



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



Aplicaciones catalíticas de metales nobles soportados en óxidos de Fe

Tesis para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta

M.C. Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez

Director de Tesis:

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

28 de febrero de 2020

M. en C. Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez

Pasante del Doctorado en Ciencias
con Orientación en Materiales
Presente.

Por medio del presente y de la manera mas cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**APLICACIONES CATALÍTICAS DE METALES NOBLES SOPORTADOS EN ÓXIDOS DE Fe**", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL 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'MAVR/emt

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

Km.1 Carretera Cuauacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cuauacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

Carta de Autorización

La 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 **Aplicaciones catalíticas de metales nobles soportados en óxidos de Fe** de la cual soy autora 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:

Autorizo

Adriana Guadalupe Jiménez Vázquez

COMITÉ REVISOR

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

Dr. Gilberto Torres Torres

Dr. Luis Alberto Estudillo-Wong

Dra. Hemicenda Pérez Vidal

Dr. Richart Falconi Calderón

Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna

Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

*"One day you'll leave this world behind
So live a life you will remember"*

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a las personas e instituciones que en mayor o menor medida han contribuido a la culminación del presente trabajo de investigación. En primer lugar, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme la beca nacional número 408104 para la realización de mis estudios de doctorado. A la División Académica de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, la cual ha sido mi casa desde hace más de 13 años.

Al Dr. Ignacio Cuauhtémoc López por su asesoría y apoyo para la realización de este proyecto. Al Dr. Luis Alberto Estudillo Wong por sus valiosas aportaciones y las largas jornadas de trabajo compartido. Al Dr. Gilberto Torres Torres quien siempre ha sido un valioso apoyo y guía moral en mi formación académica.

Al Dr. David Salvador García Zaleta por las facilidades otorgadas para la realización de las mediciones de DRX y UV-Vis. A la M.C. Nayi Cristell Castillo Gallegos por el apoyo brindado para diversas caracterizaciones.

A mis padres y hermanas, sin cuyo soporte hubiese sido imposible la realización de mis estudios de posgrado. A mi hijo, Said, por darme el rumbo que necesitaba.

Mi agradecimiento a mis compañeros y amigos Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez, Dr. Adrián Cervantes Uribe, M.C. Adib Abiu Silahuá Pavón, M.C. Carlos Omar Camacho Pérez y M.C. Jorge Santiago Ferraez Hernández por los gratos momentos compartidos.

Finalmente, quiero agradecer a los revisores del presente trabajo, Dr. Gilberto Torres Torres, Dr. Luis Alberto Estudillo-Wong, Dra. Hemicenda Pérez Vidal, Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna, Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, Dr. Richart Falconi Calderón y Dr. Ignacio Cuauhtémoc López.

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de partículas magnéticas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Rh/Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la hidrogenación de naftaleno, hidrogenación de fenol y degradación fotocatalítica de fenol, atendiendo al efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades físicas de los materiales.

Los materiales fueron sintetizados mediante el método de coprecipitación a temperatura ambiente y caracterizados mediante difracción de rayos X, (DRX), absorbancia de ultravioleta-visible (UV-Vis), fisisorción de N_2 (áreas BET), Magnetometría de muestra vibrante (VSM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), reducción a temperatura programada de H_2 (TPR- H_2), espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La evaluación catalítica de las reacciones de hidrogenación de aromáticos, se efectuaron en un reactor Parr, a 1000 psi de H_2 , 1024 rpm a 563 K. La degradación fotocatalítica de fenol se realizó bajo luz UV y bajo luz visible, a temperatura ambiente.

Se discute el efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y la influencia de estas en la actividad catalítica en las reacciones de interés.

Abstract

In this research work, we present the synthesis, characterization and catalytic evaluation of magnetic particles $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Rh} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ in the hydrogenation of naphthalene, hydrogenation of phenol and photocatalytic degradation of phenol, taking into account the effect of the calcination temperature in the physical properties of materials.

The materials were synthesized by the method of coprecipitation at room temperature and characterized by X-ray diffraction, (XRD), ultra violet -visible absorbance (UV-Vis), N_2 physisorption (BET areas), Vibrating sample magnetometry (VSM), Scanning Electron Microscopy (SEM), reduction at programmed temperature of H_2 (TPR- H_2), spectrometry of photoelectrons emitted by X-rays (XPS) and transmission electron microscopy (TEM).

The catalytic evaluation of the aromatic hydrogenation reactions was carried out in a Parr reactor, at 1000 psi of H_2 , 1024 rpm at 563 K. The photocatalytic degradation of phenol was carried out under UV light and under visible light, at room temperature.

The effect of the temperature of the thermal treatment on the physicochemical properties of the catalysts and the influence of these on the catalytic activity in the reactions of interest are discussed.

Índice general

Índice de figuras	III
Índice de tablas	v
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo general	2
1.1.2. Objetivos específicos	2
1.1.3. Hipótesis	3
2. Antecedentes	4
2.1. Generalidades de los óxidos de hierro α -Fe ₂ O ₃ y γ -Fe ₂ O ₃	4
2.1.1. Aplicaciones	7
2.2. Generalidades del TiO ₂	10
2.2.1. Aplicaciones	11
2.3. Generalidades del Rh ₂ O ₃	14
2.4. Reacciones de interés	15
2.4.1. Hidrogenación de naftaleno	16
2.4.2. Hidrogenación de fenol	18
2.4.3. Degradación fotocatalítica de fenol	20
3. Materiales y métodos	22
3.1. Síntesis de los catalizadores	22
3.2. Caracterización de catalizadores	23
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	23
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	23
3.2.3. Fisisorción de N ₂	23
3.2.4. Espectrofotometría de UV-Vis	23
3.2.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	24
3.2.6. Reducción a temperatura programada de H ₂ (TPR-H ₂)	25
3.3. Caracterizaciones del catalizador Rh/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	25
3.3.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	25

3.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) . . .	25
3.4. Mediciones de actividad catalítica	26
4. Resultados de caracterización	28
4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
4.2. Difracción de rayos X	29
4.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) .	31
4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	34
4.5. Fisisorción de N ₂	35
4.6. Espectrofotometría de UV-Vis	37
4.7. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	39
4.8. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	42
5. Resultados de evaluación catalítica	44
5.1. Hidrogenación de naftaleno	44
5.2. Repetición de ciclos con catalizador recuperado	47
5.3. Hidrogenación de fenol	49
5.4. Degradación fotocatalítica de fenol	51
6. Conclusiones	54
7. Perspectivas	56
7.1. Hidrogenación de naftaleno	56
7.2. Hidrogenación de fenol	56
7.3. Degradación fotocatalítica de fenol	56
8. Publicaciones y comunicaciones	57
Bibliografía	58

Índice de figuras

2.1. Fases cristalinas del Fe_2O_3	5
2.2. Representación esquemática de la estructura de bandas de la hematita.	6
2.3. Representación esquemática de la estructura de bandas de la maghemita.	7
2.4. Microesferas de hematita, sintetizadas a través del método solvotérmico.	8
2.5. Perlas magnéticas usadas para la absorción de contaminantes depositados en afluentes	9
2.6. Fases cristalinas del TiO_2	11
2.7. Representación esquemática de la fotogeneración de portadores de carga en el TiO_2 fotoactivo.	12
2.8. Esquema de aplicaciones del TiO_2 fotoactivo.	12
2.9. Estructuras cristalinas del Rh_2O_3 .(a) Bajas temperaturas y presiones, (b) alta temperatura y presión y (c) alta temperatura y bajas presiones.	15
2.10. Representación gráfica de la estructura química del naftaleno.	17
2.11. Mecanismo de reacción de la hidrogenación de naftaleno.	17
2.12. Esquema de la hidrogenación de fenol para la obtención de ciclohexanol.	19
4.1. Micrografías de SEM obtenidas mediante análisis de energía dispersiva de los catalizadores M1, M2, M3 y C1.	28
4.2. Patrones de difracción de muestras en polvo de los catalizadores M1 (673 K), M2 (773 K), M3 (873 K) y C1 ($\text{Rh}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$).	30
4.3. Tamaño promedio de cristal de la fases cristalinas en función de la temperatura de tratamiento térmico.	30
4.4. Micrografías del catalizador C1, obtenidas a través de HR-TEM.	32
4.5. (A) Imágenes de HR-TEM en donde se indican las distancias interplanares, catalizador C1. (B) Perfiles de las distancias interplanares, obtenidos a través de la transformada rápida de Fourier (IFFT) de las micrografías.	33
4.6. Espectros de XPS de Ti 2p, Fe 2p, O 1s, Rh 3d y su deconvolución en cada región en los catalizadores C1 y M1.	34
4.7. Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. En el inserto se muestra la distribución de tamaño de poro de los mismos.	36
4.8. Área superficial de los catalizadores en función del tamaño promedio de partícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	37

4.9. Análisis de Tauc de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. (a) Transiciones indirectas. (b) Transiciones directas.	38
4.10. Análisis DPR de los catalizadores C1, M1, M2 y M3. Los espectros de TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se presentan como referencia.	38
4.11. Isotermas de magnetización a temperatura ambiente de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. Inserto en la gráfica se muestran los lazos de hstíresis magnética.	40
4.12. Curvas de magnetización ($H= 1$ kOe) como función de la temperatura de los catalizadores M1, M2, M3 y C1.	40
4.13. Termogramas de TPR- H_2 de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. Se muestra también el termograma de Fe_2O_3 para comparación.	42
4.14. Tamaño promedio de partícula en función de la temperatura de reducción de los catalizadores M1 (673 K), M2 (773 K) y M3 (873 K).	43
5.1. Conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción.	45
5.2. Distribución de los productos de la hidrogenación a las 4 h de reacción.	45
5.3. A) Conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción usando el catalizador recuperado C1. B) Contenido de productos de hidrogenación a las 4 h de reacción en cada ciclo repetido	48
5.4. Relaciones k_1/k_2 y trans/cis en función del ciclo de reacción	49
5.5. Conversión de fenol en función del tiempo de reacción al emplear los catalizadores M1, M2, M3 y C1.	50
5.6. Porcentaje de degradación de fenol en función del tiempo de reacción con el empleo de luz ultravioleta.	51
5.7. Porcentaje de degradación de fenol en función del tiempo con el empleo de luz solar.	52

Universidad Autónoma de Tabasco

Índice de tablas

2.1. Óxidos de hierro y su composición química	4
3.1. Etiquetado, temperatura de tratamiento térmico y porcentaje en peso de Rh de los catalizadores.	23
4.1. Porcentajes en peso de cada elemento en cada catalizador, obtenidos a través del análisis EDS de SEM	29
4.2. Resultados obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. Fase identificada, porcentaje en peso, tamaño promedio de cristal y parámetros de red de las fases	31
4.3. Energías de enlace y abundancias relativas de las especies químicas presentes en los catalizadores M1 y C1	35
4.4. Valores de brecha de energía de los catalizadores M1, M2, M3 y C1, obtenidos a través del método de Tauc y DPR.	39
4.5. Propiedades físicas de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. Valores de coercitividad, momento magnético, área específica BET y tamaño de poro.	41
5.1. Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la hidrogenación de naftaleno (k_1) y tetralina (k_2) en los catalizadores evaluados. Relación entre k_1 y k_2 . Concentración de naftaleno después de una hora de reacción. Razón entre los isómeros trans y cis de la decalina.	46
5.2. Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la hidrogenación de naftaleno (k_1) y tetralina (k_2) en los ciclos repetidos con el catalizador C1. Relación entre k_1/k_2 e isómeros de decalinas (trans/cis).	48
5.3. Constantes cinéticas de pseudoprimer orden para la hidrogenación de fenol y contenido de fenol a 1 h de reacción	50

Capítulo 1

Introducción

La presencia de compuestos aromáticos en los combustibles reduce el número de cetano, afectando la calidad del diesel [1, 2]. Hoy en día, existen diversos métodos, los cuales son usados para mejorar su calidad. Uno de los mencionados métodos es la eliminación de compuestos aromáticos polinucleares con el método de saturación aromática en el que se conserva el tamaño molecular de la amplia gama de moléculas de diesel, sin embargo, no se producen altos índices de cetano. En esta línea de conocimiento, los materiales magnéticos utilizados como catalizadores, en particular magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), atraen la atención debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas, como la resistencia al envenenamiento, fácil recuperación, baja toxicidad, facilidad de síntesis y alta área específica [3, 4]. Debido a estas propiedades, se utilizan en diversas reacciones, entre las que se encuentran la hidrogenación de antraceno, bencilación de aromáticos, tratamiento de aguas residuales, producción de hidrógeno, reacción de syngas, entre otras [5, 6, 7, 8].

Por otra parte, los catalizadores de metales nobles son bien conocidos por su alta actividad en la hidrogenación de aromáticos a bajas temperaturas y presiones moderadas de hidrógeno [9]. Recientemente, debido a las estrictas especificaciones respecto al contenido de aromáticos en combustibles se han publicado extensos estudios para desarrollar catalizadores altamente activos para la hidrogenación de aromáticos [10, 11, 12].

Típicamente, los estudios se enfocan en el desarrollo de catalizadores de metales nobles en soportes ácidos, tales como alúmina y sílica. Sin embargo, los soportes ácidos tienen la desventaja de promover reacciones de craqueo, conduciendo a la desactivación del catalizador. En este sentido, se han hecho esfuerzos para realizar hidrogenación con soportes menos ácidos [13]. Teniendo en cuenta la demanda de procesos energéticamente eficientes y que la hidrogenación de aromáticos empleando metales soportados en óxidos de hierro es posible; en el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis simultánea de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y TiO_2 empleando el método de co-precipitación química a temperatura ambiente.

Con la finalidad de determinar el efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de los catalizadores, estos fueron tratados térmicamente a 673 K (M1), 773 K (M2) y 873 K (M3), respectivamente. Después de determinar su actividad catalítica, el catalizador M1 fue impregnado con 1 % w/w de Rh, obteniendo el catalizador C1 y éste también fue evaluado en la hidro-

genación de naftaleno.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD, *X-ray diffraction*), espectrofotometría de ultra violeta visible (UV-Vis), microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electronic Microscopy*), fisisorción de N_2 , reducción a temperatura programada de H_2 (TPR- H_2 , *Temperature Programmed Reduction*) y magnetometría de muestra vibrante (VSM, *Vibrating Sample Magnetometry*). Además, el catalizador Rh/ Fe_2O_3 - TiO_2 fue caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, *High Resolution Transmission Electronic Microscopy*) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Todos los catalizadores fueron evaluados en la hidrogenación de naftaleno, hidrogenación de fenol y degradación fotocatalítica de fenol. En los dos primeros casos, la actividad fue monitoreada mediante cromatografía de gases, mientras que en el último, el monitoreo se realizó mediante absorbancia de UV-vis.

En el segundo apartado de este trabajo, se detallan los fundamentos teóricos empleados para el análisis de los datos obtenidos. En el tercero se presentan las características de los catalizadores de metales nobles, así como de los soportes de óxidos de hierro. En el cuarto apartado se detallan los procedimientos experimentales seguidos, mientras que en el capítulo quinto se presentan los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Finalmente, en el capítulo seis se detallan las conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Determinar la actividad catalítica de compuestos Fe_2O_3 - TiO_2 y Rh/ Fe_2O_3 - TiO_2 en la hidrogenación de naftaleno y fenol y degradación fotocatalítica de fenol.

1.1.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar los compuestos Fe_2O_3 - TiO_2 y Rh/ Fe_2O_3 - TiO_2 , tratándolos térmicamente a diferentes temperaturas.
2. Determinar las propiedades físico-químicas de los compuestos anteriores, empleando las siguientes técnicas de caracterización:
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - UV-Vis con RD
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - Fisisorción de N_2
 - Magnetometría de muestra vibrante (VSM)
 - Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

- Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

3. Evaluar la actividad catalítica de los compuestos en la hidrogenación de naftaleno, hidrogenación de fenol y degradación fotocatalítica de fenol. Las dos primeras monitoreadas mediante cromatografía de gases, y la tercera a través de absorbancia de UV-Vis.

1.1.3. Hipótesis

La temperatura de tratamiento térmico modifica las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, influenciando la actividad catalítica de los mismos. El método de síntesis ocasiona la formación de especies oxidadas de Rh.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 2

Antecedentes

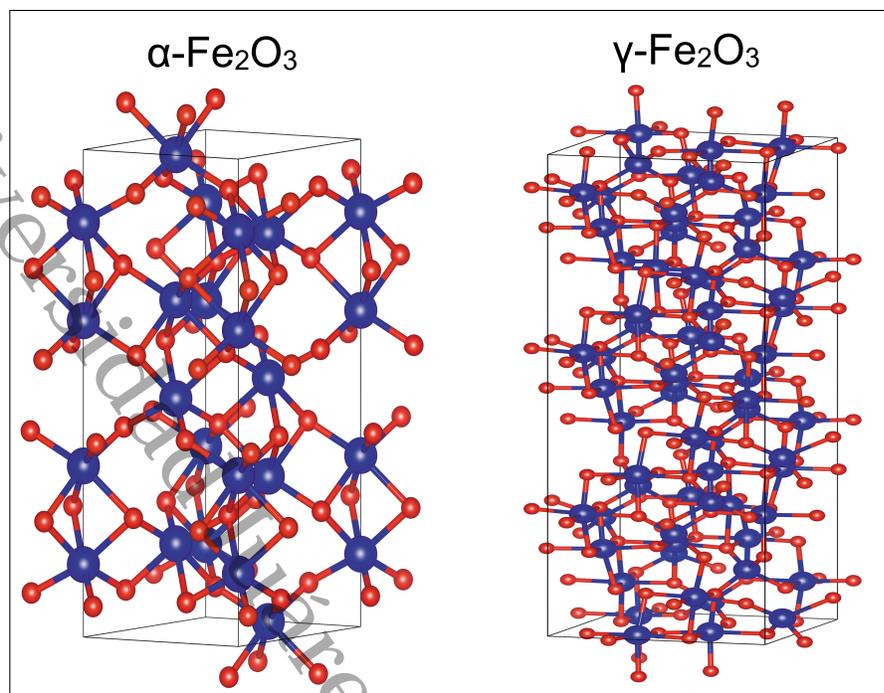
2.1. Generalidades de los óxidos de hierro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Los compuestos formados por Fe y O o $(\text{OH})^-$ se conocen como óxidos de hierro. Son compuestos comunes en la naturaleza y fáciles de sintetizar en condiciones de laboratorio. Debido a estas razones, diferentes disciplinas científicas tales como química ambiental, mineralogía, medicina, entre otras tienen interés en estos materiales.

Existen 15 óxidos de hierro (ver Tabla 2.1). En la mayoría de ellos, el Fe se encuentra en estado trivalente.

Tabla 2.1: Óxidos de hierro y su composición química

Óxido	Fórmula química
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Akaganita	$\beta\text{-FeOOH}$
Schwertmanita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \bullet n\text{H}_2\text{O}$
$\delta\text{-FeOOH}$	$\delta\text{-FeOOH}$
Ferroxixita	$\delta'\text{-FeOOH}$
FeOOH de alta presión	FeOOH
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	Fe_3O_4
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Wustita	FeO
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 2.1: Fases cristalinas del Fe_2O_3 .

Además de ser poco solubles (siendo altamente estables), poseen alta área específica, la cual puede alcanzar valores de alrededor de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

El Fe_2O_3 puede encontrarse en cuatro fases cristalinas. Las dos fases más comunes son la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cuyas estructuras cristalinas se observan en la Figura 2.1.

La hematita es el óxido de Fe más antiguamente conocido y se encuentra de forma abundante en suelos y rocas. Es de color rojizo cuando se encuentra finamente pulverizado y de color negro o gris en forma de bulto. Es extremadamente estable y a menudo es la última fase de las transformaciones de otros óxidos de Fe [14]. Presenta una estructura cristalina romboédrica, tipo corindón, con parámetros de red $a=5.0340 \text{ \AA}$ y $c=13.750 \text{ \AA}$, con $\alpha=55.3^\circ$.

Posee dos transiciones magnéticas, a saber, transición de Morin (antiferromagneto a ferromagneto débil) alrededor de $T=260 \text{ K}$ y transición de Curie (ferromagneto a paramagneto) aproximadamente a 950 K . Su comportamiento de ferromagneto débil se debe a una pequeña desorientación del espín del antiparalelismo exacto. Se sabe que existe una relación entre la temperatura de transición de Morin y el tamaño de las partículas de hematita, siendo T_M más pequeña cuanto menor es el tamaño de partícula. Sin embargo, esto depende fuertemente del método de preparación, defectos en la red cristalina y la incorporación de grupos OH en la estructura de la hematita [15].

Las propiedades magnéticas están altamente relacionadas con la morfología y tamaño de las nanopartículas. El intervalo de coercitividad (H_c) se encuentra entre 31 y 530 Oe, y la magnetización remanente (M_r) entre 0.6 y 16 $\text{m Am}^2/\text{kg}$ [16, 17, 18, 19]. Los

valores más altos de H_c y M_r están asociados con tamaños de partícula más grandes. Por otra parte, las partículas pequeñas de hematita con distintas morfologías, adquieren comportamiento superparamagnético por encima de la temperatura de blocking [20]. En cuanto a sus propiedades electrónicas, de acuerdo con Wu *et. al.*, se considera un semiconductor tipo n, con un bandgap de 2.2 eV (ver Figura 2.2), en el cual, la banda de valencia está compuesta por los orbitales 3d ocupados de Fe^{3+} y algunos orbitales 2p no enlazantes del oxígeno, mientras que la banda de conducción la conforman los orbitales 3d desocupados del Fe^{3+} [21].

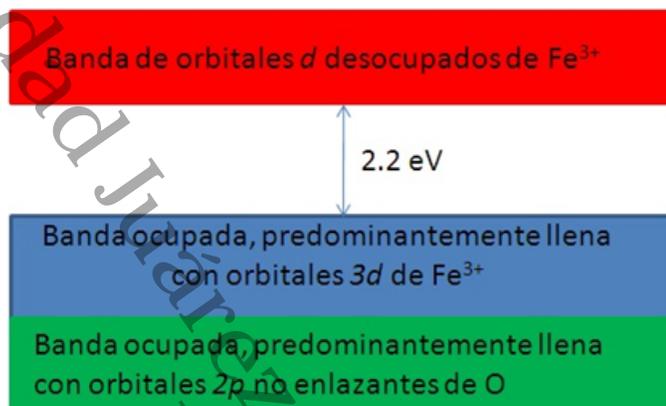


Fig. 2.2: Representación esquemática de la estructura de bandas de la hematita.

En referencia a su área específica, se sabe que es fuertemente influenciada por el método de síntesis y la temperatura de calcinación. La hematita obtenida con tratamiento térmico de entre 1173 K y 1273 K, tienen un área específica menor a $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ debido a la sinterización de las partículas. En general, la hematita preparada a bajas temperaturas de calcinación ($<373 \text{ K}$), poseen áreas específicas de entre $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que las obtenidas a través de la hidrólisis de $Fe(III)$ son dependientes de la forma y tamaño de las partículas, oscilando sus valores entre 2 y $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [14]. Cuando se usa algún tipo de revestimiento en la síntesis, pueden obtenerse partículas con un área específica de aprox. $160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [22].

Por su parte, la maghemita posee una estructura cúbica tipo espinela inversa, con parámetro de red $a=8.3500 \text{ \AA}$. Su nombre proviene de la combinación de los nombres de la magnetita y la hematita, debido a la gran similitud con la estructura y propiedades del primero y la composición química del segundo. Es un material ferrimagnético a temperatura ambiente, alcanzando valores tan altos como 90 emu/g para la magnetización de saturación. Sin embargo, es una fase menos estable que la hematita. Se considera un semiconductor tipo n, con un band gap de 2.0 eV [23].

Presenta gran similitud con la magnetita (Fe_3O_4). La diferencia radica en que, mientras la magnetita presenta los estados Fe^{2+} y Fe^{3+} , la maghemita sólo presenta el estado de oxidación Fe^{3+} . De acuerdo con Cornell *et. al.* [14], es difícil conocer la temperatura de Curie de la maghemita, debido a que puede transformarse en hematita incluso a temperaturas tan bajas como 413 K, aunque esto depende del precursor empleado, del método de síntesis y de la presión externa aplicada [24]. Además, se estima que su



Fig. 2.3: Representación esquemática de la estructura de bandas de la maghemita.

temperatura de Curie se ubica entre 820 y 986 K [25, 26], aunque estudios recientes la ubican cercana a 330 K [27]. Sin embargo, dado que dicho análisis se realiza mediante la técnica TGA y la temperatura de transición hallada es cercana a la temperatura de transición de maghemita a hematita, es complejo afirmar que efectivamente se trata de la temperatura de Curie.

En cuanto a su estructura de bandas se refiere (Figura 2.3), cálculos *ab-initio* señalan que la parte alta de la banda de valencia es dominada por los orbitales 2p del oxígeno, mientras que los niveles 3d ocupados del Fe se encuentran entre 6 y 7eV por debajo del nivel de Fermi. La parte baja de la banda de conducción es poblada principalmente por los niveles 3d desocupados del Fe (octaédricamente coordinados), por lo que la maghemita es un semiconductor de transferencia de carga y, la primera excitación podría corresponder a la transferencia de electrones desde los aniones O^{2-} a los cationes octaédricos Fe^{3+} [28].

En cuanto a sus propiedades ópticas, ambas fases absorben fuertemente en la región ultravioleta y débilmente en la región visible. Los materiales opacos como estos óxidos, frecuentemente se examinan mediante reflectancia ya que este espectro provee información acerca de los coeficientes de absorción y dispersión de las muestras y, por lo tanto, acerca de sus propiedades ópticas. Por lo que algunas de las aplicaciones de los materiales base Fe son tratamiento de aguas, electroquímica y catálisis, las cuales se describen a continuación.

2.1.1. Aplicaciones

Las propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas, así como su biocompatibilidad, facilidad de síntesis, disponibilidad en la naturaleza y bajo costo, ha hecho que los óxidos de Fe hayan sido explotados en una amplia variedad de aplicaciones, el número de las cuales aumenta día a día. Se conoce que desde épocas tan remotas como el año 2000 a.C. se obtenían pigmentos rojos y amarillos a través de la calcinación de las rocas con contenido de óxidos de hierro.

Tratamiento de aguas: Gran cantidad de los residuos producidos por acciones

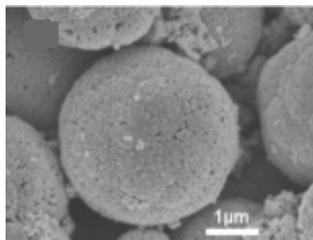


Fig. 2.4: Microesferas de hematita, sintetizadas a través del método solvotérmico.

humanas terminan vertidos en afluentes fluviales. Datos publicados por el New York Times [29] estiman que en el Océano Pacífico hay unas 87,000 toneladas de plásticos, lo que contribuye a reforzar la idea de que debemos tomar acciones al respecto, sin embargo, los esfuerzos por ofrecer soluciones a esto no son recientes. Los óxidos de hierro abordados en este documento han sido propuestos en aplicaciones para el tratamiento de aguas.

Por ejemplo, Karlis Laimonis Jaunarais [30] patentó un tratamiento para remover fosfatos del agua, el cual estuvo basado en partículas de maghemita y hematita. De acuerdo a lo descrito por el autor, estos materiales sirven como absorbentes de fosfatos gracias a su área superficial; su uso no conllevó un incremento en la dureza del agua y pudieron ser empleados en un amplio margen de concentraciones. También acotó que el secado posterior a su uso redujo la capacidad de absorción de fosfatos, por lo que ésta no era recomendable. En este caso, no se usaba el magnetismo de estos óxidos sino sus propiedades fisicoquímicas.

Otro aspecto que fue explotado en la misma década fue el aprovechamiento de la susceptibilidad magnética de las partículas de óxidos de hierro para recuperarlas después de ser vertidas en afluentes, como desechos de los procesos de fabricación del acero. Para ello, Oberteuffer y colaboradores [31] emplearon grandes volúmenes de matrices ferromagnéticas magnetizadas por campos magnéticos intensos; con este procedimiento consiguieron remover por arriba del 90 % de los residuos sólidos vertidos como desechos. Con los resultados obtenidos, fueron capaces de fabricar una planta de tratamiento a gran escala.

Desde mediados de la década de los 70's había sido propuesto que la hematita tenía la capacidad de absorber compuestos uraniles, sin embargo, dicha confirmación llegó de la mano de Bargar *et. al.* [32] quienes a través de técnicas espectroscópicas confirmaron la adsorción de especies caarbonatadas de uranio sobre hematita, lo que representó una posibilidad de evitar que las aguas subterráneas fuesen contaminadas por los desechos uraniles. En ese mismo año, se observó que la hematita es capaz de absorber estroncio a temperaturas elevadas, poniendo de manifiesto su capacidad como magnetosorbente [33].

En 2010, fue reportado el uso de microesferas de hematita (radio aproximado de $2 \mu\text{m}$), sintetizadas por el método solvotérmico con adición de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, por sus siglas en inglés) para la remoción de cromo de cuerpos de agua. Los autores atribuyeron dicha capacidad a su área superficial ($40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y



Fig. 2.5: Perlas magnéticas usadas para la absorción de contaminantes depositados en afluentes

estructura porosa [34]. En la Figura 2.4 se muestran micrografías de SEM de dicha morfología.

El grupo de trabajo de Cabuñil ha publicado diversos resultados acerca del uso de óxidos de hierro como reactivos de contaminantes acuosos. El objetivo de sus investigaciones es desarrollar perlas magnéticas (Figura 2.5), las cuales absorban los contaminantes acuosos y posteriormente puedan ser recuperadas de los afluentes mediante la aplicación de campos magnéticos externos [6, 7, 35].

En el último lustro, han surgido investigaciones que buscan encontrar absorbentes naturales para los residuos en mantos acuíferos. Al respecto, ha sido reportado el uso de hematita natural, en combinación con madera de pino, para la remoción de arsénico. Los resultados obtenidos muestran que el tratamiento térmico aplicado, ocasiona el cambio de fase de hematita a maghemita, obteniéndose altos valores de magnetización y de absorción de arsénico, por lo que el material puede ser recuperado fácilmente después de absorber el contaminante [36].

Del mismo modo, en 2018, Ma y colaboradores reportaron el uso de nanopartículas de hematita para la absorción y remoción de selenio en medios acuosos. Sus resultados muestran que este material absorbe cerca del 80 % del selenio en 10 minutos de reacción [37].

Como puede observarse, en este tipo de aplicaciones de los óxidos de hierro, suele explotarse su área superficial, bajo costo y su facilidad de recuperación a través de campos magnéticos externos.

Electroquímica: La hematita nanoestructurada ha sido estudiada ampliamente como uno de los materiales más prometedores para emplearse como electrodos para supercapacitores, debido a su alta conductividad a temperatura ambiente y a su alta área específica [38]. Zhu y colaboradores [39] hallaron que las nanopartículas de hematita presentan mejor capacitancia cuanto menores sean sus tamaños de partícula.

Por otra parte, este óxido también se ha empleado para producción de hidrógeno a través de *water splitting* debido a que presenta un amplio intervalo de absorción de luz visible, excelente estabilidad bajo condiciones de operación caóticas y una banda de valencia lo suficientemente baja para oxidar agua. Sin embargo, su pobre eficiencia en éste proceso la hace poco viable comercialmente [40].

Catálisis: La maghemita y la hematita han sido usadas como catalizadores en gran número de reacciones, tales como oxidación de CO [41] reacciones Fenton [42], fotocatálisis [43], hidrogenación de aromáticos [1, 44] entre otras.

En muchos casos, los óxidos de hierro son empleados como soportes. Por citar algunos ejemplos de ello tenemos su uso como soporte de catalizadores de Au para la oxidación de monóxido de carbono a bajas temperaturas [45], fotocatalizadores para la degradación de clorofenol, contaminantes azo y water splitting [46, 47], catalizadores de Pd para la hidrogenación de aldehídos [48], nanopartículas de Pd para oleofinación [49], entre otros. En dichos trabajos se hace mención que la elección de estos materiales, además de sus propiedades fisicoquímicas, obedece a su abundancia en la naturaleza y facilidad de recuperación, lo que facilita su reuso en varios ciclos de reacción.

Como fase activa, los óxidos de hierro suelen emplearse en reacciones Fenton y fotofenton, conocidas desde hace más de cien años [50]. Dichas reacciones tienen como mecanismo la formación de radicales hidroxilo a través de la interacción de Fe^{2+} o Fe^{3+} con H_2O_2 , los cuales atacan a los contaminantes orgánicos presentes en la disolución acuosa.

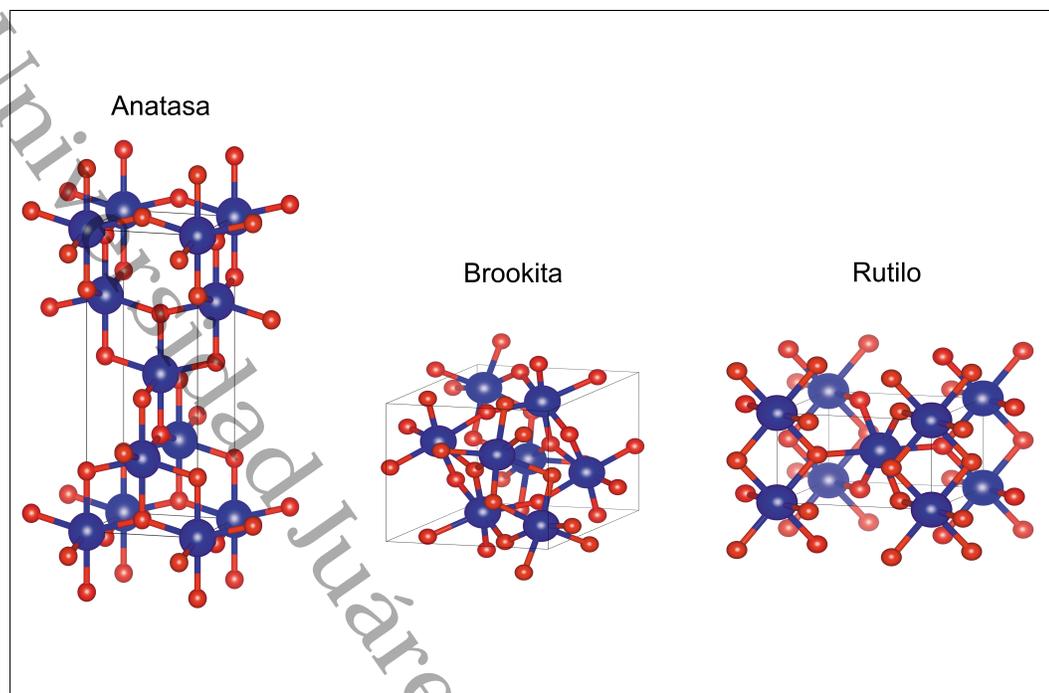
2.2. Generalidades del TiO_2

El TiO_2 , el cual fue descubierto en 1791, es conocido como titania, titania blanca o pigmento blanco. Este material presenta tres estructuras cristalinas: anatasa, broquita y rutilo (Figura 2.6). En la fabricación de pigmentos se ha empleado desde 1916 [51]. La fuente primaria y la forma más estable del dióxido de titanio es el rutilo, aunque cualquiera de las tres fases es fácilmente sintetizable en laboratorio. La fase anatasa se transforma en rutilo en temperaturas alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$ [52]. Existe una gran variedad de métodos de síntesis para obtener este óxido, entre ellos el método de deposición de vapor, métodos hidrotermales, el método sol-gel y el método de precipitación [51]. El control de las condiciones experimentales de síntesis y el método empleado, permiten a su vez controlar la estructura cristalina, la forma y el tamaño de las partículas. Otro de los aspectos relevantes de este material es su biocompatibilidad [10, 53], siendo un material empleado incluso en implantes de células óseas [54].

Es un semiconductor de tipo n, debido a su deficiencia de oxígeno [55]. Los valores reportados para el bandgap son 3.2 eV para la anatasa, 3.0 eV para rutilo y 3.2 eV para la broquita [56].

Se reportó que la absorción UV produce especies de oxígeno activo en la superficie de TiO_2 , causando el blanqueamiento [57], siendo las fases rutilo y anatasa las únicas que presentan actividad fotocatalítica.

Cuando el TiO_2 se expone a una luz UV con una longitud de onda de 280–400 nm (3.10–4.43 eV), la luz UV es absorbida por el TiO_2 y un electrón pasa de la banda de

Fig. 2.6: Fases cristalinas del TiO_2 .

valencia a la banda de conducción, dejando atrás un hueco en la banda de valencia para formar pares electrón-hueco (e/h). Dicho proceso se encuentra esquematizado en la 2.7.

Lo anterior puede resumirse en la relación



Tanto la fase anatasa como la fase rutilo reflejan la luz visible, por lo que no presentan absorción en dicha región.

Por otra parte, los valores de área específica de este óxido dependen en gran medida del método de síntesis empleado, así como de los precursores. Un amplio intervalo de valores puede encontrarse en la literatura, yendo desde 40 hasta $325 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [58].

Este material tiene múltiples aplicaciones foto activas, las cuales se resumen en el esquema de la Figura 2.8, adaptado de Lan *et. al.* [51].

En el presente documento es de interés analizar las aplicaciones fotocatalíticas de decontaminación, por lo que a continuación se realiza un breve resumen de las mismas.

2.2.1. Aplicaciones

Entre los óxidos de metales de transición, el TiO_2 es el material más extensamente estudiado, siendo uno de los compuestos más investigados en la ciencia de materiales. Tiene múltiples aplicaciones por ser no tóxico, ambientalmente amigable y resistente a la corrosión, sin embargo, en la última década, han sido mayormente explotadas su excepcional biocompatibilidad y sus características electrónicas, las cuales lo hacen viable para su uso en celdas solares y reacciones fotocatalíticas [59].

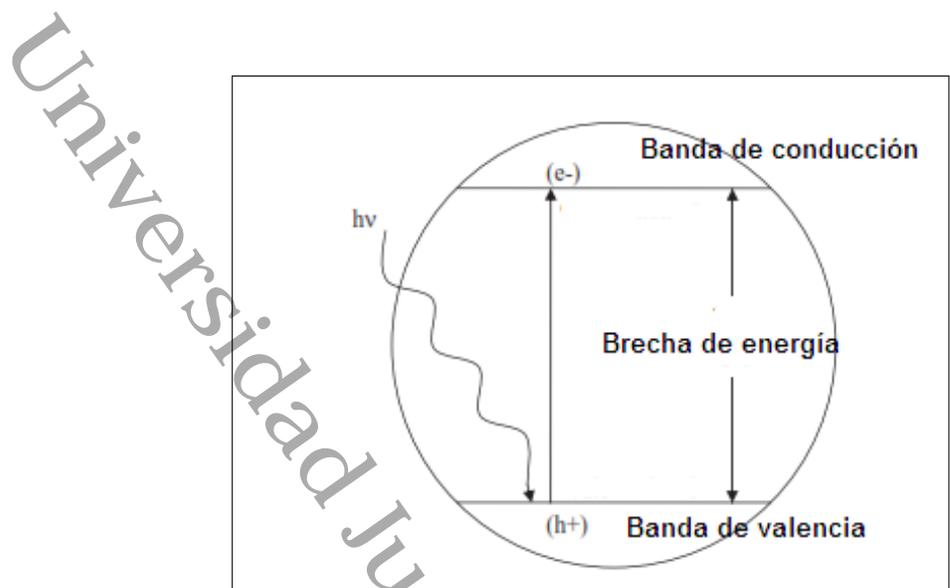


Fig. 2.7: Representación esquemática de la fotogeneración de portadores de carga en el TiO₂ fotoactivo.



Fig. 2.8: Esquema de aplicaciones del TiO₂ fotoactivo.

Purificación de suelos: En este apartado resulta interesante analizar el uso que se ha dado al TiO_2 en la degradación de pesticidas e hidrocarburos. En el primer caso, existen reportes científicos acerca de la capacidad del óxido de titanio para degradar Diuron en diferentes concentraciones con el empleo de luz visible durante una exposición de 120 horas. Los hallazgos mostraron que el agua incrementa la degradación, mientras que la concentración del catalizador y del contaminante no parecen tener efecto en la actividad catalítica [60]. Por su parte, se ha reportado que el uso de 10 wt % de TiO_2 soportado en SBA-15, con el empleo de luz visible, permite la degradación del pesticida fosfamidón, en tiempos de reacción de alrededor de 30 minutos [61].

En cuanto a la degradación de hidrocarburos en suelo, el equipo de trabajo de Zhang [16] investigó la degradación fotocatalítica de fenantreno, pireno y benzo pireno en la superficie de suelos en la presencia de TiO_2 , usando una fuente de luz ultravioleta, a una temperatura de 30°C . Los resultados que obtuvieron muestran que el uso de TiO_2 reduce la vida media de los contaminantes antes citados, además de que las condiciones de acidez o alcalinidad las tasas de degradación fueron mayores a las obtenidas en condiciones neutrales.

Por otro lado, el efecto del tamaño de cristal del TiO_2 reduce la vida media del fenantreno bajo luz ultravioleta de 45.90 horas a 31.36 horas. Con el empleo de H_2O_2 , la tasa de degradación se incrementa [62]. Sin embargo, aunque los estudios mencionados anteriormente demuestran el potencial de aplicaciones del TiO_2 en la remediación de suelos, también existen reportes que hacen referencia al efecto dañino de este sobre diversos organismos, hallándose que entre menor es el tamaño de partícula, mayor es la toxicidad [63, 64, 65].

Purificación de aire: Esterkin et al. [66] probaron la degradación de tricloroetileno (TCE) en aire, variando las concentraciones del contaminante, la humedad relativa y la intensidad luminosa en condiciones de operación en donde se estableció el control cinético del proceso, encontrando que la constante cinética de la reacción tiene una dependencia lineal con respecto a la concentración del contaminante. Por su parte, en el trabajo de Puddu *et al* [67] se experimentó la degradación de este mismo contaminante, sin embargo a diferencia del trabajo de Esterkin, en este caso los autores analizaron la influencia de la cristalinidad, las fases cristalinas y la intensidad de la radiación ultravioleta para la degradación de TCE. Obtuvieron tamaños de partícula de entre 5.8 y 75.8 nm, así como áreas de entre 4.3 y 498 m^2g^{-1} . Además, encontraron que el catalizador que contenía anatasa pura, tratada en el intervalo de temperaturas de entre 300 y 600 $^\circ\text{C}$ presentó mayor actividad catalítica que aquellos materiales con mezcla de fases rutilo y anatasa. Otro resultado interesante es el hecho de que el tamaño de partícula es más importante que el valor del área superficial.

Otros equipos de investigación [68] han probado con la purificación/deodorización de aire en espacios interiores y efluentes gaseosos industriales, probando que la tasa de remoción de CO, n-octano y piridina fue de entre 5 y 10 μmol por Wh consumido por la lámpara para concentraciones de entre 50-200 ppm.

Pese a presentar actividad fotocatalítica en el tratamiento del aire, el número de publicaciones científicas respecto a este uso del TiO_2 es mucho menor que el número de aquellas en donde se reporta su uso para el tratamiento de aguas, sin embargo, esta tendencia ha ido a la baja en los últimos años [69].

Purificación de aguas: Carey et al. oxidaron exitosamente policlorobifenil en agua, usando las propiedades fotocatalíticas de partículas de TiO_2 bajo luz ultravioleta con una longitud de onda de 365 nm [70]. Años más tarde, el ion cianuro, un contaminante industrial frecuente, fue descompuesto en suspensiones acuosas de TiO_2 bajo lámparas de xenón e iluminación solar [71].

A partir del descubrimiento del potencial de aplicación del TiO_2 para tratamiento de aguas, existen extensos reportes en la literatura sobre dicho tema. Por mencionar algunos trabajos, se sabe de la degradación de tamoxifeno y genfibrozil bajo luz UV [72], además de la remoción de múltiples iones metálicos, tales como Hg (III) [73], Pb (II) [74], Cr (IV) [75], entre otros.

El potencial de aplicaciones del TiO_2 como fotocatalizador para remediación y tratamiento de aguas, se debe a tres factores principales [76]:

- 1) Sólo se requiere del uso de oxígeno natural, y luz solar para los procesos de descontaminación, es decir, este ocurre en condiciones ambientales.
- 2) La descontaminación con el empleo de TiO_2 es selectiva a la longitud de onda empleada y puede acelerarse con el uso de luz UV.
- 3) Los fotocatalizadores son baratos, no tóxicos y químicamente estables.

2.3. Generalidades del Rh_2O_3

Al hablar de metales nobles se hace referencia al ruthenio (Ru), rhodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt) y oro (Au). Excepto la plata y el oro, el resto de dichos elementos son llamados metales de platino. Estos elementos poseen la característica de ser relativamente químicamente inertes, por lo que son resistentes a la oxidación. Son ampliamente usados en la industria petrolera, química, electrónica, eléctrica, entre otras. Sin embargo, su abundancia en la Tierra es escasa y su distribución dispersa. Por ejemplo, existen grandes depósitos de platino en áreas a gran altitud. El 90 % de las reservas de los metales de platino y de oro se encuentran en Sudáfrica y Rusia, mientras que las reservas más grandes de plata se ubican en países de América y Rusia [77].

Dada su poca abundancia son materiales de elevado costo, sin embargo, son ampliamente usados como catalizadores en diversas reacciones [78, 79].

El Rh (número atómico 45) posee una configuración electrónica $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^8, 5s^1$, con dos electrones desapareados en el orbital 4d y un electrón desapareado en el orbital 5s, siendo un metal paramagnético. Se conocen dos óxidos de este metal, el primero de ellos, RhO_2 es un material conductor, cuya estructura cristalina es tetragonal con parámetros de red $a=4.4862 \text{ \AA}$ y $c=3.0885 \text{ \AA}$ [80]. El segundo óxido conocido es el Rh_2O_3 del cual se conocen tres fases cristalinas: a) el Rh_2O_3 (I) obtenido a baja temperatura y presión, cristaliza en una estructura trigonal, con $a=5.453 \text{ \AA}$, $\alpha=55.67^\circ$ [81]; b) el Rh_2O_3 (II) de alta temperatura y presión con estructura ortorrómbica, $a=5.1686 \text{ \AA}$, $b=5.3814 \text{ \AA}$ y $c=7.2426 \text{ \AA}$ [82] y c) el Rh_2O_3 (III) de alta temperatura ($>350 \text{ }^\circ\text{C}$) y bajas presiones con estructura ortorrómbica y parámetros de red $a=5.1490 \text{ \AA}$, $b=5.4360 \text{ \AA}$ y $c=14.6880 \text{ \AA}$ [83]. Dichas estructuras cristalinas se observan en la Figura 2.9.

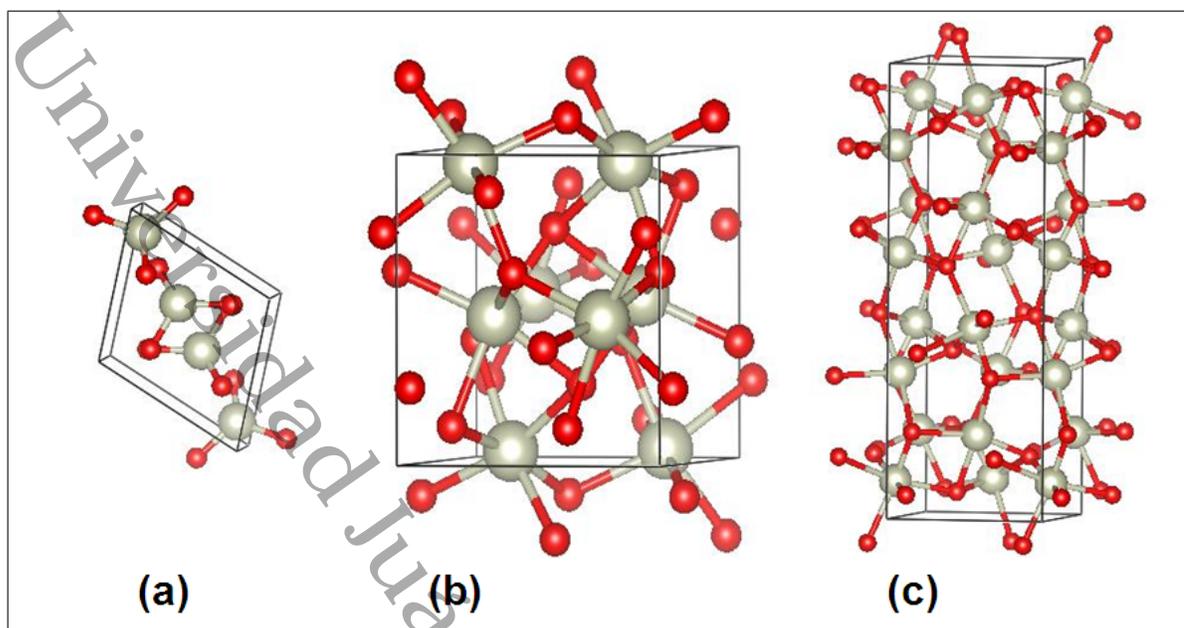


Fig. 2.9: Estructuras cristalinas del Rh_2O_3 . (a) Bajas temperaturas y presiones, (b) alta temperatura y presión y (c) alta temperatura y bajas presiones.

Por las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo, es de interés analizar las propiedades de los óxidos $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{I})$ y $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{III})$. Ambos son semiconductores tipo p, con brecha de energía de 1.41 eV para el primero y 1.20 eV para el segundo [84]. En cuanto a sus propiedades magnéticas, el $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{I})$ es paramagnético por encima de los 200 K. Por debajo de esta temperatura, se observa un incremento en la susceptibilidad magnética, indicativo de una transición de fase magnética [85]. Por su parte, el $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{III})$ es paramagnético por encima de los 77 K [86].

La hidrogenación catalítica es considerada como una de las reacciones más importantes en la industria química y farmacéutica. Ésta se refiere a la adición de hidrógeno a enlaces insaturados, que es una de las reacciones de adición más simples entre el hidrógeno y los alcanos, alquenos, aldehídos y aromáticos en presencia de catalizadores relevantes [87]. Es bien sabido que los elementos de la familia del platino son buenos hidrogenantes, en el caso del Rh incluso en su forma oxidada. Gracias a esta característica, los óxidos $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{I})$ y $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{III})$ han sido empleados en diversas reacciones, tales como hidrogenación de ésteres a alcoholes [88], hidrogenación de citral [89], hidrogenación de fenol y dihidroxibenceno [90], entre otras.

2.4. Reacciones de interés

La aplicación principal fue la evaluación de los catalizadores sintetizados M1 (673 K), M2 (773 K), M3 (873 K) y C1 ($\text{Rh}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) en tres reacciones de interés, las cuales se analizan a continuación.

2.4.1. Hidrogenación de naftaleno

El alto contenido de aromáticos en diesel disminuye su calidad y está relacionado con la formación de emisiones gaseosas indeseadas. Los aromáticos encontrados en el petróleo y destilados sintéticos medios se dividen en cuatro grupos, tales como monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos y aromáticos policíclicos. De entre estos últimos, aquellos con cuatro o más anillos bencénicos son abundantes en muchas fracciones pesadas de petróleo, siendo los tres restantes más abundantes en destilados medios.

Los diaromáticos, principalmente naftaleno, constituyen una mayor proporción del contenido total de aromáticos en gas directo. Sin embargo, en aceites hidrotratados, la mayor proporción de aromáticos proviene de los monoaromáticos [91]. En la década de los años 90's del siglo pasado, en países como Suecia y Estados Unidos de América (en específico en California), se comenzaron a establecer regulaciones sobre el contenido de aromáticos en el diesel, buscando con esto reducir el número de emisiones de NO_x .

En la década de los años 80's del siglo XX, Unzelman halló una correlación lineal negativa entre el porcentaje en volumen de aromáticos en el diesel y el número de cetano [92].

En México, la norma NOM-EM-005-CRE-2015 establece que el contenido de aromáticos (en %vol) en la gasolina Premium debe ser de un máximo de 32 %, mientras que para el diesel, el límite se establece en 30 % [93]. De lo anterior se desprende que la disminución del contenido de aromáticos presente en los combustibles trae consigo la obtención de productos de mejor calidad. Además de esto, el estudio de la hidrogenación de aromáticos resulta de interés para la evaluación de catalizadores y la determinación de mecanismos de reacción.

En la industria de la refinación, el interés se centra en la hidrogenación total o parcial de querosenos, destilados medios, etc. Mientras que en la industria química, la hidrogenación se usa para la obtención de aromáticos y sus derivados [94].

El naftaleno es una molécula representativa de los aromáticos presentes en los destilados medios. Está compuesto por 10 carbonos y 8 hidrógenos, su punto de fusión es de 80°C , es insoluble en agua, pero soluble en disolventes orgánicos tales como el benceno y el hexadecano [95]. La Figura 2.10 muestra la estructura química del naftaleno.

El proceso de hidrogenación del naftaleno ha sido ampliamente estudiado por diversos autores y se propone un proceso secuencial, donde como primer paso, se hidrogena uno de los anillos, obteniéndose decalina (Figura 2.11 [96]). En el segundo paso, se hidrogena el segundo anillo, pudiéndose obtener cis-decalina o trans-decalina [97, 98]. Si bajo las condiciones de reacción y catalizador empleados, el proceso de hidrogenación continua, puede llegarse a la apertura del anillo nafténico, obteniéndose cadenas de carbono. Los catalizadores más empleados para llevar a cabo esta reacción son los sulfuros metálicos y los catalizadores de metales nobles. En el primer grupo encontramos a catalizadores tales como CoMo, NiW y NiMo soportados en alúmina. Generalmente, la mayor actividad catalítica há sido obtenida con el empleo de catalizadores de Ni, con altas cargas metálicas, sin embargo, este tipo de catalizadores presentan la desventaja de necesitar temperaturas de operación relativamente altas [2].

Por otra parte, los catalizadores de metales nobles ofrecen actividades catalíticas

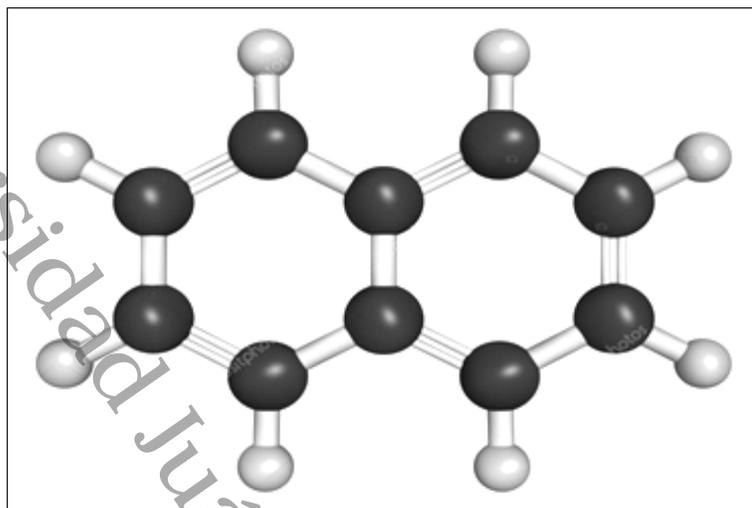


Fig. 2.10: Representación gráfica de la estructura química del naftaleno.

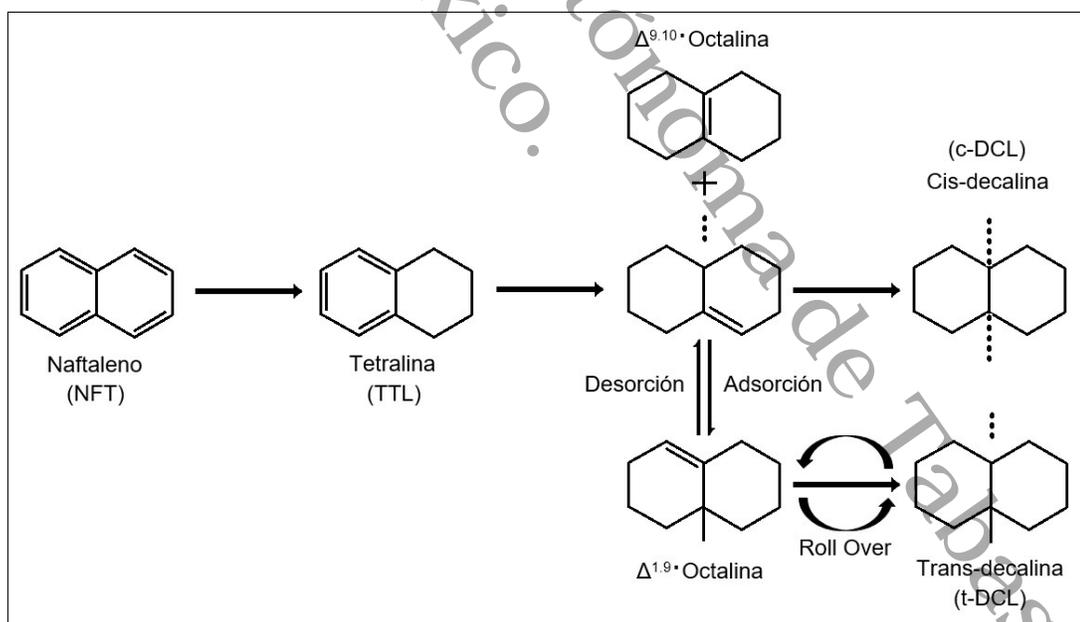


Fig. 2.11: Mecanismo de reacción de la hidrogenación de naftaleno.

altas a temperaturas significativamente menores que las empleadas al usar sulfuros metálicos, sin embargo, son fácilmente envenenados por sulfuros incluso a concentraciones a partir de 1 ppm [99]. Diversos estudios fueron realizados con la finalidad de dar solución a esta desventaja, encontrándose que el uso de soportes ácidos contribuye a remediar esta situación y trae consigo mejoras en la actividad catalítica [60, 100, 101]. Los soportes ácidos tienen la desventaja de promover reacciones de craqueo, conduciendo a la desactivación del catalizador. En este sentido, se han hecho esfuerzos para realizar hidrogenación otros materiales [13].

Recientemente han sido publicados resultados acerca del empleo de óxidos de hierro (α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 y Fe_3O_4) en la hidrogenación de nitroarenos, hallándose que el Fe_3O_4 presentó una actividad catalítica mayor a la exhibida por las fases del óxido de hierro Fe_2O_3 [44], por lo que en este trabajo, fue de interés probar la actividad hidrogenante de este tipo de óxidos en la reacción de hidrogenación de naftaleno, así como el efecto del TiO_2 en la misma.

2.4.2. Hidrogenación de fenol

La adecuada limpieza de los residuos industriales vertidos en agua es un gran reto que concierne a la comunidad científica actual. La gran problemática imperante acerca del vertido de residuos demanda el desarrollo e implemento de tecnologías de tratamiento capaces de lidiar con los contaminantes peligrosos presentes en muchas corrientes de desechos industriales [102].

El fenol y los compuestos fenólicos son compuestos primarios o intermediarios en muchos procesos industriales y están presentes efluentes de refinerías, la industria petroquímica, entre otras. Las aguas residuales de estas actividades se caracterizan por concentraciones variables de compuestos fenólicos, siendo de entre 500 y 4000 ppm [103].

Uno de los procesos emergentes para el tratamiento de residuos fenólicos es la hidrogenación catalítica de fenol debido a que el ciclohexanol es el principal producto esperable el cual es biodegradable y mucho menos tóxico [104, 105]. Sin embargo, la distribución de los productos de la hidrogenación de fenol depende fuertemente del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción [106].

Por otra parte, independientemente de que la hidrogenación pueda usarse para el tratamiento de aguas residuales, la obtención de ciclohexanol en sí misma es una reacción industrial de interés, debido a que a partir de su completa hidrogenación se obtiene ciclohexanona, el cual es un aromático ampliamente usado en la industria para producir caprolactam, un monómero usado en la síntesis de Nylon-6 [107]. Para la obtención de ciclohexanona se tienen dos rutas de reacción, la primera de ellas a través de la oxidación de ciclohexano y la segunda, la ya mencionada hidrogenación de fenol. En la obtención de ciclohexanona a través de la oxidación de ciclohexano se requieren reacciones a altas temperaturas y presiones, además de la generación de productos indeseados que disminuyen la actividad, complicando los pasos de recuperación y separación [108].

En el caso de la vía por hidrogenación de fenol, esta puede realizarse en uno o dos pasos. En el proceso de dos pasos, el fenol es primeramente hidrogenado a ciclohexanol, el cual es deshidrogenado a ciclohexanona a altas temperaturas (ver Figura 2.12). La

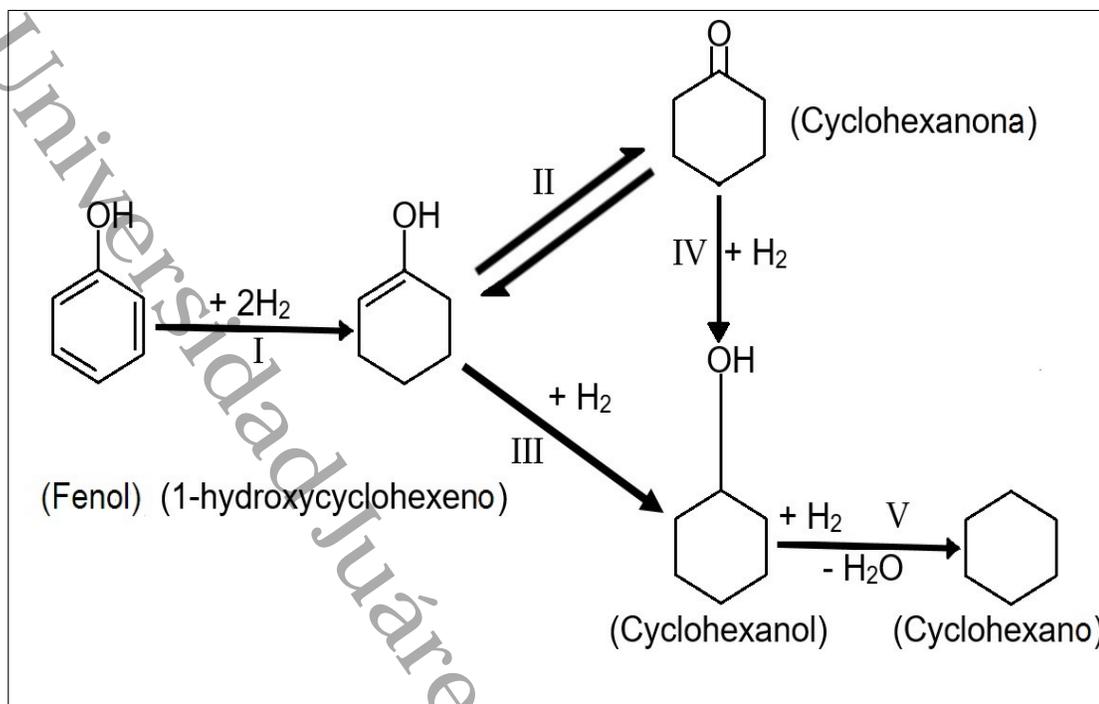


Fig. 2.12: Esquema de la hidrogenación de fenol para la obtención de ciclohexanol.

ruta de la hidrogenación directa de fenol a ciclohexanona representa una ventaja desde el punto de vista energético y la reacción puede llevarse a cabo en fase líquida o en fase gaseosa [109]. La hidrogenación de fenol en fase gaseosa se lleva a cabo a temperaturas de entre 150 y 300 °C y suelen usarse catalizadores de Pt sobre soportes ácidos, tales como alúmina. Por su parte, la hidrogenación de fenol en fase líquida permite ahorros monetarios y energéticos, debido a que la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas menores que las empleadas en la fase líquida [110, 111].

Aunque el Pt es el catalizador más empleado en este tipo de reacción, se han probado múltiples catalizadores, con la finalidad de evaluar su capacidad hidrogenante y su selectividad. Por ejemplo, Fujita et al [112] reportaron que el empleo de Rh/C en una atmósfera de CO₂ disminuye la hidrogenación de fenol, pero trae consigo una selectividad del 70 % hacia ciclohexanona. Por su parte, el grupo de trabajo de Maksimov [113] probó el empleo de nanopartículas de Rh en líquidos iónicos como catalizadores para la hidrogenación de fenoles, obteniendo que son poco apropiados para esta reacción, debido a que, a pesar de emplear presiones de hasta 40 bares, se obtuvo poca conversión en tiempos de hasta 3 horas a 80 °C. Los productos obtenidos fueron ciclohexanol y ciclohexanona, en una relación de 1:1.

Dado que los principales catalizadores empleados para las reacciones de hidrogenación de fenol son metales nobles (los cuales tienen un costo elevado), en la última década el interés se ha centrado no sólo en su capacidad hidrogenante en un ciclo de reacción, sino en la posibilidad de ser recuperados y empleados en un mayor número de ciclos.

Como ejemplo de lo anterior, encontramos que la evaluación de catalizadores Ru/Al₂O₃ bajo atmósfera de H₂ muestra una reactividad cercana al 82 %, con selectividad del 67 % a ciclohexanona, a 80 °C y 20 bar de presión. La recuperación y reuso de estos catalizadores no disminuye en gran medida su capacidad hidrogenante [114]. Por otra parte, Hu *et al* [115] hallaron que la conversión de fenol decrece en un 40 % después de 5 ciclos de reacción al emplear catalizadores Pd/CN. Dicha desactivación fue atribuida a la cobertura de la superficie y al bloqueo de los poros con materia orgánica, entre los que se encuentra la ciclohexanona y otros derivados. En el mismo trabajo analizaron el efecto del tipo de tratamiento dado en la posterior actividad catalítica del material recuperado, encontrando que el catalizador que fue almacenado en agua después del primer ciclo de reacción, fue el que presentó mayor actividad catalítica en los ciclos posteriores.

En cuanto al uso de óxidos de hierro como catalizadores, estos han cobrado relevancia gracias al hecho de que pueden ser recuperados mediante campos magnéticos externos. La hidrogenación de 4-etilfenol, 4-metilfenol y guayacol sobre catalizadores magnéticos Pt/NiO–Al₂O₃/Fe₃O₄ fue evaluada a 300 °C y 2 MPa por 1.5 h, obteniéndose conversiones cercanas al 98 %, con una selectividad del 18.3 % a tolueno. En tiempos más largos de reacción (8 horas), el producto principal fue etilbenceno, con una selectividad del 88 % [12]. Sin embargo, son muy pocos los trabajos en donde se ha estudiado el uso de catalizadores de óxidos de hierro para la hidrogenación de fenol, por lo que fue de nuestro interés evaluar la capacidad de hidrogenación de estos en dicha reacción. Los detalles experimentales de dicho proceso se presentan en la sección , mientras que los resultados son analizados en la sección 4.3.

2.4.3. Degradación fotocatalítica de fenol

La actividad agrícola e industrial genera un significativo número de contaminantes que son liberados al medio ambiente a través de las aguas de desecho, las cuales contaminan las aguas superficiales y subterráneas. Muchas de estas sustancias contaminantes son altamente tóxicas y difíciles de ser degradadas por la naturaleza.

Las tecnologías tradicionales que se utilizan para la separación de sustancias orgánicas del agua tratada, están basadas en procesos de adsorción con carbón activado o desorción con aire. Sin embargo, dichos procesos solo transfieren los contaminantes de su fase acuosa, a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema persiste [116]. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [117].

Una alternativa para la remediación de estos problemas es la fotocatalisis, la cual ha sido muy estudiada en los últimos 25 años gracias a su versatilidad en la utilización como un proceso de degradación de contaminantes.

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. La generación del par electrón-hueco es el principio fundamental de esta. Este modelo explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, y debido a este fenómeno puede ocurrir la degradación de moléculas orgánicas y colorantes, entre

otros [118].

El fenol y sus derivados son usados como materiales de partida en la industria petroquímica y química industrial, y son considerados como algunos de los contaminantes orgánicos más comunes en el agua debido a su alta toxicidad, incluso en bajas concentraciones. La fotodegradación es un método promisorio para la eliminación de estos contaminantes en agua [119].

El catalizador más empleado para tal efecto es el TiO_2 , existiendo múltiples trabajos en la literatura que dan cuenta de ello [120, 121, 122]. Sin embargo, este material presenta la desventaja de absorber energía en la región ultravioleta y sólo una pequeña fracción en el visible, por lo que se han probado diversos óxidos mixtos y dopajes con la finalidad de mejorar las propiedades fotocatalíticas de dicho material.

Por las características de sus aplicaciones, la posibilidad de remover el catalizador del medio acuoso resulta atractiva, dando como resultado que en años recientes se haya probado el uso de óxidos de hierro para dicho fin, debido a que los óxidos de hierro pueden ser recuperados a temperatura ambiente con campos magnéticos relativamente bajos.

En 1994, Chatterjee, Sarkar y Bhattacharyya probaron la degradación de fenol con el empleo de luz visible siguiendo diversos procesos de irradiación, hallando que la velocidad de reacción depende del pH, siendo mayor a un pH de 5.5.

Otros experimentos realizados muestran que, si bien el Fe_2O_3 preparado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ resulta activo en la fotodegradación de fenol, su actividad catalítica es menor a la mostrada por el TiO_2 preparado a la misma temperatura [123]. Con irradiación láser, la actividad fotodegradativa del Fe_2O_3 se incrementa, alcanzando el 100 % de degradación en una hora de reacción [124].

Los óxidos mixtos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ han sido estudiados por diversos grupos de trabajo, teniéndose hallazgos interesantes tales como el desplazamiento del band gap hacia la región visible, haciéndolo un catalizador con el 100 % de degradación de fenol en una reacción fotoelectroFenton de fenol, [125]. Otra opción probada es la modificación de la superficie de TiO_2 con clusters de Fe_2O_3 , la cual dio como resultado una mejor actividad catalítica bajo irradiación UV en comparación con el TiO_2 , pero nula actividad en la región visible [126].

En el presente trabajo, se sintetizó un óxido mixto de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en relación 1: 3. La finalidad de esto era que la actividad fotocatalítica fuese efectuada por el TiO_2 y que el Fe_2O_3 aportara recuperabilidad al material, además de mover el band gap óptico del TiO_2 hacia la región visible. Los detalles experimentales se describen en la sección 2.4.3.

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Síntesis de los catalizadores

La síntesis de 1.5 gramos del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, en relación 1:3 en porcentaje en peso, fue realizada por la modificación del método reportado por Sun y colaboradores [127]. Para tal efecto, 1.07 gramos de FeCl_3 disueltos en 3.30 mL de HCl (2 M), se añadieron a 11.36 mL de agua bidestilada. Posteriormente, se añaden a esta disolución 2.20 mL de Na_2SO_3 (1 M) mediante goteo lento, manteniendo agitación magnética constante. Después de mezclar las disoluciones, el color de la primera disolución cambió de amarillo claro a rojo, indicando la formación de iones complejos entre el Fe^{3+} y el SO_3^{2-} . Cuando el color de la disolución retorna a amarillo claro, se añade una solución de 2.85 mL de n-butóxido de titanio, disueltos en 6.10 mL de butanol, mediante goteo lento, de forma que es necesario un tiempo aproximado de 60 minutos para que se complete el proceso. En esta parte del proceso se cambió la agitación magnética por agitación mecánica, debido a que las partículas formadas se aglomerarían en torno al imán. Una vez que se completa el goteo de la disolución de n-butóxido-butanol, se adiciona una disolución 0.85 M de NH_4OH . La disolución resultante se agita constantemente durante 30 minutos, continuando con el uso de agitación mecánica. El precipitado obtenido se decanta usando un imán comercial de neodimio. A continuación, se realizan lavados sucesivos hasta alcanzar un pH de 7. Finalmente, el material obtenido se seca en vacío a una temperatura de 333 K.

Para obtener los catalizadores deseados, a partir del material sintetizado mediante el procedimiento descrito, éste fue dividido en tres partes, las cuales fueron tratadas térmicamente por 6 horas a tres temperaturas diferentes (673, 773 y 873 K) usando una rampa de temperatura de 1 K/min, en flujo de aire.

Para la adición de 1% w/w de Rh, la cual solo fue realizada al material calcinado a 673 K, se usó el método de impregnación húmeda, empleando $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich como precursor. El catalizador obtenido se calcina en flujo de aire de 60 mL/min, a una temperatura de 673 K, durante 4 horas, usando una rampa de temperatura de 1 K/min. Después del tiempo de calcinación, el sistema se llevó a temperatura ambiente a las mismas condiciones empleadas para el calentamiento.

Estos catalizadores se identifican como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Etiquetado, temperatura de tratamiento térmico y porcentaje en peso de Rh de los catalizadores.

Catalizador	Temperatura de tratamiento térmico (K)	Porcentaje en peso de Rh
M1	673	0
M2	773	0
M3	873	0
C1	673	1

3.2. Caracterización de catalizadores

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de las muestras en polvo fueron obtenidos con un difractor D2 Phaser Bruker, equipado con filtro de Ni y fuente de radiación $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda=1.5310 \text{ \AA}$). El tamaño y tiempo de paso fueron 0.02° y 0.3 s respectivamente, con un slit axial de 2.5° y un detector LynxEye. Las mediciones fueron tomadas entre el intervalo de 20 a 90° . Los datos cristalográficos para el refinamiento Rietveld fueron tomados de la COD (Crystallographic Open Database), siendo los ID 1010942 (Anatasa), 1528612 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 1532119 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y 1534781 (Rutilo). Previo a la realización del refinamiento, el ancho instrumental se obtuvo usando Corindón (Al_2O_3 en polvo) como muestra estándar en el intervalo de 20° a 140° . La variación instrumental angular del ancho medio del pico máximo fue filtrada por la relación de Caglioti, implementado en el software MAUD [128].

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con la finalidad de confirmar los elementos presentes en los catalizadores, se realizó un análisis elemental mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), usando para ello un microscopio JEOL JEM-6010 LA con un voltaje de operación de 20 kV.

3.2.3. Fisorción de N_2

La caracterización de las propiedades texturales de los materiales se llevó a cabo en un equipo MICROMETRICS, modelo TriStar 3020 II a -196°C . La determinación del área específica (S_{BET}) fue realizada usando el método BET (fisorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido) y la distribución de diámetro de poro (DTP) por el método BJH.

3.2.4. Espectrofotometría de UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa de los materiales se obtuvieron usando un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 300. La región entre 190 y 800 nm fue analizada

usando BaSO_4 como estándar de referencia para la línea base. Los espectros de reflectancia fueron analizados mediante el método de Tauc [129] y el propuesto por Pennington *et. al.* [130]. En el primero de ellos se emplea la expresión 3.1 para transiciones indirectas y la expresión 3.2 para transiciones directas, donde α es el coeficiente de absorción del material, y $h\nu$ corresponde a la energía de los fotones incidentes.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 \quad (3.2)$$

Por otra parte, el método de la derivada de la reflectancia emplea la Ec.3.3 para identificar las fases fotoactivas en la superficie de los catalizadores.

$$\frac{dR_{\infty}}{d\lambda} = \frac{R_{\infty i} - R_{\infty+1}}{\lambda_i - \lambda_{i+1}} \quad (3.3)$$

donde R es la reflectancia y λ es la longitud de onda. La deconvolución de los picos se realizó usando el software Fityk, con funciones gaussianas [131].

La interacción entre los fotones y los catalizadores puede promover colisiones, en una región llamada volumen excitado, de acuerdo a la ecuación

$$x = 0,1 \frac{E_0^{3/2}}{\rho_{SA}} \quad (3.4)$$

donde $x(\mu\text{m})$ es la profundidad alcanzada por el haz por debajo de la superficie, E_0 (keV) es la energía incidente del haz de fotones, y ρ_{SA} es la densidad de la muestra [132, 133].

3.2.5. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Todos los catalizadores fueron caracterizados magnéticamente mediante mediciones de susceptibilidad en polvo (χ_{dc}) y magnetización (M) en función del campo aplicado, empleando para ello un magnetómetro de muestra vibrante. En este tipo de magnetómetro, la muestra se coloca en un campo magnético uniforme y es puesta a vibrar sinusoidalmente. El flujo magnético generado por la vibración de la muestra induce una corriente, la cual es proporcional a la magnetización de la muestra.

Las curvas de susceptibilidad magnética fueron tomadas en un intervalo de temperaturas de 373 a 850 K, con un campo magnético de 1 kOe. Por su parte, las isoterms de magnetización se tomaron a temperatura ambiente.

La Ec. 3.5 se usó para calcular el momento magnético por átomo de Fe (μ_B), en términos del magnetón de Bohr para los catalizadores M1, M2 y C1.

$$\mu_B = \frac{PM}{N\phi} \quad (3.5)$$

donde P es el peso molecular del especimen (kg/mol), N es el número de Avogadro, ϕ es el valor del magnetón de Bohr ($9.274 \times 10^{-24} \text{Am}^2$) y M_s es el valor experimental

de la magnetización de saturación (Am^2/kg). El μ_{eff} del catalizador M3 se calculó con la Ec. 3.6

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B}{N} \right)^{\frac{1}{2}} (\chi T)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

Donde k_B es la constante de Boltzman, χ es la susceptibilidad magnética molar y T es la temperatura.

3.2.6. Reducción a temperatura programada de H_2 (TPR- H_2)

La reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores se realizó en un equipo BELCAT. Los experimentos se realizaron empleando 0.1 g de cada catalizador. A cada uno de ellos se le dio un tratamiento térmico con argón durante 1.5 h, a 423 K, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} y un flujo de argón de 10 mL min^{-1} . Después, se enfrió a temperatura ambiente y se pasó un flujo de la mezcla 5 % $\text{H}_2/95 \text{ \% Ar}$. Los termogramas de TPR se registraron utilizando una rampa de calentamiento a 10 K min^{-1} hasta llegar a 773 K con una velocidad de flujo de 10 mL min^{-1} .

3.3. Caracterizaciones del catalizador $\text{Rh}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

3.3.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Se obtuvieron micrografías del catalizador C1 a través de un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL, modelo JEM 2100, con un voltaje de aceleración de 200 KV y un filamento de LaB_6 . Las imágenes fueron tomadas en modo TEM campo claro y en difracción de electrones de área selecta. La magnificación máxima alcanzada es de 1,500,000x. La muestra fue depositada en rejillas de cobre con recubrimiento de carbono, de 3.05 mm de diámetro.

A través de la difracción de electrones, se obtuvieron las distancias interplanares presentes en el catalizador, las cuales fueron comparadas con las fichas cristalográficas mencionadas en la sección 2.2.1.

3.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Con la finalidad de identificar los estados de oxidación de los elementos presentes en los catalizadores, se realizaron las mediciones a través de la técnica XPS. Estas se efectuaron en un equipo VERSAPROBE II, de Physical Electronics, equipado con un ánodo de aluminio (energía de 1486.8 eV) y sistema monocromador de rayos X. La fuente de rayos X fue de 15 KV, 150 Watts y 7.5 mA, energía en paso de 150 eV y step size de 1 eV. Para corregir el efecto de carga en el espectro de rayos X, todas las

energías de enlace fueron referidas a la línea de carbón C 1s a 284.6 eV. Las muestras ya reducidas se colocaron sobre una película delgada de estaño e indio para su análisis.

3.4. Mediciones de actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados fueron evaluados en tres reacciones con la finalidad de identificar la actividad catalítica que presentan en cada una de ellas. Dichas reacciones fueron: hidrogenación de naftaleno, degradación fotocatalítica de fenol e hidrogenación de fenol. Las condiciones en que estas fueron realizadas se describen a continuación.

Hidrogenación de naftaleno. La actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de naftaleno fue medida en un reactor Parr discontinuo, de acero inoxidable, cargado con 300 mg de naftaleno y 200 mg del catalizador. Como disolvente se empleó un volumen de 150 mL de n-hexadecano. El naftaleno es una molécula representativa de los diaromáticos presentes en destilados, mientras que el hexadecano corresponde a hidrocarburos con alto contenido de cetano en diesel.

El reactor fue purgado con nitrógeno para remover las trazas de oxígeno. La reacción se realizó durante 4 h a 563 K en atmósfera de hidrógeno, a 6.8 MPa de presión y velocidad de agitación de 1024 rpm. Dichas condiciones son cercanas a las condiciones industriales. Tomó 35 min para que el reactor alcanzara la temperatura de reacción. Se tomaron muestras líquidas periódicamente y fueron analizadas por cromatografía de gases, en un cromatógrafo Liquid Perkin-Elmer XL, empleando para ello una columna capilar HP-5 de 50 m de longitud.

La actividad catalítica de los materiales se comparó tomando como base una constante cinética de pseudo primer orden k_1 , para la formación de tetralina con respecto a la concentración de naftaleno, dado que el exceso de H_2 permite que este parámetro pueda considerarse constante.

$$k_1 = \frac{-\ln(1-x)}{t} \quad (3.7)$$

Las constantes cinéticas de velocidad se usaron como una medida de la actividad catalítica. La ruta de reacción fue reducida a un modelo sucesivo, tal que:



donde k_1 es la constante de conversión del naftaleno a tetralina y k_2 es la constante para la conversión de tetralina a decalinas (cis y trans). Las constantes cinéticas fueron normalizadas considerando la masa del catalizador y el volumen de reacción ($L \text{ gcat}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Hidrogenación de fenol. Los materiales sintetizados fueron empleados como catalizadores para la hidrogenación de fenol. Las condiciones de presión, temperatura, agitación, rampa de calentamiento y relación concentración de fenol-catalizador para realizar esta reacción fueron las mismas que se usaron para la hidrogenación de naftaleno (ver Hidrogenación de naftaleno). En este caso, se asignó una constante de reacción k_3 a la conversión de fenol. En todos los casos, se monitoreó la reacción mediante cromatografía de gases, con un equipo Perkin- Elmer Clarus 580.

Degradación fotocatalítica de fenol. Los catalizadores preparados fueron probados en la degradación fotocatalítica de fenol. Para tal propósito, se emplearon 100 mL de una disolución de 50 ppm de fenol y 0.1 g de catalizador. Las reacciones fueron evaluadas usando i) luz ultravioleta y ii) luz visible. En el primer caso, se empleó agitación mecánica en lugar de agitación magnética para evitar la aglomeración de las partículas en torno al imán. En el segundo caso, se empleó burbujeo de aire para dispersar las partículas durante la reacción. Para realizar la reacción en condiciones de luz ultravioleta, se empleó una lámpara WFENG sumergible, de 5 W. En el caso de las reacciones efectuadas con luz visible, estas se realizaron en un simulador solar Suntest CPS+, con lámpara de Xenón enfriada por aire, de 1500 W.

Las reacciones fueron monitoreadas mediante espectrofotometría de UV-Vis, con un equipo Varian Cary 300. La longitud de onda se fijó en 270 nm, debido a que es el valor reportado para la absorbancia del fenol.

Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 4

Resultados de caracterización

4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se identificaron los efectos del método de síntesis y de la temperatura seleccionada para el tratamiento térmico sobre la dispersión elemental de los catalizadores. Los resultados obtenidos a través del análisis de energía dispersiva, se muestran en la Figura 4.1.

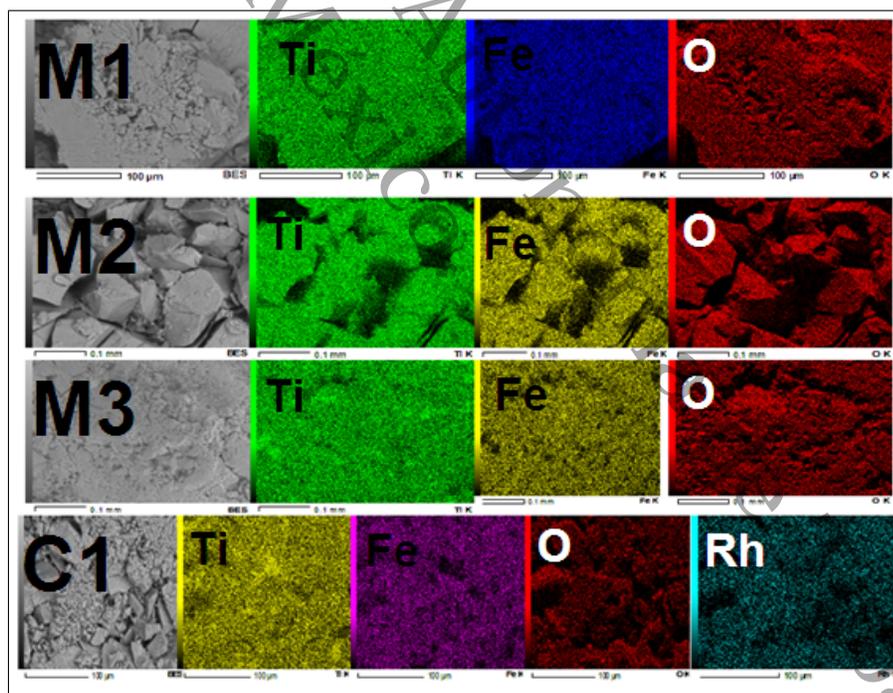


Fig. 4.1: Micrografías de SEM obtenidas mediante análisis de energía dispersiva de los catalizadores M1, M2, M3 y C1.

En todos los casos, los elementos se encuentran homogéneamente distribuidos en los catalizadores. Por otra parte, el método por el que se adicionó el metal permitió

una buena dispersión sobre la superficie del material empleado como soporte. Los porcentajes en peso de cada elemento en cada catalizador se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Porcentajes en peso de cada elemento en cada catalizador, obtenidos a través del análisis EDS de SEM

Catalizador	Ti(%)	Fe(%)	O(%)	Rh(%)
M1	36.76	26.65	36.65	0
M2	35.92	27.66	36.42	0
M3	33.18	27.26	39.56	0
C1	34.49	28.88	35.05	1.58

4.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las muestras en polvo de los catalizadores M1, M2, M3 y C1 se muestran en la Figura 4.2. Se observa que las fases anatasa (PDF#21-1272) y hematita (α -Fe₂O₃, PDF#85-0987), son las predominantes en todas las muestras. A 673 K, las fases principales son hematita (α -Fe₂O₃, PDF#85-0987), maghemita (γ -Fe₂O₃, PDF#89-5894) y anatasa (PDF#21-1272), en el catalizador M1. El análisis muestra que parte de la anatasa fue transformada a rutilo (PDF#21-1276) cuando la muestra fue calcinada a 773 K (catalizador M2). A 873 K (catalizador M3), el fenómeno observado se encuentra relacionado con la completa transformación de maghemita (γ -Fe₂O₃) a hematita (α -Fe₂O₃) [134]. Por lo tanto, la hematita (α -Fe₂O₃), anatasa y rutilo son las fases principales a esta temperatura.

Por otra parte, se llevó a cabo el análisis Rietveld para determinar las propiedades estructurales de los catalizadores. Para la anatasa, el microesfuerzo es menor y disminuye a valores cercanos a cero de 673 a 873 K. Como función de la temperatura, es claro que el tamaño promedio de cristal disminuye de 45.1 ± 5.6 nm to 23.8 ± 0.9 nm, Figura 4.3. Por otra parte, en la fase rutilo, el tamaño promedio de cristal se incrementa ligeramente. Los parámetros de red de las celdas cristalinas, no presentaron cambios significativos.

El tamaño de cristal de la maghemita tiene un máximo a 773 K, mientras que la hematita incrementa su tamaño promedio de cristal en función de la temperatura. Este análisis confirma una transformación directa de anatasa a rutilo en el TiO₂. En el óxido Fe₂O₃, este proceso está relacionado con la transformación de maghemita a hematita.

En el análisis Rietveld del catalizador C1 no fue posible identificar alguna fase de Rh debido al bajo porcentaje presente en la muestra. En dicho catalizador, los tamaños promedios de cristal fueron 23.4 y 5.5 nm para la maghemita y la anatasa, respectivamente. Los resultados indican que la adición de Rh al catalizador (M1) no modifica la estructura cristalina del mismo, sin embargo, disminuye el porcentaje y tamaño promedio de cristal de la anatasa, lo cual puede atribuirse a la formación de heterouniones (ver sección 4.3) y al doble tratamiento térmico dado a dicho catalizador.

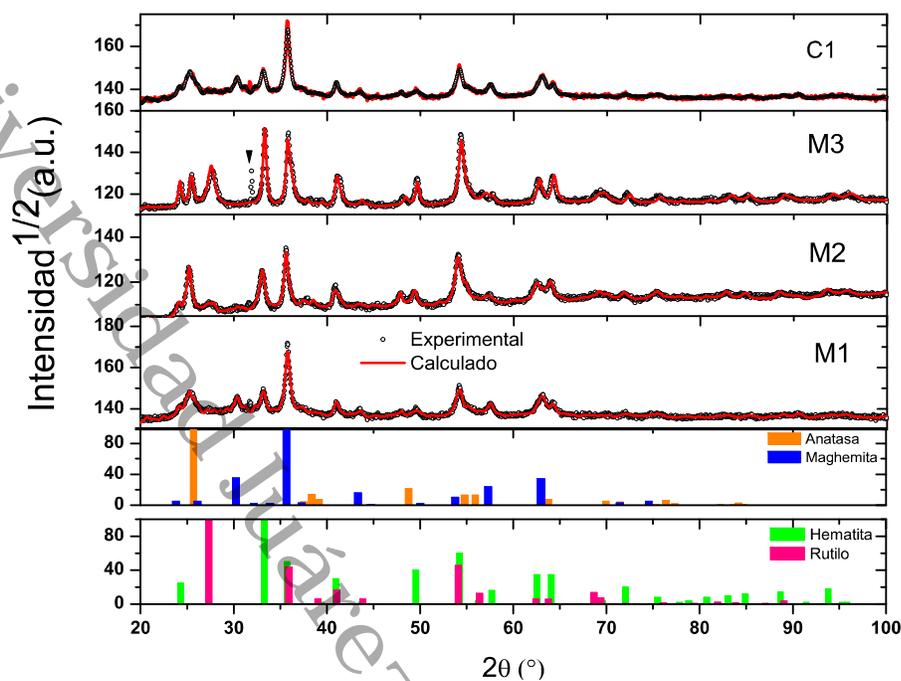


Fig. 4.2: Patrones de difracción de muestras en polvo de los catalizadores M1 (673 K), M2 (773 K), M3 (873 K) y C1 (Rh/Fe₂O₃-TiO₂).

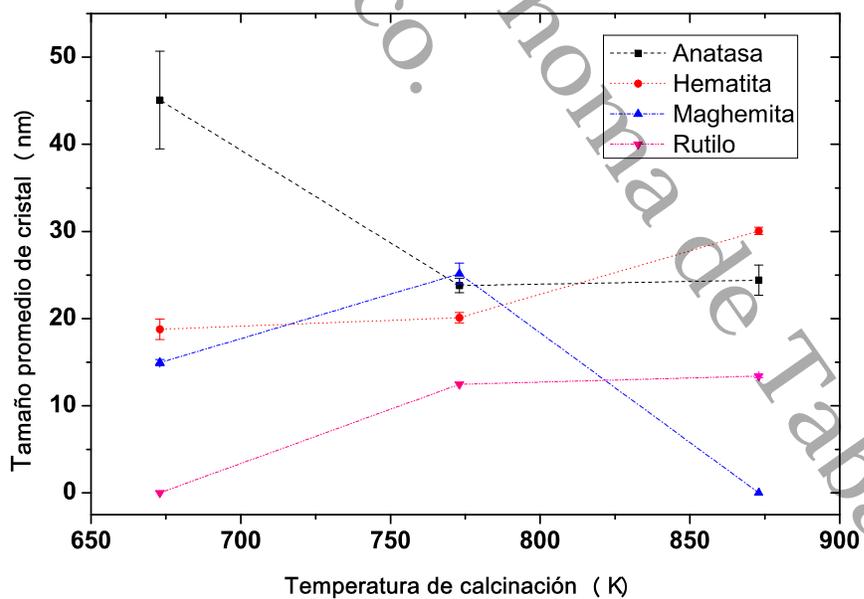


Fig. 4.3: Tamaño promedio de cristal de la fases cristalinas en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Tabla 4.2: Resultados obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. Fase identificada, porcentaje en peso, tamaño promedio de cristal y parámetros de red de las fases

Catalizador	Fase	Porcentaje en peso (% peso)	Tamaño promedio de cristal	Parámetros de red (Å)
M1	Anatasa	19.52(0.00)	45.07(5.61)	a= 3.7814, c=9.4188
	Hematita	11.04(0.49)	18.79(1.18)	a=5.0217, c=13.7117
	Maghemita	69.43(2.14)	14.95(0.36)	a=8.3197, c=24.9348
M2	Anatasa	15.69(0.00)	23.81(0.85)	a=3.8013, c=9.4442
	Hematita	32.38(1.52)	20.10(0.59)	a=5.0402, c=13.7891
	Maghemita	27.05(2.20)	25.17(1.19)	a=8.3748, c=24.6561
	Rutilo	24.90(2.50)	12.47(0.00)	a=4.6494, c=2.9348
M3	Anatasa	10.45(0.00)	24.43(1.75)	a=3.7580, c=9.4947
	Hematita	44.72(2.15)	30.06(0.43)	a=5.0172, c=13.6890
	Maghemita	0.00(0.00)	0.00(0.00)	-
	Rutilo	44.83(2.30)	13.41(0.18)	a=4.5666, c=2.9616
C1	Anatasa	6.17(0.00)	30.12(0.23)	a= 3.7888, c=9.4260
	Hematita	20.37(2.20)	16.91(0.28)	a=5.0244, c=13.7079
	Maghemita	73.46(6.60)	18.71(1.20)	a=8.3173, c=24.9836

En la Tabla 4.2 se muestran las características estructurales de todos los catalizadores.

4.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Tal como se planteó en la sección 3.3.1, sólo el catalizador C1 fue caracterizado mediante esta técnica. Las micrografías presentadas en la Figura 4.4 muestran la presencia de dos morfologías de partículas: varillas y esferas. El análisis de distribución de las mismas muestran que las varillas tienen una distribución unimodal, centrada en el intervalo 4-7, mientras que las partículas esféricas presentan una distribución bimodal, con tamaños preferentes de 9 a 12 nm y 19 a 23 nm. Estos hallazgos pueden relacionarse con los resultados obtenidos de DRX.

Por otra parte, se realizó la identificación de fases mediante el análisis de las imágenes de TEM, tomando como base las distancias interplanares (Figura 4.5). Con base en el análisis fue posible identificar los planos (200) y (101) para la fase anatasa de TiO_2 , mientras que el plano (206) se asocia a la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este análisis sugiere que las fases anatasa y maghemita están relacionadas con las partículas esféricas y alargadas, respectivamente. Por otro lado, los planos (111) y (200) del Rh_2O_3 [83] fueron localizados en las zonas oscuras, donde la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está presente. Esto último indica que el Rh_2O_3 podría estarse depositando y formando una heterounión con las partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [135].

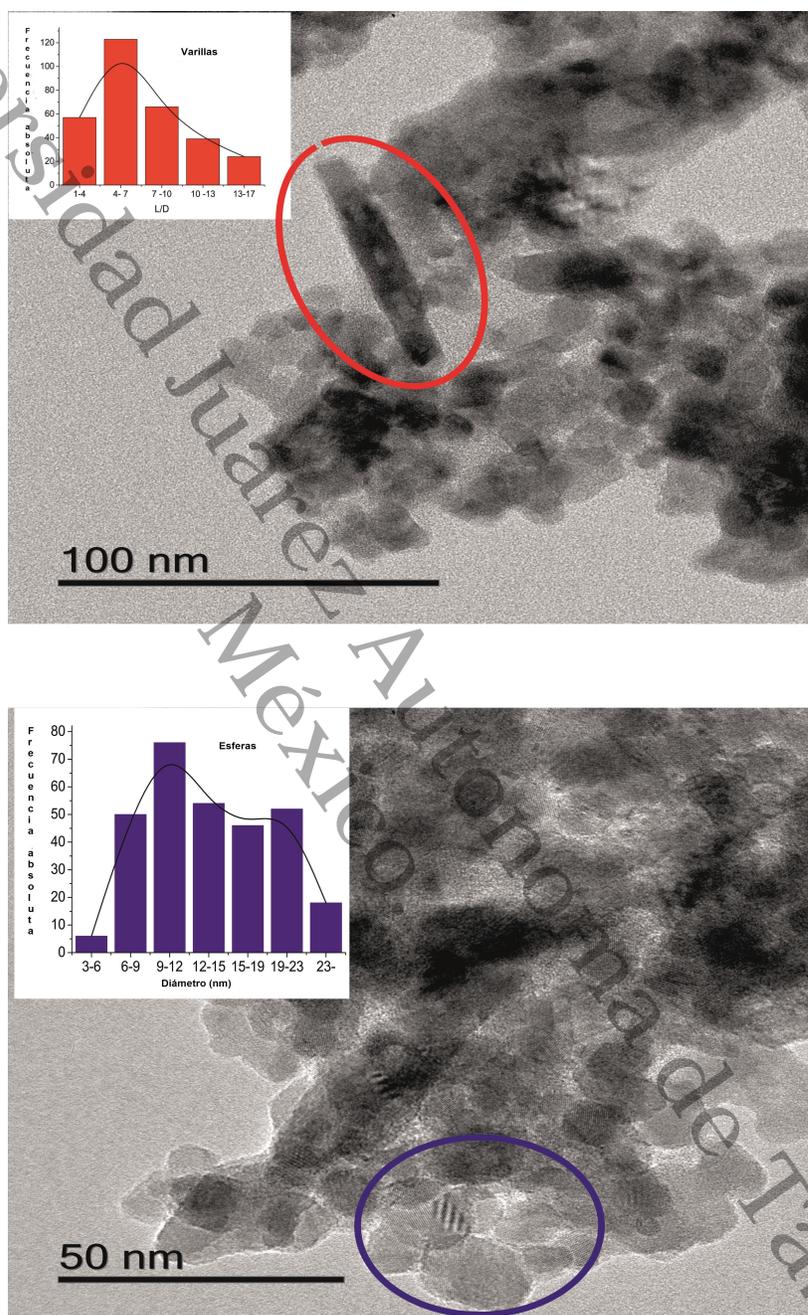


Fig. 4.4: Micrografías del catalizador C1, obtenidas a través de HR-TEM.

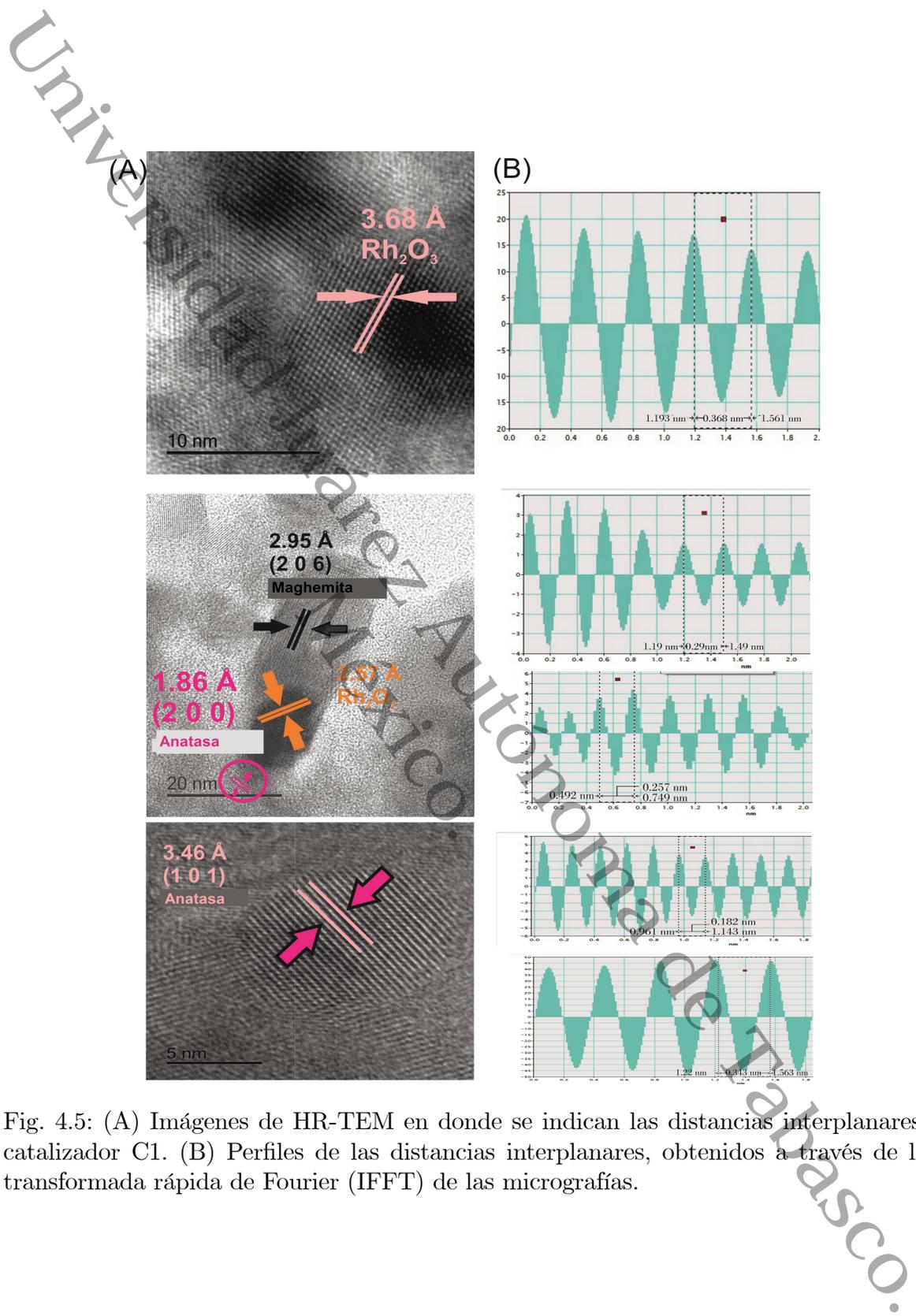


Fig. 4.5: (A) Imágenes de HR-TEM en donde se indican las distancias interplanares, catalizador C1. (B) Perfiles de las distancias interplanares, obtenidos a través de la transformada rápida de Fourier (IFFT) de las micrografías.

4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La Figura 4.6 muestra el análisis de XPS para los catalizadores M1 y C1. Para el catalizador C1 (parte superior de la Figura 4.6), la región de Ti 2p presenta dos componentes: la primera, centrada alrededor de 458.13 y 463.87 eV, la cual es atribuida a Ti^{3+} con una abundancia relativa de 74.5%. La segunda componente se localiza entre 458.7 y 464.45 eV y está claramente asociada con la especie Ti^{4+} . Esta última especie tiene una abundancia relativa menor (25.6%) en comparación con el Ti^{3+} .

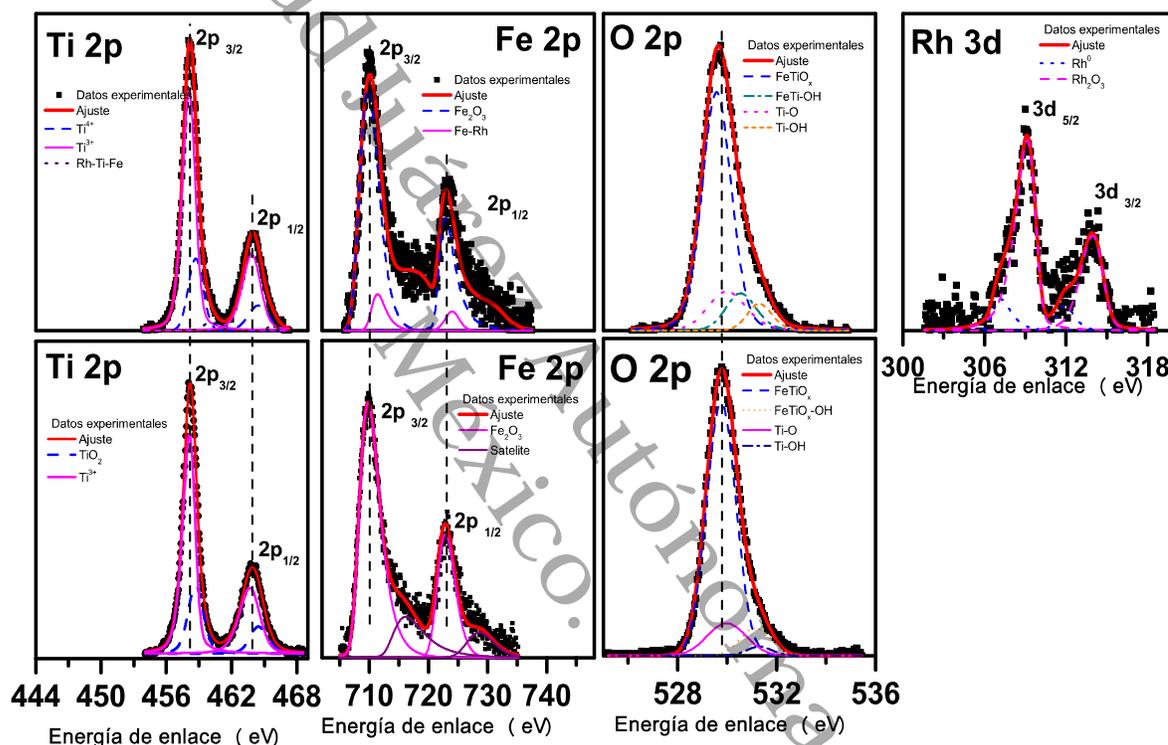


Fig. 4.6: Espectros de XPS de Ti 2p, Fe 2p, O 1s, Rh 3d y su deconvolución en cada región en los catalizadores C1 y M1.

De acuerdo con el análisis de DRX, la anatasa es la fase predominante de TiO_2 presente en la estructura, donde Ti^{4+} es la especie principal. Sin embargo, la presencia de Ti^{3+} podría estar asociada con las vacancias de oxígeno formadas durante la síntesis y el tratamiento térmico, el cual permitiría la formación de heterjunciones entre especies Ti^{3+} and $FeTiO_x$, como se observó en el análisis de TEM. La abundancia relativa de $FeTiO_x$ tiene un valor similar (76.1%) al obtenido de la especie Ti^{3+} .

En la región del Fe 2p, podemos observar dos regiones principales (709.78 y 722.88 eV), relativas a la especie Fe^{3+} . Basados en los datos presentados en la Tabla 4.2, hay

Tabla 4.3: Energías de enlace y abundancias relativas de las especies químicas presentes en los catalizadores M1 y C1

Catalizador	Especie química	Energía de enlace (eV)	Abundancia relativa (%)
M1	Ti ⁴⁺	458.70, 464.45	25.6
	Ti ³⁺	458.13, 463.87	74.5
	Fe ₂ O ₃	709.78, 722.88	78.4
	Ti-O	529.98	12.9
	FeTiO _x	529.79	76.1
C1	Ti ⁴⁺	458.70, 464.45	22.9
	Ti ³⁺	458.13, 463.87	74.6
	Fe ₂ O ₃	709.78, 722.88	62.5
	Ti-O	529.98	14.7
	FeTiO _x	529.79	67.8
	Rh	307.20, 311.9	14.4
	Rh ₂ O ₃	309.13, 313.94	85.6
	Rh-Ti-Fe	460.09, 455.84	2.6
	Fe-Rh	711.38, 724.00	7.9

dos estructuras cristalinas, α -Fe₂O₃ y γ -Fe₂O₃ en el catalizador M1. Sin embargo, la energía de enlace sugiere que la fase γ -Fe₂O₃ sería la fase dominante con una abundancia relativa de 78.4 % [136].

Finalmente, como puede observarse, en la región de O 1s, las posiciones a 529.98 y 529.76 eV están asociadas con el oxígeno en las fases TiO₂ y FeTiO_x, respectivamente. En la Tabla 4.3 se resumen las energías de enlace y abundancias relativas de las especies químicas halladas en los catalizadores M1 y C1.

En el catalizador C1 (parte superior de la Figura 4.6) no hay modificación de las energías de enlace para las regiones Ti 2p y Fe 2p en comparación con el catalizador M1. No obstante, la especie FeTiO_x fue ligeramente desplazada hacia energías de enlace más bajas, pasando de 529.79 a 529.64 eV. Este fenómeno puede estar ligado con la incorporación de Rh a la superficie de Fe₂O₃, como prueba el análisis de TEM. Entonces, puede formarse una heterounión múltiple entre los óxidos TiO₂, Fe₂O₃ y Rh₂O₃, considerando el hecho de que la abundancia relativa de Rh₂O₃ fue de alrededor del 85.6 %.

4.5. Fisorción de N₂

La Figura 4.7 muestra las isotermas tipo IV de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. El comportamiento de las isotermas es característico de poros cilíndricos [137]. Por otro lado, el inserto en dicha figura, muestra la distribución de tamaño de poro de los materiales, la cual es unimodal para los catalizadores M1, M2 y C1, siendo ligeramente más estrecha en el primero; de la misma forma, dicho catalizador presenta la mayor área específica y el menor tamaño de partícula (ver Tabla 4.5). El catalizador M3 exhibe la menor área específica y el mayor tamaño de partícula, mientras que su tamaño promedio

de poro es mayor a 40 nm.

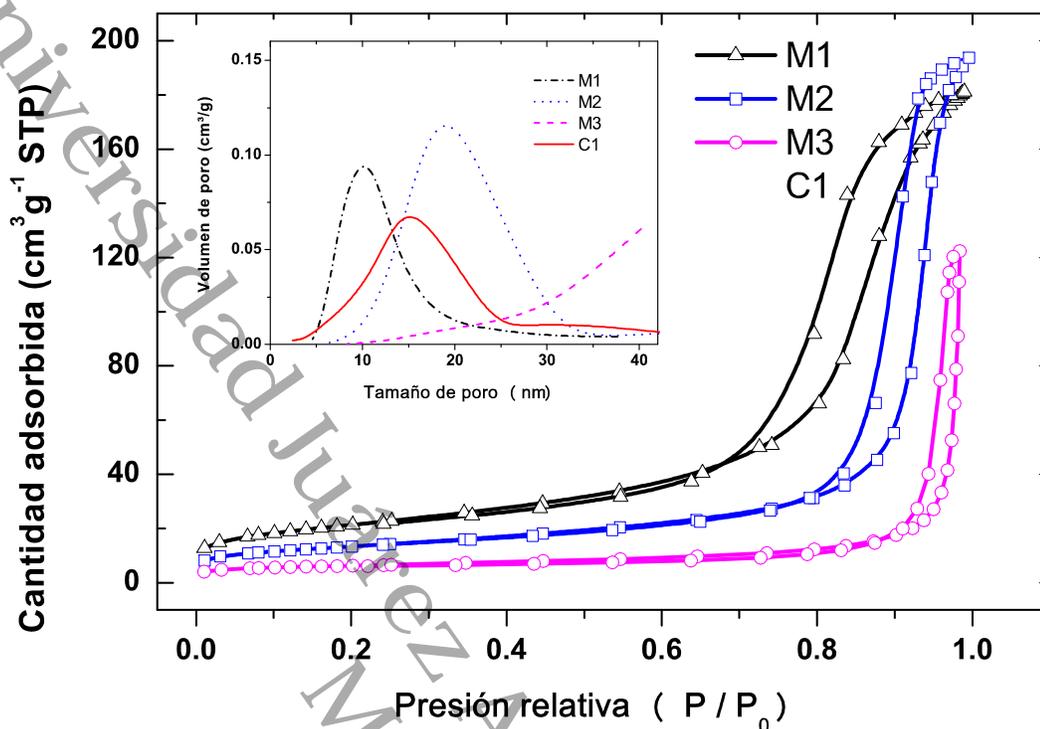


Fig. 4.7: Isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. En el inserto se muestra la distribución de tamaño de poro de los mismos.

Por otra parte, la adición de Rh a este catalizador, trae consigo una ligera disminución del área específica (ver Tabla 4.5) y un incremento en el tamaño de partícula, además del cambio en el porcentaje de las fases anatasa y hematita tal como lo muestran los resultados de DRX. Los resultados de XPS (presentados en la sección 4.4) muestran que la adición de Rh ocasiona variación en la relación de especies de Fe^{3+} , Fe^{4+} , Ti^{3+} y Ti^{4+} , disminuyendo la abundancia relativa de especies Fe_2O_3 , la cual es la fase más abundante en superficie, lo que explica el decremento del área específica a pesar de la pequeña disminución del tamaño de partícula.

Por otra parte, el tamaño promedio de poro se incrementa de 10 a 30 nm entre los catalizadores M1 a M3. En el caso del catalizador C1, el tamaño de poro fue de 15 nm. El tratamiento térmico a 773 K causa una pérdida del 40% del área específica, con respecto al tratamiento de 673 K, mientras que el catalizador M3 exhibe el 28% del área del catalizador M1. La disminución del área específica en función del incremento de la temperatura de tratamiento térmico se atribuye al mayor tamaño promedio de partícula de hematita, hecho que puede observarse en la Figura 4.8.

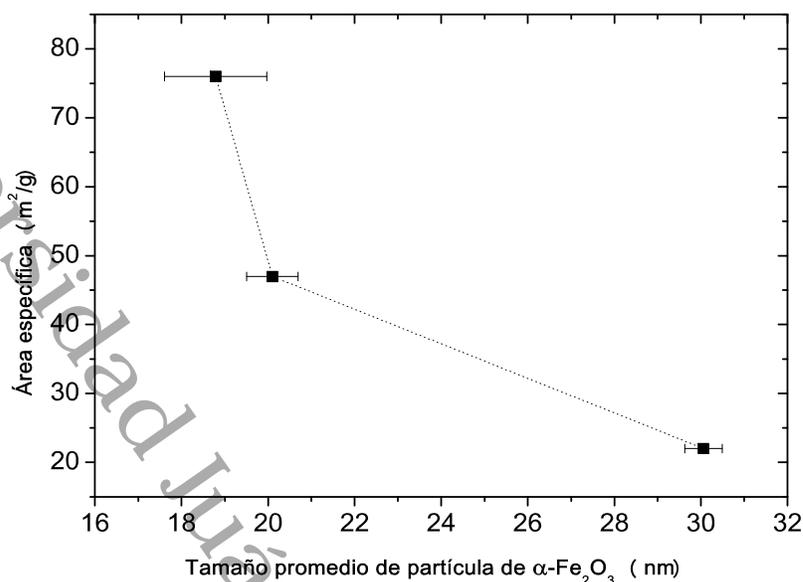


Fig. 4.8: Área superficial de los catalizadores en función del tamaño promedio de partícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4.6. Espectrofotometría de UV-Vis

El análisis de espectrofotometría de UV-Vis se llevó a cabo empleando los métodos de Tauc y derivada de la reflectancia (DPR). La Figura 4.9 muestra el gráfico de Tauc de los catalizadores, tanto para transiciones indirectas (inciso a) como para transiciones directas (inciso b). Los resultados obtenidos indican que la brecha de energía, tanto en transiciones directas como indirectas, va aumentando conforme se incrementa la temperatura de calcinación, sin embargo, a través de estos gráficos no es posible identificar a qué óxido pertenecen las transiciones.

Por otra parte, la derivada de la reflectancia difusa como función de la temperatura de los catalizadores se muestra en la Figura 4.10. Para comparación, también se muestran los espectros de las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y anatasa de TiO_2 . El análisis, el cual se llevó a cabo empleando la Ec. 3.3, muestra que la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta dos picos, alrededor de 1.66 y 2.08 eV.

Por otra parte, el TiO_2 presenta un máximo a 3.40 eV. No hay evidencia de picos relacionados con TiO_2 en ninguno de los catalizadores. El cálculo de la profundidad de penetración del haz incidente, empleando la Ec. 3.4, considerando $E_0 = 0.004 \text{ keV}$ y la densidad teórica de las fases principales, anatasa= 3.893 g cm^{-3} , rutilo= 4.230 g cm^{-3} , hematita= 5.301 g cm^{-3} , maghemita= 4.790 g cm^{-3} , arrojó como resultado que la profundidad de penetración es de entre 4 y 7 pm, lo que indica que el TiO_2 se encuentra en por debajo de dicha profundidad, es decir, no interactúa con el haz incidente.

La hematita presenta dos regiones con respuesta fotoactiva, la primera de ellas alrededor de 560 nm y la segunda en torno a los 720 nm [138]. La primera región se des-

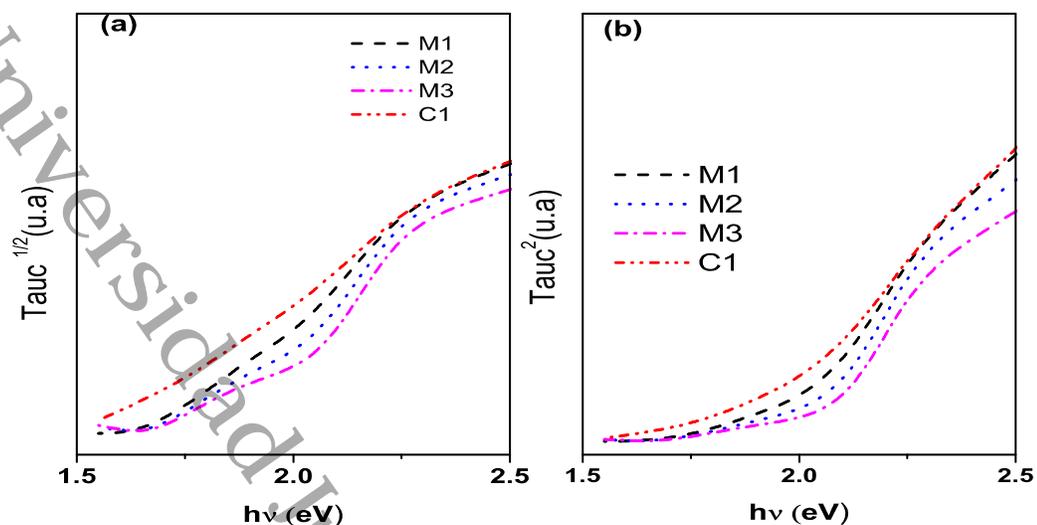


Fig. 4.9: Análisis de Tauc de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. (a) Transiciones indirectas. (b) Transiciones directas.

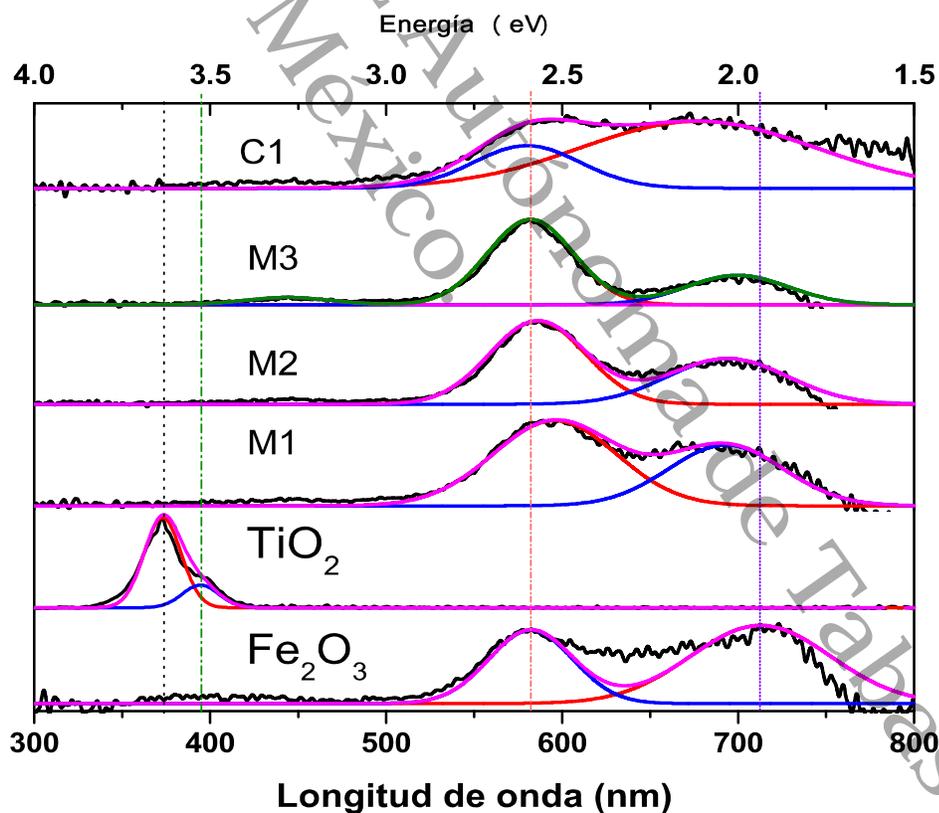


Fig. 4.10: Análisis DPR de los catalizadores C1, M1, M2 y M3. Los espectros de TiO_2 y $\alpha-Fe_2O_3$ se presentan como referencia.

Catalizador	Brecha de energía (eV)			
	Tauc ^{1/2}	Tauc ²	DPR(α -Fe ₂ O ₃)	DPR(γ -Fe ₂ O ₃)
M1	1.75	1.95	2.01	1.73
M2	1.83	1.99	2.04	1.71
M3	1.90	2.03	2.05	1.69
C1	1.55	1.84	1.98	1.73

Tabla 4.4: Valores de brecha de energía de los catalizadores M1, M2, M3 y C1, obtenidos a través del método de Tauc y DPR.

plaza hacia la region visible cuando el Fe₂O₃ se añade al TiO₂ [139]. El desplazamiento es más notable cuando la temperatura de calcinación es mayor.

Los catalizadores presentan un pico más amplio centrado alrededor de 685 nm (M1), 690 nm (M2) y 695 nm (M3), el cual está relacionado con la fase maghemita del Fe₂O₃ [140]. El desplazamiento de este pico a regiones más cercanas a 720 nm (pico asociado a la fase hematita), concuerda con los resultados obtenidos del análisis de Rietveld, en donde pudo observarse que, a mayores temperaturas de calcinación, el contenido en peso de maghemita va disminuyendo, mientras que el de la fase hematita va aumentando, debido al cambio de fase cristalina del Fe₂O₃.

En el caso del catalizador C1, el pico alrededor de 720 nm no se aprecia claramente, siendo más notable el que se encuentra en 685 nm. Sin embargo, de acuerdo con los resultados del análisis Rietveld, el contenido de maghemita es alto en este material (~70% en peso), lo que sugiere que la impregnación con Rh trae consigo una menor respuesta fotoactiva del material en la región visible. Los valores obtenidos para la brecha de energía con cada método empleado, se muestran en la Tabla 4.4.

4.7. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

En la Figura 4.11 se muestran las isotermas de magnetización a temperatura ambiente de los catalizadores sintetizados. Es de interés la obtención de los campos magnéticos de saturación de los catalizadores, debido al hecho de que la recuperación de los mismos depende de este.

El catalizador M1 presenta un lazo de histéresis asociado con un ferromagnetismo débil, típico de la fase hematita de Fe₂O₃. El valor de coercitividad es ~130 kG, el cual es consistente con lo reportado en la literatura [16, 17]. Por otra parte, el catalizador M2 también presenta un pequeño lazo de histéresis, sin embargo, su valor de magnetización de saturación es cuatro veces menor que el alcanzado por la muestra M1. Finalmente, el catalizador M3 exhibe un comportamiento paramagnético dado que la magnetización tiene valores pequeños, varía linealmente con el campo magnético aplicado y no se presenta lazo de histéresis.

Por otra parte, la adición de Rh al catalizador M1 para formar el catalizador C1, trae consigo un incremento en la coercitividad H_c , el cual está asociado con el incremento en el tamaño de partícula y la presencia de Rh₂O₃, el cual es un material paramagnético.

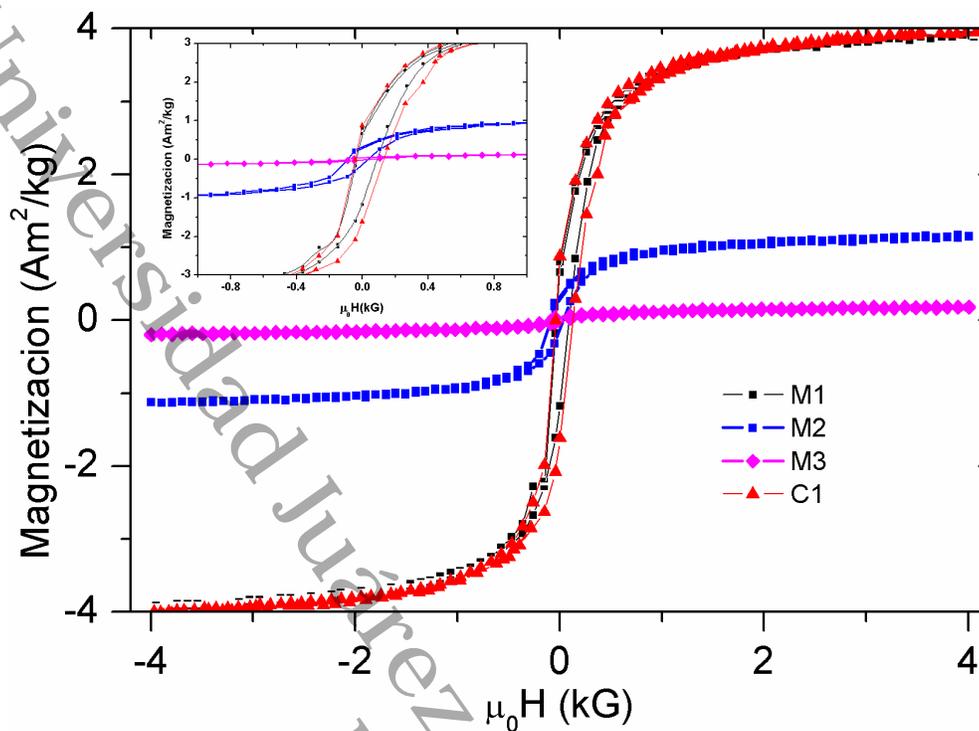


Fig. 4.11: Isothermas de magnetización a temperatura ambiente de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. Inserto en la grafica se muestran los lazos de histeresis magnética.

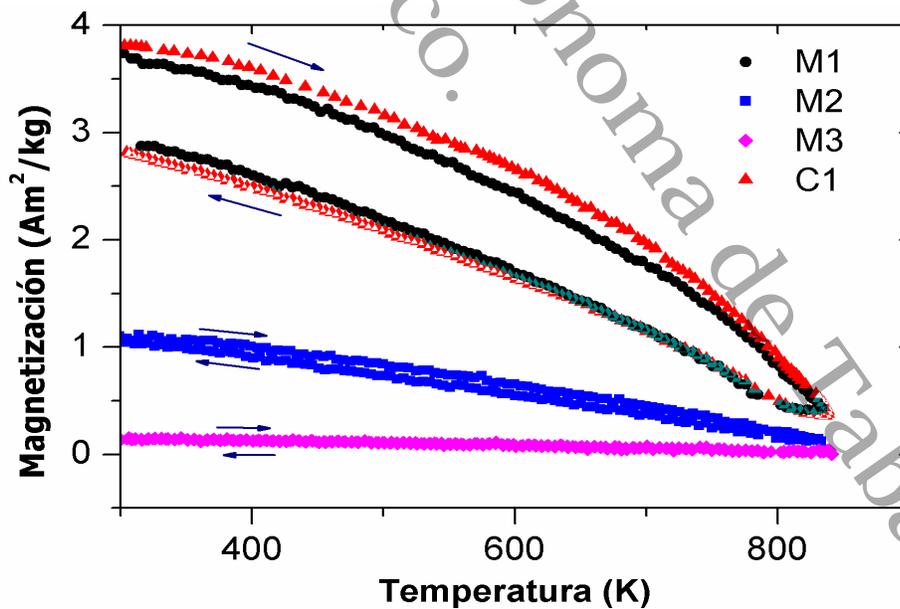


Fig. 4.12: Curvas de magnetización ($H = 1 \text{ kOe}$) como función de la temperatura de los catalizadores M1, M2, M3 y C1.

Finalmente, las isotermas de magnetización muestran que el incremento en la temperatura del tratamiento térmico y la proximidad de esta con la temperatura de transición magnética de la hematita (~ 950 K) reducen considerablemente la respuesta magnética del catalizador. El momento magnético de saturación de los catalizadores M1 y C1 es de alrededor de $0.28 \mu_B$, mientras que para el catalizador M2 es de $0.07 \mu_B$. En el caso del catalizador M3 no es posible calcular el momento magnético de saturación debido a que no se aprecia saturación alguna, sin embargo, el momento efectivo se calculó mediante la Ec. 3.6, obteniéndose un valor de $3.00 \mu_B$, el cual es menor al reportado para el ion Fe^{3+} ($5.9 \mu_B$), lo que es atribuible a la formación del óxido mixto.

Debido a que la temperatura más alta a la que se realiza la evaluación catalítica (en las reacciones de hidrogenación), es de 563 K, fue de interés conocer si después de la reacción podrían recuperarse los catalizadores usando un imán comercial de neodimio, para lo cual se tomaron curvas de magnetización en función de la temperatura, las cuales se muestran en la Figura 4.12. De acuerdo con las propiedades magnéticas obtenidas, la recuperación de los catalizadores M1, M2 y C1 después de la reacción es viable, pero no la del catalizador M3 debido a sus bajos valores de magnetización, sin embargo, este podría ser recuperado por otros métodos.

A pesar de que los resultados obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X señalan que los catalizadores M1, M2 y C1 presentan alto contenido de maghemita. Los valores de saturación magnética se encuentran muy por debajo de los valores reportados para dicha fase del Fe_2O_3 . El comportamiento magnético de la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es fuertemente influenciado por el método de síntesis y la morfología de las partículas. Se ha reportado que, cuando dicha fase es obtenida a través de cloruros, presenta un comportamiento paramagnético a partir de 300 K, atribuido a que el proceso de síntesis a bajas temperaturas introduce una gran cantidad de defectos en la subred de cationes [141], por lo que, bajo nuestras condiciones de síntesis, la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no tiene una contribución significativa a la magnetización del material.

Tabla 4.5: Propiedades físicas de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. Valores de coercitividad, momento magnético, área específica BET y tamaño de poro.

Catalizador	$\mu_0 H_c$ (kG)	Momento magnético (μ_B)	Área BET (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)
M1	0.130	0.28	76	10
M2	0.128	0.07	47	18
M3	0.000	3.00 (eff)	22	30
C1	0.170	0.28	74	15

4.8. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)

Los termogramas de H_2 -TPR se muestran en la Figura 4.13. El termograma de la muestra de Fe_2O_3 muestra dos picos a 640 y 710 K, respectivamente. El primero corresponde a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y el segundo a la formación de Fe metálico. El ajuste de estos picos mediante funciones gaussianas muestra que la relación entre ellos es de 9:10. La señal en el intervalo entre 300 a 550 K corresponde a la reducción de pequeñas partículas de Fe_2O_3 y a la reducción superficial del Fe_2O_3 .

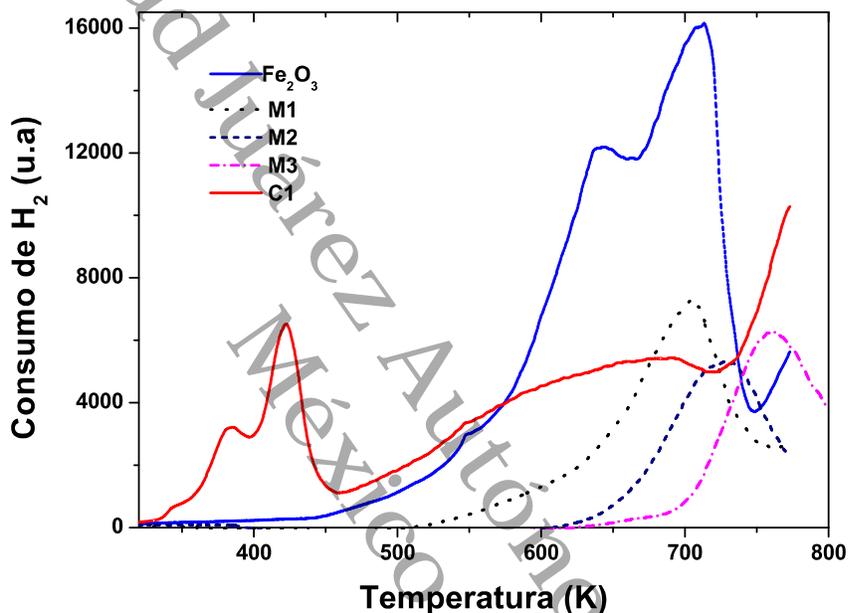


Fig. 4.13: Termogramas de TPR- H_2 de los catalizadores M1, M2, M3 y C1. Se muestra también el termograma de Fe_2O_3 para comparación.

En el óxido mixto $Fe_2O_3-TiO_2$ (M1, M2 y M3) existe un único pico, siendo este el correspondiente a la formación de Fe metálico (~ 700 K), mientras que no se observa la reducción del Ti. Cuando el catalizador se preparó a 673 K (M1), el máximo se ubica en 705 K, mientras que en el catalizador M2 está alrededor de 725 K y en M3 es cercano a 760 K. Este efecto indica que cuando el catalizador es preparado a temperaturas más elevadas, la formación de Fe metálico ocurre a temperaturas más altas, lo cual es atribuido al incremento en el tamaño de partícula de hematita [142]. Esta tendencia puede observarse en la Figura 4.14.

Los resultados del ajuste de los picos mediante funciones gaussianas indica que se encuentran en relación 10:8:9, para M1, M2 y M3, respectivamente, lo que muestra que hay un mayor contenido de hierro metálico cuando la temperatura de calcinación es más baja.

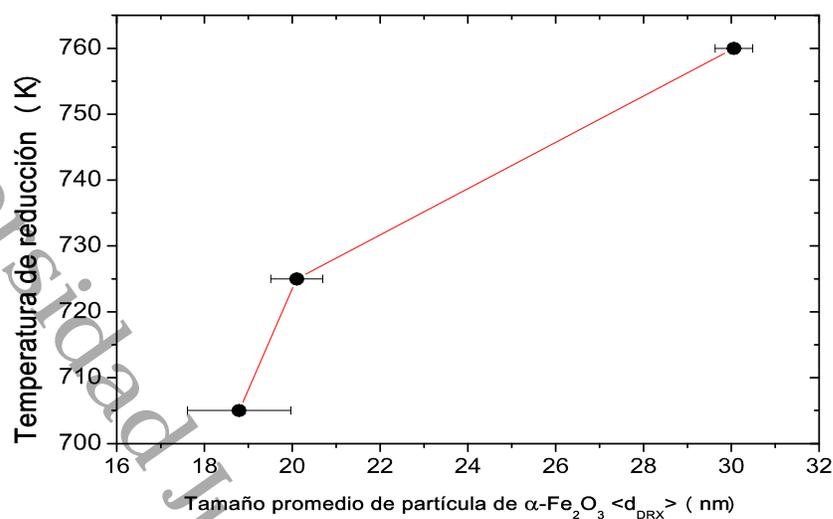


Fig. 4.14: Tamaño promedio de partícula en función de la temperatura de reducción de los catalizadores M1 (673 K), M2 (773 K) y M3 (873 K).

El hombro a 640 K está asociado a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , como se observa en la muestra Fe_2O_3 . La intensidad de la señal en este termograma decrece debido a la adición de TiO_2 y la formación de interfases de Fe-O-Ti.

En el catalizador C1 hay tres picos a 382, 423 y un ancho pico entre 600 y 700 K. Los primeros dos picos corresponden a la reducción de Fe_2O_3 , la cual ocurre a temperaturas significativamente más bajas en comparación con las observadas en la muestra Fe_2O_3 ; este hecho se debe a la adición de Rh. Este desplazamiento también ha sido reportado cuando se añade Rh y Au a soportes de Fe_2O_3 [5, 143]. Finalmente, el pico ancho entre 450 y 800 K se asocia con la reducción del Rh [143]. Esta señal también podría corresponder a la reducción del bulto del catalizador y a la reducción másica del TiO_2 .

Capítulo 5

Resultados de evaluación catalítica

5.1. Hidrogenación de naftaleno

La capacidad hidrogenante de los catalizadores fue evaluada usando la hidrogenación de naftaleno como reacción modelo. La hidrogenación de naftaleno comienza con la transformación de naftaleno a tetralina [9], seguido por la hidrogenación de esta a decalina (cis- / trans-), donde generalmente el isómero cis es preferido [144]. Bajo las condiciones de reacción descritas en la sección 3.4, no existen limitaciones termodinámicas en las etapas de la hidrogenación, dado que las condiciones de operación se encuentran lejos de las condiciones de equilibrio [145]. Primero, se obtuvieron los valores para la constante k_1 , la cual corresponde a la hidrogenación de naftaleno, obtenida a través de la Ec. 3.7. La constante k_2 corresponde a la hidrogenación de la tetralina. Para esta última, se asume que la hidrogenación de naftaleno es la etapa rápida de la reacción, mientras que la hidrogenación de tetralina es el paso determinante en la reacción. En la Tabla 5.1 se muestran los datos cinéticos obtenidos en la evaluación catalítica de la hidrogenación de naftaleno. Como comparación, se incluyen las velocidades de reacción reportadas en [53].

La Figura 5.1 muestra la conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción, empleando los catalizadores sintetizados, mientras que la Figura 5.2 muestra los productos obtenidos de la hidrogenación a las 4 h de reacción. Los óxidos TiO_2 y Fe_2O_3 fueron evaluados como catalizadores independientes con la finalidad de determinar cual de ellos resultaba más activo en la hidrogenación del compuesto aromático.

Los resultados muestran que el TiO_2 no es activo en la hidrogenación de naftaleno, mientras que al emplear Fe_2O_3 se alcanza un porcentaje de conversión cercano al 50 %, siendo su principal producto la trans-decalina. Este proceso no fue el mismo empleando los catalizadores M1, M2 y M3. En la primera hora de reacción, los catalizadores M1, M2 y M3 alcanzan un porcentaje de conversión de 77 %, 72 % y 83 %, respectivamente. De acuerdo a los resultados de la caracterización, este comportamiento en las tasas de conversión sugiere que la capacidad hidrogenante está determinada por el contenido de Fe metálico, como se observa en el análisis de H_2 -TPR.

Por otro lado, un porcentaje cercano al 100 %, fue alcanzado empleando el catalizador C1, en las mismas condiciones del soporte M1. Este resultado confirma que la adición de Rh mejora notablemente la capacidad hidrogenante del material M1.

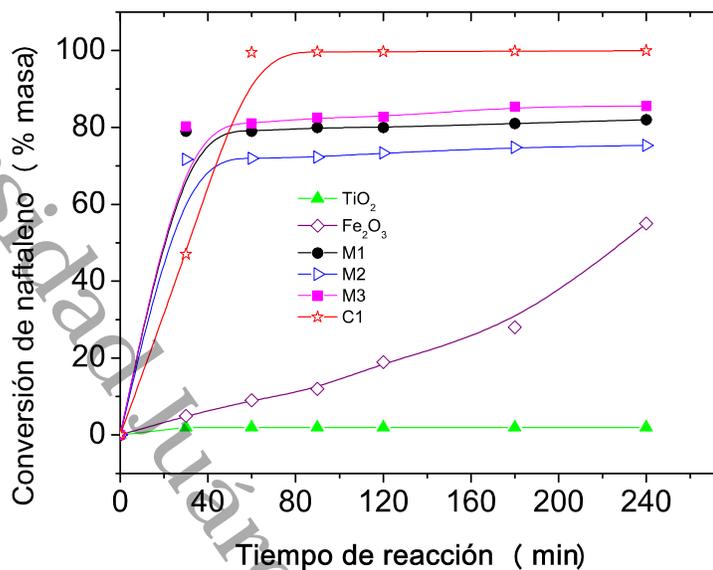


Fig. 5.1: Conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción.

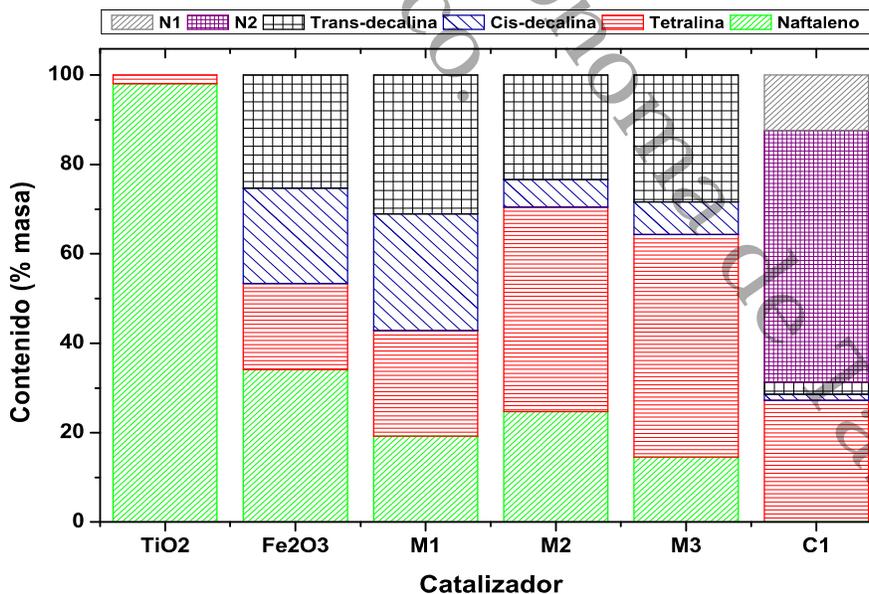


Fig. 5.2: Distribución de los productos de la hidrogenación a las 4 h de reacción.

Tabla 5.1: Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la hidrogenación de naftaleno (k_1) y tetralina (k_2) en los catalizadores evaluados. Relación entre k_1 y k_2 . Concentración de naftaleno después de una hora de reacción. Razón entre los isómeros trans y cis de la decalina

Catalizador	$k_1(\text{h}^{-1})$	$k_2(\text{h}^{-1})$	k_1/k_2	N (% masa)	trans/cis
TiO ₂	0.000	0.000	0.00	100.0	0
Fe ₂ O ₃	0.028	0.014	2	88.0	1.51
M1	0.096	0.034	2.82	21.5	2.20
M2	0.049	0.030	1.62	28.3	7.51
M3	0.065	0.045	1.44	18.9	6.86
C1	1.56	0.060	24.5	0.0	2.38
Ni,NiCl ₂ [53]	0.040				
NiAl	0.260				

En cuanto a los productos de reacción (Figura 5.2), se observa que al emplear el catalizador M1 se obtuvieron porcentajes similares de tetralina, cis-decalina y trans-decalina, lo que no ocurre con los catalizadores M2 y M3, en los cuales el producto principal fue la trans-decalina. Esto último sugiere que la hematita es selectiva hacia la producción de tetralina.

Al analizar los productos de reacción obtenidos al emplear el catalizador C1, se observa que el mayor contenido se trata de dos productos no identificados, los cuales han sido nombrados N1 y N2 en el gráfico correspondiente. La relación k_1 / k_2 (ver Tabla 5.1) indican que la hidrogenación de naftaleno es 24 veces más rápida que la hidrogenación de la tetralina al emplear el catalizador C1.

Basados en los perfiles de TPR, la muestra Fe₂O₃ posee una combinación de especies de Fe²⁺ y Fe³⁺ a temperaturas más bajas [146]. Dado que el TiO₂ fue inactivo a las condiciones de reacción (ver Figura 5.1), podría adsorber hidrógeno en la superficie sin una transformación de fase de anatasa a rutilo [133, 147]. De acuerdo con el análisis de XPS, la especie Fe³⁺ es la predominante en el óxido Fe₂O₃. Entonces, la sinergia entre Fe₂O₃ y TiO₂ mejora el efecto catalítico por 1) la adsorción de hidrógeno en la superficie de TiO₂ y 2) el naftaleno se reduce preferentemente en la superficie de Fe₂O₃, indicando que el TiO₂ sirve como co-catalizador y habilita un gran número de sitios aislados de Fe³⁺, responsables de la conversión de naftaleno.

En el catalizador C1, la presencia del Rh cambia a temperaturas más bajas la formación de especies Fe²⁺ y de Fe metálico, como sugiere el análisis de TPR. Este fenómeno incrementa la presencia de especies Fe²⁺ a las condiciones de operación en el reactor. Las semireacciones involucradas en la superficie de los óxidos son:



Por otra parte, el naftaleno y la tetralina pueden ser adsorbidos en tres formas diferentes [148, 149] en los sitios metálicos: 1) el estado de transición $\pi - \sigma$ en equilibrio con el enlace $\pi - \sigma$, 2) con los anillos aromáticos en grupos de átomos metálicos y 3) unidos en un sitio metálico a través de enlaces σ . La baja actividad de la tetralina es una consecuencia de la alta energía de resonancia de su anillo aromático. Este hecho es el responsable de la diferencia entre las constantes k_2 (ver Tabla 5.1). En lugar de esto, el efecto del Rh de dimensiones nanométricas es notable en la hidrogenación de naftaleno, debido a que lo hidrogena rápidamente y genera dos productos no identificados, con poca producción de decalinas. Estos productos podrían corresponder a la apertura del anillo nafténico o a la formación de otros compuestos orgánicos. El Rh provee de nuevos sitios que favorecen la hidrogenación inmediata de tetralina.

5.2. Repetición de ciclos con catalizador recuperado

Con el objetivo de analizar la estabilidad del catalizador C1, se evaluó su capacidad hidrogenante en seis ciclos de reacción. El catalizador fue recuperado empleando un imán de neodimio para decantar las partículas y separarlas de la fase líquida. Posteriormente, sin lavados ni tratamientos térmicos adicionales, fue colocado de nueva cuenta en el reactor para llevar a cabo el ciclo R1. El mismo proceso se realizó para efectuar los ciclos R2, R3, R4 y R5. Los perfiles de conversión y los productos de reacción se muestran en la Figura 5.3(A). En la Figura 5.3(A) podemos observar que la conversión de naftaleno fue cercana al 80 % en la mayoría de los casos, excepto en el tercer ciclo de reacción donde la conversión alcanza sólo el 50 %. Este fenómeno podría deberse al gran depósito de especies de hidrocarburos, causado por las fluctuaciones en la proporción de las especies de Fe y Rh (Ecs. 5.1, 5.2, 5.3).

Aunque el catalizador recuperado es capaz de hidrogenar el naftaleno, su efecto catalítico decrece en cerca de un 20 % con respecto al primer ciclo. El principal producto obtenido siguió siendo la trans-decalina, sin otros productos de reacción (ver Figura 5.3(B)).

Basados en la Tabla 5.2, los valores de k_1 son más altos en los ciclos R4 y R2, respectivamente, mientras que el valor en el R3 es muy cercano a éste último. Al comparar k_1 del primer ciclo de reacción (Tabla 5.1) con el primer ciclo repetido (R1), ésta decrece aproximadamente 54 veces (ver Tabla 5.2). Este hecho es atribuible a que el catalizador recuperado después de llevar a cabo el primer ciclo de reacción, no fue lavado o calcinado, por lo que en la superficie del mismo podrían encontrarse especies hidrocarbonadas CH_x . La reducción causa la formación de vacancias de oxígeno vía el proceso descrito en la Ec. 5.4; dichas vacancias son mayores cuando el número de ciclos repetidos es mayor, incrementando el valor de k_1 [44].



Durante la hidrogenación de la tetralina, el valor de k_2 decrece 10 veces en el segundo ciclo repetido (R2) con respecto al primer ciclo de reacción (catalizador C1, Tabla 5.1) y dos veces en el cuarto ciclo repetido (R4). Este efecto se origina debido a la activación del catalizador durante la reacción. La Figura 5.4 muestra la evolución de relación $k_1 /$

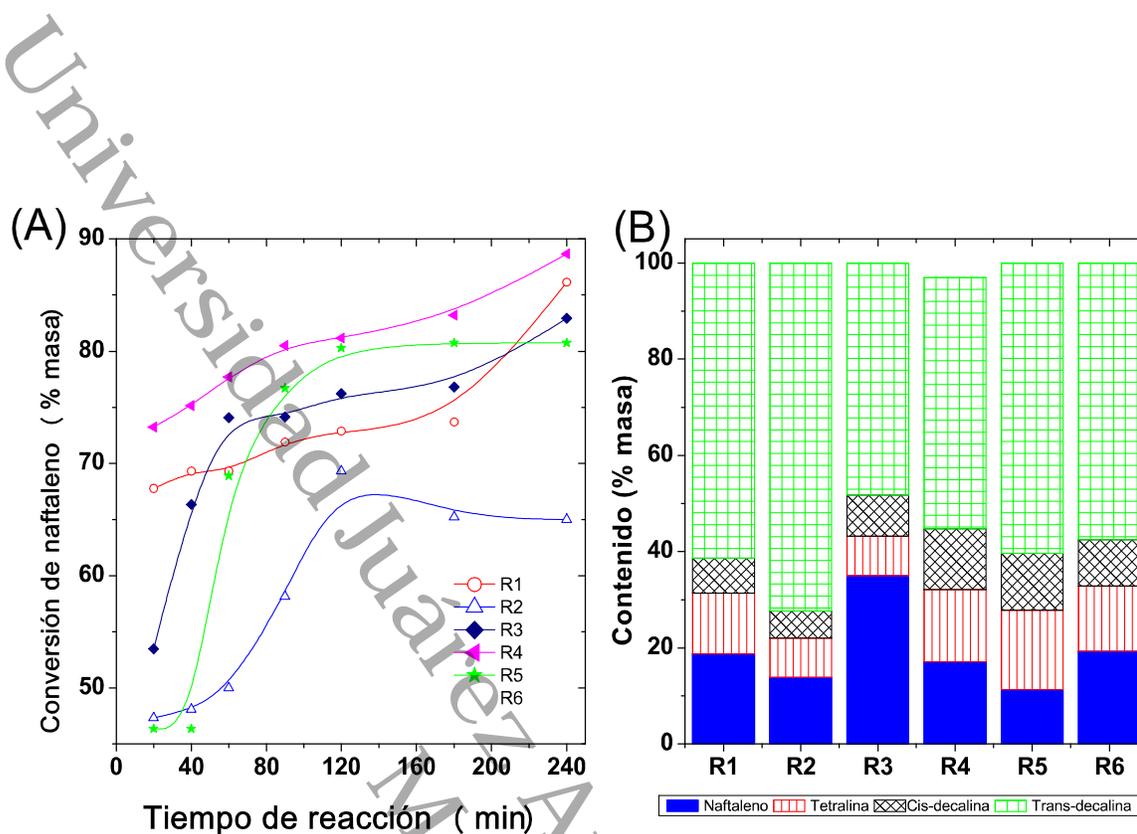


Fig. 5.3: A) Conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción usando el catalizador recuperado C1. B) Contenido de productos de hidrogenación a las 4 h de reacción en cada ciclo repetido

Tabla 5.2: Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la hidrogenación de naftaleno (k_1) y tetralina (k_2) en los ciclos repetidos con el catalizador C1. Relación entre k_1/k_2 e isómeros de decalinas (trans/cis).

Ciclo	$k_1(\text{h}^{-1})$	$k_2(\text{h}^{-1})$	k_1/k_2	trans/cis
R1	0.029	0.014	2.07	10.88
R2	0.100	0.006	16.60	8.72
R3	0.098	0.015	6.53	6.31
R4	0.205	0.032	6.49	5.96
R5	0.045	0.009	5.00	5.40

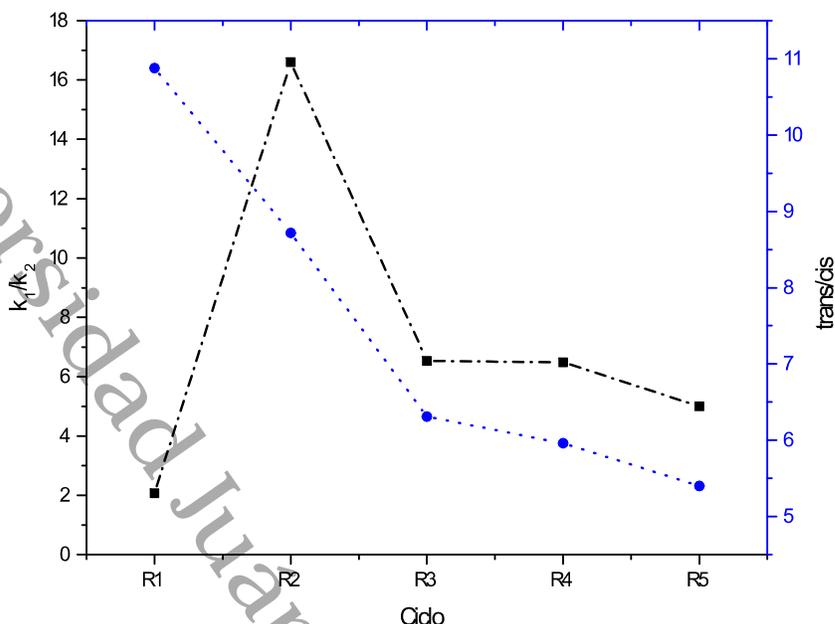


Fig. 5.4: Relaciones k_1/k_2 y trans/cis en función del ciclo de reacción

k_2 y trans/cis en función del ciclo repetido. Se observa que la conversión de naftaleno es 16 veces más grande que la hidrogenación de tetralina en el segundo ciclo. La relación trans/cis tiende a disminuir en cada ciclo de reacción, lo que puede atribuirse a la migración de hidrógeno. En los ciclos R3, R4 y R5 la relación k_1 / k_2 permanece casi sin cambios y sigue la misma tendencia que la relación trans/cis, es decir, este hecho está relacionado con la disminución en la conversión de naftaleno (desactivación del catalizador).

La actividad hidrogenante de los catalizadores está relacionada con la cantidad de Fe^{2+} , Rh^0 y Rh^{3+} y en cada ciclo, esta relación cambia.

5.3. Hidrogenación de fenol

En la Figura 5.5 se muestran el porcentaje de fenol en función del tiempo de reacción, obtenidos de la evaluación de los catalizadores. Es notable el hecho de que, a diferencia de lo ocurrido en la reacción de hidrogenación de naftaleno, donde el catalizador M1 fue el más activo, en este caso el más activo fue el catalizador M3.

Como puede observarse, este catalizador logra la conversión de cerca del 55 % del fenol en tiempos prolongados de reacción; en el mismo periodo, los catalizadores M1 y M2 logran una conversión de alrededor del 20 % y 50 %, respectivamente. A la hora de reacción, el catalizador C1 fue capaz de hidrogenar el 100 % del fenol. En esta reacción, sólo se realizó el seguimiento del contenido de fenol, por lo que sólo fue calculada la constante cinética k_3 , siguiendo el mismo procedimiento empleado en la reacción de

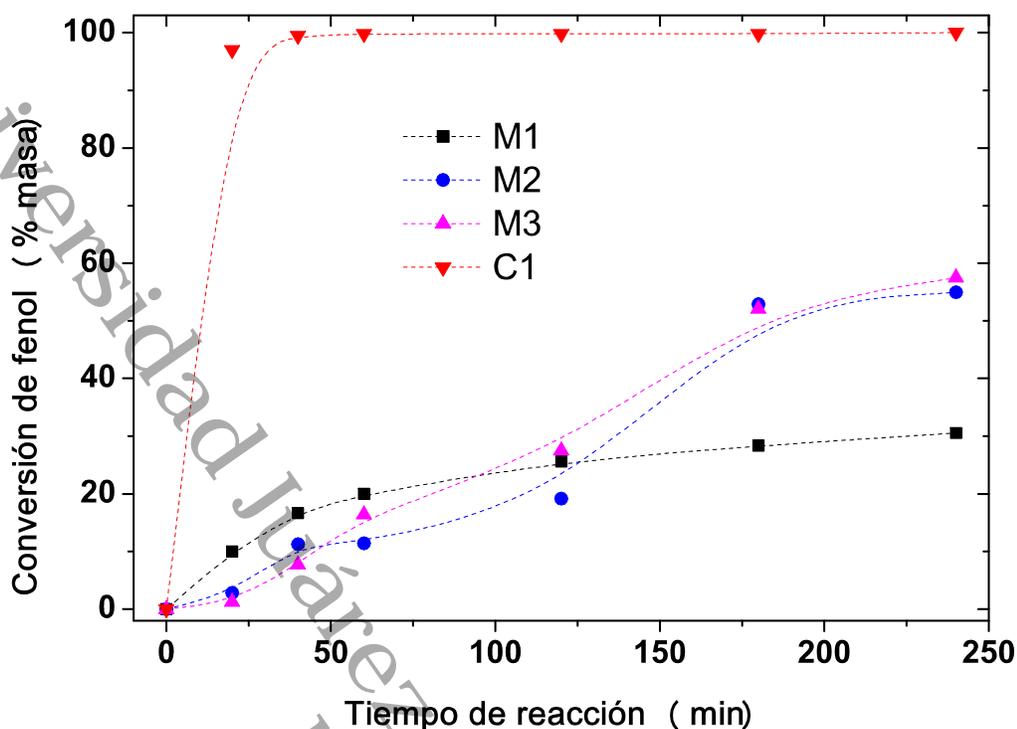


Fig. 5.5: Conversión de fenol en función del tiempo de reacción al emplear los catalizadores M1, M2, M3 y C1.

hidrogenación de naftaleno. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.3.

Como puede observarse, a la hora de reacción existe un menor contenido de fenol cuando se emplea el catalizador M1. Sin embargo, pasado este periodo de tiempo, el porcentaje de fenol permanece casi sin cambios, resultando en la menor velocidad de reacción, lo que sugiere el envenenamiento de los sitios activos.

Tabla 5.3: Constantes cinéticas de pseudoprimer orden para la hidrogenación de fenol y contenido de fenol a 1 h de reacción

Catalizador	$k_3(\text{h}^{-1})$	Fenol(% masa)
M1	0.053	79.91
M2	0.180	88.30
M3	0.264	83.21
C1	8.706	0.00

La discrepancia de estos resultados con los obtenidos en la hidrogenación de naftaleno, sugieren que el mecanismo de reacción es fuertemente influenciado por la geometría de la molécula aromática.

5.4. Degradación fotocatalítica de fenol

Los cuatro catalizadores sintetizados fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de fenol, empleando luz visible y luz UV. Los detalles han sido descritos con anterioridad en la sección 2.4.2.

En primer lugar, en la Figura 5.6 se muestran los perfiles del porcentaje de degradación de fenol bajo luz ultra violeta, obtenidos a través de fotocatalisis, empleando los catalizadores M1, M2, M3 y C1.

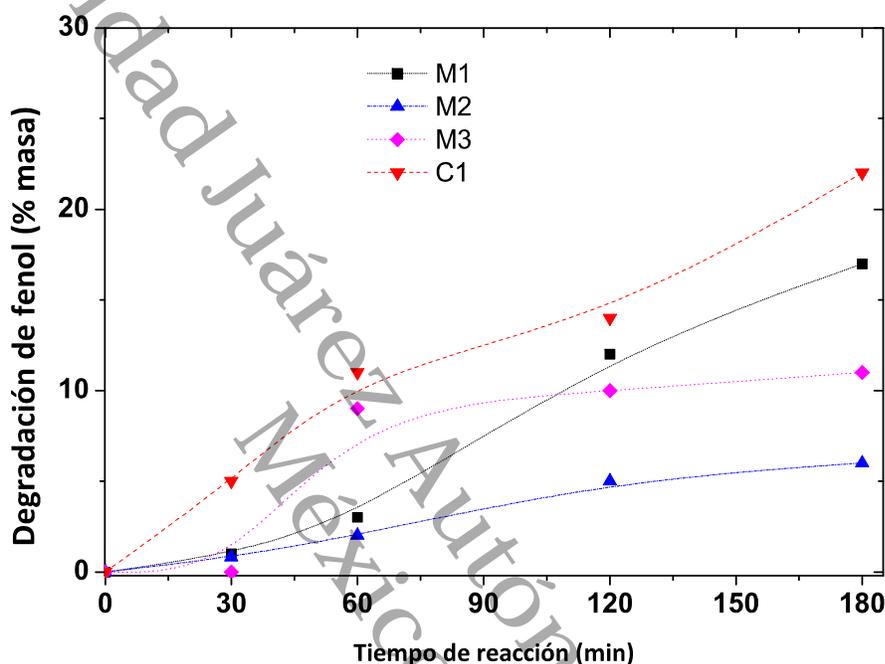


Fig. 5.6: Porcentaje de degradación de fenol en función del tiempo de reacción con el empleo de luz ultravioleta.

Como puede observarse de la gráfica, con el empleo de luz ultra violeta, el mejor catalizador (sin metal noble añadido) fue aquel que se trató térmicamente a 673 K, degradando cerca de un 18% de fenol. El catalizador con menor actividad en la fotodegradación de fenol fue el tratado térmicamente a 773 K, obteniéndose un porcentaje de degradación menor al 10%. Cuando se añade el metal noble (catalizador C1), la actividad fotodegradativa se incrementa, aunque no significativamente, ya que el máximo de degradación fue de un 22%, es decir, solo un 4% más que el obtenido con el catalizador M1. Recordemos que el catalizador C1 fue obtenido a través de la impregnación húmeda de Rh sobre el catalizador M1, por lo que la adición del Rh no mejora de manera significativa la actividad catalítica.

En general, los catalizadores fueron pobremente activos bajo estas condiciones de reacción. Relacionando estos datos con los obtenidos en la caracterización mediante DPR (Figura 3.3) vemos que los catalizadores sintetizados para efectuar este trabajo, absorben en la región visible, por lo que las recombinaciones no son promovidas por la

luz ultra violeta. La tendencia de la actividad fotocatalítica de los catalizadores M1, M2 y M3 sigue la misma tendencia del contenido de Fe metálico obtenido a través de la caracterización de H₂-TPR (Figura 4.13).

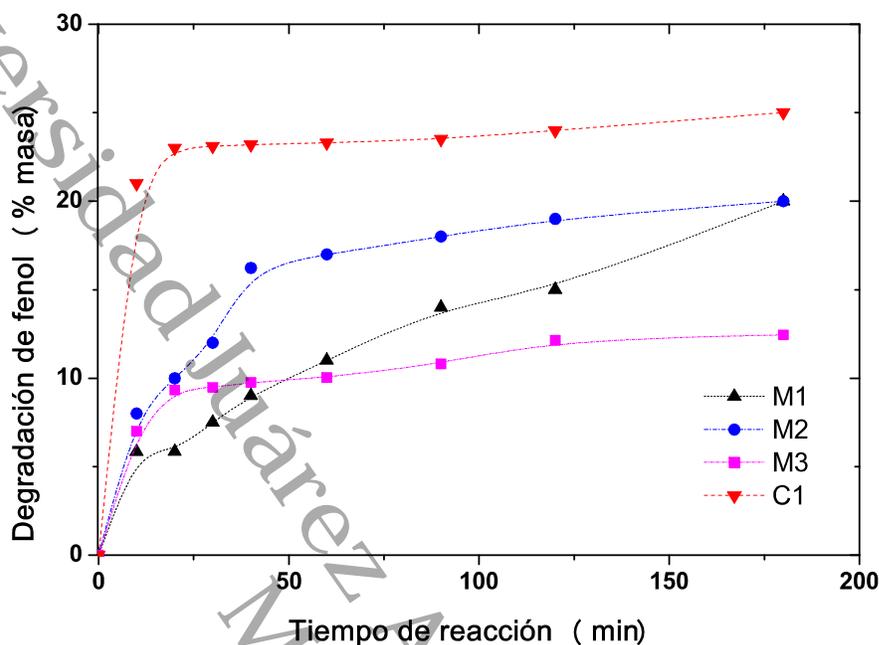


Fig. 5.7: Porcentaje de degradación de fenol en función del tiempo con el empleo de luz solar.

Cuando los catalizadores fueron evaluados en la fotodegradación de fenol con el empleo de luz visible (Figura 5.7), hubo una mejora en su actividad catalítica, sin embargo, tampoco en este caso fue destacable. Los catalizadores M2 y M3 alcanzaron un porcentaje de degradación cercano al 19 %, sin embargo, con el empleo del catalizador M2, los porcentajes de degradación permanecieron casi constantes después de la hora de reacción, mientras que al emplear M1, los porcentajes de degradación continuaron aumentando en forma casi lineal. Con el empleo del catalizador C1, la degradación de fenol alcanza un 22 % a la hora de reacción, lo que indica que las propiedades fotodegradativas del catalizador M1 son mejoradas con la formación de la heterounión con el Rh₂O₃. Aunque los análisis de DPR mostraron que los materiales presentan band gaps en las regiones del visible, también mostraron que estas son debidas a las fases maghemita y hematita del Fe₂O₃, mientras que superficialmente no existió evidencia de fotoactividad asociada al TiO₂. Diversos estudios han dado cuenta de que la hematita, independientemente del método de preparación, presenta un pobre transporte de carga debido a altas pérdidas en la recombinación [150, 151, 152]. Por otra parte, la movilidad de los portadores de carga en la maghemita es relativamente baja debido a la estrechez de las bandas *d* [4]. Se ha sugerido que estas bandas estrechas se originan en orbitales sin traslape apreciable, por lo que los portadores no se mueven tan libremente [153].

La caracterización mediante DRX mostró que la maghemita es la fase más abun-

dante en el catalizador M1, mientras que en los catalizadores M2 y M3 es la hematita, lo que indica que en la maghemita la recombinación del par electrón/hueco es más lenta, mientras que, en concordancia con los trabajos reportados y citados anteriormente, la hematita presenta altas pérdidas de recombinación, alcanzando su máximo de conversión a la hora de reacción.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 6

Conclusiones

Los materiales base Fe_2O_3 - TiO_2 tratados a diferentes temperaturas fueron sintetizados mediante el método de coprecipitación química. La fase de Rh fue añadida por el método de impregnación húmeda y tratada a 673 K.

Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos x, fisiorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada de H_2 , espectrofotometría de ultra violeta-visible, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X y magnetometría de muestra vibrante.

Los resultados muestran que la temperatura de calcinación de los materiales tiene un efecto remarcable en el tamaño de cristal de los catalizadores, así como en la respuesta magnética de los mismos. El tamaño promedio del cristal y el tamaño promedio de poro se encuentran en el intervalo de 9 a 23 nm y 15 nm, respectivamente. A menor temperatura de calcinación, la maghemita es la fase cristalina más abundante, mientras que a temperaturas de tratamiento más altas, la fase principal es la hematita.

Por otro lado, el análisis DPR no se obtuvieron señales correspondientes a fases fotoactivas de TiO_2 , siendo las únicas señales las asociadas a las fases cristalinas maghemita y hematita de Fe_2O_3 . El pico alrededor de 560 nm se desplaza hacia la región visible cuando el Fe_2O_3 se añade al TiO_2 . El desplazamiento es más notable cuando la temperatura de calcinación es mayor.

El análisis de energía dispersiva mostró la distribución homogénea de los elementos, independientemente de la temperatura de calcinación empleada, así como la buena dispersión del Rh en la superficie del soporte.

Por otra parte, la temperatura de tratamiento térmico desplaza hacia la derecha la temperatura de formación del Fe metálico, mientras que la adición de Rh desplaza a temperaturas mucho menores la formación de Fe^{2+} y Fe metálico.

Cuando el Rh se impregna al catalizador M1, se produce la formación de una heterounión entre el Rh_2O_3 , el Fe_2O_3 y el TiO_2 . Las especies predominantes fueron Fe^{3+} , Ti^{3+} y Rh^{3+} .

Con base en los resultados de evaluación catalítica, los materiales fueron activos en la hidrogenación de naftaleno, lo que se atribuye al incremento del hidrógeno activo en la superficie y a la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del TiO_2 , por lo que el TiO_2 sirve como un co-catalizador y hace posible la formación de sitios aislados de

Fe^{3+} . La adición de Rh permite la completa hidrogenación tanto de naftaleno como de fenol a la hora de reacción. El catalizador recuperado mantiene la conversión de naftaleno cercana a un 80% después de cinco ciclos de reacción. Por lo anterior, el catalizador Rh/ Fe_2O_3 - TiO_2 puede ser empleado en procesos de hidrogenación con un bajo costo, siendo un catalizador recuperable y basado en un compuesto abundante en la naturaleza.

Los catalizadores presentaron una pobre actividad en la degradación fotocatalítica de fenol con el empleo de luz UV y de luz visible, lo cual puede atribuirse a que las fases fotoactivas corresponden al Fe_2O_3 .

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 7

Perspectivas

7.1. Hidrogenación de naftaleno

- Evaluar la hidrogenación de naftaleno en presencia de estos catalizadores en condiciones de 450 PSI y 200°C para identificar las rutas de reacción que ocurren con estos materiales.
- Evaluar al catalizador de Rh/Fe₂O₃-TiO₂ preparado a 673 K con una carga de 5000 ppm de naftaleno y determinar la cantidad de catalizador requerida para hidrogenarlo.
- Determinar el efecto de la adición de dibenzotiofeno sobre la hidrogenación de naftaleno.
- Evaluar los materiales de soporte previamente tratados con hidrógeno.

7.2. Hidrogenación de fenol

- Evaluar los catalizadores en condiciones de reacción más suaves
- Monitorear los productos obtenidos de la hidrogenación y determinar la selectividad de los catalizadores.

7.3. Degradación fotocatalítica de fenol

- Preparar los catalizadores con un menor contenido de hierro, procurando la conservación de la respuesta magnética.
- Evaluar la actividad catalítica variando la concentración de catalizador.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores con la adición de H₂O₂.

Capítulo 8

Publicaciones y comunicaciones

- Naphthalene hydrogenation using Rh/Fe₂O₃-TiO₂ magnetic catalysts, Catalysis Today, Noviembre de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.001>. Artículo publicado
- Phenol hydrogenation using magnetic particles Rh/Fe₂O₃-TiO₂, presentación oral, International Materials Research Congress, Agosto de 2018.
- Aromatic hydrogenation with Rh/Fe₂O₃-TiO₂ magnetic particles, presentación mural, International Materials Research Congress, Agosto 2017.
- Photocatalytic degradation of phenol using α -Fe₂O₃-TiO₂ magnetic particles, presentación mural, International Materials Research Congress, Agosto 2017.

Bibliografía

- [1] Baikenov, M. L.; Baikenova, G. G.; Sarsembayev, B. S.; Tateeva, A. B.; Tusipkhan, A.; Matayeva, A. Z. *International Journal of Coal Science & Technology* **2014**, *1*, 88–92.
- [2] Cooper, B. H.; Donnis, B. B. L. **1996**, *137*, 203–223.
- [3] Martinez, A. I.; Garcia-Lobato, M.; Perry, D. L. *Research in Nanotechnology Developments* **2009**, 183–194.
- [4] Chirita, M.; Grozescu, I. *Chem. Bull. POLITEHNICA Univ. (Timisoara)* **2009**, *54*, 1–8.
- [5] Andreeva, D. H.; Andreev, A. A. *Thermochimica Acta* **1997**, *292*, 169–174.
- [6] Rocher, V.; Bee, A.; Siaugue, J.-m.; Cabuil, V. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *178*, 434–439.
- [7] Obeid, L.; El,Ñ.; Dali,Ñ.; Talbot, D.; Abramson, S.; Welschbillig, M.; Cabuil, V.; Bee, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *432*, 182–189.
- [8] Xu, P.; Zeng, G.; Huang, D.; Liu, L.; Lai, C.; Chen, M.; Zhang, C.; He, X.; He, Y. *RSC Advances* **2014**, *4*, 40828–40836.
- [9] Pawelec, B.; Mariscal, R.; Navarro, R. M. **2005**, *225*, 223–237.
- [10] Cui, C.; Liu, H.; Li, Y.; Sun, J.; Wang, R.; Liu, S. *Materials Letters* 3144–3148.
- [11] Lui, H.; Lin, Y.; Ma, Z. *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, *37*, 73–82.
- [12] Zhu, G., Wu, K., Tan, L., Wang, W., Huang, Y., Liu, D. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 10078–10086.
- [13] Lin, S. D.; Vannice, M. A. *Journal of Catalysis* **1993**, *143*, 554–562.
- [14] Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*; Wiley-VCH: 2006.
- [15] Vandenberghe, R., Barreto, C., da Costa, G., Van San, E., & De Grave, E. *Hyperfine Interactions* **2000**, 247–259.

- [16] Zhang, Y. C.; Tang, J. Y.; Hu, X. Y. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *462*, 24–28.
- [17] Jing, Z.; Wu, S. *Materials Letters* **2004**, *58*, 3637–3640.
- [18] Lv, B.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. *Particuology* **2008**, *6*, 334–339.
- [19] Mandal, S.; Müller, A. H. E. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *111*, 438–443.
- [20] Giri, S.; Samanta, S.; Maji, S.; Ganguli, S.; Bhaumik, A. **2005**, *285*, 296–302.
- [21] Boxall, C., Kelsall, G., Zhang, Z. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1996**, 791–802.
- [22] Kim, H. S., Piao, Y., Kang, S. H., Hyeon, T., & Sung, Y.-E. *Electrochemistry Communications* **2010**, 382–385.
- [23] Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., & Kim, W.-S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2016**, 023501–023542.
- [24] Gnanaprakash, G., Ayyappan, S., Jayakumar, T., Philip, J., & Raj, B. *Nanotechnology* **2006**, 5851.
- [25] Murad, E., & Schwertmann, U. *Am. Min* **1988**, 1395–1400.
- [26] Özdemir, O. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **1990**, 125–136.
- [27] Krasilnikov, V., Gyrdasova, O., Tyutyunnik, A. P., Diachkova, T. V., Baklanova, I. V., Marchenkov, V. V. *Doklady Chemistry* **2018**, 161–165.
- [28] Grau-Crespo, R.; Al-Baitai, A.; Saadoune, I.; De-Leeuw, Ñ. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, 255401–255408.
- [29] Albert, L. “En el océano Pacífico hay unas 87.000 toneladas de basura... y contando.”, 2018.
- [30] Laimonis, K. “Patente n° US3499837A”, 1970.
- [31] Oberteuffer, J., Wechsler, I., Marston, P., & McNallan, M. *IEEE Transactions on Magnetism* **1975**, 1591–1593.
- [32] Bargar, J.; Reitmeyer, R.; David, J. *Environmental Science and Technology* **1999**, 2481–2484.
- [33] Karasyova, Olga; Ivanova, Ludmila; Lakshtanova, Leonid; Lövgren, L. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 419–428.
- [34] Li, Jun; Lai, Xiaoyong; Xing, Chaojian; Wang, D. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, 7707–7710.
- [35] Ngomsik, A.; Bee, A.; Siaugue, J.; Talbot, D. **2009**, *166*, 1043–1049.

- [36] Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A., Li, Y., Ma, L., Harris, W. *Bioresource Technology* **2015**, 391–395.
- [37] Ma, Z., Shan, C., Liang, J., & Tong, M. *Chemosphere* **2018**, 134–141.
- [38] Wang, D., Wang, Q., Wang, T. *Nanotechnology* **2011**, 135604.
- [39] Zhu, M., Wang, Y., Meng, D., Qin, X., & Diao, G. *The Journal of Physical Chemistry* **2012**, 16276–16285.
- [40] Klahr, B., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., & Hamann, T. W. *Energy and environmental Science* **2012**, 7626.
- [41] Bao, H.; Chen, X.; Fang, J.; Jiang, Z.; Huang, W. *Catalysis Letters* **2008**, 160–167.
- [42] Pereira, M.C.; Oliveira, L.C.A; Murad, E. *Clay Minerals* **2012**, 285–302.
- [43] Huang, J., Yang, M., Gu, C., Zhai, M., Sun, Y., & Liu, J. *Materials Research Bulletin* **2011**, 1211–1218.
- [44] Niu, H.; Lu, J.; Song, J.; Pan, L.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J. J. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2016**, 55, 8527–8533.
- [45] Zhong, Z., Ling, J., Teh, S., Teo, J., & Dautzenberg, F. *Advanced Functional Materials* **2007**, 1402–1408.
- [46] Yuan, D., Zhang, L., Lai, J., Xie, L., Mao, B., & Zhan, D. *Electrochemistry Communications* **2016**, 29–32.
- [47] Bandara, J.; Klehm, U.; Kiwi, J. **2007**, 76, 73–81.
- [48] Farrag, M. *Micro porous and Mesoporous Materials* **2018**, 110–117.
- [49] Rathi, A. K., Gawande, M. B., Jiri Tucek, J. P., Aparicio, C., Petr, M., Tomanec, O. *Green Chemistry* **2015**, 2363–2373.
- [50] He, J.; Yang, X.; Men, B.; Wang, D. *Journal of Environmental sciences* **2015**, 97–109.
- [51] Lan, Y., Lu, Y., & Ren, Z. *Nano Energy* **2013**, 1031–1045.
- [52] Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 331–349.
- [53] Chen, X.; Ma, Y.; Wang, L.; Yang, Z.; Jin, S.; Zhang, L.; Liang, C. *Chem. Cat. Chem.* **2015**, 7, 978–983.
- [54] Wang, Y., Wen, C., Hodgson, P., Li, Y., *Journal of biomedical Materials Research* **2013**, 743–751.

- [55] Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G., & Wlodarski, W. *Thin Solid Films* **2009**, 2775–2780.
- [56] Asahi, R.; Taga, Y.; Mannstadt, W.; Freeman, A. *Physical Review B: Condensed Matter* **2000**, 7459–7465.
- [57] Goodeve, C., & Kitchener, J. *Transactions of the Faraday Society* **1938**, 902–908.
- [58] Tsubota, S., Cunningham, D., Bando, Y., & Haruta, M. *Studies in surface Science and catalysis* **1993**, 325–328.
- [59] Roy, P.; Berges, S.; Schmuki, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 2904–2939.
- [60] Homeyer, T., Karpiński, Z., & Sachtler, W. *Journal of catalysis* **1990**, 60.73.
- [61] Phanikrishn, M., Durga, V., & Subrahmanyam, M. *Chemosphere* **2008**, 1562–1569.
- [62] Gua, J., Dong, D., Kong, L., Zheng, Y., & Li, X. *Journal of Environmental sciences* **2012**, 2122–2126.
- [63] Khare, P., Sonane, M., Pandey, R., Ali, S., Gupta, K. C., & Satish, A. *Biomedical Nanotechnology* **2011**, 116–117.
- [64] Hua, C., Li, M., Cui, Y., Li, D., Chen, J., & Yang, L. *Soil Biology and biochemistry* **2010**, 586–591.
- [65] Ge, Y., Schimel, J. P., & Holden, P. A. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 1659–1664.
- [66] Esterkin, C., Negro, A., Alfano, O., Cassano, A. *AIChE Journal* **2005**, 2298–2310.
- [67] Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D. D., & Li Puma, G. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 211–218.
- [68] Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., & Gaysse, C. *Catalysis Today* **2000**, 363–369.
- [69] Paz, Y. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 99, 448–460.
- [70] Carey, J.; Lawrence, J.; Tosine, H. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* **1976**, 697–701.
- [71] Frank, S., & Bard, A. *Journal of American Chemical Society* **1977**, 303–304.
- [72] Yurdakal, S., Loddo, V., Augugliaro, V., Berber, H., Palmisano, G., & Palmisano, L. *Catalysis Today* **2007**, 9–15.
- [73] Serpone, N., Ah-You, Y. K., Tran, T. P. *Solar Energy* **1987**, 491–498.

- [74] Tennakone, K., & Wijayantha, K. *Journal of photochemistry and photobiology* **1998**, 89–92.
- [75] Schrank, S., José, H., & Moreira, R. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 71–76.
- [76] Konstantinou, I.; Albanis, T. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 1–14.
- [77] Wang, H. *Membrane based separation in metallurgy* **2017**, 249–272.
- [78] Kummer, J.T. *The Journal of physical chemistry* **1986**, 4747-4752.
- [79] Radhakrishnan, Rakesh and Willigan, R. R. and Dardas, Z. and Vanderspurt, T. H. , *AIChE Journal* **2006**, 1888-1894.
- [80] Abe, Y.; Kato, K.; Kawamura, M.; Sasaki, K. **2002**, *117*, 117-125.
- [81] Zachariasen, W.H., *Skifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo 1: Matematisk- Naturvidenskapelig Klasse* **1928**, 165-167.
- [82] Shanon, R., Prewitt, C., *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 134-136.
- [83] Biesterbos, J.; Hornstra, J. *Journal of the less-common metals* **1973**, *30*, 121–125.
- [84] Koffyberg, F.P., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1992**, 1285–1288.
- [85] Roy, A.; Ghose, J. *Materials Research Bulletin* **1988**, 547-551.
- [86] Leiva, H.; Kershaw, R.; Dwight, K.; Wold, A. *Material Research Bulletin* **1982**, *17*, 1539-1544.
- [87] Zang, W., Li, G., Wang, L., Zhang, X., *Catalysis Science and technology* **2015**, 2532-2553.
- [88] El-Mansour, A. and Candy, J. and Bournouville, J. and Ferretti, O. and Basset, J., *Angew. Chem* **1989**, 347–349.
- [89] Sordelli, L.; Psaro, R.; Vlačić, G.; Cepparo, A.; Recchia, S.; Dossi, C.; Fusi, A.; Zanoni, R. *Journal of Catalysis* **1999**, 186–198.
- [90] Zakharyan, E.M. and Gouqiong Ma, A.L. and Maksimov, E.A. and Karakhanov, Z. and Voronina, D., *Petroleum Chemistry* **2014**, 412-419.
- [91] Stanislaus, A., & Cooper, B. H. *Catalysis Reviews* **1994**, 75–123.
- [92] Unzelman, G. *NPRA Annual Meeting* **1987**, .
- [93] NOM, “NORMA Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos”, 2015.
- [94] Valderrama, J. *Información tecnológica. La Serena*; Chile: Rosales., 1998.

- [95] ECHA, “Naphthalene”, 2019.
- [96] Ramírez, M., Barajas, R., & Giraldo, S. *Revista ION* **2012**, 67–72.
- [97] Vargas, H., Morales, J., Bokhimi, X., & Klimova, T. *Catalysis Today* **2018**, 133–142.
- [98] Kirumakki, S. R.; Shpeizer, B. G.; Sagar, G. V.; Chary, K. V.; Clearfield, A. *Journal of Catalysis* **2006**, 242, 319–331.
- [99] Arcoya, A., Seoane, X. L., & Ma Gómez-Sainero, L. *Applied Surface Science* **2003**, 211, 1–4.
- [100] Chupin, J.; Gnep, N.; Lacombe, S.; Guisnet, M. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 43–56.
- [101] Ferraz, G., Zanon, F. M., Raddi, L. R., & Zotin, J. L. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 51–57.
- [102] Díaz, E.; Mohedano, A. F.; Calvo, L.; Gilarranz, M. A.; Casas, J. A.; Rodríguez, J. J. *Chemical Engineering Journal* **2007**, 131, 65–71.
- [103] Dojlido, J.; Best, G. *Chemistry of Water and Water Pollution*; Prentice Hall Inc: New Jersey, 1993.
- [104] Srinivas, S., Jhansi-Lakshmi, L., & Kanta-Rao, P. *Appl. Catal. A-Gen.* **1994**, 167–172.
- [105] Shin, E., & Keane, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39,.
- [106] Schuth, C., & Reinhard, M. *Appl. Catal. B-Environ* **1998**, 18, 215–221.
- [107] Zhuang, L., Li, H., Dai, W., & Qiao, M. *Chemistry Letters* **2003**, 32, 1072–1073.
- [108] Silva, T. F., Mishra, G. S., Guedes da Silva, M. F., Wanke, R., Martins, L. M., & Pombeiro, A. J. *Dalton Transactions* **2009**, 9207–9215.
- [109] Li, H., Liu, J., & Li, H. *Materials Letters* **2008**, 62, 297–300.
- [110] Morales, J., Hutcheson, R., Noradoun, C., Francis-Cheng, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 3071–3074.
- [111] Wang, H., Zhao, F., Fujita, S.-i., & Arai, M. *Catalysis Communications* **2008**, 9, 362–368.
- [112] Fujita, S., Yamada, T., Akiyama, Y., Cheng, H., Zhao, F., Arai, M. *The Journal of Supercritical Fluids* **2010**, 190–201.
- [113] Maksimov, A. L., Kuklin, S. N., Kardasheva, Y. S., & Karakhanov, E. A. *Petroleum Chemistry* **2013**, 53, 157–163.

- [114] Raut, A. N., Nandanwar, S. U., Suryawanshi, Y. R., Chakraborty, M., Jauhari, S., Mukhopadhyay, S. *Kinetics and Catalysis* **2016**, 39–46.
- [115] Hu, S., Zhang, X., Qu, Z., Jiang, H., Liu, Y., Huang, J. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, 333–340.
- [116] Gil, E. *Revista Universitaria EAFIT* **2002**, 59–64.
- [117] Degremont, *Water Treatment Handbook*; Lavoisier Publishing: París,.
- [118] Jaramillo, C. A., & Taborda, G. *Revista Universidad de Caldas* **2006**, 71–88.
- [119] Mantilla, A., Tzompantzi, F., Fernández, J. L., Góngora, J. A., & Gómez, R. *Catalysis Today* **2010**, 353–357.
- [120] Leyva, E.; Moctezuma, E.; Ruiz, M.; Torres-Martínez, L. *Catalysis Today* **1998**, 367–376.
- [121] Durgakumari, V., Subrahmanyam, M., Subba-Rao, K., Ratnamala, A., Noorjahan, M., & Tanaka, K. *Applied Catalysis A: General* **2002**, 155–165.
- [122] Górska, P., Zaleska, A., & Hupka, J. *Separation and Purification Technology* **2009**, 90–96.
- [123] Valenzuela, M., Bosch, P., Jiménez-Becerrill, J., Quiroz, O., & Páez, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 177–182.
- [124] Gondal, M. A., Sayeed, M. N., & Alarfaj, A. *Chemical Physics Letters* **2007**, 445, 325–330.
- [125] Cuong, N., Hoa, N., Hoa, T., Khieu, D., Quang, D., Quang, V., Hieu, N., *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 582, 83–87.
- [126] Sun, Q., Leng, W., Li, Z., & Xu, Y. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 224–232.
- [127] Sun, Y.; Ma, M.; Zhang, Y.; Gu, N. **2004**, 245, 15–19.
- [128] Lutterotti, S., Lutterotti, J. L., & Chateigner, D. *Thin Solid Films* **2004**, 450, 34–41.
- [129] Tauc, J.; Bagley, B. *Amorphous and Liquid Semiconductors*; Plenum Publishing Company: Londres, 1974.
- [130] Pennington, A. M.; Okonmah, A. I.; Munoz, D. T.; Tsilomelekis, G.; Celik, F. E. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 5093–5104.
- [131] Wojdyr, M. *Appl. Cryst* **2010**, 43, 1126–1128.
- [132] Potts, P. *A Handbook of silicate rock analysis*; Springer US: 1992.

- [133] Estudillo-Wong, L., Alonso-Vante, N., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, 113521–113528.
- [134] Petrovsky, E.; Kropacek, V.; Dekkers, M.; de Boer, C.; Hoffman, V.; Ambatello, A. *Geophysical research letters* **1996**, 1477-1480.
- [135] Cho, Y.; Kim, S.; Park, B.; Lee, C.-L.; Kim, J. K.; Jong, C.; Lee, K.-S.; Choi, I. Y.; Kim, J. K.; Zhang, K.; Oh, S. H.; Park, J. H. *Nano Letters* **2018**, *18*, 4257–4262.
- [136] Li, P.; Jiang, E. Y.; H.L.Bai, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44*, 075003.
- [137] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzolac, G.; Venturelli, B. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207–219.
- [138] Kosmas, C.; Franzmeier, D.; Schulze, D. *Clays and Clay Mineral* **1986**, 625–634.
- [139] Ahmed, M. A.; El-Katori, E. E.; Gharni, Z. H. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *553*, 19–29.
- [140] Barrón, V.; Torrent, J. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* **2002**, 1438–1446.
- [141] Vollath, D., Szabo, D., Taylor, R., Willis, J., *Journal of materials research* **1997**, 2175–2182.
- [142] Muller, C. A.; Maciejewski, M.; Koepfel, R. A.; Baiker, A. *Journal of catalysis* **1996**, 1395–1400.
- [143] Lebedeva, O. E.; Chiou, W.-a.; Sahtler, W. M. H. *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 365–374.
- [144] Liu, H.; Liu, C.; Yin, C.; Liu, B.; Li, X.; Li, Y.; Chai, Y.; Liu, Y. *Catalysis Today* **2016**, *276*, 46–54.
- [145] Girgis, M. J.; Gates, B. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2021–2058.
- [146] Breyse, M.; Furimsky, E.; Kasztelan, S.; Lacroix, M. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2002**, *44*, 651–735.
- [147] Yu, X.; Kim, B.; Kim, Y. K. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 2479–2486.
- [148] Tjandra, S.; Zaera, F. *Journal of Catalysis* **1996**, *164*, 82–93.
- [149] Rautanen, P. A.; Lylykangas, M. S.; Aittamaa, J. R.; Krause, A. O.; Krause, I. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 5966–5975.
- [150] Lindgren, T., Wang, H., Beermann, N., Vayssieres, L., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2002**, 231–243.

- [151] Leland, J. K., & Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, 5076–5083.
- [152] Bjoerksten, U., Moser, J., Graetzel, M. *Chem. Mater.* **1994**, 858–863.
- [153] Waite, T. *Reviews in mineralogy*; Mineralogical Society of America: Washington, D.C., 1990.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.