fenol preparadas en el laboratorio.

1.3.2.5 Caracterizar los catalizadores por S_{BET} , DRX, UV-Vis, MEB, MET, RTP-H₂ para analizar las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y térmicas desarrolladas en los catalizadores sintetizados.

1.3.2.6 Establecer una relación entre las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y térmicas de los materiales sintetizados con el rendimiento catalítico.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO II

RESIDUOS PELIGROSOS Y TRATAMIENTOS

Uno aprende haciendo las cosas, porque, aunque piense que lo sabe, no tiene la certeza hasta que lo intente. Sófocles

CAPÍTULO II

Residuos peligrosos y tratamientos no convencionales

2.1 Compuestos Orgánicos Refractarios (CORs)

La contaminación ambiental se ha convertido en un importante tema de preocupación a nivel mundial, las principales causas de esta contaminación son las industrias, que generan y entregan al medio ambiente efluentes perjudiciales a menudo con tratamiento ineficaz o incluso peor sin ningún tratamiento. La mayoría de estos contaminantes se biodegradan muy lentamente, volviéndose peligrosos para las personas, las plantas y los animales. El daño a la salud humana debido a un tratamiento inadecuado de los residuos ha dado lugar a estrictas leyes de protección del medio ambiente y, en consecuencia, la necesidad de investigación para encontrar tratamientos más efectivos de los efluentes.

Las moléculas refractarias son compuestos orgánicos presentes en residuos acuosos, formados por partículas sólidas no sedimentables de tamaño coloidal, que al ser no biodegradables e incluso tóxicas no pueden ser tratadas por métodos convencionales, ya que resisten su degradación biológica a partir de microorganismos, por lo que, luego de la aplicación de los tratamientos convencionales aún permanecen en los efluentes ya tratados ^{8,9}. Buscando aminorar este problema, se han implementado regulaciones estrictas de la calidad del agua para que estos efluentes pueda ser vertidos apropiadamente al ambiente o recicladas para usos particulares. De hecho, la legislación de la Unión Europea (UE) se enfocó en mejorar la calidad de los recursos de agua dulce de Europa, en el cual proponen la identificación de sustancias prioritarias (SP) y sustancias peligrosas prioritarias (SPP) o lista negra de la UE, en la que consideran las sustancias de gran importancia para la situación futura de la contaminación del medio acuático de Europa, mostrada en la Tabla 1. Dependiendo de la clasificación, las sustancias identificadas están sujetas a una regulación estricta o a una eliminación completa planificada desde la aplicación de esta ley hasta 2020

^{8,9,17,18}

Tabla 1 Lista de sustancias químicas peligrosas prioritarias (SPP) identificadas por la UE.

GRUPOS	SUSTANCIAS INCLUIDAS
Hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs)	Benzopireno, ntraceno, naftaleno, etc.
Clorofenoles	Monoclorofenol, 2,4-diclorofenol, 2-amino-4-clorofenol, pentaclorofenol, 4-cloro-3-metil fenol, triclorofenol, etc.
Cloroanilinas y nitrobenzenos	Mono cloroanilina, 1-cloro-2, 4-dinitro benceno, dicloroanilina, cloronitrobenzeno; cloronitrotolueno, etc.
Hidrocarburos del cloro	Clorobenceno, cloronaftaleno, cloropropeno, clorotolueno.
Solventes	Benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, tolueno, etilbenceno, diclorometano, etilbenceno, tetracloroetileno, tricloroetileno, etc.
Pesticidas	Cloruro de cianuro, ácido 2, 4-diclorofenoxiacético y derivados, DDT, pirazona, paratión, triflutarina y derivados, etc.
Otros	Bencidina, ácido cloroacético, cloroetanol, cloruro de vinilo, xileno, dietilamina, dimetilamina, isopropilbenceno, triclorotrifluoroetano.
Sustancias inorgánicas	El arsénico y sus compuestos, el cadmio y sus compuestos, el mercurio y sus compuestos.

En estados Unidos, en particular la Agencia de Protección Ambiental (APA), ha emitido una serie de regulaciones que son muy estrictas en el control de contaminantes orgánicos. Ellos proponen los Reglamentos Nacionales de Agua Potable Primarios, que son normas legalmente aplicables a los sistemas públicos de agua. Las normas primarias protegen la salud pública al limitar los niveles de contaminantes en el agua potable donde señalan el Nivel Máximo Meta de

Contaminante (NMMC), el Nivel máximo de Contaminante (NMC), los efectos potenciales sobre la salud por la ingestión de agua y las fuentes contaminantes en el agua potable. La propuesta señala varios contaminantes orgánicos e inorgánicos, entre ellos, por lo discutido en esta tesis, nos interesa el pentaclorofenol con fuente contaminante en conservadores de madera, herbicida, desechos de torre de enfriamiento, efectos potenciales en salud hepáticos y renales, y cáncer; NMMC de 0 mg/L y NMC de 0.001 mg/L.

Otro de los documentos que emite la APA de los Estados Unidos, es la lista de Contaminantes Prioritarios, que toma como parámetro los estándares nacionales de descargas. Los Contaminantes Prioritarios son una lista de 126 contaminantes químicos prioritarios que son regulados y para lo cual se cuantifican mediante métodos analíticos de prueba. Los HPAs clasificados como prioritarios por este organismo extranjero, se presentan en la Figura 1.

En el caso de México, existió la Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-003-ECOL/1993, la cual señalaba los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de refinación de petróleo y petroquímica. En el caso del fenol establecía 0.5 ppm. Esta norma fue abrogada en su lugar se aplica la Norma Oficial Mexicana NOM 001 SEMARNAT 1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

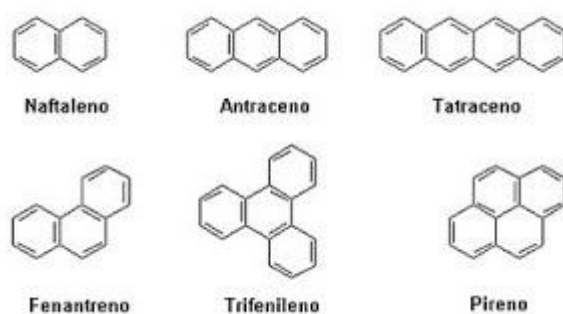


Figura 1 HPAs clasificados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América.

El formaldehído, fenol y derivados clorados del fenol, nitrobenceno, Bifenilos Policlorados (BPCs), HPAs, plaguicidas organofosforados, hidrocarburos del petróleo, atrazina son CORs señalados principalmente relevantes por los efectos ambientales tan dañinos que ocasionan en el medio ambiente y salud humana. Estos comparten características como ser lentamente metabolizados en el ambiente o degradados débilmente. Los contaminantes orgánicos refractarios pueden ser producidos por diferentes fuentes como la industria química, petroquímica, farmacéutica, textil, agricultura, en donde estas sustancias no biodegradables pueden ser la materia prima o un producto intermedio. Los principales efectos ambientales y en la salud de organismos vivos debido a sustancias venenosas, tóxicas en aguas residuales con compuestos orgánicos, son descritos en Tabla 2.

Tabla 2 Efectos ambientales en salud producto de sustancias presentes en aguas residuales.

Sustancias	Efectos ambientales y en salud humana.
Materia orgánica	Puede conducir al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas.
Formaldehído	Podría entrar en el sistema nervioso central del cuerpo humano y causar daño a la retina.
Fenoles y compuestos derivados	Son conocidos como carcinógenos humanos y son de considerable preocupación para la salud, incluso a baja concentración. El fenol tiene el potencial de disminuir el crecimiento y la capacidad reproductiva de los organismos acuáticos.
Nitrobenceno	La exposición prolongada puede causar daños graves al sistema nervioso central, afectar la visión, causar daño hepático o renal, anemia, irritación pulmonar y es una posible sustancia cancerígena.
BPCs	Son carcinogénicos y pueden acumularse en el tejido adiposo, causando enfermedad en el cerebro, la piel y los órganos internos, e influyen en los nervios, la reproducción y el sistema inmunológico. Los BPCs también han mostrado efectos tóxicos y mutagénicos al interferir con las hormonas en el cuerpo. Se ha demostrado que los BPCs, dependiendo del congénere específico, inhiben e imitan el estradiol.

Pesticidas organofosforados	Algunos pesticidas organofosforados son venenos agudos en las personas y el ganado.
Hidrocarburos del petróleo	Los hidrocarburos del petróleo son tóxicos para los seres vivos acuáticos, y también podrían agravar la calidad del agua al formar una capa de película de aceite, lo que podría disminuir el intercambio de oxígeno del cuerpo de aire y agua.
Atrazina	Tiene un potencial de causar defectos de nacimiento, bajo peso al nacer y problemas menstruales cuando se consume en concentraciones por debajo de los estándares federales.

El fenol y sus compuestos derivados son perjudiciales para la salud humana, ellos pueden causar desprendimiento de tejido, necrosis, retraso digestivo y daño a los riñones y al hígado. Además, tienen el potencial de afectar el crecimiento óptimo y la capacidad reproductiva de los organismos acuáticos que estén inmersos en aguas contaminadas. El MTBE es un carcinógeno humano señalado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América, por lo que es peligroso para la salud humana. Los HPAs han recibido mucha atención ya que se sabe que son potencialmente mutagénicos, carcinogénicos y teratogénicos para los seres humanos y otros organismos vivos. Algunos metabolitos de los HPAs se unen a las proteínas, el ADN, el ARN y los compuestos aducidos pueden causar daños a las células y causar efectos cancerígenos. Los BPCs y HPAs, poseen una alta bioacumulación, biomagnificación, propiedades biotóxicas, siendo resistentes a la biodegradación en condiciones naturales ^{1,19-23}.

Por lo tanto, es esencial tratar adecuadamente aguas contaminadas con CORs antes de ser descargadas a los cuerpos de agua dulce.

2.2 Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente

Dentro del contenido de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), se establece en su artículo 1, la siguiente cita:

“La presente Ley es reglamentaria de las disposiciones de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos que se refieren a la preservación y restauración del equilibrio ecológico, así como a la protección al ambiente, en el territorio nacional y las zonas sobre las que la nación ejerce su soberanía y jurisdicción. Sus disposiciones son de orden público e interés social y tienen por objeto propiciar el desarrollo sustentable y establecer las bases para:

I.- Garantizar el derecho de toda persona a vivir en un medio ambiente sano para su desarrollo, salud y bienestar;”

Con este artículo el Gobierno Mexicano se compromete a velar por la existencia de condiciones óptimas para la calidad de vida de los ciudadanos que viven en nuestro país.

Con respecto al tema a tratar en esta tesis, en el artículo 3º establece que un residuo es cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento, cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó. Para el caso de los residuos peligrosos, los define como todas aquellas sustancias, en cualquier estado físico, que, por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológico-infecciosas, representen un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente.

Además, esta ley instaure las atribuciones en materia de preservación y restauración del equilibrio ecológico y la protección al ambiente, de los estados, municipios y de la federación. En este punto es importante mencionar que en su artículo 5to. fracción VI señala que son facultades de la federación la regulación y el control de las actividades consideradas como altamente riesgosas, y de la generación, manejo y disposición

final de materiales y residuos peligrosos para el ambiente o los ecosistemas, así como para la preservación de los recursos naturales, de conformidad con Ley, otros ordenamientos aplicables y sus disposiciones reglamentarias.

En el artículo 6º menciona que las atribuciones que esta Ley otorga a la Federación, serán ejercidas por el Poder Ejecutivo Federal a través de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y, en su caso, podrán colaborar con ésta las Secretarías de Defensa Nacional y de Marina cuando por la naturaleza y gravedad del problema así lo determine, salvo las que directamente correspondan al Presidente de la República por disposición expresa de la Ley. Es importante recalcar que la SEMARNAT ha presentado una serie de Normas Oficiales Mexicanas que contribuyen al cuidado y protección del ambiente potencialmente. Entre estas podemos mencionar NOM 138-SEMARNAT/SS-2003 la cual regula los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación, la NOM 059 SEMARNAT-2010 relativa a la protección ambiental-especies nativas de México de flora y fauna silvestres-categorías de riesgo y especificaciones para su inclusión, exclusión o cambio-lista de especies en riesgos, la NOM-153-SEMARNAT-2006, que establece las especificaciones ambientales para la inyección de recortes de perforación en formaciones receptora, NOM-052-SEMARNAT-2005 la cual establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos y la NOM-143-SEMARNAT-2003, que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos. En este trabajo de tesis doctoral aplicaremos un tratamiento no convencional para la degradación efectiva de agua congénita y fenol, los cuales en estas normas se consideran residuos peligrosos.

2.3 Tratamientos convencionales de aguas residuales

Las tecnologías disponibles en la actualidad para el tratamiento de aguas residuales incluyen los métodos convencionales del tratamiento, las cuales consisten en

operaciones unitarias cuyos procesos pueden ser físicos, químicos y biológicos que han sido usados para remover los contaminantes acuosos.

En general, los procesos convencionales, son frecuentemente clasificados como preliminares, tratamientos primarios, secundarios y terciarios. En la Figura 2 se presentan los procesos de tratamiento para Aguas Residuales Domésticas biodegradables (ARD)^{5,6}.

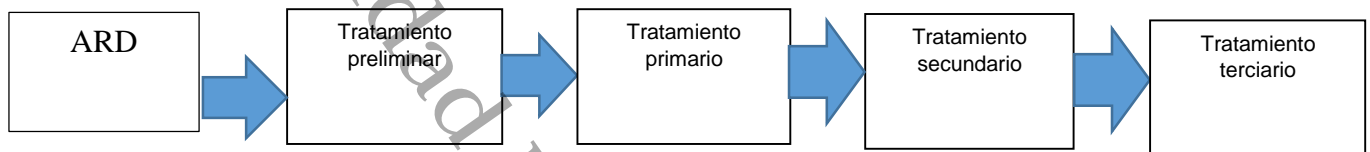


Figura 2 Esquema de la secuencia de tratamientos convencionales de ARD.

Durante el tratamiento preliminar y primario, se elimina arena, sólidos pesados, grasas y sólidos precipitables, obteniéndose por separación en un clarificador o tanque séptico un líquido clarificado y lodo. En el tratamiento secundario o biológico se procesa las aguas residuales clarificadas provenientes de las etapas anteriores. El tratamiento biológico, está diseñado para eliminar la carga orgánica disuelta de las aguas usando microorganismos. Los microorganismos usados son responsables de la degradación de la materia orgánica. El tratamiento aeróbico de aguas residuales convierte contaminantes orgánicos en aguas residuales en una buena cantidad de exceso de lodo y oxida el resto con oxígeno hasta dióxido de carbono. El tratamiento biológico abarca básicamente el tratamiento aeróbico y anaeróbico, dependiendo de los organismos utilizados ^{8,10}. En la Figura 3 se muestra un esquema representativo de la degradación biológica llevada a cabo por los microorganismos¹⁰. Por ejemplo, la *Ochrobactrum cytisi* es una bacteria aeróbica usada para degradar Metil Ter-Butil Éter (MTBE). En el mecanismo aeróbico, el oxígeno es esencial para operación exitosa de los sistemas ²³⁻²⁵.

La materia prima para esta etapa debe ser agua residual biodegradable, y no ser tóxica para los microorganismos responsables del tratamiento secundario, ya que no es adecuado para ellos. Además, aunque el método biológico es aplicado

ampliamente para el tratamiento de aguas residuales, requiere un tiempo de residencia extenso para que los microorganismos puedan degradar los contaminantes.

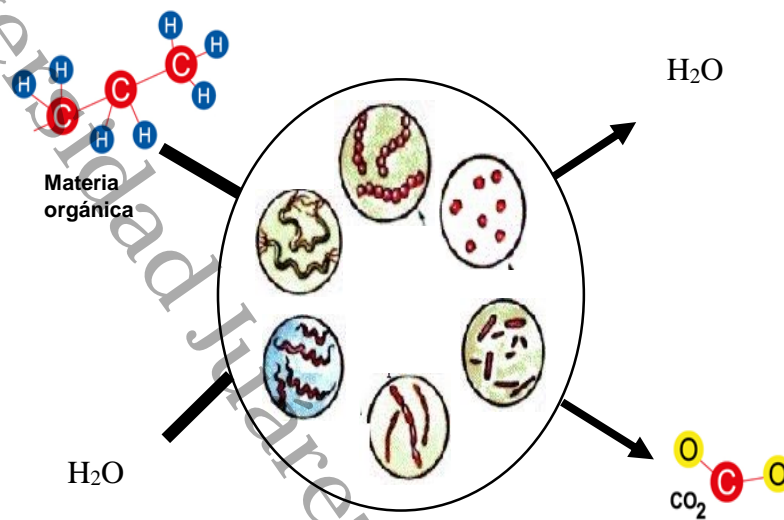


Figura 3 Esquema del proceso de degradación biológica de materia orgánica.

Una tecnología ambiental eficiente permitirá la degradación o mineralización de una o más moléculas problemáticas hasta convertirse en dióxido de carbono, agua, productos inocuos y dependiendo de la naturaleza del compuesto iones inorgánicos como nitratos, cloruros, sulfatos y fosfatos. En muchos casos, la parcial degradación de la molécula objetivo o problema se justifica y es eficiente para luego llevar a cabo otra etapa de degradación mediante tratamiento microbiológico debido a que la completa oxidación de contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y agua es difícil de alcanzar debido a la formación de intermediarios refractarios como ácidos carboxílicos de cadena corta. Por lo cual, se ha presentado como estrategia la combinación de procesos con un gran beneficio potencial, tratamiento químico de oxidación avanzada (no convencional) y luego el biológico convencional que puede ser una forma más eficiente de reducir la contaminación. Con estos métodos de oxidación avanzada, se promueven las condiciones adecuadas para destruir estructuras moleculares persistentes, remover alta ecotoxicidad y mejorar la solubilidad en el agua.

2.4 Tratamientos no convencionales de aguas residuales

Los métodos de tratamiento no convencionales incluyen separación por membrana, adsorción por carbón activado, proceso Fenton, oxidación usando H_2O_2 /UV, Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) y tecnologías de oxidación química. Las tecnologías ambientales juegan un papel importante en la eliminación de los impactos ambientales del crecimiento económico. Se ha demostrado que las tecnologías de tratamiento avanzado eliminan varios compuestos potencialmente dañinos que no podrían eliminarse de manera efectiva mediante el proceso de tratamiento convencional.

En la Figura 4 se presentan los procesos de tratamiento para Aguas Residuales Industriales (ARI) las cuales al ser no biodegradable se necesitan otros métodos adicionales para que sea efectiva la degradación de los CORs ².

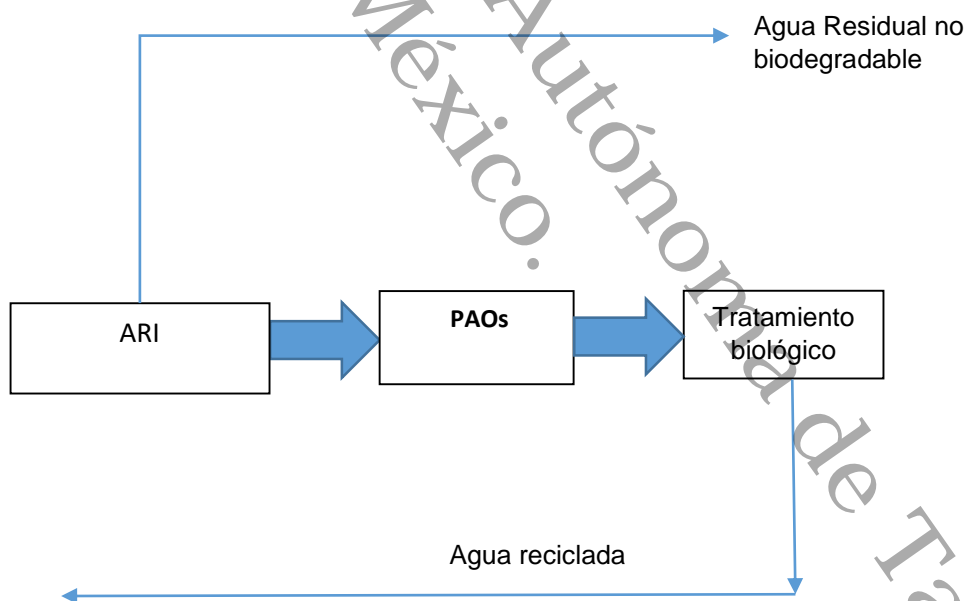


Figura 4 Esquema de tratamientos no convencionales de aguas residuales industriales.

El objetivo de los procesos de tratamiento oxidativo es convertir moléculas orgánicas rápidamente en dióxido de carbono, agua y productos inocuos explotando principios

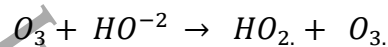
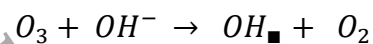
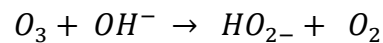
químicos para superar las restricciones cinéticas, que son responsables de la lentitud de algunas de las reacciones. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se han definido como procesos de tratamiento a temperatura ambiente basados en radicales que son altamente reactivos, especialmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). El radical $\text{OH}\cdot$ se encuentra entre las especies oxidantes más fuertes utilizadas en el tratamiento de aguas residuales y ofrece el potencial de acelerar en gran medida las tasas de oxidación de contaminantes. La generación de radicales $\text{OH}\cdot$ se acelera comúnmente combinando ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dióxido de titanio (TiO_2), fotocatalisis heterogénea, radiación UV, ultrasonido y (o) alta irradiación con haz de electrones^{6,7,10}.

2.4.1 Ozonación

El ozono (O_3) tiene una baja solubilidad en agua y es un gas muy reactivo, esta molécula se genera en el sitio a través de una descarga eléctrica sobre el aire seco u oxígeno puro. Una vez disuelto en agua, se somete a reacciones de auto descomposición y oxidación muy complejas. Las moléculas de ozono exhiben un potencial de oxidación de 2.07 V, que se supone que induce una reactividad suficiente para oxidar compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Los mecanismos para las reacciones de auto-descomposición y oxidación se producen primero cuando el ozono se descompone en agua, en un proceso de reacción en cadena en el que los intermediarios de descomposición catalizarán aún más el agotamiento del ozono molecular. Además, las moléculas de ozono pueden reaccionar directamente con compuestos orgánicos que tienen sitios de alta densidad electrónica. Tales reacciones directas son generalmente muy selectivas. Por el contrario, las reacciones de radicales hidroxilos son no selectivas y virtualmente reaccionarán con casi todos los compuestos orgánicos mediante la abstracción del átomo de Hidrógeno, la transferencia directa o la inserción de electrones^{2,4}.

La descomposición inicial del ozono proporciona una base teórica para el desarrollo de varias POAs. Los iniciadores importantes incluyen $\text{OH}\cdot$, H_2O_2 , radiación UV, algunos iones metálicos, materia orgánica y fotocatalizadores heterogéneos, y los

principales secuestrantes son los iones carbonato y bicarbonato. Bajo medios alcalinos, el ozono es catalizado por OH⁻ en condiciones básicas a compuestos intermedios tales como superóxido, radicales HO[•] y radicales HO₂[•] que son altamente reactivos. Por el contrario, en condiciones ácidas, los procesos de ozonización son perjudiciales. Además del pH, la degradación de los compuestos objetivo en la fase líquida corresponde a la cantidad y forma (especies) de oxidantes presentes en un reactor^{2,4}.



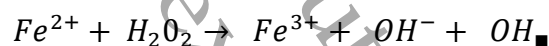
El radical OH[•] tiene un mayor potencial de oxidación (2.33 V) y una tasa de ataque típicamente 10⁶-10⁹ veces más rápida en comparación con el ozono molecular. El proceso de ozonización para el tratamiento del agua ofrece varias ventajas, pero la generación de ozono es costosa. El desempeño de la aplicación de ozonización al tratamiento de aguas residuales se basa en los siguientes parámetros: pH operativo, presión parcial de ozono, tiempo de contacto y área interfacial, presencia de captadores de radicales, temperatura de operación, presencia de catalizador y combinación con otro proceso de oxidación.

La ozonización catalítica ha recibido una atención creciente en los últimos años debido al rendimiento eficiente en la degradación y la mineralización de contaminantes orgánicos refractarios. A este respecto, los iones libres de metales de transición y los óxidos mixtos son los principales catalizadores aplicados en estudios de ozonización. Hasta hoy, la sal de metales de transición como Fe²⁺, Fe³⁺, Mo⁶⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Cu³⁺, Ag⁺, Cr³⁺ y Zn²⁺ todavía se usan como catalizadores para este propósito. El uso de un catalizador sólido que también actúa como adsorbente también es una ruta interesante que se ha explorado. Se ha prestado especial atención a los óxidos metálicos dispersos o soportados, por ejemplo, MnO₂, Al₂O₃, CuO, CoO, MnO_x/MCM-

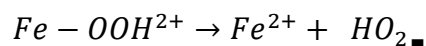
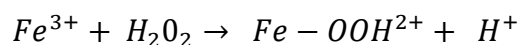
41, CuO_x/Al₂O₃; sin embargo, la pérdida de catalizador y la contaminación del agua con cationes metálicos son las principales deficiencias de dichos métodos^{1,8,9}.

2.4.2 El proceso Fenton

El proceso Fenton tiene su origen en el descubrimiento reportado en 1894, en este proceso el ion ferroso promueve fuertemente la oxidación del ácido tartárico por el peróxido de hidrógeno en medios acuosos. El mecanismo del proceso de Fenton es bastante complejo, y algunos documentos se pueden encontrar en la literatura donde se utilizan decenas de ecuaciones para su descripción. Sin embargo, el mecanismo se puede resumir en los siguientes pasos: primero, una mezcla de H₂O₂ e ion ferroso en una solución ácida genera los radicales hidroxilos que posteriormente atacarán los compuestos orgánicos presentes en la solución^{4,11}. Se puede explicar con la siguiente reacción:



Como el hierro (II) actúa como catalizador, tiene que regenerarse, lo que parece ocurrir a través del siguiente esquema:



2.4.3 Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH)

La Oxidación por Vía Húmeda (OVH) forma parte de las tecnologías de oxidación química y se basa en las propiedades oxidantes del oxígeno. El OVH se ha adaptado

para aguas residuales con concentraciones de contaminantes demasiado bajas para ser incineradas o demasiado altas para ser tratadas biológicamente. Este proceso no es utilizado con frecuencia debido a las severas condiciones de operación y los altos costos^{20,21,26}. Los principales esfuerzos en la investigación están a menudo dirigidos para lograr la total oxidación de efluentes orgánicos en aguas residuales bajo condiciones menos severas. En cambio, el proceso OVH requiere presiones y temperaturas elevadas, tiempos de residencia largos y el uso de materiales que sean resistentes en condiciones corrosivas altamente. En este sentido, una estrategia efectiva es el uso de catalizadores ya que puede reducir la severidad de las condiciones de OVH.

La Oxidación Catalítica por Vía Humeda (OCVH) lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador heterogéneo u homogéneo, aunque los catalizadores heterogéneos son más deseables ya que los catalizadores homogéneos requieren un paso de separación adicional de las especies solubles. Se ha investigado en la OCVH de contaminantes orgánicos, con catalizadores heterogéneos que usan óxidos de metales de transición (incluyendo Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Sn y muchos otros óxidos en varias combinaciones) y metales nobles soportados (incluyendo Pt, Pd, Ru, Rh, Ag y Au)²²⁻²⁴.

La OCVH es considerado uno de los procesos industriales más importantes para destruir compuestos orgánicos peligrosos, tóxicos y no biodegradables presentes en las corrientes de aguas residuales. El proceso involucra el uso de reactores de flujo continuo o discontinuo que operan a temperaturas en el rango de 100-325 °C a presiones de 5-200 bar, con oxígeno como agente oxidante. En la Figura 5 se presenta los elementos que integran a un reactor de flujo aplicado en OCVH. En todas las tecnologías presentadas se busca, la mineralización total de los contaminantes a CO₂ y H₂O y se prefiere dirigir a otros compuestos relativamente menos dañinos.

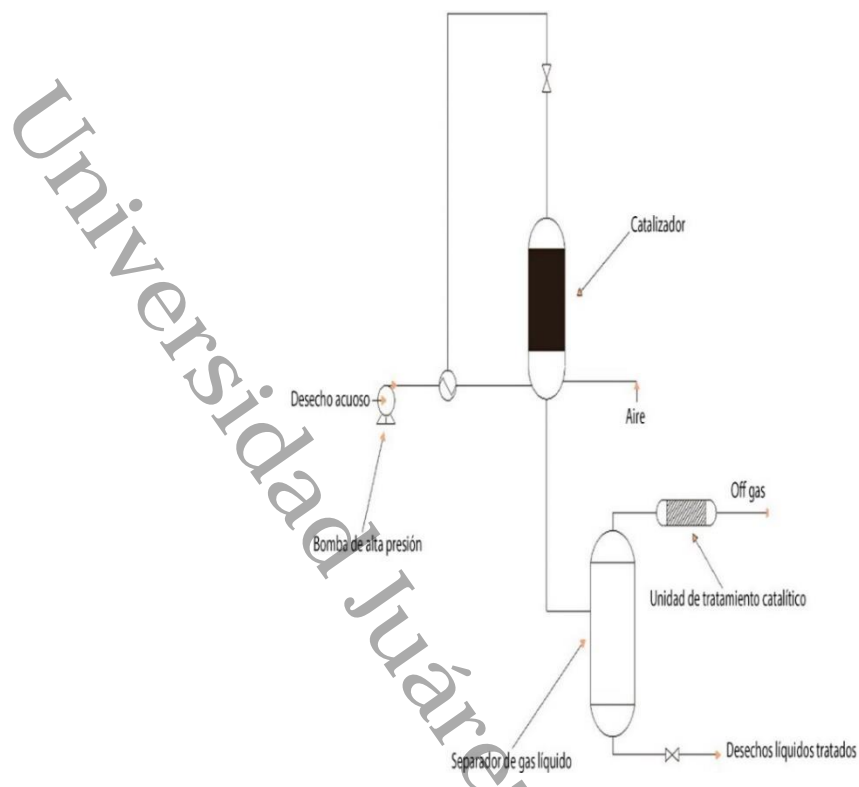


Figura 5 Esquema de un reactor de flujo aplicado en la OCVH de efluentes.

CAPÍTULO III

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Oigo y olvido, veo y recuerdo, hago y entiendo. Confucio

CAPÍTULO III

Revisión bibliográfica

3.1 Actividad catalítica de metales nobles y de transición para la Oxidación por Vía Húmeda de fenol y contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales

El estudio de métodos eficientes para la degradación o destrucción del fenol, compuesto orgánico refractario ha sido muy discutido al proponer diferentes estrategias dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). En las siguientes líneas se mencionará discusión reciente de lo que varios investigadores han encontrado en sus estudios particulares, acerca de la OCVH de fenol, con ciertas variantes.

Zhou y colaboradores²⁷ estudiaron la Oxidación por Vía Húmeda (OVH) con Peróxido de la molécula problema de fenol sobre Hidrotalcita Cu-Ni-Al en condiciones de presión ambiente, temperatura de 30 °C, señalan que vaciaron 100 mL de fenol a 2.66 mM, 0.1 g de catalizador y finalmente agregaron una cantidad de 3.99 mmol de peróxido de hidrógeno. Los resultados que presentaron indican que el catalizador de hidrotalcita tenía actividad catalítica alta, donde el fenol fue completamente oxidado por H₂O₂ en ácido oxálico, ácido fórmico y CO₂ dentro de 2 horas a 30 °C. Ellos reportaron que este proceso en particular de oxidación catalítica fue de una cinética de orden cero con una energía de activación de 61.5 kJmol⁻¹. Además, se encontró que la presencia de cloruros inorgánicos promovió notablemente la velocidad de oxidación del fenol, probablemente debido a la formación de productos intermediarios que contienen cloro, como quinonas y/o radicales.

El grupo Vittenet²⁸ evaluaron γ -Al₂O₃ en un reactor batch de 2 L, para llevar a cabo ozonación catalítica con una solución de 2,4-DiMetilFenol (2,4-DMF) y además hicieron pruebas con una solución sintética de efluentes petroquímicos. Una corrida experimental utilizó 3 g de γ -Al₂O₃, descargando al reactor 1.5 L de una solución de

2,4-DMF a 50 ppm. Con este estudio confirmaron que la γ - Al_2O_3 mesoporosa es activa para la oxidación mediante ozonación de 2,4-DMF y luego de 25 min de reacción, hubo 100 % de conversión del 2,4-DMF, un 46 % de degradación de COT y un 75 % de eliminación de DQO, presentándose en este proceso una disminución de pH de 4.5 a 2.5. No se produjo adsorción de 2,4-DMP en Al_2O_3 . También este grupo de investigación oxidó mediante ozonación catalítica de γ - Al_2O_3 con las mismas condiciones del 2,4-DMF, un efluente petroquímico sintético que contenía varios productos petroquímicos (fenol, ácido acético, ácido nafténico, pireno, naftaleno) con y sin NaCl. Afirmando que los iones de sodio impidieron la adsorción de carboxilatos en sitios básico de γ - Al_2O_3 lo que condujo a una mayor eficiencia de este material en presencia de NaCl y lo que permitió disminuir la toxicidad del efluente petroquímico.

Wang y colaboradores²² oxidaron mediante OCVH a la molécula de fenol catalizada por peletizados de rutenio sobre CeO_2 y ZrO_2 - CeO_2 , en un reactor de columna de burbuja compactada continua. Ellos indicaron que en el experimento de oxidación en aire húmedo de fenol con Ru/ ZrO_2 - CeO_2 durante 100 h, la eliminación de fenol y COT se estabilizó alrededor de 100 y 96 %, respectivamente y que las concentraciones de productos intermedios y lixiviación del metal activo fueron bajas. Este grupo de investigación realizó las pruebas como se lleva a cabo en los procesos prácticos de la industria, cuyo tiempo de vida de los catalizadores es un poco más de 100 h.

Li et al.¹⁵ investigaron una serie de catalizadores de metales nobles Pt, Pd y Ru soportados en $\text{Ce}_{0.33}\text{Zr}_{0.63}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$ en la OCVH de 2-CloroFenol (2-CF) a temperatura relativamente baja (120 °C), con estas reacciones demostraron que el catalizador con mayor actividad fue el de Ru. Ellos realizaron experimentos, evaluando diferentes parámetros, entre ellas temperatura de reacción, presión total, concentración inicial de 2-CF, y el pH inicial de la concentración inicial de 2-CF, encontrando que la máxima conversión y mineralización de las moléculas 2-CF, fue con el óptimo para el pH inicial de la solución de 2-CF, de 6, 0.5 g de 3 % de Ru/ $\text{Ce}_{0.33}\text{Zr}_{0.63}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$, 120 °C, 50 bar y 1300 rpm, con un 80 % de conversión de COT a 4.5 h de tiempo de reacción.

Chen et al.¹⁸ sintetizaron 5 % de Cu y Mn depositado sobre 15 %CeO₂-75 %Al₂O₃, que fueron confirmados ser activos para la OCVH de fenol, solo que la mineralización de fenol se logró eficazmente a 160 °C usando catalizador compuesto por Cu. Además, en 180 °C este catalizador produjo aproximadamente 100 % de conversión de fenol durante 1 h y 95 % de eliminación de la Demanda Química de Oxígeno luego de 4 h. Por el contrario, el catalizador promovido por Mn requería una temperatura superior a 220 °C para un rendimiento destacable. Estos materiales presentaron desactivación atribuida por estos investigadores a depósitos carbonosos y lixiviación de los metales.

Arena y colaboradores²⁹ llevaron a cabo la oxidación de fenol mediante OCVH en sistemas de Mn/CeO₂ a 100 °C, 1000 rpm, presión parcial de oxígeno de 9 bar, 0.75 g de catalizador y 10 mL de concentración inicial de fenol de 1000 ppm en un reactor batch. Estos catalizadores se prepararon mediante una nueva ruta de precipitación Redox, lo cual les permitió obtener materiales con una gran área superficial (120-170 m²g⁻¹), un gran volumen de poro (0.4-0.5 cm³g⁻¹) y una distribución de tamaño de poro estrecha. Las conclusiones de estos científicos señalan que el desempeño superior catalítico con respecto a la mineralización, de estos materiales está controlado por una dispersión cuasi-molecular que mejora notablemente las interacciones óxido-soporte y la reducibilidad de la fase activa y que un diámetro de poro promedio óptimo (10-15 nm) mejora la velocidad del paso de adsorción.

Massa et al.³⁰ oxidaron a través de OCVH soluciones acuosas de fenol con una concentración inicial de 5 g L⁻¹, estudiado en un reactor de lecho, con condiciones de 140 °C y 7 atm de presión de oxígeno. Los experimentos se realizaron en varias muestras al 1 % de Ru en 5 % de CeO₂-Al₂O₃, preparadas por diferentes métodos: impregnación, coimpregnación, coprecipitación y surfactante.

Keav y colaboradores²¹ estudiaron la oxidación de soluciones de fenol con Pt y Ru en CeO₂, Zr_{0.1}Ce_{0.9}O₂ and Zr_{0.1}(Ce_{0.75}Pr_{0.25})_{0.9}O₂ los cuales fueron usados como soportes en este estudio. Las reacciones pruebas se llevaron a cabo con las siguientes

condiciones, a 160 °C, presión parcial de oxígeno de 20 bar, 1000 rpm, 0.16 L de una concentración de fenol con 2.098 g L⁻¹ y una relación de 4 g L⁻¹ de catalizador en la OCVH. Las dispersiones altas de metal mejoraron tanto la eliminación de compuestos orgánicos acuosos y la degradación de moléculas pesadas involucradas en el fouling del catalizador.

Pintar y colaboradores³¹ investigaron la OCVH de soluciones con moléculas objetivo de ácido fórmico, ácido acético y fenol sobre catalizadores de Ru/TiO₂, dentro de un reactor de flujo continuo con lecho empacado, se utilizaron condiciones de temperatura de 55-250 °C y presiones totales de hasta 50 bar. En su estudio relacionaron la mayor actividad de catalizador en la oxidación de ácido acético, cuando la fase Ru en la superficie del catalizador prevaleció en estado cero-valente, además midieron actividad dentro del reactor y a la salida del reactor y encontraron diferencias, señalando que debido a la oxidación simultánea de Ru metálico a RuO₂ durante el curso de la reacción, se midió una conversión más baja de ácido acético en la salida del reactor. Con respecto al fenol, se encontró que los catalizadores Ru/TiO₂ empleados permiten conversión completa y COT de este Compuesto Orgánico Refractario (COR) a temperaturas superiores a 210 °C y 10 bar de presión parcial de oxígeno; indicando que, en estas condiciones, no se acumularon depósitos carbonosos en la superficie del catalizador, aunque hubo desactivación del catalizador observado a temperaturas por debajo de 190 °C que atribuyeron a la fuerte adsorción de intermediarios C-6 parcialmente oxidado en la superficie del catalizador.

Anushree et al.³² oxidaron mediante OCVH efluentes reales obtenidas de los residuos acuosos generados por la industria del papel utilizando nanocatalizadores de Cu/CeO₂. Esta agua residual de la industria del papel usada para tratamiento OCVH estaba compuesta por 25 compuestos clorofenólicos, se realizaron caracterizaciones de Carbón Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅), Haluros Orgánicos Adsorbibles (HOA), Clorofenólicos (CFs). Los valores encontrados de estas mediciones, fueron COT de 175 mg L⁻¹, DQO de 895 mg L⁻¹, DBO₅ de 245 mg L⁻¹, HOA de 163 mg L⁻¹, CFs de 487 mg L⁻¹. Las pruebas de actividad se realizaron por este grupo de investigación, con

condiciones de pH 4, dosis de catalizador 1 g L⁻¹, temperatura 90 °C, presión atmosférica y tiempo de reacción 2 h. Estos investigadores revelaron que la interacción entre el cobre y el cerio está relacionada con la gran mejora de la actividad del catalizador, presentándose el máximo de eliminación de DQO (67 %), color (81 %), HOA (61 %), COT (64 %) y CFs (66 %) con el nanocatalizador Ce₄₀Cu₆₀.

Arena et al.³³ reportaron un estudio de actividad-selectividad para catalizadores homogéneos de iones Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ y catalizadores heterogéneos de metales de transición Cu y Mn en ceria (CuCeO_x, MnCeO_x) en la oxidación por OCVH, estos materiales fueron probados con un reactor discontinuo agitado con alimentación continua de oxígeno a una temperatura de 150 °C, presión de O₂ de 9 bar. Dentro de los hallazgos de este equipo de trabajo se encuentra que los procesos de oxidación llevados a cabo sin catalizador y con catálisis homogénea, proceden a través de un camino de radicales libres autocatalítico y no selectivo que conduce principalmente a los ácidos refractarios C₁-C₂. En cambio, para los catalizadores heterogéneos, se presenta un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), esto contribuye al rendimiento superior del sistema MnCeO_x. El sistema MnCeO_x provoca una adsorción rápida de fenol, lo que promueve a su vez la reducción de COT, aunque según sus observaciones, una velocidad de oxidación lenta determina la acumulación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador. Además, señalan que en el caso del sistema CuCeO_x no hay un buen desempeño para OCVH, debido a que el Cu tiene baja resistencia a la oxidación y su lixiviación extensiva.

Hu y colaboradores³⁴ sintetizaron catalizadores bimetálicos Ru-M/Al₂O₃, la composición de M fue de Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Ag, La y Ce, los cuales se prepararon mediante el método de Co-Impregnación y evaluaron estos materiales para la OCVH de soluciones de fenol muy concentradas bajo condiciones suaves de operación. En este estudio reportaron que el resultado de la reacción prueba que utilizó el catalizador Ru-5Cu/Al₂O₃, con la carga de Cu del 5 % en peso, especialmente, tenía la actividad catalítica más alta en la degradación del fenol, con una eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) lograda en 95.8 % después de una reacción de 2 h a 130 °C, presión de oxígeno de 8 bar y una concentración inicial de DQO de 23 000 mg L⁻¹

(la concentración de fenol fue de aproximadamente $10\ 000\ \text{mg L}^{-1}$). Debido a un efecto sinérgico entre las especies Ru y Cu, con dispersión excelente de Ru son las razones que designan para que el catalizador Ru-5Cu/Al₂O₃ alcanzará la actividad más alta. Otra de sus consideraciones es que la causa principal de la desactivación de Ru-5Cu/Al₂O₃ fue el depósito de coque, que cubre los sitios activos del bimetálico.

El grupo de Barrera³⁵ degradó fotocatalíticamente 4-CloroFenol (4-CIF), con una concentración de 80 ppm, usando 2 % Ag/Al₂O₃-Gd₂O₃, y en el que variaron la concentración del óxido de Gd en 2, 5, 15, 25 y 50 %. Obtienen un 67 % de fotoconversión de 4-CIF, luego de 4 h de irradiación de luz UV utilizando Ag/Al₂O₃, además con 2 % Ag/Al₂O₃-Gd₂O₃ que contenga 15 y 25 % de Gd₂O₃, fue mejorada la fotoconversión a más del 90 % luego de 3 h de irradiación de luz UV, afirmando que estos materiales tienen la mayor eficacia para mineralizar el carbono orgánico disuelto. Señalan que en los materiales de 2 % Ag/Al₂O₃-Gd₂O₃ con concentración de Gd₂O₃ mayores del 15 %, presenta la más baja velocidad de recombinación de pares electrón-hueco foto-inducidos debido al rol de la Ag y Gd₂O₃ que actúan como trampas de electrones y además que este fenómeno confirma que la presencia de nanopartículas y micropartículas plata que interactúan con óxido compuesto de Al₂O₃-Gd₂O₃, favorece la separación de cargas fotoinducidas (e⁻ y h⁺).

Espinoza de los Monteros y colaboradores³⁶ evaluaron Ru y Pt soportados TiO₂-CeO₂ con diferentes concentraciones de CeO₂ desde 5-75 %, para la OCVH de fenol, llevada a cabo a 160 °C y 20 bar de presión de oxígeno puro. Dentro de las causas de la actividad presentada en estos materiales, señalan que las capacidades de almacenamiento de oxígeno mejoradas demuestran ser perjudiciales para el rendimiento catalítico del Pt, ya que favorecen la formación de polímeros en solución y la acumulación de especies adsorbidas, pero, la presencia de sitios ácidos de Lewis promueve la oxidación total del fenol, para Ru y Pt. Este grupo indica que estos sitios ácidos de Lewis favorecen la activación del hidroxilo, promoviendo así la orto-oxidación del fenol y finalmente la formación de CO₂. Discuten que el Pt aparentemente presenta una mayor actividad que Ru.

Delgado et al.¹³ investigaron la OCVH de fenol con óxidos compuestos de CeO₂-ZrO₂ con un porcentaje en peso de CeO₂ de 15, 58, 68, 80 y 100 %, en un reactor batch, que fue presurizado con un presión parcial de O₂ de 20 bar, calentado a una temperatura de reacción de entre 120-160 °C, 1 g de catalizador, probando una concentración inicial que hicieron variar en 250, 500, 1000, 1900 y 3800 ppm de fenol. La actividad presentada con los materiales sintetizados y las condiciones seleccionadas, estableció un rango de entre 40 a 98 % de conversión de fenol y una degradación de COT de entre 37-85 %. Este grupo con base a esta información seleccionó el material nombrado por ellos como CZ68, el cual tiene una composición de CeO₂ de 32 % y ZrO₂ de 68 %, como el más activo, a una temperatura de 160 °C, presión parcial de oxígeno de 20 bar y concentración inicial de 500 ppm de fenol. Además, hicieron pruebas con las condiciones anteriores y el mismo material, pero variando la concentración inicial de fenol desde 250 a 3800 ppm. Este grupo de investigación reportó que los valores para las selectividades de CO₂ fueron influenciados principalmente por la formación de depósito carbonosos adsorbido en la superficie del catalizador.

Wei et al.³⁷ han discutido la oxidación de PentaCloroFenol (PCF) a través de OCVH, este grupo de investigación sintetizaron primero los soportes ZrSiO₂ y ZrO₂ y luego depositaron el componente activo de Ru, para luego probarlos con la tecnología de oxidación catalítica. Las condiciones seleccionadas para el trabajo que presentaron, fueron de una concentración inicial de PCF de 125 mg L⁻¹, presión parcial de oxígeno de 1 bar y una temperatura de 180 °C. Ellos revelaron que el catalizador Ru/ZrSiO₂, el cual obtuvo mayor área, alcanzó una actividad mayor en contraste al Ru/ZrO₂, la conversión de PCF alcanzó el 92 % después de 90 minutos bajo condiciones de temperatura baja. Además, concluyeron que la conversión de PCF está en función proporcional a T, P y t, e inversamente proporcional a la C₀, es decir, al aumento de temperatura, aumento de presión parcial de oxígeno, aumento del tiempo de reacción, disminuyendo concentración inicial de PCF, finalmente que esta reacción obedecía al modelo cinético de primer orden y su energía de activación de Arrhenius fue de 96.98 kJ mol⁻¹.

Parvas y colaboradores³⁸ han demostrado que los catalizadores de Ni soportados en ZrO_2-CeO_2 son activos para la OCVH de fenol. Ellos prepararon NiO/ZrO_2-CeO_2 variando la concentración en peso de Ni de 0, 5, 10, 15 y 20 %. Los experimentos de OCVH que realizaron fueron en condiciones de concentración inicial de fenol de 1000 ppm, temperatura de operación de 160 °C, presión parcial de oxígeno de 1 bar, cada corrida duro 3 h y una velocidad de agitación de 800 rpm. Los resultados revelaron que a mayor cantidad de NiO, había una relación en el aumento de la cristalinidad del NiO, así como en la actividad en la conversión de fenol. Además, aumentó la eliminación de fenol al incrementar la carga de catalizador de 4 a 9.0 g L⁻¹, en contraste, un aumento adicional a 10 g L⁻¹ disminuyó la reactividad del catalizador.

3.2 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores soportados.

Los tratamientos térmicos que se utilizan para fijar la fase activa, estabilizarla en los soportes y descomponer efectivamente los precursores de los catalizadores sintetizados, son los de calcinación y reducción. La calcinación, es un proceso que involucra aire o Ar estático o dinámico, a una velocidad de calentamiento, y una temperatura seleccionada, con un tiempo específico del proceso. En el caso de la reducción, es un proceso que ocupa flujo de H₂, a una velocidad de calentamiento, una temperatura y duración específica del proceso.

Los reactores que se ocupan en el laboratorio para llevar a cabo los tratamientos térmicos son hechos de cuarzo o de vidrio, y se usan dependiendo las condiciones severas o leves del proceso, respectivamente. Se realizó un análisis en la literatura científica, con referencia a Nanopartículas de Cu y Ni, usadas en diferentes aplicaciones, condiciones de calcinación y reducción, así como las razones por las que estas condiciones fueron seleccionadas por estos autores.

En la Tabla 3 se presentan los tratamientos térmicos ocupados en diversos estudios científicos del Cu soportado.

Tabla 3 Tratamientos térmicos reportados en literatura científica para catalizadores de Cu soportados en Al₂O₃, CeO₂ y Al₂O₃-CeO₂.

Catalizadores	Condiciones de calcinación	Condiciones de reducción	Razones de condiciones empleadas	
Cu/ γ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , CeO ₂ - Al ₂ O ₃	Flujo de 10 % O ₂ /N ₂ , hasta 600 °C, con rampa de 5 °C/min y un tiempo de 5 h.	No mencionan que lo reducen en el texto. Pero muestran TPR-H ₂ . Cu/CeO ₂ , con 300 °C pico máximo. Cu/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ con 400 °C pico máximo Cu/Al ₂ O ₃ - 350 °C pico máximo.	Se seleccionan los 600 °C para la calcinación con oxígeno ya que, en la reacción ocupada, con estas condiciones hay una conversión total del CH ₃ SSCH ₃ , reportan en base a una referencia, pero es una tesis doctoral.	39
5%Cu/ γ -Al ₂ O ₃	Calcinadas a 500 °C por 5 h.	Reducción en situ en el reactor con una corriente de H ₂ a 350 °C por 3 h.	Para la reducción se puede observar con el TPR-H ₂ se observan máximos de hasta 350 °C	40
CuO/CeO ₂ , CuO- CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Cu/CeO ₂ calcinada a 300 °C por 2 h (10 °Cmin ⁻¹) Cu/ γ -Al ₂ O ₃ /CeO ₂ se calcinó a 500 °C por 4 h. Para la CO-PrOx, las muestras fueron tratadas bajo un flujo de aire a 100 mlmin ⁻¹ a 300 °C durante una hora, un poco antes de la reacción. Se aclara que para la reacción WGS, los materiales fueron usados sin ninguna activación previa,	No se realiza.	No lo mencionan.	41

	probados como se prepararon.			
Cu/CeO ₂	Calcinadas a 500 °C por 5 h.	Se redujo y seco in situ, en el reactor, con 100 mlmin ⁻¹ de un flujo equimolar de H ₂ /He a 300 °C por 1 h.	Con las condiciones de oxidación se obtiene un área BET alta, y un tamaño de partícula pequeño para CuO, mejorando su dispersión, con una selectividad arriba 90 % para CO ₂ a 96 °C.	42
Cu en SiO ₂ - γ Al ₂ O ₃ SiO ₂ -ZrO ₂ y γ Al ₂ O ₃	Se calcinan a 350 °C por 1 h.	Todas las muestras fueron reducidas con H ₂ /Ar (4.98 %mol; 15 mlmin ⁻¹) a 400 °C (8°Cmin ⁻¹) por 30 min antes de la caracterización con la excepción del análisis TPR.	Muestras completamente oxidadas de CuO a estas condiciones.	43
Cu-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Se calcinó a 550 °C por 3 h y luego a 650 °C por 3 h en aire.	Se redujo in situ con 60 mlmin ⁻¹ de 5 % H ₂ /N ₂ a 380 °C por 7 h.	Con estas condiciones de reducción, de acuerdo a la comparación de picos de DRX de las muestras oxidadas y reducidas, les permiten asegurar que CuO fue completamente reducido a Cu metálico. En el proceso de calcinación en el que haya una alta dispersión y pequeñas partículas de CuO, se verá reflejado en su reducción (picos a menores temperaturas de reducción), lo que beneficia a la reacción igualmente en el caso de reactivos gaseosos.	44
CuO/CeO ₂ / Al ₂ O ₃	Se calcinó en flujo de aire a 550 °C por 5 h.	Se redujo el Cu a estado metálico, a una velocidad de 10 °Cmin ⁻¹ hasta 450 °C por 2 h en un flujo de 2 % H ₂ /Ar.	Se calcinó a estas condiciones ya que completamente se elimina el material orgánico como indica el análisis TG. Se realizó la reacción en muestras oxidadas y reducidas.	45

CuO/Al ₂ O ₃	Se calcinó a 700 °C por 5 h.	No se reduce.	La temperatura de calcinación ha sido seleccionada en base a la descomposición total del nitrato y tomando en cuenta que la conversión completa del hollín en las pruebas catalíticas con NO _x /O ₂ se alcanzó a 700°C.	46
------------------------------------	------------------------------	---------------	---	----

Nevanpera y colaboradores³⁹ calcinaron Cu/γAl₂O₃, Cu/CeO₂, Cu/CeO₂- Al₂O₃, estos materiales los probaron para la oxidación catalítica de CH₃SSCH₃, obteniéndose área superficial específica de 85, 210, 70 m² g⁻¹ respectivamente. Además, señalan que de acuerdo a las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET), el Cu/γAl₂O₃ presentó una dispersión muy buena y tamaños de partículas diferentes del óxido de cobre.

Putrakumar et al.⁴⁰ calcinaron y luego redujeron catalizadores de Cu/γAl₂O₃ con un porcentaje de peso de Cu de 0, 2, 5, 10, 15 y 20 %, usado para hidrogenación de ácido levulínico a valerolactona. Las características estructurales medidas para estos catalizadores, son el área superficial específica que tiene valores de 214, 206, 198, 183, 172, 169 m² g⁻¹ respectivamente, y el tamaño de partícula promedio del Cu medido por descomposición de N₂O, para una concentración de Cu de 2 hasta 20 %, fue de 2.36, 1.86, 3.34, 5.1 y 7.5 nm, respectivamente.

Reyna y colaboradores⁴¹ secaron y calcinaron catalizadores de CuO/CeO₂, CuO-CeO₂ /γAl₂O₃, y los evaluaron en dos reacciones de importancia, la reacción de Desplazamiento de Agua (WGS) y Oxidación Preferencial de CO.

Ayastuy y colaboradores⁴² calcinaron y redujeron nanopartículas (NPs) de Cu/CeO₂ aplicados en Oxidación Preferencial de CO. El área superficial específica (S_{BET}) de 1 % Cu/CeO₂, 7 % Cu/CeO₂ y 15 % Cu/CeO₂, que obtuvieron fue de 151, 150 y 133 m² g⁻¹, respectivamente.

Gervasini y Bennici⁴³ sintetizaron Cu en SiO₂- γAl₂O₃, Cu/SiO₂-TiO₂ y Cu/SiO₂-ZrO₂, estos materiales se calcinaron y redujeron en las condiciones seleccionadas, y estos investigadores no evaluaron estos catalizadores sintetizados en aplicación alguna. Los valores de S_{BET} obtenidos fueron de 481, 340 y 278 m² g⁻¹ y los valores de tamaño de promedio de partícula de Cu fueron de 21.8, 22 y 17.9 nm, respectivamente.

Yu y colaboradores⁴⁴ calcinaron y redujeron NPs de Cu-CeO₂-Al₂O₃, luego de prepararlos fueron usados en hidrogenación fase acuosa de anhídrido maleico a γ-butirolactona. Se obtuvieron S_{BET} de 13.5, 55.2, 81.5, 90.7 m² g⁻¹, para los catalizadores con misma composición, solo cambiaron el número de veces de lavado. La muestra sin ninguna operación de lavado fue etiquetada como w0, y las otras tres las muestras se lavaron dos, cuatro y ocho veces por centrifugación usando el agua desionizada, y etiquetadas como w2, w4 y w8, respectivamente. El tamaño promedio de partícula de Cu fue de 17.9, 10.5, 9.4 y 5.9 nm, para w0, w2, w4 y w8, respectivamente.

Sun et al. evaluaron Cu-CeO₂ para la oxidación de CO, estos catalizadores fueron calcinados y no se redujeron. Los materiales sintetizados por este grupo de investigación fueron Cu-CeO₂ con un porcentaje en mol de Cu de 1, 3 y 5 % a través del método de impregnación de estado sólido (IES), y además usaron otro método de síntesis, el de impregnación húmeda (IH), con los mismos porcentajes en mol. Ellos los etiquetaron como 1% Cu-CeO₂-IH, 3 % Cu-CeO₂-IH, 5% Cu-CeO₂-IH, 1 % Cu-CeO₂-IES, 3 % Cu-CeO₂-IES, 5 % Cu-CeO₂-IES. Los resultados de los cambios estructurales que sufrieron estos materiales, que presentan en su estudio, son en referencia al tamaño del cristal de CeO₂, los cuales tienen un valor de 9.5, 9.6, 9.5, 9.4, 9.5, 9.5 y 9.9 nm asignados para el CeO₂ y los de Cu soportados, arriba mencionados.

El grupo de investigación de Turco⁴⁵, desarrollaron nanocatalizadores de CuO/CeO₂/Al₂O₃, estos materiales calcinados y reducidos fueron evaluados para el reformado

con vapor oxidativo de metanol. El S_{BET} de CuO/CeO₂/ Al₂O₃ calcinado fue de 360 m²g⁻¹, en cambio el S_{BET} de CuO/CeO₂/ Al₂O₃ reducido fue de 345 m² g⁻¹. Señalan que el método de reducción permitió obtener una superficie de Cu altamente dispersa, además los catalizadores calcinados no presentan actividad, solo los reducidos para esta aplicación en particular.

López-Suárez y colaboradores⁴⁶ sintetizaron materiales Cu/Al₂O₃, los cuales fueron destinados para la oxidación de hollín. Un conjunto de seis catalizadores fue preparado, todos con composición de Cu/Al₂O₃, con porcentajes en peso de Cu de 1, 3, 5, 7, 10 y 15 %, además del soporte puro de Al₂O₃. Los valores obtenidos de S_{BET} de estos catalizadores fue de 85, 82, 80, 78, 72, 70 y 88 m²g⁻¹, respectivamente. Se puede ver una ligera disminución del área conforme aumenta la concentración en peso del metal. Ahora, con respecto a la dispersión reportan valores de 76, 59, 52, 30, 16 y 14 %. Con estos valores se observa que, al aumentar el contenido de cobre, disminuye la dispersión. En la Tabla 4 se presentan los tratamientos térmicos ocupados en diversos estudios científicos del Ni soportado.

Tabla 4 Tratamientos térmicos reportados en literatura científica para catalizadores de Ni soportados en Al₂O₃, CeO₂ y Al₂O₃-CeO₂.

Catalizadores	Condiciones de calcinación	Condiciones de reducción	Razones de condiciones ocupadas	
Ni-Cu/ δ Al ₂ O ₃	No lo mencionan. Secado a 100 °C por 2 h.	Se redujo el bimetalico a 350 °C por 1 h. Pero muestran TPR-H ₂ de 24.5 %Cu con un pico máximo a 288 °C. Para el caso de 20.8 % Ni aparecen picos a 250, 410 y 540 °C.	A partir del TPR-H ₂ del bimetalico.	⁴⁷
Ni/ γ Al ₂ O ₃	Se calcinaron los monometálicos	No se realiza.	Mencionan que entre mayor es la temperatura de calcinación, mayor es el	⁴⁸

NiMo/ γ Al ₂ O ₃	de Ni a dos temperaturas 450, 600 y 800 °C por 5 h. Los bimetálicos igualmente se calcinaron a 2 temperaturas diferentes 800 °C primero depositando Ni y luego Mo calcinando a 600 °C. Y otro tratamiento primero impregnado con Mo calcinado a 600 °C y luego con el Ni calcinado a 600 °C		tamaño del cristalito de Al ₂ O ₃ . Que favoreció la reacción tamaño más grandes, ya que poseían más especies octaédricas de Ni que tetraédricas.	
Ni/ γ Al ₂ O ₃	Se calcinaron a 800, 650 y 500 °C.	No se realiza.	Reportan mayor tamaño de cristal de NiO, cuando es mayor la temperatura de calcinación. Relacionan la caída de actividad con el incremento de la temperatura de la calcinación, lo que determina un área superficial y dispersión metálica con valores más bajos.	49
Ni/ γ , δ , y θ Al ₂ O ₃	Para el catalizador monometálico de Ni menciona que fueron secados a 100 °C, pero no calcinados.	Luego reducidos a 600 °C por 4 h (3 Kmin ⁻¹) con flujo de hidrógeno de alta pureza.	El tamaño de los cristallitos de níquel estimado de acuerdo a los patrones de difracción de rayos X disminuye cuando se elevó la temperatura de calcinación del soporte de alúmina. Se ha informado en la literatura que la reducción directa de níquel nitrato conduce a la formación de partículas de metal de níquel más pequeños. La calcinación antes de la reducción conduce a la formación y agregación de partículas metálicas grandes, debido a la descomposición	50

			parcial de los óxidos mixtos de Níquel-soporte y la formación de partículas de óxido más grande durante la calcinación.	
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Se calcina en aire a 400 °C por 1 h.	Se redujo hasta una temperatura de 550 °C con una velocidad de 3 °Cmin ⁻¹ en una corriente de 25 % H ₂ /75 % vol N ₂ y mantenido por 6 h para la reducción de NiO a Ni metálico.	Las condiciones de oxidación fueron seleccionadas en base al análisis gravimétrico diferencial (AGD) y al análisis térmico diferencial (ATD) en donde se muestran los picos de descomposición de los nitratos y urea, con picos presentes hasta 340 °C.	51
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Calcinado en aire a 7 Kmin ⁻¹ desde 300 K hasta 973 K (700 °C) por 5 h.	Reducidos en un flujo de H ₂ con rampa de temperatura 9 Kmin ⁻¹ desde 300 hasta 923 K (650 °C) por 2.5 h.	Estas condiciones de calcinación no se observan en los patrones de difracción de rayos X algún pico inesperado, lo que indica que el nitrato de Ni se descompone totalmente a los precursores deseados.	52
Ni/CeO ₂ γ -Al ₂ O ₃	Calcinado en aire a 7 Kmin ⁻¹ desde 300 K hasta 973 K (700 °C) por 5 h.	Reducidos en un flujo de H ₂ (50 mlmin ⁻¹) con rampa de temperatura 9 Kmin ⁻¹ desde 300 hasta 923 K (650 °C) por 2.5 h.	No se detectan otras fases de impurezas cristalinas lo que indica que el nitrato de Ni se descompone totalmente a los precursores deseados.	53
Ni/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	Se calcina en argón a 550 °C por 4 h.	Reducción en H ₂ a 550 °C durante la síntesis. Pero mencionan que antes de las mediciones de actividad catalítica, los catalizadores fueron activados en H ₂ (10mlmin ⁻¹) a 350 °C por 2 h.	El TPR-H ₂ del material muestra pico máximo hasta casi 800 °C.	54

Ardiyanti et al.⁴⁷ sintetizaron catalizadores bimetálicos de Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ los cuales fueron evaluados en una reacción de pirólisis. En este estudio reportan el S_{BET} del soporte puro, el cual obtuvo un valor de 110 m² g⁻¹.

El grupo de investigación de Priecel⁴⁸ sintetizaron y calcinaron catalizadores monometálicos de Ni/ γ -Al₂O₃ y bimetálicos de NiMo/ γ -Al₂O₃, luego de prepararlos los usaron para promover la desoxigenación de aceite. Ellos reportaron la síntesis de monometálico de Ni/ γ -Al₂O₃, calcinado a dos diferentes temperaturas a 450 y 800 °C, nombrados como NiO450 y NiO850. Ahora para los bimetálicos, presentan el NiMoO450, el cual fue primero impregnado con Mo y calcinado a 600 °C, seguido por impregnación de Ni con la calcinación a 450 °C, más NiMoO600, el cual fue primero impregnado con Mo, seguido por impregnación de Ni con la calcinación a 600 °C y por último el NiMoO800, el cual fue primero impregnado con Ni, seguido por la calcinación a 800 °C, seguido de impregnación con Mo con calcinación a 600 °C. El S_{BET} de NiMoO450, NiMoO600 y NiMoO800 fue de 129, 153 y 137 m² g⁻¹, en orden. El tamaño promedio de la partícula de Alúmina de NiO450, NiO850, NiMoO450, NiMoO600 y NiMoO800 fue de 1.72, 3.28, 3.34, 4.85 y 5.70 nm, medido en el pico máximo a 37.6° del patrón de difracción característico de la fase γ -Al₂O₃ con la ecuación de Scherrer.

Sepehri et al.⁴⁹ reportan la síntesis de catalizadores de NiO/ γ -Al₂O₃ usados para el reformado catalítico. Los catalizadores NiO/ γ -Al₂O₃ se sintetizaron con diferentes concentraciones en porcentaje en peso, con valores de 10, 15, 20 y 25 %. Los valores de S_{BET} de las muestras calcinadas de γ -Al₂O₃, 10Ni, 15Ni, 20Ni y 25Ni fueron de 220, 185, 179, 168 y 144 m² g⁻¹, respectivamente. Los valores de S_{BET} de las muestras reducidas 10Ni, 15Ni, 20Ni y 25Ni fueron de 172, 157, 146 y 127 m² g⁻¹, respectivamente. El tamaño promedio de la partícula de NiO en 20Ni y 25Ni fue de 11.4 y 26.9 nm, correspondientemente.

Bazyari y colaboradores⁵⁰ sintetizaron catalizadores de Ni soportados en γ , δ , y θ -Al₂O₃. Las propiedades estructurales que midieron son el S_{BET} , tamaño del cristal de Ni mediante ecuación de Scherrer, dispersión, entre otras. El tamaño promedio de la partícula de Ni en 10.2Ni/ γ -Al₂O₃, 7.6 Ni δ -Al₂O₃ y 5.4Ni θ -Al₂O₃ fue de 5.2, 3.6 y 3.7 nm, con respecto a la dispersión metálica, fue de 22, 25 y 26 % respectivamente, con respecto a la S_{BET} fue de 192, 146 y 103 m² g⁻¹, correspondientemente.

Gao y colaboradores⁵¹ desarrollaron catalizadores monometálicos de Ni/ γ -Al₂O₃ con 20 % en peso de Ni, usando urea, glicina, etilenglicol y ácido cítrico en el método de síntesis ocupado por ellos. Estos catalizadores los nombraron como NiAl-U, NiAl-G, NiAl-E, NiAl-, respectivamente. Los valores de S_{BET} fueron de 256, 23, 12 y 14 m² g⁻¹, para la dispersión 5.2, 4.6, 2.5 y 0.3 %, para el tamaño del cristalito de níquel calculado a partir del pico de difracción del plano (200) de níquel a 51.8°, usando la ecuación de Scherrer, los valores fueron de 9.2, 10.4, 11.9 y 18.8 nm, respectivamente.

Shali et al.⁵² sintetizaron catalizadores monometálicos de Ni/ γ -Al₂O₃ y bimetálicos de Ni-M/ γ -Al₂O₃, el segundo metal que escogieron fue Cu, Co y Sn, establecieron que el método de preparación fue de un solo paso, fijando la concentración en peso de Ni de 20 % y el segundo metal de 5 %. El S_{BET} de Ni/ γ -Al₂O₃, Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, Ni-Co/ γ -Al₂O₃ y Ni-Sn/ γ -Al₂O₃ fue de 115, 103, 105 y 107 m² g⁻¹ respectivamente.

Lu et al.⁵³ evaluaron catalizadores monometálicos de Ni/CeO₂/Al₂O₃ para la generación de H₂ a partir de glucosa. Los catalizadores que sintetizaron fueron 20Ni1.22CeAl, 20Ni3.66CeAl, 20Ni6.07CeAl, 20Ni8.46CeAl y 20Ni10.83CeAl. Los valores de S_{BET} fueron de 107, 109, 104, 97, 85 m² g⁻¹. Este grupo de investigación reportó en su estudio que partículas de níquel de aproximadamente 20-30 nm de diámetro están dispersas altamente en el soporte de alúmina en los catalizadores nuevos. Además, que Ni8.46CeAl posee partículas de níquel más pequeñas que Ni6.07CeAl, lo que aumenta el número de los sitios activos de níquel en la superficie de los catalizadores.

Dan y colaboradores⁵⁴ investigaron la actividad de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de aluminio con ceria y lantano, además de óxidos mixtos de zirconia con ceria y lantano, igualmente, en reformado con vapor catalítico. Estos catalizadores tenían una composición en los óxidos mixtos de Ce y La de 6 % en peso, y un 8 % en peso de Ni. Los materiales que prepararon fueron Ni/Al₂O₃ Ni/La₂O₃-Al₂O₃, Ni/CeO₂-Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/ZrO₂-La₂O₃, Ni/CeO₂-ZrO₂. El S_{BET} de los catalizadores

mencionados en líneas anteriores fue de 102, 99, 100, 53, 507 y 59 m^2g^{-1} , la dispersión metálica fue de 5.4, 14, 10, 2, 11 y 9.6 %, además el tamaño del cristalito de Níquel fue de 10, 7, 8, 58, 29 y 35 nm, respectivamente.

A través del análisis de los artículos científicos presentes en literatura actual, se establece que existe una relación importante entre las condiciones seleccionadas para los tratamientos térmicos y las propiedades estructurales de los catalizadores soportados, en la revisión analizada se hizo hincapié para el S_{BET} , tamaño del cristalito metálico de la fase activa y la dispersión metálica.

3.3 Técnicas de caracterización mediante Desorción y Reducción a Temperatura Programada ocupadas para identificar propiedades catalíticas.

Las reacciones promovidas por catalizadores soportados, es decir, en el que su velocidad de reacción alcanza una tasa considerable, ocurren en el mundo microscópico de las moléculas, estas últimas interactúan con la superficie sólida del catalizador, en específicos lugares, llamados sitios activos.

Un trabajo primordial en este campo de la ciencia, es la síntesis adecuada de estos materiales, los investigadores se interesan en que cumplan con parámetros de calidad, uno de ellos muy importante, es que cuente con el mayor número de sitios activos disponibles para el proceso de adsorción química, que involucre, por lo tanto, el mayor número posible de moléculas quimisorbidas. Uno de los aspectos de los catalizadores es poder ser diseñados a nivel atómico, porque al ser preparados de esta manera tendrán alto desempeño en la actividad catalítica de muchas reacciones de importancia industrial o comercial^{55,56}.

3.3.1 Ciclo de catálisis

En estos sitios activos, ocurre la reacción catalítica que es un fenómeno cíclico, en el que el catalizador participa y es recuperado en su forma original al final del ciclo. El ciclo inicia con el enlace de las moléculas participantes en la reacción, en el sitio activo del catalizador, para ello debe haber una difusión por los poros (adsorción). Se forma un complejo catalizador + moléculas, estas reaccionan para dar un producto, que está también enlazado al catalizador (reacción). El paso final, el producto se separa del catalizador, así este último adquiere su estado original, el sitio estará vacío, terminando el ciclo de reacción (desorción).

En la Figura 6 se puede ver el esquema representativo del ciclo de catálisis, en este considera moléculas reaccionantes A y B en la fase gaseosa por encima de una superficie sólida que soporta un conjunto de sitios activos de metal S. Si la molécula A es adsorbida químicamente, es uno de los sitios activos, un complejo superficial A se formará. Luego la molécula B reaccionará con A, formando un producto, que igualmente estará adsorbido, que luego escapa del sitio, regenerando el sitio S ⁵⁷.

La adsorción de al menos una de las especies reaccionantes, es requisito para que la catálisis ocurra. La quimisorción es un paso esencial, las moléculas adsorbidas forman un complejo intermediario superficial que es más fácil de transformar en una reacción química. La dependencia de la catálisis en la quimisorción es una de las razones, por la que es una técnica analítica informativa en el estudio de la catálisis, la química que ocurre con la aplicación del catalizador se puede observar directamente en el laboratorio ^{55,57,58}.

La adsorción puede ser física o química. La adsorción física que es el resultado de interacción sólido-gas relativamente débil. Es una atracción física debido a Fuerzas de Van der Waals, no específica y relativamente débil. Las moléculas adsorbidas físicamente se pueden difundir a lo largo de la superficie del adsorbente y usualmente

no están vinculadas a una ubicación específica en la superficie. La adsorción física se invierte fácilmente y es llamada adsorción reversible. Por el contrario, puede haber uniones más fuertes que los enlaces físicos con calores de adsorción de más de 600 kJ mol⁻¹ para enlaces químicos. Un enlace químico implica el intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, en el que este complejo, puede ser considerado un compuesto de superficie. Esta interacción adsorbente-adsorbato tiene la característica de llevarse a cabo a una distancia más corta entre la superficie y la molécula quimisorbida.

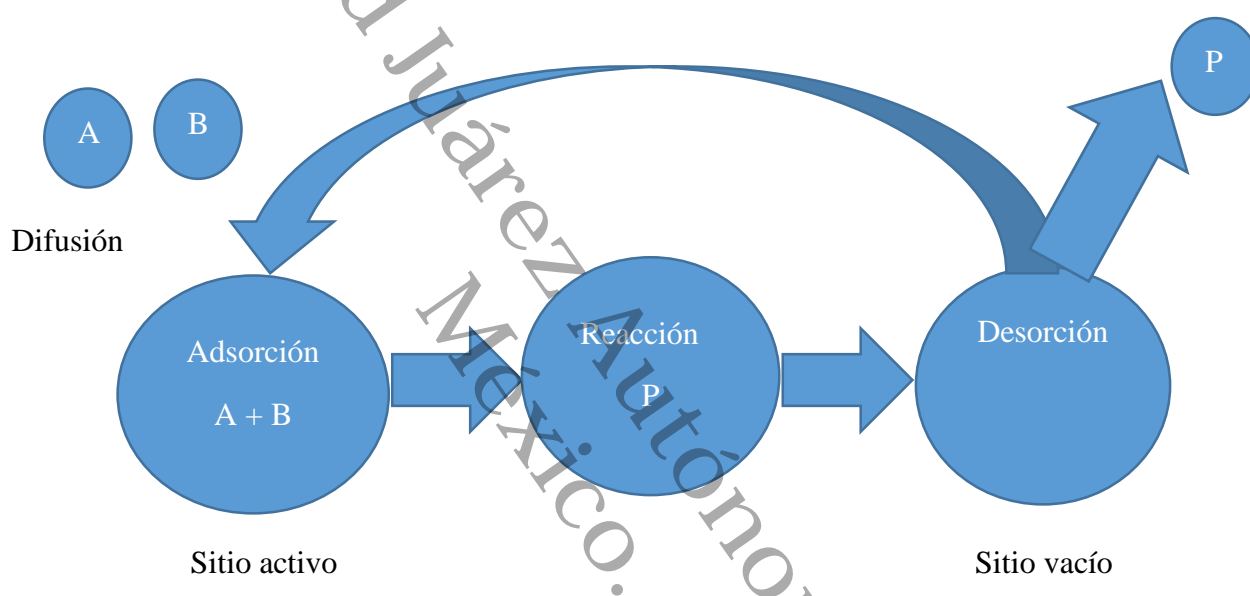


Figura 6 Esquema del ciclo de catálisis.

En catálisis heterogénea, estos sitios activos, generalmente son átomos de metales u óxidos metálicos, soportados en óxidos puros o mixtos, localizados en la superficie del catalizador. El número total de sitios es constante e igual a un valor determinado, dependiente, de la constitución química del catalizador, método de síntesis, tratamientos térmicos, entre algunos factores. Por lo tanto, es importante caracterizar las superficies catalíticas, al medir propiedades físicas, lo que puede proporcionar información necesaria y apropiada para evaluar los materiales catalíticos.

3.3.2 Reducción a Temperatura Programada (RTP), Desorción a Temperatura Programada (DTP)

Las técnicas de temperatura programada incluyen: Reducción a Temperatura Programada (RTP), Desorción a Temperatura Programada (DTP), Reacción a temperatura programada (ReacciónTP) son técnicas basadas en la quimisorción, que proporcionan información analítica en el estudio de la catálisis.

Una misma reacción, solo en una escala más pequeña, también puede ocurrir en un simple tubo bajo condiciones controladas que permiten al proceso ser estudiado. Esta es la quimisorción usada como técnica analítica. Los análisis de quimisorción son aplicados para caracterizar físicamente un catalizador, para determinar la eficiencia relativa de un catalizador en promover una reacción particular, para estudiar el envenenamiento del catalizador y en monitorear la degradación de la actividad catalítica con el tiempo de uso. Entre las diferentes técnicas instrumentales en análisis de catalizadores, las técnicas de quimisorción son las más universalmente empleadas.

Dentro de la información que nos puede ayudar a determinar, es la fuerza de los enlaces formados en el complejo catalizador + molécula durante la quimisorción. Estos análisis permiten cuantificar parámetros, en la superficie modelo a medir, y se han ocupado desde 1950.

Los experimentos para llevar a cabo el análisis RTP y DTP utilizan generalmente, el mismo equipo instrumental, ya que las etapas para realizar ambos procesos son casi idénticas. En un experimento típico de RTP, se introduce en una muestra en polvo, en un micro reactor o celda generalmente de vidrio, y en pocos casos de acero inoxidable, se realiza un pretratamiento para liberar la superficie de cualquier gas ajeno al análisis. Entran en contacto el adsorbato (gas de quimisorción + gas de arrastre) y el adsorbente (catalizador), para luego calentar el reactor con una velocidad lineal,

típicamente de 0.1 a 20 °C min⁻¹. Un detector de conductividad térmica (DCT), o un espectrofotómetro de masas mide la composición del gas de salida^{59,60}.

A continuación, se presenta en la Figura 7, el diagrama de equipo multipropósito para quimisorción por pulsos, DTP, RTP y OxidaciónTP, en un mismo equipo se realizan todos los análisis señalados.

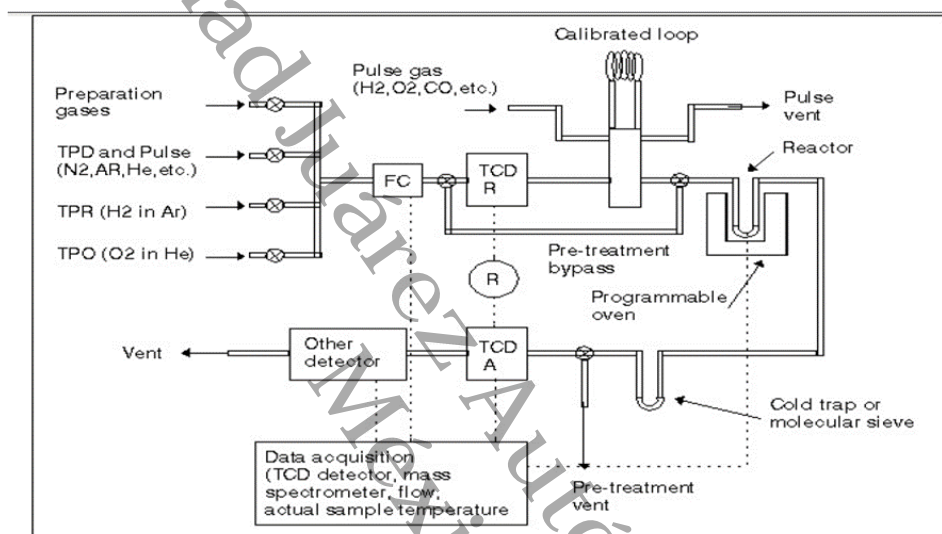


Figura 7 Diagrama de equipo multipropósito para quimisorción por pulsos, DTP, RTP y OxidaciónTP.

En el caso de un experimento típico de DTP, incluye los mismos pasos iniciales que el RTP, es decir, se introduce una muestra en polvo, en un micro reactor o celda generalmente de vidrio o cuarzo, y en pocos casos de acero inoxidable. Luego este recipiente se encierra en un horno, con líneas de salida de gases. Se realiza un pretratamiento para eliminar cualquier especie adsorbida en los sitios activos superficiales o reducir por completo el metal. Se procede a cambiar el gas, con el gas de quimisorción seleccionado para que fluya sobre el catalizador, usualmente a temperatura ambiente. Después de un apropiado tiempo, el flujo de gas se cambia por un flujo de gas inerte, la temperatura de la muestra se eleva de una manera controlada (programada) con una rampa de temperatura. Este calor provee de energía a las moléculas quimisorbidas, y cuando estas especies ganan la suficiente energía, ellas

son desorbidas desde la superficie del catalizador o sólido hasta la corriente del gas inerte.

Esta corriente se moverá hasta la entrada del detector, generalmente DCT, que previamente ha sido calibrado para cuantificar el número de moléculas de gas en esta corriente. Este número, junto con la conocida estequiometría de quimisorción, determinará el número de sitios superficiales en la muestra del catalizador. La señal del detector como una función de la temperatura del catalizador proporciona una medida de la fuerza de la adsorción superficial.

Las moléculas que desorban a temperaturas más bajas están enlazadas débilmente, mientras desorciones a temperaturas más altas, significan interacciones más fuertes, o sea la quimisorción presente. Por lo tanto, el análisis de DTP describe no solo, el número y fuerza de los sitios de quimisorción, si no también, describe la heterogeneidad de los sitios superficiales. Estas técnicas de caracterización pueden proveer de mucha información para evaluar a los catalizadores, les presento a continuación, lo que más ha permitido discutir, actualmente en catálisis:

La DTP de amoníaco (molécula de prueba básica) para caracterizar la acidez del catalizador ya sea ácidos de Lewis y Brönsted. Puede proporcionar una cantidad relativa de acidez débil, media y fuerte dependiendo de la temperatura en que se lleva a cabo la desorción. Aunque el intervalo de temperatura asociados con los sitios ácido débil, medio o fuerte es bastante arbitrario.

La superficie catalítica puede contener sitios ácidos y básicos que pueden interactuar juntos. En algunas superficies el comportamiento ácido o básico puede prevalecer incluso si ambos sitios están siempre presentes. En la caracterización del catalizador, es muy útil para definir la naturaleza de estos sitios, su densidad, la ubicación, distribución y fuerza. Generalmente, un sitio ácido es definido como un sitio en el que puede reaccionar con una base, por el contrario, un sitio básico es aquel que puede

reaccionar con un ácido. La información anterior (densidad de sitios ácidos-básicos) puede ser obtenida al llevar a cabo experimentos de quimisorción usando un gas ácido (CO_2 , SO_2) o un gas básico (NH_3 seco) mientras que su fuerza puede ser medida por DTP. La investigación de la acidez de la superficie es útil para explicar el comportamiento de algunos tipos de catalizadores. Las superficies ácidas son conocidas por generar, por ejemplos, iones de carbono que son intermediarios útiles en el reformado catalítico, cracking e isomerización ^{59,60}.

En general, la evaluación de la acidez, o más específicamente la acidez superficial, necesita la determinación de la naturaleza, fuerza y número de sitios ácidos. La caracterización de sitios ácidos puede llevarse a cabo por la quimisorción de un gas básico, adsorbido en un sitio ácido, el que se transforma (el gas básico) en su forma de ácido conjugado.

La definición Bronsted se usa para describir un ácido o una base: un ácido es un aceptor de un par-electrón y puede transferir un protón desde el sólido a la molécula adsorbida. Mientras que, de acuerdo a la definición de Lewis, el sitio ácido es un aceptor de par de electrones de la molécula adsorbida y se forma un enlace coordinado con la superficie. La naturaleza ácida de la superficie depende sobre la coordinación de un catión metálico con oxígeno en la estructura del soporte. Por ejemplo, alúmina y aluminosilicatos muestran coordinaciones tetraédricas entre los cationes Al-Si y oxígenos, y cargas negativas son creadas. Para cationes con cargas debajo de 4, un sitio ácido Bronsted se generará. Para crear un sitio ácido tipo de Lewis es necesaria la formación sitios coordinados insaturados ^{59,60}.

La DTP de Hidrógeno para medir la dispersión metálica. La absorción de gas por el catalizador se puede obtener en términos de micromoles por gramo de catalizador y por lo tanto el área de metal específico, el número de sitios de la superficie y su dispersión.

La Oxidación a Temperatura Programada (OTP) se puede discutir la activación y desactivación de catalizadores. Influencia de promotores.

La RTP de Hidrógeno proporciona información útil sobre las temperaturas necesarias para la completa reducción de un catalizador. Se puede discutir interacción metal-soporte, o adición de promotores, grado de reducibilidad, especies oxidadas.

Aunque estos análisis proporcionan mucha información valiosa a discutir, pueden ser afectados fácilmente por condiciones experimentales inapropiadas para el material ocupado, es decir, que el resultado no sea tan confiable. Por ejemplo, con velocidades de calentamiento bajas o altas, que aumenten el tiempo en que ocurre la desorción y su detección; también, puede ocurrir readsorción, afectando la gráfica de DTP obtenida.

Las técnicas de quimisorción a temperatura programada, nos permiten acceder a información útil para entender el comportamiento destacable con respecto a la actividad de los catalizadores, puesto que la quimisorción es un paso fundamental en las reacciones catalíticas. Para ello es importante interpretar las gráficas apropiadamente, ya que no genera las mismas aportaciones el análisis de reducción, en comparación al de desorción. Más aún de todo lo discutido, existen otros puntos importantes que estas técnicas nos permiten conocer, por ejemplo, el análisis in situ, que es un análisis experimental realizado en condiciones de la aplicación industrial, en un micro reactor a pequeña escala, nos permite caracterizar la reacción prueba, conociendo en el instante, lo que ocurre realmente con el desempeño del catalizador. Este análisis es algo complejo de realizar, por lo que pocos investigadores, lo ejecutan, debido a que, estas técnicas aplicadas comúnmente, presentan un grado de incertidumbre. Estos mismos métodos experimentales nos permiten con técnicas adecuadas determinar aspectos termodinámicos, como energías de adsorción, desorción, energía de reacción, o hasta confirmar la cinética de la quimisorción si es disociativa o de segundo orden, o adsorción no disociativa o de primer orden.

3.4 Técnicas de caracterización para determinar propiedades estructurales y electrónicas de los catalizadores sintetizados

3.4.1 Fisisorción de Nitrógeno

Entre las técnicas más utilizadas para caracterizar materiales catalíticos encontramos además de la quimisorción ya discutida, se encuentra la fisisorción. La adsorción física (fisisorción) es una de las aplicaciones más usadas para conocer la estructura interna de los poros de un sólido (tamaño, forma y distribución), también sirve para determinar el área superficial total del sólido. Es una técnica sencilla y confiable, ésta se lleva a cabo cuando un gas, o un líquido (adsorbato) entra en contacto con el sólido (adsorbente), el adsorbato más usado y más adecuado es el N_2 . El mecanismo de adsorción ocurre con el llenado del volumen de microporos (si están presentes), seguido por adsorción capa por capa en meso y macroporos, para así obtener datos experimentales y reproducir isotermas de adsorción y curvas de histéresis, de las cuales, al interpretarlas, permite conocer las propiedades texturales del sólido en cuestión.

Dentro de la fisisorción se ocupa la adsorción de nitrógeno a 77 K, a través de las formas isotermas de adsorción se determina la textura del sólido poroso. Estudiar la adsorción de varias moléculas bajo condiciones controladas permite conocer propiedades como el área superficial, volumen de poro, y distribución de tamaño de poro. Mediante modelos matemáticos como el BET se mide el área superficial y con ayuda de otros modelos matemáticos como la ecuación de Kelvin, se determina volumen de poro y la distribución de tamaño de poro.

El método BET es un modelo matemático lineal propuesto por Brunauer-Emmett-Teller en 1938, uno de los más comunes para calcular el área superficial específica a partir del volumen adsorbido a diferentes presiones relativas hasta el punto de inflexión de la monocapa en una isoterma de adsorción, se calcula el volumen de la monocapa y a partir de ella finalmente el área específica superficial.

Para este propósito es conveniente aplicar la ecuación de BET en la forma siguiente.

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{p^0}{p} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Dónde:

W: cantidad o volumen adsorbida

p/p⁰: presión relativa

W_m: cantidad o volumen de adsorbato en la monocapa

C: constante BET

La ecuación anterior toma la forma de la ecuación de la recta $y = Sx + i$ por ser un modelo lineal, por lo que al graficar podemos conocer el intercepto y la pendiente. A través de la inversa del intercepto + pendiente se obtiene el volumen de la monocapa. Es decir:

$$W_m = \frac{1}{S + i}$$

Dónde:

W_m: Cantidad o volumen adsorbido en la monocapa

S: pendiente

I: intercepto

$$S = \frac{C - 1}{W_m C}$$

$$i = \frac{1}{W_m C}$$

Finalmente, el área superficial se determina con la ecuación siguiente:

$$S_{BET} = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$$

Dónde:

S_{BET} : Área superficial

N: Número de Avogadro (6.023×10^{23})

A_{cs} : Área de sección transversal del adsorbato (16.2 Å para nitrógeno).

3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Prácticamente todo lo que se conoce sobre la estructura cristalina ha sido descubierto a través de difracción de rayos X. Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales (1 Å), es por eso que se emplean rayos X, neutrones y electrones.

En este trabajo se utilizó Difracción de Rayos X sobre los materiales sintetizados.

Los patrones de dispersión (o difracción) que se obtienen al hacer pasar un haz de rayos X sobre una muestra cristalina se utilizan para deducir la distribución de las partículas en la red sólida. Para analizar una muestra por medio de esta técnica, un haz de rayos X se dirige hacia un cristal montado en un dispositivo. Los átomos de la muestra absorben parte de la radiación recibida y después la re-emiten, el haz re-emitido se separa (dispersa) en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse para conocer la estructura de la muestra, según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg que tiene que cumplirse para poder afirmar que los rayos X han sido difractados.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde:

n : Es un número entero

λ : Longitud de onda

d : Distancia entre los planos adyacentes

θ : Ángulo entre los rayos X y el plano del cristal

La técnica de DRX proporciona información sobre el arreglo, composición y dimensiones de las fases presentes de los compuestos en el material.

3.4.3 Espectroscopía UltraVioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Cuando la radiación electromagnética de las regiones del visible y el UV pasa a través de un compuesto que contiene enlaces múltiples, por lo general, éste absorbe parte de la radiación. Toda sustancia es capaz de absorber ciertas longitudes de onda características de la radiación electromagnética, y donde la cantidad absorbida depende del compuesto en estudio. La absorción de la radiación se produce por la sustracción de energía del rayo cuando los electrones en los orbitales de menor energía se excitan y pasan a orbitales de mayor energía. Se utilizan instrumentos llamados espectrómetros visible-UV para medir la cantidad de luz que se absorbe en cada longitud de onda de las regiones visible y UV. En estos instrumentos, se divide un rayo de luz en dos partes, una parte (el de la muestra) se hace pasar a través del compuesto que se analiza, y la otra por la referencia. El instrumento está diseñado de manera que pueda llevar a cabo una comparación de las intensidades de ambos rayos en cada longitud de onda de la región. Si el instrumento absorbe luz a una longitud de onda determinada, la intensidad del rayo de la muestra (I_s) será menor que la del rayo de referencia (I_R).

El espectro obtenido relaciona la longitud de onda de toda la región (200-800 nm) contra la absorbancia (A). La absorbancia a una longitud de onda particular se define con la ecuación: $A = \log(I_R/I_S)$. La gráfica que relaciona porcentaje de transmitancia, absorbancia, absorptividad molar de un analito en función de la longitud de onda o del número de onda (y ocasionalmente, de la frecuencia) se denomina espectro de absorción.

3.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión (MEB y MET)

La microscopía electrónica de transmisión y de barrido son herramientas útiles que puede proporcionar información estructural detallada, para confirmar y tener evidencias que a través de los métodos de síntesis se obtuvieron catalizadores de nanopartículas monometálicas y bimetálicas, así como inferir las razones del desempeño catalítico presentado por estos materiales. Con esta técnica, se puede determinar la forma y tamaño de las partículas soportadas. Involucra la interacción de un haz de electrones de alta energía de 100 a 400 keV, el cual incide en la muestra, lo que produce una serie de fenómenos electromagnéticos que pueden ser medidos por el detector a través de señales eléctricas. La imagen de campo oscuro se obtiene a partir del haz de electrones difractado, que están ligeramente desviados del haz de electrones transmitidos. Los electrones transmitidos son los que atraviesan la muestra limpiamente sin interactuar con ella. Son inversamente proporcionales al grosor de la muestra y producen las zonas más claras o brillantes de la imagen de transmisión. Los electrones pueden colisionar con los átomos de la muestra y estar dispersos; la retrodispersión se hace más eficaz a medida que aumenta la masa del átomo. Si una región de la muestra contiene átomos más pesados que el entorno (por ejemplo, Pt) se puede distinguir debido a un mayor rendimiento de electrones retrodispersados.

En un microscopio electrónico (ya sea de barrido o de transmisión) está constituido, básicamente, por:

- a) Cañón de electrones

- b) Lentes electromagnéticas
- c) Pantalla

La investigación en catálisis hace uso de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplado con un sistema de detección de Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X, ya que proporciona información de mediciones cualitativas y cuantitativas, muy valiosas, pues permite tener evidencias sólidas, de los alcances obtenidos con los métodos de síntesis seleccionados. Se puede obtener información sobre morfología, cristalografía y composición química de los catalizadores soportados. Existe una gran cantidad de estudios en los que se utiliza esta técnica mediante herramientas que posee el MEB, para determinar forma de las nanopartículas (NPS), tamaño de las NPS, topografía de la superficie. Esta técnica de caracterización experimental se basa en la interacción del haz de electrones con la muestra.

Una serie de fenómenos son producidos cuando un haz de electrones de alta energía de 100 a 400 keV choca con un objeto, o muestra, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta. En la Fig. 8, se muestra cada uno de estos fenómenos electromagnéticos.

Dependiendo del espesor de la muestra una fracción de los electrones pasan a través de ella sin sufrir pérdida de energía. Como la atenuación del haz depende de la densidad y el grosor de la muestra, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la muestra. La atenuación indica la disminución de la intensidad del haz de electrones, que está en función del grueso del adsorbedor. Los electrones son difractados por las partículas si éstas, están favorablemente orientadas hacia el haz, permitiendo obtener información cristalográfica (proviene del haz de electrones de choque). Los electrones pueden colisionar con los átomos de la muestra y estar dispersos; la retrodispersión se hace más efectiva a medida que la masa del átomo aumenta. Si una región de la muestra contiene átomos más pesados que los alrededores, se puede distinguir debido a un mayor rendimiento de electrones retrodispersados.

Los electrones Auger y los rayos X se forman en la relajación de los átomos ionizados. Los electrones excitan las transiciones características en la muestra, las cuales pueden ser estudiadas analizando la pérdida de energía sufrida por los electrones primarios. Otra posibilidad es que nuestro electrón visitante intente con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina *electrón secundario* (el que lo ha expulsado es primario), y es fundamental en MEB. El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo.

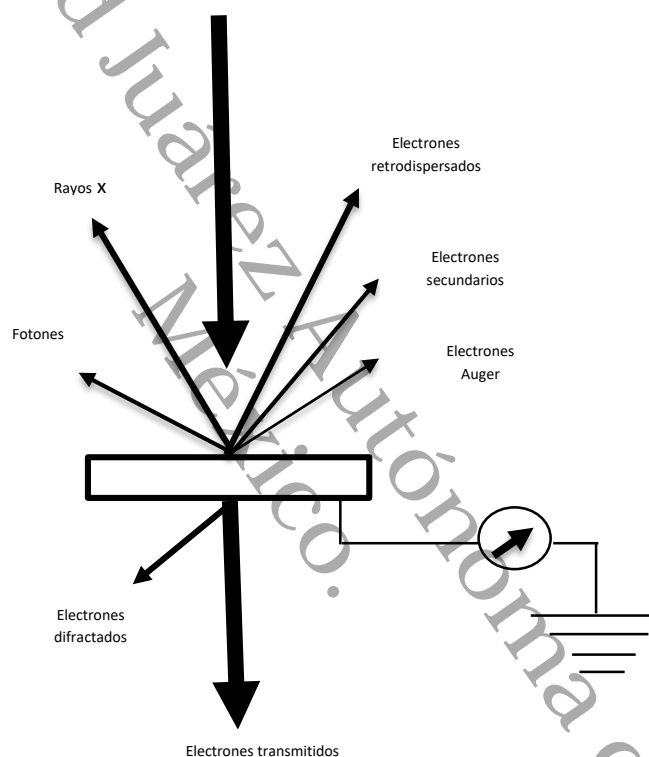


Figura 8 Señales características de interacción haz de electrones-muestra.

En el microscopio electrónico de barrido (MEB), el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. La microscopía electrónica de barrido implica trazar un estrecho haz de electrones sobre la superficie y detectar el rendimiento de electrones secundarios o de electrones retrodispersados en función de la posición del haz primario. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales,

las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en una pantalla.

El contraste en una imagen de microscopía, se obtiene por las siguientes razones:

Partes de la superficie frente al detector aparecen más brillantes que partes de la superficie con su superficie normal, apuntando hacia afuera, desde el detector. Los electrones secundarios tienen principalmente energías bajas (5-50 eV) y se originan de la región superficial de la muestra. Los electrones retrodispersados vienen de más profundo y llevan información sobre la composición de la muestra, porque los elementos pesados son dispersados más eficientemente y aparecen más brillantes en la imagen.

De estos tipos de señales solamente interesan aquellas compuestas por e-, en particular, las debidas a los e- secundarios y a los dispersados ya que son éstos los que serán recogidas por el detector y, finalmente, expresadas en términos de brillos y oscuros sobre la pantalla del Osciloscopio de Rayos Catódicos (ORC).

En MEB, las muestras son gruesas y los electrones incidentes serán dispersados (scattering) más de una vez. Cada uno de estos fenómenos se conoce como señal, es portador de una información característica de la muestra y es captado por detectores específicos. En la Tabla 5 se indica las señales e información obtenida de la muestra analizada por MEB y MET.

La Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), brinda información sobre la composición elemental de la muestra. Los electrones son una radiación ionizante, son capaces de arrancar electrones de las capas internas de los átomos con los que interaccionan. Cuando ocurre este fenómeno un electrón de una capa más externa

ocupará el espacio vacío. El átomo emite energía (Rayos X) para volver a su estado fundamental, esta energía de transición es característica del átomo y de los niveles que intervienen (por ejemplo, la E de transición de la capa L a la capa K en el Fe es distinta a la E de transición de la capa L a la capa K en el Pt). Se sabe que cada orbital tiene una cantidad discreta de energía que es característica para cada elemento. Por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular.

Tabla 5 Señales e información obtenida.

Evento	Señal	Información
Elástico	e- retrodispersados	Contraste por Z Contraste Topográfico
Inelástico	e- secundarios	Topografía superficial
	Rayos característicos x	Composición elemental
	E-Auger	Composición superficial
	Catodoluminiscencia	Concentración impurezas
Elástico transmitidos	E-transmitidos	Ultraestructura interna
	E-difractados	Cristalografía

CAPÍTULO IV

ÓXIDOS METÁLICOS DE ALUMINIO, CERIO Y ALUMINIO DOPADO CON CERIO APLICADOS EN OCVH DE FENOL

La disciplina tarde o temprano, vencerá a la inteligencia. Yokoi Kenji

CAPÍTULO IV

Óxidos metálicos de aluminio, cerio y aluminio dopado con cerio aplicados en OCVH de fenol

4.1 Introducción

La catálisis heterogénea tiene mucho interés para los científicos e ingenieros de todo el mundo, por sus avances significativos y perspectiva a futuro con aplicaciones en diferentes campos, desde telecomunicaciones hasta automotriz^{61,62}. Un hecho que demuestra este interés es el premio nobel de Química otorgado en 2007 al investigador alemán Gerhard Ertl, un pionero en el uso de las técnicas de la ciencia de superficie aplicado a este campo de la ciencia, lo que permitió un conocimiento más profundo de como ocurren las reacciones químicas en la superficie. Además, de que esta ciencia tiene un enorme impacto en la economía mundial, desde que más del 90% de los procesos químicos industriales utilizan catalizadores⁶³.

Se ha comprobado que existe una mutua influencia e interacción entre el medio que soporta (matriz) y el material soportado (fase activa). El desempeño catalítico no solo es afectado por el tamaño y forma de las nanopartículas depositadas, pues también es afectado por su dispersión. Una mayor dispersión de nanopartículas metálicas sobre un material soportado generalmente aumenta la actividad. Esta dispersión es fuertemente afectada por la naturaleza y estructura superficial del soporte. Para ello es esencial, entre muchos otros elementos, entender las propiedades estructurales y electrónicas de los soportes^{53,61,64}. Teóricamente, la superficie del soporte está cargada eléctricamente (en especial en superficies de óxidos hidroxilados como CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) y también de las nanopartículas del metal que afecta la manera cómo interactúan durante el proceso de adsorción en la síntesis, lo que finalmente determina el patrón de dispersión de las partículas sobre el soporte⁶⁵. Para catalizadores metálicos con soportes de óxidos en particular, el término “interacción fuerte metal-soporte” ha sido tradicionalmente usada para describir los cambios en la morfología de la fase metálica debido a la presencia de soportes oxidados. Lo que

apoya la teoría que el soporte también puede modificar las propiedades electrónicas de un metal adicionado e incluso el estado de oxidación de especies químicas en catalizadores soportados de óxidos metálicos. Por lo que, las propiedades de los catalizadores soportados pueden ser afectadas, que incluyen los cambios ya mencionados en las estructuras electrónicas de las especies adicionadas a través de interacciones con el soporte y efectos del tamaño de la partícula metálica, además de la nanoestructuración del mismo soporte, lo que provoca cambios en el mecanismo de reacción a través de la adición de nuevos sitios en el soporte. En la parte experimental, la finalidad es mejorar las propiedades de ambos, las especies y el soporte óxido y manipular las interacciones soporte-metal-metal para mejorar actividad catalítica y selectividad^{23,66}.

La ceria y los compuestos a base de ceria se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, como revestimientos protectores contra la corrosión y como catalizadores. En particular, es un elemento muy popular en aplicaciones catalíticas, por la capacidad de ceria para almacenar fácilmente, liberar y transportar oxígeno, lo que es responsable de sus propiedades catalíticas usadas en los catalizadores de tres vías para el tratamiento de gases del escape de un auto que implica la eliminación simultánea de NO_x , CO e hidrocarburos, que son los principales contaminantes a suprimir en el gas de escape, reacción de oxidación de CO, reacción de desplazamiento de gas-agua y en celdas de combustible. En el soporte Ceria se ha medido mediante técnicas de quimisorción, el conocido parámetro Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (CAO). La CAO es una importante propiedad para el desempeño de la ceria en reacciones de oxidación, con su habilidad de almacenar y liberar oxígeno dependiendo de las condiciones presentes en una reacción química. Esta propiedad ha sido relacionada con defectos estructurales, ya que la ceria puede cambiar fácilmente sus estados de oxidación, lo cual ha sido demostrado por la presencia de una variedad de fases no estequiométricas entre CeO_2 y Ce_2O_3 ^{67,68}. La oxidación o reducción de superficies de ceria han sido estudiados por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía de fotoelectrones ultravioleta (UPS) y espectroscopía de alta resolución de pérdida de energía de electrones (HREELS).

El dopaje de la ceria ha sido un método eficiente para mejorar niveles de vacancias de oxígeno e incrementar la conversión. Típicamente, la ceria se usa como soporte del catalizador en combinación con metales de transición, metales nobles y/o óxidos de metales de transición, aumentando el desempeño de la fase activa principal, ya sea actuando como un promotor, estabilizador o un co-catalizador ⁶⁶.

La γ - Al_2O_3 es uno de los más importantes catalizadores, y soporte de catalizadores ocupado en la industria automotriz y del petróleo. También es importante para la microelectrónica, donde ha sido ampliamente utilizado como un dieléctrico. Sus propiedades texturales o superficiales son deseables, por su alta área superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poro, y sus características propiedades ácido-base que son debidas a la composición química superficial^{69,70}. En general, para varios catalizadores de óxidos metálicos y soportes las propiedades ácido-base son de crucial importancia para un amplio rango de procesos catalíticos relevantes en la industria, particularmente en hidrocrackeo, oxidación, reducción e hidrogenación. Por ejemplo, si hay sitios fuertes ácido de Lewis en superficies sólidas, pueden facilitar la activación de enlaces polares en las moléculas adsorbidas sobre los mismos. La microestructura y la estabilidad de la alúmina depende fuertemente de los métodos de síntesis. Aún la elucidación estructural ha sido un reto debido a las grandes similitudes estructurales entre las alúminas de transición^{69,71,72}. Por lo tanto, en el caso de la Alúmina debido a su complejidad estructural, existe mucha discusión por sus sitios ácidos de Lewis y Bronsted, lo que la hace al igual que la ceria, una opción interesante como soporte. La síntesis de materiales compuestos por óxidos mixtos de cerio-aluminio podría favorecer la formación de un número mayor y diverso de sitios activos, con el correspondiente beneficio en la reacción.

Es por ello, que en este trabajo de investigación se ha seleccionado como soportes a la CeO_2 , Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (5 %) ya que presentan propiedades superficiales interesantes, que podrían afectar positivamente a los metales que se depositen sobre estos. La CeO_2 , Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ serán nombrados como Ce, Al, AlCe en posteriores líneas.

4.2 Experimental

4.2.1 Métodos de síntesis

El soporte AlCe se preparó por el método sol-gel. Los pasos a seguir fueron los siguientes:

- 1) Se colocó en un vaso de precipitado el trisecbutoxido de alúmina ($\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$), butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) y un agitador magnético. Se adicionó en un embudo de separación una mezcla de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con la cantidad necesaria de éste para obtener porcentaje de 5 % en peso, más agua estabilizada a pH 3 usando como medio el ácido acético (CH_3COOH).
- 2) Se abrió el paso del embudo para que constantemente vaya goteando hasta que éste quede vacío, este proceso toma aproximadamente 3 h, luego se mantiene la mezcla a una temperatura ambiente y en agitación constante durante 24 h hasta obtener el gel.
- 3) Seguidamente se pasó la muestra al rotavapor para extraerle el agua y butanol excedentes a una temperatura de 60 °C.
- 4) Se colocó en la estufa a 120 °C durante 12 h.
- 5) Se trituró la muestra, se virtió en un crisol el cual se introduce en una mufla para calcinarlo a 500 °C durante 12 h con una rampa de temperatura de 2°C/min.

Para el caso del soporte puro de Ce se realizaron los mismos pasos ocupados para la síntesis de AlCe, solo que eliminando la cantidad del trisecbutoxido de alúmina depositada en el vaso precipitado, y cambiando el medio ácido de la reacción por alcalino ocupando hidróxido de amonio. Además, para la alúmina pura, se realizaron los mismos pasos ocupados para la síntesis de AlCe, solo que eliminando la cantidad de nitrato de ceria depositada en el embudo de separación.

4.2.2 Condiciones de reacción

Las pruebas del grado de actividad de los catalizadores sintetizados en este estudio se llevaron a cabo en un reactor batch de 300 mL marca Parr, con las condiciones de 120°C, 10 bar y 1000 ppm de fenol. Se vaciaron 250 mL de solución de fenol en el reactor y se utilizaron 0.25 g de catalizador. Estas mismas condiciones fueron aplicadas para todos los materiales sintetizados. Las muestras líquidas se retiraron en un determinado periodo de tiempo y fueron analizadas por cromatografía gaseosa (CG) y Demanda Química de Oxígeno (DQO).

4.2.3 Técnicas de caracterización

4.2.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro

La fisisorción de nitrógeno se usó para establecer las isotermas de adsorción, la distribución de tamaño de poro y el área superficial específica. Las áreas superficiales de las muestras se determinaron a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196 °C en un Micromeritics Tristar 3020 II. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron a 400 °C durante 4 h. Los datos de adsorción fueron analizados utilizando el software ASAP 2020 basado en la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.2.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

Análisis de difracción de rayos X se utilizó para determinar composición de fases y para estimar el tamaño del cristalito de los polvos. La Difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo utilizando difractómetro D2 PHASER marca Bruker empleando fuente de radiación Cu K α ($\lambda=0.154$ nm) con un tiempo de análisis de 650 s. El tamaño promedio del cristal en el soporte fue estimado usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde D es el tamaño del cristal (nm), λ es la longitud de onda(nm), β es el ancho del pico a la altura media (radian) y θ es el ángulo de difracción seleccionado (radian). También se usó una ecuación adicional para el cálculo del tamaño promedio del cristal del óxido (dS_{BET}) reportada por Keav et al ²¹. El dS_{BET} se calcula a partir del S_{BET} , asumiendo que las partículas son esféricas semicristalinas:

$$d_{S_{BET}} = \frac{6V}{S_{BET}}$$

Donde V es el volumen específico del óxido o metal ($m^3 g^{-1}$) y S_{BET} es el Área Superficial Específica del óxido o metal en particular ($m^2 g^{-1}$).

4.2.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Los espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa en el rango de 200-900 nm con un accesorio de reflectancia difusa (integración acoplada a esfera) se obtuvieron con un con un espectrómetro Varian Cary 3000 que trabaja a temperatura ambiente. El compuesto de BaSO₄ se utilizó como referencia con un 100 % de reflectividad, para establecer la línea base.

4.2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras de los soportes de CeO_2 , Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre una cinta conductora de carbón de doble cara en una portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA. Las condiciones de análisis fueron a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X y 35000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScope™ Version 1.03A (JEOL TECHNICS LTD).

4.2.3.5 Calorimetría de Barrido Diferencial y Análisis TermoGravimétrico (CBD/ATG)

La Calorimetría de Barrido Diferencial y Análisis TermoGravimétrico (CBD/ATG) se realizaron en una atmósfera de aire seco utilizando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Las muestras estaban sin calcinar (secadas a 120 °C).

4.3 Resultados

4.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro

El área superficial específica (S_{BET}) y la porosidad desempeñan un papel crucial en la determinación de la difusión y el transporte de las moléculas en la reacción catalítica heterogénea de oxidación. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras de soportes Ce, Al y AlCe se muestran en la Figura 9. El Análisis de fisisorción de N_2 se realizó con el fin de determinar las áreas de superficie, el volumen total y tamaño de poros. Se observaron isothermas de adsorción-desorción similares con lazos de histéresis evidente a mayor presión relativa (P/P_0) para todas las muestras. Los soportes sintetizados tienen redes de poros usuales de isothermas tipo

IV con los lazos de histéresis de tipo H1 estrechos ^{73,74} que son asociados con la condensación capilar, presentada típicamente en los materiales mesoporosos tal como se define por la IUPAC. El ciclo cierra en P/P_0 cerca de 0.7 indicando mesoporosidad, probablemente debido a los poros generados por los espacios entre las partículas. Por otra parte, el ciclo de histéresis de Ce tiene un cambio ligeramente significativo hacia una presión relativa más baja, lo que refleja que posee un diámetro de poro más pequeño que el de Al y AlCe ⁷⁵.

Las propiedades texturales de los soportes son listados en la Tabla 6. El S_{BET} de la Ce es casi diez veces más pequeña que los valores medidos para Al y AlCe. El S_{BET} de la AlCe, tiene un valor ligeramente más alto al de Al, lo que indica que la adición de la Ce, no se deposita en la superficie interna del poro, o no provocó el colapso de estructuras porosas de Al, posiblemente se encuentra, finamente disperso, lo que aumenta ligeramente el S_{BET} . El tamaño de poro de estos soportes, se encuentran dentro de un intervalo de 14-18 nm, lo que demuestra, además, que son materiales mesoporosos.

Tabla 6 Área Superficial Específica (S_{BET}), Volumen de Poro (V_P), Tamaño de Poro (T_P), Tamaño de partícula del soporte (d_{SBET}).

Material sintetizado	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	T_P (nm)	d_{SBET} (nm)
Ce	27	0.086	14	31
Al	310	2	18	5.3
AlCe	321	1.880	16	1.7

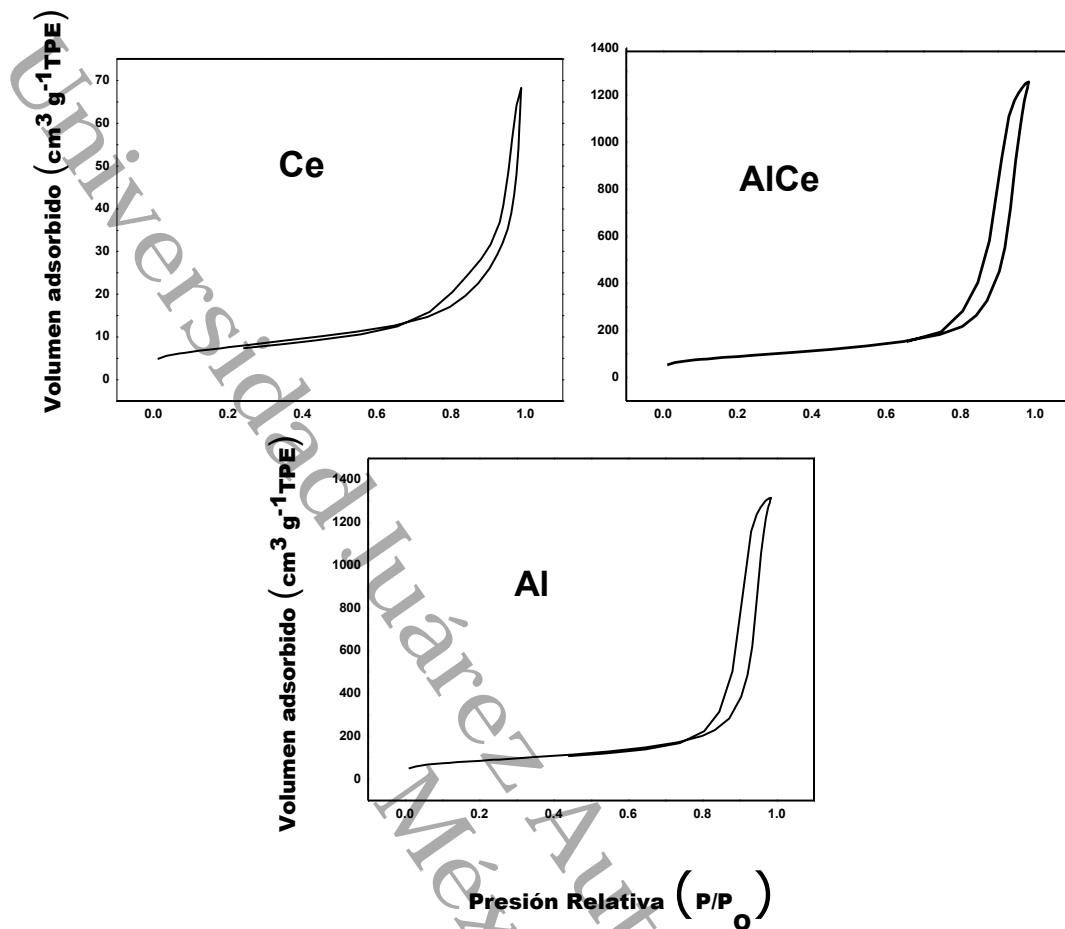


Figura 9 Isothermas de adsorción-desorción, de N₂ de los soportes Ce, AlCe y Al.

4.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

El patrón de DRX de la Al se observa en la Figura 10, tres picos intensos que se encontraron en 2θ en las posiciones 37.7° , 46.2° y 66.5° . Por mencionar algunos autores que presentaron este mismo patrón, utilizando una radiación de Cu K α , $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$, están De Rogatis et al. ⁷⁶ y Nevanpera et al ³⁹.

De Rogatis et al. ⁷⁶, confirmaron la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con baja cristalinidad del soporte, por la presencia de picos menos intensos y deformados o no claros.

Nevanpera et al. ³⁹, confirmaron la presencia de γ - Al_2O_3 , al comparar con los picos característicos de este material sintetizado por ellos, con el archivo JCPDS 088-0107. En la Figura presentada en su estudio se observan picos para γ - Al_2O_3 en: 32° , 37° , 39° , 45° , 61° y 67° , así como aquellos picos característicos para Cu, Pt y Au en este soporte.

Putrakamar et al. ⁴⁰, señalaron que γ - Al_2O_3 presentó 3 reflexiones a $2\theta = 37.2^\circ$, 45.6° and 66.9° m los cuales concuerdan con la norma de base de datos (JCPDS No. 10-0425).

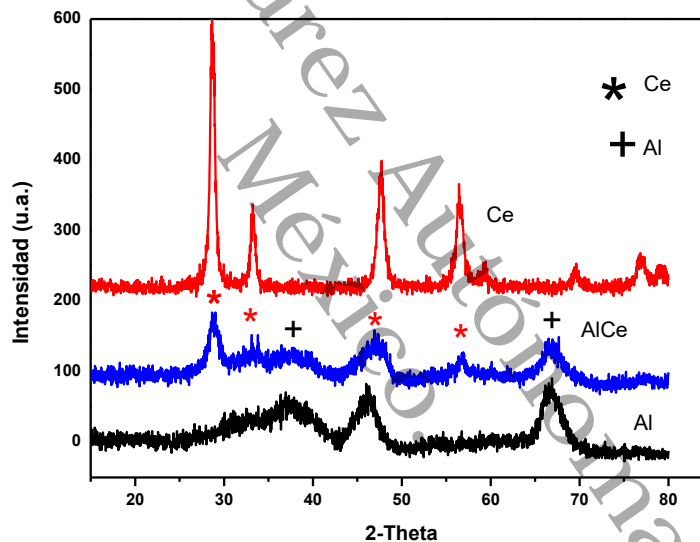


Figura 10 Patrón de Difracción de Rayos X para los soportes Ce, Al, AlCe.

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada y comparando con los espectros de estos autores, se ha llegado a la conclusión que, a partir del método de síntesis desarrollado en nuestro estudio, se obtuvieron nanocristales de Al_2O_3 en fase γ . También es posible apreciar, picos intensos característicos Bragg con índices de miller en (311), (400) y (440), con otros menos intensos en (220) y (222).

H. P. Pinto et al.⁷⁷ nos describió la fase γ - Al_2O_3 , como una espinela defectuosa y con el principal punto de discusión es la distribución de vacancias de cationes. En una hipotética espinela Al_3O_4 , dos tercios de Al^{+3} están coordinados octaédricamente a O (O_h) y un tercio tetraédricamente (T_d). En cambio, Al_2O_3 tiene una estructura espinela defectuosa y se construye la más pequeña celda estequiometría por apilamiento de tres celdas primitivas MgAl_2O_4 (grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$), sustituyendo todo el Mg por Al y finalmente extrayendo dos átomos de Al para generar vacancias. Dado que esta subred de aluminio posee 6 sitios T_d y 12 O_h por celda, entonces hay 17 posibles configuraciones no equivalentes para localizar 16 átomos en estos sitios. De éstos, cuatro tienen dos vacancias de Al sobre sitios T_d (T_dT_d), cinco muestran ambas vacancias sobre sitios O_h y ocho son mezclados (O_hT_d).

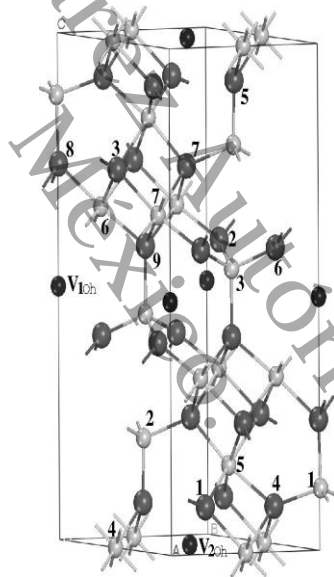


Figura 11 Estructura de cristal predicha para γ - Al_2O_3 . En la figura, las esferas blanca, gris y negra representan Al, O y V_{Oh} .⁷⁷

I. Nastova et al.⁷⁰ ampliaron un poco más la descripción, al mencionar que las capas de oxígeno tienen empaquetamiento cúbico. Los iones de aluminio son situados en intersticios octaédricos y tetraédricos, de manera que en la celda unitaria de γ - Al_2O_3 , un noveno de las posiciones de aluminio, que deberían ser ocupados en la estructura ideal (perfecto) espinela, están vacantes.

M. Digne et al.⁷¹ señalaron que la estructura cristalográfica precisa de γ -alúmina está aún en debate. La γ -alúmina es una alúmina de transición metaestable obtenida mediante calcinación de un boehmita γ -AlOOH alrededor de 450 a 500 °C. El modelo a granel presentado en su estudio se ha tomado de su investigación teórica anterior de la calcinación de boehmita, el precursor hidratado de γ -Alúmina. Partiendo de la estructura en capas de boehmita γ -AlOOH, el proceso de deshidratación conduce al colapso de las hojas γ -AlOOH a lo largo del eje b, junto con el corte a lo largo del eje a. La estructura resultante muestra una subred CCC de átomos de oxígeno, observado en γ -alúmina por DRX Análisis. Esta subred genera sitios intersticiales octaédricos y tetraédricos, a los que pueden difundirse los átomos de aluminio. Una selección amplia de distribuciones de átomos de aluminio en esta matriz atómica de oxígeno fue simulada en los experimentos realizados por este grupo, y la estructura más estable con 25% de aluminio tetraédrico fue seleccionada como el mejor modelo para γ -alúmina.

Por lo discutido, en los artículos se puede observar que la estructura γ -Al₂O₃, es muy compleja, y que todavía se necesitan más investigaciones que definan con precisión su estructura, pero aun así con lo ya realizado por los investigadores, nos permiten visualizar en general, su estructura particular, la cual consiste grosso modo de una estructura CCC de red de oxígenos, con un porcentaje variado de sitios octaédricos y tetraédricos de Al⁺³ y vacancias de Al⁺³.

El patrón DRX de la Ce se observa en la Figura 10, con 8 picos que se encontraron en 2θ en las posiciones 29°, 33°, 47°, 56.5°, 59°, 69.6°, 77°, 99°. Estos picos típicos representan los índices de los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420).

Nevanpera et al.³⁹ confirmaron la presencia de Ce, al comparar con los picos característicos de este material sintetizado por ellos, con el archivo JCPDS 043-1002. Con la gráfica DRX presentada en su estudio se observaron picos para Ce en: 29°,

31°, 47°, 56.5°, 58°, 69°, 77° y 80°, así como identificaron picos de difracción característicos para Cu, Pt y Au en este soporte.

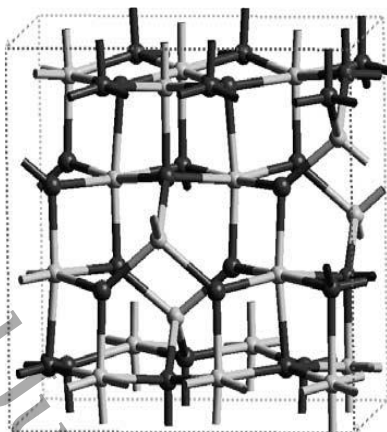


Figura 12 Celda unitaria para γ -Al. Esferas negras son iones de oxígeno, esferas grises, son iones de aluminio. ⁷¹

Saidina Amin et al.⁷⁸ señalaron que Ce pura presentó patrones DRX correspondientes a la estructura cúbica fluorita con bandas intensas en 28.6°, 33.1°, 47.5° y 56.4° que representa los índices de los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente.

Zhang et al. ⁷⁹, analizaron muestras con difracción de rayos X usando, un difractómetro de Rayos-X Philips PRO (Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154$ nm). Estas reflexiones DRX bien definidas las asignaron a la estructura de la fluorita cúbica (grupo espacial: Fm-3m, JCPDS 34-0394) de Ce.

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada y comparando con los espectros de los autores descritos arriba, se ha llegado a la conclusión que, a partir del método de síntesis desarrollado, se obtuvieron nanocristales de Ce en fase fluorita.

T. Desaunay et al. ⁶⁸ describieron una estructura de fluorita como una celda cúbica centrada en la cara con grupo espacial Fm-3m y un parámetro de red, medido

experimentalmente de 5.411 Å. En este artículo nos mostró la celda unitaria convencional, presentada en la Figura 13. Los átomos de Ce están en la esquina del cubo y están coordinados por ocho átomos de oxígeno equivalentes del vecino más cercano, mientras que los átomos de O son tetraédricamente coordinados por 4 de Ce. También en su estudio calculan parámetros de red de Ce en volumen obtenidos utilizando mRSC pseudopotencial y varios métodos DFT con valores reportados entre 5.52-5.39 Å.

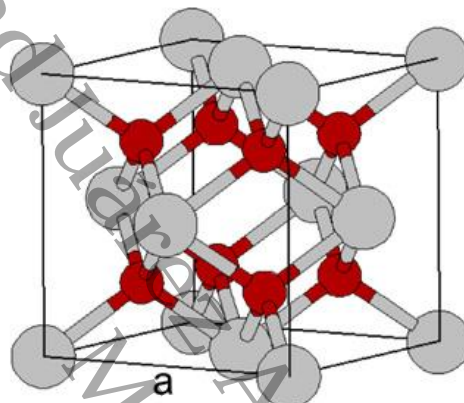


Figura 13 Celda unitaria para Ce fluorita. Esferas rojas son aniones de oxígeno, esferas grises, son cationes de Ce. ⁶⁸

K. Fukui et al.⁶⁷ igualmente describieron la estructura de fluorita cúbica (CeO_2) con un constante de red de 0.541 nm. Cada catión de Ce^{+4} está rodeado por ocho aniones de O^{2-} equivalentes que forman las esquinas de un cubo, y cada anión está rodeado por cuatro cationes en un tetraedro. Los cationes Ce^{+4} ocupan posiciones de una celda unitaria CCC. Estos investigadores determinan mediante cálculos teóricos que una superficie (111) es la más estable entre los planos de bajo índice de CeO_2 .

D. R. Mullins et al.⁸⁰ nos mencionaron que CeO_2 totalmente oxidada tiene la estructura cristalina de la fluorita (CaF_2). Como se muestra en Figura 14, ellos señalan que los cationes de la Ce^{+4} son dispuestos en una estructura cúbica centrada en la caras con los aniones O^{2-} incrustados dentro de la celda unitaria en una disposición cúbica simple. Los cationes de Ce^{+4} se unen a ocho vecinos más cercanos de O^{2-} , mientras

que los oxígenos están unidos tetraédricamente a cuatro vecinos más cercanos de Ce. Además, señalaron que, aunque los cationes Ce^{+4} ocupan sitios similares a CCC no tienen empaquetamiento cerrado con respecto a sus vecinos más cercanos de Ce. La forma estable del sesquióxido totalmente reducida, o Ce_2O_3 , es hexagonal, con un grupo espacial $P3m1$. En la estructura descrita anteriormente, los cationes de Ce^{+4} se coordinan a siete aniones de O^{-2} , con cuatro oxígenos más cerca que los otros tres. Sin embargo, ha quedado bien establecida que composiciones intermedias de CeO_{2-x} con $0.5 < x \leq 0$ tienen una estructura basada en una red fluorita con los cationes Ce^{+4} manteniendo las posiciones CCC y vacancias de O^{-2} distribuidas aleatoriamente u ordenadas dependiendo la composición y temperatura.

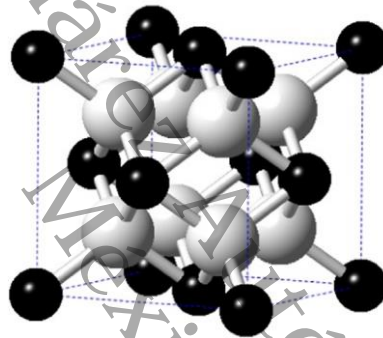


Figura 14 Celda unitaria para CeO_2 fluorita. Esferas blancas son aniones de oxígeno, esferas negras, son cationes de Ce. ⁸⁰

El patrón DRX de la AlCe se observa en la Figura 10, con 6 picos que se encontraron en 2θ en las posiciones 29° , 33° , 37° , 47° , 56.5° , 67° .

Pachatouridou et al.⁸¹, señalaron los picos de difracción característicos de fases γ -Al puro (37.7° , 46° , 67°) y fase Ce (33.3° , 47.5° , 56.4° , 76.5°), según lo revelado por su difractograma DRX correspondiente. Los picos de difracción señalados en la gráfica hecha por este grupo de investigadores, tiene las mismas posiciones de los señalados en nuestro estudio.

Saidina Amin, et al. ⁷⁸, señalaron que el desplazamiento ligero en picos de difracción de una mezcla de óxidos en los soportes en comparación al puro, indica la inserción de iones del dopante o huésped en la red del anfitrión.

Lu et al. ⁸², presentaron una gráfica del patrón de Difracción de Rayos X para Al dopada con ceria, señalando en ella picos característicos para γ -Al₂O₃ (37.5°, 46.8° y 66.7°) y CeO₂ (28.6°, 33.1°, 47.4° y 56.3°). Estos resultados son casi iguales a los obtenidos en este estudio, en el que también indicamos picos característicos de ambas fases cristalinas en el soporte sintetizado.

El hecho de que los patrones DRX, para los materiales compuestos, muestren picos bastantes amplios, para la ceria, sugiere que esta presenta un caso de partículas finamente divididas (Khalil et al. ⁸³).

Por último, podemos concluir que el dopaje de la ceria permitió estabilizar la estructura de γ -alúmina, de acuerdo al pico intenso de la ceria en 29° hubo una disminución del tamaño de partícula en comparación a ceria pura. Además, de acuerdo al pico intenso de la γ -alúmina dopada con ceria en 66.5° hubo una disminución del tamaño de partícula en comparación a alúmina pura. Esto último, puede ser atribuido a cambios menores en las dimensiones de la estructura de soporte del óxido mixto.

4.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Los espectros de UV-vis (RD) de Ce, Al y AlCe preparadas por el método sol-gel se muestran en la Figura 15. Se observan varios máximos de bandas de absorción en la región UV entre 200 y 400 nm. En el patrón presentado, las bandas de la Ce pura están en: 260, 325 y 352 nm, en cambio para la Al no presenta bandas de absorción. En el caso de AlCe, se observa que la adición de la Ce, le permitió adquirir propiedades semiconductoras. La Al dopada con Ce sintetizada en este estudio, presenta bandas de absorción a 313 y 352 nm.

El ligero cambio en la posición de la banda de absorción de la Ce de 325 a 313 nm cuando es dopada en la alúmina, nos indica una disminución del tamaño de partícula de ceria, en el material compuesto de AlCe, lo que corrobora lo discutido en el DRX.

De acuerdo a lo discutido por Zaki et al. ⁸⁴, los dos picos en posición más alejada pueden ser causados por transferencia de carga $Ce^{+4} \leftarrow O^{-2}$ (278 nm) y transiciones entre bandas (313 nm), mientras que la máxima a 255 nm es más probable debido a transferencia de carga $Ce^{+3} \leftarrow O^{-2}$. Este grupo de investigación analiza polvos con 3 y 10% en contenido en peso de ceria sobre sílice y atribuyen la eliminación de la banda de absorción (a 255 nm) que proviene de la transferencia de carga de $Ce^{+3} \leftarrow O^{-2}$, a que ya no hay defectos de red que crean Ce^{+3} . Ellos describen a la alúmina como una matriz electrónicamente dura, y que eso afecta posiblemente, a la ceria en alúmina, al no poder ganar fácilmente electrones, ya que se encuentra dispersada iónicamente, en vez de clusters de ceria o especies agrupadas de ceria, que si le dan la propiedad de ganar electrones y pasar de Ce^{+4} a Ce^{+3} .

El grupo de investigación de Tsoncheva et al. ⁸⁵ señalaron que el espectro UV-vis de CeO_2 pura H, sintetizada en su estudio, fue representado con división en la absorción a 240, 285 y 330 nm, que se puede atribuir a $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$, $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$, transferencia de carga y las transiciones entre bandas, respectivamente. Esta última banda, también la relacionaron con sitios defectuosos en la red.

Renuka et al. ⁸⁶ identificaron en el espectro UV-Vis DR de la Ce dos picos prominentes uno a 250 nm y otro alrededor de 315nm, además de un pico muy pequeño en comparación de los primeros dos. Estos picos se atribuyen a las mismas bandas de absorción, de lo discutido anteriormente. Las posiciones de estas bandas de absorción de este estudio, son similares a las presentadas en esta investigación.

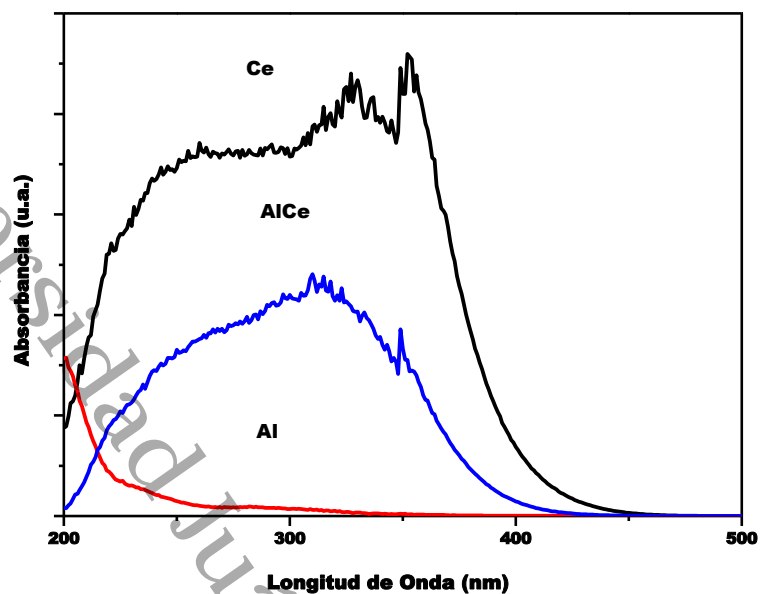


Figura 15 Espectro UV-Vis con Reflectancia Difusa para los soportes Ce, Al, AlCe (5 %).

Putrakumar et al.⁴⁰ señalaron que los picos presentes en el UV-Vis de la Ce son bandas de transferencia de carga. Estos investigadores sintetizaron γ - Al_2O_3 , pero no discutieron acerca del espectro de la alúmina, solo presentaron el gráfico que es igual al obtenido en nuestro estudio.

El espectro de Reflectancia Difusa obtenido por Lin et al. mostró que en el caso del soporte puro de gama alúmina no hay bandas de absorción de energía en el rango UV-Vis.

Por lo que podemos concluir que los soportes sintetizados presentaron las bandas características de la Ce y la Al, en el caso de la Ce, las de transferencia de carga para Ce^{4+} y Ce^{3+} . Además, posiblemente Al dopada con Ce, presente pocos sitios defectuosos en la red, debido a las vacancias de oxígeno, en comparación a la Al pura.

Los valores de energía de banda prohibida (E_g) para Ce pura oscilan entre 2.8 – 3.2 eV. En el caso de AlCe, se ha reportado un E_g de 3.25 eV con un contenido de 20 % de Ce. Al es un material dieléctrico, por lo que tendrá valores mucho más altos de E_g . Estos datos apoyan las propiedades ópticas observadas experimentalmente, en donde la Ce mejora las propiedades conductoras de Al, en el soporte mixto AlCe.

4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 16 se muestra la imagen MEB registrada sobre un área extensa seleccionada aleatoriamente en la muestra de la Ce, en ella se puede observar una superficie poco rugosa, heterogénea con presencia de porosidad. Las composiciones químicas por elemento, mapeo elemental y perfil de composición son analizadas por Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

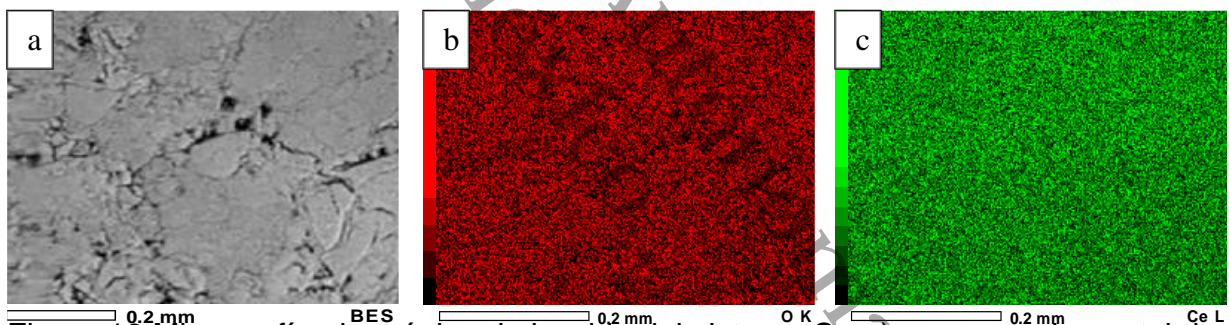


Figura 16 Micrografía electrónica de barrido del sistema Ce a) y mapeo elemental de b) Oxígeno y c) Cerio.

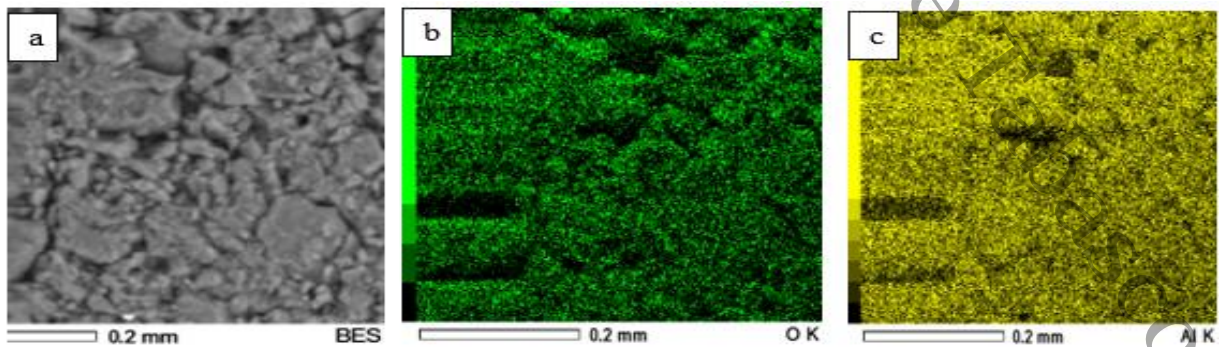


Figura 17 Micrografías electrónicas de barrido de a) Al y, mapeo elemental de b) Oxígeno y c) Aluminio.

Se observa con el mapeo de los elementos químicos que existe una distribución uniforme de la Ce y el O. Lo que confirma que el método sol-gel usado fue efectivo para promover características estructurales favorables para la superficie del soporte, por lo que la Ce, tiene características útiles para una fase continua o matriz de los catalizadores.

En la Figura 17 se muestra la imagen MEB registrada sobre un área extensa seleccionada aleatoriamente de la muestra de la Al, en ella se puede observar una superficie más rugosa, heterogénea y con mayor porosidad en comparación a la ceria.

4.3.5 Calorimetría de Barrido Diferencial y Análisis TermoGravimétrico (CBD/ATG)

En la Fig. 18 se observan picos endotérmicos y exotérmicos para la alúmina pura calcinada a 500 °C, para el caso de los endotérmicos observamos cuatro posiciones en 56.25 °C, 143.75 °C, 181.25 °C, 406.25 °C; además de un pico intenso exotérmico de 168.75°C. Para Al se observó una pérdida de peso de 30 %.

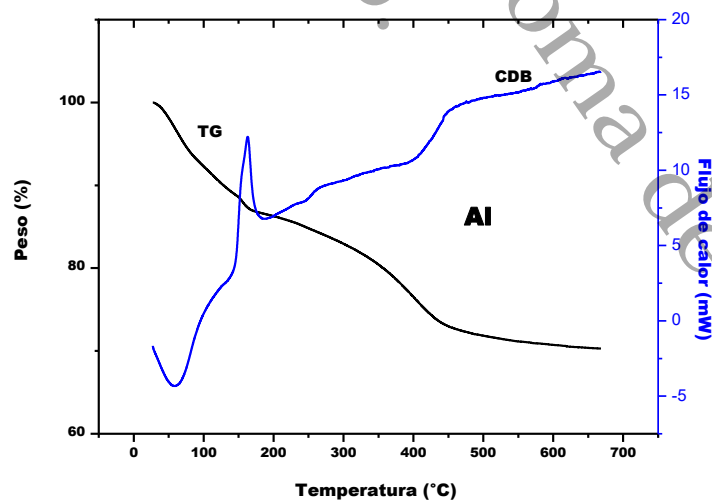


Figura 18 Análisis CDB-TG para el soporte Al.

En el estudio realizado Khalil et al.⁸³, mostraron resultados TG, ellos indicaron que el valor de pérdida de peso (47.5 %) registrado para alúmina sin calcinar, secada a 110 °C (llamada BLA110) a través de su descomposición en Al, es menor que la pérdida de peso teórica (67.5 %) para la formación de Al a partir de hidrato de hidróxido de carbonato de aluminio y amonio (llamada AACHH).

Pero más alta que la pérdida de peso teórica (15.0 %) requerida para la descomposición de boehmita en Al.

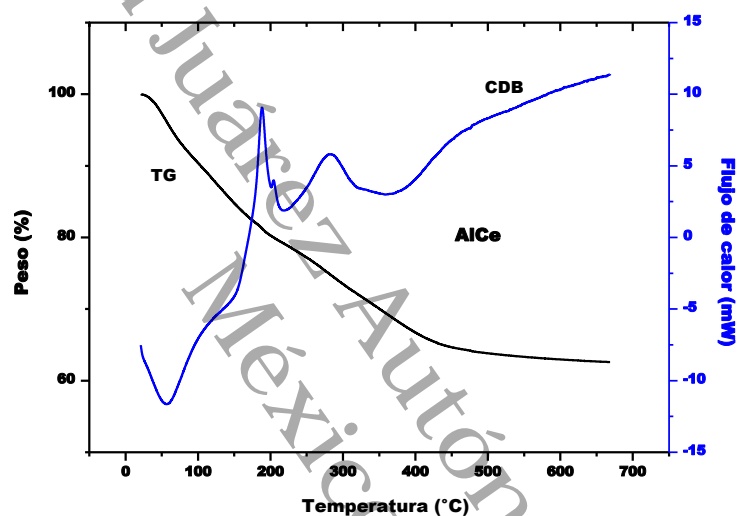


Figura 19 Análisis CDB-TG para el soporte AlCe.

Por el contrario, para AlCe (Fig. 19), en el caso de los endotérmicos observamos cinco posiciones en 56.25 °C, 156.25 °C, 198 °C, 218.75 °C, 362.5 °C; además de tres picos exotérmicos en 193.75 °C, 200 °C, 281.25 °C, la forma de los picos es muy similar entre Al y AlCe al 5 %, con un pequeño cambio en las posiciones de temperatura, es decir, en el proceso inicial de descomposición térmica, que incluye dos picos endotérmico y un pico intenso exotérmico en ambos materiales, pero a partir del tercer pico endotérmico a 181.25 °C en la Al, cambia este último pico a exotérmico a 200 °C para AlCe y aparece un pico exotérmico y endotérmico adicionales, en comparación a la Al pura calcinada. Estas observaciones son similares a lo reportado por Khalil et al.⁸³, atribuyendo este comportamiento a la presencia del precursor de ceria.

Para la Ce (Fig. 20), se observan cinco picos endotérmicos a 65.63 °C, 218.75 °C, 237.8 °C, 250 °C y 262.5 °C; así como dos picos exotérmicos a 225 °C y 243.75 °C.

En el caso del pico a 56.25 °C para Al y AlCe, y con Ce al 65.63 °C se relacionada con la eliminación de agua cristalizada, esta afirmación es apoyada por lo que mencionaron Chandradass, et al ⁸⁷.

La descomposición térmica atribuida a la eliminación de residuos orgánicos, o en algunos casos por presencia de iones nitrato en la red del gel se reporta por diversos autores a partir de 200 a 500°C, y es asociada con efectos exotérmicos y endotérmicos. Este proceso de descomposición implica pirolisis o combustión con una rápida formación de grandes cantidades de productos gaseosos NO₂, CO, NH₃, CO₂ y H₂O que ocurren durante el calentamiento de los precursores (Chandradass et al. ⁸⁷ y Khalil et al. ⁸³). En el caso de los materiales compuestos por AlCe se observa los picos de pérdida peso relacionado con la descomposición térmica en posiciones similares. Para Al desde 143.75 °C hasta 666 °C, AlCe desde 156.25 °C hasta 668 °C, para Ce desde 218.75 °C hasta 369.3 °C.

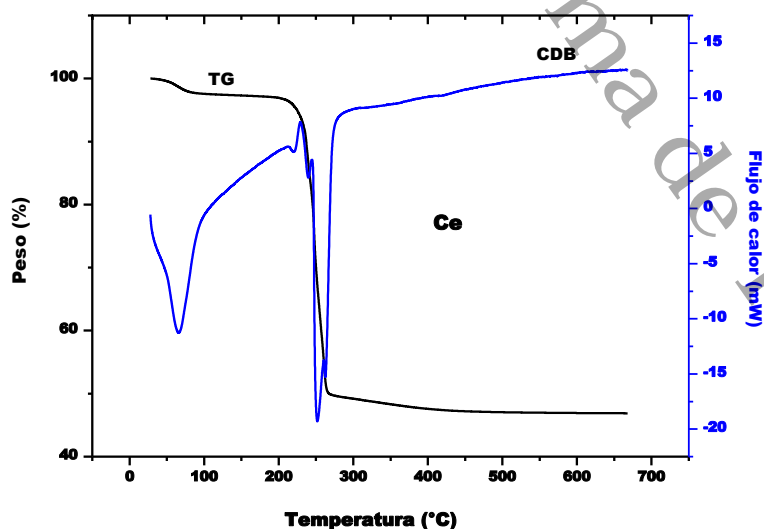


Figura 20 Análisis CDB-TG para el soporte Ce.

La Figura 21 presenta un esquema de las diferentes transformaciones químicas que sufren los materiales involucrados en la síntesis por sol-gel de los soportes Al, Ce, AlCe, desde los precursores de las sales de nitrato de cerio y ter-butóxido de aluminio hasta los óxidos metálicos.

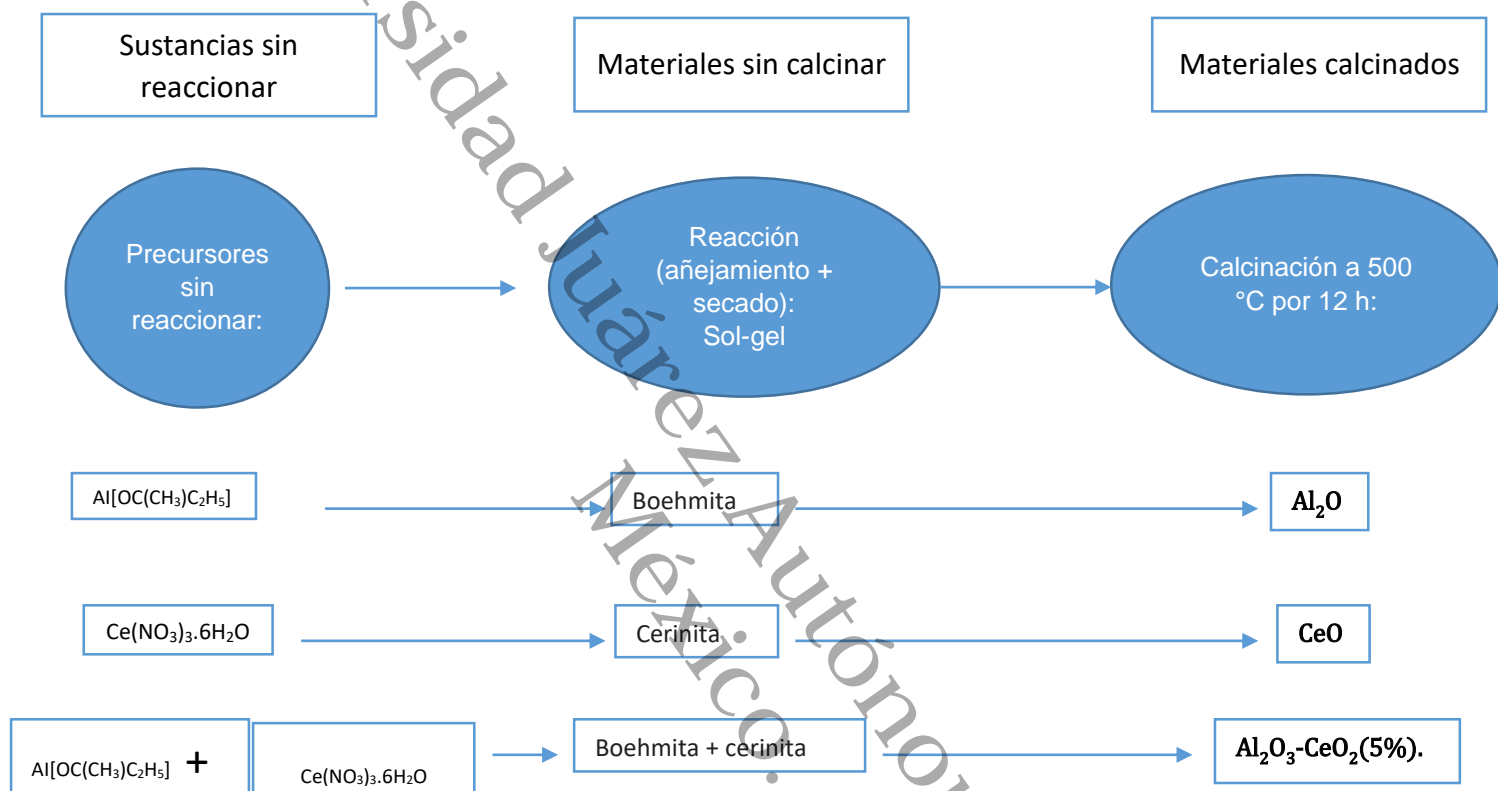


Figura 21 Esquema que representa las transformaciones en el método sol gel.

4.3.6 Actividad de los soportes Al, Ce y AlCe en la OCVH de fenol

Los experimentos OCVH para Al, Ce y AlCe se realizaron empleando condiciones de reacción de 1000 ppm de concentración inicial de fenol, presión parcial de oxígeno de 10 bar y 120 °C, y los resultados se muestran en Figura 22.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

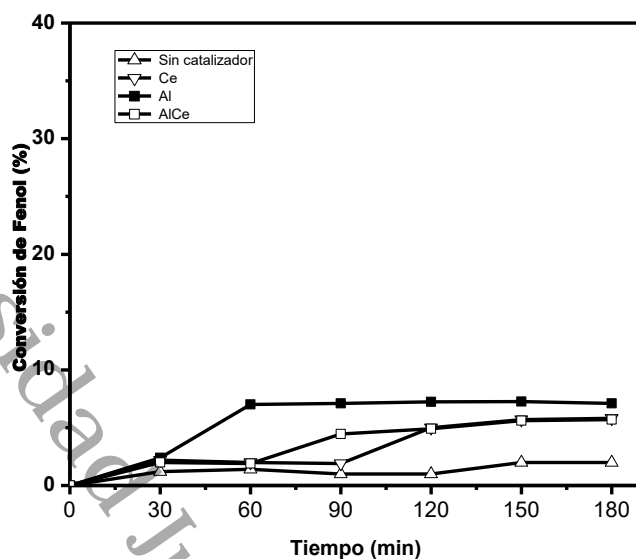


Figura 22 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para soportes Al (■), Ce (▽), AlCe (*). Se incluye el experimento blanco sin catalizador (Δ).

En la Figura 23 se puede ver que se obtiene alrededor del 5-6 % de conversión de DQO en la OCVH de fenol sobre Al y AlCe, lo que indica que tienen una actividad muy baja, en las condiciones de reacción planteadas en nuestro estudio.

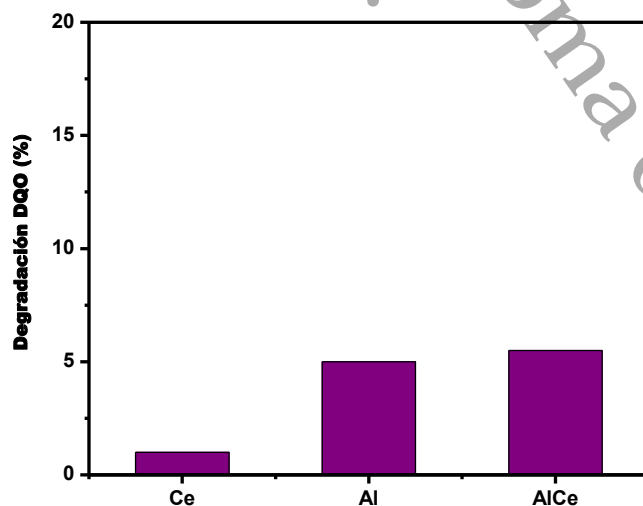


Figura 23 Degradación de DQO a través de OCVH para soportes.

4.4 Conclusión

La degradación de fenol fue despreciable sin catalizador, de tan solo 1 % en conversión de fenol. Los valores de actividad para los soportes también son despreciables con un máximo de 7 % en conversión de fenol para Al y 6 % en conversión o degradación de DQO para AlCe, aunque estos soportes presentan conversión baja, poseen características favorables para ser usados como soportes, como ser mesoporosos tanto para Al, Ce y AlCe, además, S_{BET} alta para el caso de Al y AlCe, con presencia de defectos estructurales, es decir, vacancias de oxígeno para el caso de Ce y AlCe. Por lo anterior, serán soportes efectivos para las fases activa de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, que se estudiarán en el capítulo V y VI.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO V

CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN SOPORTADOS EN Al, Ce Y AlCe: Cu Y Ni APLICADOS EN OCVH DE FENOL

Así también la fe, si no tiene obras, es muerta en sí misma. Santiago 2:17

CAPÍTULO V

Catalizadores de metales de transición soportados en Al, Ce y AlCe: Cu y Ni aplicados en OCVH de fenol

5.1 Introducción

Los tratamientos convencionales de aguas residuales tienen el objetivo principal de eliminar los contaminantes, pero en ocasiones estas tecnologías, que incluyen a los tratamientos fisicoquímicos y biológicos, son ineficaces cuando las corrientes de aguas residuales contienen Compuestos Orgánicos Refractarios (CORs)^{88,89}, los cuales son moléculas orgánicas que persisten en su estructura molecular incluso después de la aplicación de tratamientos convencionales, debido a que los microorganismos responsables de destruirlas no son capaces de degradar a estos compuestos al ser tóxicos, peligrosos y no biodegradables. La Oxidación por Vía Húmeda (OVH) es un proceso de oxidación avanzada tecnológicamente viable y eficiente para tratar una variedad de contaminantes orgánicos en aguas residuales, entre ellos los CORs^{90,91}. Durante la OVH, los contaminantes orgánicos se oxidan parcialmente en intermedios biodegradables o se mineralizan en dióxido de carbono y agua (si se logra la oxidación completa), bajo temperatura (125-320 °C) y presión severa (0.5 -20 Mpa). Por el contrario, en el proceso de Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH), el COR se oxida utilizando un catalizador sólido en presencia de una especie activada de O₂, generalmente a temperaturas suaves de 125-250 °C y presiones de 10-50 bar^{29,92}. Desde el punto de vista económico, todavía es necesario mejorar las condiciones de reacción a temperaturas y presiones lo más suaves posibles, estableciendo simultáneamente una alta actividad catalítica y estabilidad a largo plazo de catalizadores heterogéneos.

El fenol a menudo se elige como un contaminante modelo en muchas investigaciones de OCVH porque ha sido catalogado como un contaminante prioritario debido a su toxicidad y resistencia a la biodegradabilidad, siendo una materia prima importante ampliamente utilizada en industria de colorantes, farmacéuticas y petroquímicas, entre otras^{93,94}. Es un subproducto de la oxidación o intermedio de muchos compuestos aromáticos. Sin embargo, debido a su efecto bactericida, no es posible tratar aguas

residuales fenólicas altamente concentradas utilizando métodos convencionales (biológicos)^{95,96}. Varios autores han descrito el mecanismo de reacción de la oxidación catalítica del fenol acuoso indicando entre otros intermediarios catecol, hidroquinona, ácido oxálico, ácido acético, entre otros ácidos orgánicos y alcoholes aromáticos^{19,97}. Además, debido a la adición de cloro durante el tratamiento terciario convencional, en el agua tratada también puede producir compuestos carcinogénicos y mutagénicos, como el clorofenol y el policlorofenol. Por lo tanto, la eliminación segura de las aguas residuales que contienen compuestos fenólicos se está convirtiendo en una cuestión de investigación con la creciente preocupación por el medio ambiente y la salud humana^{7,17}. En consecuencia, el desarrollo de tecnologías efectivas para tratar las aguas residuales industriales es crucial.

En este estudio probamos CeO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, para evaluar el efecto de la naturaleza del soporte en el comportamiento catalítico de Cu y Ni para OCVH de fenol en condiciones suaves. El soporte ceria presenta una estructura cúbica de tipo fluorita, se describe como una celda unitaria Cúbica Centrada en la Cara (CCC) con grupo espacial Fm-3m donde los cationes Ce^{+4} están en la esquina del cubo y están coordinados por ocho aniones O^{-2} equivalentes más cercanos, mientras que los aniones O^{-2} están coordinados tetraédricamente por 4 cationes Ce^{+4} , pero esta estructura muestra grandes desviaciones de su composición estequiométrica de CeO_2 . El Cerio es un elemento de tierras raras y es además un soporte reducible^{98,99}. Es bien conocido por su propiedad redox única llamada ciclos redox, que resulta de su capacidad de almacenar oxígeno en condiciones de exceso de oxígeno y liberar oxígeno en condiciones deficientes, debido a los sitios redox efectivos $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ que permiten el intercambio de oxígeno a través de la vacancia de oxígeno. Estas vacancias de oxígeno son defectos puntuales en la estructura reticular de CeO_2 , se relacionan con la especie Ce^{+3} y determinan la capacidad de almacenamiento de oxígeno de CeO_2 , el potencial redox y la movilidad del oxígeno. Además, ceria puede usarse como un depósito de transferencia de electrones en un catalizador debido a sus orbitales d vacíos¹⁰⁰⁻¹⁰².

El cerio y sus óxidos compuestos, independientemente de formas soportadas o no soportadas, han recibido una enorme atención recientemente debido a su papel crucial en varias aplicaciones catalíticas de importancia ambiental incluyendo reacción de reformado con vapor^{103,104}, oxidaciones catalíticas de compuestos orgánicos^{25,105}, reacción de desplazamiento agua-gas⁴¹, reacción Oxidación Preferencial (OxPr-CO)^{102,106}, así como oxidación catalítica de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)¹⁰⁷. Se ha utilizado como soporte de metales nobles (Au, Pt, Ag, Ru, Rh) porque es capaz de mantener una alta dispersión de metales y óxidos y favorecer la transferencia de oxígeno del metal al soporte y viceversa^{23,102}. Los metales nobles han mostrado una alta actividad intrínseca pero una baja disponibilidad de oxígeno superficial, que se supera con el uso de soportes reducibles como la ceria, que proporcionan oxígeno para la reacción y aumentan significativamente el rendimiento de estos sistemas^{106,108}. De hecho, previamente, el grupo de investigación demostró que la ceria promueve una reducción mejorada de Ag debido a un fenómeno complejo, que incluye el aumento de la concentración de Ce^{+3} en relación con Ce^{+4} y su relación con la Interacción Fuerte Metal-Soporte (IFMS)²³.

Con respecto al soporte gamma-alúmina ($\gamma-Al_2O_3$), este posee una red de espinela defectuosa con apilamiento cúbico compacto de capas de oxígeno. Los iones de aluminio se encuentran en intersticios octaédricos y tetraédricos, por lo que en la celda unitaria de $\gamma-Al_2O_3$, una novena parte de las posiciones de aluminio, que estarían ocupadas en la estructura de espinela ideal (perfecta), están vacías^{71,109}. La $\gamma-Al_2O_3$ es un soporte tradicional que tiene sitios ácidos y sitios básicos de Lewis, también se ha usado ampliamente como material de soporte catalítico debido a que tiene mayor área superficial, bajo costo y estabilidad térmica bajo condiciones de reacción⁶⁹⁻⁷¹.

La influencia del catalizador es esencial para obtener una alta actividad catalítica. Además, el comportamiento catalítico del catalizador de metal soportado para reacciones de oxidación de COR puede estar fuertemente influenciado en específico por la naturaleza del soporte debido a que este modifica las propiedades de la fase activa, como su reducibilidad, dispersión, grado de interacción con el metal, entre otros. De hecho, el uso de un soporte específico ha producido diferentes resultados

catalíticos^{23,39,108}. Por lo tanto, el soporte puede actuar como un promotor de base para la fase activa con el fin de mejorar el rendimiento catalítico.

Los catalizadores sólidos reportados en la literatura usados en la oxidación de contaminantes del agua pueden clasificarse en cuatro grupos, óxidos metálicos soportados, óxidos metálicos no soportados, metales soportados y mezclas de metales y óxidos metálicos^{16,18,29,37}. El tipo de metal soportado se compone principalmente de metales nobles y metales base. Estos también son muy importantes para influir en la actividad del catalizador^{28,32,92,110}. Los metales nobles como Pt, Ag, Au, Ru, Pd, Rh y Pt son elementos muy activos para las reacciones de oxidación, revelan altas actividades y estabilidad de excelencia, sin embargo, el alto costo y la disponibilidad limitada pueden disminuir la aplicabilidad^{24,36,55,88,94,111}. Los catalizadores base son sistemas más interesantes y se han investigado mucho para mejorar la estabilidad ya que al poseer bajo costo en comparación con los metales nobles son una opción económica, también son activos, pero menos estables, sufren de deposición de carbono y lixiviación del metal. Por lo tanto, el dopaje de metales de transición baratos como Ni y Cu es una excelente opción para OCVH en lugar de metales nobles¹¹²⁻¹¹⁵. El precio más económico de cobre en comparación con los metales nobles hace que el metal de transición sea un candidato prometedor para una variedad de aplicaciones. Además, CuO es un buen transportador de transferencia de O₂, que por lo tanto tiene el potencial de ser utilizado en OCVH^{41,99}. Los nanomateriales de óxido de cobre son materiales prospectivos para una variedad de reacciones importantes que incluyen Oxidación de CO e Hidrocarburos,^{46,116,117} Oxidación Preferencial de CO^{42,102,106}, reacción de Desplazamiento Agua-Gas para la conversión completa de óxidos de carbono a metano^{41,106}, Oxidación Catalítica vía Húmeda con Peróxido²⁷ y Oxidación Catalítica vía Húmeda de solución de fenol³³.

Los sistemas basados en Ni igualmente han atraído más atención debido a su menor costo, con actividad y selectividad similar de los catalizadores metales nobles soportados para reacciones con Reformado con Vapor, especialmente si el Ni está muy disperso sobre el soporte^{54,118,119}. El Ni se ha usado principalmente para las reacciones de Reformado con vapor y pobremente para las reacciones de

oxidación^{54,82,120,38,121}. Sin embargo, según nuestro conocimiento, el uso de Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/Al₂O₃-CeO₂ con nanocaracterísticas para la OCVH de fenol en condiciones suaves no ha sido reportado en la literatura, por lo que existió un gran interés en investigar este sistema nanoestructurado, para esta aplicación en particular.

La impregnación tradicional, es el método de síntesis de catalizadores monometálicos que nuestro grupo de trabajo seleccionó para preparar los catalizadores soportados de Cu y Ni. Este se lleva a cabo cuando un precursor de sal se disuelve en agua y las especies de iones metálicos se adsorben en el soporte y se agitan durante varias horas para mantener el pH. Sin embargo, la interacción entre el catión metálico y el soporte es débil, lo que da como resultado una agregación de partículas, baja dispersión de metales y baja carga de metal en la superficie del soporte, lo que a su vez disminuye la actividad y la estabilidad del catalizador¹²²⁻¹²⁴. Por lo tanto, otro objetivo importante de esta contribución es mejorar el proceso de impregnación tradicional para favorecer la formación de especies ideales para OCVH. Por esta razón, proponemos utilizar el método de impregnación húmeda con urea teniendo en cuenta la influencia determinante del pH sobre la naturaleza exacta de la distribución de especies de Cu y Ni presentes en soluciones de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O y Ni(NO₃)₂ · 6H₂O controlando este parámetro para evitar cualquier modificación adicional de este pH durante el procedimiento de preparación, para favorecer una interacción íntima entre las partículas metálicas y el soporte.

Por otra parte, la originalidad del presente documento es mostrar cuantitativamente la influencia de los efectos del tratamiento de calcinación y reducción utilizados para activar los catalizadores en el rendimiento catalítico global sobre la oxidación de fenol en diferentes soportes.

En los avances presentados se centran en comparar especies de Cu y Ni soportadas en tres diferentes óxidos de metales Al₂O₃, CeO₂, Al₂O₃-CeO₂. Para aclarar el efecto exacto del tratamiento térmico (tratamiento de calcinación y reducción) sobre Cu y Ni en la conversión de fenol mediante OCVH en condiciones suaves (120 °C y 10 bar

O₂), se analizaron los cambios de Demanda Química de Oxígeno. Los catalizadores calcinados de cobre y níquel CuO/CeO₂, CuO/Al₂O₃, CuO/Al₂O₃-CeO₂, NiO/CeO₂, NiO/Al₂O₃, NiO/Al₂O₃-CeO₂ serán nombrados como CuCe oxi, CuAl oxi, CuAlCe oxi NiCe oxi, NiAl oxi, NiAlCe oxi en posteriores líneas. Los catalizadores reducidos de cobre y níquel Cu/CeO₂, Cu/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃-CeO₂, Ni/CeO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃-CeO₂ serán nombrados como CuCe red, CuAl red, CuAlCe red, NiCe red, NiAl red, NiAlCe red en posteriores líneas.

5.2 Experimental

5.2.1 Métodos de síntesis

5.2.1.2 Descripción

El método de impregnación húmeda con urea fue elegido para la síntesis de los catalizadores monometálicos de Cu/Al₂O₃, Cu/CeO₂, Cu/Al₂O₃-CeO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/Al₂O₃-CeO₂.

El método de impregnación húmeda se basa en una forma de interacción fuerte, que puede ser creada mediante el mecanismo de adsorción electrostática. Una superficie de óxido contiene grupos terminales de hidroxilo que se protonan o desprotonan, dependiendo de la acidez de la solución de impregnación. El pH en el que los grupos hidroxilos son neutros es un término llamado punto de carga-cero o potencial z (PCC).

Algunos valores de PCC se presentan en la Tabla 7. Debajo de este PCC, los grupos hidroxilo se protonan y quedan cargados positivamente, y la superficie puede adsorber complejos metálicos aniónicos. Arriba del PCC, los grupos hidroxilo se desprotonan y quedan cargados negativamente y los cationes pueden ser fuertemente adsorbidos. Se presenta un esquema de la descripción en la Figura 24.

Tabla 7 Valores de punto carga-cero para óxidos metálicos.

Material	Punto carga-cero (PCC)	Fuente
CeO_2 (256m ² /g)	6	Regalbuto, J.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100 m ² /g)	7.5	Regalbuto, J.
SiO_2 (250m ² /g)	2	Regalbuto, J.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5.4	Gulicovski et al.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.2	Kosmulsky et al.
SiO_2	1.8	Kosmulsky et al.
SiO_2	1.5-3	Ertl et al.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependiendo de la activación térmica e impurezas	7-9	Ertl et al.

Después de la impregnación, suspensiones húmedas de soporte y precursor metálico se secan y luego a través del calentamiento en ambientes oxidantes o reductores, se calcinan ligandos y alcanzan la fase activa deseada, ya sea de óxido o metal.

El parámetro PCC es importante para la síntesis adecuada de los catalizadores soportados, debido a que influye en la cantidad de metal que finalmente será depositado sobre el soporte.

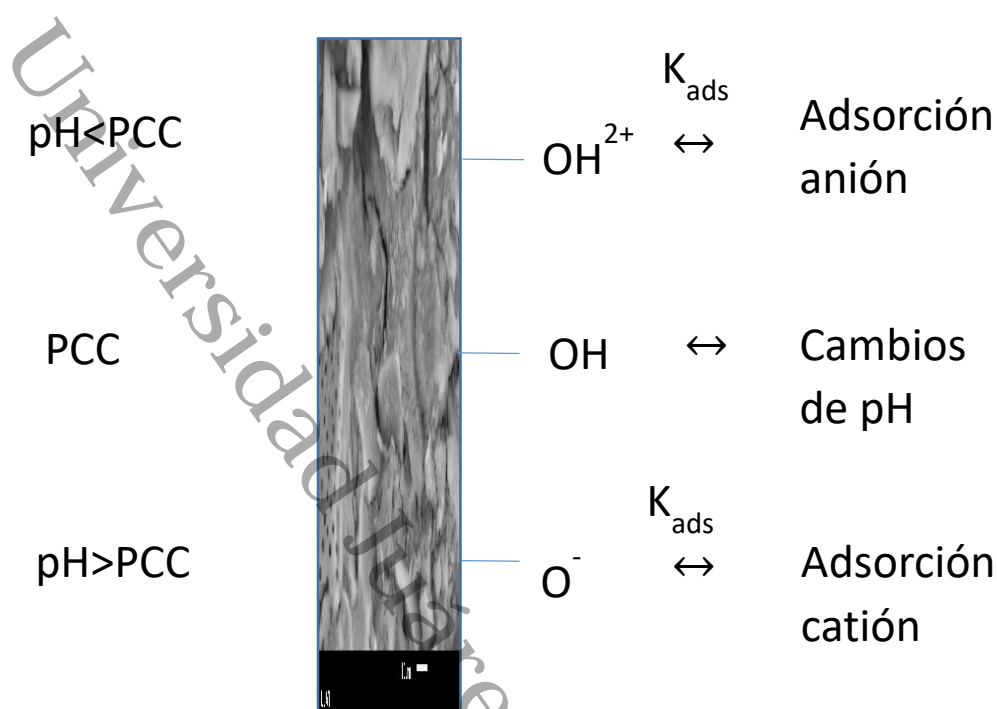


Figura 24 Esquema representativo de las interacciones electrostáticas que ocurren entre precursores metálicos y soporte en el método de impregnación húmeda por Regabulto.

5.2.1.3 Procedimiento experimental

Para depositar el cobre y níquel, finamente disperso, en pequeños aglomerados de átomos, sobre los tres soportes seleccionados, se prepararon soluciones de la sal precursora de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) respectivamente. Se pesó una cantidad específica de la sal precursora cobre para obtener un 5 % en peso, en base a 10 g de catalizador monometálico. Se tomó como cálculo 10 mL de solución total/g catalizador. Se utilizó una solución de 6 M de urea, para promover la formación de complejo metal-orgánico. Se adicionó la solución de la sal precursora del metal respectivo por goteo a la solución de urea y se agitó por 21 h. En este caso para el cálculo de 10 g de catalizador monometálico, se realizaron los siguientes pasos:

- 1) Disolver perfectamente 60 mL de agua desionizada al adicionarle cantidad de urea ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$) al 6M, verificar el pH alcanzado y agregar por goteo una solución de NaOH al 1M para regular a pH 10. A esta la llamaremos nuestra solución A.
- 2) Agregar 9,5 g del soporte específico (Ce, Al ó AlCe) a la solución A y disolver perfectamente.
- 3) Disolver la cantidad necesaria de la sal de Cu ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en 40 mL de agua desionizada, transvasarla en un embudo de separación. Esta será la solución impregnante.
- 4) Gotear la solución impregnante, sobre la solución A, mientras esta última está con agitación constante por 21 h.
- 5) Alcanzando el tiempo de agitación, lavar 4 veces con agua destilada, eliminando el agua gradualmente, ocupando un rotavapor.

En el caso de los catalizadores de níquel, se ocupó la cantidad necesaria de la sal de nitrato de níquel. Las muestras se secaron a 120 °C durante 12 horas y se calcinaron bajo el flujo de aire (60 mL/min) a 500 °C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min para el Cu y a 650 °C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min para el Ni. Por último, los catalizadores se redujeron en atmósfera de H_2 (60 mL/min) a 400 °C durante 4 h, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min para el Cu y a 600 °C durante 4 h, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min para el Ni.

5.2.2 Condiciones de reacción

Las pruebas del grado de actividad de los catalizadores sintetizados en este estudio se llevaron a cabo en un reactor batch de 300 mL marca Parr, con las condiciones de 120 °C, 10 bar y 1000 ppm de fenol. El procedimiento estándar para un experimento OCVH consistió en verter 250 mL de solución de fenol y depositar 0.25 g de catalizador en el reactor de 300 mL. Cuando la temperatura seleccionada fue alcanzada, se comenzó la agitación a una velocidad máxima de 1000 rpm. Este tiempo fue tomado como el tiempo cero de reacción y la duración de reacción fue de 180 min. Estas condiciones fueron las mismas para todos los materiales sintetizados. La Tabla 8 presenta los catalizadores monometálicos oxidados y reducidos probados en OCVH de fenol.

Las muestras líquidas fueron retiradas cada 30 min del reactor, después filtradas para eliminar cualquier partícula de catalizador y finalmente analizada mediante Cromatografía Gaseosa y Demanda Química de Oxígeno.

Tabla 8 Catalizadores monometálicos probados en OCVH de fenol.

Abreviatura	Composición
CuCe oxi	CuO/CeO ₂ (Calcinado)
CuCe red	Cu/CeO ₂ (Reducido)
CuAl oxi	CuO/Al ₂ O ₃ (Calcinado)
CuAl red	Cu/Al ₂ O ₃ (Reducido)
CuAlCe oxi	CuO/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (Calcinado)
CuAlCe red	Cu/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (Reducido)
NiCe oxi	NiO/CeO ₂ (Calcinado)
NiCe red	Ni/CeO ₂ (Reducido)
NiAl oxi	NiO/Al ₂ O ₃ (Calcinado)
NiAl red	Ni/Al ₂ O ₃ (Reducido)
NiAlCe oxi	NiO/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (Calcinado)
NiAlCe red	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (Reducido)

Con la ecuación siguiente se determinaron los valores de conversión Demanda Química de Oxígeno (DQO) y fenol en intervalos de 30 min hasta los 180 min de reacción:

$$X_{DQO} = \frac{DQO^0 - DQO^{180}}{DQO^0} \times 100$$

$$X_{Fenol} = \frac{C_0 - C_{180}}{C_0} \times 100 \%$$

Donde DQO_0 es el DQO a $t = 0$ (ppm), C_0 es la concentración de Fenol a $t = 0$ (ppm), C_{180} es la concentración de fenol a $t = 3$ h de reacción (ppm), DQO_{180} es el DQO a $t = 3$ h de reacción (ppm).

La velocidad inicial (r_i) fue calculada a partir de la conversión de fenol en función del tiempo, usando la siguiente ecuación:

$$r_i = \left(\frac{\Delta_{Fenol}(\%)}{\Delta t m_{cat}} \right) ([contaminante]_i)$$

Donde $\frac{\Delta_{Fenol}(\%)}{\Delta t}$ es la pendiente inicial de la curva de conversión; $[contaminante]_i$ = concentración inicial de fenol y m_{cat} = masa del catalizador ($g_{cat} L^{-1}$).

5.2.2.1 Cromatografía Gaseosa (CG)

El análisis CG se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer con un detector de ionización de flama. La temperatura del puerto de inyección y del detector se mantuvo en 200 y 275 °C respectivamente. El volumen de inyección fue de 1 μ L. La columna era una VF-1ms con dimensiones de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m

La temperatura del horno se mantuvo a 180 °C (tratamiento isotérmico). El gas de arrastre utilizado fue helio de 99.999 % de pureza.

5.2.2.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO de las soluciones de fenol tratadas mediante OCVH fueron determinadas a través del dicromato de potasio, con un método colorimétrico (5220D). Los viales HATCH contenían la solución digestora ($K_2Cr_2O_7$) y el reactivo de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para medir DQO en un intervalo de 0-1500 mg/L. Al principio, se agregaron 2 mL de muestra, blanco, al menos cinco patrones de solución de ftalato de hidrógeno y potasio con equivalentes de DQO para cubrir el rango de concentración. Después se colocaron los viales preparados en un horno precalentado a 150 °C durante 2 h para digerir la materia orgánica. Finalmente, se midió la absorción de cada muestra, en blanco y estándares a la longitud de onda seleccionada (600 nm). La efectividad de los catalizadores se determinó en términos de porcentaje de eliminación o degradación de DQO.

5.2.3 Técnicas de caracterización

5.2.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro

La fisisorción de nitrógeno se usó para establecer las isothermas de adsorción, la distribución de tamaño de poro y el Área Superficial Específica. Las áreas superficiales de las muestras se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C en un Micromeritics Tristar 3020 II. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron a 400 °C durante 4 h. Los datos de adsorción fueron analizados utilizando el software ASAP 2020 basado en la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET).

5.2.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se utilizó para determinar composición de fases y para estimar el tamaño del cristalito de los polvos. La difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo utilizando difractómetro D2 PHASER marca Bruker empleando fuente de radiación Cu K α ($\lambda=0.154$ nm) con un tiempo de análisis de 650 s. El tamaño promedio del cristal en el soporte fue estimado usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde D es el tamaño del cristal (nm), λ es la longitud de onda (nm), β es el ancho del pico a la altura media (radian) y θ es el ángulo de difracción seleccionado (radian).

También se usó una ecuación adicional para el cálculo del tamaño de promedio de cristal del óxido ($d_{S_{BET}}$) reportada por Keav et al.²¹. El $d_{S_{BET}}$ se calcula a partir del S_{BET} , asumiendo que las partículas son esféricas semicristalinas:

$$d_{S_{BET}} = \frac{6V}{S_{BET}}$$

Donde V es el volumen específico del óxido o metal ($m^3 g^{-1}$) y S_{BET} es el Área Superficial Específica del óxido o metal en particular ($m^2 g^{-1}$).

5.2.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Los espectros UV-Vis con RD se analizaron en el rango de 200-900 nm con un accesorio de Reflectancia difusa (integración acoplada a esfera) en un espectrómetro

Varian Cary 3000 que trabaja a temperatura ambiente. El compuesto de BaSO₄ se utilizó como referencia con un 100 % de reflectividad, para establecer la línea base.

5.2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras de los catalizadores monometálicos de Cu y Ni soportados CeO₂, Al₂O₃ y Al₂O₃-CeO₂, se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en una porta muestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA. Las condiciones de análisis fueron a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X y 35000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScope™ Version 1.03A (JEOL TECHNICS LTD). Para estimar el valor del diámetro promedio de las NPS (nanopartículas) de cobre y níquel, respectivamente, más de 300 partículas fueron seleccionadas¹²⁵⁻¹²⁸.

El diámetro promedio de partícula (d_m) fue calculado usando la fórmula:

$$d_m = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i}$$

donde x_i es el número de partículas con diámetro d_i .

5.2.3.5 Reducción a Temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)

Los experimentos RTP-H₂ se realizaron en equipo marca Belcat con un detector de conductividad térmica, usando 0.2 g de catalizador. En primer lugar, las muestras se trataron previamente con el siguiente protocolo: flujo de Ar por 55 min a 130 °C, flujo

de Ar por 16 min a 35 °C. Posteriormente para el análisis RTP-H₂ la temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de 5 % H₂/Ar por una hora. El mismo procedimiento se aplicó para las muestras con contenido de Ni, donde para el análisis RTP-H₂ se elevó la temperatura hasta 900 °C.

5.3 Resultados

5.3.1 Caracterización Textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro

El área superficial específica (S_{BET}) y la porosidad desempeñan un papel crucial en la determinación de la difusión y el transporte de las moléculas en la reacción catalítica heterogénea de oxidación. Las gráficas de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores soportados Cu calcinados se muestran en la Figura 28.

El Análisis de fisisorción de N₂ se realizó con el fin de determinar el S_{BET} , el volumen total y tamaño de poros. En la Fig. 25 se observan isothermas de adsorción-desorción similares con lazos de histéresis evidente a una presión relativa ligeramente menor (P/P_0) para CuAl y CuAlCe en comparación a los soportes, siendo para CuCe el mismo que en el soporte Ce. Las gráficas de isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores mostraron el fenómeno de histéresis en el rango 0.55-0.70 (P/P_0) de presión relativa. Los lazos de histéresis ubicados en el rango indicado fueron considerados como reflejo de una estructura mesoporosa presente en los materiales sintetizados ¹²⁹. Todos los catalizadores de Cu calcinados tuvieron redes de poros usuales de isothermas tipo IV con los lazos de histéresis de tipo H1 estrechos ⁷³⁻⁷⁵, que fueron asociados con la condensación capilar, presentada típicamente en los materiales mesoporosos tal como se define por la IUPAC.

Por otra parte, el ciclo de histéresis de CuAlCe oxi tuvo un cambio ligeramente significativo hacia una presión relativa más baja, lo que se reflejó en un diámetro de poro más pequeño que el de CuAl oxi y CuCe oxi⁷⁵.

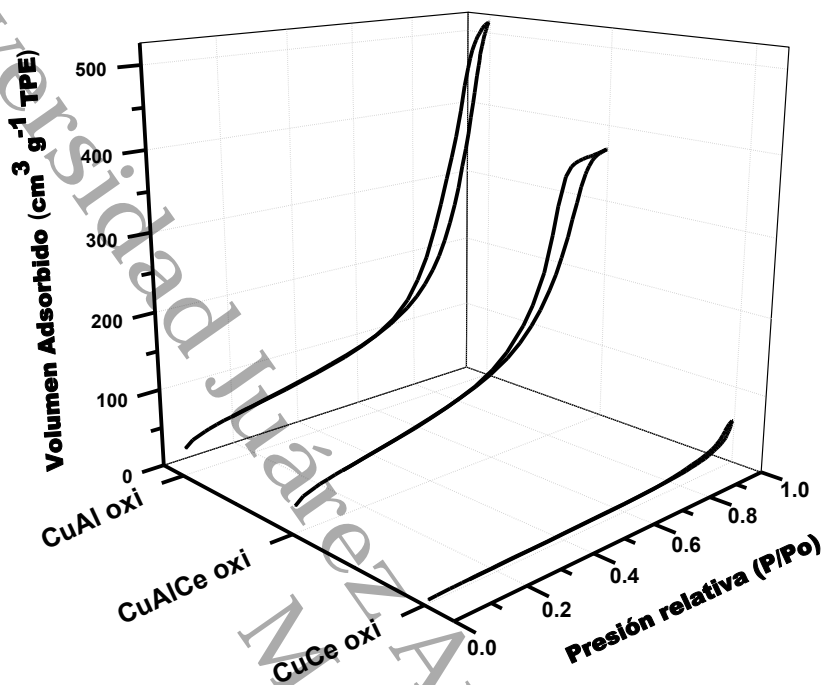


Figura 25 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de Cu calcinados CuCe oxi, CuAlCe oxi y CuAl oxi.

Con respecto al Ni, se observa en la Figura 26 las gráficas de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni soportados, tanto calcinados como reducidos. Las isothermas de adsorción-desorción se mostraron bastante similares para los catalizadores calcinados y reducidos de Ni. Además, los lazos de histéresis cerraron a una presión relativa ligeramente menor (P/P₀) para NiAl y NiAlCe reducido y calcinado en comparación a los soportes, siendo para NiCe oxi y NiCe red un mayor valor de P/P₀ al compararlo con el soporte Ce. Las gráficas de isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni calcinados y reducidos mostraron el fenómeno de histéresis en el rango 0.55-0.80 (P/P₀) de presión relativa, lo que se considera como reflejo de una estructura mesoporosa presente en los materiales sintetizados. Todos los catalizadores de Ni calcinados y reducidos tuvieron redes de poros usuales de isothermas tipo IV con los lazos de histéresis de tipo H1 estrechos⁷³⁻⁷⁵, que son

asociados con la condensación capilar, presentada típicamente en los materiales mesoporosos tal como se define por la IUPAC. Por otra parte, el ciclo de histéresis de NiAlCe oxi tuvo un cambio ligeramente significativo hacia una presión relativa más baja, lo que reflejó que posee un diámetro de poro más pequeño que el de NiAl oxi y NiCe oxi. El mismo comportamiento se presentó para los catalizadores de Ni red.

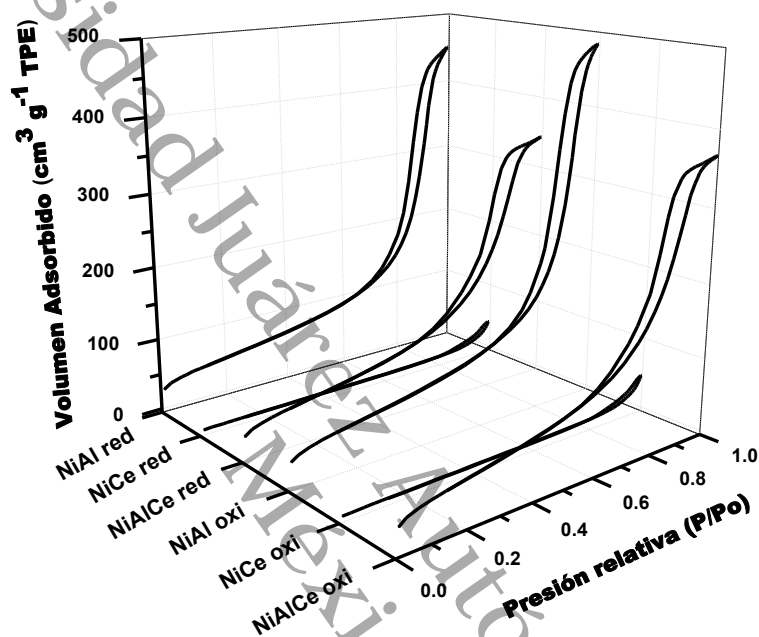


Figura 26 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores de Ni calcinados (NiCe oxi, NiAlCe oxi y NiAl oxi), y de Ni reducidos (NiCe red, NiAlCe red y NiAl red).

Las propiedades texturales de los catalizadores de Cu y Ni calcinados y reducidos son listados en la Tabla 9. El S_{BET} de los catalizadores de Cu y Ni, calcinados y reducidos tuvieron valores ligeramente menores a los soportes puros. Dentro del conjunto de catalizadores de Cu soportados, los de Cu reducidos presentaron un S_{BET} ligeramente mayor en comparación a los de Cu calcinados. Dentro del conjunto de catalizadores de Ni soportados, los de Ni calcinados presentaron un S_{BET} ligeramente mayor en comparación a los de Ni reducidos. Con respecto al total de los catalizadores de Cu Ni, ya sea calcinados y reducidos, los que tuvieron mayor área son los de Cu. La adición del metal de Cu y Ni en los soportes provocó una disminución en el S_{BET} para

los materiales calcinados y reducidos lo que indicó que posiblemente los metales se depositan en la superficie interna del poro, o provocaron el colapso de estructuras porosas de Al, Ce y AlCe.

Los diámetros de poro de estos catalizadores de Cu y Ni, se encontraron dentro del rango de 8-17 nm, lo que nos permite corroborar, además, que fueron materiales mesoporosos¹²⁰.

Tabla 9 Área Superficial Específica (S_{BET}), Volumen de Poro (V_P), Tamaño de Poro (T_p), Tamaño de partícula del soporte (d_{SBET} , d_{DRX}) de los catalizados monometálicos de Cu y Ni.

Catalizadores	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	V_P^a (cm^3g^{-1})	T_p^a (nm)	D_{SBET}^a (nm)	d_{DRX, CeO_2}^b (nm)	$d_{DRX, Al_2O_3}^b$ (nm)
Ce	27	0.086	14	31	18	-
Al	310	2.000	18	5	-	-
AlCe	321	1.880	16	2	2	-
CuCe oxi	23	0.065	12	36	20	-
CuAl oxi	229	0.775	11	7	4	4
CuAlCe oxi	222	0.570	8	3	4	5
CuCe red	27	0.074	16	31	18	-
CuAl red	256	0.783	15	6	-	3
CuAlCe red	268	0.839	12	2	3	4
NiCe red	14	0.048	17	59	30	-
NiAl red	180	0.687	12	9	-	6
NiAlCe red	193	0.531	8	3	6	5
NiCe oxi	16	0.057	16	52	-	-
NiAl oxi	202	0.739	12	8	-	-
NiAlCe oxi	210	0.567	8	3	-	-

a Determinado mediante las isotermas de N_2 adsorción-desorción.

b Calculado a partir de los datos de DRX, con ecuación de D. Scherrer, (222) plano cristalográfico de Ce y (440) plano cristalográfico de Al.

5.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

El patrón DRX fue analizado a fin de identificar las fases presentes en los catalizadores sintetizados. Como se observa en la Figura 27, luego del depósito del Cu y los tratamientos térmicos de calcinación y reducción se sintetizaron Cu oxi y red en Al, Ce, AlCe con fases cristalinas específicas para cada catalizador. A través del método de impregnación húmeda con urea, se depositaron los precursores de cobre, y luego de los tratamientos térmicos de calcinación y reducción se observaron que los catalizadores CuAl oxi y CuAl red conservan las estructuras y de la alúmina, es decir, Cúbica Centrada en las Caras (CCC) de iones de O^{2-} con vacancias de Al^{3+} (PDF-01-075-0921); en cambio los catalizadores de CuCe oxi y CuCe red, tuvieron la estructura fluorita de ceria de CCC de cationes de Ce^{4+} con posibles vacancias de O^{2-} (PDF-03-065-7999) y el óxido mixto, presentó ambas fases de ceria y alúmina, lo que indica para CuAlCe oxi y CuAlCe red, que fueron materiales compuestos de ambas fases.

Se observaron varias señales características de CuO muy poco intensas en CuAl oxi y CuCe oxi, en el caso de CuAlCe oxi, algunas señales no pudieron apreciarse debido a las señales de la ceria. El archivo PDF-01-080-1916 y PDF-00-048-1548 señalaron los picos de CuO en 32.5° , 35.5° , 38.9° , 46.2° , 48.9° , 51.2° , 53.5° , 56.8° y 61.5° . Los catalizadores calcinados y reducidos de CuAl oxi y CuAl red presentaron picos de Cu_2O , pero en el CuCe oxi, Cu AlCe oxi, CuCe red y Cu AlCe red no hay presencia de picos para Cu_2O . El archivo PDF-01-071-3645 señaló los picos de Cu_2O en 29° , 36° , 42° , 52.3° , 61.3° y 65.4° . Hubo presencia de picos de Cu metálicos de baja intensidad, en CuCe red y CuAlCe red, para el caso de CuAl red fue casi imperceptible en el patrón DRX debido a dispersión buena y un tamaño muy pequeño de las partículas. Típicos picos de difracción de Cu metálico aparecieron a 43.5° y 50.5° de acuerdo al PDF 00-003-1005 y PDF-00-001-1241.

Además, una comparación profunda en el plano (111) para el CeO_2 sugirió que el pico de difracción del CuCe red se desplazó a un ángulo 2θ más pequeño, revelando el reemplazo de Ce^{4+} (0.97 \AA) con iones más pequeños de Cu^{2+} (0.073 \AA) y por lo tanto

la incorporación de iones Cu^{2+} en la red de la ceria fue importante. Generalmente, es propuesto que la formación del sólido solución de Ce-Cu-O por la incorporación de iones Cu^{2+} dentro de la red de la ceria puede favorecer al mismo tiempo, la generación de vacancias de oxígeno, lo que provoca la reducción de Ce^{4+} (0.97 Å) a Ce^{3+} (1.07 Å) y una expansión de la red ^{41,42}.

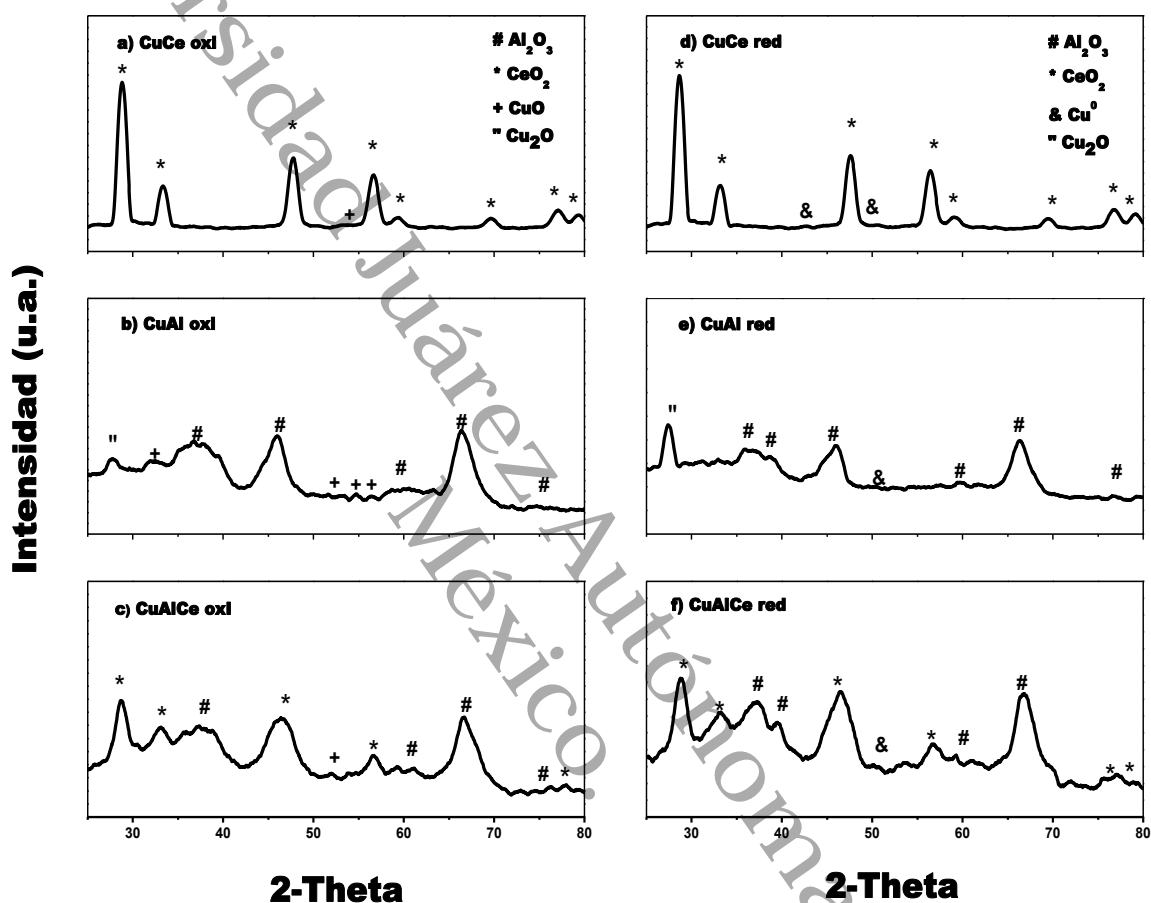


Figura 27 Patrón de Difracción de Rayos X para los catalizadores de Cu calcinados soportados: a), b) y c), y para los catalizadores de Cu reducidos: d), e) y f).

Como se observa en la Figura 28, luego del depósito del Ni y los tratamientos térmicos de calcinación y reducción se sintetizaron Ni en Al, Ce, AlCe con fases cristalinas específicas para cada catalizador. Luego de la adición del níquel, los catalizadores NiAl oxi y Ni Al red conservaron las estructuras y de la alúmina, es decir, Cúbica Centrada en las Caras (CCC) de iones de O^{2-} con vacancias de Al^{3+} , además el NiCe oxi y Ni Ce red tuvo la estructura fluorita de CCC de cationes de Ce^{4+} con posibles

vacancias de O^{2-} , y el óxido mixto, presentó ambas fases de ceria y alúmina, lo que indicó para NiAlCe oxi y NiAlCe red que fueron materiales compuestos.

Los catalizadores reducidos de NiCe red, NiAlCe red y NiAl red mostraron picos poco intensos de Ni, que se observaron en el patrón DRX de estos materiales. Los picos de Ni fueron identificados con los archivos, PDF-00-001-1266, PDF-00-001-1258, PDF-00-004-0850 los cuales indicaron estructura CCC con grupo espacial Fm-3m.

En el Caso de NiCe red, se observó una distorsión de la estructura fluorita de la ceria ya que en el plano (111) para el CeO_2 sugiere que el pico de difracción del NiCe red se desplazó a un ángulo 2θ más pequeño. Este fenómeno ha sido atribuido a la incorporación de iones Ni^{2+} en la red de la ceria debido al reemplazo de Ce^{4+} (0.97 Å) con iones más pequeños de Ni^{2+} (0.84 Å), pero al mismo tiempo este fenómeno de sustitución envuelve la formación de vacancias de oxígeno para compensar el balance de carga en la formación del sólido solución de Ce-Ni-O, lo que provoca la reducción de Ce^{4+} (0.97 Å) a Ce^{3+} (1.07 Å) y finalmente una expansión de la red^{41,42}.

5.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

La Figura 29 muestra el espectro UV-Vis de Reflectancia difusa (UV-Vis RD) de CuAlCe oxi, CuAl oxi, CuCe oxi y los de CuAlCe red, CuAl red y CuCe red. La identificación de las bandas individuales RD que corresponden a los tipos de especies presentes en las muestras de Cu soportados fueron en base a lo descrito en la literatura, con esta información se observaron bandas similares en ambos conjuntos de catalizadores soportados ya sea calcinados o reducidos, con diferencias particulares que se discuten en el apartado. Las bandas de transferencia de carga sugieren cual es el ambiente de los vecinos de los iones Cu^{2+} .

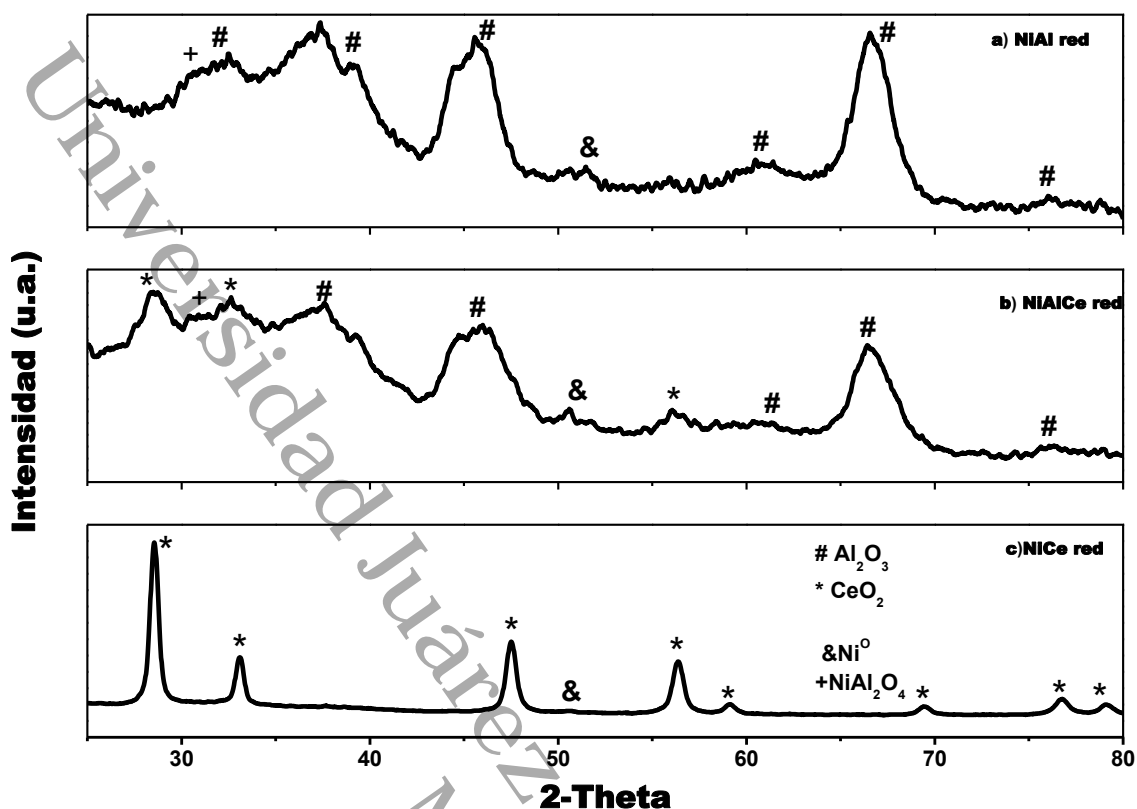


Figura 28 Patrón de Difracción de Rayos X para los catalizadores de Ni reducidos soportados: a), b) y c).

El espectro de CuAl oxi y CuAlCe oxi reveló una banda poco intensa y corta con un máximo alrededor de 360 nm que se atribuye a la Transferencia de Carga del Ligando al Metal (TCLM) Cu, de la banda O^{2-} a la banda 3d de Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$) en CuO altamente dispersa ^{40,115,130}. Se ha reportado por Ayastui⁴² para Cu/CeO₂ una banda localizada a 312 nm relacionada con especies oxidadas de cobre sobre la superficie del catalizador. Además, de la banda anterior, una banda estrecha asignada a la presencia de Cu₂O ^{42,131}, está a 530 nm en el espectro del CuAl oxi. Otro pico de absorción cercano a 600 nm fue observado, el cual fue atribuido a transiciones d-d de especies de CuO de simetría inferior (nombrada aglomerados de CuO) ^{41,113}. La última banda a 600 nm para CuAlCe oxi se presentó como un doblete, para CuAl oxi fue una banda intensa centrada y para CuCe oxi no se presentó. Una banda larga y ancha con un pico de muy baja intensidad se presentó en los 3 materiales calcinados de Cu, con un rango de 640 a 700 nm en los materiales oxidados, indicando la presencia especies

de cobre en una coordinación octaédrica^{105,115,132}. Esta banda se originó por transiciones TCLM en nanoclusters de óxidos de cobre¹⁰⁵, TCML en clusters (Cu-O-Cu)⁺². En la literatura esta banda fue localizada en la región 600-800 nm se debe a las transiciones d-d de iones Cu⁺² en una simetría octaedro (nombrada Cu⁺² Oh en fase cristalina)¹¹³.

En contraste, con los materiales reducidos de CuAl y CuAlCe disminuyó notablemente la intensidad de las bandas presentadas en los materiales calcinados de Cu, exceptuando con el CuCe red, en donde estas bandas aumentaron de intensidad. Por último, la resonancia del plasmón superficial fue exhibida en los tres materiales reducidos, con una banda localizada en un máximo en un rango de 640-700 nm, que confirman que las nanopartículas alcanzaron el estado de cero valencia con el tratamiento térmico de 400 °C en atmósfera de H₂¹³³. Con respecto a la banda del plasmón superficial para el CuAlCe red, se observó una banda bastante ancha e intensidad, en contraste los de CuAl red y CuCe red fueron poco intensos y cortos.

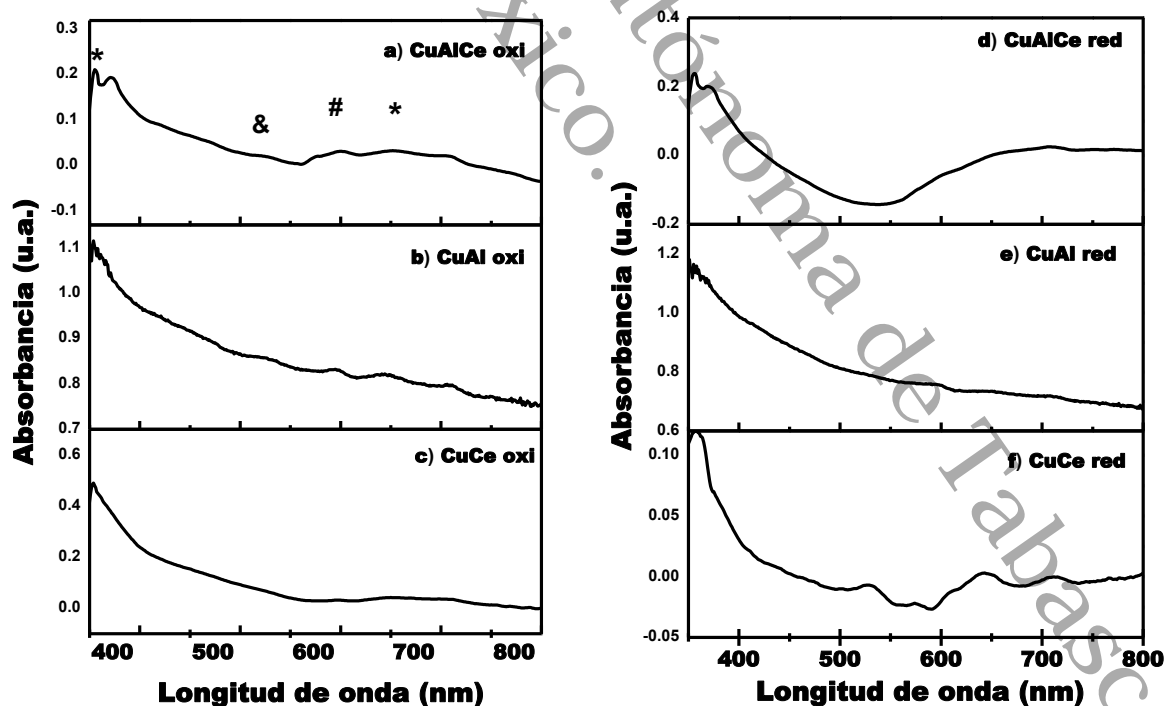


Figura 29 Espectro Uv-Vis con Reflectancia Difusa para los catalizadores monometálicos de Cu oxidado: a), b) y c) y los de Cu reducido: d), e) y f). Etiquetas: (&) Cu₂O, (#) CuO, (*) Cu⁺² (Oh).

La Figura 30 ilustra el espectro UV-Vis de Reflectancia difusa (UV-DRS) de NiAlCe oxi, NiAlCe red, NiAl red y NiCe red. La identificación de las bandas individuales de RD que corresponden a los tipos de especies presente en las muestras de Ni soportados fueron en base a lo descrito en la literatura siguiente. Los espectros de Ni reducido poseen muchas bandas de absorción en región UV (<400 nm) y visible (>400 nm). Las bandas cercanas entre 420-470 nm y la ubicada centrada a 700 nm pueden ser asignadas a especies de Ni⁺² coordinados octaédricamente en la red de Al₂O₃ y especies Ni⁺² coordinados octaédricamente en la red de NiO, respectivamente ^{48,49}. La banda cercana entre 420-470 nm en los catalizadores de Ni reducido, se presentó como un doblete de 425 y 460 nm en NiAlCe red y NiAl red, contrario para NiCe red, en donde no se presentó. Las bandas de absorción cercanas entre 480-530 nm y doblete de 575 y 600nm fueron asignadas a iones Ni⁺² en simetría tetraédrica en la red de Al₂O₃ y por lo tanto asociado a la formación de la fase espinela NiAl₂O₄ detectado mediante DRX^{115,134,135}.

Todos los materiales calcinados y reducidos de níquel mostraron absorción en una banda centrada e intensa en 350 nm que fue asociada a una transición de transferencia de carga de O⁻² (2p) – Ni²⁺ (3d)^{49,136,137}. La absorción observada en el espectro de NiCe red en 575-600 nm y 700 nm, fue relacionada a NiO, pero un doblete ubicado en la región de 435-475 nm casi desaparece y así como la banda a 525 nm, la cual si fue intensa para los materiales NiAl red y NiAlCe red^{49,136}. El espectro de NiAlCe oxi presentó una banda de absorción bastante amplia y muy poco intensa en un rango de 550-700 nm, lo que se asoció con especies de Ni⁺² en simetría tetraédrica en la red de la Al₂O₃. En el caso de las muestras reducidas una banda corta y poca intensa en un máximo de 650 nm correspondió al plasmón superficial del Ni metálico^{135,138}.

5.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de Microscopio Electrónica de Barrido (MEB) fue llevado a cabo para estudiar la morfología de varios catalizadores. Los soportes puros Al, Ce y AlCe

presentaron una morfología heterogénea constituida de cristales de diferentes tamaños, formas y orientaciones.

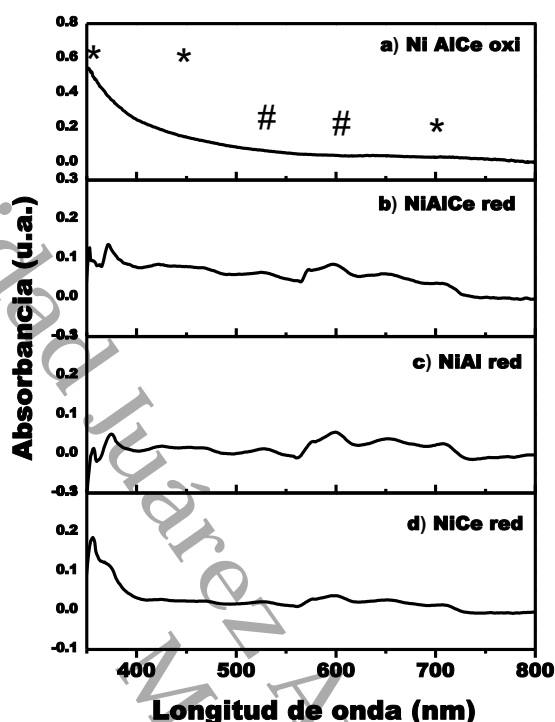


Figura 30 Espectro Uv-Vis con Reflectancia Difusa para los catalizadores monometálicos de Ni oxidado: a) y los de Ni reducido: b), c) y d). Etiquetas: (#) Ni^{+2} (Td), (*) Ni^{+2} (Oh).

Las micrografías obtenidas de todos los materiales analizados (algunos no mostrados) mostraron características morfológicas de sólidos nanoporosos. Las superficies libres de cobre fueron lisas, pero se volvieron más rugosas después de la adición del cobre, conservando las estructuras de los soportes. Los puntos brillantes representaron Cu, mientras que la superficie de alúmina fue vista en color oscuro.

En la Figura 31, para el caso de CuAl oxi se observaron partículas de cobre con un diámetro promedio cercano a 90 nm, las cuales mostraron una morfología “tipo esfera”, en forma de óxido cristalino bien dispersas sobre la superficie del soporte⁴⁰.

Dentro de los catalizadores oxidados de cobre CuCe oxi obtuvo las NPS de cobre más pequeña⁵².

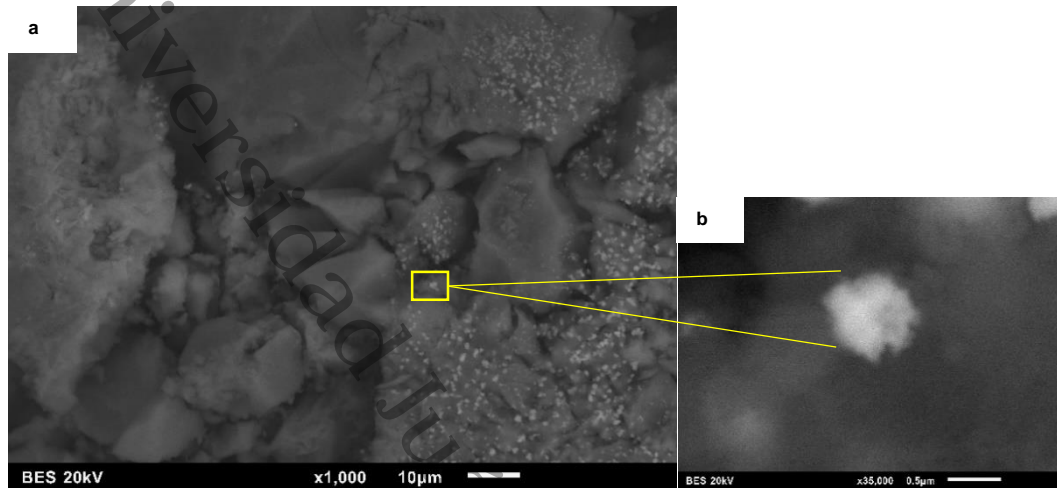


Figura 31 Imágenes MEB del sistema CuAl oxi, (a) 5000X y (b) 35000X.

La Figura 32 muestra el análisis de mapeo elemental mediante Espectroscopía de Energía-Dispersiva de Rayos X (EDX) de una región seleccionada de CuAl oxi. La evaluación de las imágenes registradas sugirió que las partículas de cobre están distribuidas heterogéneamente, existieron partículas de Cu separadas o aisladas, y algunas zonas con partículas más aglomeradas están presentes sobre la superficie^{139,140}.

Pero el perfil de composición señaló una distribución uniforme en la mayoría de la zona analizada. Por lo que las imágenes de mapeo elemental confirmaron que las NPS de Cu fueron exitosamente estabilizadas en la superficie de la alúmina^{50,73,141,113}.

La Figura 33 muestra la morfología de NiAl red y NiCe red, luego de la adición de la sal precursora de níquel, se vieron escasas partículas de níquel sobre la superficie del soporte en particular.

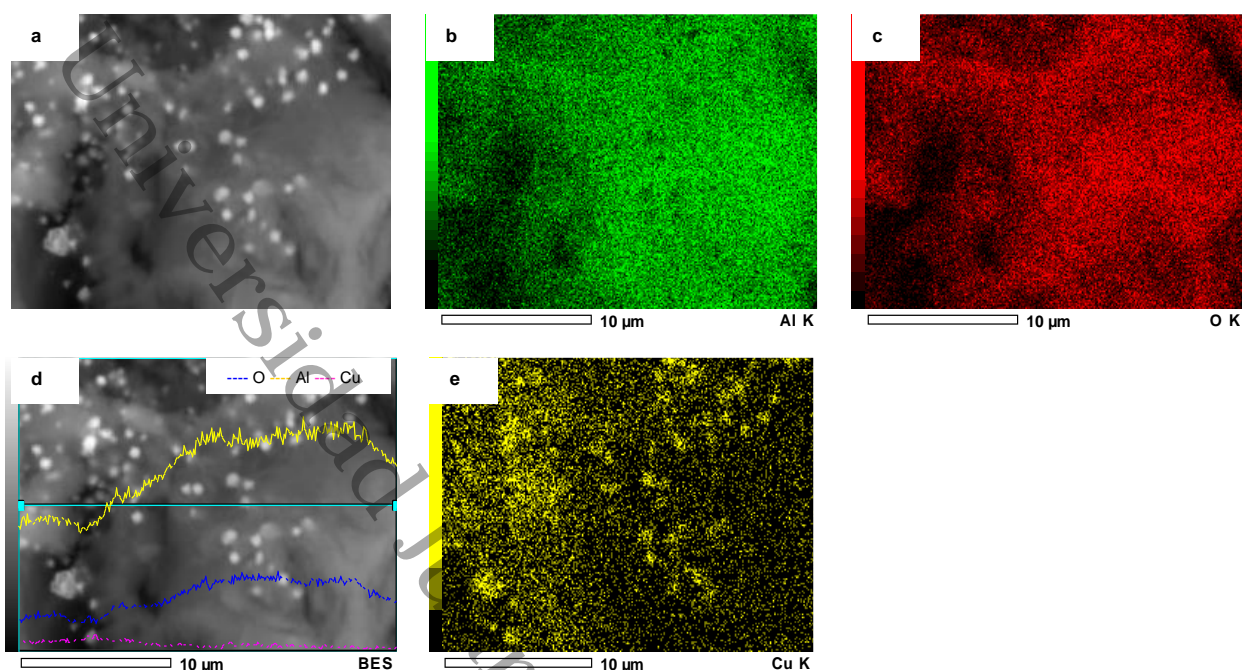


Figura 32 Imágenes MEB-EDX del catalizador CuAl oxi a) micrografía analizada, mapeo elemental de b) Al, c) O, d) Perfil de composición y e) Cu.

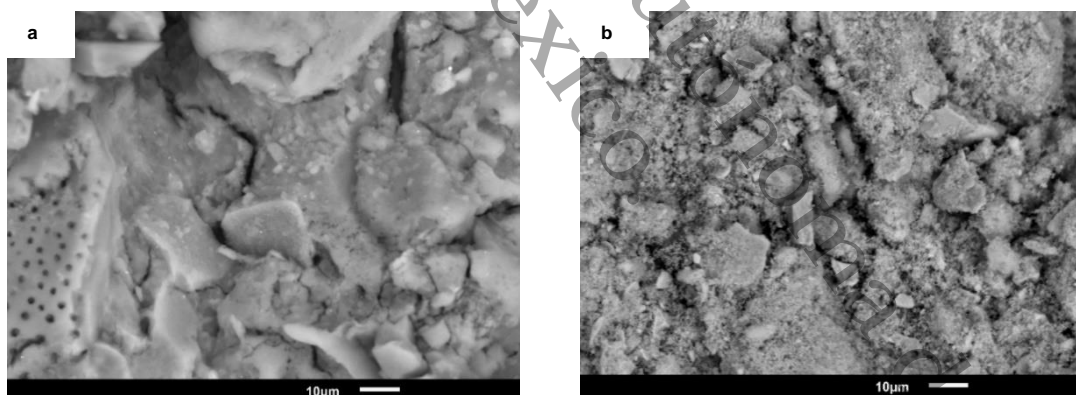


Figura 33 Imágenes MEB del sistema a) NiAl red y b) NiCe red, con X1000.

Como se confirmó por análisis de DRX, las NPS de níquel fueron muy pequeñas. Por lo tanto, el níquel reducido no fue visto con una resolución tan baja de MEB, pero aún se observa claramente la morfología de los soportes nanoporosos y textura muy áspera de estos^{48,50}.

La Figura 34 muestra el análisis de mapeo elemental mediante Espectroscopía de Energía-Dispersiva de Rayos X (EDX) de una región escogida de NiCe red. En el caso de NiCe red (Figura 34a) sugirió que las partículas de níquel están distribuidas uniforme y homogéneamente en toda la superficie, existen solo partículas de Ni separadas o aisladas sobre el soporte de ceria¹⁴²⁻¹⁴⁴.

El análisis de mapeo elemental de níquel en NiAl red y NiAlCe fue comparado con el NiCe red, encontrándose que la distribución más uniforme y homogénea fue para este último. Por lo que las imágenes de mapeo elemental confirman que las NPS de Ni fueron exitosamente estabilizadas en la superficie de la ceria¹⁴³.

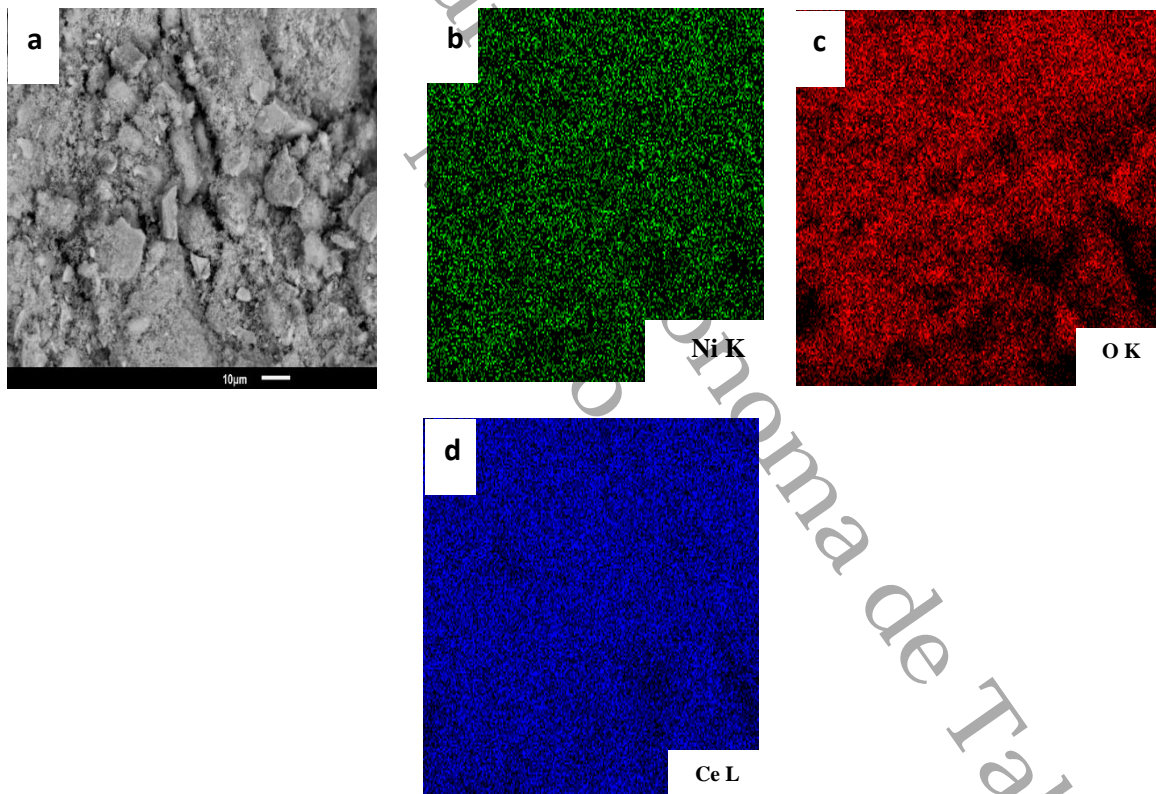


Figura 34 Imágenes MEB-EDX del catalizador NiCe red a) micrografía analizada, mapeo elemental de b) Ni, c) O y d) Ce.

5.3.5 Reducción a Temperatura Programada de H₂ (RTP-H₂)

Los perfiles RTP-H₂ de los catalizadores calcinados a 500 °C en flujo de Aire, CuCe oxi, CuAl oxi y CuAlCe oxi sintetizados por el método de impregnación húmeda con urea son mostrados en la Figura 35. Los perfiles de reducción de los nanocatalizadores de Cu soportados mostraron consumo de hidrógeno desde cerca de 40 a 250 °C como una función del tipo de soporte usado, debido a la reducción de óxido de cobre. Todos los catalizadores estudiados presentaron en su perfil de señal DCT, dos picos característicos indicando que existen especies de cobre oxidadas con diferente comportamiento redox ^{46,107,145}. Kundakovic et al.¹¹⁷, Bouhka et al.¹¹³ y Nevanpera et al.³⁹ encontraron una clara influencia del óxido huésped en el comportamiento de reducción del cobre, debido a varios picos ubicados con valores diferentes de temperatura de reducción en muestras de cobre promovidas con diferentes soportes, que se atribuye a la interacción sinérgica entre el cobre y el soporte.

Araiza et al.¹⁰³ atribuyeron a la reducción que se lleva a cabo a temperaturas mayores de 200 °C en especies de Cu oxidadas sobre ceria, a algunos iones de Cu⁺² que podrán ser incorporados en la red de la ceria. Los perfiles RTP con varios picos ubicados en diferentes formas y posiciones indicaron una variedad de especies de óxido de cobre que están siendo reducidas, cuya distribución y naturaleza en las muestras descritas no es la misma. Resultados muy similares de este estudio fueron observados para Cu soportado en Alúmina, Ceria y Alumina-Ceria por K. N. Rao et al.¹⁴⁶, Lei Zhang et al.¹⁴⁷, Araiza et al.¹⁰³ y Nevanpera et al.³⁹, quienes encontraron picos dobles alrededor de 160 a 280 °C. Ayastui ⁴² reportan perfiles de reducción para 7 % Cu/CeO₂ en rango de 85 a 200 °C.

En la Figura 35a se mostró el patrón de reducción de CuAl oxi, con un pico a 99 °C y 215 °C, respectivamente. El perfil RTP-H₂ de CuCe oxi mostró picos de reducción a temperaturas mayores, centrados en 130° y 219 °C. Para el CuAlCe oxi, un pico a 100 °C y otro a 237 °C fue encontrado igualmente a temperaturas mayores. Esto indicó

claramente que partículas de óxido de cobre diferentes y reducibles se pueden observar sobre diferentes soportes empleados. M. Turco et al.⁴⁵, Putrakamar et al.⁴⁰ y D. G. Araiza et al.¹⁰³ han señalado que perfiles RTP que muestren mayor intensidad en las señales sugieren un incremento de una especie de cobre en particular presente, en comparación a la otra. El primer pico de reducción de todos los catalizadores de Cu tuvo menor área bajo la curva, y el segundo pico tuvo mayor área bajo la curva. El primer pico a menor temperatura en un intervalo entre 90 y 130 °C fue atribuido a la reducción de iones Cu^{+2} o pequeños aglomerados de partículas de CuO altamente dispersas sobre la red del soporte, que no pueden ser detectados por DRX y que no están directamente interactuando con el soporte^{45,113,42}. Mientras que la señal RTP a temperatura mayor en un rango entre 200 y 400 °C fue relacionado con especies CuO en forma de aglomerados grandes de tres dimensiones, aglomerados de CuO que tienen características y propiedades idénticas a aquellos de polvo de puro CuO en contacto directo con el soporte, que pueden ser detectados por DRX^{40,42,46,103,146}.

Aboukâis et al.¹⁰⁷, K. N. Rao et al.¹⁴⁶, Y. Yu et al.⁴⁴ aseveraron que el proceso de reducción de especies oxidadas (Cu^{+2}) a reducidas (Cu^0) ocurre más fácilmente, cuando los picos de reducción presentes en un material se ubican en valores de temperatura menores en los picos específicos, en comparación a los picos de reducción de materiales diferentes. La facilidad del proceso de reducción o reducibilidad es probable que sea uno de los factores importantes para determinar la actividad del catalizador. Por lo tanto, dentro del conjunto de catalizadores analizados, CuAl oxi tuvo la más alta intensidad del pico de reducción asignado a especies de cobre dispersadas altamente y es el que presenta estados más fácilmente reducibles, por lo que debería promover un mejor comportamiento de actividad catalítica

La Figura 36 mostró los resultados de RTP- H_2 de los catalizadores calcinados a 650 °C en flujo de aire, NiCe oxi, NiAlCe oxi sintetizados por el método de impregnación húmeda con urea, medidos para comprobar temperatura de reducción, determinar el número de especies reducibles e investigar la reducibilidad de los materiales

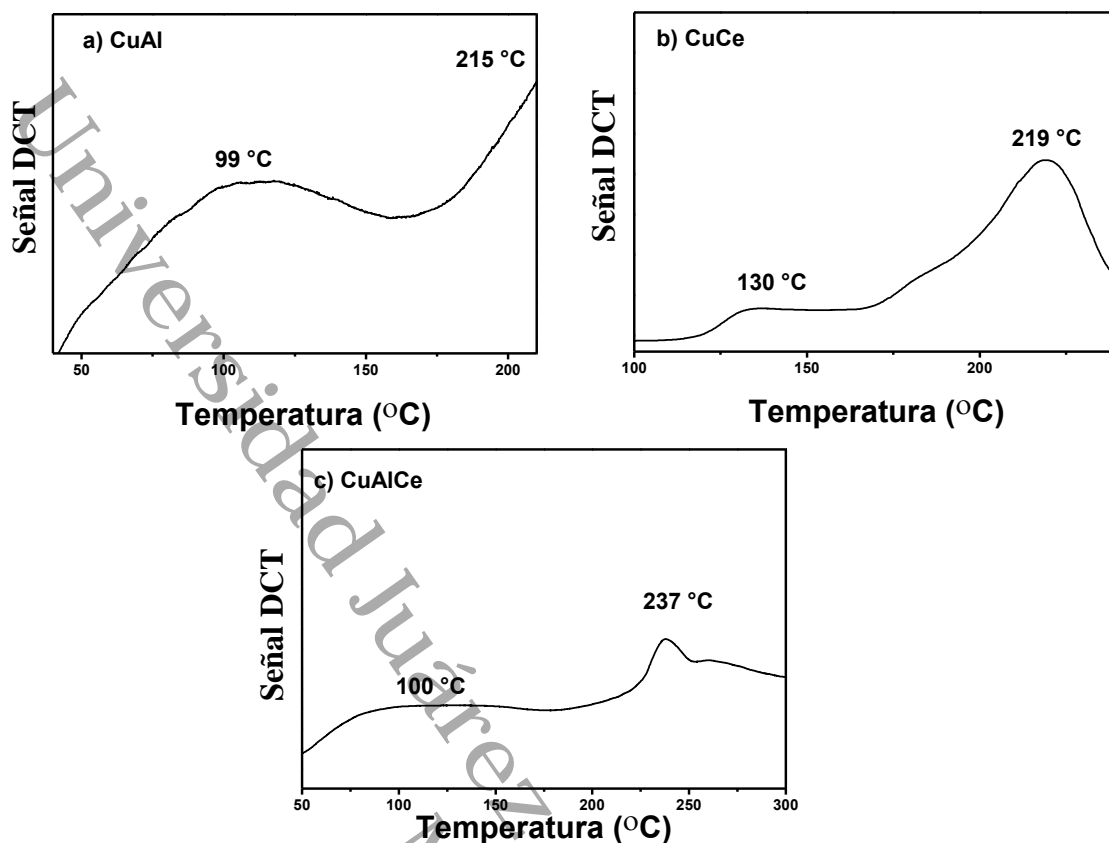


Figura 35 Perfiles RTP-H₂ de las NPS calcinadas de Cu soportadas a) CuAl, b) CuCe y c) CuAlCe.

El perfil del catalizador NiAlCe (Fig. 39a) mostró una zona amplia de pico desde 500 a 1000 °C, este exhibe tres picos de reducción a 500 °C, 675 °C y 875 °C.

En cambio, NiCe exhibió más número de picos debido a la reducción de más especies oxidadas de níquel diferentes, a 75 °C, 250 °C, 310 °C, 450 °C y 800 °C. Dado que las especies de óxido de níquel sin soportar se reducen a níquel metálico en un solo paso ($Ni^{2+}O + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$) la aparición de múltiples picos en los perfiles de reducción de los catalizadores de NiAlCe y NiCe señala especies de NiO con diferentes características (grado de aglomeración y la fuerza de la interacción metal-soporte).

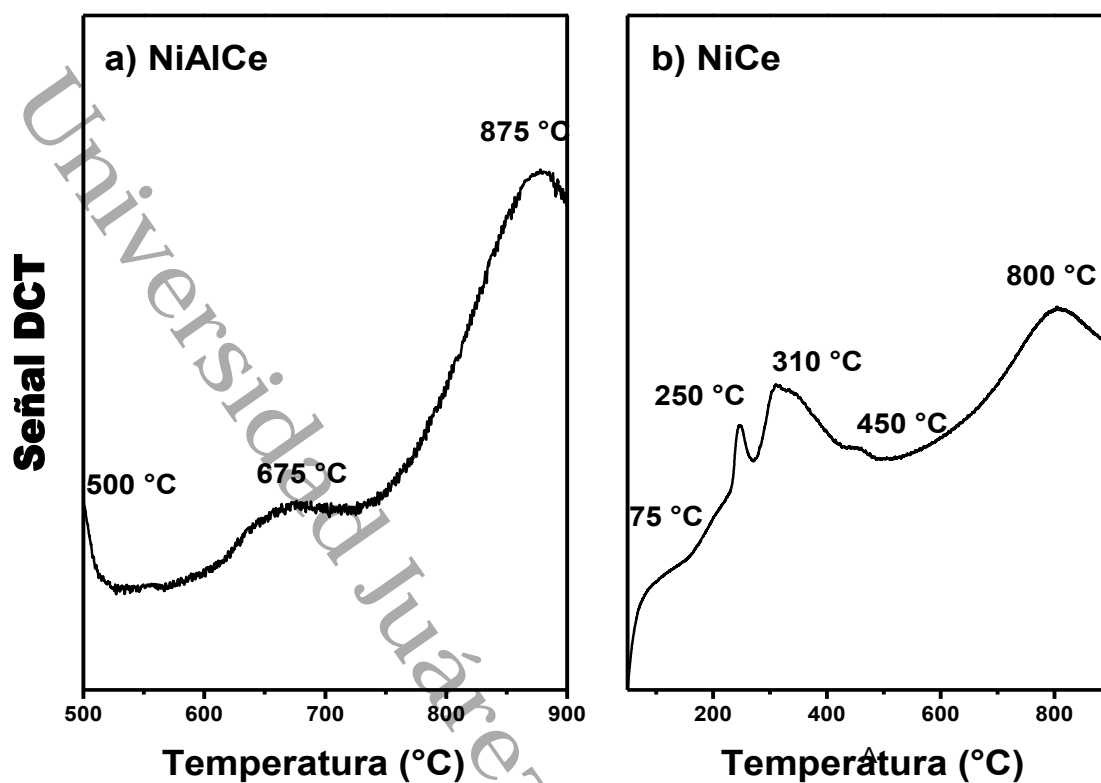


Figura 36 Perfiles RTP-H₂ de las NPS calcinadas de Ni soportadas a) NiAlCe oxi y b) NiCe oxi.

Ha sido reportado que NiO libre (sin soportar) o especies de NiO con muy poca interacción con el soporte, presentan pico de temperatura de NiO alrededor de 300 a 400 °C^{134,137,148-151}.

Las diferencias en el comportamiento de reducción entre NiAlCe (Fig. 36a) y NiCe (Fig. 36b) fueron atribuidos a las diferencias estructurales de los catalizadores, lo que se reflejó en la multiplicidad de los picos de reducción explicada por la heterogeneidad de las especies de Ni en la superficie del catalizador. Los perfiles fueron divididos en tres regiones, de acuerdo a la literatura^{51,54,134,137,148,149,152,153}. La región A correspondió a la reducción de especies de NiO con ninguna interacción e interacción débil de 100 °C a 400 °C; la región B indicó interacción media del metal al soporte de 400 °C a 500 °C y la región C a las temperaturas más altas que indicó la interacción

más fuerte entre especies de níquel y el soporte de 500 °C a 900 °C. Por lo que, el catalizador NiAlCe en su perfil RTP tuvo dos picos de reducción en la región C y un pico en la región B, en tanto el NiCe tuvo un pico de reducción en la región C, un pico de reducción en la región B y tres picos de reducción en la región A.

Es ampliamente admitido que los picos de reducción a más bajas temperaturas fueron asociados con la presencia de partículas de NiO que tienen una interacción débil con el soporte, tal como NiO cristalino “libre” y fase dispersada altamente de pequeñas partículas de NiO sobre la superficie del soporte, mientras que los picos con altas temperaturas correspondieron a especies de NiO con mayor grado de aglomeración en contacto íntimo o con fuerte interacción con el soporte^{51,54,134,137,148,149,152,153}. Para NiCe, todos los picos fueron desplazados a temperaturas más bajas y las intensidades relativas de los picos de reducción han cambiado.

En NiCe, se observaron picos situados a más bajas temperaturas de reducción (<400 °C), en comparación al NiAlCe, en el cual no hay presentes. Esto último indica que el soporte ceria extendió la proporción de especies de NiO en interacción media y débil con el soporte, este resultado coincidió en parte con lo reportado por Ranga Rao et al.¹⁰⁰, los cuales afirman que el soporte CeO₂ u óxidos puros tiene un efecto promocional muy fuerte con el metal níquel. Este cambio tan grande en la posición del pico de reducción indicó que la interacción de las especies de NiO con el soporte CeO₂ es bastante diferente de la que existe en NiAlCe; aunque permanece la fuerza de la interacción de partículas de NiO con CeO₂ sugiriendo aún la existencia de una especie de NiO en interacción íntima, coincidiendo con lo observado en DRX. Tal comportamiento no ha sido reportado en trabajos previos^{54,100,137,154-158}.

La composición y los métodos de preparación usados para NiCe, NiAlCe y NiAl en este trabajo fueron diferentes de aquellos citados arriba, que inducen interacciones diferentes entre el NiO y el soporte. Obviamente, especies de óxido de níquel en el catalizador NiCe fueron en su mayoría reducidas a temperaturas más bajas comparadas a NiAlCe. Estos resultados indicaron que el uso de urea y la influencia

de un soporte en particular a través de la interacción de especies NiO con el soporte, puede promover la dispersión de NiO y mejorar la reducibilidad de NiO.

Aunque existe discusión en la literatura acerca de la reducción arriba de 700 °C de la CeO₂ puro que fue atribuido a una reducción profunda de oxígeno en capas internas de la CeO₂, al pasar de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ ^{152,154,156,158}. Además, picos en la región de alta temperatura para Ni soportado en Al₂O₃, fueron atribuidos a NiAl₂O₄ con una estructura espinela, ha sido asignado a un máximo de 750 °C, 800 °C, 830 °C, 860 °C y 950 °C ^{51,148-150,157}.

5.3.6 Actividad de los catalizadores monometálicos de Cu y Ni, oxidados y reducidos, soportados Al, Ce y AlCe en la OCVH de fenol

En las condiciones de reacción de 1000 ppm de concentración inicial de fenol, presión parcial de oxígeno de 10 bar y 120 °C, los experimentos CWAO se llevaron a cabo para los catalizadores de CuO/ γ -Al₂O₃, CuO/CeO₂, CuO/Al₂O₃-CeO₂, luego de que los catalizadores fueran tratados térmicamente mediante calcinación con flujo de O₂; así como con los catalizadores tratados con flujo de O₂ y luego reducidos con flujo de H₂ tales como Cu/ γ -Al₂O₃, Cu/CeO₂, Cu/ γ -Al₂O₃-CeO₂. Para evaluar la eficiencia de la OCVH de fenol en los catalizadores Cu y Ni soportados, se midió la conversión de fenol y DQO a partir de las concentraciones fenol y DQO en el tiempo inicial y final. Las muestras fueron retiradas periódicamente durante toda la reacción para determinar concentración de fenol y DQO. El efecto de la composición del catalizador y el tratamiento térmico se presentó en Figs. 37-40.

De acuerdo a la Figura 37, la tasa de conversión de fenol para los catalizadores de Cu soportados aumentó conforme el tiempo avanzó, alcanzando el equilibrio químico a los 150 min de reacción. La tasa de conversión de fenol para los materiales calcinados de cobre alcanzó el 55 % a los 180 min sobre el catalizador CuAlCe oxi, mientras que solo fue 47 % y 36 % sobre los catalizadores CuCe oxi y CuAl oxi,

respectivamente. En el caso de los materiales reducidos de cobre la tasa de conversión de fenol alcanzó el 54 % a los 180 min sobre el catalizador CuAlCe red, mientras que solo fue de 32 % y 34 % sobre los catalizadores CuCe red y CuAl red, respectivamente.

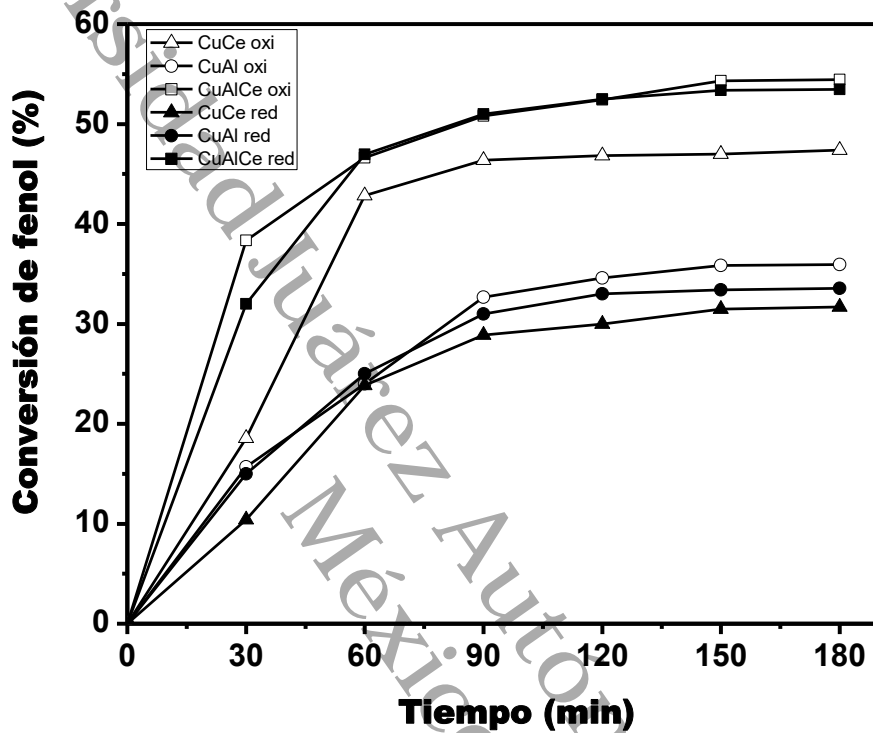


Figura 37 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para NPS de CuCe oxi (Δ), CuCe red (\blacktriangle), CuAl oxi (\circ), CuAl red (\bullet), CuAlCe oxi (\square), CuAlCe red (\blacksquare).

Los cambios en la eficiencia de la degradación del DQO de catalizadores de cobre soportados son proporcionados en la Figura 38. En el caso de los materiales calcinados, el catalizador CuAl oxi exhibió la mejor actividad, obteniéndose un 31 % de degradación de DQO en el CWAQ de fenol. Contrario en el caso de los materiales reducidos, observamos que el catalizador CuCe red exhibió la mejor actividad, obteniéndose un 22 % de degradación de DQO en el CWAQ de fenol. Por lo que los materiales calcinados de cobre presentaron mayor actividad que los materiales reducidos.

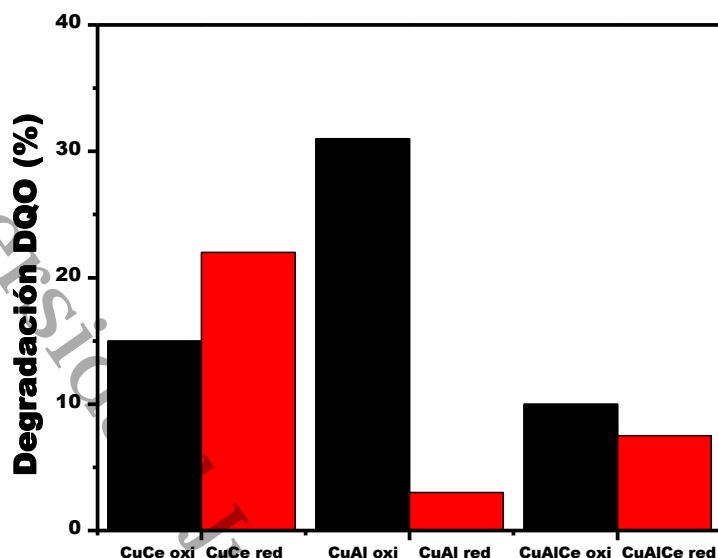


Figura 38 Degradación de DQO a través de OCVH para catalizadores monometálicos de Cu oxidados y reducidos, obtenido luego de 180 min de reacción.

En las condiciones de reacción de 1000 ppm de concentración inicial de fenol, presión parcial de oxígeno de 10 bar y 120 °C, los experimentos CWAO se llevaron a cabo para los catalizadores de NiO/ γ -Al₂O₃, NiO/CeO₂, y NiO/Al₂O₃-CeO₂, luego de que estos fueran tratados térmicamente mediante calcinación con flujo de O₂; así como con los catalizadores tratados con flujo de O₂ y luego con flujo de H₂ tales como Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/Al₂O₃-CeO₂.

De acuerdo a la Figura 39 la tasa de conversión de fenol para los catalizadores de Ni soportados aumentó conforme el tiempo avanzó. La tasa de conversión de fenol para los materiales calcinados de níquel alcanzó el 34 % después de 180 min sobre el catalizador NiAl oxi, mientras que solo fue 31 % y 32 % sobre los catalizadores NiAlCe oxi y NiCe oxi, respectivamente. En el caso de los materiales reducidos de níquel la tasa de conversión de fenol alcanzó el 51 % a los 180 min sobre el catalizador NiAlCe red, mientras que solo fue de 41 % y 36 % sobre los catalizadores NiCe red y NiAl red, respectivamente.

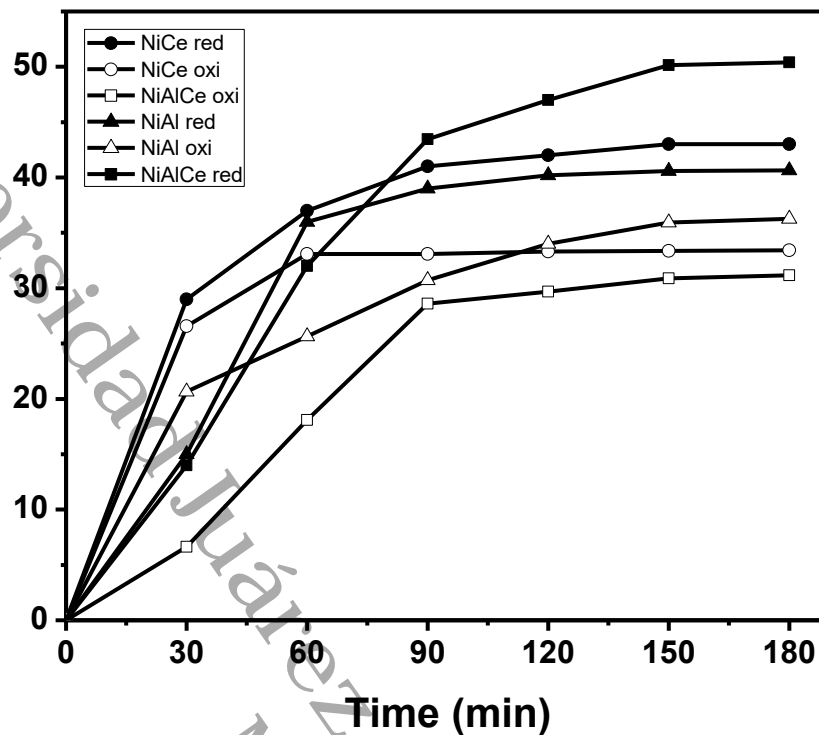


Figura 39 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para NPS de NiAlCe oxi (□), NiAlCe red (■), NiAl oxi (△), NiAl red (▲), NiCe oxi (○), NiCe red (●).

Los cambios en la eficiencia de la degradación del DQO de catalizadores de níquel soportados fueron proporcionados en la Figura 40. En el caso de los materiales calcinados, el Catalizador NiAl oxi exhibió la mejor actividad, obteniéndose un 22 % de degradación de DQO en el CWAO de fenol. Contrario en el caso de los materiales reducidos, observamos que el catalizador NiCe red exhibió la mejor actividad, obteniéndose un 42 % de degradación de DQO en el CWAO de fenol. Por lo que los materiales reducidos de níquel presentaron mayor actividad que los materiales calcinados.

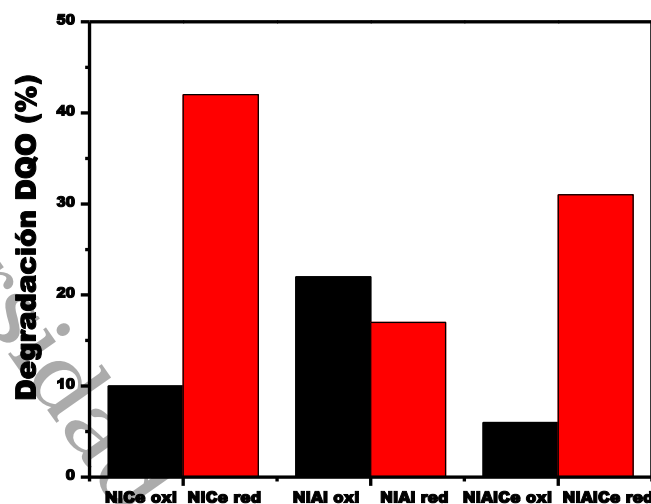


Figura 40 Degradación de DQO a través de OCVH para catalizadores monometálicos de Ni oxidado y reducido, obtenido luego de 180 min de reacción.

Los catalizadores sintetizados CuAl oxi y NiCe red en este estudio adquirieron características estructurales notables para oxidar materia orgánica, lo cual fue observado a través de los resultados de DRX, UV-Vis RD, RTP-H₂, para la OCVH de fenol en condiciones suaves, ya que generan sitios más reactivos, por lo que seguramente promueven la formación de radicales libres OH_{\bullet} , los cuales son los responsables finales de mineralizar la materia orgánica presente, ya sea trazas de fenol e intermediarios de reacción en las soluciones tratadas, lo que ya ha sido reportado por diversos autores^{33,34,159,160}. En la Tabla 10, se reportan los resultados de actividad para ambos metales en la OCVH de fenol. Se logró identificar productos de reacción en estos experimentos a través de la CG, el catecol, en concentraciones muy bajas para casi todos los catalizadores de cobre soportados, y en el caso de los catalizadores níquel, en algunos no se lograron detectar a tiempo final^{19,31,36}. Esto último permite corroborar los resultados de actividad de níquel mayores en comparación con el cobre.

Tabla 10 Actividad para la OCVH de fenol después de 180 min de reacción. Conversión de fenol (X_c), Degradación de DQO (X_{DQO}), velocidad inicial (r_i) y concentración de intermediario (catecol) como una función del tiempo para catalizadores de cobre y níquel soportados.

Catalizadores	$X_c(\%)^a$	$X_{DQO}(\%)^a$	$A(\text{mmol/L})^a$	$r_i^a (\text{mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}\text{fenol})$
CuCe oxi	47	15	10	404
CuAl oxi	36	31	29	341
CuAlCe oxi	55	10	38	809
CuCe red	32	22	n.d.	213
CuAl red	34	3	32	319
CuAlCe red	54	8	27	681
NiCe red	41	42	16	319
NiAl red	36	17	n.d.	447
NiAlCe red	51	31	10	292
NiAl oxi	34	22	n.d.	575
NiCe oxi	32	10	n.d.	617
NiAlCe oxi	31	6	n.d.	149

^a Obtenido luego de 180 min de reacción.

^b n.d. no detectado.

5.4 Conclusión

En el presente trabajo, los catalizadores de Cu y Ni soportados en Al, Ce y AlCe calcinados y reducidos preparados por impregnación húmeda con adición de urea fueron estudiados en la OCVH de fenol.

- 1) Los materiales calcinados de Cu poseen diferentes tipos de especies de cobre que coexisten; partículas altamente dispersas CuO que casi no interactúan con el soporte y especies de CuO con un mayor grado de interacción.
- 2) La reducibilidad fue mejor para CuAl oxi el cual presentó los picos de reducción con valores de temperatura más bajos, mientras que la intensidad de la señal asignada para especies de CuO altamente dispersas, de acuerdo al perfil RTP-H₂ es más grande para este material en particular.
- 3) Además, solo el CuAl oxi presenta una población de especies Cu₂O y una mayor población de especies de CuO en coordinación octaédrica, en comparación a los otros materiales de Cu.
- 4) Por el contrario, el uso de urea junto con el precursor del óxido de níquel para la preparación de catalizadores de Ni soportados resultó en una mucho mayor dispersión de los materiales calcinados de Ni, que se mantiene en los catalizadores reducidos de Ni, en comparación a los catalizadores de cobre soportados. La dispersión mejorada en los catalizadores de Ni preparados con urea puede ser atribuida a la interacción fuerte metal-soporte con el soporte de ceria en particular, que permite retener su pequeño tamaño de partícula luego de la reducción. El catalizador NiCe red principalmente difiere en la población de especies de níquel octaédricas y tetraédricas, debido que, bajo las condiciones de preparación ya señaladas, iguales para todos los catalizadores de níquel, el NiCe red presenta un incremento en la población relativa de las especies octaédricas Ni (Oh) y una disminución en la población relativa de Ni (Td).
- 5) Los catalizadores de Ni con más alta población de especies octaédricas son más activos que aquellos que contienen más alta población de especies

tetraédricas, es decir, la conversión de DQO en OCHV de fenol, fue afectada por la población de especies octaédricas y tetraédricas.

- 6) El catalizador NiCe red preparado con el ligando urea mostró una mejora destacable en la actividad catalítica en la OCVH de fenol en condiciones suaves, de aquellos preparados con Cu y el ligando urea.
- 7) La adición de la urea en el método de impregnación húmeda fue determinante para mejorar la reducibilidad y el grado de dispersión en el Ni, y en menor medida en Cu, y que estos resultados beneficiaran a la actividad de los catalizadores.
- 8) El NiCe red presenta las vacancias de oxígeno de la ceria, que promueven difusión de oxígeno a través de estas, lo que beneficia el proceso de activación del oxígeno.
- 9) Existe una relación entre la estructura-actividad debido al efecto de la concentración de especies octaédricas, reducibilidad y vacancias de oxígeno, para los catalizadores soportados de Cu y Ni.

CAPÍTULO VI

CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$: Cu-Ni, Au-Cu y Ag-Cu APLICADOS EN OCVH DE FENOL Y AGUA CONGÉNITA

No estudio para saber más, sino para ignorar menos. Sor Juana Inés de la Cruz. Escritora Mexicana.

CAPÍTULO VI

Catalizadores bimetálicos soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$: Cu-Ni, Au-Cu y Ag-Cu aplicados en OCVH de fenol y agua congénita

6.1 Introducción

La contaminación ambiental se ha convertido en un importante tema de preocupación, tiene sus orígenes en el crecimiento exponencial de la población mundial en años recientes, es debido a ello, el fenómeno de la explotación excesiva de los recursos naturales por el sector industrial para satisfacer las necesidades de una sobrepoblación. Un gran número de actividades antropogénicas de tipo industrial generan desechos acuosos que contienen aguas residuales no biodegradables ya sea dentro de la materia prima o productos intermedios residuales, como ha ocurrido previamente en la industria farmacéutica, petroquímica, textil o agropecuaria. Los tratamientos convencionales de aguas residuales tienen el objetivo principal de eliminar los contaminantes, pero en ocasiones estas tecnologías, que incluyen a los tratamientos fisicoquímicos y biológicos, son ineficaces cuando las corrientes de aguas residuales contienen Compuestos Orgánicos Refractarios (CORs), estos son moléculas orgánicas que persisten en su estructura molecular incluso después de la aplicación de tratamientos convencionales, debido a que los microorganismos responsables de destruirlos no son capaces de romper a estos compuestos al ser tóxicos, peligrosos y no biodegradables^{8,28}. Es por ello se prefiere el uso de tratamientos no convencionales como los procesos de oxidación avanzada, los cuales tienen una mayor eficiencia en la mineralización de los contaminantes refractarios y además mejoran su biodegradabilidad. Dentro de estos tratamientos, uno conocido ampliamente es el proceso de Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH), a través del cual el COR se oxida utilizando un catalizador sólido en presencia de una especie activada de O_2 , generalmente a temperaturas menos severas en un intervalo de 125-250 °C y presiones de 10-50 bar^{160,161}.

Dentro del campo de la catálisis, los catalizadores soportados son ampliamente investigados, por sus propiedades que benefician el rendimiento catalítico de diversas aplicaciones. Los catalizadores soportados están constituidos por metales u óxidos de

metales sobre soportes, es decir, que consisten en partículas de metales de transición y nobles reducidos u oxidados dispersados sobre la superficie de óxidos metálicos o zeolitas. Dentro de las partículas ocupadas se encuentran metal noble y de base como Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu y Ni; dentro de los soportes alúmina, ceria, zirconia, titania, zeolitas, sílice, nanotubos de carbono, SBA-15. Estos materiales muestran un mejor desempeño cuando las partículas sobre el soporte tienen sus dimensiones menores a 100 nm, a lo que se les llama nanomateriales^{162,163}. Estos catalizadores, debido a sus propiedades pueden ser ocupados para procesos de producción de precursores importantes en reacciones de polimerización involucradas en la generación de productos valiosos como plásticos y pintura, reacciones de mineralización o en reacciones que involucran generación de energía eléctrica, como en el caso de reacciones ocupadas en celdas de combustible¹⁶.

En fechas recientes, la investigación en catálisis está dirigiendo los esfuerzos a los metales de transición llamado base, por ser más económicos y resistentes a la lixiviación de los metales. Por ejemplo, el Cu y el Ni, son metales de transición, relativamente baratos. En el caso del Cu, es un promotor, que puede incluso disminuir la temperatura de reducción de níquel, cuando forman nanopartículas bimetalicas y segundo para prevenir el deposito excesivo de carbón sobre el propio níquel¹⁶⁴. En la búsqueda de nuevos materiales que sustituyan catalizadores monometálicos de metales nobles, se han implementado estrategias como el uso de catalizadores bimetalicos, este nuevo enfoque en particular, beneficia en muchos campos de la catálisis, debido a los efectos positivos que surgen debido a las interacciones cooperativas entre los dos metales. Aunque el problema principal cuando se preparan catalizadores bimetalicos es provocar una interacción muy cercana entre los dos metales. Estos catalizadores bimetalicos, se constituyen de partículas finamente divididas, cuya composición será de dos metales, que mantendrán o quizás mejorarán la actividad catalítica y estabilidad. Se consideran, en el campo científico, catalizadores de bajo-costos, cuando son una mezcla de un metal de transición y un metal noble^{165,166}. Es una estrategia prometedora diseñar nano estructuras bimetalicas basadas en metales menos costosos, debido a sus estructuras únicas y composición que mejoran su rendimiento catalítico. De hecho, hay una relación entre

actividad catalítica y estructura de la partícula bimetálica (es decir núcleo-coraza, aleación, heteroestructura, segregación, conjuntos) que ha sido reportada en algunos estudios⁶³. En años recientes, las nanopartículas bimetálicas han sido ampliamente investigadas debido a que frecuentemente presentan mayor rendimiento catalítico, en comparación a su compañero monometálico, de hecho, diferentes reportes señalan, que las nanopartículas bimetálicas poseen una mejorada actividad catalítica que se explica generalmente por algunos posibles efectos sinérgicos incluyendo efectos electrónicos y geométricos. Otra característica interesante de las nanopartículas bimetálicas es que pueden presentar diferente actividad catalítica, aun cuando posean la misma composición, tamaño y forma, esto es debido a su arquitectura o nanoestructura, ya que pueden presentar la conocida aleación o núcleo-coraza^{167,168}.

Ejemplos de estos estudios sobre catalizadores bimetálicos, son los siguientes:

- 1) Ni-Cu en δ -Al₂O₃ ocupado en pirólisis de anisol o metoxibenceno, puesto que el Ni es un metal de transición barato comparado a los metales nobles¹⁶⁹.
- 2) Au-Pd soportado en TiO₂ usado en la degradación fotocatalítica de fenol¹⁶⁶.
- 3) Au-Cu y Au-Ni soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple¹⁷⁰.
- 4) Ag/Au, Ag/Pt, Ag/Pd, Au/Pt, Au/Pd, Pt/Pd soportado en TiO₂ para la fotodegradación de fenol¹⁷¹.

En este estudio, el método de impregnación húmeda con urea fue propuesto para la síntesis del catalizador monometálico de Cu/Al₂O₃-CeO₂, posteriormente, este material sirvió de base para el depósito del segundo metal. Posteriormente se sintetizaron catalizadores bimetálicos Ag-Cu/Al₂O₃-CeO₂, Au-Cu/Al₂O₃-CeO₂, Ni-Cu/Al₂O₃-CeO₂ a través del método de recarga, que es un método de síntesis

secuencial, que utiliza hidrógeno como medio para la reacción superficial, y que promueve una interacción cercana M-M. Estos catalizadores bimetalicos los nombraremos en páginas subsecuentes como AgCuAlCe, AuCuAlCe y NiCuAlCe.

Los catalizadores bimetalicos fueron aplicados para la OCVH donde se buscó la mineralización o destrucción de fenol y agua congénita ya que son considerados residuos peligrosos por ser refractarios a los tratamientos convencionales, de acuerdo a la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), establecido en Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, y que están presentes aún, luego de tratamientos convencionales en aguas residuales. El fenol a menudo se elige como un contaminante modelo en muchas investigaciones de OCVH porque ha sido catalogado como un contaminante prioritario debido a su toxicidad y resistencia a la biodegradabilidad, siendo una materia prima importante ampliamente utilizada en industria de colorantes, farmacéuticas y petroquímicas, entre otras^{93,94}. Además, debido a la adición de cloro durante el tratamiento terciario convencional, en el agua tratada también puede producir compuestos carcinogénicos y mutagénicos, como el clorofenol y el policlorofenol. Por lo tanto, la eliminación segura de las aguas residuales que contienen compuestos fenólicos se está convirtiendo en una cuestión de investigación con la creciente preocupación por el medio ambiente y la salud humana^{7,17}. El agua congénita es agua asociada al hidrocarburo en el yacimiento petrolero y que surge durante la extracción del mismo, este residuo industrial es considerado sumamente difícil de ser tratado adecuadamente. En consecuencia, el desarrollo de tecnologías efectivas para tratar las aguas residuales industriales es crucial.

6.2 Experimental

6.2.1 Métodos de síntesis

6.2.1.1 Descripción del método de recarga

El método de Recarga es realizado de manera secuencial por lo que el primer paso de esta técnica en cualquier versión opcional consiste de la preparación del catalizador monometálico, que ya haya sido previamente calcinado y reducido. Luego, el catalizador monometálico (CuAlCe) se introduce en el reactor, se reduce in-situ y la fase líquida de la solución de la sal precursora del segundo metal es agregada para obtener una suspensión del catalizador.

Durante la introducción del modificador en solución, en la forma de un precursor de una sal ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 PM 169.87, HAuCl_4 PM 339.79), se promoverá una reacción óxido-reducción en la superficie de los dos metales involucrados controlando las interacciones metal-metal. Este método permite el depósito preferencial del segundo metal (Ni, Au o Ag) sobre ciertos sitios específicos del metal de base (Cu). Además, el segundo metal se deposita mediante una reacción redox de superficie entre el hidrógeno preadsorbido sobre el primer metal. Este proceso está en función del potencial reversible de Nernst de las especies diferentes que intervienen en el procedimiento de síntesis. En la Tabla 11 se presentan los potenciales de reducción estándar de algunos metales.

Tabla 11 Potencial estándar de reducción de metales nobles y base.

Metal	Potencial estándar de reducción(V) ^a	
Plata	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0.7996
	$\text{Ag}^{2+} + e \rightarrow \text{Ag}^+$	1.98
	$\text{Ag}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Ag}^+$	1.9
	$\text{Ag}^{3+} + e \rightarrow \text{Ag}^{2+}$	1.8
Oro	$\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$	1.692
	$\text{Au}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Au}^+$	1.401
	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	1.498
	$\text{Au}^{2+} + e \rightarrow \text{Au}^+$	1.8

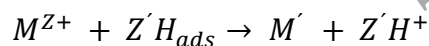
	$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	0.521
Cobre	$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	0.153
	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0.3419
	$\text{Cu}^{3+} + e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	2.4
Níquel	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0.257

^a Medido a 298.15K, con respecto a un electrodo de hidrógeno estándar.

En este método, los iones del modificador son reducidos por un agente (más comúnmente hidrógeno), que se preadsorbe selectivamente sobre el metal. El hidrógeno es quimisorbido en la superficie metálica del primer metal, entonces se puede considerar el hidrógeno como una fuente de electrones de acuerdo a la siguiente reacción:



Lo que promueve la reducción del catión del segundo metal o modificador en solución M^{Z+} .



El catalizador monometálico se modifica por la reacción superficial entre el hidrógeno quimisorbido (H_{ads}) y el catión del metal que se va a depositar.

6.2.1.2 Procedimiento experimental a seguir para llevar a cabo el método de recarga.

Pretratamiento al reactor. Colocar 2 g de catalizador monometálico, cerrar válvula que conecta tubo de desgasificación y reactor. Purgar el reactor con burbujeo de N_2 a 1 mL/s durante 10 min a temperatura ambiente. Flujo de N_2 a una presión de 25 psi.

Notas técnicas: verificar que el catalizador monometálico se encuentra bien dispersado sobre la superficie del reactor, de tal manera que el polvo este al mismo nivel, sin agregados.

En la Figura 41, se presenta el esquema del dispositivo experimental para llevar a cabo el método de recarga, se resaltan dos elementos principales: el tubo de desgasificación y el reactor.

Reducción del catalizador monometálico. Reducir con H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, por una hora y a una velocidad de flujo de $60\text{ mL}/\text{min}$ ($1\text{ mL}/\text{s}$). Se enfría el catalizador con flujo de H_2 a temperatura ambiente. El flujo de H_2 deberá estar a una presión de 20 psi , en válvula pequeña marcando 8, abierta totalmente válvula principal.

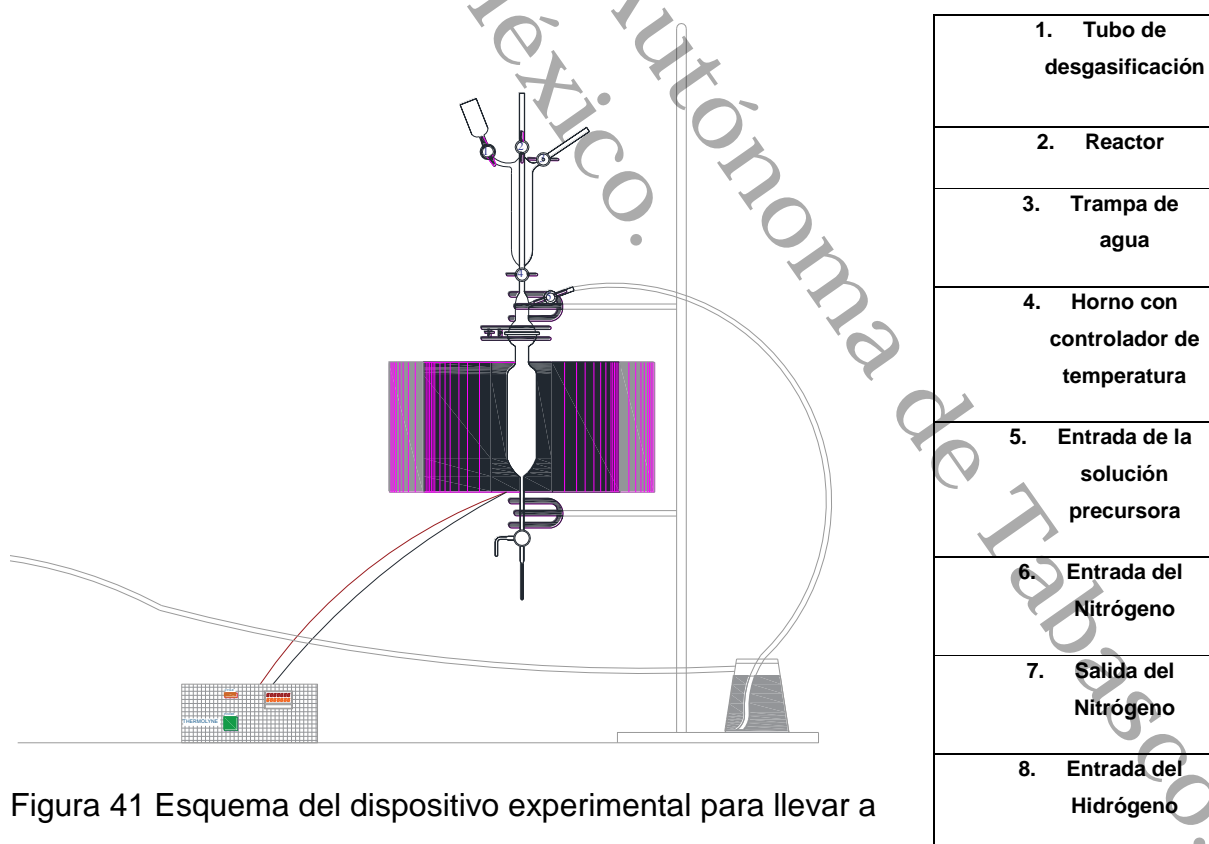


Figura 41 Esquema del dispositivo experimental para llevar a cabo el método de recarga.

Notas técnicas: durante el flujo de H_2 que la disminución de la temperatura sea gradual, primero quitar la fibra que se encuentra en la parte de abajo del horno de 350 °C, a 150 °C, encender el ventilador a que enfrié el reactor, a 130 °C aflojar la fibra que se encuentra arriba del horno y a 50 °C quitarla toda, dejar el ventilador boca abajo de manera permanente, ya que el yeso almacena el calor. A los 50 °C preparar la solución precursora del segundo metal. Luego purgar el reactor con N_2 a 1 mL/s a temperatura ambiente durante 30 min. Luego de los 30 min de N_2 en el reactor cerrar el paso del N_2 y toda válvula abierta, la que conecta tubo de desgasificación con reactor, la de la trampa de agua y las de abajo del reactor. Aflojar ligeramente las válvulas por la parte de atrás para evitar exceso de presión del sistema.

Preparación de la solución de la sal precursora del segundo metal ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $AgNO_3$ PM 169.87, $HAuCl_4$ PM 339.79). Pesar la cantidad adecuada de la solución precursora de Ag, Au y Cu, disolver en 3 mL de una solución a pH igual a 1, verter en el tubo de desgasificación, inmediatamente después hacer burbujear cuidadosamente nitrógeno para eliminar trazas de oxígeno por 10 min.

Notas técnicas: Luego de los 10 min de N_2 para desgasificar la solución precursora cerrar el paso del N_2 y toda válvula abierta, incluyendo la trampa de agua. Aflojar ligeramente las válvulas por la parte de atrás para evitar exceso de presión del sistema. Esperar un tiempo.

Reacción con el hidrógeno (quimisorción). Mezclar la solución precursora de plata, oro o cobre según sea el caso y el catalizador monometálico reducido in-situ en el sistema. Se burbujea hidrógeno hasta la saturación de la monocapa de plata durante una hora a temperatura ambiente.

Notas técnicas: Si no cae toda la solución precursora, aflojar ligeramente la manguera del H_2 , o las válvulas disponibles, y si es necesario soltar totalmente. Al mismo tiempo

que la última gota de la solución precursora del segundo metal caiga, abrir la válvula del hidrógeno. Inmediatamente después cerrar las válvulas de atrás, la válvula que conecta al tubo de desgasificación con el reactor y solo deberá estar abierta la válvula de la trampa de agua. Tener cuidado que no se derrame o que descienda en el tubo donde fluye el H₂.

Secado y lavado del bimetálico. Después de la reacción, secar el catalizador bimetálico preparado primero a temperatura ambiente con H₂ por una hora, Ag-Cu/Al₂O₃-CeO₂, Au-Cu/Al₂O₃-CeO₂, Cu-Ni/Al₂O₃-CeO₂. Después de las 2 h de reacción y secado, cerrar el H₂ y lavar con 2 jeringas de 5 mL de H₂O y luego secar a 120 °C (rampa de temperatura de 2 °C/min) durante una noche a 14 bar de H₂.

Reducción del bimetálico. Reducir con H₂ a 400 °C por 1 h y a una velocidad de flujo de 60 mL/min (1 mL/s) con la misma rampa de temperatura.

6.2.2 Condiciones de reacción

Las pruebas del grado de actividad de los catalizadores sintetizados en este estudio se llevaron a cabo en un reactor batch de 300 mL marca Parr, con las condiciones de 120 °C, 10 bar y 1000 ppm de fenol. El procedimiento estándar para un experimento OCVH, se vertieron 250 mL de solución de fenol y fueron puestos 0.25 g de catalizador en el reactor de 300 mL. Cuando la temperatura seleccionada fue alcanzada, se comenzó la agitación a una velocidad máxima de 1000 rpm. Este tiempo fue tomado como el tiempo cero de reacción y la duración de reacción fue de 180 min. Estas condiciones fueron las mismas para todos los materiales sintetizados. Las muestras líquidas fueron periódicamente retiradas del reactor, filtradas para eliminar cualquier partícula de catalizador y finalmente analizada mediante Cromatografía Gaseosa y Demanda Química de Oxígeno y Carbón orgánico Total.

Con la ecuación siguiente se determinaron los valores de conversión Demanda Química de Oxígeno (DQO) y fenol en intervalos de 30 min hasta los 180 min de reacción:

$$X_{DQO} = \frac{DQO^0 - DQO^{180}}{DQO^0} \times 100$$

$$X_{COT} = \frac{COT_0 - COT_{180}}{TOC_0} \times 100 \%$$

$$X_{fenol} = \frac{C_0 - C_{180}}{C_0} \times 100 \%$$

Donde COT_0 es el COT a $t = 0$ (ppm), DQO_0 es el DQO a $t = 0$ (ppm), C_0 es la concentración de fenol a $t = 0$ (ppm), C_{180} es la concentración de fenol a $t = 3$ h de reacción (ppm), COT_{180} es el COT a $t = 3$ h de reacción (ppm), DQO_{180} es el DQO a $t = 3$ h de reacción (ppm).

La velocidad inicial (r_i) fue calculada a partir de la conversión de fenol en función del tiempo, usando la siguiente ecuación:

$$r_i = \left(\frac{\Delta_{Fenol}(\%)}{\Delta t m_{cat}} \right) ([contaminante]_i)$$

Donde $\frac{\Delta_{Fenol}(\%)}{\Delta t}$ es la pendiente inicial de la curva de conversión; $[contaminante]_i$ = concentración inicial de Fenol y m_{cat} = masa del catalizador ($g_{cat} L^{-1}$).

Además, la selectividad fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$S_{CO_2} = \frac{X_{TOC}}{X_{mtbe}} \times 100$$

6.2.2.1 Cromatografía Gaseosa (CG)

El análisis de CG se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer. Se utilizó un detector de ionización de flama. La temperatura del puerto de inyección y del detector se mantuvo en 200 y 275 °C respectivamente. El volumen de inyección fue de 1 µL. La columna era una VF-1ms con dimensiones de 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. La temperatura del horno se mantuvo a 180 °C (tratamiento isotérmico). El gas de arrastre utilizado fue helio de 99.999% de pureza.

6.2.2.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO de las soluciones de fenol tratadas mediante OCVH fueron determinadas a través del dicromato de potasio, con un método colorimétrico (5220D). Los viales HATCH contenían la solución digestora ($K_2Cr_2O_7$) y el reactivo de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para medir DQO en un intervalo de 0-1500 mg/L. Al principio, se agregaron 2 mL de muestra, de blanco, al menos cinco patrones de solución de ftalato de hidrógeno y potasio con equivalentes de DQO para cubrir el rango de concentración. Después se colocaron los viales preparados en un horno precalentado a 150 °C durante 2 h para digerir la materia orgánica. Finalmente, se midió la absorción de cada muestra, en blanco y estándares a la longitud de onda seleccionada (600 nm). La efectividad de los catalizadores se determinó en términos de porcentaje de eliminación o degradación de DQO.

6.2.2.3 Carbón Orgánico Total (COT)

La determinación de los valores de COT de la solución inicial y final tratada con OCVH fue realizada con un equipo Shimadzu. En este método (diferencial) el Carbón Total (CT) y el carbón Inorgánico (CI) se determinan separadamente, y el COT puede ser calculado al restar el IC del TC. El flujo de aire fue ajustado a 130 ml min^{-1} y la presión fue de 190 kPa. Las mediciones de COT son basadas en la oxidación de materia orgánica (excepto compuestos orgánicos volátiles) mediante oxidación térmica. La solución a medir es primero acidificada con HCl (2 N) ó H_3PO_4 para transformar los carbonatos a CO_2 . Luego el aire es burbujeado para eliminar CO_2 . Las muestras son inyectadas entonces en un horno a $680 \text{ }^\circ\text{C}$ el cual contiene un catalizador (Pt) para transformar los compuestos orgánicos a CO_2 , que es entonces analizado por un Detector de Gas InfraRojo No Dispersivo.

6.2.3 Técnicas de caracterización

6.2.3.1 Caracterización textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro

La fisisorción de Nitrógeno se usó para establecer las isotermas de adsorción, la distribución de tamaño de poro y el Área Superficial Específica. Las áreas superficiales de las muestras se determinaron a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ en un Micromeritics Tristar 3020 II. Antes del análisis, las muestras se desgasificaron a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Los datos de adsorción fueron analizados utilizando el software ASAP 2020 basado en la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET).

6.2.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se utilizó para determinar composición de fases y para estimar el tamaño del cristalito de los polvos. La difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo utilizando difractómetro D2 PHASER marca Bruker empleando fuente de

radiación Cu K α ($\lambda=0.154$ nm) con un tiempo de análisis de 650 s. El tamaño promedio del cristal en el soporte fue estimado usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde D es el tamaño del cristal (nm), λ es la longitud de onda (nm), β es el ancho del pico a la altura media (radian) y θ es el ángulo de difracción seleccionado (radian). También se usó una ecuación adicional para el cálculo del tamaño de promedio de cristal del óxido ($d_{S_{BET}}$) reportada por Keav et al ²¹. El $d_{S_{BET}}$ se calcula a partir del S_{BET} , asumiendo que las partículas son esféricas semicristalinas:

$$d_{S_{BET}} = \frac{6V}{S_{BET}}$$

Donde V es el volumen específico del óxido o metal ($m^3 g^{-1}$) y S_{BET} es el Área Superficial Específica del óxido o metal en particular ($m^2 g^{-1}$).

6.2.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Los espectros UV-Vis con Reflectancia Difusa se analizaron en el rango de 200-900 nm con un accesorio de Reflectancia difusa (integración acoplada a esfera) en un espectrómetro Varian Cary 3000 que trabaja a temperatura ambiente. El compuesto de BaSO₄ se utilizó como referencia con un 100 % de reflectividad, para establecer la línea base.

6.2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras de los catalizadores bimetálicos de AgCu, AuCu y NiCu soportados en Al₂O₃-CeO₂, se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en una porta muestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA. Las condiciones de análisis fueron a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X y 35000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScope™ Version 1.03A (JEOL TECHNICS LTD). Para estimar el valor del diámetro promedio de las NPS (nanopartículas) bimetálicas, respectivamente, más de 300 partículas fueron seleccionadas¹²⁵⁻¹²⁸.

El diámetro promedio de partícula (d_m) fue calculado usando la fórmula:

$$d_m = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i}$$

donde x_i es el número de partículas con diámetro d_i .

6.2.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó en un JEOL JEM2100 STEM. Las muestras se molieron, se suspendieron en etanol a temperatura ambiente, y se dispersaron con agitación en un baño ultrasónico durante 15 min, a continuación, se pasó una parte alícuota de la solución a través de una rejilla de cobre de carbono.

6.2.3.6 Reducción a Temperatura Programada de H₂ (RTP-H₂)

Los experimentos RTP-H₂ se realizaron en equipo de Belcat con un detector de conductividad térmica, usando 0.05 g de catalizador. En primer lugar, las muestras se

trataron previamente con el siguiente protocolo: flujo de Ar por 55 min a 130 °C, flujo de Ar por 16 min a 35 °C. Posteriormente para el análisis RTP-H₂ la temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de 5 % H₂/Ar por una hora.

6.3 Resultados

6.3.1 Caracterización textural: Área Superficial Específica BET (S_{BET}), Volumen de Poro y Tamaño de Poro

Las gráficas de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores bimetálicos AgCuAlCe, AuCuAlCe, NiCuAlCe soportados se muestran en la Figura 42. El Análisis de fisisorción de N₂ se realizó con el fin de determinar el S_{BET} , el volumen total y tamaño de poros. Las gráficas de isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores bimetálicos mostraron el fenómeno de histéresis en el rango 0.55-0.85 (P/P₀) de presión relativa. Los lazos de histéresis ubicados en el rango indicado fueron considerados como reflejo de una estructura mesoporosa presente en los materiales sintetizados¹²⁹. Todos los catalizadores bimetálicos tuvieron redes de poros usuales de isotermas tipo IV con los lazos de histéresis de tipo H1 estrechos⁷³⁻⁷⁵, que fueron asociados con la condensación capilar, presentada típicamente en los materiales mesoporosos tal como se define por la IUPAC. Por otra parte, el ciclo de histéresis de AuCuAlCe tuvo un cambio ligeramente significativo hacia una presión relativa más baja, lo que se reflejó en un diámetro de poro más pequeño que el de CuAlCe y CuNiAlCe⁷⁵.

Las propiedades texturales de los catalizadores bimetálicos son listados en la Tabla 12. El S_{BET} de los catalizadores de bimetálicos tuvieron valores ligeramente menores al catalizador monometálico de CuAlCe. El catalizador CuNiAlCe tuvo un S_{BET} ligeramente mayor en comparación al resto de sus compañeros bimetálicos. La adición del segundo metal, es decir, Au, Ag y Ni en el catalizador monometálico de Cu

de base provocó una disminución en el S_{BET} para el CuAlCe, lo que indicó que posiblemente los metales se depositan en la superficie interna del poro.

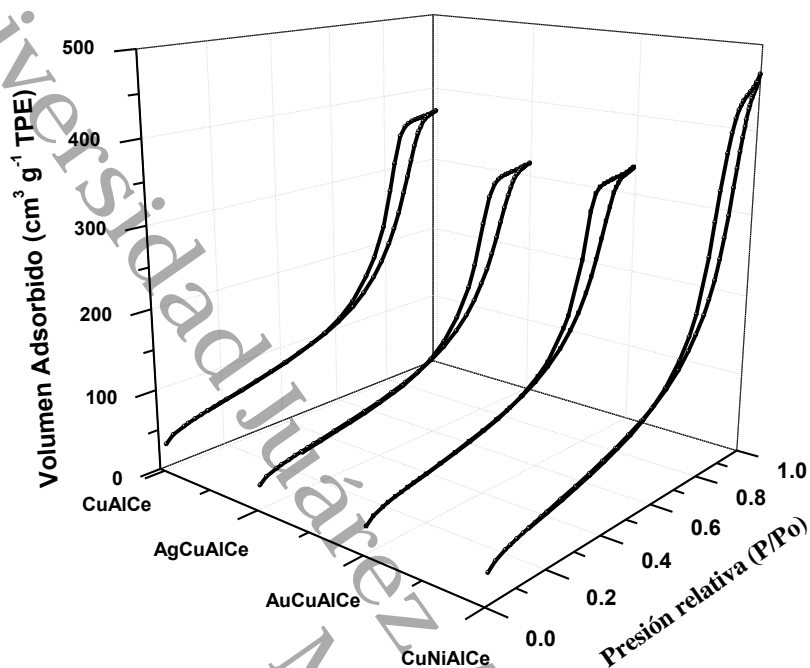


Figura 42 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores de bimetalicos AgCuAlCe, AuCuAlCe, CuNiAlCe.

Los diámetros de poro de estos catalizadores bimetalicos, se encontraron dentro del rango de 7-9 nm, lo que nos permite corroborar, además, que fueron materiales mesoporosos¹²⁰.

Tabla 12 Área Superficial Específica (S_{BET}), Volumen de Poro (V_P), Tamaño de Poro (T_P), Tamaño de partícula del soporte (d_{SBET} , d_{DRX}).

Material sintetizado	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	T_P (nm)	d_{SBET}	d_{DRX} , CeO_2^a (nm)	d_{DRX} , $Al_2O_3^a$ (nm)
AlCe	321	1.880	16	1.7	-	-
CuAlCe	268	0.839	12	2	3	4

AgCuAlCe	191	0.490	8	3	11	-
AuCuAlCe	211	0.520	7	2.6	5	7
CuNiAlCe	236	0.697	9	2.4	4	2

6.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los patrones DRX de los catalizadores bimetálicos sintetizados por el método de recarga se presentan en la Figura 43. Luego de la adición del segundo metal (Ag, Au y Ni) en el catalizador base de CuAlCe, los 3 catalizadores sintetizados conservan la mezcla de fases de estructuras γ y de la alúmina y la CCC de fluorita de la ceria. El patrón DRX de la muestra de AgCuAlCe mostró fases metálica de Ag[°] (PDF-00-0001-1164, PDF-00-003-0921), metálica de Cu[°] (PDF-00-003-1005, PDF-00-001-1241), Cu₂O (PDF-01-071-3645), CeO₂ (PDF 01-071-4199, PDF-03-065-7999, PDF-01-078-6854, PDF-01-078-3280) y Al₂O₃ (PDF-00-056-0457, PDF-00-004-0858, PDF-01-075-0921, PDF-01-029-0063, PDF-00-002-1420, PDF-00-037-1462). El patrón DRX obtenido del catalizador fresco de AuCuAlCe presentó picos intensos de Au (PDF-00-004-0787, PDF-01-071-3755, PDF-01-071-4616, PDF-03-065-2870) y señales menos intensas de Cu[°]. El tamaño promedio de las partículas de Au fue medida en 9 nm y para Ag en 14 nm mediante Ecuación de Scherrer. Los picos de fase metálica de Ni fueron detectados con señales muy poco intensas en el patrón de difracción para el catalizador NiCuAlCe. Debido a que las señales de cobre, se encuentran casi en las mismas posiciones de Ni, no pudieron ser observadas en NiCuAlCe.

6.3.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Espectroscopia UV-Vis RD es una forma útil para caracterizar NPS bimetálicas. La Figura 44 muestra el espectro de absorción UV-Vis de las NPS de Cu, AgCu y AuCu soportadas en AlCe. Como se ve en el espectro las NPS de Cu soportadas en AlCe presentan un pico de plasmón de resonancia superficial (PRS) característico con un máximo cercano a 650 nm. El pico centrado a un máximo cercano 570 nm del espectro UV-Vis mostrado en la Figura 44 a) del AuCuAlCe puede ser asignado al PRS de las

NPS de AuCu. El PRS de las NPS de Au soportadas ha sido reportado que aparece cercano a 520 nm^{142,172}. La presencia de un solo pico a 570 nm en nuestra muestra de AuCuAlCe, con un valor que se encuentra en medio de los PRS del monometálico de Au y Cu, asevera que las partículas sintetizadas por el método de recarga no son una mezcla de partículas separadas de Au y Cu, sino de partículas bimetalicas auténticas. Con respecto a la Figura 44 b) se observó el espectro UV-Vis del catalizador bimetalico AgCuAlCe, la presencia de un solo PRS para ambos metales cercano en un máximo a 600 nm, nos indicó que no es solo la suma de Ag y Cu si no que puede ser el resultado de la interacción cercana entre las especies metálicas. El PRS de las NPS de Ag soportadas ha sido reportado que aparece cercano a 510 nm^{173,174}. Estos resultados están de acuerdo a estudios similares^{175,176,163}.

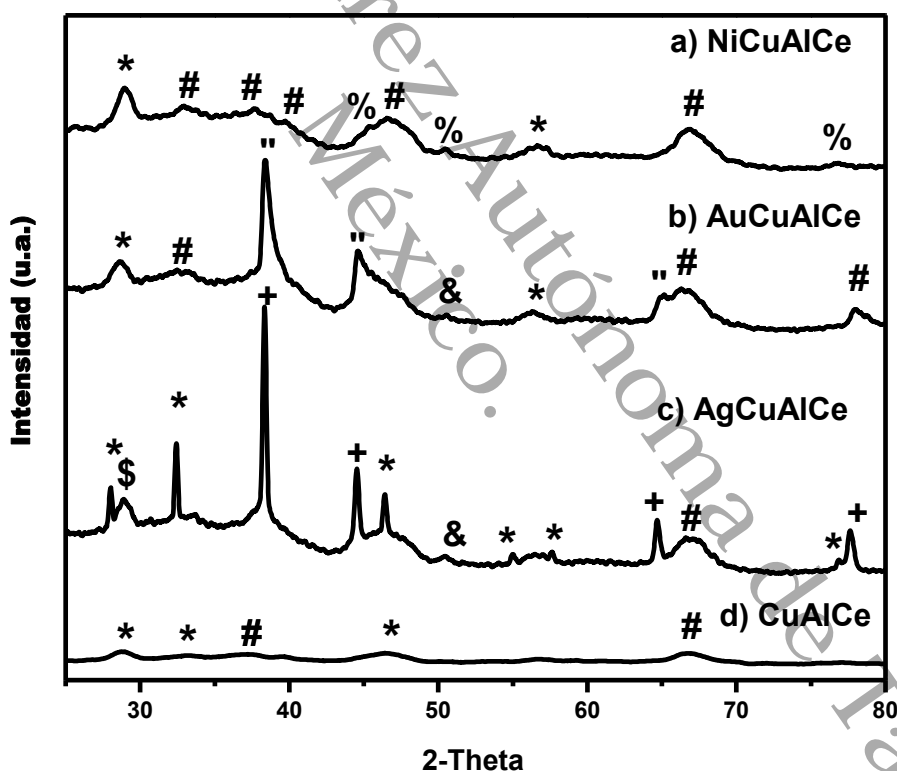


Figura 43 Patrón de Difracción de Rayos X para los catalizadores de Bimetálicos AgCu, AuCu y NiCu soportados en AlCe. Etiquetas: (+) Ag, (&) Cu, (\$) Cu₂O, (") Au, (%) Ni, (*) Ce, (#) Al.

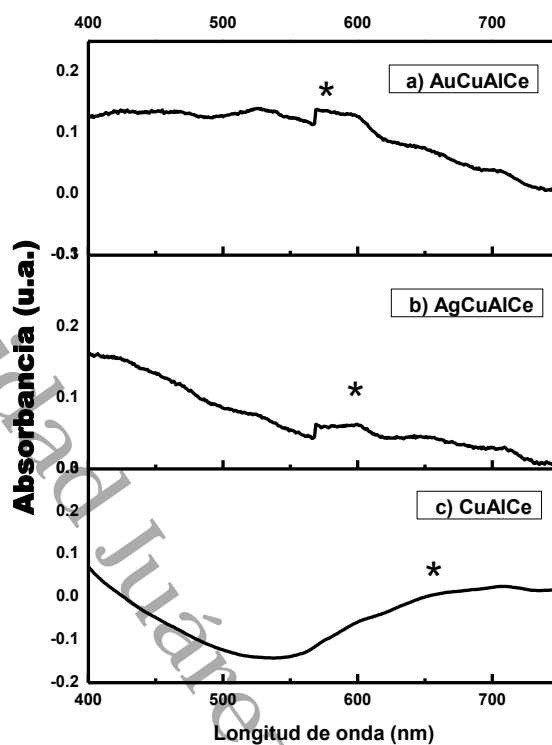


Figura 44 Espectro Uv-Vis con Reflectancia Difusa para los catalizadores bimetálicos de AgCu, AuCu y catalizador monometálico de Cu soportados en AlCe. Etiquetas: (*) PRS.

6.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Una serie de 3 catalizadores bimetálicos de AgCu, AuCu y NiCu soportados en AlCe fueron sintetizados por el método recarga usando como precursor AgNO_3 . A continuación, se presenta el análisis realizado a partir de la caracterización de los catalizadores bimetálicos de AgCuAlCe, AuCuAlCe, NiCuAlCe mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), con el que se determinó la morfología y tamaño de las nanopartículas bimetálicas base Cu.

Como se observa en la imagen MEB en la Figura 45, la superficie de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ está cubierta por NPS posiblemente de plata. La micrografía MEB también muestra que están distribuidas uniformemente sobre la superficie externa de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$,

e igualmente se observa una morfología “tipo esfera”. Estos resultados son acordes a lo reportado por otros autores ^{144,177}.

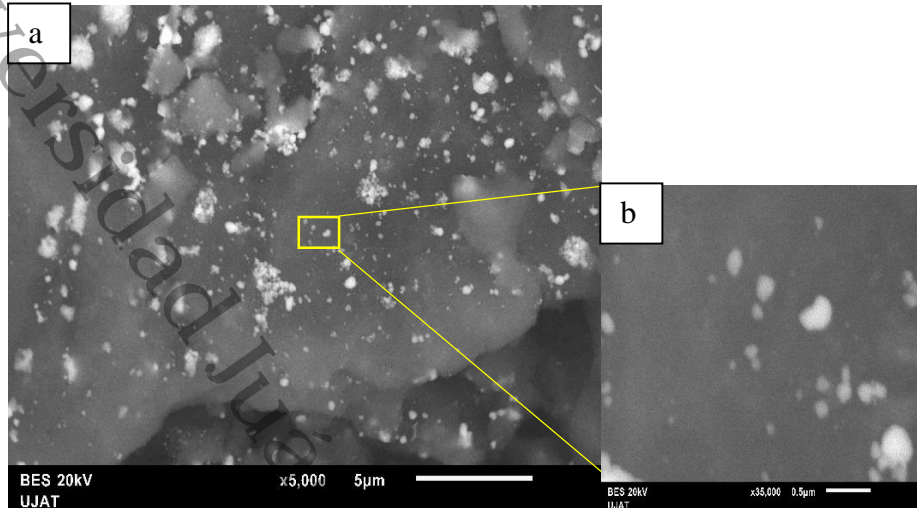


Figura 45 Micrografía electrónica de barrido del sistema AgCuAlCe a) 5000X y b) 35000X.

El tamaño promedio de las nanopartículas de plata fue estimado a partir de la medición de 300 puntos sobre imágenes MEB de la muestra AgCuAlCe, en diez diferentes áreas de aproximadamente $500 \mu\text{m}^2$, la media del tamaño de partícula fue de 36 nm.

Las composiciones químicas por elemento, mapeo elemental y perfil de composición son analizadas por Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). El análisis microelemental se realizó por MEB-EDX en 10 puntos de la muestra de AgCuAlCe, en términos cualitativos, se destacó que la muestra no presenta impurezas detectables.

En la Figura 46 se observan líneas susceptibles de identificar plenamente en la medida en que corresponden a emisiones características de O, Al, Ce, Cu y Ag. La energía correspondiente del espectro dispersivo de rayos X muestra la presencia de los

elementos O, Cu, Ag, Al y Ce indicando que Ag-Cu NPS fueron inmobilizados con éxito en la superficie de Al₂O₃-CeO₂. Las medias del análisis semicuantitativo (% peso) en los puntos de análisis fueron O (41.43 %), Ce (5.27 %), Al (42.77 %), Cu (3.35 %) y Ag (8 %).

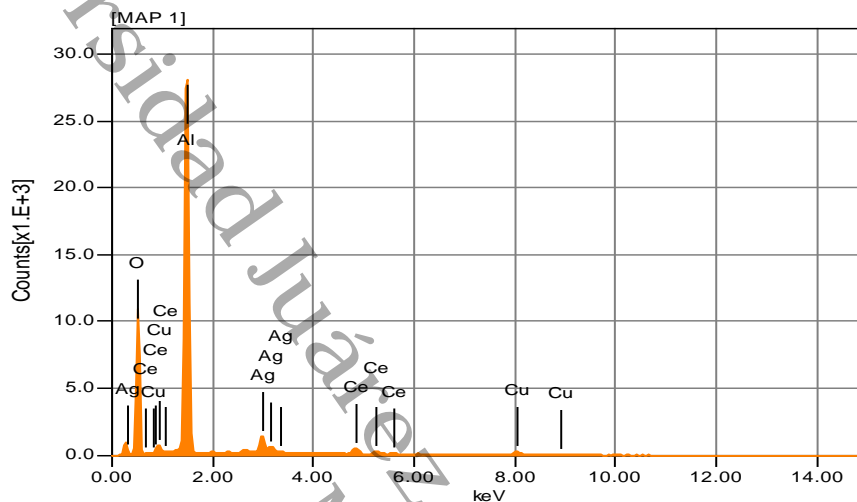


Figura 46 Espectro del microanálisis químico tipo MEB-EDX del sistema AgCuAlCe.

En la Figura 47 se observa que la distribución elemental en un área aproximada de 500 μm² es homogénea para el O, Cu y Ce, este comportamiento también se ve reflejado en el perfil de composición (Figura 47g) en donde los perfiles de O, Cu y Ce son constantes en 25 μm. Por otro lado, la distribución de Ag (Figura 47e) se concentra adquiriendo la forma de pequeñas partículas y/o aglomerados sobre la superficie de la matriz, este efecto también se vio reflejado en el perfil de composición de Ag (Figura 47g) que no fue constante a lo largo de los 25 μm de análisis.

También se pudo observar que las partículas de Cu se mantienen altamente dispersas luego del depósito de la Ag, además, en las zonas donde hay presencia de Ag, igual las hay de Cu, por lo que es una evidencia de una posible interacción cercana entre la Ag y el Cu.

Para corroborar que las partículas con mayor contraste en las micrografías BES (Figura 48a) correspondían a partículas de Ag se realizó un análisis de distribución elemental puntual en un área aproximada de $24 \mu\text{m}^2$ (Figura 48), la distribución elemental sobre los aglomerados de Ag en la superficie de la matriz (Figura 48b) se evaluó junto con que el perfil de composición (Figura 48c) lo que mostró un fuerte incremento en la zona donde se ubicaron las partículas aglomeradas de Ag, caso contrario, cuando hay zonas de Ag dispersas altamente, por lo tanto a través de este análisis la presencia de Ag fue confirmada.

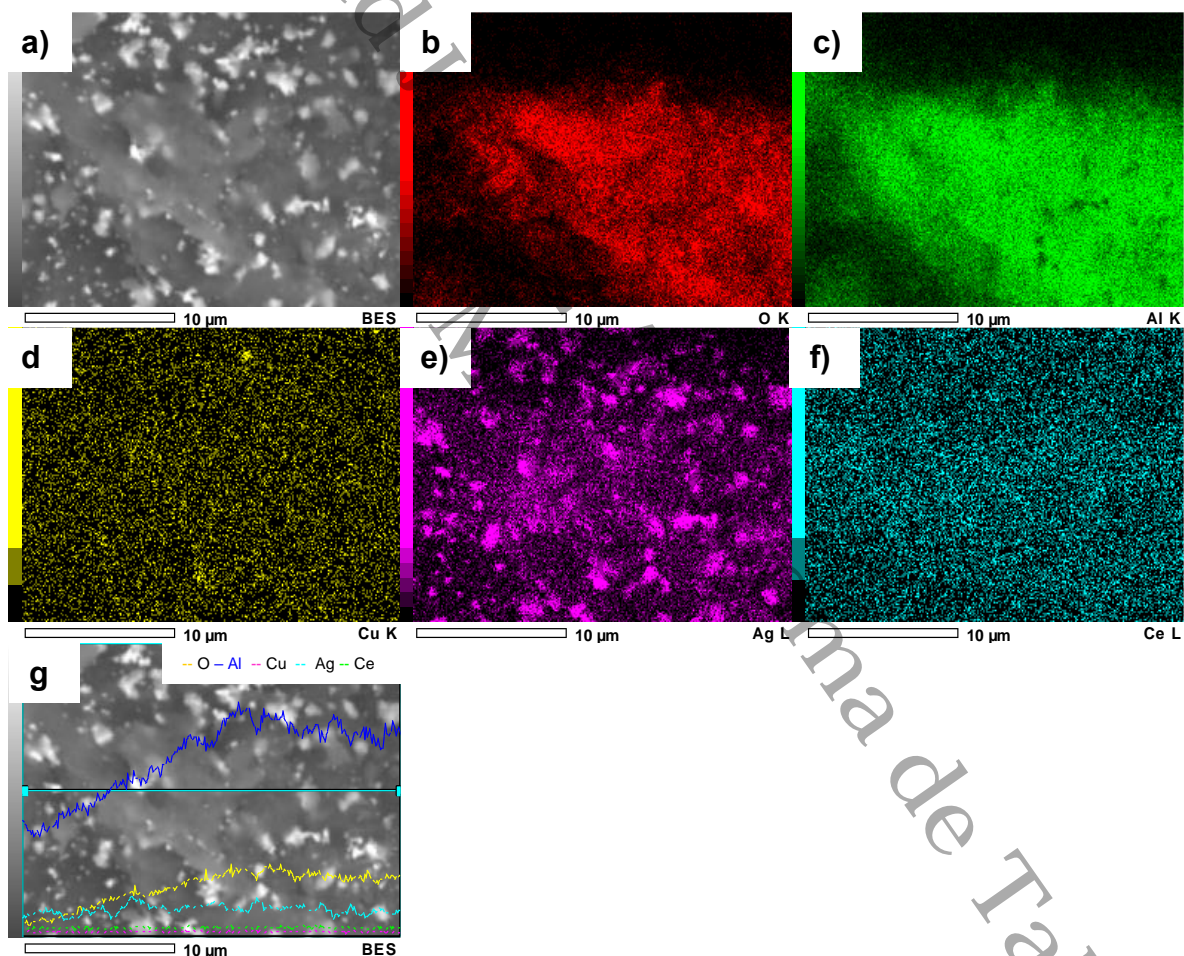


Figura 47 Análisis de distribución elemental del sistema AgCuAlCe, a) Micrografía del área analizada, distribución elemental de b) Oxígeno, c) Aluminio, d) Cobre, e) Plata, f) Cerio, g) Perfil de composición.

La Figura 49 muestra que la superficie de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ está cubierta por NPS posiblemente de Ni. La micrografía MEB también muestra que están distribuidas algo escasas sobre la superficie externa de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, e igualmente se observa una morfología “tipo esfera”. Estos resultados son acordes a lo reportado por otros autores 144,177.

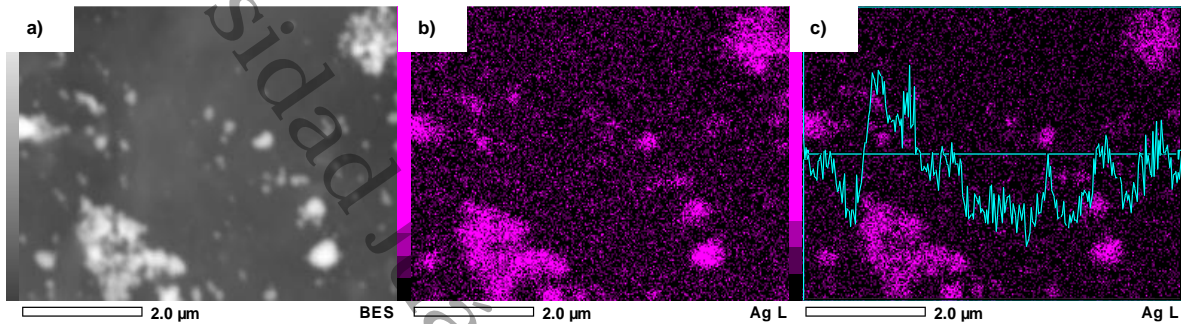


Figura 48 Análisis de distribución elemental (puntual) del sistema AgCuAlCe, a) Micrografía del área analizada, b) Distribución elemental puntual de la plata Ag, c) Perfil de composición de la plata.

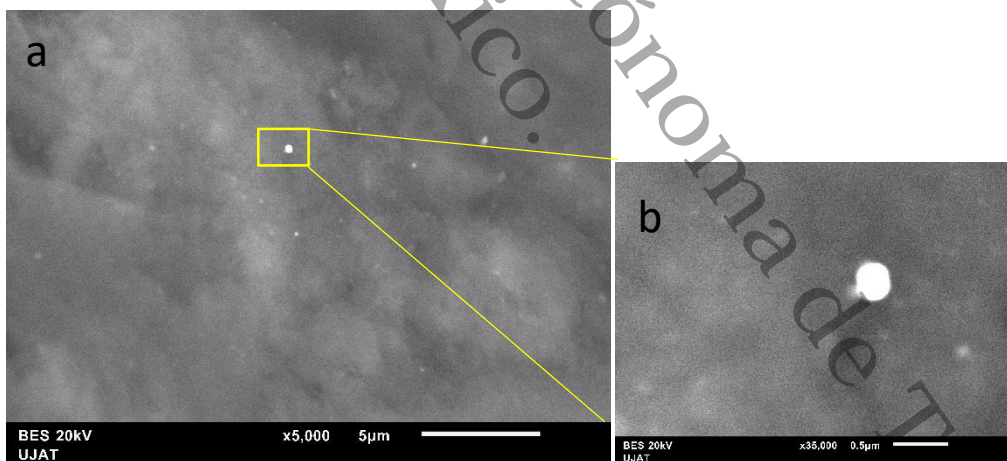


Figura 49 Micrografía electrónica de barrido del sistema NiCuAlCe, a) 5000X y b) 35000X

La Figura 50 muestra el análisis microelemental por MEB-EDX en 10 puntos de la muestra de NiCuAlCe en términos cualitativos se observan líneas susceptibles de

identificar plenamente en la medida en que corresponden a emisiones características de O (transición K_{α} a 0.525 keV), Al (transición K_{α} a 1.486 keV), Cu (transición L_I a 0.811 keV, L_a a 0.930 keV, K_a a 8.040 keV, K_b a 8.904 keV), Ni (transición L_I a 0.743 keV, L_a a 0.851 keV, K_a a 7.471 keV) y Ce (M_z 0.676 keV, M_a 0.883 keV, M_r 1.075 keV, L_a 4.839 keV, L_b 5.261 keV, L_{b2} 5.613 keV). Las medias del análisis semicuantitativo (% masa) en los puntos de análisis fueron O (43.25 %ms), Al (46.89 %ms), Ni (4.59 %ms), Cu (4.86 %ms), y Ce (3.42 %ms).

En la Figura 51 se observó que la distribución elemental en un área aproximada de $500 \mu\text{m}^2$ es homogénea para el O, Al, Ni y Ce, este comportamiento también se ve reflejado en el perfil de composición (Figura 51g) en donde los perfiles de O, Ni y Ce son constantes en $25 \mu\text{m}$. Por otro lado, la distribución de Cu (Figura 51e) se concentra adquiriendo la forma de pequeñas partículas y aglomerados sobre la superficie de la matriz, este efecto también se vio reflejado en el perfil de composición de Cu (Figura 51g) que no fue constante a lo largo de los $25 \mu\text{m}$ de análisis.

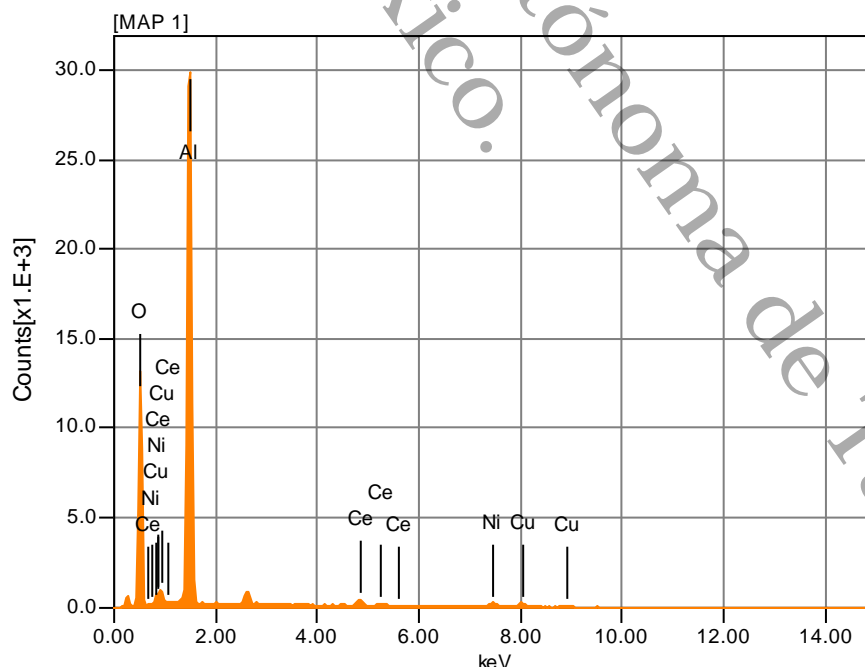


Figura 50 Espectro del microanálisis químico tipo MEB-EDX del sistema CuNiAlCe.

Para corroborar que las partículas con mayor contraste en las micrografías (Figura 52a) correspondían a partículas de Cu se obtuvo el perfil individual del Cu (Figura 52), la distribución elemental se puntualizó sobre los aglomerados en la superficie de la matriz (Figura 52b), mientras que el perfil de composición (Figura 52c) mostró un fuerte incremento en la zona donde se ubicaron las partículas estudiadas.

La Tabla 13 muestra el valor de tamaño de la partícula bimetálica determinado por dos métodos, mediante datos de DRX usados en la Ecuación de Scherrer y por MEB a partir de la medición de 300 puntos sobre imágenes MEB de la muestra en diez diferentes áreas.

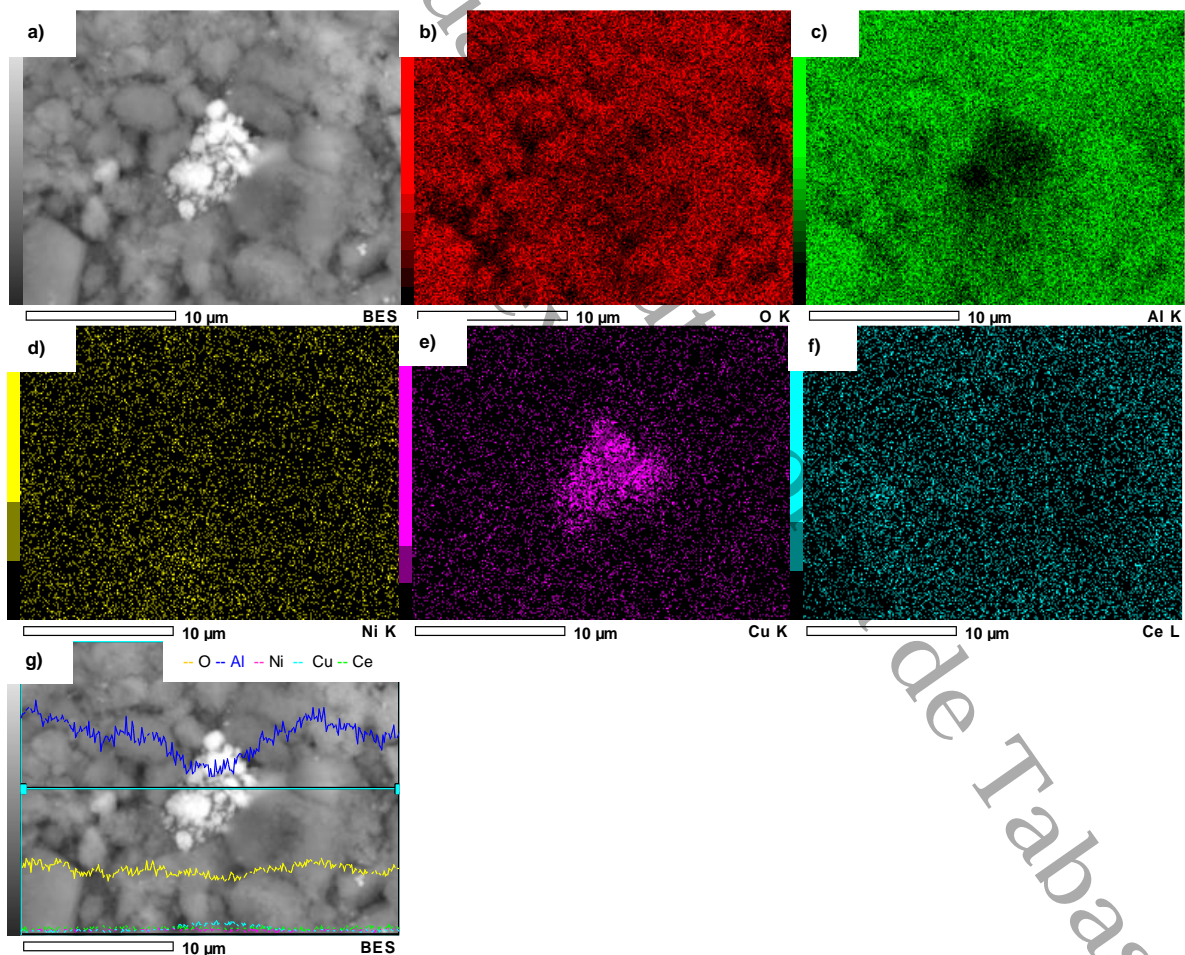


Figura 51 Análisis de distribución elemental del sistema CuNiAlCe, a) Micrografía del área analizada, distribución elemental de b) Oxígeno, c) Aluminio, d) Níquel, e) Cobre, f) Cerio, g) Perfil de composición.

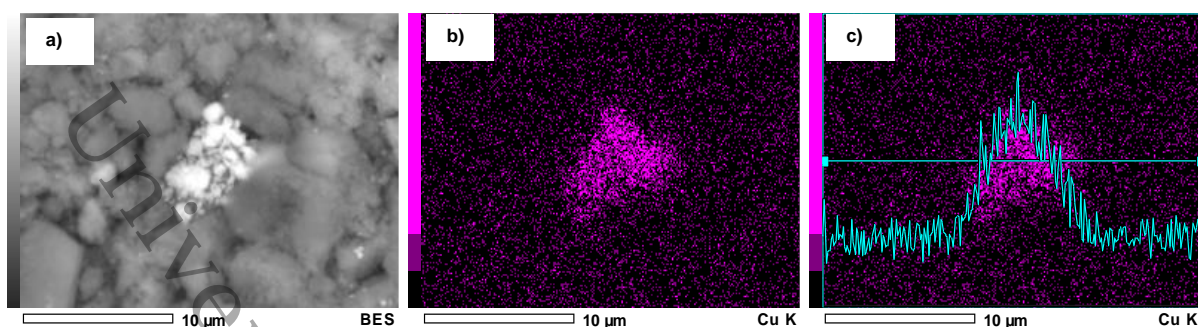


Figura 52 Análisis de distribución elemental (puntual) del sistema CuNiAlCe, a) Micrografía del área analizada, b) Distribución elemental del Cu, c) Perfil de composición del cobre.

Tabla 13 Tamaño de la partícula bimetálica.

Catalizadores bimetálicos	Tamaño de la partícula mediante Ecuación de Scherrer (nm) ^a	Tamaño de la partícula mediante MEB (nm)
AgCuAlCe	14	36
AuCuAlCe	9	n. d.
NiCuAlCe	n. d.	74

^a Calculado a partir de datos de DRX, con ecuación de Scherrer, (111) plano cristalográfico de Ag y (111) plano cristalográfico de Au.

^b n. d. no detectado

6.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Análisis MET de muestras de catalizadores bimetálicos AuCuAlCe y AgCuAlCe se aprecian en las Figs. 53-56.

La Figura 53 exhibe imagen representativa de la muestra AuCuAlCe y su correspondiente histograma de distribución de tamaño de partícula. De acuerdo igualmente, con el análisis MEB realizado, hay presencia de partículas bimetálicas AuCu aisladas y aglomeradas que se encuentran dispersas sobre la superficie del soporte^{178,179}.

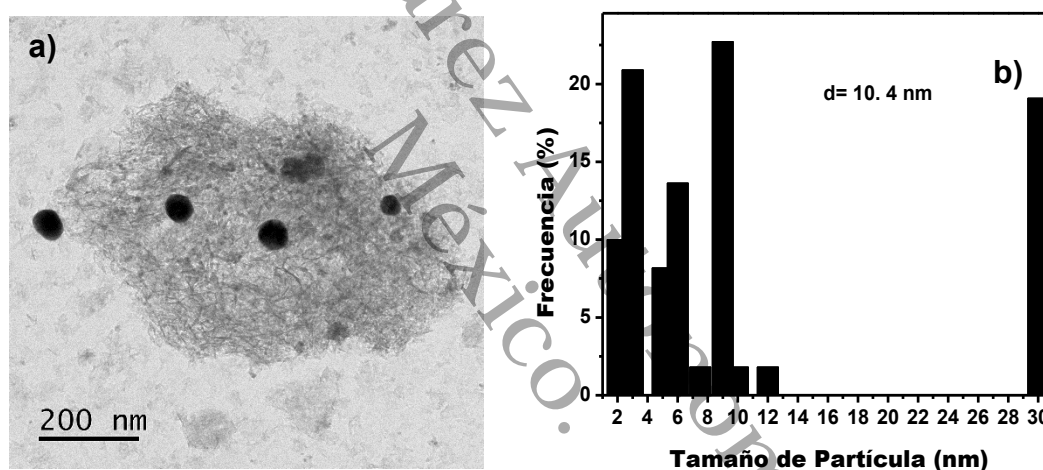


Figura 53 Imagen MET representativa de AuCuAlCe.

Micrografía MET para el catalizador AuCuAlCe se presenta en la Figura 54. En la región I de la micrografía analizada fueron identificados la distancia interplanar de Cu y Au, 0.130 y 0.211 nm de Cu correspondiente a los planos (220) y (111) respectivos, además 0.123 y 0.249 nm de Au correspondiente a los planos (311) y (111) respectivos, que son valores cercanos a los resultados de distancia interplanar proveniente de los resultados DRX. En la región II se presenta señal de la distancia interplanar $d = 0.207 \text{ nm}$ característica de Au, que corresponde al plano cristalográfico (220). También se confirma que en la región III, que las zonas de menos contraste corresponden a las distancias interplanares características de los soportes. Por lo que

con lo analizado puede indicar que hubo formación de partículas bimetálicas, con estructuras superficiales que tienen la segregación preferencial de un metal, en este caso de Au como coraza y Cu como núcleo.

Sin embargo, la formación de aleación Au-Cu y NPS monometálicas de Au y Cu sobre la superficie del soporte no pueden descartarse ^{180,181}.

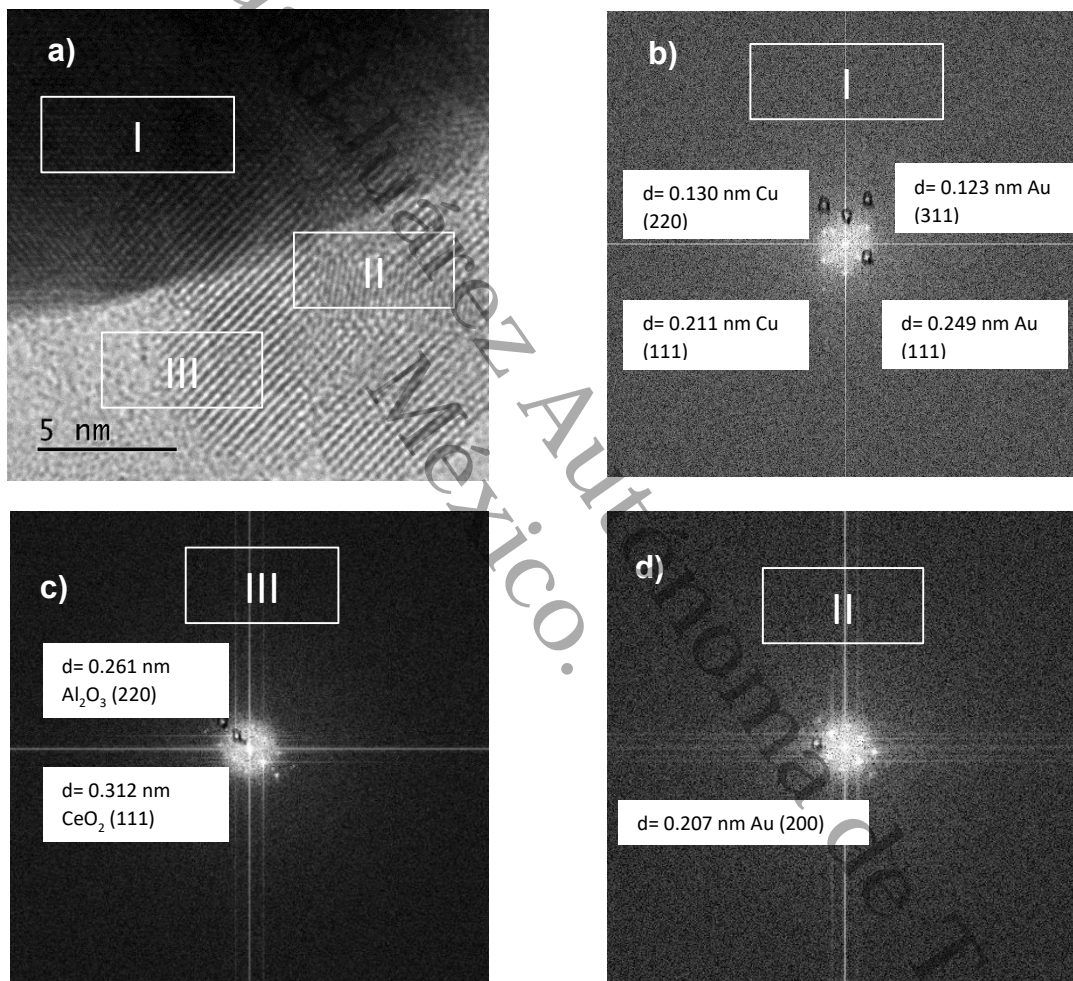


Figura 54 Imagen MET y distancia interplanar de NPS individual de AuCuAlCe.

La Figura 55 exhibe imágenes representativas de la muestra AgCuAlCe y su correspondiente histograma de distribución de tamaño de partícula.

De acuerdo igualmente, con el análisis MEB realizado, partículas bimetálicas AgCu están dispersadas de manera aislada y aglomerada sobre la superficie del soporte. Las NPS de AgCu fueron ligeramente más pequeñas en comparación a las de AuCu 103,182.

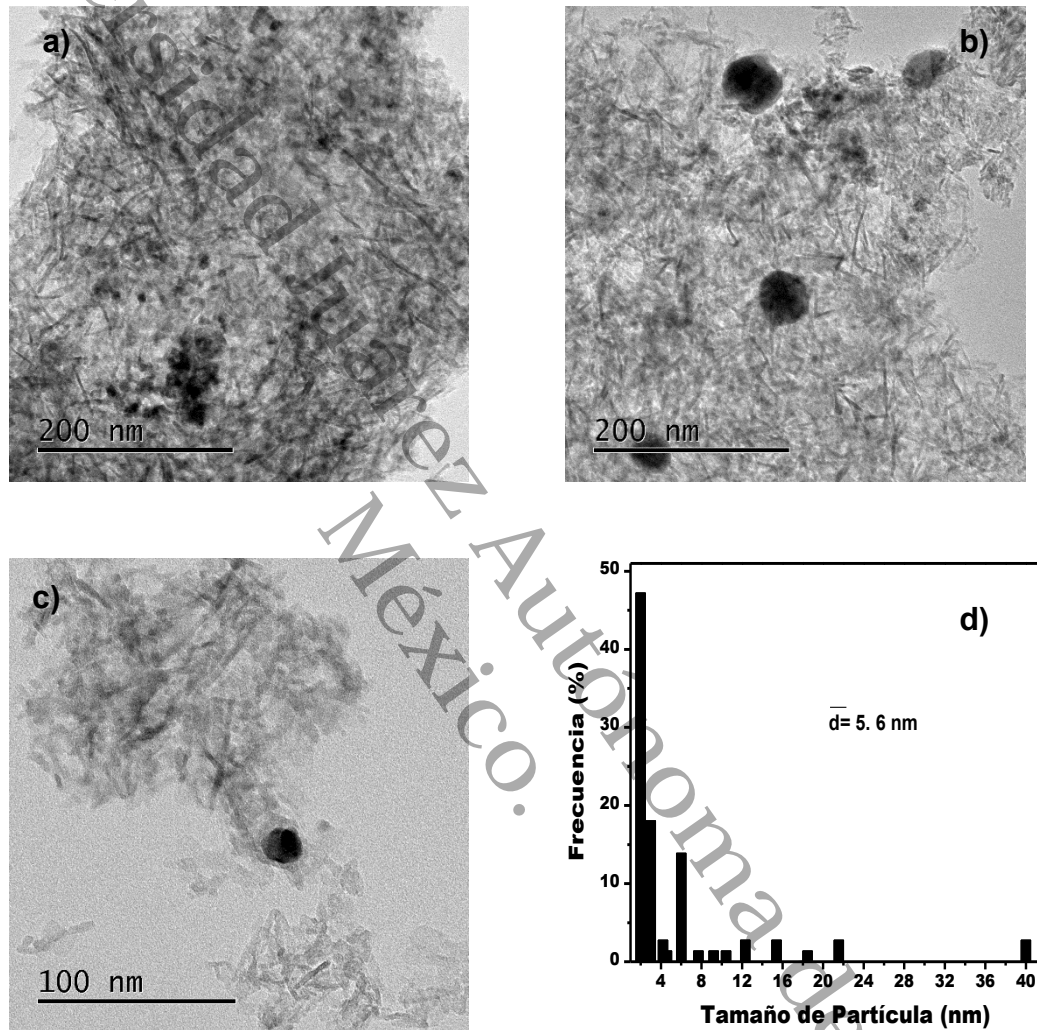


Figura 55 Imágenes MET representativas de AgCuAlCe.

Las imágenes MET combinadas con el análisis de transformación rápida de Fourier (TRF) de la distancia interplanar de la red confirma la presencia de Ag y Cu con los planos (200) y (111) para Ag, Figura 56c y el plano (111) para el Cu, Figura 56b.

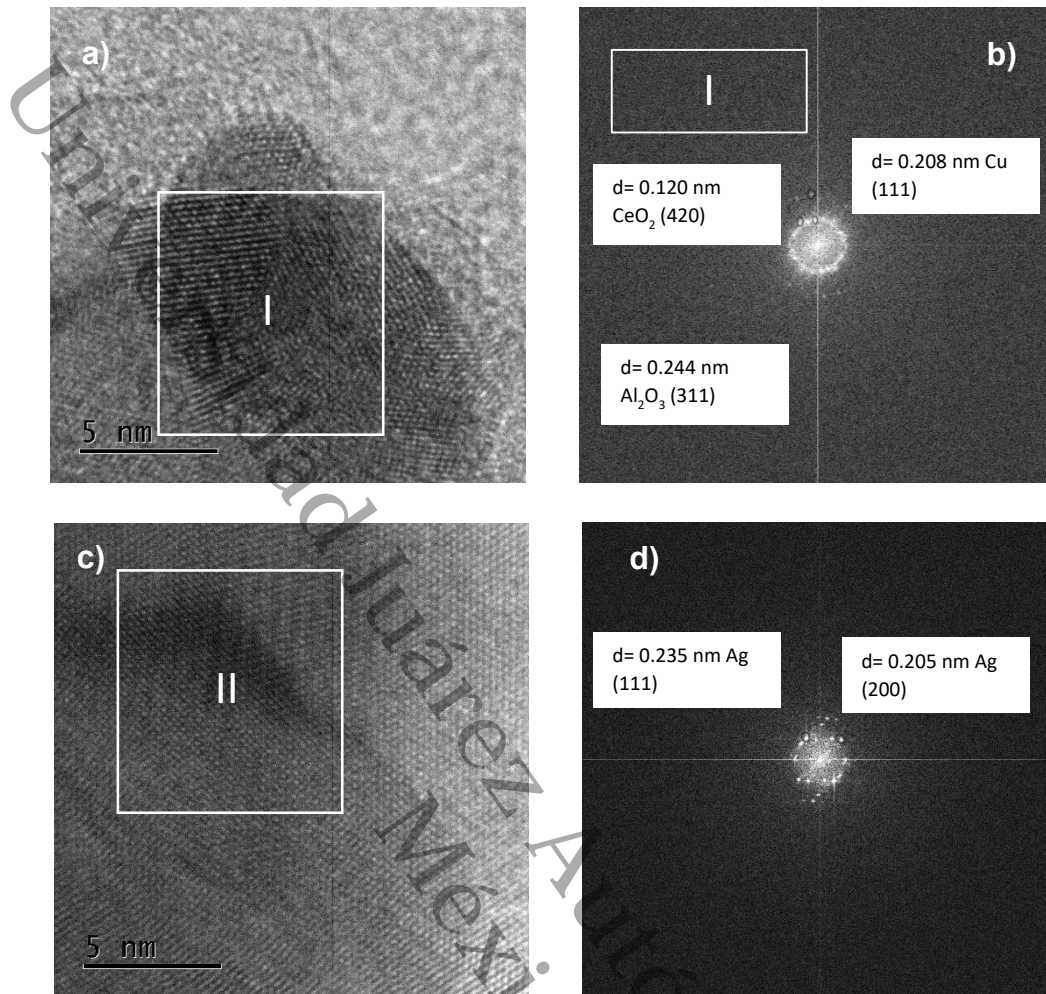


Figura 56 Imágenes MET y distancia interplanar de NPS individual de AgCuAlCe.

6.3.6 Reducción a Temperatura Programada de H₂ (RTP-H₂)

La Figura 57 muestra los resultados de RTP-H₂ de los catalizadores bimetalicos reducidos in situ a 500 y 900 °C en flujo de H₂ durante el análisis RTP, sintetizados por el método de recarga, medidos para comprobar temperatura de reducción, determinar el número de especies reducibles e investigar la reducibilidad de los materiales.

El perfil del catalizador AgCuAlCe (Fig. 57b) mostró una zona amplia de pico desde 60 °C a 500 °C, este exhibe cuatro picos de reducción a 60 °C, 138 °C y 875 °C.

En cambio, AuCuAlCe (Fig.57c) exhibió más número de picos debido a la reducción de más especies oxidadas diferentes, a 75 °C, 238 °C, 310 °C, 363 °C y 490 °C. Pero, NiCuAlCe (Fig. 57d) todavía presentó más número de picos en comparación a los dos anteriores, a 100 °C, 240 °C, 300 °C, 400 °C, 650 °C y 850 °C, la aparición de múltiples picos en los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos sintetizados, puede señalar especies oxidadas monometálicas y bimetalicas con diferentes características (grado de aglomeración y la fuerza de la interacción metal-soporte).

Las diferencias en el comportamiento de reducción entre AgCuAlCe (Fig. 57a), NiCuAlCe (Fig. 57c) y AuCuAlCe (Fig. 57b) fueron atribuidos a las diferencias estructurales de los catalizadores, lo que se reflejó en la multiplicidad de los picos de reducción explicada por la heterogeneidad de las partículas bimetalicas y monometálicas presentes en la superficie del catalizador. Este resultado coincide con lo determinado mediante MET, ya que se observó una distribución de frecuencia amplia del tamaño de partícula para AgCu y AuCu. Además, al comparar con el perfil de reducción de CuAlCe (Fig. 57a), es claro que todos los catalizadores bimetalicos sintetizados, presentan mayor número de especies reducibles que el monometálico de base. Es ampliamente admitido que los picos de reducción a más bajas temperaturas fueron asociados con la presencia de partículas que tienen una interacción débil con el soporte, mientras que los picos con altas temperaturas correspondieron a especies con mayor grado de aglomeración en contacto íntimo o con fuerte interacción con el soporte^{51,54,134,137,148,149,152,153}.

Los picos de reducción de los monometálicos soportados de Au y Ag, fueron reportados en la literatura, en el caso de Au/CeO₂ se presentan a 175 °C, 475 °C y 790 °C¹⁸³; para Ag/CeO₂-Al₂O₃ se presentan a 292 °C,425 °C, 606 °C, 697 °C, 852 °C¹⁸⁴. Por lo que, en los catalizadores bimetalicos, al parecer la presencia de Cu⁺² cataliza la reducción del ión del segundo metal. Esto se concluye por el

desplazamiento de los máximos de RTP de Ni^{+2} , Ag^{+1} , Au^{+3} a temperaturas menores, lo que reafirma lo discutido previamente de la interacción cercana entre los dos metales para formar partículas bimetalicas auténticas^{181,185}.

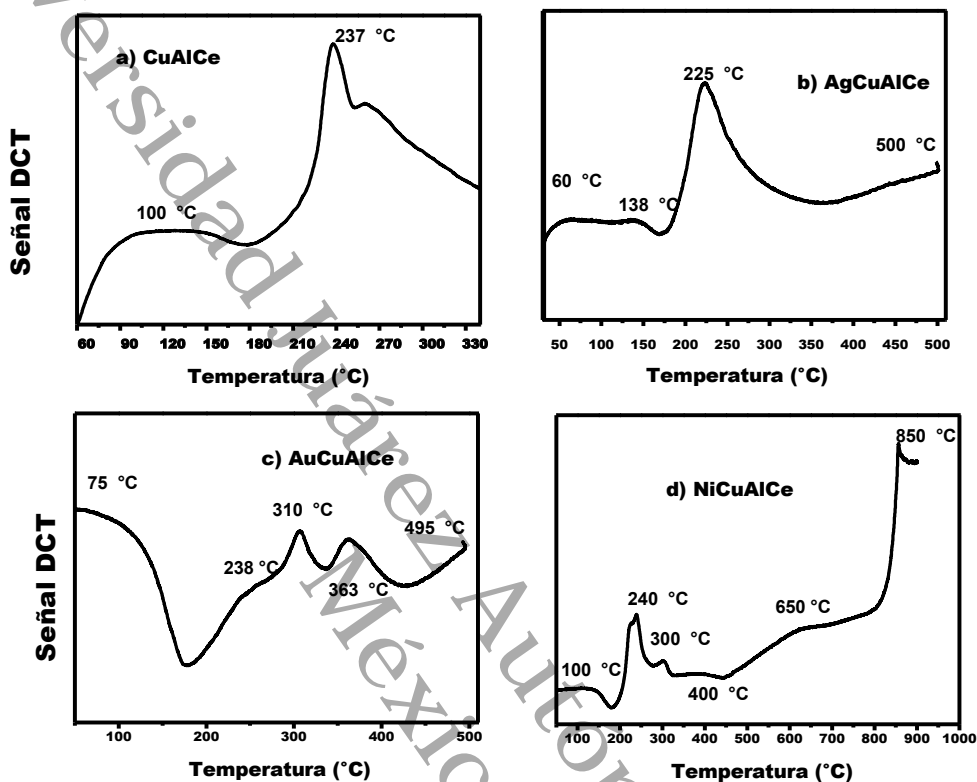


Figura 57 Perfiles RTP-H₂ de los catalizadores bimetalicos AgCu, AuCu y NiCu.

6.3.7 Actividad de los catalizadores bimetalicos en la OCVH de fenol y agua congénita

Para evaluar la eficiencia de la OCVH de fenol en los catalizadores bimetalicos base Cu, se midió la conversión de fenol, COT y DQO a partir de las concentraciones fenol, COT y DQO en el tiempo inicial y final. Las muestras fueron retiradas periódicamente durante toda la reacción para determinar concentración de fenol, COT y DQO. El efecto de la adición del segundo metal en los catalizadores bimetalicos para la OCVH de fenol se presentó en Figura 58.

El fenol fue totalmente degradado luego de 60 min de reacción usando AgCuAlCe y con un 99 % de conversión para AuCuAlCe.

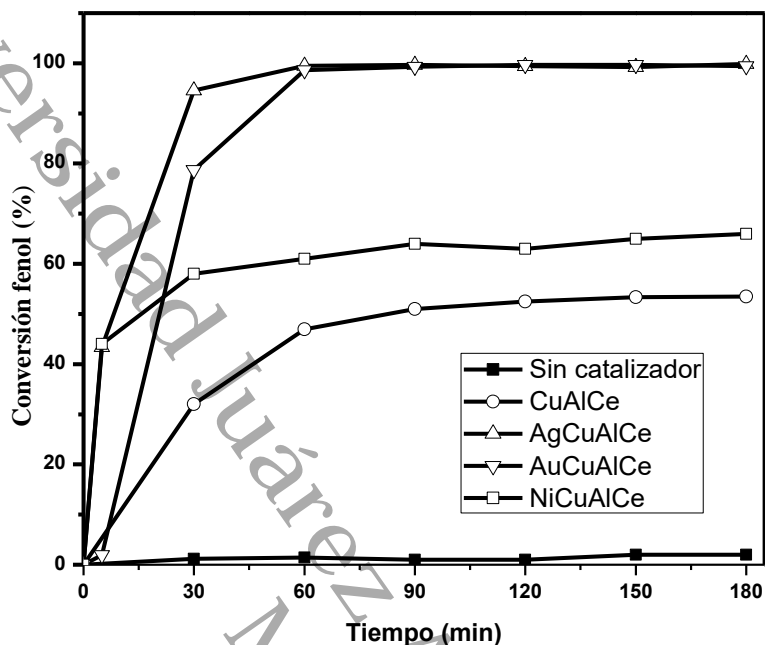


Figura 58 Evolución de la conversión del fenol a través de OCVH para NPS de CuAlCe (o), NiCuAlCe (□), AuCuAlCe(▽), AgCuAlCe (Δ). Se incluye la reacción sin catalizador (■).

El catalizador AuCuAlCe alcanzó la tasa de conversión de COT y DQO más alta en comparación a sus compañeros bimetalicos restantes para la OCVH de fenol, sin embargo, todos los bimetalicos lograron superar al monometalico de base coincidiendo con lo analizado previamente de que son NPS bimetalicas autenticas, es por ello de la contrastante eficiencia (Figura 59). Pero dentro de este grupo de catalizadores bimetalicos el AuCuAlCe logro un proceso más eficiente de mineralización de la materia organica, por lo que dirige la formación más alta de CO₂ por lo tanto una más alta selectividad a CO₂ (Tabla 15), resaltando que la degradación de fenol se realizó en condiciones suaves.

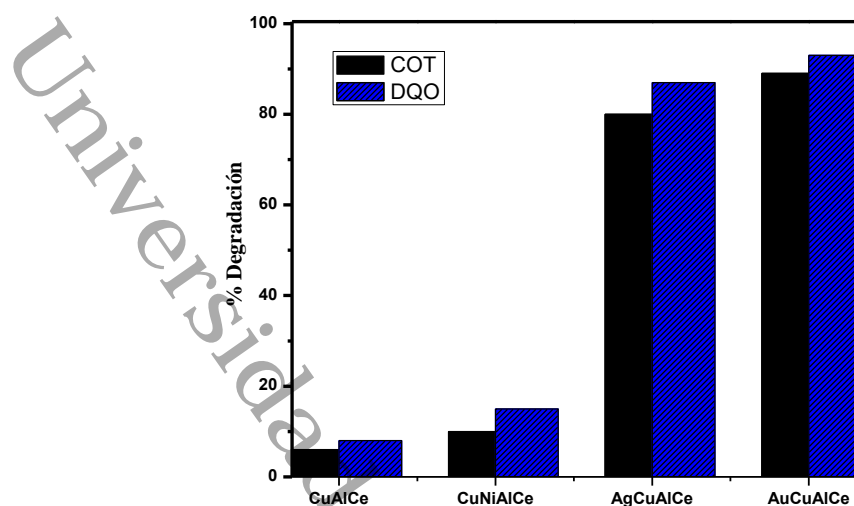


Figura 59 Degradación de DQO a través de OCVH de fenol para catalizadores bimetalicos NiCu, AgCu y AuCu obtenido luego de 180 min de reacción. Condiciones de operación $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 10\text{ bar}$, $V_{\text{Liq}} = 0.25\text{ L}$, $C_{\text{fenol}} = 1000\text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Cat}} = 1\text{ g L}^{-1}$, $\omega = 1000\text{ rpm}$.

Las reacciones de oxidación del fenol llevadas a cabo en este estudio, usando catalizadores monometálicos y bimetalicos procedieron con distintos cambios de color y pH.

Para las soluciones tratadas de fenol con catalizadores bimetalicos presentaron un color marrón suave en los primeros 60 minutos, y luego la mezcla de reacción cambió de marrón a incolora después de 90 minutos. Además, las soluciones tratadas a tiempo cero de reacción tenían un valor de pH alrededor de 5-8, y a tiempo final, luego de 180 min alcanzó un pH de 2-5, es decir, se tornó a un medio más ácido, debido a la formación de ácidos orgánicos, como ya ha sido reportado previamente, entre los diferentes ácidos orgánicos que se producen, se encuentra ácido acético y ácido fórmico en el paso final del mecanismo, para luego generar CO_2 ^{19,97}.

En la Tabla 14 se presenta, los diferentes valores de pH de las soluciones tratadas de fenol obtenidos a tiempo inicial y final para los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Tabla 14 Valores de pH medidos en las soluciones tratadas de fenol

Catalizador ocupado	pH a tiempo inicial	pH a tiempo final
CuAl oxi	8	5
CuAlCe oxi	8	5.5
CuAlCe red	8	5.5
NiAl oxi	8	5.5
NiAlCe oxi	8	5.5
NiCe red	8	5.5
AuCuAlCe	3	2
AgCuAlCe	5	3
NiCuAlCe	8	5

En la Tabla 15, se reportan los resultados de actividad para catalizador monometálico de CuAlCe y los bimetálicos base Cu en la OCVH de fenol. El mecanismo de la degradación catalítica de oxidación de fenol incluye la formación de una serie de intermediarios entre ellos, alcoholes aromáticos y ácidos orgánicos hasta convertirse preferentemente en CO₂ y H₂O. La degradación catalítica de fenol produce hidroquinona y catecol, es decir, oxidados de C₆-aromáticos, la presencia de ambos compuestos indica rutas de reacción paralela. La presencia de catecol e hidroquinona puede ser atribuido al ataque del radical hidroxil en posiciones, orto y para, del anillo aromático debido al efecto de resonancia del fenol ^{27,33}.

En los experimentos realizados se logró identificar productos de reacción a través de la CG, el catecol, en concentraciones más bajas para todos los catalizadores bimetálicos en comparación al monometálico ^{19,31,36}. Esto último permite corroborar

los resultados de actividad superiores de bimetálicos en comparación con el monometálico de base.

Tabla 15. Actividad para la OCVH de fenol después de 180 min de reacción. Conversión de fenol (X_c), Degradación de DQO (X_{DQO}), Degradación de COT (X_{COT}), velocidad inicial (r_i) y concentración de intermediario (catecol) como una función del tiempo para catalizadores bimetálicos.

Catalizadores	$X_c(\%)^a$	$X_{DQO}(\%)^a$	$X_{COT}(\%)^a$	A(mmol/l) ^a	r_i^a (mmol h ⁻¹ g ⁻¹ fenol)	Sco ₂
CuAlCe	54	8	6	27	681	11
AgCuAlCe	100	87	80	10	2022	80
AuCuAlCe	99	93	89	9	1680	89
NiCuAlCe	66	15	10	22	1234	15

^a Obtenido luego de 180 min de reacción

Desactivación de Nanopartículas de Cu soportadas por lixiviación

Las nanopartículas de Cu soportadas probadas en OCVH han presentado problemas de lixiviación, es decir, la liberación del metal del soporte hacia el medio líquido durante la reacción, lo que ha sido discutido como la causa de un rendimiento más bajo, en catalizadores con contenido de este metal cuando han sido utilizados previamente^{179,186}.

Se ha demostrado que las condiciones de ambientes ácidos contribuyen a la presencia de este fenómeno. En el caso de Cobre se ha reportado que este comportamiento ocurrirá, a valores de pH por debajo de 4^{187,188}.

La presencia de una coloración azul es la característica de las soluciones lixiviadas de Cu. En el estudio realizado en este proyecto, no se apreció la coloración característica de las soluciones lixiviadas de este metal, con ningún catalizador probado ya sea catalizadores monometálicos o bimetálicos (Fig. 60).



Figura 60 Soluciones tratadas de fenol con catalizadores monometálicos y bimetálicos.

A pesar de que las soluciones tratadas de fenol con catalizadores bimetálicos sufrieron una disminución de pH por debajo de 5, no presentaron una baja actividad, debido a la estabilidad mejorada en el cobre por la síntesis de nanopartículas bimetálicas auténticas que contribuyeron a que el cobre no se lixiviará, lo que indica que el segundo metal favoreció la incorporación más profunda del cobre en el soporte, debido a una interacción fuerte metal soporte.

Relación DQO y COT

Se ha establecido que hay una relación de los parámetros combinados de DQO y COT a través de una variable conocida como Estado de Oxidación Promedio de Átomos de Carbono (EOPAC). La EOPAC en una mezcla puede ser calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$EOPAC = \frac{4 (COT - DQO)}{COT}$$

En la ecuación se utilizan concentraciones molares de COT y DQO. El valor teórico de EOPAC de metano es -4, -1 para polietilenglicol y etilenglicol, 0 para ácido acético, +2 para ácido fórmico, +3 para ácido oxálico y finalmente +4 para dióxido de carbono.

De acuerdo a los valores obtenidos de EOPAC (Fig. 61) hay una mayor conversión a dióxido de carbono para los catalizadores bimetálicos AgCu y AuCu, en comparación al compañero monometálico de Cu.

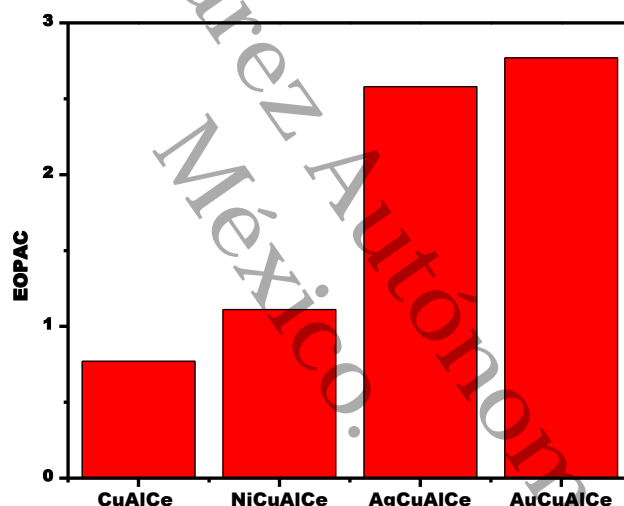


Figura 61 EOPAC medidos para las soluciones tratadas de OCVH de fenol.

Aqua congénita.

Los catalizadores bimetálicos base Cu sintetizados por el método de recarga igualmente fueron probados en la OCVH de agua congénita cuya concentración inicial de DQO fue de 1909 ppm y de COT inicial de 4720 ppm el cual fue recolectada por Ecológica Transporte de Residuos Peligrosos, México, como resultado de los procesos de extracción de crudo de la industria petrolera.

Tabla 16 Características de la muestra de agua residual proveniente de la industria petrolera (ocupada en el presente estudio).

Parámetro	Valor
pH	3.5
DQO (mg l ⁻¹)	1909
COT (mg l ⁻¹)	4720

El agua congénita es el agua generada en las actividades de extracción en un yacimiento del petróleo. El crudo presente en el agua congénita es una mezcla de hidrocarburos [benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), Hidrocarburos PoliAromáticos (HPAs) y fenol], sales minerales disueltas entre cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario y metales pesados, por lo tanto, posee una composición compleja. Contiene hidrocarburos con fracciones en un intervalo de: ligera o volátil (C₅-C₁₀), mediana (C₁₀-C₂₈) y pesada (C>18).

La Figura 62 presentó los resultados de la degradación de COT y DQO en la OCVH de agua congénita. Debido a la naturaleza compleja del agua congénita y condiciones suaves, es decir, a temperatura, presión y concentración muy bajas del catalizador, es que los resultados de mineralización a través de COT y DQO de los tres catalizadores bimetálicos, son bastante bajos.

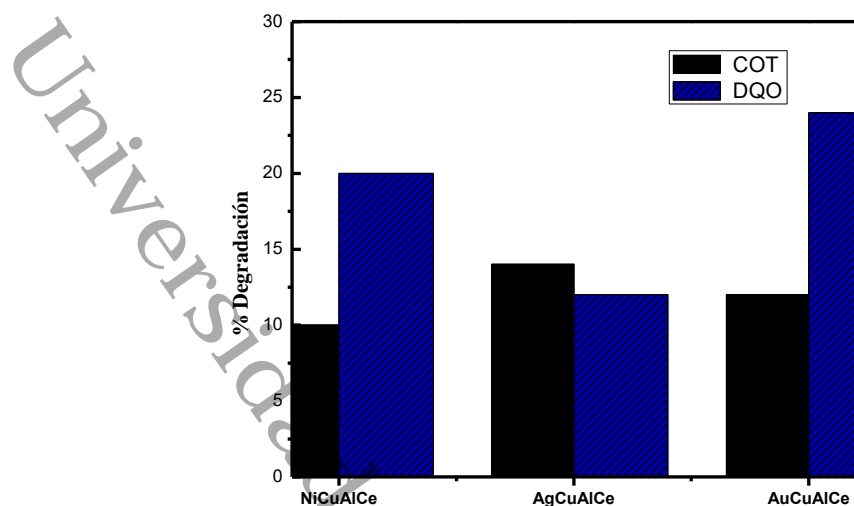


Figura 62 Degradación de DQO a través de OCVH de agua congénita para catalizadores bimetálicos NiCu, AgCu y AuCu obtenido luego de 180 min de reacción. Condiciones de operación $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 10\text{ bar}$, $V_{\text{Liq}} = 0.25\text{ L}$, $C_{\text{Cat}} = 1\text{ g L}^{-1}$, $\omega = 1000\text{ rpm}$.

6.4 Conclusiones

1. Imágenes MEB y MET con puntos de contraste, son características de NPS.
2. Tanto las partículas de los catalizadores monometálicos y bimetálicos exhiben una morfología “tipo esfera” o cuasi esférica.
3. Se logró con éxito la adición de la plata y oro, como el segundo metal para ser depositado sobre la matriz de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, a través del método de recarga.
4. Los catalizadores bimetálicos AgCuAlCe y AuCuAlCe mostraron una actividad superior (50 % mayor de DQO y COT) con respecto a todos los catalizadores

monometálicos de Cu y Ni ya sea en estado oxidado o reducido en la OCVH de fenol en condiciones suaves.

5. Estos resultados de actividad superior a 120 °C y 10 bar de O₂ para AuCuAlCe (93 % DQO y 89 % COT) en OCVH de fenol son destacables debido a que se ha logrado reducir en gran medida las condiciones de operación, con estos materiales de bajo costo, ya que, además de llevarse a cabo un proceso eficiente, es en condiciones suaves, lo que permite beneficiar la economía del proceso.
6. La formación de partículas bimetálicas auténticas impidió la lixiviación del cobre en el medio líquido de la reacción, a pesar de las condiciones altamente ácidas de la mezcla reaccionante, en presencia de AgCuAlCe y AuCuAlCe.
7. Con respecto a la degradación de agua congénita se observó un desempeño catalítico deficiente en condiciones suaves y con una concentración de catalizador baja de 1 g l⁻¹, por lo que, influye la composición compleja de este residuo peligroso y las condiciones suaves ocupadas en el proceso.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

“Solo soy una chica lógica: por lo que veo más allá de los detalles externos, y percibo

claramente lo que otros ignoran”. Hermione Granger.

CAPÍTULO VII

Conclusiones Generales

En el presente trabajo, los catalizadores de Cu y Ni soportados en Al, Ce y AlCe calcinados y reducidos preparados con la adición de Urea por impregnación húmeda y los catalizadores bimetálicos base Cu sintetizados por el método de recarga, fueron estudiados en la OCVH.

- 1) La reducibilidad fue mejor para CuAl oxi el cual presentó los picos de reducción con valores de temperatura más bajos, mientras que la intensidad de la señal asignada para especies de CuO altamente dispersas, de acuerdo al perfil TPR-H₂ es más grande para este material en particular.
- 2) Únicamente el catalizador CuAl oxi presenta una población de especies Cu₂O y una mayor población de especies de CuO en coordinación octaédrica, en comparación a los otros materiales de Cu.
- 3) El catalizador NiCe red principalmente difiere en la población de especies de níquel octaédricas y tetraédricas, debido que, bajo las condiciones de preparación ya señaladas, iguales para todos los catalizadores de níquel, el NiCe red presenta un incremento en la población relativa de las especies octaédricas Ni (Oh) y una disminución en la población relativa de Ni (Td).
- 4) El catalizador NiCe red preparado con el ligando Urea mostró una mejor actividad catalítica en la OCVH de fenol en condiciones suaves, de aquellos preparados con Cu y el ligando urea.

- 5) La adición de la urea en el método de impregnación húmeda fue determinante para mejorar la reducibilidad y el grado de dispersión en el Ni, y en menor medida en Cu, y que estos resultados beneficiaran a la actividad de los catalizadores.
- 6) El NiCe red presenta las vacancias de oxígeno de la ceria, que promueven difusión de oxígeno a través de estas, lo que beneficia el proceso de activación del oxígeno.
- 7) Existe una relación entre la estructura-actividad, que se demostró para los catalizadores soportados de Cu y Ni.
- 8) Imágenes MEB y MET con puntos de contraste, son características de NPS.
- 9) Las partículas de los catalizadores monometálicos y bimetálicos exhiben una morfología “tipo esfera” o cuasi esférica de acuerdo MET y MEB.
- 10) Se logró con éxito la adición de la plata y oro, como el segundo metal para ser depositado sobre la matriz de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, a través del método de recarga.
- 11) Los catalizadores bimetálicos AgCuAlCe y AuCuAlCe mostraron una actividad superior (50 % mayor de DQO y COT) con respecto a todos los catalizadores monometálicos de Cu y Ni ya sea en estado oxidado o reducido en la OCVH de fenol en condiciones suaves.
- 12) Estos resultados de actividad superior a 120 °C y 10 bar de O_2 para AuCuAlCe (93 % DQO y 89 % COT) en OCVH de fenol son destacables debido a que se

ha logrado reducir en gran medida las condiciones de operación, con estos materiales de bajo costo, ya que, además de llevarse a cabo un proceso eficiente, es en condiciones suaves, lo que permite beneficiar la economía del proceso.

- 13) La formación de partículas bimetálicas auténticas de AgCuAlCe y AuCuAlCe impidió la lixiviación del cobre en el medio líquido de la reacción, a pesar de las condiciones altamente ácidas de la mezcla reaccionante.

- 14) Con respecto a la degradación de agua congénita se observó un desempeño catalítico deficiente en condiciones suaves y con una concentración de catalizador baja de 1 g l^{-1} , por lo que, influye la composición compleja de este residuo peligroso y las condiciones suaves ocupadas en el proceso.

Referencias

1. Gopi T, Swetha G, Shekar SC, et al. Ozone catalytic oxidation of toluene over 13X zeolite supported metal oxides and the effect of moisture on the catalytic process. *Arab J Chem*. 2016. doi:10.1016/j.arabjc.2016.07.018
2. Zhou H, Smith DW. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *J Environ Eng Sci*. 2002;1(4):247-264. doi:10.1139/s02-020
3. Wang M, Chen Y. Generation and characterization of DOM in wastewater treatment processes. *Chemosphere*. 2018;201:96-109. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.124
4. Sivagami K, Sakthivel KP, Nambi IM. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. *J Environ Chem Eng*. 2018;6(3):3656-3663. doi:10.1016/j.jece.2017.06.004
5. Salgot M, Folch M, Unit SS. Wastewater treatment and water reuse. *Curr Opin Environ Sci Heal*. 2018. doi:10.1016/j.coesh.2018.03.005
6. Luan M, Jing G, Piao Y, Liu D, Jin L. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. *Arab J Chem*. 2017;10:S769-S776. doi:10.1016/j.arabjc.2012.12.003
7. Kulkarni, Sunil J and Kaware JP. Review on research for removal of phenol from wastewater. *Int J Sci Res Publ*. 2013;3(4):1-5.
8. Dottorato AC, Universit II, Ciclo CX. Degradation of Refractory Organic Compounds in Aqueous Wastes employing a combination of biological and chemical treatments.
9. Zheng C, Zhao L, Zhou X, Fu Z, Li A. Treatment Technologies for Organic Wastewater. *Treatment technologies for organic wastewater*. 2013:38. doi:http://dx.doi.org/10.5772/52665
10. Shahidi D, Roy R, Azzouz A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Appl Catal B Environ*. 2015;174:277-292. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.042
11. Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Appl Catal B Environ*. 2010;98(1-2):10-26. doi:10.1016/j.apcatb.2010.05.004
12. Kachina A. Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of *Volatile Organic Compounds*.; 2008.
13. Delgado JJ, Chen X, Pérez-Omil JA, Rodríguez-Izquierdo JM, Cauqui MA. The effect of reaction conditions on the apparent deactivation of Ce-Zr mixed oxides for the catalytic wet oxidation of phenol. *Catal Today*. 2012;180(1):25-33. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.069
14. Shimizu KI, Kawachi H, Komai SI, Yoshida K, Sasaki Y, Satsuma A. Carbon oxidation with Ag/ceria prepared by self-dispersion of Ag powder into nano-particles. *Catal Today*. 2011;175(1):93-99. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.053
15. Li N, Descorme C. in the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol : Influence of the reaction conditions. 2008;80:237-247. doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.031

16. Levec J, Pintar A. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal Today*. 2007;124(3-4):172-184. doi:10.1016/j.cattod.2007.03.035
17. Shyung S, Liang C, Jang D, Chrn C. Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO₂ catalysts. 2002;36:3009-3014.
18. Chen J, Lin S, Wang C, Chang S. CWAO of phenol using CeO₂/ -Al₂O₃ with promoter — Effectiveness of promoter addition and catalyst regeneration. 2007;66:172-178. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.023
19. Massa A, Hernández S, Ansaloni S, Castellino M, Russo N, Fino D. Enhanced electrochemical oxidation of phenol over manganese oxides under mild wet air oxidation conditions. *Electrochim Acta*. 2018;273:53-62. doi:10.1016/j.electacta.2018.03.178
20. Yang S, Zhu W, Wang J, Chen Z. Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂ -TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. 2008;153:1248-1253. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.084
21. Keav S, de los Monteros AE, Barbier J, Duprez D. Wet Air Oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to fouling and kinetic modelling. *Appl Catal B Environ*. 2014;150-151:402-410. doi:10.1016/j.apcatb.2013.12.028
22. Wang J, Zhu W, Yang S, Wang W, Zhou Y. Catalytic wet air oxidation of phenol with pelletized ruthenium catalysts. 2008;78:30-37. doi:10.1016/j.apcatb.2007.08.014
23. Guerra-Que Z, Torres-Torres G, Pérez-Vidal H, et al. Silver nanoparticles supported on zirconia-ceria for the catalytic wet air oxidation of methyl tert-butyl ether. *RSC Adv*. 2017;7(6):3599-3610. doi:10.1039/C6RA25684H
24. Cervantes A, Del Angel G, Torres G, et al. Degradation of methyl tert-butyl ether by catalytic wet air oxidation over Rh/TiO₂-CeO₂ catalysts. *Catal Today*. 2013;212:2-9. doi:10.1016/j.cattod.2012.11.021
25. Lin CW, Cheng YW, Tsai SL. Influences of metals on kinetics of methyl tert-butyl ether biodegradation by *Ochrobactrum cytisi*. *Chemosphere*. 2007;69(9):1485-1491. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.04.057
26. Pintar A, Berčič G, Besson M, Gallezot P. Catalytic wet-air oxidation of industrial effluents: Total mineralization of organics and lumped kinetic modelling. *Appl Catal B Environ*. 2004;47(3):143-152. doi:10.1016/j.apcatb.2003.08.005
27. Zhou S, Qian Z, Sun T, Xu J, Xia C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite. *Appl Clay Sci*. 2011;53(4):627-633. doi:10.1016/j.clay.2011.05.013
28. Vittenet J, Aboussaoud W, Mendret J, et al. Catalytic ozonation with γ -Al₂O₃ to enhance the degradation of refractory organics in water. *Appl Catal A Gen*. 2015;504:519-532. doi:10.1016/j.apcata.2014.10.037
29. Arena F, Trunfio G, Negro J, Spadaro L. Optimization of the MnCeO_x system for the catalytic wet oxidation of phenol with oxygen (CWAO). *Appl Catal B Environ*. 2008;85(1-2):40-47. doi:10.1016/j.apcatb.2008.06.020
30. Massa P, Ivorra F, Haure P, Cabello FM, Fenoglio R. Catalytic wet air oxidation of

- phenol aqueous solutions by 1% Ru/CeO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by different methods. *Catal Commun.* 2007;8(3):424-428. doi:10.1016/j.catcom.2006.07.014
31. Pintar A, Batista J, Tišler T. Catalytic wet-air oxidation of aqueous solutions of formic acid, acetic acid and phenol in a continuous-flow trickle-bed reactor over Ru/TiO₂ catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2008;84(1-2):30-41. doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.001
 32. Anushree, Kumar S, Sharma C. Synthesis, characterization and application of CuO-CeO₂ nanocatalysts in wet air oxidation of industrial wastewater. *J Environ Chem Eng.* 2017;5(4):3914-3921. doi:10.1016/j.jece.2017.07.061
 33. Arena F, Italiano C, Raneri A, Saja C. Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2010;99(1-2):321-328. doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.039
 34. Hu L, Liu X, Wang Q, Zhou Y. Highly efficient degradation of high-loaded phenol over Ru-Cu/Al₂O₃ catalyst at mild conditions. *RSC Adv.* 2017;7(35):21507-21517. doi:10.1039/C7RA00545H
 35. Barrera A, Tzompantzi F, Campa-Molina J, et al. Photocatalytic activity of Ag/Al₂O₃-Gd₂O₃ photocatalysts prepared by the sol-gel method in the degradation of 4-chlorophenol. *RSC Adv.* 2018;8(6):3108-3119. doi:10.1039/C7RA12665D
 36. Monteros AEDL, Lafaye G, Cervantes A, Del Angel G, Barbier J, Torres G. Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru,Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides. *Catal Today.* 2015;258:564-569. doi:10.1016/j.cattod.2015.01.009
 37. Wei H, Yan X, He S, Sun C. Catalytic wet air oxidation of pentachlorophenol over Ru/ZrO₂ and Ru/ZrSiO₂ catalysts. *Catal Today.* 2013;201(1):49-56. doi:10.1016/j.cattod.2012.07.004
 38. Parvas M, Haghghi M, Allahyari S. Catalytic wet air oxidation of phenol over ultrasound-assisted synthesized Ni/CeO₂-ZrO₂ nanocatalyst used in wastewater treatment. *Arab J Chem.* 2014. doi:10.1016/j.arabjc.2014.10.043
 39. Nevanperä TK, Ojala S, Bion N, Epron F, Keiski RL. Catalytic oxidation of dimethyl disulfide (CH₃SSCH₃) over monometallic Au, Pt and Cu catalysts supported on γ -Al₂O₃, CeO₂ and CeO₂-Al₂O₃. *Appl Catal B Environ.* 2016;182:611-625. doi:10.1016/j.apcatb.2015.10.012
 40. Putrakumar B, Nagaraju N, Kumar VP, Chary KVR. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃. *Catal Today.* 2015;250:209-217. doi:10.1016/j.cattod.2014.07.014
 41. Reina TR, Ivanova S, Laguna OH, Centeno MA, Odriozola JA. WGS and CO-PrOx reactions using gold promoted copper-ceria catalysts: "bulk CuO-CeO₂ vs. CuO-CeO₂/Al₂O₃ with low mixed oxide content." *Appl Catal B Environ.* 2016;197:67-72. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.022
 42. Ayastuy JL, Gurbani A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35(3):1232-1244. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.098

43. Gervasini A, Bennici S. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). *Appl Catal A Gen.* 2005;281(1-2):199-205. doi:10.1016/j.apcata.2004.11.030
44. Yu Y, Zhan W, Guo Y, Lu G, Adjimi S, Guo Y. Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone over Cu-CeO₂-Al₂O₃ catalyst at atmospheric pressure: Effects of the residual sodium and water in the catalyst precursor. *J Mol Catal A Chem.* 2014;395:392-397. doi:10.1016/j.molcata.2014.09.001
45. Turco M, Cammarano C, Bagnasco G, et al. Oxidative methanol steam reforming on a highly dispersed CuO/CeO₂/Al₂O₃ catalyst prepared by a single-step method. *Appl Catal B Environ.* 2009;91(1-2):101-107. doi:10.1016/j.apcatb.2009.05.011
46. López-Suárez FE, Bueno-López A, Illán-Gómez MJ. Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Appl Catal B Environ.* 2008;84(3-4):651-658. doi:10.1016/j.apcatb.2008.05.019
47. Ardiyanti AR, Khromova SA, Venderbosch RH, Yakovlev VA, Heeres HJ. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. *Appl Catal B Environ.* 2012;117-118:105-117. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.032
48. Priezel P, Kubička D, Čapek L, Bastl Z, Ryšánek P. The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2011;397(1-2):127-137. doi:10.1016/j.apcata.2011.02.022
49. Sepehri S, Rezaei M, Garbarino G, Busca G. Facile synthesis of a mesoporous alumina and its application as a support of Ni-based autothermal reforming catalysts. *Int J Hydrogen Energy.* 2015;1:0-8. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.122
50. Bazyari A, Mortazavi Y, Khodadadi AA, et al. Effects of alumina phases as nickel supports on deep reactive adsorption of (4,6-dimethyl) dibenzothiophene: Comparison between γ , δ , and θ -alumina. *Appl Catal B Environ.* 2016;180:312-323. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.025
51. Gao Y, Meng F, Ji K, Song Y, Li Z. Slurry phase methanation of carbon monoxide over nanosized Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by microwave-assisted solution combustion. *Appl Catal A Gen.* 2016;510:74-83. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.006
52. Li S, Lu Y, Guo L, Zhang X. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/ γ -Al₂O₃ catalysts (M = Cu, Co and Sn). *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36(22):14391-14400. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.07.144
53. Lu Y, Li S, Guo L. Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni/CeO₂: Effect of Ce loading. *Fuel.* 2013;103:193-199. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.038
54. Dan M, Mihet M, Tasnadi-Asztalos Z, Imre-Lucaci A, Katona G, Lazar MD. Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃. *Fuel.* 2015;147:260-268. doi:10.1016/j.fuel.2015.01.050
55. Haruta M. Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation. *J New Mater Electrochem Syst.* 2004;7(3 SPEC. ISS.):163-172. doi:10.1002/chin.200448226

56. Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal Today*. 1997;36(1):153-166. doi:10.1016/S0920-5861(96)00208-8
57. Idakiev V, Tabakova T, Tenchev K, Yuan ZY, Ren TZ, Su BL. Gold nanoparticles supported on ceria-modified mesoporous titania as highly active catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Catal Today*. 2007;128(3-4 SPEC. ISS.):223-229. doi:10.1016/j.cattod.2007.07.016
58. Idakiev V, Tabakova T, Yuan ZY, Su BL. Gold catalysts supported on mesoporous titania for low-temperature water-gas shift reaction. *Appl Catal A Gen*. 2004;270(1-2):135-141. doi:10.1016/j.apcata.2004.04.030
59. Fadoni M, Lucarelli L. Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications. 1999:177-225. doi:10.1016/S0167-2991(99)80553-9
60. Schwarz JA. Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts. *Catal Rev*. 1983;25(2):141-227. doi:10.1080/01614948308079666
61. Juárez-Moreno K, Pestryakov A, Petranovskii V. ScienceDirect Engineering of supported nanomaterials. *Procedia Chem*. 2014;10:25-30. doi:10.1016/j.proche.2014.10.006
62. Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016;229:80-107. doi:10.1016/j.cis.2015.12.008
63. Cuenya BR. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*. 2010;518(12):3127-3150. doi:10.1016/j.tsf.2010.01.018
64. Navarro RM, Guil-Lopez R, Gonzalez-Carballo JM, et al. Bimetallic MNi/Al₂O₃-La catalysts (M = Pt, Cu) for acetone steam reforming: Role of M on catalyst structure and activity. *Appl Catal A Gen*. 2014;474:168-177. doi:10.1016/j.apcata.2013.09.056
65. Chen MS, Goodman DW. Structure-activity relationships in supported Au catalysts. *Catal Today*. 2006;111(1-2):22-33. doi:10.1016/j.cattod.2005.10.007
66. Ganduglia-Pirovano MV. The non-innocent role of cerium oxide in heterogeneous catalysis: A theoretical perspective. *Catal Today*. 2015;253:20-32. doi:10.1016/j.cattod.2015.01.049
67. Fukui K, Namai Y, Iwasawa Y. Imaging of surface oxygen atoms and their defect structures on CeO₂(1 1 1) by noncontact atomic force microscopy. *Appl Surf Sci*. 2002;188(3-4):252-256. doi:10.1016/S0169-4332(01)00917-5
68. Désaunay T, Ringuédé A, Cassir M, Labat F, Adamo C. Modeling basic components of solid oxide fuel cells using density functional theory: Bulk and surface properties of CeO₂. *Surf Sci*. 2012;606(3-4):305-311. doi:10.1016/j.susc.2011.10.011
69. Ferreira AR, Küçükbenli E, De Gironcoli S, et al. Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: Thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from ab initio calculations. *Chem Phys*. 2013;423:62-72. doi:10.1016/j.chemphys.2013.06.024

70. Nastova I, Skapin T, Pejov L. Effect of partial fluorination on the Lewis sites of microcrystalline γ -alumina studied by adsorption of pyridine as a probe molecule: A quantum chemical cluster model study. *Surf Sci.* 2011;605(15-16):1522-1533. doi:10.1016/j.susc.2011.05.023
71. Digne M, Sautet P, Raybaud P, Euzen P, Toulhoat H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces. *J Catal.* 2004;226(1):54-68. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.020
72. Liu L, Luo SZ, Wang B, Guo Z. Investigation of small molecular weight poly(acrylic acid) adsorption on γ -alumina. *Appl Surf Sci.* 2015;345:116-121. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.145
73. Baranowska K, Okal J, Tylus W. Microwave-assisted polyol synthesis of bimetallic RuRe nanoparticles stabilized by PVP or oxide supports (γ -alumina and silica). *Appl Catal A Gen.* 2016;511:117-130. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.045
74. Neves TM, Frantz TS, do Schenque ECC, Gelesky MA, Mortola VB. An investigation into an alternative photocatalyst based on CeO₂/Al₂O₃ in dye degradation. *Environ Technol Innov.* 2017;8:349-359. doi:10.1016/j.eti.2017.08.003
75. Liao X, Zhang Y, Hill M, Xia X, Zhao Y, Jiang Z. Highly efficient Ni/CeO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride. *Appl Catal A Gen.* 2014;488:256-264. doi:10.1016/j.apcata.2014.09.042
76. De Rogatis L, Montini T, Cognigni A, Olivi L, Fornasiero P. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts. *Catal Today.* 2009;145(1-2):176-185. doi:10.1016/j.cattod.2008.04.019
77. Pinto HP, Nieminen RM, Elliott SD. *Ab initio* study of Al₂O₃ surfaces. *Phys Rev B.* 2004;70(12):125402. doi:10.1103/PhysRevB.70.125402
78. Amin NAS, Chong CM. SCR of NO with C₃H₆ in the presence of excess O₂ over Cu/Ag/CeO₂-ZrO₂ catalyst. *Chem Eng J.* 2005;113(1):13-25. doi:10.1016/j.cej.2005.08.001
79. Zhang Q, Xu L, Ning P, Gu J, Guan Q. Surface characterization studies of CuO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Appl Surf Sci.* 2014;317:955-961. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.017
80. Mullins DR. The surface chemistry of cerium oxide. 2015;70:42-85.
81. Pachatouridou E, Papista E, Delimitis A, et al. N₂O decomposition over ceria-promoted Ir/Al₂O₃ catalysts: The role of ceria. *Appl Catal B Environ.* 2016;187:259-268. doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.049
82. Lu Y, Li S, Guo L, Zhang X. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni / g Al₂O₃ and Ni / CeO₂ - g Al₂O₃ catalysts. 2010;35:7161-7168. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.047
83. Khalil KMS. Synthesis and characterization of mesoporous ceria/alumina nanocomposite materials via mixing of the corresponding ceria and alumina gel precursors. *J Colloid Interface Sci.* 2007;307(1):172-180. doi:10.1016/j.jcis.2006.11.039
84. Zaki I, Hussein M, Mansour A, Ismail M, Mekhemer H. Ceria on silica and alumina

- catalysts dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies - 1997 - Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engin.pdf. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 1997;127:47-56. doi:10.1016/S0927-7757(96)03943-X
85. Tsoncheva T, Ivanova R, Henych J, et al. Applied Catalysis A : General Effect of preparation procedure on the formation of nanostructured ceria – zirconia mixed oxide catalysts for ethyl acetate oxidation : Homogeneous precipitation with urea vs template-assisted hydrothermal synthesis. 2015;502:418-432. doi:10.1016/j.apcata.2015.05.034
 86. Renuka NK, Praveen AK, Aniz CU. Microporous and Mesoporous Materials Ceria rhombic microplates : Synthesis , characterization and catalytic activity. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013;169:35-41. doi:10.1016/j.micromeso.2012.10.010
 87. Chandradass J, Balasubramanian M, Bae D sik, Kim KH. Effect of different fuels on the alumina-ceria composite powders synthesized by sol-gel auto combustion method. *J Alloys Compd.* 2009;479(1-2):363-367. doi:10.1016/j.jallcom.2008.12.119
 88. Mikulová J, Barbier J, Rossignol S, Mesnard D, Duprez D, Kappenstein C. Wet air oxidation of acetic acid over platinum catalysts supported on cerium-based materials: Influence of metal and oxide crystallite size. *J Catal.* 2007;251(1):172-181. doi:10.1016/j.jcat.2007.07.008
 89. Wang J, Zhu W, He X, Yang S. Catalytic wet air oxidation of acetic acid over different ruthenium catalysts. *Catal Commun.* 2008;9(13):2163-2167. doi:10.1016/j.catcom.2008.04.019
 90. Gaálová J, Barbier J, Rossignol S. Ruthenium versus platinum on cerium materials in wet air oxidation of acetic acid. *J Hazard Mater.* 2010;181(1-3):633-639. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.059
 91. Shahzad M, Razzak SA, Hossain MM. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) e A review. *Atmos Environ.* 2016;140:117-134. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.031
 92. Ersöz G, Atalay S. Treatment of aniline by catalytic wet air oxidation : Comparative study over. 2012;113:244-250. doi:10.1016/j.jenvman.2012.08.036
 93. Wang Z, Kee CW, Li S, Hor TSA, Zhao J. Aqueous phenol oxidation catalysed by molybdenum and tungsten carbonyl complexes. *Appl Catal A Gen.* 2011;393(1-2):269-274. doi:10.1016/j.apcata.2010.12.003
 94. Keav S, Martin A, Barbier J, Duprez D. Deactivation and reactivation of noble metal catalysts tested in the Catalytic Wet Air Oxidation of phenol. *Catal Today.* 2010;151(1-2):143-147. doi:10.1016/j.cattod.2010.01.025
 95. Kouraichi R, Delgado JJ, López-Castro JD, M.stitou, Rodríguez-Izquierdo JM, Cauqui MA. Deactivation of Pt/MnOx-CeO2 catalysts for the catalytic wet oxidation of phenol: Formation of carbonaceous deposits and leaching of manganese. *Catal Today.* 2010;154(3-4):195-201. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.020
 96. Bi X, Wang P, Jiang H. Catalytic activity of CuOn-La2O3/ γ -Al2O3 for microwave assisted ClO2 catalytic oxidation of phenol wastewater. *J Hazard Mater.* 2008;154(1-3):543-549. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.069

97. Lal K, Garg A. Catalytic wet oxidation of phenol under mild operating conditions : development of reaction pathway and sludge characterization. 2014. doi:10.1007/s10098-014-0777-9
98. Zhang R, Miller JT, Baertsch CD. Identifying the active redox oxygen sites in a mixed Cu and Ce oxide catalyst by in situ X-ray absorption spectroscopy and anaerobic reactions with CO in concentrated H₂. 2012;294:69-78.
99. Tsai D, Huang T. Activity behavior of samaria-doped ceria-supported copper oxide catalyst and effect of heat treatments of support on carbon monoxide oxidation. 2002;223:1-9.
100. Ranga Rao G, Meher SK, Mishra BG, Charan PHK. Nature and catalytic activity of bimetallic CuNi particles on CeO₂ support. *Catal Today*. 2012;198(1):140-147. doi:10.1016/j.cattod.2012.06.027
101. Kambolis A, Matralis H, Trovarelli A, Papadopoulou C. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. *Appl Catal A Gen*. 2010;377(1-2):16-26. doi:10.1016/j.apcata.2010.01.013
102. Potemkin DI, Semitut EY, Shubin Y V., et al. Silica, alumina and ceria supported Au-Cu nanoparticles prepared via the decomposition of [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O single-source precursor: Synthesis, characterization and catalytic performance in CO PROX. *Catal Today*. 2014;235:103-111. doi:10.1016/j.cattod.2014.04.026
103. Araiza DG, Gómez-Cortés A, Díaz G. Partial oxidation of methanol over copper supported on nanoshaped ceria for hydrogen production. *Catal Today*. 2017;282:185-194. doi:10.1016/j.cattod.2016.06.055
104. Patel S, Pant KK. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol using ceria promoted copper-alumina catalysts. *Fuel Process Technol*. 2007;88(8):825-832. doi:10.1016/j.fuproc.2007.04.004
105. Kaminski P, Ziolk M. Mobility of gold, copper and cerium species in Au, Cu/Ce, Zr-oxides and its impact on total oxidation of methanol. *Appl Catal B Environ*. 2016;187:328-341. doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.040
106. Fonseca JDSL, Ferreira HS, Bion N, et al. Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction. *Catal Today*. 2012;180(1):34-41. doi:10.1016/j.cattod.2011.06.008
107. Aboukais A, Skaf M, Hany S, et al. A comparative study of Cu, Ag and Au doped CeO₂ in the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs). *Mater Chem Phys*. 2016;177:570-576. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.04.072
108. Bkour Q, Zhao K, Scudiero L, et al. Synthesis and performance of ceria-zirconia supported Ni-Mo nanoparticles for partial oxidation of isooctane. *Appl Catal B Environ*. 2017;212:97-105. doi:10.1016/j.apcatb.2017.04.055
109. Papas BN, Whitten JL. Surface Science Adsorption of copper on a γ -alumina support. *Surf Sci*. 2016;651:22-27. doi:10.1016/j.susc.2016.03.019
110. Dükkancı M, Gündüz G. Catalytic wet air oxidation of butyric acid and maleic acid solutions over noble metal catalysts prepared on TiO₂. 2009;10:913-919. doi:10.1016/j.catcom.2008.12.022

111. Klinghoffer AA, Cerro RL, Abraham MA. Catalytic wet oxidation of acetic acid using platinum on alumina monolith catalyst. 1998;40:59-71.
112. Zhao J, Li Y, Zhu Y, Wang Y, Wang C. Enhanced CO₂ photoreduction activity of black TiO₂-coated Cu nanoparticles under visible light irradiation: Role of metallic Cu. *Appl Catal A Gen.* 2016;510:34-41. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.001
113. Boukha Z, Ayastuy L, Iglesias-gonz A, Guti MA, Gonz JR. ScienceDirect New copper species generated on Cu / Al₂O₃-based microreactors for COPROX activity enhancement Be n. 2015;0:0-10.
114. Gamarra D, Ferna M, Bera P, Koppa Z. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts. 2009;143:211-217. doi:10.1016/j.cattod.2008.09.018
115. Papageridis KN, Siakavelas G, Charisiou ND, et al. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction. *Fuel Process Technol.* 2016;152:156-175. doi:10.1016/j.fuproc.2016.06.024
116. Behar S, Gonzalez P, Agulhon P, Quignard F, Świerczyński D. New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts. *Catal Today.* 2012;189(1):35-41. doi:10.1016/j.cattod.2012.04.004
117. Kundakovic L. Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation. 1998;221:203-221.
118. Ding M, Tu J, Zhang Q, et al. Biomass and Bioenergy Enhancement of methanation of bio-syngas over CeO₂-modified Ni / Al₂O₃ catalysts. 2016;85:12-17.
119. Amin MH, Mantri K, Newnham J, Tardío J, Bhargava SK. Applied Catalysis B : Environmental Highly stable ytterbium promoted Ni / □ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. 2012;120:217-226. doi:10.1016/j.apcatb.2012.02.039
120. Al O, Jiao Y, Zhang J, et al. Steam reforming of hydrocarbon fuels over M (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) e Ce bimetal catalysts supported. 2015;1:0-9.
121. Nahar G, Dupont V, Twigg M V, Dvinirov E. Applied Catalysis B : Environmental Feasibility of hydrogen production from steam reforming of biodiesel (FAME) feedstock on Ni-supported catalysts. 2015;169:228-242.
122. Massa P, Ivorra F, Haure P, Fenoglio R. Optimized wet-proofed CuO/Al₂O₃ catalysts for the oxidation of phenol solutions: Enhancing catalytic stability. *Catal Commun.* 2009;10(13):1706-1710. doi:10.1016/j.catcom.2009.05.014
123. Del Río E, Gaona D, Hernández-Garrido JC, et al. Speciation-controlled incipient wetness impregnation: A rational synthetic approach to prepare sub-nanosized and highly active ceria-zirconia supported gold catalysts. *J Catal.* 2014;318:119-127. doi:10.1016/j.jcat.2014.07.001
124. Zhao B, Chen Z, Chen Y, Ma X. Syngas methanation over Ni/SiO₂catalyst prepared by ammonia-assisted impregnation. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;42(44):27073-27083. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.068
125. Kaminski P, Ziolk M, Campo B, Daturi M. FTIR spectroscopic study of CO oxidation on bimetallic catalysts. *Catal Today.* 2015;243(C):218-227.

doi:10.1016/j.cattod.2014.08.035

126. Chinchilla LE, Olmos CM, Villa A, et al. Ru-modified Au catalysts supported on ceria-zirconia for the selective oxidation of glycerol. *Catal Today*. 2015;253:178-189. doi:10.1016/j.cattod.2015.02.030
127. Wang Z, Yang L, Zhang R, Li L, Cheng Z, Zhou Z. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd-Cu/Al₂O₃ and Pd-Zn/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today*. 2016;264. doi:10.1016/j.cattod.2015.08.018
128. Ayusheev AB, Taran OP, Seryak IA, et al. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol. *Appl Catal B Environ*. 2014;146:177-185. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.017
129. Wang C, Yu F, Zhu M, et al. Highly selective catalytic reduction of NO_x by MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by self-propagating high-temperature synthesis. *J Environ Sci (China)*. 2018;(x):1-12. doi:10.1016/j.jes.2018.03.011
130. Reina TR, Ivanova S, Centeno MA, Odriozola JA. Applied Catalysis B : Environmental The role of Au , Cu & CeO₂ and their interactions for an enhanced WGS performance. *Applied Catal B, Environ*. 2016;187:98-107. doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.031
131. Chae BW, Amna T, Hassan MS, Al-Deyab SS, Khil MS. CeO₂-Cu₂O composite nanofibers: Synthesis, characterization photocatalytic and electrochemical application. *Adv Powder Technol*. 2017;28(1):230-235. doi:10.1016/j.appt.2016.09.010
132. Saladino ML, Martino DFC, Kraveva E, Caponetti E. Effect of the cerium loading on the HMS structure. Preparation, characterization and catalytic properties. *Catal Commun*. 2013;36:10-15. doi:10.1016/j.catcom.2013.02.023
133. Rout L, Kumar A, Dhaka RS, Reddy GN, Giri S, Dash P. Bimetallic Au-Cu alloy nanoparticles on reduced graphene oxide support: Synthesis, catalytic activity and investigation of synergistic effect by DFT analysis. *Appl Catal A Gen*. 2017;538:107-122. doi:10.1016/j.apcata.2017.03.017
134. Ortega-Domínguez RA, Vargas-Villagrón H, Peñaloza-Orta C, Saavedra-Rubio K, Bokhimi X, Klimova TE. A facile method to increase metal dispersion and hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts. *Fuel*. 2017;198:110-122. doi:10.1016/j.fuel.2016.12.037
135. Li B, Lin X, Luo Y, Yuan X, Wang X. Design of active and stable bimodal nickel catalysts for methane reforming with CO₂. 2018;176:153-166.
136. Garbarino G, Chitsazan S, Phung TK, Riani P, Busca G. Preparation of supported catalysts: A study of the effect of small amounts of silica on Ni/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal A Gen*. 2015;505:86-97. doi:10.1016/j.apcata.2015.07.017
137. Moretti E, Storaro L, Talon A, et al. Ceria – zirconia based catalysts for ethanol steam reforming. *Fuel*. 2015;153:166-175. doi:10.1016/j.fuel.2015.02.077
138. Mahesh KPO, Kuo DH. Synthesis of Ni nanoparticles decorated SiO₂/TiO₂ magnetic spheres for enhanced photocatalytic activity towards the degradation of azo dye. *Appl Surf Sci*. 2015;357:433-438. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.264
139. Lucas-consuegra A De, Princivale A, Caravaca A, Dorado F, Marouf A. Preparation

- and characterization of a low particle size Pt / C catalyst electrode for the simultaneous electrochemical promotion of CO and C₃H₆ oxidation. *Appl Catal A Gen.* 2009;365:274-280. doi:10.1016/j.apcata.2009.06.026
140. Gremminger AT, Pereira De Carvalho HW, Popescu R, Grunwaldt JD, Deutschmann O. Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane. *Catal Today.* 2015;258:470-480. doi:10.1016/j.cattod.2015.01.034
 141. Bian J, Xiao M, Wang SJ, Lu YX, Meng YZ. Graphite oxide as a novel host material of catalytically active Cu-Ni bimetallic nanoparticles. *Catal Commun.* 2009;10(11):1529-1533. doi:10.1016/j.catcom.2009.04.009
 142. Bai M, Xin H, Guo Z, et al. α -Alkylation of ketones with primary alcohols driven by visible light and bimetallic gold and palladium nanoparticles supported on transition metal oxide. *Appl Surf Sci.* 2017;391:617-626. doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.020
 143. Khan Z, Al-Thabaiti SA, Obaid AY, Malik MA, Khan MN, Khan TA. Cobalt@silver bimetallic nanoparticles: Solution based seedless surfactant assisted synthesis, optical properties, and morphology. *J Mol Liq.* 2016;222:272-278. doi:10.1016/j.molliq.2016.07.043
 144. Li Z, An Z, Guo Y, et al. Au-Pt bimetallic nanoparticles supported on functionalized nitrogen-doped graphene for sensitive detection of nitrite. *Talanta.* 2016;161(June):713-720. doi:10.1016/j.talanta.2016.09.033
 145. Han J, Kim HJ, Yoon S, Lee H. Shape effect of ceria in Cu/ceria catalysts for preferential CO oxidation. *J Mol Catal A Chem.* 2011;335(1-2):82-88. doi:10.1016/j.molcata.2010.11.017
 146. Rao KN, Bharali P, Thrimurthulu G, Reddy BM. Supported copper-ceria catalysts for low temperature CO oxidation. *Catal Commun.* 2010;11(10):863-866. doi:10.1016/j.catcom.2010.03.009
 147. Zhang L, Pan L, Ni C, et al. CeO₂-ZrO₂-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(11):4397-4406. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.053
 148. Gayán P, Dueso C, Abad A, Adanez J, de Diego LF, García-Labiano F. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. *Fuel.* 2009;88(6):1016-1023. doi:10.1016/j.fuel.2008.12.007
 149. Jung YS, Yoon WL, Lee TW, Rhee YW, Seo YS. A highly active Ni-Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation using urea for internal reforming in a molten carbonate fuel cell (MCFC): Effect of the synthesis temperature. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35(20):11237-11244. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.035
 150. Chen Y, Zhou W, Shao Z, Xu N. Nickel catalyst prepared via glycine nitrate process for partial oxidation of methane to syngas. *Catal Commun.* 2008;9(6):1418-1425. doi:10.1016/j.catcom.2007.12.009
 151. Li H, Xu H, Wang J. Methane reforming with CO₂ to syngas over CeO₂-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts prepared via a direct sol-gel process. *J Nat Gas Chem.* 2011;20(1):1-8. doi:10.1016/S1003-9953(10)60156-9

152. Hu R, Yan C, Zheng X, Liu H, Zhou Z. Carbon deposition on Ni / ZrO₂ eCeO₂ catalyst during steam reforming of acetic acid. 2013;8:1-6.
153. Bertone ME, Meyer CI, Regenhardt SA, Sebastian V, Garetto TF, Marchi AJ. Applied Catalysis A: General Highly selective conversion of maleic anhydride to γ -butyrolactone over Ni-supported catalysts prepared by precipitation – deposition method. *Applied Catal A, Gen.* 2015;503:135-146. doi:10.1016/j.apcata.2015.07.013
154. Xu J, Xue B, Liu YM, Li YX, Cao Y, Fan KN. Mesostructured Ni-doped ceria as an efficient catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Appl Catal A Gen.* 2011;405(1-2):142-148. doi:10.1016/j.apcata.2011.08.001
155. Le TA, Kim MS, Lee SH, Kim TW, Park ED. CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catal Today.* 2017;293-294:89-96. doi:10.1016/j.cattod.2016.12.036
156. Pantaleo G, La Parola V, Deganello F, Calatizzo P, Bal R, Venezia AM. Synthesis and support composition effects on CH₄ partial oxidation over Ni-CeLa oxides. *Appl Catal B Environ.* 2015;164:135-143. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.011
157. He L, Hu S, Jiang L, et al. Carbon nanotubes formation and its influence on steam reforming of toluene over Ni/Al₂O₃ catalysts: Roles of catalyst supports. *Fuel Process Technol.* 2018;176(January):7-14. doi:10.1016/j.fuproc.2018.03.007
158. Xu S, Wang X. Highly active and coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane. *Fuel.* 2005;84(5):563-567. doi:10.1016/j.fuel.2004.10.008
159. Hua L, Ma H, Zhang L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ γ -Al₂O₃. *Chemosphere.* 2013;90(2):143-149. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.06.018
160. Fu J, Kyzas GZ. Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal.* 2014;35(1):1-7. doi:10.1016/S1872-2067(12)60724-4
161. Kim KH, Ihm SK. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *J Hazard Mater.* 2011;186(1):16-34. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.011
162. Redina EA, Kirichenko OA, Greish AA, et al. Preparation of bimetallic gold catalysts by redox reaction on oxide-supported metals for green chemistry applications. *Catal Today.* 2015;246:216-231. doi:10.1016/j.cattod.2014.12.018
163. Sandoval A, Aguilar A, Louis C, Traverse A, Zanella R. Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition- precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *J Catal.* 2011;281(1):40-49. doi:10.1016/j.jcat.2011.04.003
164. Massa P, Ivorra F, Haure P, Fenoglio R. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems. *J Hazard Mater.* 2011;190(1-3):1068-1073. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.033
165. Fang J, Zhang B, Yao Q, Yang Y, Xie J, Yan N. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of ligand-protected, atomically precise metal nanoclusters. *Coord Chem Rev.* 2016;322:1-29. doi:10.1016/j.ccr.2016.05.003
166. Diak M, Klein M, Klimczuk T, et al. Photoactivity of decahedral TiO₂ loaded with

- bimetallic nanoparticles: Degradation pathway of phenol-1-13C and hydroxyl radical formation. *Appl Catal B Environ.* 2017;200:56-71. doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.067
167. Huang YF, Huang KM, Chang HT. Synthesis and characterization of Au core-Au-Ag shell nanoparticles from gold seeds: Impacts of glycine concentration and pH. *J Colloid Interface Sci.* 2006;301(1):145-154. doi:10.1016/j.jcis.2006.04.079
 168. Liu X, Wang A, Li L, Zhang T, Mou CY, Lee JF. Synthesis of Au–Ag alloy nanoparticles supported on silica gel via galvanic replacement reaction. *Prog Nat Sci Mater Int.* 2013;23(3):317-325. doi:10.1016/j.pnsc.2013.04.008
 169. Ardiyanti AR, Khromova SA, Venderbosch RH, Yakovlev VA, Heeres HJ. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support. *Appl Catal B Environ.* 2012;117-118:105-117. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.032
 170. Mierczynski P, Vasilev K, Mierczynska A, Maniukiewicz W, Szyrkowska MI, Maniecki TP. Bimetallic Au-Cu, Au-Ni catalysts supported on MWCNTs for oxy-steam reforming of methanol. *Appl Catal B Environ.* 2016;185:281-294. doi:10.1016/j.apcatb.2015.11.047
 171. Grabowska E, Marchelek M, Klimczuk T, Lisowski W, Zaleska-Medynska A. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ microspheres decorated by bimetallic nanoparticles. *J Mol Catal A Chem.* 2016;424:241-253. doi:10.1016/j.molcata.2016.09.004
 172. Gawel B, Lambrechts K, Øye G. Preparation and characterization of Au/CeO₂-Al₂O₃ monoliths. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol.* 2012;177(8):575-580. doi:10.1016/j.mseb.2012.03.019
 173. More PM, Nguyen DL, Granger P, Dujardin C, Dongare MK, Umbarkar SB. Activation by pretreatment of Ag–Au/Al₂O₃ bimetallic catalyst to improve low temperature HC-SCR of NO_x for lean burn engine exhaust. *Appl Catal B Environ.* 2015;174-175(x):145-156. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.035
 174. Shimizu K ichi, Kawachi H, Satsuma A. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst. *Appl Catal B Environ.* 2010;96(1-2):169-175. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.016
 175. Yang M, Guo Z, Li LN, et al. Electrochemical determination of arsenic(III) with ultra-high anti-interference performance using Au-Cu bimetallic nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem.* 2016;231:70-78. doi:10.1016/j.snb.2016.03.009
 176. Amaniampong PN, Booshehri AY, Jia X, et al. High-temperature reduction improves the activity of rutile TiO₂ nanowires-supported gold-copper bimetallic nanoparticles for cellobiose to gluconic acid conversion. *Appl Catal A Gen.* 2015;505:16-27. doi:10.1016/j.apcata.2015.07.027
 177. Pleșa Chicinaș R, Gál E, Bedeleian H, Darabantu M, Măicăneanu A. Novel metal modified diatomite, zeolite and carbon xerogel catalysts for mild conditions wet air oxidation of phenol: Characterization, efficiency and reaction pathway. *Sep Purif Technol.* 2018;197(December 2017):36-46. doi:10.1016/j.seppur.2017.12.050
 178. Zhao L, Kong L, Liu C, Wang Y, Dai L. AgCu / SiC-powder : A highly stable and active catalyst for gas-phase selective oxidation of alcohols. *Catal Commun.*

2017;98(January):1-4. doi:10.1016/j.catcom.2017.04.043

179. Zhang Y, Zhou Y, Peng C, et al. Enhanced activity and stability of copper oxide/ γ -alumina catalyst in catalytic wet-air oxidation: Critical roles of cerium incorporation. *Appl Surf Sci.* 2018;436:981-988. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.036
180. Liu X, Wang A, Zhang T, Su DS, Mou CY. Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios. *Catal Today.* 2011;160(1):103-108. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.019
181. Prakash MG, Mahalakshmy R, Krishnamurthy KR, Viswanathan B. Studies on Ni-M (M=Cu, Ag, Au) bimetallic catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal Today.* 2015;263:105-111. doi:10.1016/j.cattod.2015.09.053
182. Toemen S, Abu Bakar WAW, Ali R. Effect of ceria and strontia over Ru/Mn/Al₂O₃ catalyst: Catalytic methanation, physicochemical and mechanistic studies. *J CO₂ Util.* 2016;13:38-49. doi:10.1016/j.jcou.2015.11.005
183. Yu Q, Chen W, Li Y, Jin M, Suo Z. The action of Pt in bimetallic Au-Pt/CeO₂ catalyst for water-gas shift reaction. *Catal Today.* 2010;158(3-4):324-328. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.005
184. Yang H, Deng J, Liu Y, Xie S, Wu Z, Dai H. Preparation and catalytic performance of Ag, Au, Pd or Pt nanoparticles supported on 3DOM CeO₂-Al₂O₃ for toluene oxidation. *J Mol Catal A Chem.* 2016;414:9-18. doi:10.1016/j.molcata.2015.12.010
185. Durán-Álvarez JC, Avella E, Ramírez-Zamora RM, Zanella R. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono-(Au, Ag and Cu) and bi-(Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. *Catal today.* 2016;266:175-187. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.033
186. Kim SK, Kim KH, Ihm SK. The characteristics of wet air oxidation of phenol over CuOx/Al₂O₃ catalysts: Effect of copper loading. *Chemosphere.* 2007;68(2):287-292. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.080
187. Hu CY, Shih K, Leckie JO. Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge. *J Hazard Mater.* 2010;181(1-3):399-404. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.024
188. Chen IP, Lin SS, Wang CH, Chang SH. CWAO of phenol using CeO₂/ γ -Al₂O₃ with promoter-Effectiveness of promoter addition and catalyst regeneration. *Chemosphere.* 2007;66(1):172-178. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.023

ANEXOS

a) Mecanismo de reacción de la oxidación catalítica de fenol.

Existen 3 rutas principales de la oxidación catalítica de fenol presentada en la literatura.

- 1) Reacciones de complejación. Por reacciones en cadena que producen la combinación de radical fenil con hidroquinona y p-benzoquinona.
- 2) Orto-oxidación. Ruta del catecol.
- 3) Para-oxidación. Ruta de la hidroquinona.

La presencia de hidroquinona y catecol ha indicado la ocurrencia de rutas de reacción paralelas.

