

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al_2O_3)
dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE).**

Por

Q.F.B Carolina Solis Maldonado

**Como requisito parcial para obtener el grado de
Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables**

AGOSTO 2011

Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE).

Aprobación de la Tesis:

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Asesor de tesis

Dra. María Teresa Garza González

Subdirector de estudios de posgrado

Sinodales:

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Presidente del jurado

Secretario

Vocal

Dedicatoria

Dedico este proyecto de tesis a mi amado esposo, Fernando Capitanachi, gracias por todo el amor, comprensión, apoyo y ánimo que me brindas día con día para alcanzar nuevas metas, tanto profesionales como personales.

De igual forma, a mis padres, Carlos Solis y Hermelinda Maldonado quienes han sabido formarme con buenos sentimientos, hábitos y valores, lo cual me ha ayudado a salir adelante buscando siempre el mejor camino.

A mi suegros, Ofelia Vizcarra y Gildardo Capitanachi (+), por el apoyo y cariño que me han brindado desde que formé parte de su familia.

Y a Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han ayudado a crecer como persona, esposa, hija y profesionista. Porque ha estado conmigo en cada paso de mi vida, cuidándome y bendiciéndome con su infinita bondad y amor.

Agradecimientos

Primeramente doy infinitamente gracias a Dios, por permitirme llegar a esta etapa de mi vida, por darme la fuerza y valor para concluir estos estudios de maestría.

A mi esposo Fernando Capitanachi por apoyarme en todo momento de flaqueza y alegría durante este proyecto de vida, por darme siempre su amor incondicional y por confiar siempre en mi.

Agradezco también la confianza y el apoyo de mis padres y hermanos (Armando, Javier, Alma Isabel, Lucia y Gaby), a mi abuelita, tíos, a mis suegros, cuñados, sobrinos y amigos (as) porque han contribuido positivamente para llevar a cabo este trabajo.

Un agradecimiento especial al Dr. Javier Rivera De la Rosa por invitarme a trabajar en su línea de investigación, gracias por la confianza depositada para realizar este proyecto. A mi comité tutorial, la Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola, la Dra. Ma. Elena Rodríguez Cantú y al Dr. Oscar Huerta Guevara por la retroalimentación recibida en el momento preciso. A la Dra. Aracely Hernández por sus consejos y apoyo. Agradecimientos al centro de innovación, investigación y desarrollo en ingeniería y tecnología (CIIDIT), al Dr. Domingo Ixcoal García Gutiérrez, Dr. Marco Navarro Garza, Dr. Enrique M. López Cuellar, Dr. Alejandro Torres Castro por su apoyo en el uso de los equipos de MEB y TEM. Al Ing. Raúl Herrera de COMIMSA por el apoyo con el análisis de EFRX.

A mis compañeros y ahora amigos del laboratorio que han hecho de esta estancia más agradable, Mari, Celia, Lina, Eileen, Carina, Gloria, Lucio, Fer, Oscar, Jorge, Ladislao y la MC. Diana Bustos, gracias por su amistad, animo en los momentos difíciles y sus consejos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto. A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y a la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme realizar el Posgrado en Ciencias, Procesos sustentables.

PRÓLOGO

Las consecuencias derivadas de la emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles tales como la del tricloroetileno, ampliamente usado en la industria, ha motivado a la comunidad científica a buscar alternativas sustentables que contribuyan a su eliminación. La combustión catalítica es una buena alternativa sustentable y efectiva para descomposición de los compuestos orgánicos volátiles clorados y se puede llevar a cabo a temperaturas sensiblemente inferiores.

Las características particulares de los catalizadores definen su desempeño en la combustión. Se eligió catalizadores de alúmina pura y alúmina dopada con hierro sintetizada por el método de sol-gel para la combustión del tricloroetileno y se evaluó el desempeño contra los catalizadores de la alúmina dopada con hierro por el método de impregnación.

Esta tesis ha sido dividida en 7 capítulos. En el primer capítulo se muestra una breve introducción, los antecedentes utilizados para realizar este trabajo y los conceptos básicos de catálisis, los métodos de síntesis, y las diferentes técnicas de caracterización. El capítulo 2 muestra la hipótesis y los objetivos y los objetivos particulares del proyecto. El capítulo 3 muestra la metodología experimental detallada. En el capítulo 4 se muestran los resultados y discusión realizada en base a otras investigaciones realizadas. En el capítulo 5 se concluye acerca de los resultados en función de los objetivos planteados. Por último en el capítulo 6 se hacen recomendaciones para futuras investigaciones acerca de esta área de investigación.

RESUMEN

Carolina Solis Maldonado

Fecha de graduación: Agosto, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE).

Número de páginas: 148

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

Área de estudio: Catálisis y Procesos Sustentables

Propósito y método del estudio: La buena actividad catalítica de un catalizador depende de las propiedades físicas y propiedades químicas con las que este cuenta, las cuales son conferidas por el método de síntesis. En el presente estudio se prepararon catalizadores de alúmina (A) y alúmina dopada con Fe (AFSG) por el método de sol-gel y se compararon el desempeño catalítico en la degradación del tricloroetileno contra un catalizador de alúmina dopada con Fe por el método de impregnación (AF-I). La caracterización fue realizada mediante las técnicas de TGA/DTA, EFRX, DRX, MEB y fisisorción de nitrógeno. La combustión catalítica del tricloroetileno se realizó en un intervalo de 50°C a 600 °C. Los catalizadores se compararon en términos de actividad y selectividad para los diferentes productos de reacción: CO_2 , CO, Cl_2 y HCl.

Contribuciones y conclusiones: Se obtuvo la fase cúbica de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) mediante la síntesis de sol-gel e impregnación. La incorporación de hierro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se da de diferente forma en la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependiendo del método empleado, afectando o modificando sus propiedades de textura; La alúmina dopada con Fe mostró un mejor desempeño en la degradación del TCE, en comparación con la alúmina sin dopar, siendo mejor AFSG a temperaturas menores de 260 °C que AF-I. La selectividad hacia CO_2/CO a temperaturas menores de 260 °C es mayor para AFSG con 80 %, lo que indica que se llevó a cabo la reacción de combustión y se relaciona con la actividad catalítica presentada en la degradación del TCE. El porcentaje de selectividad hacia Cl_2/HCl es menor al 1% en todos los catalizadores, por lo que la adsorción de cloro en la superficie fue pequeña y la desactivación fue menos pronunciada.

FIRMA DEL ASESOR: _____

ÍNDICE

1	CAPITULO: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1	Introducción.....	1
1.2	Antecedentes.....	4
1.3	Catálisis.....	8
1.3.1	Tipos de Catalizadores.....	10
1.3.2	Descripción de catalizadores.....	11
1.3.3	Catalizadores homogéneos.....	12
1.3.4	Catalizadores biológicos.....	13
1.3.5	Catalizadores heterogéneos.....	13
1.3.6	Combustión catalítica.....	15
1.3.7	Curvas de encendido o light off.....	17
1.4	Síntesis de catalizadores.....	18
1.4.1	Método de impregnación.....	19
1.4.2	Método de sol-gel.....	21
1.4.3	Catalizador de alúmina.....	25
1.5	Técnicas de caracterización.....	29
1.5.1	Métodos térmicos.....	29
1.5.1.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	31
1.5.1.2	Análisis térmico diferencial (DTA).....	33
1.5.2	Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....	36
1.5.3	Difracción de rayos X.....	37
1.5.4	Microscopía electrónica de barrido.....	41
1.5.5	Fisisorción de nitrógeno.....	42
2	CAPITULO: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	47

2.1	Hipótesis.....	47
2.2	Objetivo.....	47
2.3	Objetivos particulares.....	48
3	CAPITULO: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	49
3.1	Síntesis de catalizadores.....	49
3.1.1	Reactivos y materiales.....	50
3.1.2	Síntesis de la alúmina (Al_2O_3) pura mediante el método de sol-gel.....	51
3.1.3	Síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe_2O_3 por el método de sol-gel...	54
3.1.4	Síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe_2O_3 por el método de impregnación.....	55
3.2	Caracterización de catalizadores.....	56
3.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA/DTA).....	57
3.2.2	Espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX).....	57
3.2.3	Difracción de rayos X (DRX).....	58
3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	58
3.2.5	Fisorción de nitrógeno.....	59
3.3	Pruebas de combustión catalítica.....	60
3.4	Seguridad y disposición de residuos.....	63
4	CAPITULO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
4.1	Análisis termogravimétricos (TGA/DTA).....	66
4.1.1	Xerogel de alúmina.....	66
4.1.2	Xerogel de AFSG.....	70
4.1.3	Xerogel de AFI.....	72
4.2	Síntesis de Catalizadores.....	75
4.3	Espectrometría de fluorescencia de rayos x (EFRX).....	76
4.4	Difracción de rayos x (DRX).....	77
4.5	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	83

4.5.1	Catalizador A.....	83
4.5.2	Catalizador AFSG	89
4.5.3	Catalizador AFI.....	94
4.5.4	Catalizador AC	99
4.6	Fisisorción de nitrógeno.....	106
4.6.1	Isotermas de adsorción y ciclo de histéresis.....	107
4.6.2	Área de superficie específica, volumen y tamaño de poro.....	112
4.6.3	Distribución de tamaño de poro.....	116
4.7	Pruebas de combustión catalítica.....	118
4.7.1	Actividad catalítica.....	118
4.7.2	Selectividad hacia CO y CO ₂	124
4.7.3	Selectividad hacia Cl ₂ y HCl.	128
5	CAPÍTULO: CONCLUSIONES.....	133
6	CAPÍTULO: RECOMENDACIONES.....	135
7	CAPITULO: REFERENCIAS	136

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Identificación de catalizadores sintetizados.....	50
Tabla 2. Ciclo de calcinación.	53
Tabla 3. Condiciones de prueba para fisisorción de nitrógeno.	59
Tabla 4. Determinación de Fe en los catalizadores.....	77
Tabla 5. Tamaño de cristalito.....	80
Tabla 6. Tamaño de partícula y aglomerado de los catalizadores.....	104
Tabla 7. Propiedades Físicas.....	113
Tabla 8. Porcentajes de degradación del TCE a diferentes temperaturas.....	123

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de catalizadores	10
Figura 2. Curva típica para la combustión catalítica.....	18
Figura 3. Fases de transición de las alúminas.....	27
Figura 4. Principio del análisis termogravimétrico.....	30
Figura 5. Termogramas diferencial y convencional	32
Figura 6. Termograma del oxalato cálcico monohidratado	33
Figura 7. Esquema simple para realizar análisis térmico diferencial.....	33
Figura 8. Termograma obtenido por análisis térmico diferencial.....	35
Figura 9. Los seis tipos de isotermas de adsorción (IUPAC).....	43
Figura 11. Ciclo de calcinación para los catalizadores sintetizados	52
Figura 10. Síntesis de alúmina.....	52
Figura 12. Diagrama síntesis de alúmina por método de sol-gel.....	53
Figura 13. Diagrama síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe ₂ O ₃ sol-gel.....	55
Figura 14. Diagrama síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe ₂ O ₃ impregnación..	56
Figura 15. Equipo de combustión catalítica.....	60
Figura 16. DTA/TGA del catalizador A.....	67
Figura 17. dDTA del catalizador A.....	68
Figura 19. Temperaturas donde empiezan los eventos de TGA del catalizador A. .	69
Figura 20. DTA/TGA del catalizador AF-SG.....	70
Figura 22. dDTA del catalizador AF-SG.....	72
Figura 23. DTA/TGA del catalizador AFI.....	73
Figura 24. dDTA del catalizador AFI.....	74
Figura 26. Estructura cúbica centrada en las caras [80].....	78
Figura 27. Patrón de difracción de rayos x a 600 °C.....	79

Figura 28. Micrografía del catalizador A (1000x antes de la combustión).....	86
Figura 29. Micrografía del catalizador A (30000x antes de la combustión).....	86
Figura 30. Micrografía del catalizador A (1000x después de la combustión).....	87
Figura 31. Micrografía del catalizador A (30000x después de la combustión).....	87
Figura 32. Composición química catalizador A (antes de la combustión) EDS.....	88
Figura 33. Composición química catalizador A (después de la combustión) EDS...	88
Figura 34. Micrografía del catalizador AFSG (1000x antes de la combustión).....	91
Figura 35. Micrografía del catalizador AFSG (8000x antes de la combustión).....	91
Figura 36. Micrografía del catalizador AFSG (30000x antes de la combustión).....	92
Figura 37. Micrografía del catalizador AFSG (1000x después de la combustión)....	92
Figura 38. Micrografía del catalizador AFSG (30000x después de la combustión).	93
Figura 39. Composición química de AFSG (antes de la combustión) por EDS.....	93
Figura 40. Composición química de AFSG (después de la combustión) por EDS. .	94
Figura 41. Micrografía del catalizador AFI (1000x antes de la combustión).....	96
Figura 42. Micrografía del catalizador AFI (30000x antes de la combustión).	97
Figura 43. Micrografía del catalizador AFI (1000x después de la combustión).	97
Figura 44. Micrografía del catalizador AFI (30000x después de la combustión).	98
Figura 45. Composición química de AFI (antes de la combustión) por EDS.	98
Figura 46. Composición química de AFI (después de la combustión) por EDS.	99
Figura 47. Micrografía del catalizador AC (1000x antes de la combustión).	101
Figura 48. Micrografía del catalizador AC (30000x antes de la combustión).....	101
Figura 49. Micrografía del catalizador AC (1000x después de la combustión).....	102
Figura 50. Micrografía del catalizador AC (30000x después de la combustión).....	102
Figura 51. Composición química de AC (antes de la combustión) por EDS.....	103
Figura 52. Composición química de AC (después de la combustión) por EDS.....	103
Figura 53. Isotherma de adsorción-desorción del catalizador A.....	107
Figura 54. Isotherma de adsorción-desorción del catalizador AFSG.	108

Figura 55. Isotherma de adsorción-desorción del catalizador AFI.	108
Figura 56. Tipos de las isothermas de adsorción-desorción y Tipos de histéresis...	111
Figura 57. Estructuras de poro posibles para la histéresis tipo A (tipo H1).....	111
Figura 58. Estructuras de poro posibles para la histéresis tipo B (tipo H3).....	112
Figura 59. Distribución de tamaño de poro de catalizador A.	116
Figura 60. Distribución de tamaño de poro de catalizador AFSG.	117
Figura 61. Distribución de tamaño de poro de catalizador AFI.....	117
Figura 62. Curva de Light-off de la degradación del TCE	124
Figura 63. Curva de selectividad hacia CO ₂ en la combustión del TCE.	125
Figura 64. Curva de selectividad hacia CO en la combustión del TCE.....	125
Figura 65. Curva de selectividad hacia Cl ₂ en la degradación del TCE.....	129
Figura 66. Curva de selectividad hacia HCl en la degradación del TCE.	129

Nomenclatura

A	Alúmina.
AFSG	Alúmina dopada con Fe por el método de sol-gel.
AFI	Alúmina dopada con Fe por el método de impregnación.
AC	γ -alúmina comercial Ketjen.
CT	Combustión térmica.
COV	Compuestos orgánicos volátiles.
TCE	Tricloroetileno.
Al	Aluminio.
Al_2O_3	Óxido de aluminio o alúmina.
Al_2O_4	Pereóxido de aluminio.
$Al(OH)_3$	Hidróxido de aluminio o bayerita.
$AlO(OH)$	Boehmita.
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Nitrato de aluminio nonahidratado.
Ag	Plata.
$AgNO_3$	Nitrato de plata.
Au	Oro.
Be	Berilio.
CO_2	Dióxido de carbono.
CO	Monóxido de carbono.
Cl_2	Cloro.
Cu	Cobre.
Co	Cobalto.
Ce	Cerio.
Cr	Cromo.
CeO_2	Óxido de cerio.
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	Oxalato cálcico monohidratado puro.
CaC_2O_4	Oxalato de calcio.
$CaCO_3$	Carbonato de calcio.
CaO	Óxido de calcio.
CH_3COCH_3	Acetona.
Cr_2O_3	Óxido de cromo (III).
CrOOH	Óxido de cromo hidratado.
C_2HCl_3	Tricloroetileno.
DPD	<i>N,N</i> -dietil- <i>p</i> -fenildiamina.
Fe	Hierro.
Fe_2O_3	Óxido de hierro rojo, óxido férrico.
Fe_2O_4	Oxido de Hierro Negro, óxido ferroso-diferrico o magnetita.
α - Fe_2O_3	Alfa óxido de hierro o hematita.
γ - Fe_2O_3	Gamma óxido de hierro o maghemita.
$Fe(OH)_2$	Hidróxido de hierro II.
$Fe(OH)_3$	Hidróxido de hierro III.
$Fe(CH_3COO)_2$	Acetato de hierro.
H	Hidrogeno.
He	Helio.
Hg	Mercurio.
H_2O	Agua.
HCl	Ácido clorhídrico.
HNO_3	Ácido nítrico.

In	Indio.
K ₂ CrO ₄	Cromato de potasio.
La	Lantano.
Li	Litio.
Mg	Magnesio.
Mn	Manganeso.
N ₂	Nitrógeno.
Na	Sodio.
Ni	Níquel.
NO _x	Óxido de nitrógeno.
NH ₃	Amoníaco.
NaOH	Hidróxido de sodio.
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio.
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amonio.
O ₂	Oxígeno.
O ₃	Ozono.
Pd	Paladio.
Pt	Platino.
Ru	Rutenio.
Rh	Rodio.
Sn	Estaño
SO ₂	Dióxido de azufre.
SiO ₂	Dióxido de silicio.
SnO ₂	Dióxido de estaño.
TiO ₂	Dióxido de titanio.
U ₃ O ₈	Octaóxido de triuranio.
V	Vanadio.
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanadio.
WO ₃	Trióxido de tungsteno.
Y	Itrio.
Zr	Zirconio.
Zn	Zinc.
ZnO ₂	Óxido de zinc.
A ⁻	Anión.
H ⁺	Ion hidrogeno.
OH ⁻	Ion hidróxido.
Al ⁺³	Catión del grupo III ab, aluminio.
Fe ⁺³	Catión del grupo III ab, hierro.
Sn ⁺⁴	Catión del grupo II b, estaño.
O ⁻²	Anión oxígeno.
DTA	Análisis térmico diferencial.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DRX	Difracción de rayos X.
EFRX	Espectrometría de fluorescencia de rayos X.
EDX	Microanálisis por energía dispersiva.
EEA	Espectroscopia de emisión atómica.
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer).
FTIR	Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier.
FID	detector de ionización de flama.
IR	Infra rojo.
MEB	Microscopia electrónica de barrido.
TEM	Microscopia electrónica de transmisión.

TGA	Análisis termogravimétrico.
TPR	Reducción a temperatura programada.
TPO	Óxidación a temperatura programada.
TPD	Desorción a temperatura programada.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
~	Aproximadamente.
α	Alfa.
θ	Ángulo teta.
Å	Angstrom.
°	Grado.
°C	Grado centígrado.
γ	Gamma.
λ	Longitud de onda.
>	Mayor que.
<	Menor que.
%	Por ciento.
v	Velocidad.
At%	Por ciento peso atómico.
Amb.	Ambiente.
Atm	Atmósfera.
a_m	Área ocupada por cada molécula de N ₂ adsorbida (0.162 nm ²).
B	La anchura del pico a altura media expresada en radianes.
C	Constante relacionada con la energía de adsorción.
cm	Centímetro.
CCF	Cúbico centrado en las caras.
cc/g	Centímetro cúbico por gramos.
DT o ΔT	Diferencia de temperatura.
D	Distancia entre los planos de la red cristalina.
dp	Diámetro del cristalito.
G	Gramo.
dDTA	Derivada de DTA.
dm	Derivada de masa
dt	Derivada de temperatura
f	En función de.
H	Hora.
hkl	Índices de Miller (planos).
In	Pulgada= 2.54cm
k	Capa denomina K = número cuántico principal 1.
K	Kelvin.
k	Constante de Scherrer.
kJ mol^{-1}	Kilo jule por mol.
kV	Kilo volts.
keV	kiloelectron volts
ml	Mililitro.
mm	Milímetro.
mmHg	Milímetros de mercurio.
Min	Mínimo.
Max	Máximo.
Min	Minuto.
mg	Miligramo.
m ² /g	Metro cuadrado por gramo.
M	Masa.

<i>M</i>	Masa de la muestra adsorbible.
M	Molar.
<i>m</i>	Muestra.
<i>m</i>	Volumen molar del gas.
mg min ⁻¹	Miligramos por minuto.
nm	Nanómetro.
nm ²	Nanómetro cuadrado.
N	Frecuencia del ciclo.
N _A	Número de Avogadro= 6.022 141 79(30)×10 ²³ mol ⁻¹ .
<i>n</i>	Un número entero.
μm	Micrómetro.
P	Presión parcial.
P _o	Presión de saturación del N ₂ a 77 K.
P/P _o	Presión relativa.
pH	Potencial de hidrógeno.
ppm	Partes por millón.
ppmv	Partes por millón volumen.
Prom	Promedio.
PM	Peso molecular.
Q	Catalizador.
R	Referencia.
S	Área de la superficie.
Sg	Superficie específica.
STP	Temperatura y presión estándar.
T ₅₀	Temperatura donde se presenta el 50% de conversión.
TR	Temperatura programada.
TM	Temperatura de la muestra.
Temp o t.	Temperatura.
V	Volumen.
V _o	Volumen molar del gas.
V _m	Volumen de gas requerido para formar una monocapa.
x	Aumentos.
w	Peso de la muestra.
Wt%	Por ciento peso.
BET	Brunauer-Emmet-Teller.
BJH	Barrett-Joyner-Halenda.
BDDT3	Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E.
CAS	Número de registro químico por sus siglas en ingles "Chemical Abstracts Service".
CIIDIT	Centro de innovación, investigación y desarrollo en ingeniería y tecnología.
COMIMSA	Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S. A. de C. V.
CONACYT	Consejo nacional de ciencia y tecnología.
DLVO	Dejaguin, Landau, Verwey, Overbeek.
<i>et al</i>	Y colaboradores.
EPP	Equipo de protección personal.
EPA	Agencia de protección al medio ambiente.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
JCPDS-ICDD	Joint Commetee on Powder Diffraction Standards of International Center for Diffraction Data.
PICs	Productos intermedios de combustión.

1 CAPITULO: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Introducción.

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por la protección del medio ambiente por parte de los gobiernos, las industrias y la comunidad científica. La contaminación del aire es uno de los más preocupantes. Actualmente el problema de contaminación atmosférica en muchas ciudades es causada por las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxido de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV), dióxido de azufre (SO₂), partículas suspendidas, y ozono (O₃), dentro de las fuentes más importantes de contaminación son los procesos industriales [1,2].

La contaminación del aire producida por los COV es una de las principales, dentro de estas se incluye una amplia variedad de compuestos orgánicos como son los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, halogenados, aldehídos, cetonas, glicoles, fenoles, éteres, ácidos y alcoholes. Los COV se producen por la quema de combustibles y son importantes desde el punto de vista del medio ambiente, ya que son destructores del ozono, porque influyen en la degradación de la capa de ozono y como precursores del ozono troposférico, se producen como consecuencia de su reacción con los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera y la luz solar,

formando ozono a nivel del suelo. A este fenómeno se le conoce como smog fotoquímico.

Los compuestos orgánicos volátiles clorados son los más persistentes de todos los hidrocarburos halogenados. Su enlaces carbono-cloro son muy estables frente a la hidrólisis, y a un mayor número de estos enlaces, más elevada es la resistencia a la degradación por acción fotolítica o biológica [3].

El tricloroetileno (TCE) se encuentra dentro de los hidrocarburos clorados más utilizados. Es usado ampliamente en la industria como disolvente, desengrasante, aditivo y diluyente. Es importante ya que se encuentra dentro de las listas de contaminantes peligroso del aire y sustancias tóxicas del aire en zonas urbanas de acuerdo a la agencia de protección al medio ambiente de E. U. A. (EPA) [4] y en la lista de sustancias sujetas a reporte de emisiones y transferencia de contaminantes en México [5].

En estos últimos años la atención se ha ido centrando a la disminución o eliminación de las emisiones de los COV al medio ambiente producido por la industria por el uso de sustancias químicas.

Existen varios métodos para eliminar las emisiones de los COV y uno de ellos es la combustión catalítica, la cual se ha investigado en los países desarrollados desde hace varias décadas. La combustión catalítica es una tecnología sustentable y juega un papel muy importante en la reducción de los contaminantes liberados por la combustión, algunas ventajas que presenta son: alta eficiencia a concentraciones de contaminantes muy bajas, consumo de energía

bajo, tamaños menores de equipo de depuración y permite llevar la combustión hasta los productos finales de oxidación completa CO_2 y H_2O [6].

Un catalizador es un agente acelerador de una reacción química y tiene una gran importancia en la industria química, ya que uno de sus usos es permitir la modificación de los gases contaminantes, como los COV que son liberados a la atmósfera. Dentro de los catalizadores que han mostrado tener una excelente actividad catalítica están los metales nobles [7,8], sin embargo son costosos, por lo que ha surgido la investigación de nuevos catalizadores con el objetivo de obtener la misma eficiencia a un menor costo. En este punto destacan los óxidos de metales, como el óxido de aluminio, que son más económicos que los metales nobles [9].

La buena actividad del catalizador la define sus propiedades físicas y químicas, estas cualidades están relacionadas con el método de preparación. Una de las mejores técnicas que ha mostrado mejorar las propiedades físicas, estructurales y químicas de los catalizadores, es la técnica de sol-gel que consiste en la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos [10].

Por otro lado, otro método conocido en la producción de catalizadores dopados es la técnica de impregnación, la cual consiste en impregnar el catalizador con la solución a dopar, posteriormente secar y finalmente calcinar para formar los correspondientes óxidos [11].

En este trabajo se estudió la influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopado con Fe por la técnica de sol-gel contra la del método de impregnación en la combustión catalítica del tricloroetileno.

1.2 Antecedentes.

Uno de los principales contaminantes relacionados con la calidad del aire son los compuestos orgánicos volátiles, entre los que se incluyen el tricloroetileno. La combustión catalítica juega un papel muy importante en la reducción de compuestos orgánicos volátiles clorados [12,7] y permite llevar la combustión hasta los productos finales de oxidación completa CO_2 y H_2O .

Los catalizadores de alúmina son ampliamente utilizados como soporte de catalizadores debido a las propiedades de textura que favorecen su desempeño. En particular la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tiene una gran área de superficie y una estructura cristalina, lo que es importante en un soporte catalítico [9].

Los catalizadores de óxidos de metal se han considerado como una alternativa de bajo costo, en años recientes se han tratado de mejorar la oxidación catalítica y la resistencia al envenenamiento de catalizadores, como por ejemplo los catalizadores de: Cu–CuNaHY, Cu/Mg/Al hidrotalcitas, Cu/TiO₂, Zn–Co/Al₂O₃, Au/óxido de cerio, Au/óxido de hierro, sílica-soportada U₃O₈, V/MgAl₂O₄, Co–Fe–Cu mezclas de óxidos, Mn-dopado ZrO₂, Fe-dopado ZrO₂ y V₂O₅–WO₃/TiO₂ que han sido estudiados por diferentes investigadores [13].

Los catalizadores de óxido de aluminio presentan buena actividad catalítica, sin embargo con la finalidad de mejorar su desempeño catalítico frente a la combustión del tricloroetileno (TCE), en el presente trabajo de tesis se incorporó Fe, ya que en trabajos como el realizado por Rivera *et al*, observaron que la presencia

del hierro influyó positivamente en la actividad catalítica en la combustión de tricloroetileno [14] y Mishra *et al*, observaron un mejor desempeño en la degradación de TCE en los catalizadores de mezclas de óxidos de manganeso y hierro, cuando contenía mayor concentración de hierro [15].

La actividad catalítica depende de las propiedades físico-químicas de los catalizadores, las cuales son definidas por el método de preparación [16]. El método más conocido en la producción de catalizadores dopados es el de impregnación, el cual consiste en impregnar el catalizador con la solución a dopar, posteriormente secar y finalmente calcinar para formar los correspondientes óxidos [11].

Xiang *et al*, evaluaron las propiedades de Fe soportado en sílice mesoporosa preparada por el método de impregnación, determinaron las características estructurales, texturales y morfológicas de los sólidos antes de evaluar la actividad catalíticas en la oxidación de fenoles, y observaron que la impregnación húmeda dio lugar a materiales que exhiben una dispersión homogénea de muy pequeñas partículas de óxido de hierro dentro de la porosidad del sílice, esto limitado por el diámetro de los poros de la sílice mesoporosa (~ 8 nm) [17]. Por tal razón se consideró este método para la síntesis del catalizador.

Chi-Yuan *et al*, compararon el desempeño de catalizadores de cobre soportados en nanotubos de carbón en la oxidación de CO, los cuales fueron sintetizados por el método de impregnación y por el proceso poliol. Los resultados mostraron que la fase activa en el catalizador preparado por el método de impregnación (10-20 nm) fue menor que en el catalizador preparado por el proceso de poliol (30-50 nm). Además, cuanto más pequeño fue la fase activa mostró un mejor rendimiento para la oxidación de CO. El método de impregnación mostró una

energía de activación más baja ($57,47 \text{ kJ mol}^{-1}$) que las preparadas por el proceso de poliol ($77.45 \text{ kJ mol}^{-1}$) [18].

Por otro lado, una de las mejores técnicas que ha mostrado mejorar las propiedades físicas, estructurales y químicas de los catalizadores, es el método de sol-gel que consiste en la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos [10]. Lenzi *et al*, evaluaron el porcentaje de reducción del Hg^{+2} a Hg^0 y observaron que la actividad fotocatalítica del mercurio fue influenciado por el método de síntesis, la temperatura de calcinación y la presencia de Ag en el catalizador. Los datos de UV-VIS obtenidos mostraron diferentes valores de energía g_{ab} , obteniendo un menor valor de la banda g_{ab} para los catalizadores preparados por el método de sol-gel. El catalizador TiO_2 preparado por el método sol-gel fue más activo que el TiO_2 comercial. Para el Ag-TiO_2 sintetizado por sol-gel, hubo una alta dispersión de Ag en el soporte, por lo tanto, la Ag no se depositó en la superficie de TiO_2 y formó un grupo cristalino con el TiO_2 que actúa como centros de recombinación electrón-hueco, y la fotorreducción de Hg (II). Esta característica no se observó en Ag-TiO_2 sintetizado por el método de impregnación, cuyos perfiles de fotorreducción indican que la adición de Ag evita que los centros de recombinación electrón-hueco reduzcan Hg^{+2} [19].

Yassir *et al*, evaluaron la estabilidad de alúmina dopada con itrio, por el método de sol-gel e impregnación y mostraron que las propiedades de textura (la superficie y dispersión) y la estabilidad hidrotérmica de la alúmina mejoraron cuando el itrio fue incorporado a través del método de sol gel que cuando se incorpora por el método de impregnación, ya que el método sol-gel provoca reordenamiento estructural de la coordinación de aluminio [20].

Miranda *et al*, estudiaron el desempeño de catalizadores de metales nobles (0.5 % de Pd, Pt, Rh y Ru) soportados en alúmina en la combustión del tricloroetano en condiciones secas y húmedas. La concentración de trabajo fue de 1000-2500 ppmv de tricloroetano y una concentración de 20000 ppmv de H₂O cuando se realizó la prueba en condiciones de humedad. Como tendencia general, la actividad de los catalizadores disminuye en el orden Ru> Pd> Rh> Pt. En cuanto al efecto de la adición de agua, no observó un efecto importante en la actividad del catalizador, excepto que el Pt mostró un aumento de la actividad catalítica [21].

Qiguang *et al*, evaluaron la actividad catalítica del óxido de cerio en la combustión catalítica del tricloroetileno y encontraron que poseen una alta actividad alcanzando el 90% de la combustión del TCE (T90%) a una temperatura de 205 °C. La basicidad de la superficie se atribuye a la alta movilidad del oxígeno y la capacidad de los catalizadores de CeO₂ de suministrar oxígeno. También evaluaron los efectos de la variación sistemática de las condiciones de reacción, incluyendo la velocidad de espacio, la concentración de entrada del TCE y la concentración de H₂O durante las pruebas. Además de la estabilidad y la desactivación del catalizador de CeO₂, los cuales fueron caracterizados por diversos métodos como; TGA/DTA, EDS, DRX, Raman y XPS. Los principales productos de la combustión catalítica son el HCl, Cl₂, CO₂ y trazas de CO, y otros subproductos como el tetracloroetileno que no se detectaron. La presencia de agua en la alimentación favoreció la degradación del TCE, a baja concentración de agua se inhibe (3%), y mejora a medida que aumenta la concentración de agua (12%), lo que sugiere que la degradación del TCE se produce a través de dos formas; hidrólisis y oxidación en condiciones húmedas. La selectividad hacia HCl mejoró con la adición de agua debido a la combinación del H₂ con el Cl₂ unido a la superficie del catalizador. El catalizador de CeO₂ es muy activo para la combustión catalítica TCE, pero

disminuye rápidamente debido a la fuerte adsorción de HCl o Cl₂ producido a partir de la descomposición de las TCE debido a la inactivación de los sitios activos (como los sitios básicos y sitios activos de oxígeno) [22].

Lucio-Ortiz *et al*, sintetizó alúmina pura y alúmina dopada con Fe por el método de sol-gel y evaluó la actividad catalítica del tricloroetileno en un reactor de lecho empacado, las propiedades físico-químicas de los catalizadores fueron determinadas por análisis térmico (DTA/TGA), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayo X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y adsorción de nitrógeno. El mejor desempeño en la degradación del TCE lo mostró el catalizador dopado con Fe a bajas temperaturas (250°C), debido a las propiedades físicas (formación de nanocristales, mayor área superficial, distribución de poros) conferida por el método de síntesis así como por la incorporación de hierro [23].

1.3 Catálisis.

Durante los últimos años la catálisis ha tenido un rápido progreso y se han observado muchas nuevas aplicaciones de los catalizadores, una de las más importantes tecnologías son las relacionadas con el medio ambiente, un ejemplo bien conocido y ampliamente utilizado son los convertidores catalíticos para automóviles que previenen la emisión de contaminantes.

En general, una sustancia química, simple o compuesta que aumenta la velocidad de un proceso es un catalizador. El término catálisis fue establecido por

Jöns Jakob Berzelius alrededor de 1836 para describir las reacciones que son aceleradas por sustancias que permanecen sin cambios después de la reacción.

La catálisis es la ocurrencia, estudio y uso de catalizadores y procesos catalíticos. Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción química, pero sin que esta sufra cambios durante el proceso. Es decir, la sustancia llamada catalizador es la misma antes y después de la reacción. Durante la reacción, puede convertirse en otra entidad, pero después de que el ciclo catalítico se completa, el catalizador es el mismo que al inicio.

Lo que hace un catalizador es cambiar la ruta de la reacción a uno con una menor energía, sin embargo, hay que recordar que la velocidad de una reacción química depende de la constante de velocidad en términos de energía (tanto entalpía y entropía), y la concentración. Un catalizador modifica sólo la velocidad de una reacción; no afecta el equilibrio.

Los catalizadores desempeñan un papel cada vez más importante en la consecuencia de un medio ambiente más limpio, mediante la destrucción de contaminantes y mediante el desarrollo de procesos industriales más limpios que generen menos subproductos. Además de su importancia económica y contribución a la calidad de vida, los catalizadores son interesantes por la sutileza con la que ejecutan su misión. En los últimos años se ha progresado en el entendimiento de los mecanismos de las reacciones catalíticas debido a la disponibilidad de las velocidades de reacción y al avance de las técnicas espectroscópicas y de difracción [11].

1.3.1 Tipos de Catalizadores.

Hoy en día se conocen numerosos catalizadores, los cuales se pueden clasificar de acuerdo a diferentes criterios: estructura, composición, zona de aplicación o el estado de agregación. De acuerdo al estado de agregación en el que actúan, hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos (catalizadores de estado sólido) y los catalizadores homogéneos. También hay formas intermedias tales como los catalizadores homogéneos unidos a sólidos (catalizadores soportados), también conocidos como catalizadores inmovilizados. En ocasiones se aplica el término “catalizador negativo” a sustancias que retardan las reacciones. Estas se consideran sustancias venenos del catalizador que bloquean una o más etapas elementales de una reacción catalítica [24].

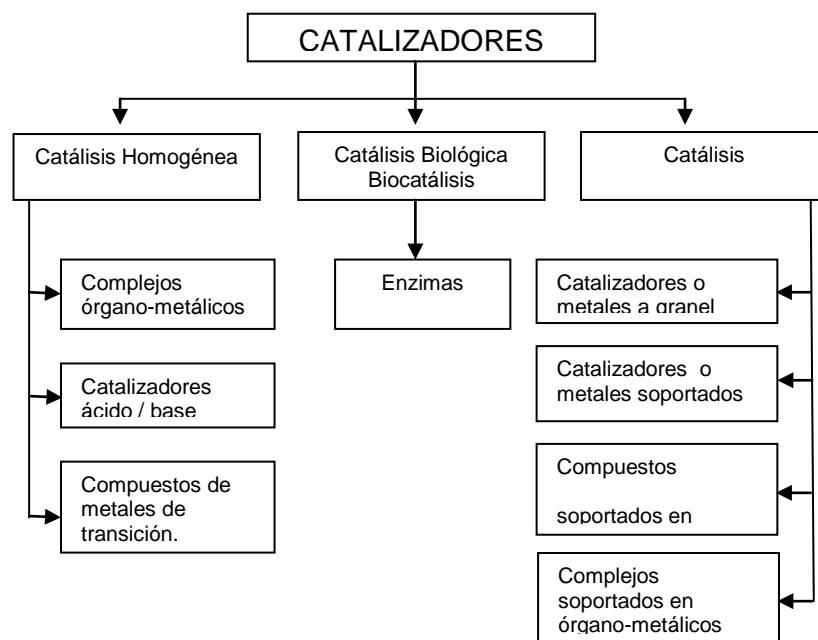


Figura 1. Clasificación de catalizadores [11,24]

1.3.2 Descripción de catalizadores

Una reacción catalizada es más rápida que la modalidad no catalizada de la misma reacción, porque el catalizador suministra un camino de reacciones diferentes que tiene una energía de activación más baja.

Eficiencia catalítica: la frecuencia de ciclo (N) suele utilizarse para expresar la eficiencia de un catalizador. Un catalizador muy activo, es decir, uno que hace que la reacción se produzca rápidamente incluso a concentraciones bajas, tiene una frecuencia de ciclo alta.

Para la conversión de A en B catalizada por Q y con velocidad (v) [25],



Si, la frecuencia del ciclo viene dada por la siguiente ecuación si, la velocidad de la reacción no catalizada es despreciable [25].

$$\mathbf{N=v/[Q],} \quad \mathbf{(2)}$$

En la catálisis heterogénea, la velocidad de reacción se expresa en términos de la velocidad de variación de la cantidad de producto (en lugar de la concentración) y la concentración del catalizador se sustituye por la cantidad presente. La determinación del número de sitios activos presentes en un catalizador heterogéneo es un reto particular y, frecuentemente, el denominador [Q] se sustituye, simplemente, por el área de la superficie del catalizador.

Ciclos catalíticos: la catálisis se basa en un ciclo de reacciones en el que se consumen los reactantes, se forman los productos y se regenera la especie catalítica.

Vida del catalizador: para que un catalizador sea económicamente viable, una pequeña cantidad de él debe sobrevivir durante un número grande de ciclos. Sin embargo, el catalizador puede ser destruído por reacciones laterales del ciclo catalítico principal o por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en las sustancias de partida. Algunos catalizadores se pueden regenerar fácilmente. Por ejemplo, los catalizadores metálicos soportados que se utilizan en las reacciones de reforming. Las partículas metálicas dispuestas en el soporte se pueden limpiar mediante interrupción periódica del proceso catalítico para quemar el carbón acumulado [25].

1.3.3 Catalizadores homogéneos.

Los procesos catalíticos que tienen lugar en un gas uniforme o fase líquida se clasifican como la catálisis homogénea. Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos bien definidos o complejos de coordinación, que junto con los reactivos, se dispersan en el medio de reacción, en este caso los catalizadores están en solución por lo menos con uno de los reactivos. Ejemplos de catalizadores homogéneos: los ácidos minerales y compuestos de metales de transición (por ejemplo, los complejos de rodio carbonilo) en el proceso de síntesis Oxo para la fabricación de isobutilaldehído normal.

1.3.4 Catalizadores biológicos.

Las enzimas son proteínas que catalizan reacciones químicas en los seres vivos, son biocatalizadores porque son producidos por células. Las enzimas conducen o realizan el metabolismo de los seres vivos, es decir, son sustancias que, sin consumirse en una reacción, aumentan notablemente su velocidad. No hacen factibles las reacciones imposibles, sino que solamente aceleran las que espontáneamente podrían producirse. Ello hace posible que en condiciones fisiológicas tengan lugar reacciones que sin catalizador requerirían condiciones extremas de presión, temperatura o pH. Las enzimas usualmente trabajan a 37°C y pH=7 aunque hay que recalcar que hay enzimas que trabajan a condiciones extremas dentro del mismo organismo, sobre todo condiciones de pH por ejemplo las que actúan en el estomago, trabajan a pH's menores a 2.5.

1.3.5 Catalizadores heterogéneos

En un proceso catalítico heterogéneo interviene más de una fase; por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa. Los catalizadores heterogéneos vienen en diferentes formas dependiendo de su uso. Algunas categorías con las que se hace referencia frecuentemente son: metales solos y metales con otros componentes.

Una característica que los hace atractivos es que muchos de estos catalizadores sólidos son robustos a temperaturas altas y, por consiguiente, permiten trabajar en condiciones muy diversas. Otra razón de su amplia utilización

es que no se necesitan etapas adicionales para separar el producto del catalizador. Lo típico es que los reactantes gaseosos o líquidos entren por uno de los extremos de un reactor tubular, pasen por un lecho del catalizador y los productos se recojan en el otro extremo.

Los catalizadores heterogéneos son materiales con un área superficial grande que pueden contener varias fases diferentes y que operan a presiones de 1 atm y mayores. El mecanismo de catálisis heterogénea puede resumirse en un conjunto de etapas elementales, las cuales en principio pueden influir sobre la velocidad de reacción:

- Difusión de los reactivos hacia la superficie
- Adsorción de los reactivos sobre la superficie
- Difusión y reacción de los adsorbatos y especies intermedias sobre la superficie hasta la formación de los productos.
- Desorción de los productos de reacción.
- Difusión de los productos de reacción hacia el seno de la fase inicial de los reactivos.

De acuerdo a estos mecanismos, la afinidad de la superficie catalítica por los reactivos, determinada por la energía de activación y la energía de Gibbs de adsorción, es uno de los aspectos más importantes dentro de los mecanismos de catálisis. La energía de enlace de los reactivos o de las especies intermedias con la superficie del catalizador debe ser lo suficientemente fuerte como para evitar su desorción, pero no tan elevada como para impedir la movilidad de las especies adsorbidas sobre la superficie, desactivarlas para la reacción química o, incluso,

hacer que los productos de reacción queden adsorbidos sobre la superficie, desactivándola para su efecto catalítico [26].

1.3.6 Combustión catalítica

La combustión catalítica es el proceso en el que un combustible reacciona con oxígeno en la superficie de un catalizador a temperaturas entre 350 y 500°C. La combustión puede ser, combustión completa o incompleta.

La combustión completa, sucede cuando los productos de reacción para hidrocarburos son CO_2 y H_2O . Y la combustión incompleta, es en la que los productos inquemados, para hidrocarburos son CO (a esta combustión incompleta se le conoce como combustión de Ostwald) y CO_2 e hidrógeno (a esta combustión incompleta se le conoce como combustión de Kissel).

La combustión catalítica es un método efectivo para la destrucción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles. La oxidación catalítica completa a CO_2 y H_2O a temperaturas moderadas, es una propuesta comercialmente probada [27,28].

Una de las ventajas que tienen los catalizadores es que son selectivos hacia productos deseados, por lo que la selección del catalizador debe ser evaluada para asegurar que se generen en la reacción los productos deseados.

Las principales características que debe poseer el catalizador son [29]:

- Actividad catalítica, la cual debe ser lo suficientemente alta para permitir combustión completa a bajas temperaturas de operación. Así como una alta selectividad hacia CO₂ y baja selectividad hacia productos intermedios de combustión (PICs).
- El soporte debe tener una alta área de superficie, baja caída de presión y resistencia a altas temperaturas.
- El catalizador debe ser lo suficiente estable para permitir un uso prolongado, ser resistente al envenenamiento, así como la capacidad de ser recuperado.

Los catalizadores más utilizados en la destrucción de COV son los metales nobles altamente activos (Pt, Pd Rh y Au), incluso a temperatura ambiente, los óxidos metálicos puros y las mezclas (Co, Ni, Mn, Cu, Fe, La, Ce y Zr), los cuales son algo menos activos pero poseen una mayor estabilidad a altas temperaturas que los metales nobles.

La actividad de los catalizadores es variable dependiendo del compuesto a oxidar y principalmente de la composición del soporte. Los soportes más utilizados son los monolíticos, las fibras y los pellets. En general la gran mayoría de los catalizadores han sido soportados en γ -Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂ [29,31,32,33].

Los catalizadores utilizados han mostrado ser efectivos bajo condiciones de combustión ideales. Algunos autores [31,32,33]; sugieren que existe la necesidad de seguir investigando para desarrollar nuevos catalizadores y superar desventajas en su uso: altas emisiones producidas mientras el catalizador no ha alcanzado aún la temperatura óptima de trabajo, la desactivación del catalizador debido a la obstrucción, envenenamiento y desactivación térmica.

1.3.7 Curvas de encendido o light off.

La curva de ignición o light-off es la curva de combustión que representa la conversión de un compuesto frente a la temperatura. Se llama así porque dada la forma de la curva con un pequeño aumento de la temperatura la conversión aumenta exponencialmente siendo esa la temperatura de encendido [34].

En la Figura 2 se tiene una representación de la curva típica de conversión frente a la temperatura para un proceso de combustión catalítica. En la región de bajas temperaturas el sistema opera bajo control cinético. En este intervalo la actividad específica del catalizador es la determinante. A medida que la temperatura aumenta, llega un momento en que el calor liberado en la reacción de combustión (proceso exotérmico) es tal que se produce el conocido “encendido” de la reacción o light-off. En la región B el proceso es autosuficiente térmicamente, debido a que el calor generado en la reacción aumenta la temperatura del sistema con lo que se incrementa la velocidad de la reacción y por tanto se libera más energía por unidad de tiempo. Se alcanza un punto C donde la velocidad de reacción crece lentamente con la temperatura, es decir, controlan las resistencias difusionales a la transferencia de materia. Si la temperatura sigue aumentando, la combustión en fase homogénea jugaría un papel importante, en este caso el catalizador aceleraría la reacción mediante la formación de radicales libres [35].

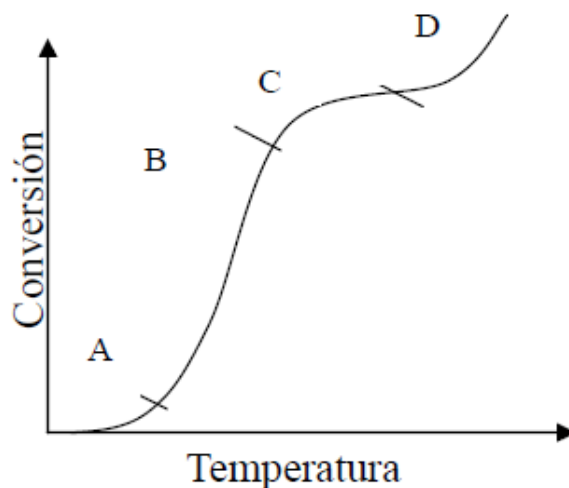


Figura 2. Curva típica para la combustión catalítica. A: inicio, B: light-off, C: transferencia de materia limitante, D: reacción en fase homogénea [36].

La forma de la curva obtenida depende de la cinética de reacción, el transporte de materia y las condiciones de operación del reactor. Cuanto mayor sea la actividad del catalizador mayor será el desplazamiento de la curva de ignición hacia la izquierda, es decir, el catalizador más activo produce mayores conversiones que el menos activo a una misma temperatura de operación. Para un proceso con energía de activación alta, la velocidad de la reacción de combustión es muy sensible a los cambios de temperatura y la curva light-off es más empinada. Al contrario, si las energías de activación son bajas, la pendiente del tramo B de la curva de ignición es menor [34,61].

1.4 Síntesis de catalizadores.

El desempeño de un catalizador depende de las propiedades físicas que son determinadas por el método de preparación. Diversos estudios han demostrado la influencia de la preparación del catalizador en la actividad catalítica [37].

Dentro de las principales propiedades físicas de un buen catalizador está el tamaño de poro, volumen total de poro, área de superficie específica, dispersión y sitios activos. La alta selectividad hacia CO_2 y H_2O , alta actividad catalítica, resistencia al envenenamiento y a las fluctuaciones en las condiciones del proceso, y la estabilidad térmica son características de un buen catalizador. Los catalizadores heterogéneos se producen principalmente por los procesos convencionales (mezclado, impregnación o precipitación), los cuales son similares, sin embargo, la mayor diferencia está en la secuencia de los pasos a seguir. Por otra parte, en los últimos años una de las técnicas de síntesis que ha demostrado ser una de las mejores en la síntesis de catalizadores, es el método de sol-gel [38].

Un catalizador tiene una gran importancia en la industria química, ya que permite la modificación de los COV. Los catalizadores que han mostrado tener una excelente actividad catalítica son los metales nobles (Pt, Pd, Ni) sin embargo son costosos, los óxidos de metales, como el óxido de aluminio son más económicos que los metales nobles, mostrando tener altas conversiones y selectividad hacia CO_2 y H_2O .

1.4.1 Método de impregnación.

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto período de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una

etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo del catalizador que se va a producir [39].

Etapa 1: La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por difusión.

Etapa 2: El secado de los catalizadores impregnados usualmente se realiza a temperaturas entre 50 y 200 °C; durante este periodo, la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se redistribuya por desorción y readsorción. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura.

Etapa 3: El precursor catalítico se convierte a su forma activa, normalmente por calcinación a temperatura por encima de los 200 °C. Si para la activación se requiere también reducción, el proceso se puede llevar a cabo en una atmósfera reductora, por ejemplo, hidrógeno.

Las ventajas de los catalizadores impregnados son: mayor actividad, mejor selectividad, mayor resistencia a la desactivación y mejor resistencia térmica.

1. Mayor actividad; los sitios activos se ubican en la zona más accesible a los reactantes, acorde con la transferencia de masa, energía y con la estequiometría.
2. Mejor selectividad; debido a que se logran tiempos de residencia apropiados para la reacción.

3. Mayor resistencia a la desactivación; en estos casos se protege el agente catalítico de los venenos, los cuales quedan en una capa exterior de soporte libre.
4. Mejor resistencia térmica; no todo el sistema está produciendo energía, la capa de soporte presente permite disipar fácilmente todo el calor y la energía que se produce.

Algunos trabajos, como el realizado por Jozwiak *et al*, mostraron que los catalizadores de cobalto soportados en silica preparados por el método de impregnación presentaron buena actividad catalítica, debido a las propiedades físico-químicas conferidas por la técnica de síntesis [40].

1.4.2 Método de sol-gel.

Sol-gel es un nombre genérico que engloba a una diversidad de técnicas cuyo objetivo es alcanzar un sólido de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. En líneas generales en el proceso sol-gel cabe diferenciar cuatro etapas:

1. Desarrollo de una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de partículas de tamaño inferior a 1 μm .
2. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración, adición de un electrolito desestabilizante.
3. Secado del gel (xerogel).
4. Calcinación del xerogel para obtener el material cerámico.

Así, el objetivo de sol-gel es desarrollar desde las unidades discretas (0.2 μm) que permanecen dispersas en un líquido (lo que define al sol), hasta alcanzar una red tridimensional sólida que se extiende a toda la matriz líquida, que sería la definición del gel. El xerogel está integrado por partículas nanométricas (20-50 nm) y de alta superficie específica (hasta 500 m^2/g).

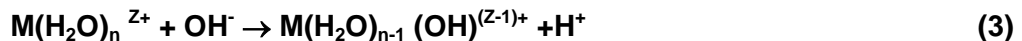
Podemos distinguir entre sol-gel en fase acuosa (precursores ionizados) o, en fase orgánica a partir de alcóxidos (precursores no ionizados). En los dos casos el proceso de obtención de gel comparte el desarrollo de etapas sucesivas e importantes [41]:

Hidrólisis \rightarrow Polimerización \rightarrow Nucleación \rightarrow Crecimiento \rightarrow Aglomeración

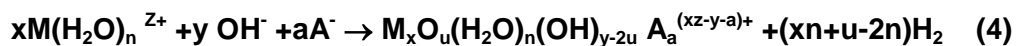
Hidrólisis- Polimerización: en esta etapa se formula el tamaño de las partículas primarias del sólido, conformadas por cadenas químicas polinucleares de los cationes, unidos por puentes químicos oxo, hidroxilo, aqua o cualquier puente de (A^-) anión. La formulación formal de esta reacción utilizada por Pierre es [41]:

1. Gel coloidal (acuoso)

Hidrólisis:



Polimerización:



2. Gel polimérico (alcóxidos)

Hidrólisis:



Polimerización:



Nucleación-crecimiento: en esta etapa se diseña el tamaño de partículas y la distribución de tamaños del sólido neoformado. En general el método de sol-gel obvia los procesos de nucleación heterogénea, que depende de inclusiones extrañas (impurezas o agentes de nucleación introducidos de forma controlada) o inesperados productos primarios de hidrólisis. La nucleación homogénea permite un mejor conformado de partícula y una distribución monodispersa, binodal de las partículas. También se puede controlar el crecimiento de la partícula con el fin de diseñar su forma: ajustando mediante agentes acomplejantes el grado de hidrólisis (hidrólisis forzada), introduciendo de forma selectiva los contraiones o modificando la temperatura para variar los grados de sobresaturación.

Fase aglomerativa de las partículas: en esta etapa se diseña la estructura del sólido final, pretendidamente gel. En esta fase de reunión de partículas de forma ordenada (gel) o no (precipitado), se ponen en juego diferentes fuerzas según la naturaleza de las sustancias. En el caso de coloides acuosos a teoría de DeJaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) explica bien los fenómenos electrostáticos. La interacción repulsiva de tipo electrostático de la capa de contraiones sobre la partícula coloidal presenta una barrera energética que se opone al movimiento browniano y a las fuerzas de interacción de Van der Waals, éstas últimas sólo de interés a muy cortas distancias que evitan la redispersión cuando se ha producido la coagulación. En el caso de coloides orgánicos o acuosos protegidos con orgánicos, los fenómenos estéricos son la fuerza conductora de formación del gel.

Estos fenómenos tienen que ver con la adsorción de moléculas de polímero protector sobre la partícula [41].

Secado del gel (xerogel): En esta etapa el líquido poroso es evaporado de la red del gel en este punto la presión capilar asociada con la interface líquido-vapor dentro de un pequeño poro puede ser muy grande. Por otra parte la presión diferencial a través de poros de diferentes tamaños puede conducir a que la estructura del poro colapse. Para mantener la integridad de la red del gel se minimiza la presión diferencial o la presión capilar. Para un tamaño de poro dado, la presión capilar se puede reducir, usando un solvente con baja tensión superficial y eliminando la interface líquido-vapor con secado supercrítico o secado en frío. Los xerogeles se obtienen a presión atmosférica y temperatura de secado moderada (menor a 100°C). Un aerogel se produce cuando se utilizan temperaturas supercríticas y cuando se seca en frío se forman criogeles.

Calcinación del xerogel: después que es removido el líquido es necesario un tratamiento térmico para convertir el xerogel o aerogel en un material catalítico. Frecuentemente, el calentamiento se realiza en presencia de un gas reactivo, como aire, oxígeno o hidrógeno con el fin de quemar cualquier residuo orgánico o para oxidar o reducir la muestra. Este proceso puede hacer que el material cristalice en diferentes formas estructurales. Los parámetros de este proceso que influyen en las características físicas del material son la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo de calentamiento y el medio gaseoso.

Dentro de las ventajas que presenta el método de sol-gel se encuentran [42]:

1. La alta homogeneidad de partida en la mezcla de los precursores que alcanzan el nivel molecular al mezclarlos en disolución.
2. La elevada pureza de los precursores que permite un control ajustado de nucleación-crecimiento del nuevo sólido y por lo tanto, de tamaño, distribución y forma de las partículas.
3. La disminución de las temperaturas respecto de sus homólogos cerámicos. La espinela se puede obtener con tratamientos de solo 250 °C partiendo de una mezcla de alcóxidos.
4. La posibilidad de controlar el tamaño y distribución de los poros que permiten procesos de intercalación e infiltración de gases y líquidos de gran interés en sistemas de depuración y catálisis.

En cuanto a las limitaciones hay que mencionar que los precursores son a menudo caros (especialmente los alcóxidos) y sensibles a la humedad, limitando la producción a gran escala. El proceso requiere mucho tiempo. Aunque es evitable, es frecuente que se produzcan fracturas del material durante el secado [41].

El método de sol-gel de acuerdo algunos autores confiere mejores propiedades físicas y químicas que otros métodos de síntesis, ya que presentan un mejor desempeño en la combustión [37,20].

1.4.3 Catalizador de alúmina.

Entre los soportes empleados en catálisis heterogénea la alúmina es el más ampliamente usado debido a su bajo costo, la estabilidad de su estructura y principalmente porque puede prepararse con una amplia gama de propiedades texturales. Estos materiales son generalmente preparados por deshidratación de

diversos hidróxidos de aluminio, si el hidróxido es un gel, este se convierte fácilmente a su forma cristalina por calentamiento y/o envejecimiento.

Existen diferentes fases cristalinas de las alúminas. Las más importantes en la catálisis heterogénea son la gamma por su estabilidad y la eta por su acidez. La alúmina es anfótera es decir puede actuar como ácido en medio básico o como base en medio ácido. Además, su punto de fusión es ligeramente superior a los 2000 °C, característica deseable en un soporte, lo que repercute en una mayor estabilidad térmica.

Los usos principales de la alúmina en la catálisis heterogénea son:

1. Como soporte en catalizadores monometálicos, en los que la alúmina no interviene directamente en el mecanismo del proceso catalítico. La fase catalítica se constituye por metales de transición depositados en gamma alúmina o theta alúmina. El papel de la alúmina es diluir y dispersar homogéneamente los metales, así como estabilizar la dispersión metálica contra la aglomeración y la sinterización. Esto es de utilidad en los convertidores catalíticos empleados en automotores o en la reducción selectiva de NOx.
2. Como catalizador activo, ya que la alúmina posee propiedades adsorbentes y es capaz de activar ciertos enlaces tales como: hidrógeno-hidrógeno, carbono-hidrógeno, y carbono-carbono. La isomerización esquelética de alquenos, y la deshidratación de alcoholes a éteres o alquenos son algunos ejemplos donde la alúmina tiene aplicación [43,44].
3. En catalizadores bifuncionales (co-catalizador) en los cuales los sitios de la fase metálica activa y sitios del soporte se requieren para el mecanismo de reacciones catalíticas. Como ejemplo se tiene la reformación catalítica de

gasolinas donde generalmente el Pt es el 0.35 % en peso de la fase activa, asociado o no a otro metal, que es dispersado en gamma alúmina. Además, se adiciona cloro como promotor de la acidez del óxido de aluminio.

Como ya se mencionó las fases con mayor actividad catalítica son la gamma alúmina y la eta alúmina. El proceso de transición de fases del óxido de aluminio [46] se presenta en la Figura 3.

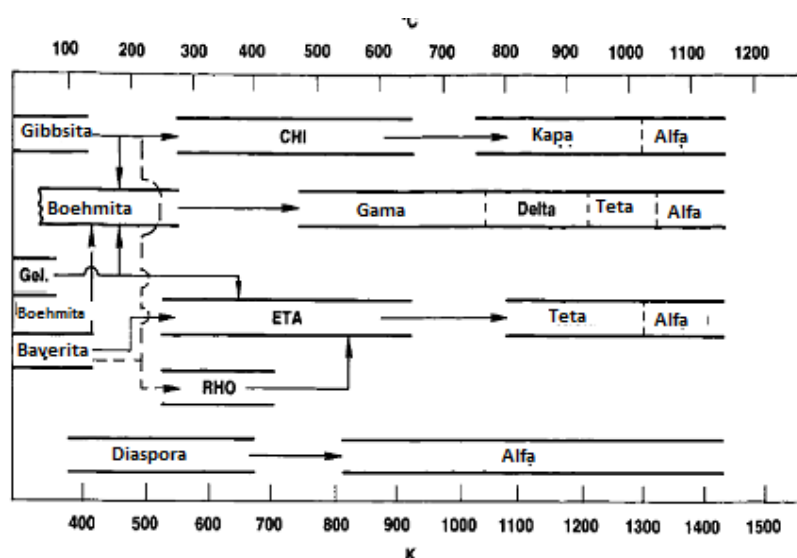


Figura 3. Fases de transición de las alúminas [46].

Una de las ventajas de la alúmina es que no se reduce con hidrógeno y que aunado a su alta temperatura de fusión permite la activación de la fase metálica de los catalizadores usando hidrógeno a altas temperaturas. La actividad y acidez máxima de estos materiales se obtiene a temperaturas de 400-700 °C, en este intervalo de temperaturas existe un balance entre los sitios Brönsted y Lewis. Las alúminas requieren de cierta cantidad de agua en su estructura en forma de hidróxidos para ser más eficientes catalíticamente.

Las alúminas que están totalmente hidratadas contienen acidez tipo Brönsted y pequeña cantidad de tipo Lewis. La γ -alúmina es un óxido anfotérico, exhibe acidez de Brönsted, acidez de Lewis y basicidad de Lewis, es un material mesoporoso, con áreas superficiales específicas entre 50 y 300 m²/g [47], el área elevada es importante porque facilita la dispersión del componente activo y la estabilidad [48].

La γ -Al₂O₃ tiene estructura de espinela, los átomos de oxígeno forman una red cristalina cúbica centrada en la cara (CCF), iones Al⁺³ ordenados en sitios octaédricos e iones Al⁺² desordenados en sitios tetraédricos, lo que genera la distorsión del tetraedro formándose un material anisotrópico. Los grupos OH⁻ que son removidos durante la calcinación a alta temperatura de la gibbsita o bohemita, crean coordinaciones de cationes superficiales insaturados, siendo las coordinaciones de aluminio más aceptadas los cationes tetraédrico Al^{IV}, octaédrico Al^{VI} y pentaédrico Al^V.

La presencia de altas cantidades de Al^V en la superficie se relaciona con baja cristalinidad y alta área superficial. Estos cationes y los aniones presentes en la superficie pueden actuar como ácidos o bases de Lewis respectivamente. Los sitios ácidos más fuertes son los cationes superficiales Al^{IV} ubicados preferentemente en configuraciones cristalográficas defectuosas y son los responsables de la alta actividad catalítica de la γ -Al₂O₃ [49]. Todas estas características explican el porqué del amplio uso de la alúmina como catalizador en catálisis [50,51].

1.5 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización tienen como objetivo aportar información no sólo sobre las características estructurales y texturales de los materiales, sino también de las características de los centros activos. Es importante conocer las propiedades físico-químicas de los catalizadores dado que la actividad catalítica puede ser explicada en base a esas características.

A continuación se da una breve descripción de las diferentes técnicas que se emplearon para la caracterización de los catalizadores con el objetivo de conocer la composición química, el compuesto formado y la fase presente, así como la morfología y el área de la superficie del catalizador para conocer la posible dispersión de la fase activa.

1.5.1 Métodos térmicos.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado.

Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En el análisis dinámico, la masa de la muestra (m) se calienta a una velocidad constante de acuerdo a un programa lineal basado en la temperatura o el tiempo (Figura 4). La extensión del intervalo de reacción, la forma de la curva y la naturaleza de los gases liberados proporcionan información sobre la naturaleza de la muestra y su estabilidad térmica.

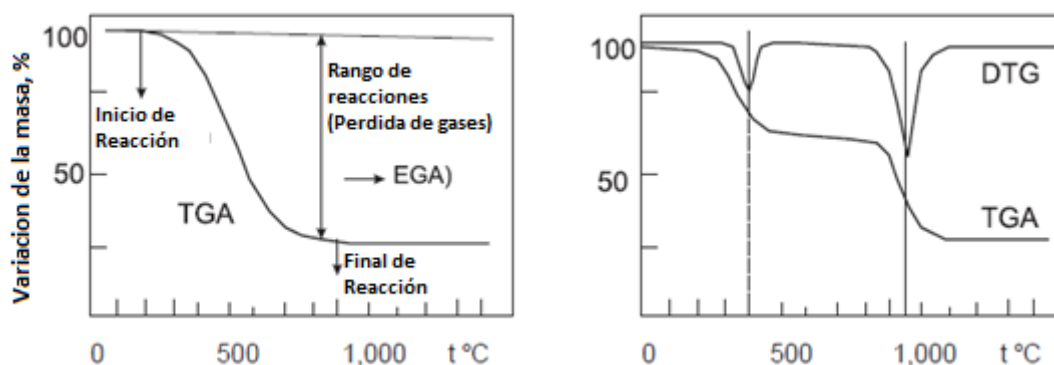


Figura 4. Principio del análisis termogravimétrico $M = f(t)$ (a la izquierda) y la comparación con termogravimetría diferencial $dm/dt = f(t)$ (a la derecha) [45].

Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo y cuánto una muestra pierde o gana peso, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

1.5.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA).

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente.

En la Figura 5 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial [52].

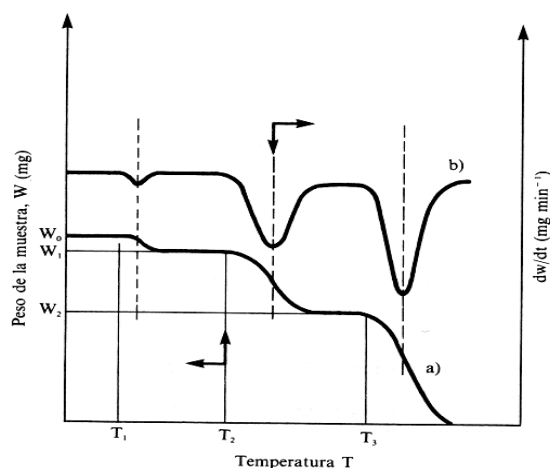


Figura 5. Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo) [52].

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

Un ejemplo es el termograma de la Figura 6 [52], que se ha obtenido al aumentar la temperatura del oxalato cálcico monohidratado puro ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las regiones horizontales perfectamente definidas corresponden a los intervalos de temperatura en los que los compuestos de calcio son estables. La Figura 6 ilustra una de las aplicaciones más importantes de la termogravimetría que es el establecimiento de las condiciones térmicas necesarias para obtener la forma pura adecuada para la determinación gravimétrica de una especie.

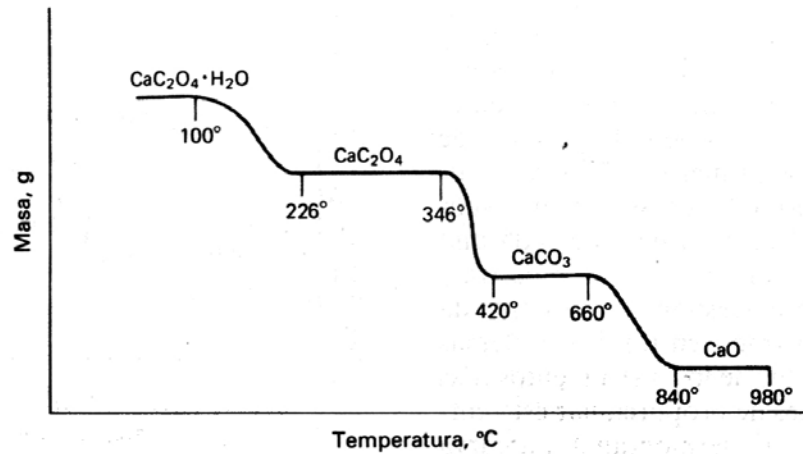


Figura 6. Termograma del oxalato cálcico monohidratado [52].

1.5.1.2 Análisis térmico diferencial (DTA).

Mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas. El esquema de la Figura 7 describe un sistema sencillo para realizar análisis térmico diferencial [53].

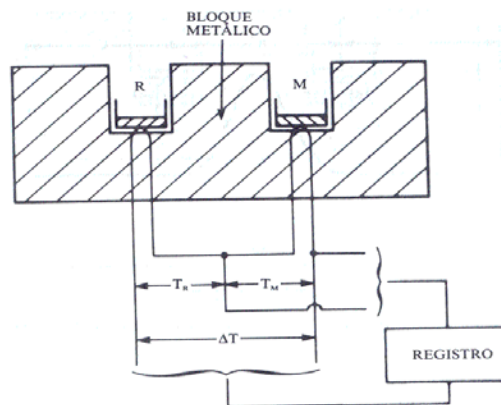


Figura 7. Esquema que representa un dispositivo simple para realizar análisis térmico diferencial. [53]

El sistema puede estar formado por un bloque metálico (que no sufra ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar) dentro de un horno. En dicho bloque existen dos pocillos donde se colocarían la muestra a analizar (M) y un material de referencia (R) respectivamente.

El material de referencia debe ser un material, al igual que el bloque metálico que no presente ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar. Sobre el pocillo de referencia se coloca un termopar que indicará en todo momento la temperatura programada (TR) y sobre el pocillo de muestra un termopar que permita medir la temperatura de esta (TM), de manera que en todo momento la diferencia de temperaturas ($DT=TR-TM$) existentes entre la temperatura de la muestra (TM) y la de la referencia se esté midiendo. Si se tiene un programa de temperaturas que implique el calentamiento del bloque metálico. Al principio si la muestra no sufre ninguna transformación la energía suministrada por el horno se emplea simplemente para aumentar la temperatura tanto de la muestra como la de referencia por lo que la temperatura en ambos pocillos será la misma y la diferencia de temperatura nula. Si se registra la diferencia de temperaturas en función de la temperatura programada se deberá observarse una línea paralela al eje de abscisas con valor cero. Si en un momento dado del programa de temperaturas la muestra experimenta alguna transformación (por ejemplo una fusión) la energía aportada por el horno se empleará para llevar a cabo la fusión en lugar de emplearla para aumentar la temperatura de la muestra (Figura 8), mientras que la temperatura de la referencia seguiría aumentando según la rampa de temperaturas programada [53].

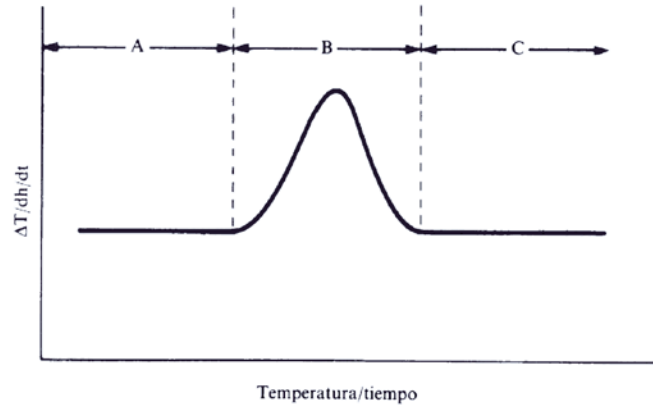


Figura 8. Termograma obtenido por análisis térmico diferencial [53].

En este caso la traza generada por la diferencia de temperaturas, ΔT , debería ser tal que se observara un aumento hasta llegar al punto en el que la velocidad de la transformación fuera máxima para finalmente disminuir y recuperar la línea base en el valor cero al terminar la transformación (ver Figura 8). En este caso se observa una curva endotérmica debido a que la transformación implica absorción de energía. En el supuesto de que la transformación implicara un desprendimiento de energía, por ejemplo, una cristalización, se obtendría un pico hacia abajo exotérmico.

Las aplicaciones más comunes del análisis térmico diferencial son:

1. Determinación de cambios de fase:
Fusión, cristalización, sublimación, cristal A-cristal B.
2. Estudios de reacciones químicas
3. Estudios de procesos de desorción

Estos equipos suelen ser muy sensibles a la hora de obtener temperaturas a las cuales se producen las transformaciones, sin embargo, a no ser que estén convenientemente calibrados, no permiten obtener los valores de energía (entalpías) asociados a dichas transformaciones. Los equipos que permiten obtener estas energías son los denominados calorímetros.

1.5.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX) es una de las herramientas más potentes para la rápida determinación cuantitativa de los elementos, en muestras complejas, con la adecuada corrección de los efectos de la matriz [54].

La espectrometría de fluorescencia de rayos X, es en muchos sentidos similar a la espectroscopia de emisión atómica (EEA), que ha sido ampliamente utilizada. Esta técnica se basa en la excitación por radiación electromagnética de niveles energéticos profundos de los átomos que componen una muestra. La desexcitación de los átomos ionizados produce la radiación característica de los elementos presentes en la muestra. La energía de esta radiación identifica los distintos componentes del material irradiado (análisis cualitativo), y su intensidad permite determinar sus concentraciones respectivas (análisis cuantitativo) [55].

Los espectros de fluorescencia de rayos X están calibrados normalmente para expresar estas concentraciones en partes por millón (ppm). La técnica implica la excitación de los electrones de las capas internas del átomo, cerca del núcleo, con lo cual resulta la emisión de luz visible.

Sus mayores ventajas son su especificidad y simplicidad. La especificidad es debida a que los rayos X emitidos contienen relativamente pocas líneas por lo que es poco frecuente que existan interferencias entre los distintos elementos. La simplicidad del método proviene principalmente de que los resultados son relativamente independientes del estado físico de las muestras, un líquido o un sólido (o incluso un gas si la concentración es suficiente), por lo que no se requiere ninguna preparación especial de la muestra. Además el método no es destructivo, de modo que la muestra no sufre ninguna modificación en el proceso de análisis [56]. La utilización de esta técnica permite medir partículas finas así como partículas de mayor tamaño, limitación que tiene el resto de técnicas de espectrometría.

1.5.3 Difracción de rayos X.

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10^{-6} mmHg). Los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. La mayor parte de la energía de los electrones, aproximadamente un 98 %, se transforma en calor y es por eso que es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua que circule a su través. Normalmente los ánodos son de cobre.

Los rayos X son emitidos desde el ánodo en todas las direcciones posibles pero sólo se usa un haz estrecho que forma un ángulo de unos 3 a 6 ° con la

prolongación plana de la cara del anticátodo y que pasa a través de una ventana constituida por una sustancia de muy bajo coeficiente de absorción a la radiación utilizada, normalmente de Be.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo (θ), de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción (θ).

La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados.

Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ . Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, la ecuación (7) indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos x difractado (θ).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } (\theta) \quad (7)$$

Siendo

n : Un número entero.

λ : La longitud de onda de los rayos X.

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

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

Esta técnica puede utilizarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra:

- Difracción de polvo cristalino.
- Difracción de monocristal.

Dada la naturaleza de las muestras se ha utilizado la difracción de polvo cristalino y el difractómetro está configurado según la geometría de Bragg-Brentano.

La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es:

- Espaciado interplanar.
- Índices de Miller de las reflexiones,
- Dimensiones de la celda y del tipo de red,
- Intensidad relativa de las difracciones,
- Identificación cualitativa de los compuestos cristalinos,
- Análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- Determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos *Joint Committee on Powder Diffraction Standards of International Center for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD) del año 2000. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades,

espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño de cristal.

La ecuación (8), es la ecuación de Scherrer que da este valor [57]:

$$dp = k \lambda / (B \cos\theta) \quad (8)$$

Donde:

dp es el diámetro del cristalito.

λ es la longitud de onda de la radiación.

θ es el ángulo de difracción.

k es la constante de Scherrer, donde el valor fue obtenido a partir de $2 (\ln 2 / \pi)^{1/2} = 0.9$ [57].

La difracción de rayos X permite también hacer un análisis cuantitativo de las fases detectadas de mezclas multicomponentes con una versión modificada del programa computacional de Rietveld de Bish y Howard. Este método no requiere medidas de datos de calibración ni utilización de un estándar interno. Únicamente es necesaria la estructura cristalina aproximada de cada fase de interés en la mezcla. El uso de un estándar interno permite la determinación del contenido total de fase amorfa en la mezcla. El análisis de mezclas sintéticas dieron resultados de gran precisión, con errores generalmente menores a un 1%.

1.5.4 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. A nivel general, un microscopio electrónico difiere de uno óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que ésta, es proporcional a la longitud de onda λ de la descarga incidente. Así cuanto menor es la λ , menor es el tamaño que podemos diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie.

Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen. Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0,17 y 0,05 Å.

El análisis de este tipo de radiación emitida desde la muestra puede producir identificación cualitativa e información elemental cuantitativa de regiones de

muestra normalmente de 1 μm de diámetro y 1 μm de profundidad bajo condiciones de operación normal [58].

Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases. Todos estos datos que se obtienen pueden correlacionarse con el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores.

1.5.5 Fisorción de nitrógeno.

La técnica de fisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si se cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones y por tanto las limitaciones de la técnica es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores.

La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol^{-1} . Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que

depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción.

Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, nos permiten también calcular la superficie total interna (poros), volumen de poro y distribución de tamaño de poros

En la literatura sobre el tema se encuentran múltiples isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 9). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT3, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

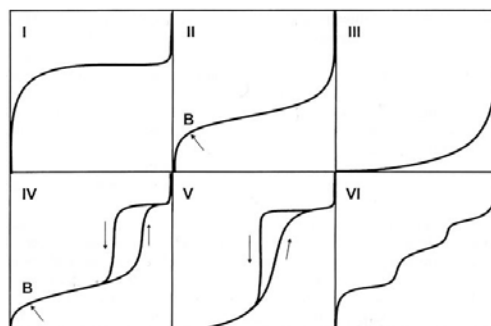


Figura 9. Los seis tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC [59].

Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N₂ en un recipiente que contiene el adsorbente.

El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10⁻⁴ torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido.

La caracterización de textura de un sólido, considera dos aspectos relacionados entre sí, la superficie específica y la porosidad. La superficie específica (S_g) de un sólido representa el área que el material posee por cada gramo de sustancia, en sólidos porosos el valor de S_g, generalmente se expresa en unidades de (m²/g). La existencia de poros o cavidades en ciertos tipos de sólidos, les confiere a estos, grandes valores de superficie específica, así materiales como

las zeolitas pueden presentar valores de S_g de 600 a 700 m^2/g , y los carbones activados pueden llegar a tener valores de S_g de más de 2000 m^2/g .

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros [59], según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos:

- Microporo: inferiores a 20 Å
- Mesoporo: de 20 a 500 Å
- Macroporo: mayores de 500 Å

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer-Emmet-Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

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

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación (9):

$$P/V(P_o - P) = [1/(V_m C)] + [(C - 1)/(V_m C)] P/P_o \quad (9)$$

Donde:

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

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

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

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

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET) se obtiene, una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), a partir de la ecuación (10).

$$S = V_m N_A a_m / m V_o \quad (10)$$

Donde:

N_A = es el número de Avogadro,

V_o = es el volumen molar del gas

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

m = masa de la muestra adsorbible.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utiliza los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He) comprendidas entre 5 y 20 %. Representando P/P_o frente a $P/[V(P-P_o)]$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (9) se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m . El área superficial S (m^2g^{-1}) se obtiene a partir de la ecuación (10) con el valor calculado de V_m y tomando 0.162 nm^2 como sección de la molécula de N_2 .

2 CAPITULO: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

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

2.1 Hipótesis.

El catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopado con Fe por el método de sol-gel comparado contra el método de impregnación, presenta mejor actividad catalítica, en la combustión del tricloroetileno.

2.2 Objetivo.

Comparar y evaluar la actividad catalítica del catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe por el método de sol-gel contra el método de impregnación en la combustión del tricloroetileno, midiendo el desempeño con base al porcentaje de degradación del solvente y la selectividad hacia los productos CO_2 , CO , Cl_2 y HCl , considerando sus propiedades de textura (morfología, área de superficie específica, dispersión del Fe, tamaño de cristalito) mediante la caracterización.

2.3 Objetivos particulares.

1. Sintetizar el catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe mediante el método de sol-gel y por el método de impregnación.
2. Caracterización de los catalizadores para determinar las propiedades físicas y los cambios estructurales y textura que adquiere el catalizador con la adición de Fe por ambos métodos de síntesis, utilizando las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial, (DTA), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX) y fisisorción de nitrógeno.
3. Montar un sistema catalítico experimental para el estudio de la combustión catalítica del tricloroetileno en aire.
4. Evaluar la actividad catalítica del catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopada con Fe mediante el método de sol-gel e impregnación.
5. Comparar la selectividad hacia CO_2 , CO, Cl_2 y HCl de los catalizadores preparados con el método de sol-gel e impregnación.

3 CAPITULO: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

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

3.1 Síntesis de catalizadores.

Se sintetizó alúmina pura y alúmina dopada con 0.5 % de Fe_2O_3 mediante el método de sol-gel, el cual es considerado una de las mejores técnicas en la síntesis de catalizadores, obteniendo buenos resultados (alta homogeneidad a nivel molecular, alta pureza, partículas de tamaño submicromico, mayor área de superficie) en la preparación de algunos de ellos por esta vía [112, 20].

El método de sol-gel es empleado para obtener óxidos metálicos, es económico y relativamente fácil. Es un proceso de multietapas que involucra procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, polimerización, secado y densificación.

Se sintetizó el catalizador de alúmina dopada con 0.5 % de Fe_2O_3 por el método de impregnación, el cual implica la preparación de un sol hidratado de

alúmina, y después se realiza el proceso de impregnación, el cual consiste en tres etapas, primero una impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por cierto periodo de tiempo, segundo; el secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y tercero la activación del catalizador por calcinación.

En la Tabla 1 se presenta el nombre de los catalizadores sintetizados, el método utilizado y su abreviatura de identificación.

Tabla 1. Identificación de catalizadores sintetizados.

Nombre del catalizador	Método	Identificación.
Alúmina pura	Sol-Gel	A
Alúmina dopada con 0.5 % Fe ₂ O ₃ .	Sol-Gel	AFSG
Alúmina dopada con 0.5 % Fe ₂ O ₃ .	Impregnación	AFI

3.1.1 Reactivos y materiales.

- Nitrato de aluminio Al(NO₃)₃·9H₂O. PM 375.14, CAS 7784-27-2, SIGMA-ALDRICH, Batch 11314EH.
- Hidróxido de amonio (NH₄OH) 5 M PM: 35.05, ALDRICH CHEMISTRY, solución 5M en H₂O, Batch 05722A.
- Acetato de hierro Fe(CH₃COO)₂ PM: 173.94, CAS 3094-87-9, ALDRICH 339199-100
- Agua destilada, proporcionada por la Facultad de Ciencias Químicas.
- Matraz de 3 bocas.

- Agitador magnético el cual está ubicado en el laboratorio de Ingeniería Química de la FCQ de la UANL.
- Estufa ubicada en el laboratorio de Ingeniería Química de la FCQ de la UANL.
- Mufla de temperatura programada, Furnace 47900, marca Barnsted Thermolyne, ubicado en el Laboratorio de Vía Húmeda y Sol Gel, de la FCQ de la UANL.
- Balanza analítica ubicada en el laboratorio de Ingeniería Química de la FCQ de la UANL.

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

- Se sintetizaron 6.53 g del catalizador alúmina (A), los precursores utilizados fueron el nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amonio (NH_4OH).
- Para la hidrólisis se utilizaron 48.08 g de cada uno de los precursores ya mencionados y se colocaron dentro de un matraz de 3 bocas el cual previamente tenía 600 ml de agua (H_2O), posteriormente se agregó un exceso de hidróxido de amonio (NH_4OH) para ajustar el medio a $\text{pH} = 9$, una vez realizada la polimerización, se dejó durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética, para la formación del gel (Figura 10).
- Una vez obtenido el gel, siguió la etapa de secado, el cual fue realizado a $80\text{ }^\circ\text{C}$ en una manta de calentamiento, formándose el xerogel.
- Del xerogel obtenido se tomó una cantidad de muestra para realizar las pruebas de TGA/DTA y el resto fue calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 6 horas, en una mufla de temperatura programada de acuerdo a la Figura 11 y Tabla 2.

- El catalizador obtenido fue molturado en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo que se tamizó con malla número 60.
- Finalmente se realizó las pruebas de combustión y la caracterización del material.



Figura 10. Síntesis de alúmina

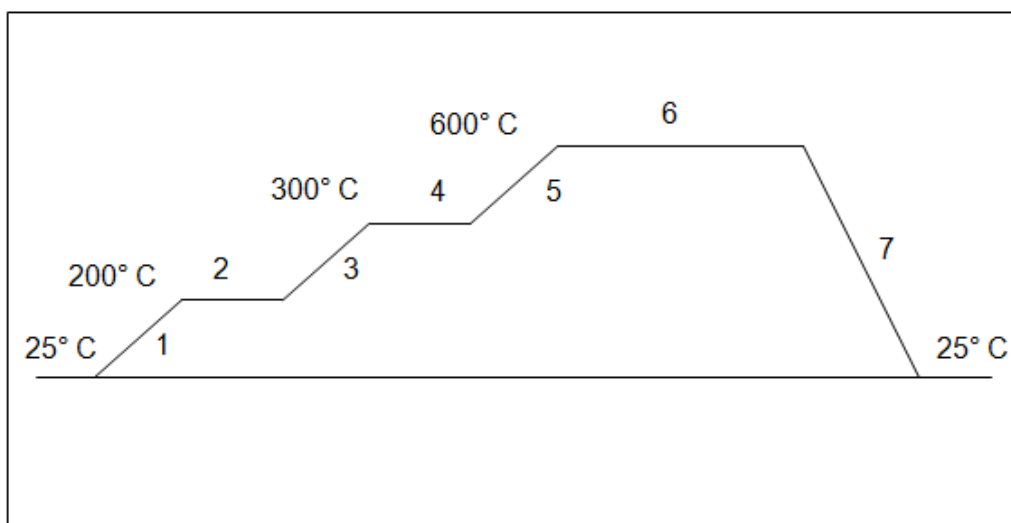


Figura 11. Ciclo de calcinación para los catalizadores sintetizados. Los números corresponden al ciclo de acuerdo a la Tabla 2.

Tabla 2. Ciclo de calcinación.

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

En la Figura 12 se muestra el procedimiento de síntesis del catalizador de alúmina por el método de sol-gel

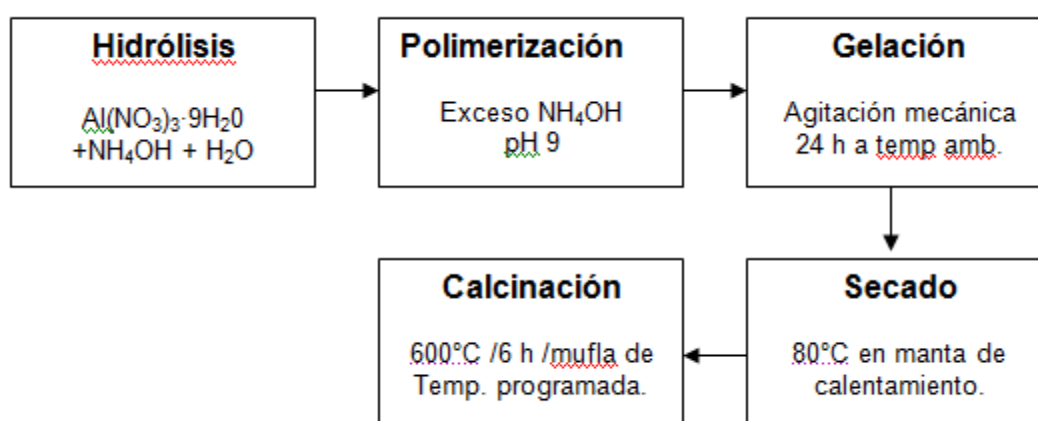


Figura 12. Diagrama de flujo de la síntesis de alúmina por método de sol-gel.

3.1.3 Síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe₂O₃ por el método de sol-gel.

- Se sintetizaron 6.53 g del catalizador alúmina dopada con 0.5 % Fe₂O₃ (AFSG), los precursores utilizados fueron el nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O) e hidróxido de amonio (NH₄OH).
- Para la hidrólisis se utilizaron 48.08 g de cada uno de los precursores ya mencionados y se colocaron dentro de un matraz de 3 bocas el cual previamente tenía 600 ml de agua (H₂O).
- Se agregaron 0.080 g de acetato de hierro (Fe(CH₃COO)₂) y 400 ml de agua (H₂O), y posteriormente un exceso de hidróxido de amonio (NH₄OH) para ajustar el medio a pH = 9, una vez realizada la polimerización, se dejó durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética, para la formación del gel.
- Una vez obtenido el gel, se prosiguió al secado, cual fue realizado a 80 °C en una manta de calentamiento, para obtener el xerogel.
- Del xerogel obtenido se tomó una cantidad de muestra para realizar las pruebas de TGA/DTA y el resto fue calcinado a 600 °C durante un periodo de 6 horas, en una mufla de temperatura programada de acuerdo a la Figura 11 y Tabla 2.
- El catalizador obtenido fue molturado en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo el cual fue tamizado con malla número 60.
- Finalmente se realizó la caracterización del material y las pruebas de combustión.

En la Figura 13 se muestra el procedimiento de síntesis del catalizador de alúmina dopada con Fe por el método de sol-gel.

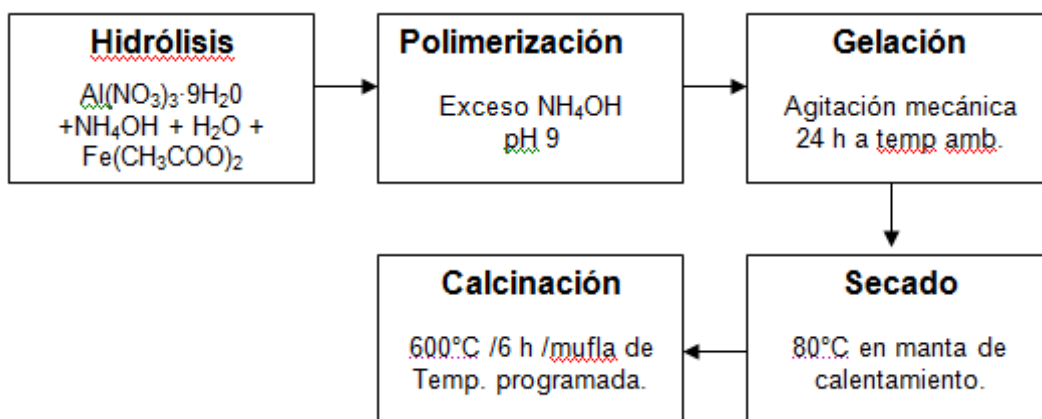


Figura 13. Diagrama de Flujo de la síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe₂O₃ por el método de sol-gel.

3.1.4 Síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe₂O₃ por el método de impregnación.

- Se sintetizaron 6.53 g de alúmina pura por el método de sol-gel, de acuerdo a lo descrito en el punto 3.1.2.
- Se tomó el dato real en gramos de la alúmina obtenida para hacer los cálculos y preparar la solución de acetato de hierro (Fe(CH₃COO)₂) disuelto en agua destilada (H₂O), para tener un porcentaje final en peso de 0.5 % de óxido de hierro (Fe₂O₃).
- Se impregnó el catalizador de alúmina en la solución de acetato de hierro durante 1 hora, para luego pasar a la etapa de secado, el cual fue realizado a 80 °C en una plancha de calentamiento.
- Del polvo obtenido se tomó una cantidad de muestra para realizar las pruebas de TGA/DTA y el resto fue calcinado a 600 °C durante un periodo de 6 horas, en una mufla de temperatura programada de acuerdo a la Figura 11 y Tabla 2.

- El catalizador obtenido fue molturado en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo el cual fue tamizado con malla número 60.
- Finalmente se llevó a cabo la caracterización del material y las pruebas de combustión.

En la Figura 14 se muestra el procedimiento de síntesis del catalizador de alúmina dopada con Fe por el método de impregnación.

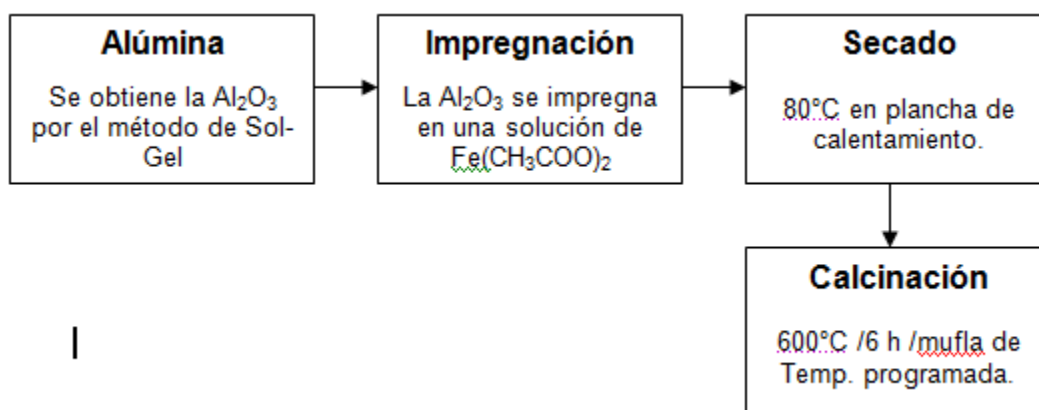


Figura 14. Diagrama de flujo de la síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe₂O₃ por el método de impregnación.

3.2 Caracterización de catalizadores.

La caracterización de los catalizadores de A, AFSG, AFI fue realizada con la finalidad de determinar su comportamiento térmico, composición, identificar su fase cristalina y sus propiedades de textura. Para esto se emplearon las técnicas de análisis térmico (TGA/DTA), difracción de rayos X (DRX), espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX), fisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA/DTA).

Mediante esta técnica se analizaron los procesos térmicos (exotérmicos o endotérmicos) presentes en el catalizador para poder asociarlos con los eventos tales como evaporación, deshidratación, descomposición, conversión y cambio de fase.

Para la caracterización de los catalizadores A, AF-SG y AF-I por la técnica de DTA/TGA, se tomó una muestra del xerogel una vez terminada la etapa de secado. Posteriormente las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Cerámica de la Escuela de Graduados de la FCQ de la UANL donde fueron analizadas. El equipo que se utilizó fue un analizador térmico diferencial/termogravimétrico, marca TA instruments, modelo SDT 2960, serie 2960-172, bajo las condiciones de rampa 5°C/min hasta 1000°C, atm de aire extraseco 100 ml/min.

3.2.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX).

Para la caracterización de los catalizadores AFSG y AFI las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Análisis Químicos de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S. A. de C. V. para la determinación del % óxido de hierro presente.

Los catalizadores AFSG y AFI fueron calentados a 950 °C para luego ser analizados en un equipo de tipo secuencial con tubo de rayos x de ánodo de rodio, marca RIGAKU, modelo: 3270.

3.2.3 Difracción de rayos X (DRX).

Para la caracterización por difracción de rayos X, una vez que los catalizadores A, AFSG y AFI fueron calcinados a 600 °C durante 6 horas, en una mufla de temperatura programada, las muestras se molturaron hasta obtener un polvo fino homogéneo y se tamizaron con malla número 60. En esta forma el enorme número de pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y por lo tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la reflexión para todos los espacios interplanares posibles [62].

Las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Cerámica de la Escuela de Graduados, FCQ, UANL para su análisis. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos x, marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012; las condiciones a las que se corrieron las pruebas fueron escala 2 Teta, empezando en 5 ° y finalizando en 110 °, tipo de paso 0.020 ° y tiempo de paso 4 segundos, temperatura 25 °C.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para la caracterización de los catalizadores A, AFSG y AFI, el tamaño de los polvos a analizar oscilaban entre 250 μm a 425 μm . La morfología en la superficie de las diferentes muestras fue estudiada por medio de un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova Nano SEM200, a un voltaje de aceleración de hasta 20 kV con una resolución de 1 μm .

Los estudios de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer), fueron llevados a cabo en un equipo acoplado marca EDAX GENESIS XM4 con el fin de obtener la composición elemental de los catalizadores. Los análisis fueron realizados en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT).

3.2.5 Fisorción de nitrógeno.

Las muestras fueron analizadas en un equipo AUTOSORB-1 de Quantachrome Automated Gas Sorption System Report, ubicado en el laboratorio de vía húmeda y sol-gel, de la FCQ de la UANL. Previo al procedimiento experimental, se limpió la superficie del sólido desgasificándola a 153 °C. En la Tabla 3 se muestran las condiciones de trabajo para los catalizadores.

Tabla 3. Condiciones de prueba para fisorción de nitrógeno.

	A	AFSG	AFI	Unidad
Peso del catalizador	0.093	0.096	0.101	g
Tiempo de desgasificación	70.9	140.6	15.9	h
Tiempo de análisis	291	274.4	311.3	min

3.3 Pruebas de combustión catalítica.

El desempeño de los catalizadores dopados con hierro preparados por el método de sol-gel e impregnación en la degradación del TCE fue evaluado en un equipo de combustión catalítica, ubicado en el laboratorio de ingeniería química 1. En la Figura 15 se muestra el diagrama del equipo de combustión catalítica que se utilizó.

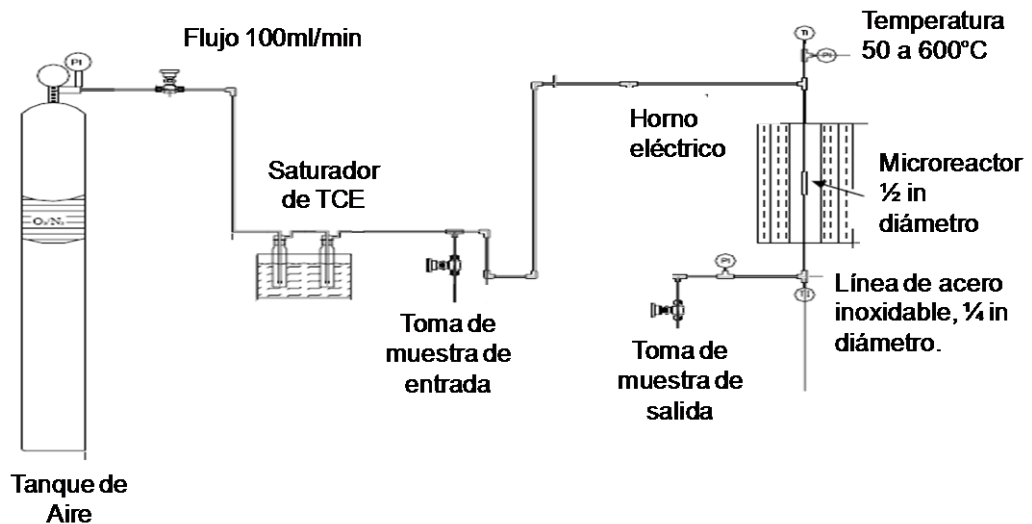


Figura 15. Equipo de combustión catalítica.

La oxidación del TCE se llevó a cabo en un microreactor de lecho empacado de ½ pulgada de diámetro (1.27 cm) y 10 cm de largo, a presión atmosférica. El reactor cuenta con un serpentín de calentamiento a su alrededor para homogeneizar la temperatura, además de estar encaquetado en un horno eléctrico hecho de fibra cerámica ($Al_2O_3-SiO_2$).

En la entrada y salida del reactor, hay termopares tipo K que están acoplados con un lector multicanal, para medir la temperatura. La línea de tubería es de ¼ de pulgada de acero inoxidable (0.63 cm) y cuenta con accesorios como válvulas, manómetros y mantas de calentamiento que se colocaron alrededor del puerto de muestreo. Además cuenta con un tanque de aire, serpentín de enfriamiento y saturadores con burbujeo.

El procedimiento experimental consistió en colocar 1 g del catalizador (sílice en el caso de la combustión térmica) en el reactor, posteriormente se hizo pasar una corriente de aire con un flujo de 100 ml/min por el serpentín de enfriamiento y por el saturador de burbujeo que contiene el TCE. La alimentación del vapor del TCE usada fue entre 1000 ppmv a 2000ppmv, y en el reactor se llevó a cabo la combustión a temperatura de 50 °C a 600 °C con intervalos de 50 °C.

Se tomaron muestras en la entrada y salida del reactor para cuantificar la concentración del tricloroetileno y de esta manera determinar el porcentaje de degradación [99].

(11)

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

Para la determinación de la concentración de TCE, la muestra tomada antes o después de pasar por el reactor, se inyectó en un cromatógrafo de gases modelo HP5890 serie II con detector de ionización de flama (FID) [99] equipado con una columna capilar HP modelo DB-624, con un diámetro interior de 0.32 mm.

Se determinaron las selectividades hacia CO y CO₂, mediante un analizador de CO y CO₂ modelo 20, marca California Analytical, instruments, inc., que fue colocado a la salida del reactor para la medición de éstos. El porcentaje de selectividad se determinó de la siguiente manera [109]:

$$\% \text{ Selectividad CO}_2 = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} \times 100 \quad (12)$$

$$\% \text{ Selectividad CO} = \frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{CO}_2} \times 100 \quad (13)$$

Para la selectividad de Cl₂ y HCl, el efluente del gas se burbujeó en una solución de NaOH 0.0125 N. La concentración de Cl₂ fue determinada por el método colorimétrico del *N,N*-diethyl-*p*-fenildiamina (DPD), usando un equipo DR-890 marca HACH, método 8167. La concentración de cloruros en solución fue cuantificada por titulación con AgNO₃ 0.03 N con K₂CrO₄ como indicador (Método de Mohr) [109]. El porcentaje de selectividad se determinó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Selectividad } \text{Cl}_2 = \frac{2\text{Cl}_2}{\text{HCl} + 2\text{Cl}_2} \times 100 \quad (14)$$

$$\% \text{ Selectividad HCl} = \frac{\text{HCl}}{\text{HCl} + 2\text{Cl}_2} \times 100 \quad (15)$$

3.4 Seguridad y disposición de residuos.

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

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

Los vapores y gases contaminantes que resultaron de las pruebas de combustión se colectaron en una solución de NaOH 0.0125 N para el análisis de cuantificación de Cl₂ y HCl, los residuos generados en esta etapa y los residuos líquidos con TCE fueron depositados en el colector tipo "E" para sustancias tóxicas, orgánicas y cancerígenas, de acuerdo al reglamento de residuos peligrosos de la F.C.Q. de la U.A.N.L.

Durante las pruebas de selectividad hacia CO₂ y CO los vapores y gases generados fueron extraídos por la campana con la que cuenta el equipo.

4 CAPITULO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de las pruebas experimentales tratadas en el capítulo anterior. Primero se muestran los resultados de los análisis termogravimétrico y térmico diferencial, TGA/DTA por sus siglas en inglés, obtenidos a partir de los xerogeles de A, AFSG y AFI.

Una vez sintetizados los catalizadores se realizó la caracterización con la finalidad de determinar la composición química así como identificar la fase cristalina y sus propiedades de textura. Para esto se emplearon las técnicas de espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónico de barrido (MEB) y fisisorción de nitrógeno, cabe señalar que los resultados obtenidos para los catalizadores A, AFSG y AFI fueron comparados contra la γ -alúmina comercial Ketjen (AC).

En esta misma sección se muestran los resultados obtenidos en el desempeño catalítico de los catalizadores A, AFSG y AFI comparados contra la AC y la combustión térmica en la degradación del tricloroetileno en un rango de temperatura entre 50 °C a 600 °C con intervalos de 50 °C y su selectividad hacia los productos finales CO₂, CO, Cl₂ y HCl.

4.1 Análisis termogravimétricos (TGA/DTA).

Los análisis térmicos fueron realizados a partir del xerogel una vez que se terminó la etapa de secado a 80 °C durante la síntesis del catalizador por el método sol-gel e impregnación, esto con la finalidad de determinar las condiciones del tratamiento térmico de la calcinación para los catalizadores A, AFSG y AFI.

4.1.1 Xerogel de alúmina.

En la Figura 16 se muestra el termograma del catalizador A con 2 zonas de pérdida de peso importante. En la primera zona, entre 40 °C a 100 °C, la pérdida de peso es de 4 % debido a un efecto endotérmico por la pérdida de agua físicoabsorbida en el xerogel. Lo anterior concuerda con el trabajo de otros investigadores que ha reportado que la alúmina, en un rango de temperatura entre 70 °C [60] y 130 °C presenta efectos endotérmicos atribuidos a el agua fisisorbida con pérdida de peso de un 7 % a 12 % [63].

En la segunda zona se registró la mayor pérdida de peso, 72 %, observada en el rango de 191 °C a 290 °C, debido a la descomposición del NH_4NO_3 en forma de nitratos [64,67], que ocurre alrededor de los 260 °C, y a la conversión de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) a $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmita) y de boehmita a Al_2O_3 (alúmina) [63]. Esto tiene relación con otros estudios realizados por Feick *et al*, en donde se ha observado que el 98 % de la disociación del NH_4NO_3 a NH_3 y HNO_3 , ocurre en un rango de temperatura entre 230 °C a 260 °C [68]. De acuerdo a la secuencia de fase formada después del tratamiento térmico de la bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la boehmita

se forma entre 100 °C a 300 °C [60] y después de esta temperatura la fase cristalina gamma-alúmina empieza a parecer [63, 47].

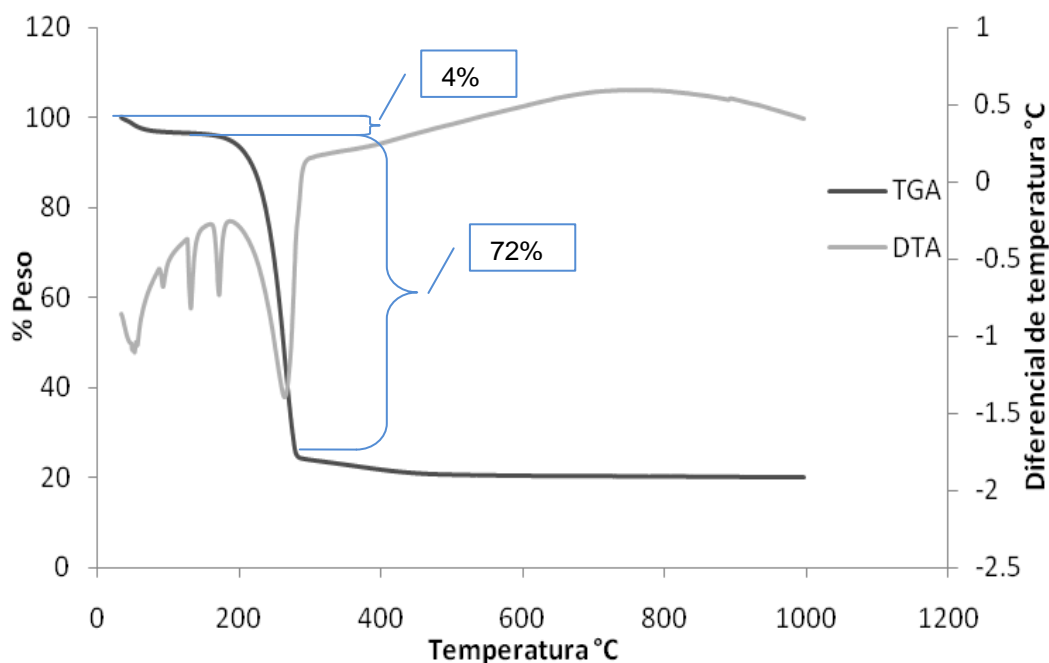


Figura 16. DTA/TGA del catalizador A.

Se calculó la derivada de DTA del catalizador A con el fin de determinar los eventos térmicos que ocurren. En la Figura 17 se pueden observar los picos más importantes que corresponden a la pérdida de H₂O a 130 °C, la formación de la boehmita a partir de la bayerita a los 170 °C, la disociación del NH₄OH a 274 °C, y a 280 °C la formación de la γ -Al₂O₃.

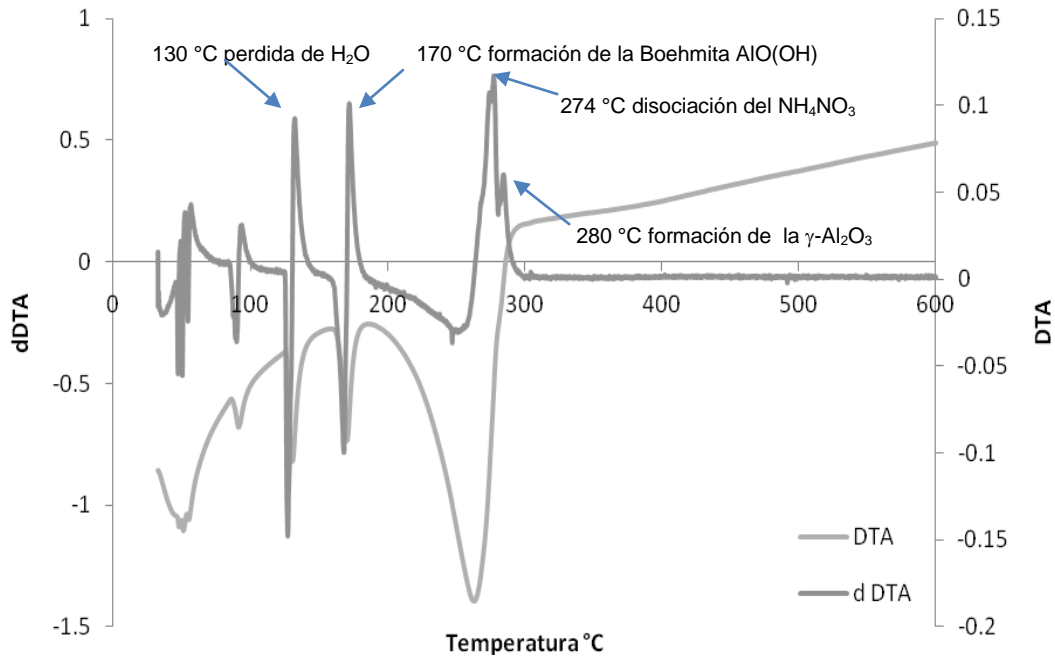


Figura 17. dDTA del catalizador A.

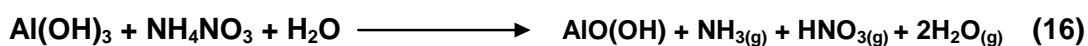
A continuación se muestran las reacciones que ocurren durante la preparación de la alúmina a partir de su síntesis por el método de sol-gel, y en la Figura 19 se muestra el termograma donde se indica a qué temperatura ocurre la reacción. El primer paso es la descomposición térmica del Al(OH)₃, esto es la difusión de protones y la reacción con los iones hidroxilo para formar agua. Este proceso elimina las fuerzas de unión entre las unidades posteriores en la estructura del Al(OH)₃ y causa cambios en la composición química y densidad. Después ocurre una reacción hidrotérmica debido a la difusión del retraso de agua en las partículas del Al(OH)₃ formando la boehmita, la cual consiste en capas dobles de octaedros de oxígeno parcialmente lleno con cationes Al⁺³. Finalmente se lleva a cabo la deshidroxilación de la boehmita para formar la γ-Al₂O₃. Kloprogge *et al*, demostraron que la deshidroxilación de la boehmita se lleva a cabo a los 250 °C y se completa a los 450 °C [60], la cual tiene relación con el termograma del catalizador A.

Síntesis:



Secado y calcinación:

A temperatura entre 50 °C a 300 °C



A temperatura entre 300 °C a 500 °C

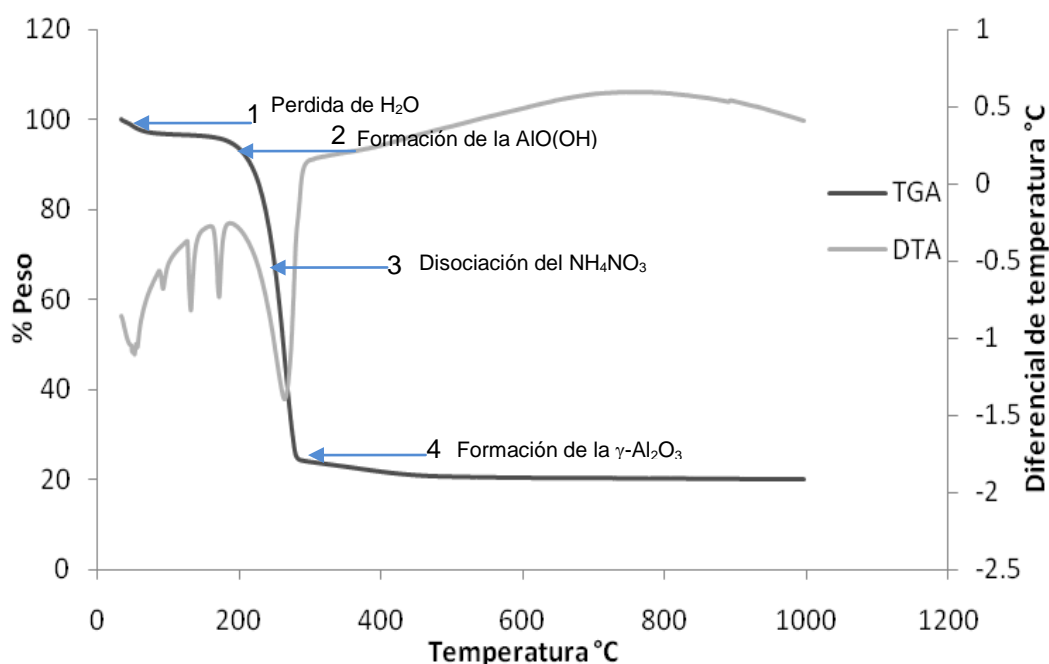
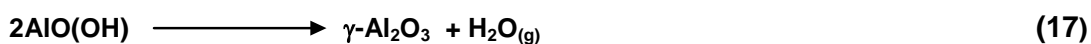


Figura 19. Temperaturas donde empiezan los eventos de TGA del catalizador A.

4.1.2 Xerogel de AFSG.

Para el caso del catalizador AFSG, el termograma de la Figura 20 muestra un comportamiento similar al catalizador A (Figura 16), ya que como se mencionó anteriormente el método de preparación y los precursores son los mismos, con excepción del acetato de hierro agregado al AFSG durante la etapa de hidrólisis. Se observaron dos zonas importantes, una entre 60 °C a 200 °C debido al efecto endotérmico provocado por la pérdida del H₂O que representa un 6 % en peso, y la otra zona, que es la más importante ya que es donde se observa mayor pérdida de peso (75 %), que ocurre alrededor de 220 °C a 300 °C debido a la remoción de óxidos nitrosos, así como también al reacomodo que sufre la boehmita para convertirse en γ -alúmina [47, 70]. Por otro lado a 246 °C ocurre la descomposición térmica del Fe(OH)₂ a la maghemita (γ -Fe₂O₃) [65, 66].

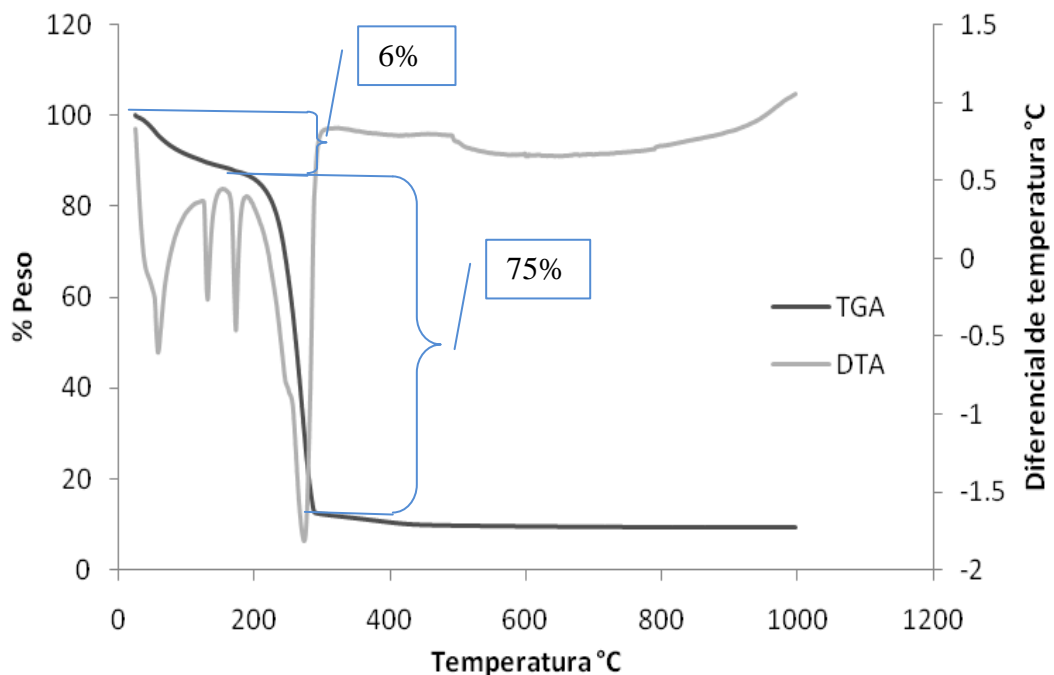


Figura 20. DTA/TGA del catalizador AF-SG.

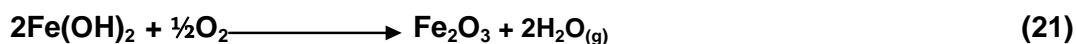
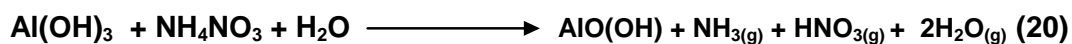
Las reacciones que ocurren durante la preparación del catalizador AFSG a partir de su síntesis por el método de sol-gel se indican a continuación.

Síntesis:

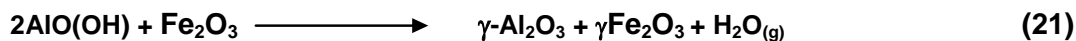


Secado y calcinación:

A temperatura entre 50 °C a 300 °C



Temperatura entre 250 °C a 500 °C



Se calculó la derivada del DTA como se muestra en la Figura 22 para determinar los eventos térmicos que ocurren. Se observaron los mismos eventos que se presentaron para el catalizador sin dopar con Fe, es decir el Al(OH)₃ formó la γ-Al₂O₃ a las mismas temperaturas que el catalizador A, sin embargo el Fe(OH)₂ es deshidroxilado por descomposición térmica a la fase γ-Fe₂O₃. Sais *et al*, estudiaron la descomposición térmica del Fe(OH)₃ y observaron un pico endotérmico a 250 °C atribuido a la formación de la fase amorfa del γ-Fe₂O₃, la cual es una red cúbica simétrica [65] y esto concuerda con los resultados obtenidos para DTA/TGA del AFSG con un pico endotérmico a 246 °C.

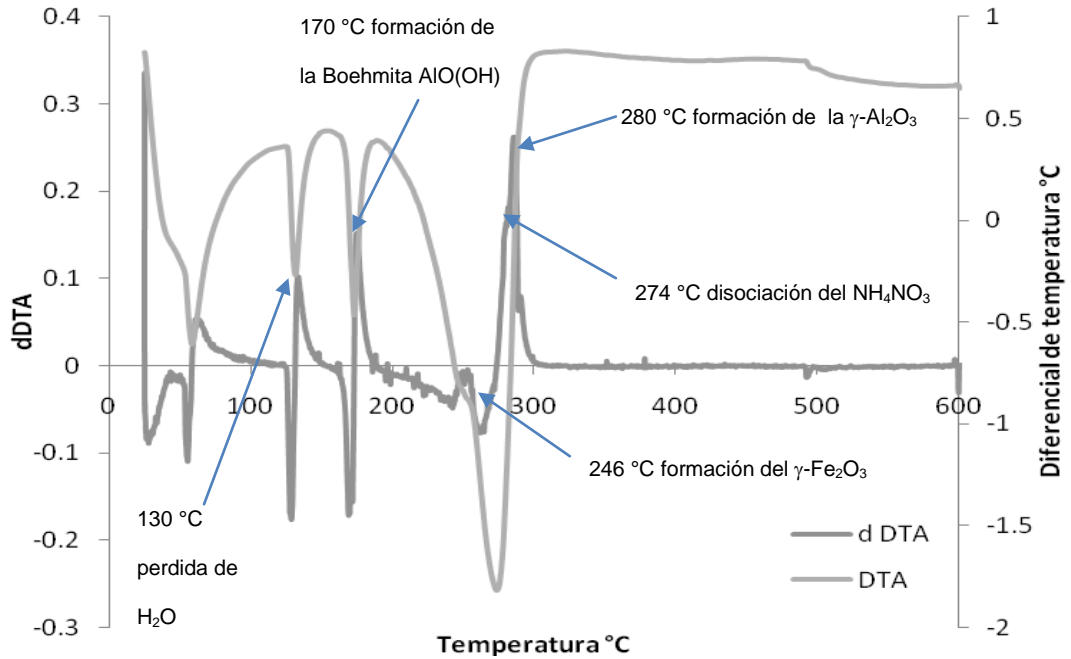


Figura 22. dDTA del catalizador AF-SG.

4.1.3 Xerogel de AFI.

En el termograma de la Figura 23 para el catalizador AFI se pueden ver 3 zonas. En la primera zona, entre 50 °C a 150 °C, se puede observar un efecto endotérmico debido a la pérdida de 9 % peso del H₂O fisisorbida, ya que el catalizador de Al₂O₃ fue impregnado dentro de una solución de acetato de hierro. El pico observado a 50 °C representa este evento endotérmico [63, 69].

En la segunda zona entre 230 °C a 270 °C se observa una pérdida de peso de 2 % debido a la descomposición del acetato de hierro (Fe(CH₃COO)₂) a óxido de hierro (Fe₂O₃) [71, 72]. En los resultados obtenidos de la descomposición térmica del catalizador AFI esta se observa que empieza en 120 °C y se completa en 300 °C.

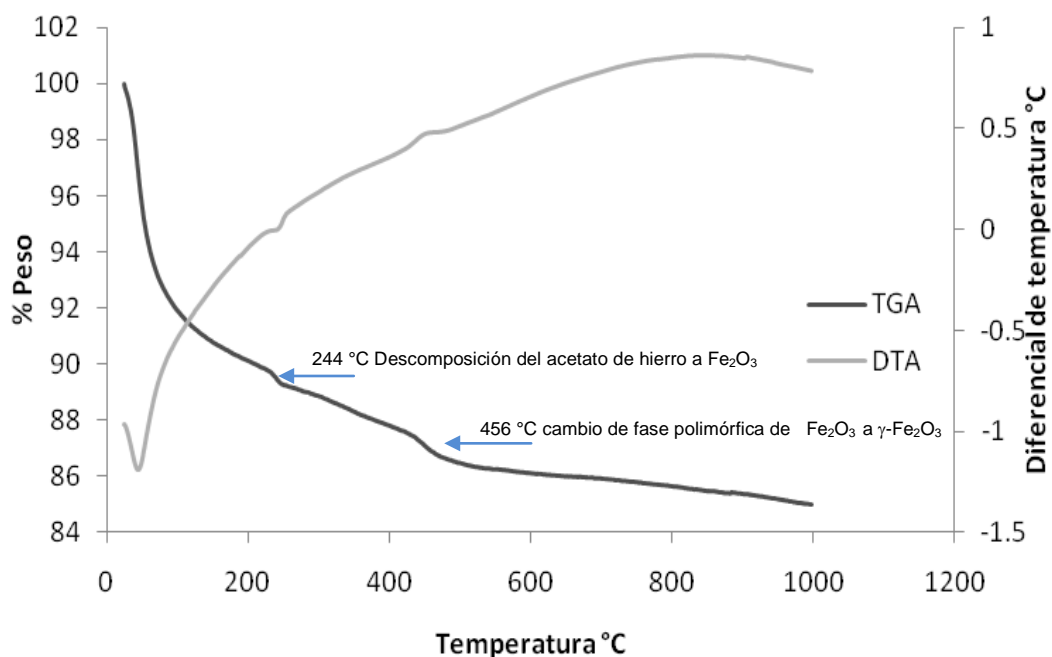


Figura 23. DTA/TGA del catalizador AFI.

En el DTA se observa un pico endotérmico a 244 °C, Benjara *et al*, Kluchova *et al*, Jewur *et al*, mencionan que la descomposición del acetato de hierro ocurre aproximadamente entre 240 °C a 300 °C [69, 72, 73]. En la derivada de DTA, Figura 24, se observan picos endotérmicos a 176 °C, 188 °C y 236 °C, que pueden deberse a la descomposición del acetato de hierro acompañado de la desorción de acetona y dióxido de carbono (CO₂) [73]. De acuerdo a bibliografía y estudios ya reportados se forma Fe₂O₃ [71, 72, 74].

Y por último una tercera zona entre 440 °C a 480 °C, donde se observa un pico exotérmico a 456 °C con una pérdida de peso de 0.8 %, debido al cambio de fase polimórfica del Fe₂O₃ a maghemita (γ- Fe₂O₃).

Como ya se ha mencionado a 300 °C la descomposición del acetato es total formando el Fe_2O_3 , aunque Basak *et al*, mencionan que se tiene una mezcla de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 [71], sin embargo Kluchova *et al*, en pruebas isotérmicas más detalladas en un rango de temperaturas de 320 °C a 400 °C durante 1 hora demostraron que la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es la única forma polimórfica del Fe_2O_3 a 400 °C y se desarrolla bien la forma de los cristales cúbicos con una estrecha distribución de tamaños (20-25 nm) [72].

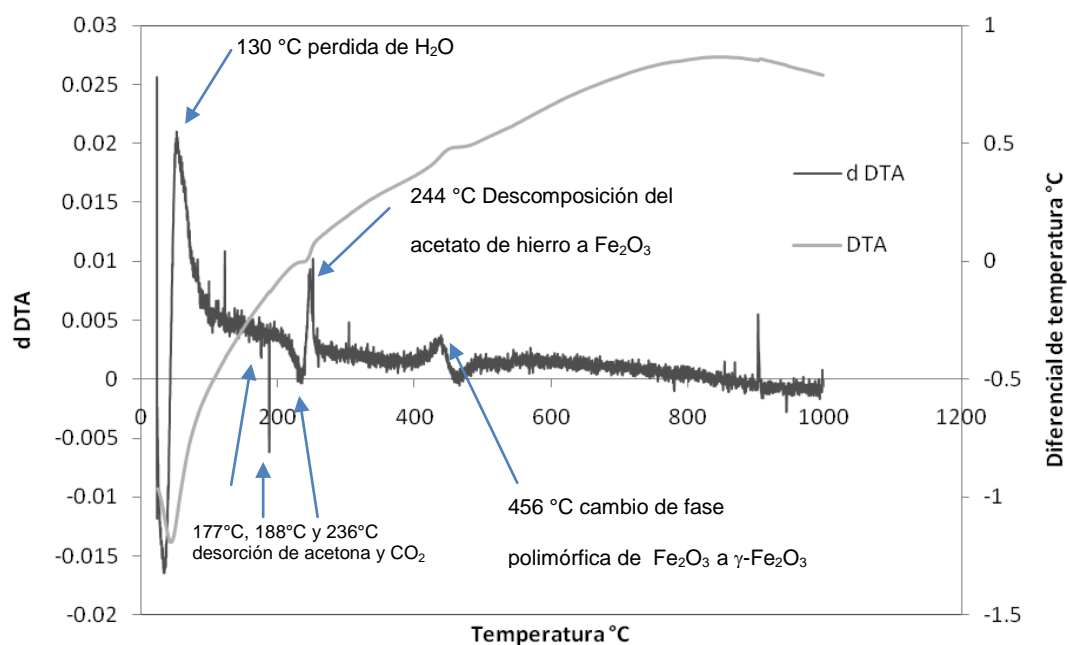


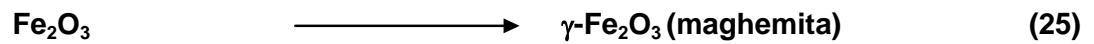
Figura 24. dDTA del catalizador AFI.

A continuación se muestran las reacciones que ocurren durante la síntesis de la alúmina dopada con Fe por el método de impregnación y en la Figura 23 se indica en el termograma a que temperatura ocurre la reacción.

A temperatura entre 50 °C a 300 °C



A temperatura entre 300 °C a 500 °C



Karakassides *et al* mostraron que la principal fase del óxido de hierro que se forma es la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) después de calcinar en atmósfera de aire [75]. La magnetita Fe_3O_4 se forma a través de la reorganización de iones y recristalización y subsecuentemente se forma la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por oxidación [76]. Music *et al*, observó que en el tratamiento térmico del $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ hasta 600 °C se forma aproximadamente 3/5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y 2/5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [77].

De acuerdo a lo observado por los autores ya mencionados en párrafos anteriores y a los resultados obtenidos por TGA/DTA, las sales de acetato de hierro ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) a 244 °C se descomponen para formar el óxido de hierro, a temperatura de 456 °C se presenta la forma polimórfica de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

4.2 Síntesis de Catalizadores.

Una vez terminada la etapa de calcinación a 600 °C, se obtienen los polvos de los catalizadores que fueron sintetizados por el método de sol-gel e impregnación.

Mediante la técnica de sol-gel se obtuvo un polvo color blanco el cual corresponde a la alúmina (Al_2O_3) pura. El catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopado con Fe por el método sol-gel, fue un polvo ligeramente de color crema. Para el catalizador de alúmina (Al_2O_3) dopado con Fe por el método de impregnación se obtuvo un polvo con ligera tonalidad rojiza.

Aunque la cantidad de Fe en la alúmina dopada por los dos métodos es la misma, el color del polvo es diferente debido a que en la impregnación, el precursor de la fase activa se deposita sobre la base de óxido ya calcinado, en cambio para el sol-gel los precursores de ambos, el soporte y la fase activa, se mezclaron perfectamente antes de que se dé el proceso de calcinación y se formen al mismo tiempo.

Por lo tanto, el hierro por el método de impregnación está sobre la Al_2O_3 , mientras que por sol-gel, el hierro se incorpora en la estructura de la Al_2O_3 , lo que resulta en una nueva fase con diferentes propiedades físicas (área de superficie específica, tamaño y volumen de poro, dispersión, sitios activos).

4.3 Espectrometría de fluorescencia de rayos x (EFRX).

La técnica de EFRX permitió realizar el análisis químico elemental para detectar y cuantificar la composición en Fe de los catalizadores. Los resultados están expresados como óxidos de acuerdo al reporte emitido por el laboratorio donde se realizó la determinación.

El resultado obtenido para el catalizador AFSG fue de 0.53 % peso expresado como Fe_2O_3 , el cual equivale al 0.37 % peso como Fe total en la muestra. Para el catalizador AFI se determinó 0.57 % peso como Fe_2O_3 , el cual equivale al 0.39 % peso como Fe total en la muestra.

La síntesis de los catalizadores, tanto por el método sol-gel (AFSG) como por impregnación (AFI), se llevaron a cabo para obtener un peso teórico de 0.39 % de Fe en el catalizador. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para la cuantificación de Fe en cada uno de los catalizadores.

Tabla 4. Determinación de Fe en los catalizadores

CATALIZADOR	AFSG		AFI	
	% Fe	% Fe_2O_3	% Fe	% Fe_2O_3
% peso				
Teórica	0.39	0.56	0.39	0.56
Real (EFRX)	0.37	0.53	0.39	0.57

4.4 Difracción de rayos x (DRX).

Las señales de los patrones de difracción de los catalizadores A, AFSG y AFI fueron identificadas utilizando la base de datos con que cuenta el equipo. Para los catalizadores A, AFSG y AFI, se identificó el patrón que corresponde la γ -alúmina (JCPDS-ICDD, No. 00-050-0741), cuyo arreglo es cúbico centrado en las caras, Figura 26. Esta misma fase cúbica de la γ -alúmina fue observada en otros trabajos de síntesis donde se calcinó a 600 °C el hidróxido de aluminio para obtener la γ -alúmina [78, 79].

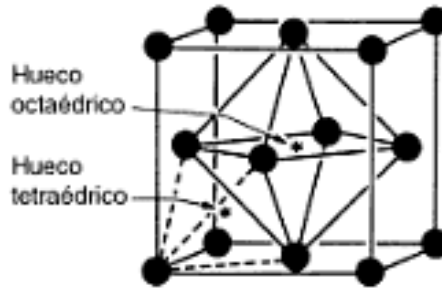


Figura 26. Estructura cúbica centrada en las caras [80].

En la Figura 26, se muestra que la estructura cubica centrada en las caras (CCF) contiene dos tipos de huecos o posiciones intersticiales: los huecos octaédricos, que son los más grandes y hay uno por cada átomo de oxígeno, y los huecos tetraédricos, de menor tamaño, de los cuales hay dos por cada átomo de oxígeno. De esta forma la estructura de la Al₂O₃ puede describirse como un empaquetamiento CCF, los iones Al⁺³ se colocan en los intersticios octaédricos, de tal forma que cada uno está rodeado por seis iones de O⁻². Debido a que las cargas deben compensarse, sólo se ocupan las dos terceras partes de los huecos, de tal forma que una tercera parte de los huecos permanecen vacíos [80,81].

En el patrón de difracción de rayos X que se muestra en la Figura 27 se observa que hay bandas anchas con intensidades centradas a 37°, 46° y 67°. Éstas últimas son características de la γ -alúmina [119, 50] y corresponden a los planos (311), (400) y (440) respectivamente [83, 84].

Es importante señalar que en los patrones de difracción de los catalizadores con hierro tanto por el método de sol-gel como por impregnación no se observó alguna señal de difracción característica del Fe₂O₃ debido a que el porcentaje presente en los catalizadores es menor al 5 %, y éste es el límite de detección que maneja el equipo.

Meera *et al*, durante la preparación de catalizadores de dióxido de titanio base Ce (0.5, 0.75, 1, 2, 3 y 6 % peso) y Fe (0.5, 1 y 2 % peso) por sol-gel, no se lograron identificar por DRX y espectroscopía de Raman la presencia de estos metales en la matriz de titania, este fenómeno fue atribuido a la inclusión del metal dopado en los huecos intersticiales de la estructura cristalina [88].

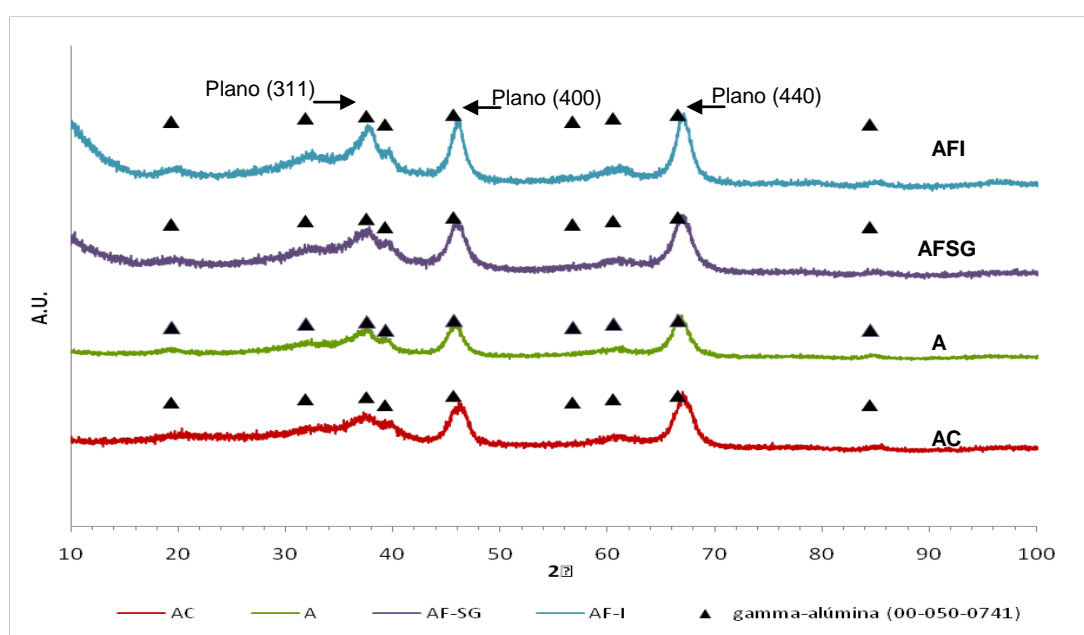


Figura 27. Patrón de difracción de rayos x a 600 °C.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar dado que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño del cristalito. El tamaño de partícula es importante, ya que es uno de los varios parámetros (el área superficial, volumen de poro, distribución del tamaño de poro y sus propiedades ácido base) que afectan el desempeño del catalizador.

Para esto se determinó el promedio del tamaño de partícula para cada uno de los tres catalizadores con la ecuación de Scherrer [83, 85], los resultados obtenidos a partir de la ecuación (26), se muestran en la Tabla 5 .

(26)

$$dp = k \lambda / (B \cos\theta)$$

Donde:

dp= Diámetro del cristalito.

k= Constante de Scherrer, donde el valor fue obtenido a partir de $2 (\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.9$ [57].

λ = Longitud de onda de la radiación, 0.154 nm.

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

θ = Ángulo de difracción.

Tabla 5. Tamaño de cristalito.

Catalizador/plano		(440)
dp (nm)	A	11.9
	AFSG	9.3
	AFI	10.3
	AC	9.2

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa una disminución del diámetro del cristal del catalizador AFI (10.3 nm) en comparación del A (11.9 nm), sin embargo AFSG (9.3 nm) resultó con tamaño de cristalito aún más pequeño.

Esta disminución de tamaño de cristalito se puede atribuir a la presencia de hierro, favoreciendo la disminución de la partícula cuando el hierro es incorporado en la matriz de la red. La técnica sol-gel permite que los precursores estén bien mezclados antes del proceso de calcinación, en cambio por impregnación se deposita el hierro sobre la base del óxido ya calcinado.

La incorporación de hierro durante la síntesis de alúmina provoca un retraso en la estabilidad del tamaño del cristalito y por lo tanto disminuye. Una posible explicación es que el Fe en el caso de sol-gel causa una tensión hidrostática adicional a los cristalitos de la boehmita y los alrededores de la matriz tienden a expandirse debido a la transformación a la fase γ -Al₂O₃ [23].

Jie Liu *et al*, sintetizaron mediante el método de flama SnO₂ puro y SnO₂ dopado con Fe, compararon los parámetros de red y mediante la ecuación de Scherrer, (basándose en los planos del cristal) concluyeron que los cristales más pequeños correspondían al SnO₂ dopado con Fe, lo que se atribuyó al pequeño radio iónico del Fe⁺³ (0.64 Å) (Sn⁺⁴(0.69 Å)), indicando la incorporación de Fe en la matriz del SnO₂ [86].

R. Linacero *et al*, prepararon por sol-gel mezclas de óxidos y usaron cantidades diferentes de TiO₂ en alúmina pura y en titania pura. Observaron que la incorporación de titanio afecta el proceso de cristalización y una disminución de la cristalinidad comparada contra la Al₂O₃ pura [87]. Meera *et al*, observaron un efecto significativo en la estructura y matriz del dióxido de titanio dopado con Fe mediante sol-gel, y lo atribuyeron a una serie de fenómenos tales como la inclusión del dopante en los espacios intersticiales [88].

Ramesh *et al*, prepararon zeolitas modificadas con fosforo por impregnación y calcularon el tamaño del cristalito usando la ecuación de Scherrer, observando que disminuyó ligeramente la cristalinidad de la zeolita de 48.2 nm a 47 nm cuando ésta era modificada [89]. Chitpong *et al*, también observaron una disminución en el tamaño de partícula de la Co/ZrO₂ cuando era dopada con boro por el método de impregnación [90].

Anil *et al*, observaron la influencia del dopaje de Mg (2.5 a 10 %) y Ag (3%) en la γ -Al₂O₃ por el método de impregnación, y encontraron que la presencia de Mg no afectaba la cristalinidad de la γ -Al₂O₃ [91]. Cherkezova *et al*, calcularon el tamaño promedio del cristal en catalizadores de Fe₂O₃ dopado con Pt y Pd soportados en γ -Al₂O₃ preparados por el método de impregnación y obtuvieron 12 nm en todos los casos [92].

Con lo anterior se puede decir que la incorporación de Fe en la γ -Al₂O₃ favorece la disminución de la cristalinidad. Las características particulares del Fe como el radio iónico (0.64 Å) (comparado con Al⁺³ (0.50 Å)) favorecen la incorporación dentro de la red Al₂O₃, y el método de preparación, que en el caso de sol-gel se favorece por la interacción de sus precursores durante la hidrólisis facilitando la inclusión del dopante en los espacios intersticiales, provoca un desajuste en la red que puede producir tensión durante el crecimiento de los cristalitos.

4.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los resultados de la caracterización (morfología y análisis cualitativo de los diferentes catalizadores) en el microscopio electrónico de barrido acoplado con un detector de energía dispersiva EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer), serán un complemento a los resultados de otras técnicas de caracterización como la de difracción de rayos x en polvo en la determinación de la composición química en el caso de los catalizadores dopados con hierro.

En las siguientes figuras se presentan las micrografías de los catalizadores A, AFSG y AFI, AC (alúmina comercial), antes y después de las pruebas de combustión con tricloroetileno. El procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas son importantes porque ayudaron a determinar las características de la superficie de los catalizadores como es el aspecto morfológico, tamaño y forma de partícula y/o aglomerado, presencia o ausencia de poros y su composición química [58]. De esta manera se puede determinar cómo el método de preparación confiere características morfológicas particulares a los catalizadores.

4.5.1 Catalizador A.

Para el polvo del catalizador de alúmina antes y después de la combustión, el análisis se realizó en un detector secundario con un voltaje de aceleración de 10 kV para los catalizadores antes de usar y de 5 KV para los usados después de la combustión, a una resolución de 500 μm hasta 1 μm .

En la Figura 28 se muestra el catalizador A antes de la combustión a una magnificación de 1000x aumentos donde se observan partículas de forma irregular en un intervalo de tamaño entre 2 μm a 46 μm , con un tamaño promedio de 11 μm distribuidos de manera uniforme. En esta misma micrografía se muestra como los granos se fueron formando a partir de escamas superpuestas, morfología clásica de la alúmina. Lucio-Ortiz *et al*, observaron esta misma distribución de granos en escamas superpuestas en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada por sol-gel [23].

En la micrografía del catalizador A con magnificaciones de 30000x, mostrada en la Figura 29, se observan los granos aglomerados con tamaños que van desde 125 nm a 450 nm con un promedio de tamaño de 200 nm y una distribución uniforme y de forma alargada. Otros autores han observado que materiales como la zirconia preparados por el método sol-gel tienen forma esférica y cada partícula es discreta, sin embargo Kuo *et al*, observaron que la alúmina y alúmina-zirconia tienen una forma irregular y forman agregados, además de que el tamaño de cristalito se encuentra dentro del rango nanométrico [93]. En la Figura 29 también se muestra la presencia de poros en la superficie del catalizador con tamaño entre 100 nm a 150 nm, sin embargo, el tamaño de éstos se determinó por fisisorción de nitrógeno el cual se discutirá más adelante.

En la Figura 30 se muestra la micrografía a magnificación de 1000x del catalizador A después de la combustión. En ésta se observa que las partículas siguen siendo de forma irregular con un promedio de tamaño de 15 μm . En la Figura 31, la magnificación de 30000x del catalizador A después de la combustión, se muestra como los aglomerados de los granos tienen un tamaño que va desde

los 128 nm a 537 nm con un tamaño promedio de 250 nm, y al igual que antes de la combustión, se sigue observando la presencia de poros en la superficie.

Por otra parte, se realizó el análisis de EDS para el catalizador de alúmina antes y después de ser sometido a la combustión con tricloroetileno. En la Figura 32 se muestran los resultados de A antes de la combustión, donde sólo se encontraron oxígeno y aluminio, mientras que en la Figura 33 para el catalizador A después de la combustión se puede ver que además de éstos hay 1.29 % de cloro, el cual fue adsorbido en la superficie. Miranda *et al*, estudiaron las propiedades de adsorción de la γ -Al₂O₃ soportada con Mn y óxidos de cromo en la oxidación del TCE en condiciones secas y húmedas. Por la vía seca encontraron que los sitios ácidos de la alúmina pueden participar en el proceso de adsorción de la molécula del cloro en los cristalitos del metal, mientras que en condiciones húmedas mediante el equilibrio de la reacción de Deacon se favoreció la formación de HCl, siendo menor cantidad de Cl₂ absorbido y la desactivación fue menos pronunciada [94].

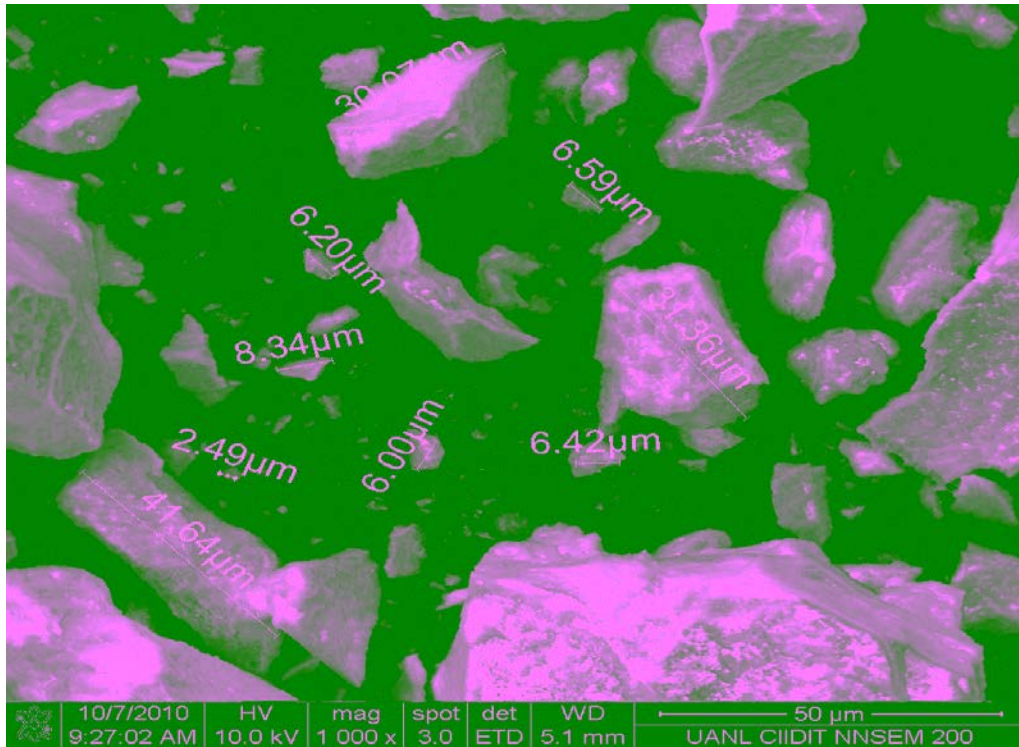


Figura 28. Micrografía del catalizador A (1000x antes de la combustión).

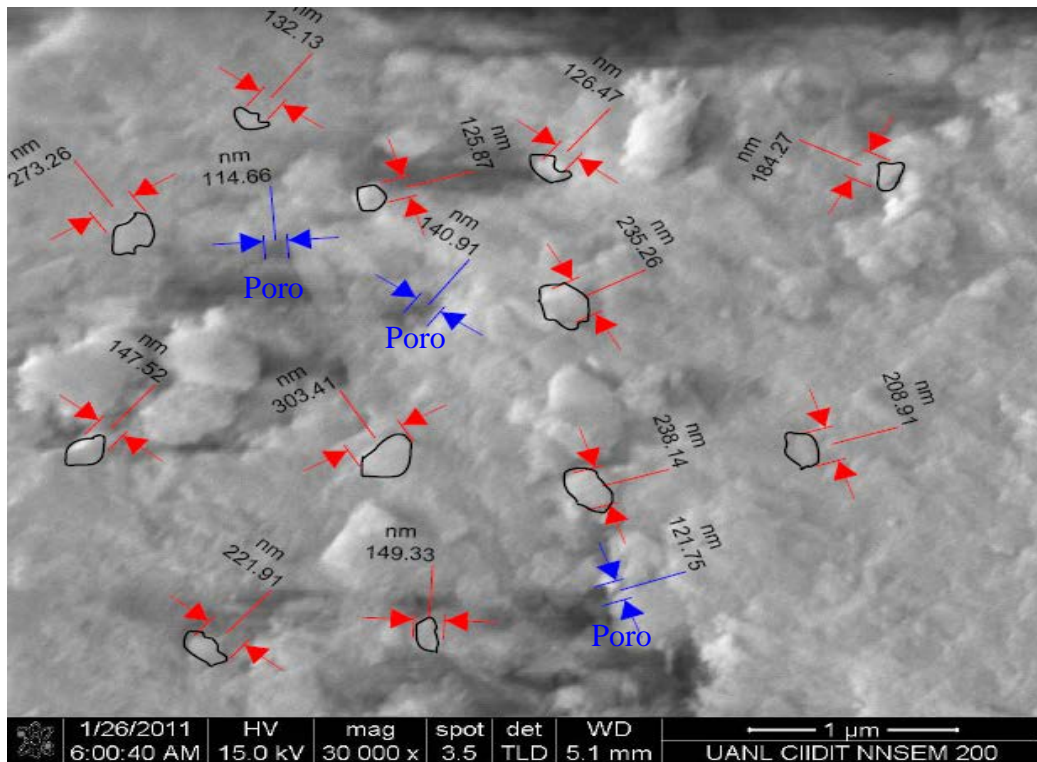


Figura 29. Micrografía del catalizador A (30000x antes de la combustión).

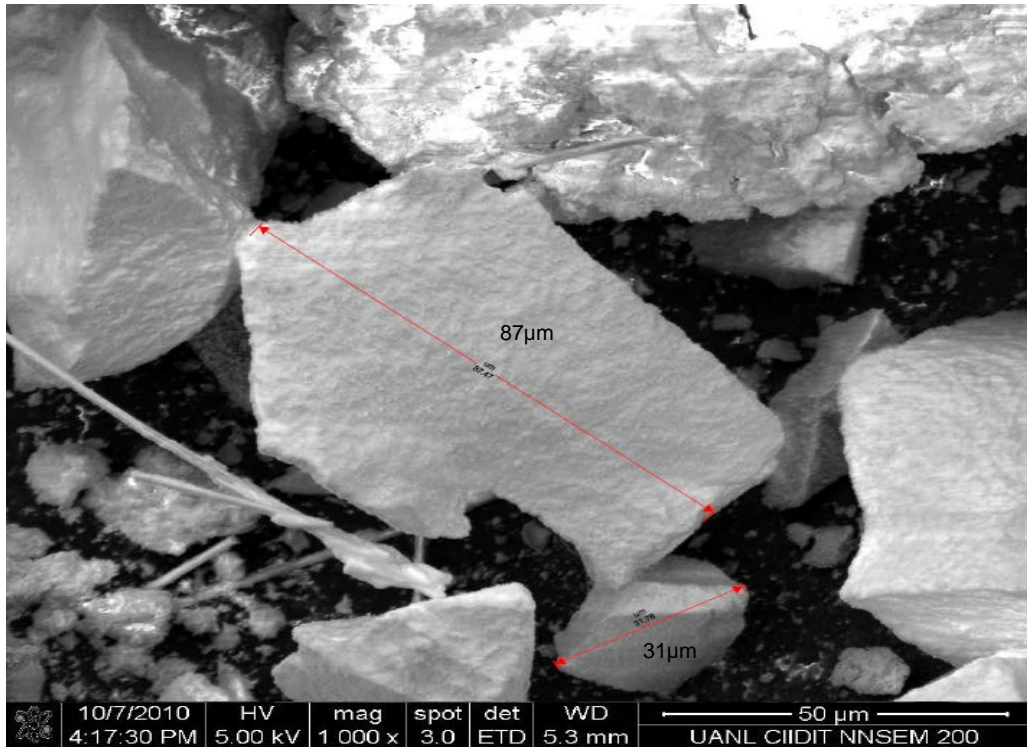


Figura 30. Micrografía del catalizador A (1000x después de la combustión).

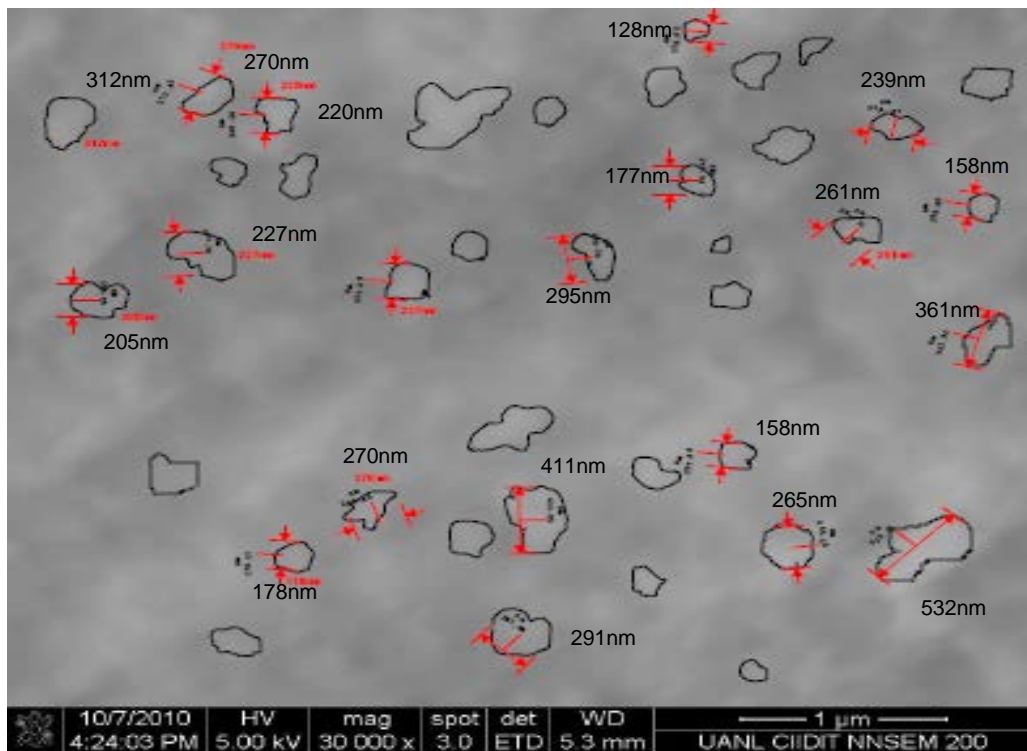


Figura 31. Micrografía del catalizador A (30000x después de la combustión).

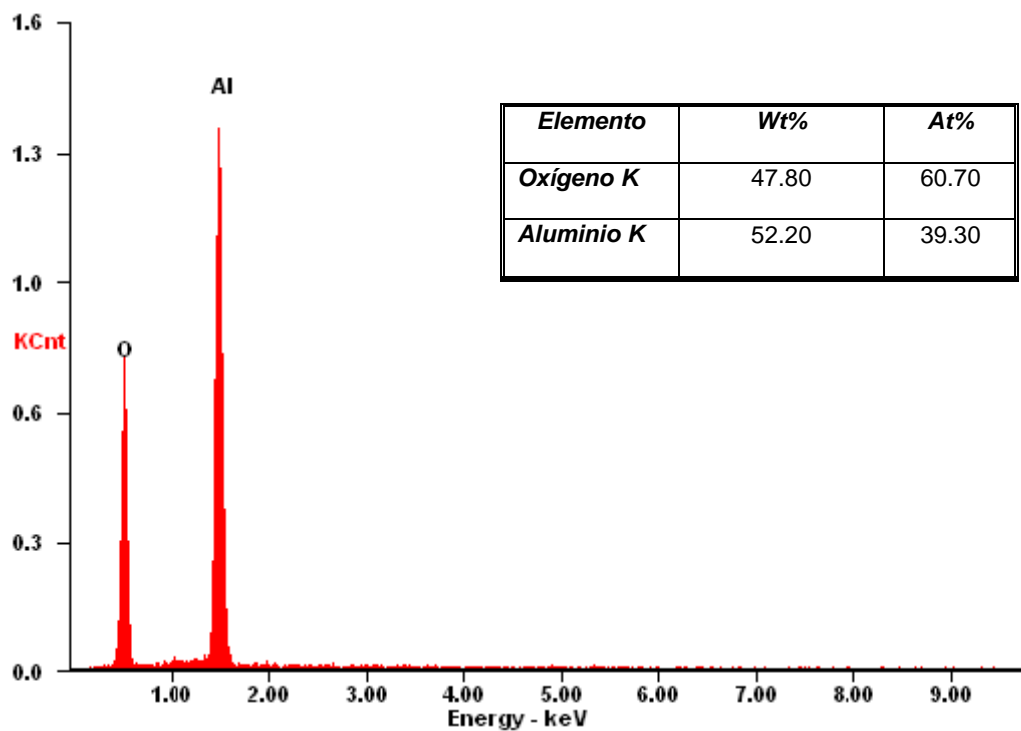


Figura 32. Composición química del catalizador A (antes de la combustión) por EDS.

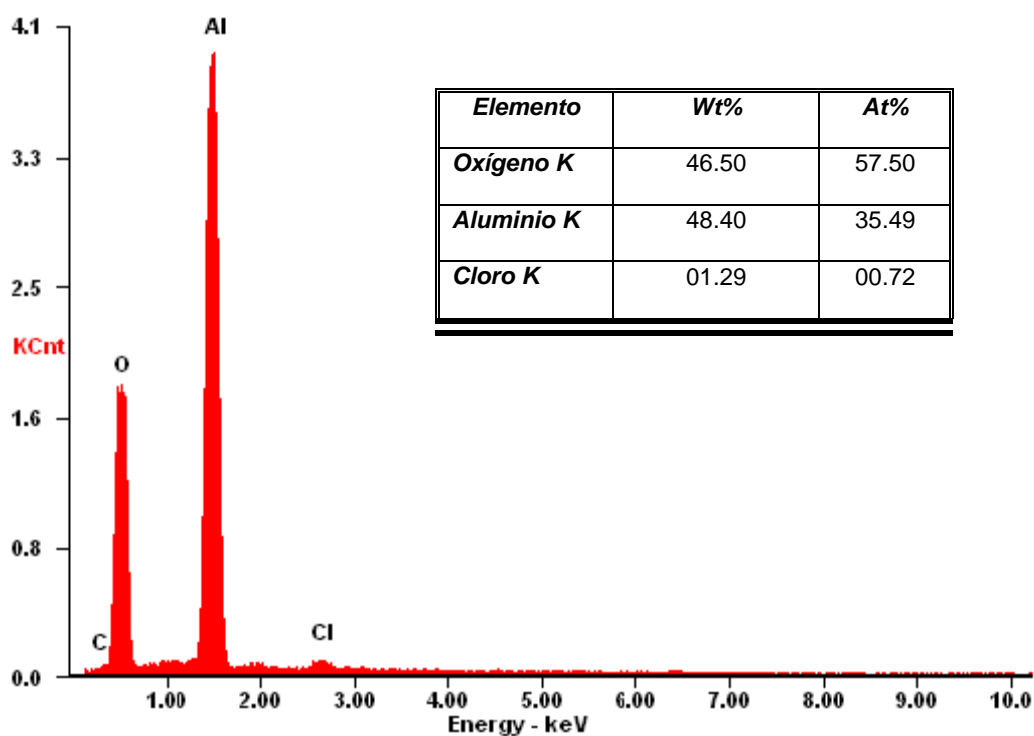


Figura 33. Composición química del catalizador A (después de la combustión) por EDS.

4.5.2 Catalizador AFSG

El catalizador AFSG antes y después de la combustión se analizó con un detector secundario con un voltaje de aceleración de 10 kV antes de la combustión y de 5kV después de la combustión, a una resolución de 500 μm hasta 1 μm .

Antes de ser sometido a las pruebas de combustión, se observaron en el catalizador AFSG partículas de forma irregular en un intervalo de tamaño entre 2 μm a 50 μm con un promedio de 10 μm , mostradas en la micrografía de Figura 34, la cual está a 1000x aumentos y en la que se puede apreciar la morfología del aglomerado.

Se seleccionó un área específica del aglomerado (Figura 34) y se realizó una magnificación de 8000x, mostrada en la Figura 35, donde se puede observar que los aglomerados tienen una forma con caras planas y más nítidas en las fronteras. Lucio-Ortiz *et al*, observaron un efecto de contracción, ya que al parecer la presencia del agente dopante Fe en la síntesis de alúmina por sol-gel es de ayuda para obtener una mayor coherencia y unidireccionalidad en el crecimiento de los granos [23].

La formación de una red continua de cristalitos es evidente, y una gran cantidad de poros vacíos distribuidos en la superficie en forma homogénea puede resultar probablemente debido a los escapes de gases que se liberan durante la calcinación [96]. El tamaño de los aglomerados va desde 188 nm hasta 740 nm, con un promedio de tamaño de 382 nm, como se muestra en la Figura 36 donde se trabajó a 30000x.

Para el catalizador AFSG después de ser sometido a las pruebas de combustión, como se observa en la Figura 37 a 1000x, las partículas siguen manteniendo su forma y tamaño, que va desde 2 μm a 36 μm con un promedio de 15 μm , y en la superficie del catalizador los granos formaron aglomerados. Estos aglomerados tienen un tamaño entre 125 nm a 475 nm, con un promedio de 220 nm y son de forma esférica, como se muestra en la Figura 38, donde se observan poros en la superficie del catalizador.

El tamaño de poro se determina por fisisorción de nitrógeno, la cual se verá más adelante. La micrografía del catalizador AFSG usado en reacción (Figura 38) no muestra cambios considerables en la morfología si se compara con el material fresco (Figura 36), conservando la distribución de poros.

Se seleccionó un área del catalizador AFSG antes de la combustión donde se realizó un mapeo para determinar la composición química. En la Figura 39 se ve que 49.64 % en peso corresponde al oxígeno y 50.36 % corresponde al aluminio.

Después de la combustión, se observa en la Figura 40 que además de la presencia de aluminio y oxígeno, hay 1.78 % en peso de cloro, debido a que el catalizador fue expuesto al tricloroetileno y durante la combustión se vio favorecida la adsorción del cloro. Miranda *et al*, compararon el desempeño de catalizadores de alúmina soportada con Pd, Pt, Rh y Ru en la combustión del TCE y analizaron la concentración de cloro en la superficie de los catalizadores usados mediante MEB-EDX, encontrando que estaba alrededor del 4 % en todos los casos, siendo no significativa la diferencia [21].

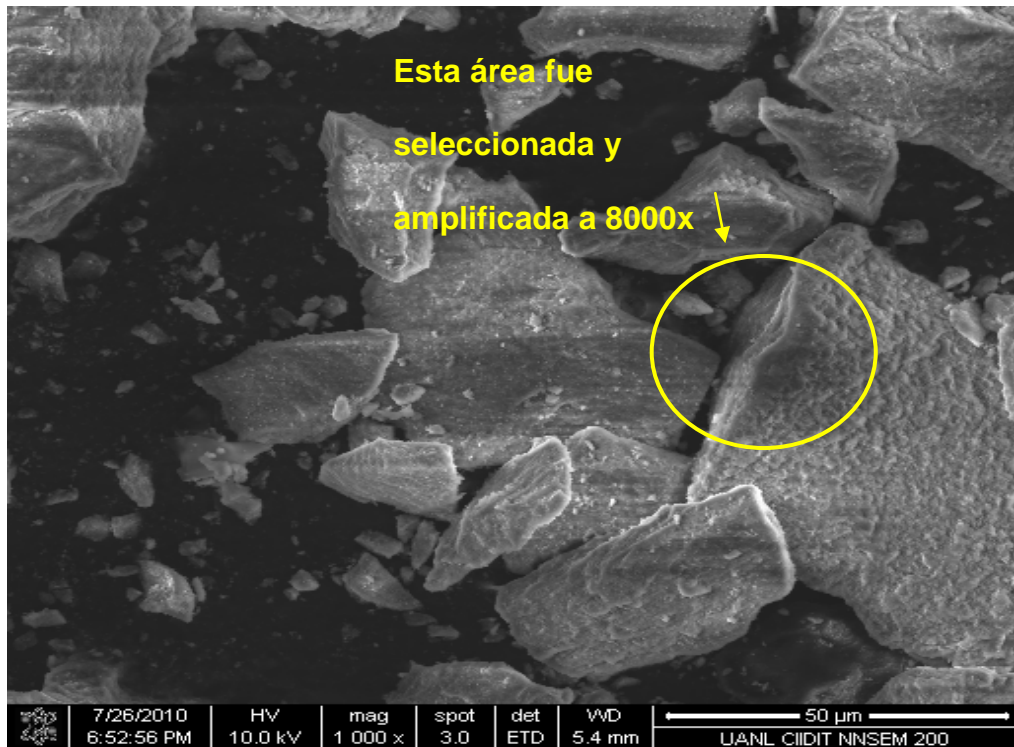


Figura 34. Micrografía del catalizador AFSG (1000x antes de la combustión)

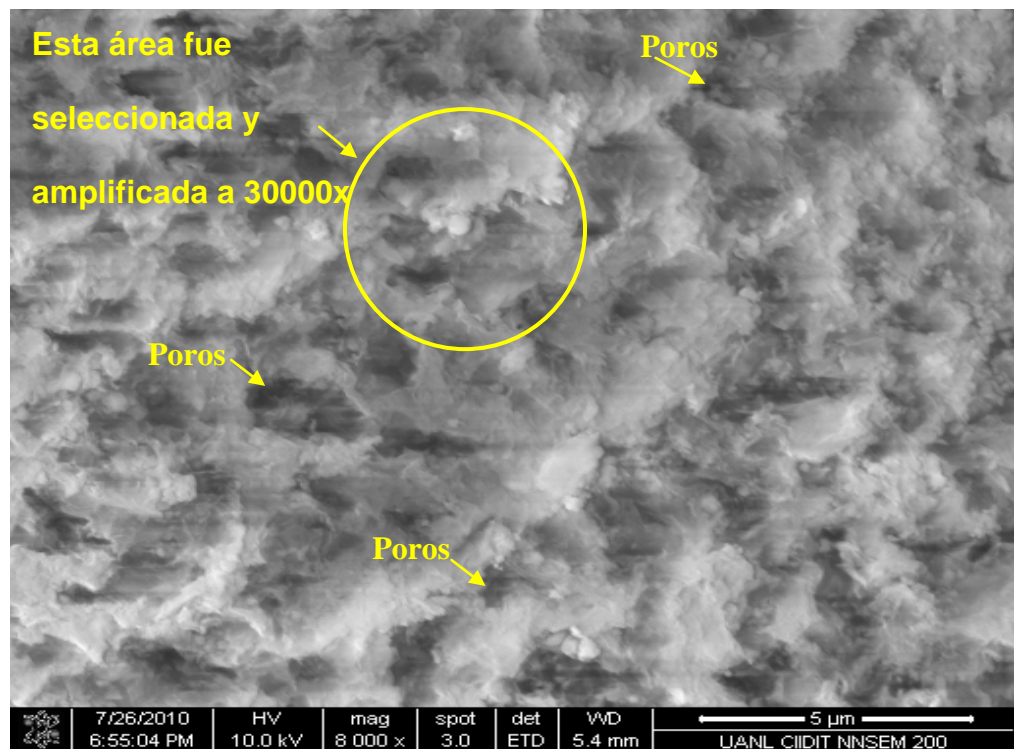


Figura 35. Micrografía del catalizador AFSG (8000x antes de la combustión)

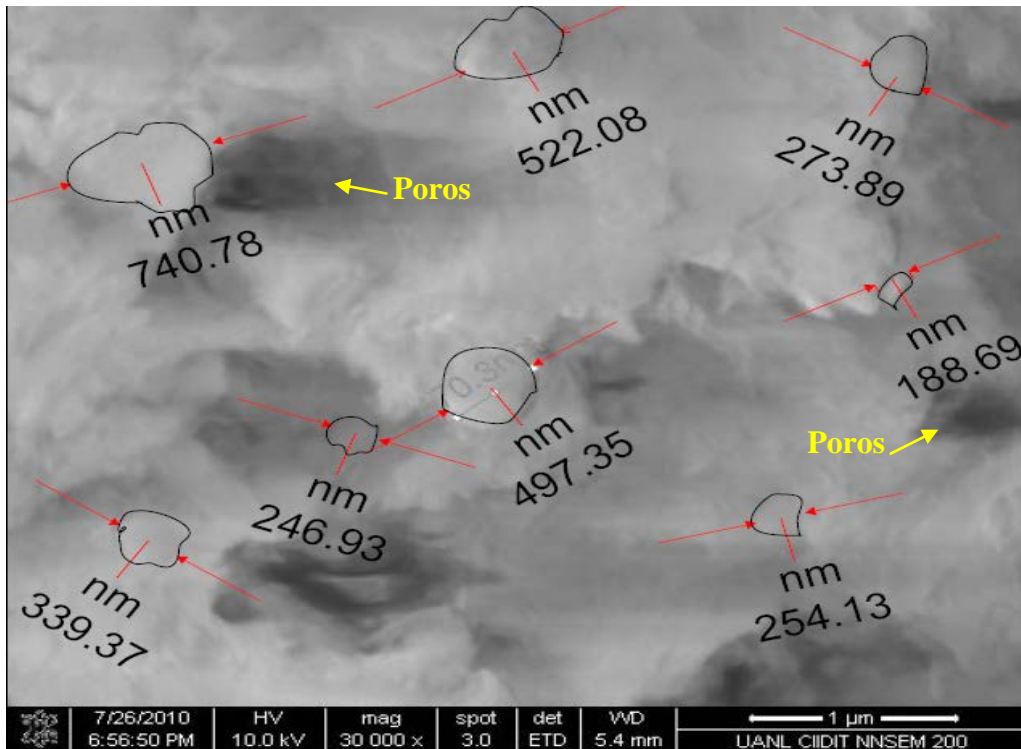


Figura 36. Micrografía del catalizador AFSG (30000x antes de la combustión)

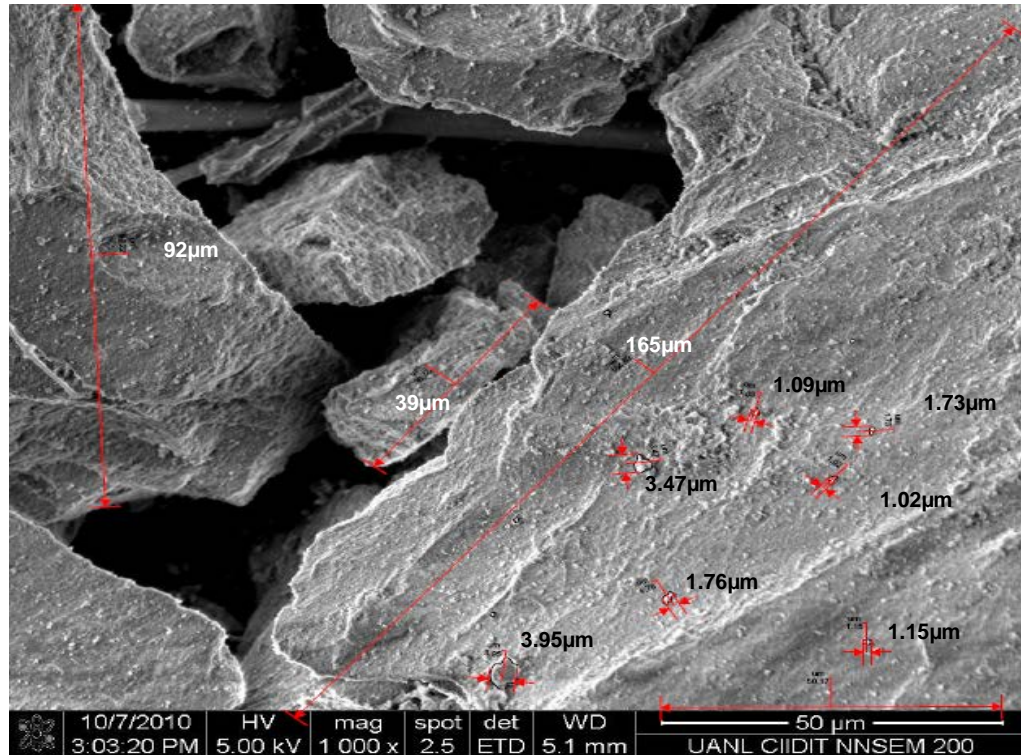


Figura 37. Micrografía del catalizador AFSG (1000x después de la combustión).

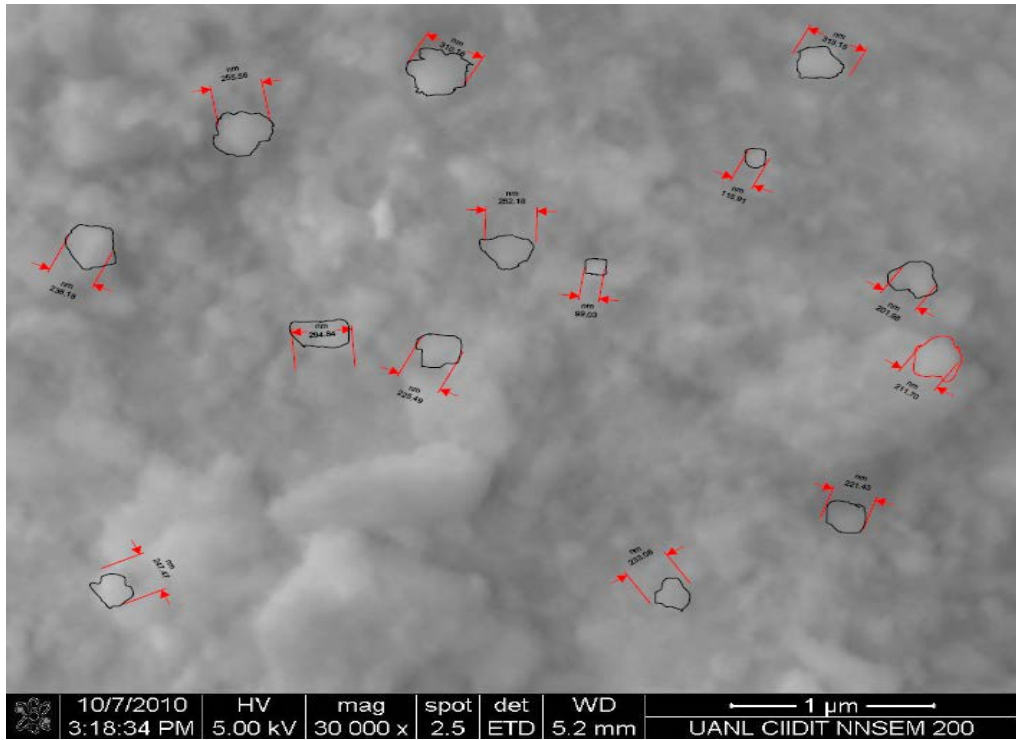


Figura 38. Micrografía del catalizador AFSG (30000x después de la combustión).

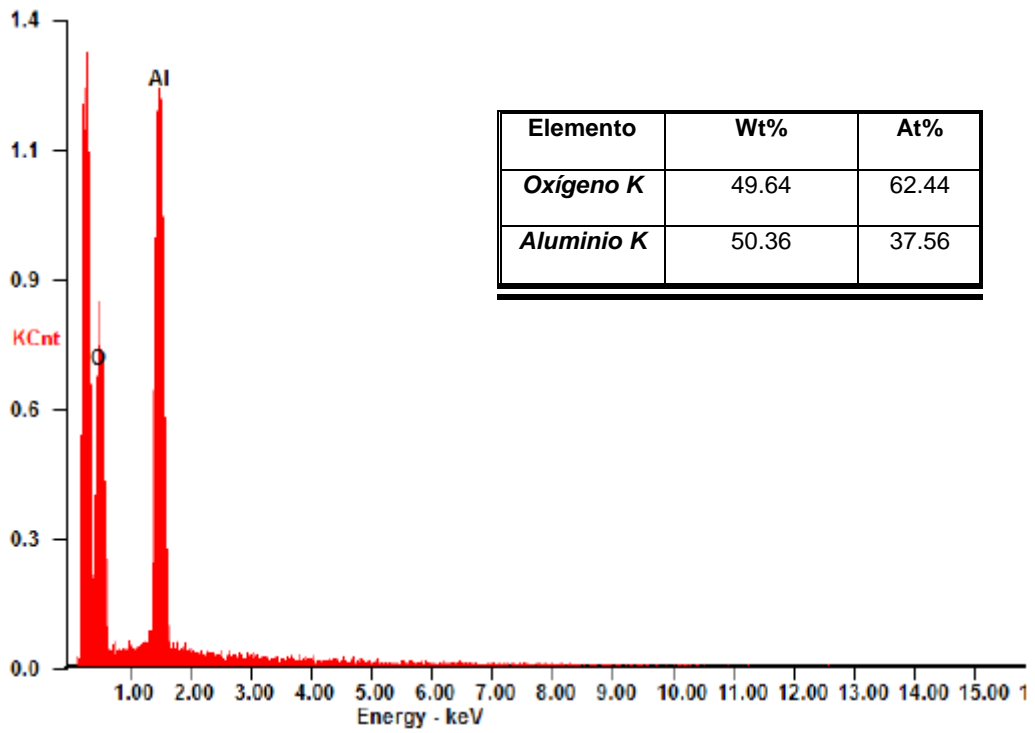


Figura 39. Composición química de AFSG (antes de la combustión) por EDS.

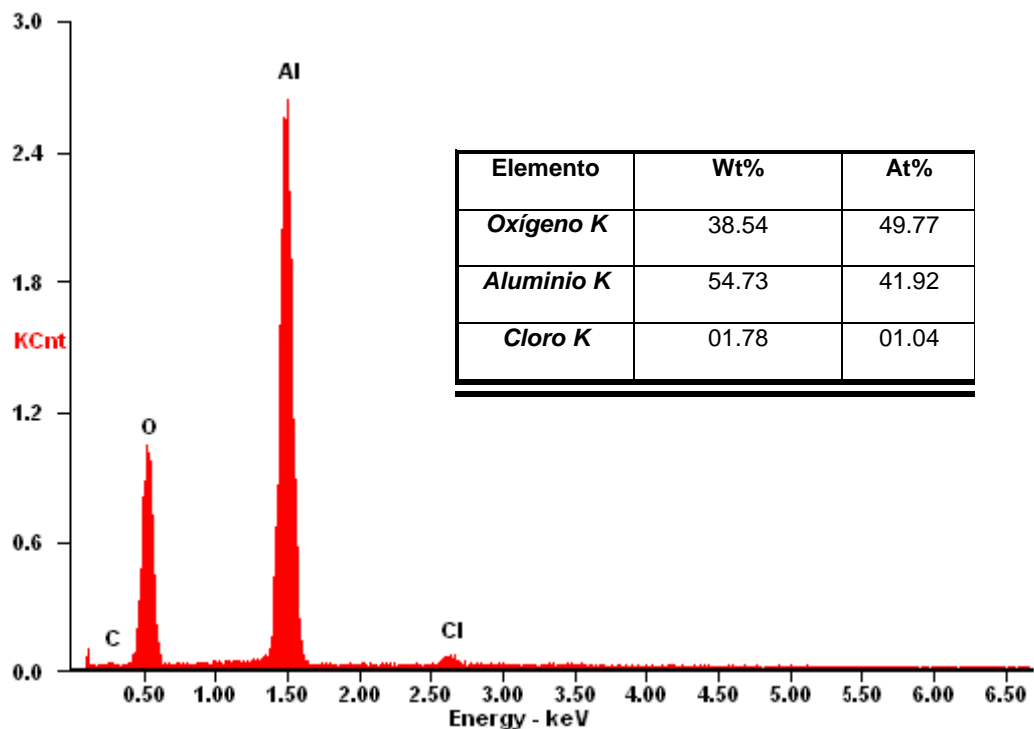


Figura 40. Composición química de AFSG (después de la combustión) por EDS.

4.5.3 Catalizador AFI.

Al igual que los anteriores catalizadores, para el catalizador AFI antes y después de la combustión, el análisis se realizó en un detector secundario con un voltaje de aceleración de 10 kV antes de la combustión y de 5kV después de la combustión, a una resolución de 500 μm hasta 1 μm .

En la Figura 41 se aprecia que el tamaño de partícula del catalizador AFI va desde 2 μm a 33 μm con un promedio de tamaño de 8.5 μm y que está conformado por granos aglomerados. Los aglomerados presentes tienen un tamaño que va desde 100 nm a 580 nm con un promedio de tamaño de 280 nm y son de forma

irregular. No se observó diferencia alguna en la morfología en comparación al catalizador A.

Pansanga *et al*, observaron que la morfología de la alúmina no se afecta cuando es dopada con Co por el método de impregnación, de acuerdo a los resultados de las micrografía al compararlo contra la alúmina pura [98].

En la Figura 42 se observa la superficie del catalizador AFI y la presencia de poros, que se determinó por fisisorción de nitrógeno. Las partículas del catalizador AFI después de la combustión tienen un tamaño que va desde 2 μm a 17 μm con un tamaño promedio de 8 μm con forma irregular. En la Figura 43 se muestra la morfología de las partículas. El tamaño de los aglomerados después de la combustión es de 104 nm a 520 nm con un promedio de tamaño de 280 nm. En la Figura 44 se observa la presencia de poros, los cuales se encuentran distribuidos en la superficie del catalizador de manera homogénea.

Con respecto al análisis de EDS para el catalizador AFI, en los resultados se aprecia la presencia de aluminio y oxígeno antes (Figura 45) y después (Figura 46) de la combustión, detectándose en este último 1.01 % en peso de cloro después de ser expuesto al tricloroetileno. Tseng *et al*, obtuvieron como resultado en el análisis de EDX 0.3 % en masa de cloro en el catalizador de $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la oxidación del TCE, que se debe a la interacción del cloro con el metal en presencia de halocarbonos o la adsorción del cloro en el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ellos concluyeron que la acidez de la superficie de la alúmina juega un papel importante en la adsorción de clorocarbonos en los sitios ácidos a través de puentes de hidrogeno entre los protones de cloro y la superficie [99].

Digne *et al*, observaron que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, al estar en contacto con compuestos clorados, se modifica adsorbiendo el cloro en su superficie. Uno de los mecanismos que sugieren es que las moléculas de ácido clorhídrico gaseoso reaccionan con la superficie de la alúmina a través del intercambio de un grupo de Al-OH por un grupo de Al-Cl liberando una molécula de H_2O (27). Otro posible mecanismo es la adsorción disociativa de la molécula de ácido clorhídrico en sitios de aluminio libres adyacentes a los sitios de oxígeno, lo que lleva a la formación de nuevos grupos Al-Cl y Al-OH en la superficie, y este mecanismo está sustentado de acuerdo a los resultados de espectroscopía de infrarrojo [100].

(27)

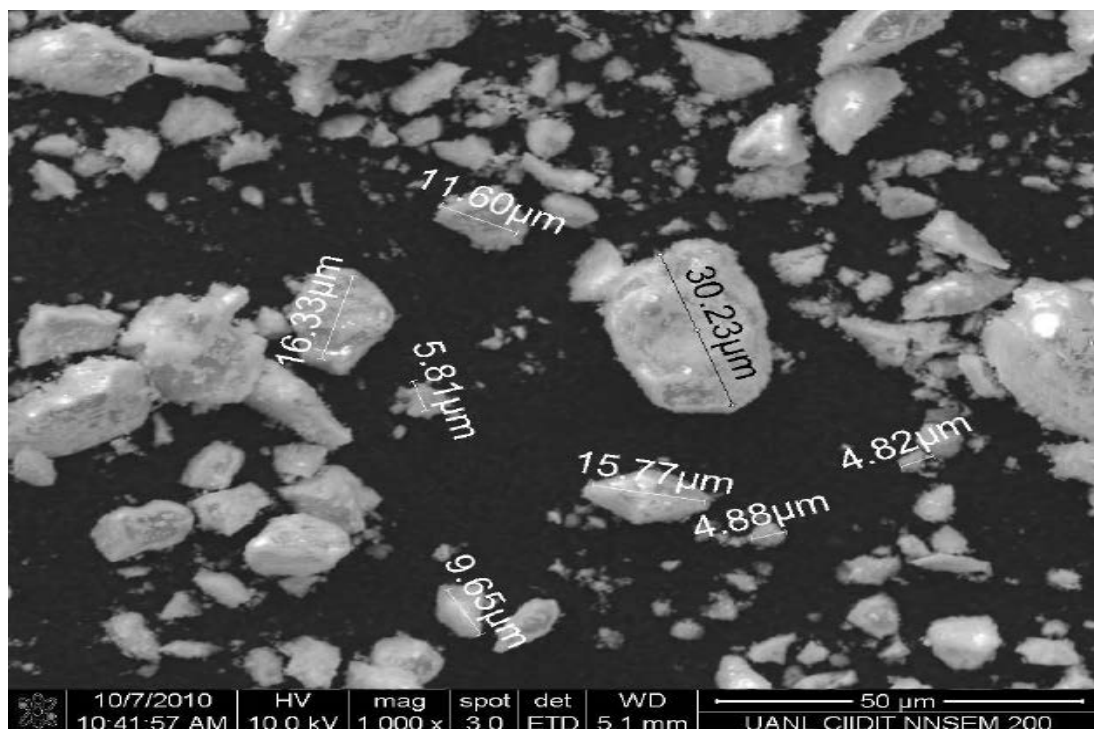
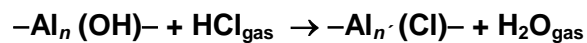


Figura 41. Micrografía del catalizador AFI (1000x antes de la combustión).

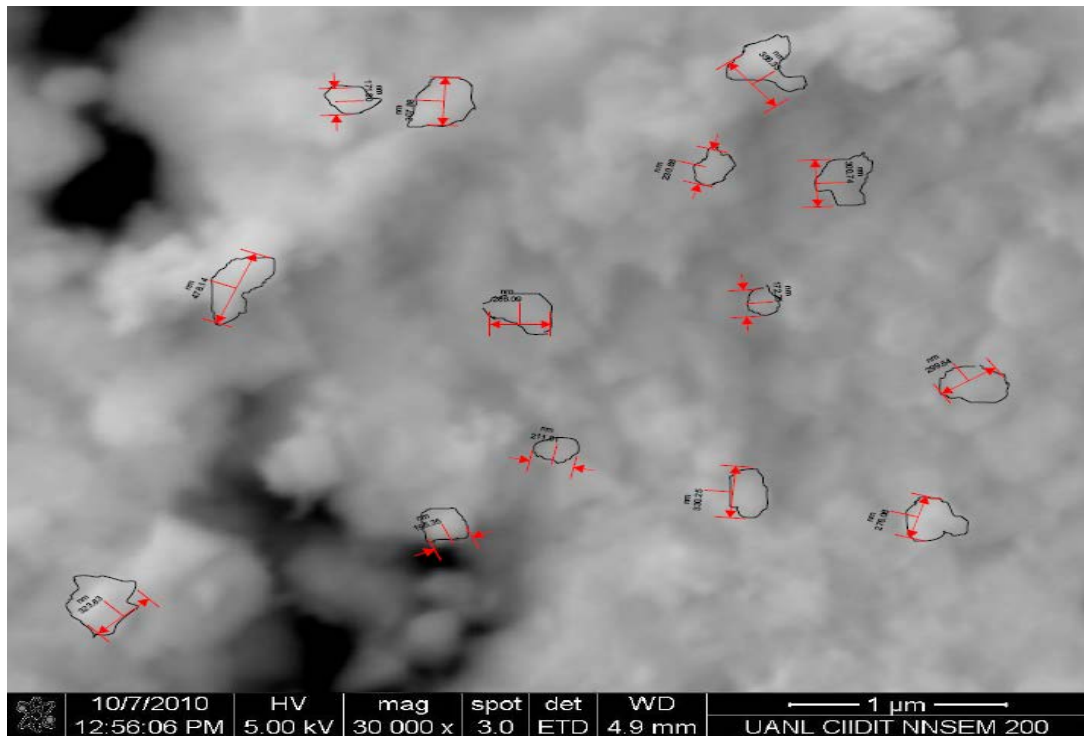


Figura 44. Micrografía del catalizador AFI (30000x después de la combustión).

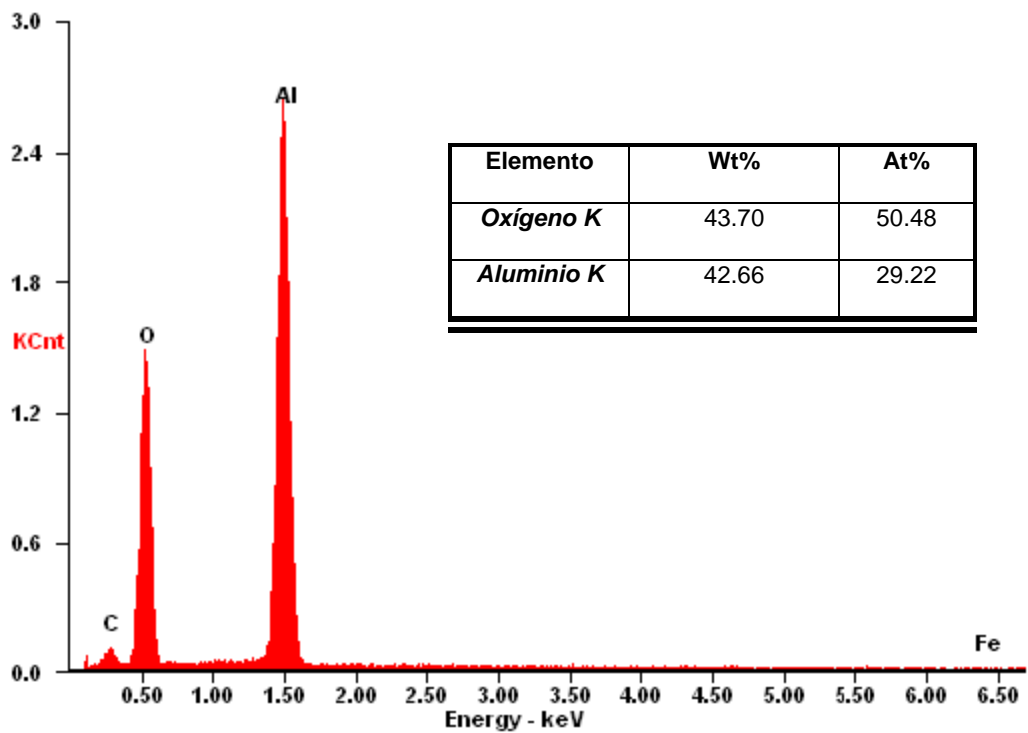


Figura 45. Composición química de AFI (antes de la combustión) por EDS.

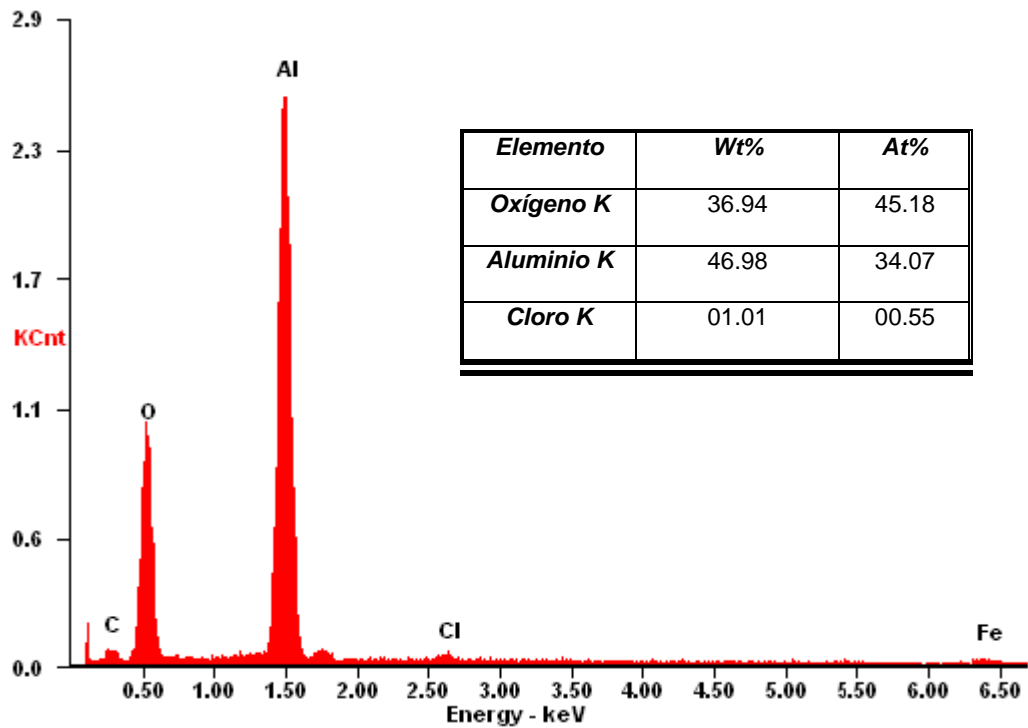


Figura 46. Composición química de AFI (después de la combustión) por EDS.

4.5.4 Catalizador AC

Para el catalizador comercial “AC” el análisis se realizó en un detector secundario con un voltaje de aceleración de 10 kV antes y de 15 Kv después de la combustión catalítica, a una resolución de 500 μm hasta 1 μm .

En la Figura 47 se muestra una micrografía a 1000x donde se observa que el tamaño de partícula del catalizador AC va desde 4 μm a 15 μm con un promedio de tamaño de 8 μm , y son de forma irregular y conformada por aglomerados. Los aglomerados presentes tienen un tamaño que va desde 110 nm a 750 nm con un promedio de tamaño de 350 nm, son de forma alargada y no se observó presencia de poros.

En la micrografía que se muestra en la Figura 48 se pueden observar las características mencionadas, y con respecto al tamaño de poros éste, se determinó por fisisorción de nitrógeno.

En cuanto al catalizador AC después de la combustión catalítica, en la Figura 49 se muestra la micrografía a 1000x, donde se aprecia que las partículas tienen un tamaño que va de 3 a 20 μm con un promedio de 7 μm , y son de forma irregular, conformadas por aglomerados. En la Figura 50 la micrografía es de 30000x y muestra que los aglomerados tienen un tamaño entre 100 a 700 nm con un promedio de tamaño de 320 nm. De acuerdo a los resultados obtenidos, no se observó algún cambio en cuanto a la morfología del AC después de ser sometido a las pruebas de combustión con el TCE, sin embargo la presencia de 1.28 % en peso de cloro fue detectada en el AC después de las pruebas de combustión mediante el análisis de EDS. En la Figura 51 y Figura 52 se muestran los resultados del análisis de EDS para el catalizador AC antes y después de la combustión catalítica del TCE, respectivamente.

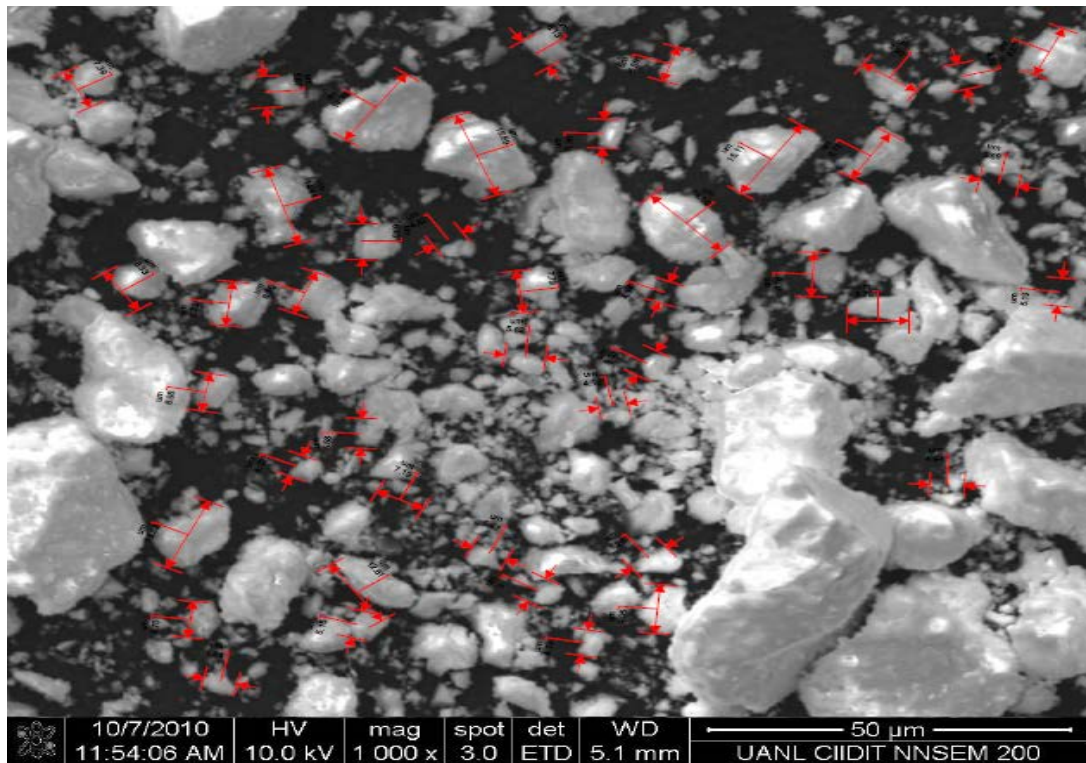


Figura 47. Micrografía del catalizador AC (1000x antes de la combustión).

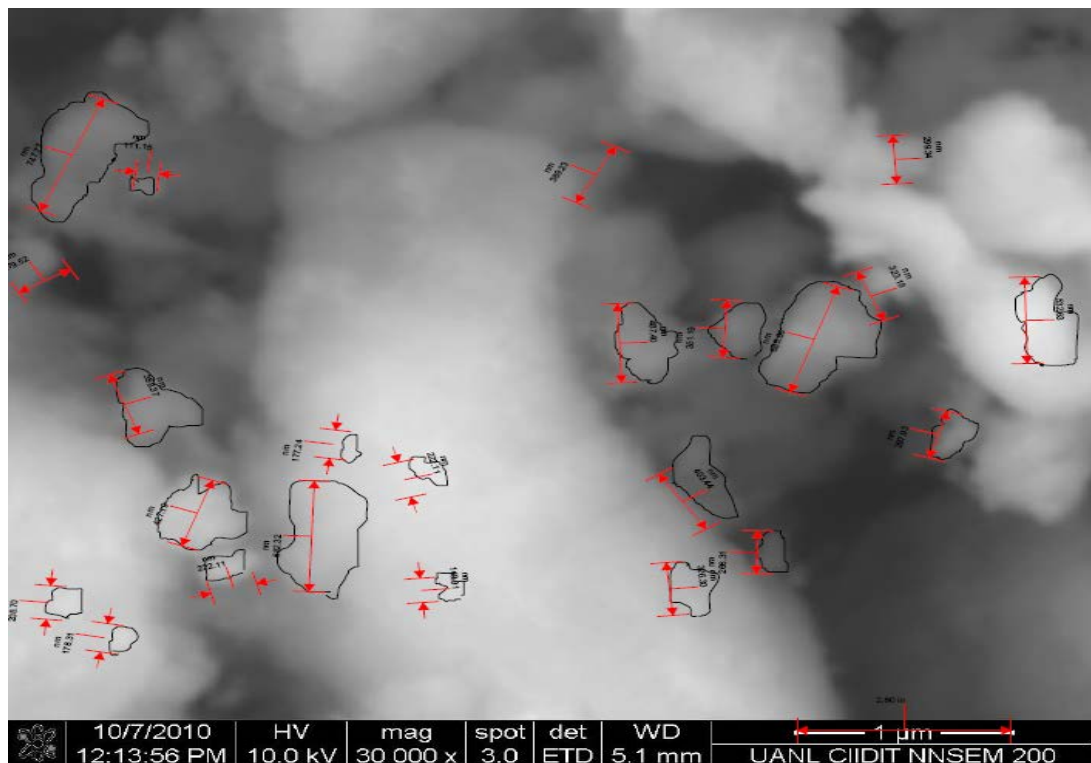


Figura 48. Micrografía del catalizador AC (30000x antes de la combustión).

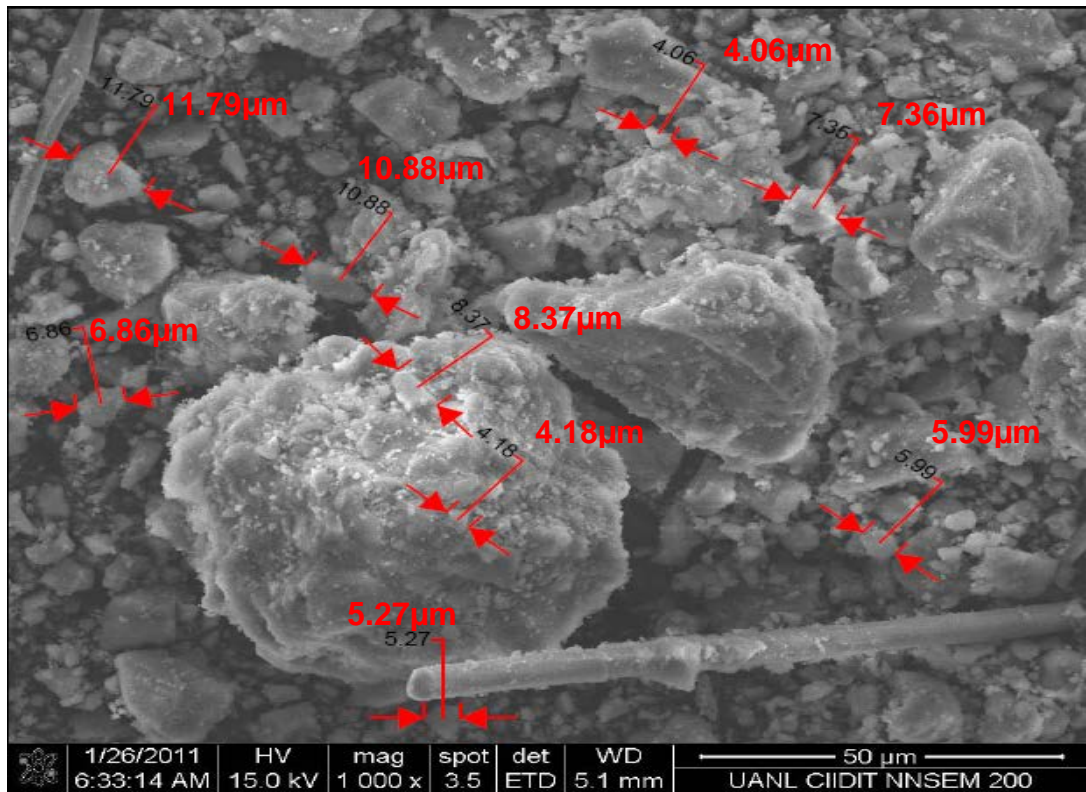


Figura 49. Micrografía del catalizador AC (1000x después de la combustión).

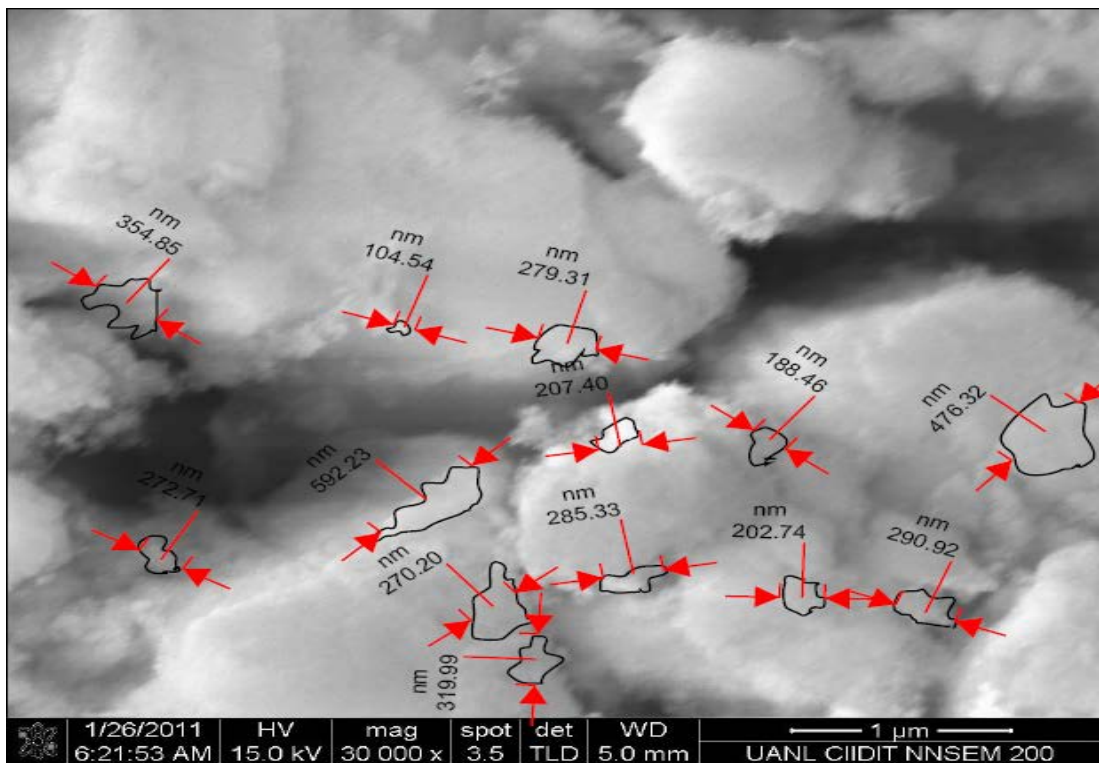


Figura 50. Micrografía del catalizador AC (30000x después de la combustión).

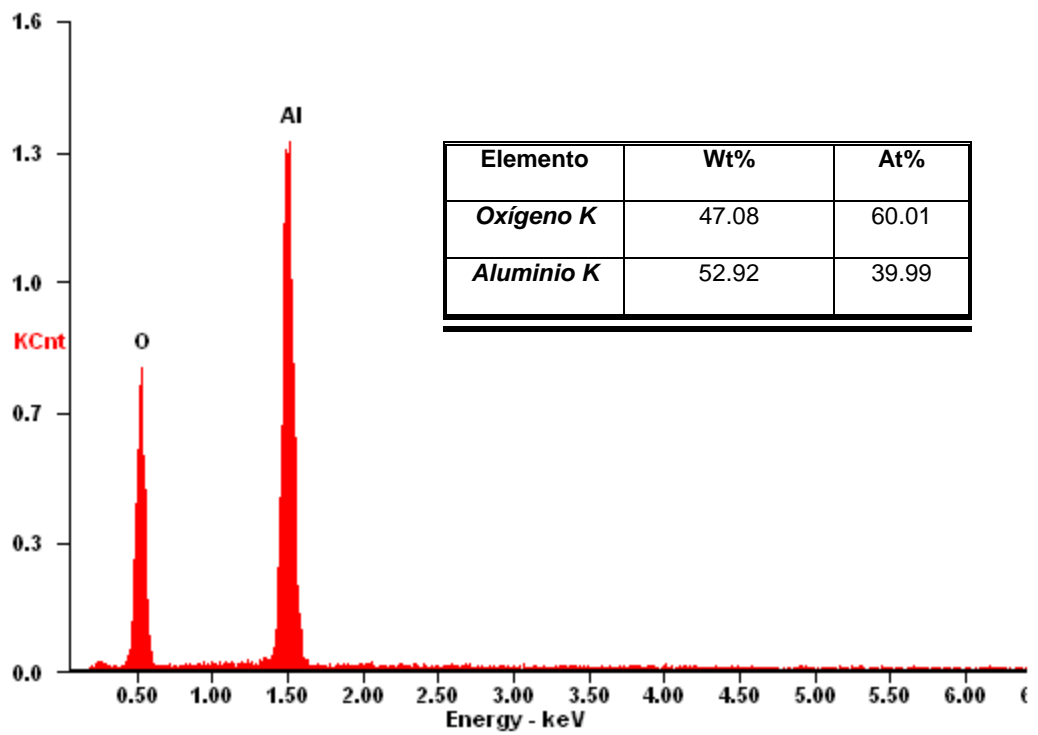


Figura 51. Composición química de AC (antes de la combustión) por EDS.

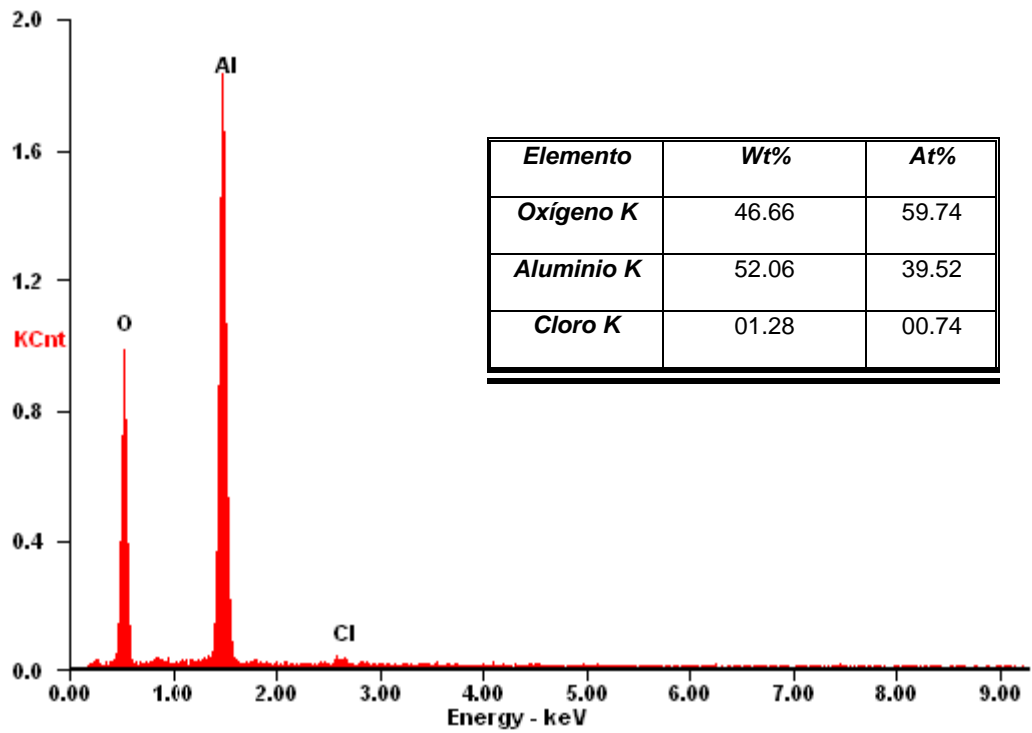


Figura 52. Composición química de AC (después de la combustión) por EDS.

En la Tabla 6 se muestra el tamaño de las partículas (μm) y el tamaño de los aglomerados de granos (nm) de cada uno de los catalizadores sintetizados y el catalizador comercial. De acuerdo al promedio del tamaño de partícula, el más pequeño es AC seguido de AFI y finalmente A y AFSG que son iguales. Sin embargo de acuerdo al tamaño de aglomerado fue lo contrario, el más pequeño fue AFSG después A, luego AFI y finalmente AC. Cabe señalar que los granos de AFSG fueron más definidos y la superficie fue más porosa en comparación de A y AFI.

Tabla 6. Tamaño de partícula y aglomerado de los catalizadores.

		PARTICULAS (μm)				AGLOMERADOS (nm)			
		A	AFSG	AFI	AC	A	AFSG	AFI	AC
Min	A	2	2	2	4	125	188	100	110
Min	D	3	2	2	3	128	125	104	100
Max	A	46	50	33	15	450	740	580	750
Max	D	55	36	17	20	537	475	520	700
Prom	A	11	10	8.5	8	200	382	280	350
Prom	D	15	15	8	7	250	220	280	320

A: antes de la combustión, D: después de la combustión.

Por otra parte, la concentración de cloro detectado en la superficie del catalizador fue mayor para AFSG (1.78 % peso), seguido de A (1.29 % peso), AC (1.28 % peso) y finalmente AFI (1.01 % peso), Miranda *et al*, analizaron la concentración de cloro en la superficie de los catalizadores de alúmina soportada con Pd, Pt, Rh y Ru expuestos al TCE mediante MEB-EDX y encontraron que estaba alrededor del 4 % en todos los casos, siendo no significativa la diferencia [21].

Los resultados de las micrografías muestran que los catalizadores sintetizados A, AFSG y AFI, son partículas con forma irregular que están formadas por agregados o aglomerados de granos. El catalizador AFSG presentó agregados en forma esférica mientras que el resto presentó una forma alargada, lo que puede deberse a un efecto de contracción, es decir, que ante la presencia de Fe cuando es incorporado por sol-gel se favorece la coherencia y el crecimiento de grano definiendo mejor su forma.

Por otra parte la morfología de los catalizadores no se vio afectada o modificada después de ser sometidos a las pruebas de combustión, sin embargo se observó mediante el análisis de EDS que todos presentaban un porcentaje menor a 1.8 % peso de cloro después de estar en contacto con el tricloroetileno.

Lo anterior puede deberse a dos cosas, por un lado a la adsorción de cloro en los catalizadores debido a la interacción entre el cloro y los sitios activos, así como también a los sitios ácidos de la superficie, y por otro lado a las condiciones de humedad con que fueron llevadas a cabo las pruebas, lo que favoreció la formación de HCl mediante el equilibrio de la reacción de Deacon, por lo que la cantidad de Cl_2 adsorbido y su desactivación son menores.

De acuerdo a lo anterior y a los resultados obtenidos se pudiera pensar que AFSG tiene una cantidad mayor de sitios activos y sitios ácidos en su superficie, lo que favorece la adsorción de cloro más que el resto de los catalizadores sintetizados A y AFI, y el comercial.

4.6 Fisisorción de nitrógeno.

El desempeño del catalizador depende de sus propiedades físicas, las cuales son conferidas por el método de preparación. Los soportes más idóneos son los que poseen una elevada porosidad, una alta área superficial y un amplio tamaño de poro.

El análisis de adsorción–desorción de N_2 se llevó a cabo para obtener información acerca de las propiedades de textura de los catalizadores, área de superficie específica, tamaño de poro y volumen de poros, los cuales nos permiten conocer el proceso de percolación que en términos generales podría decirse que es la transmisión de un fluido en un medio poroso.

En catálisis heterogénea, los catalizadores sólidos afectan reacciones en fase gaseosa, en estos casos la reacción ocurre sobre la superficie del sólido y el proceso de adsorción es determinante para entender lo que ocurre.

Para que la reacción se produzca, uno o más de los reactivos deben difundir en la superficie del catalizador y adsorberse en él. Después de la reacción, los productos deben desorberse de la superficie y difundirse lejos de la superficie del sólido. Una gran área de superficie en el catalizador es importante, porque aumenta la probabilidad de que una molécula de reactivo entre en contacto con esta y se adsorba.

4.6.1 Isotermas de adsorción y ciclo de histéresis.

Mediante las isotermas de adsorción se obtuvo información acerca de la superficie interna, el volumen, distribución y tamaño de los poros presentes en el catalizador. La importancia de conocer estas propiedades radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción, en el interior del poro están fuertemente influenciadas por estas propiedades.

En la Figura 53, Figura 54 y Figura 55 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores calcinados a 600°C, identificados de acuerdo a la clasificación admitida por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) [59].

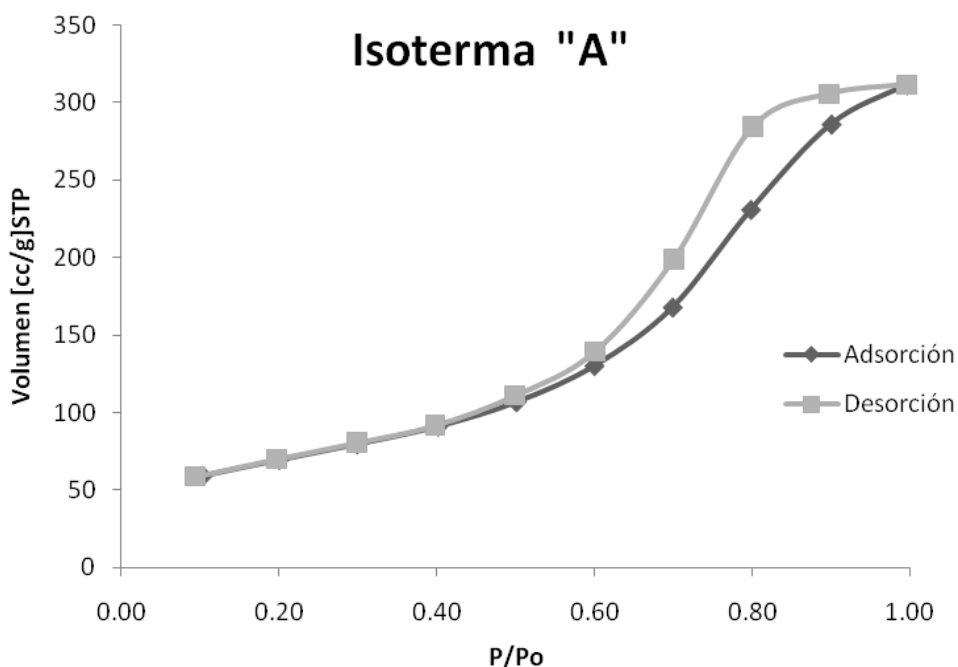


Figura 53. Isoterma de adsorción-desorción del catalizador A.

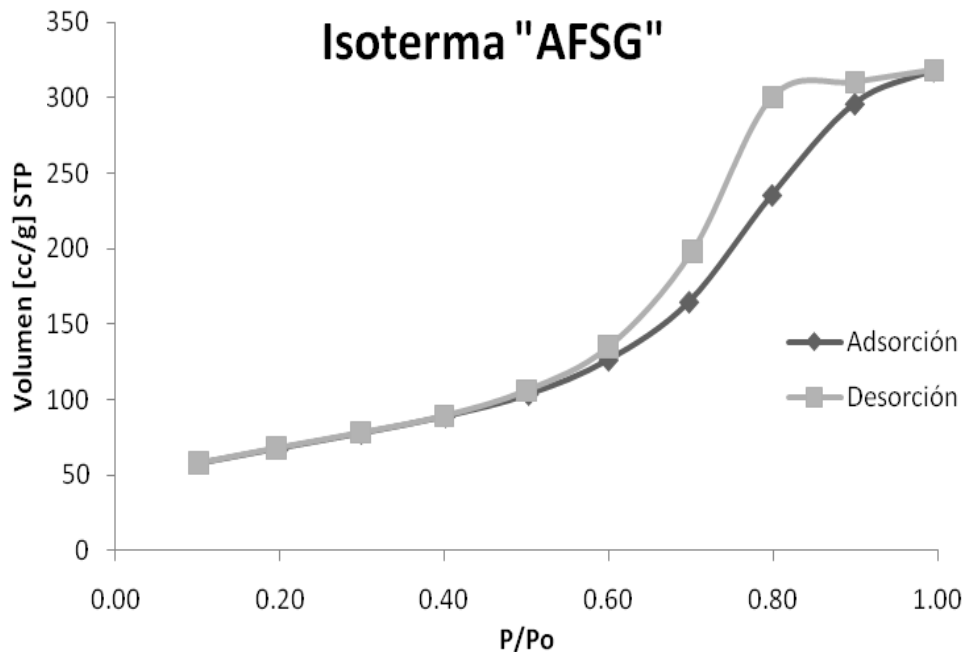


Figura 54. Isoterma de adsorción-desorción del catalizador AFSG.

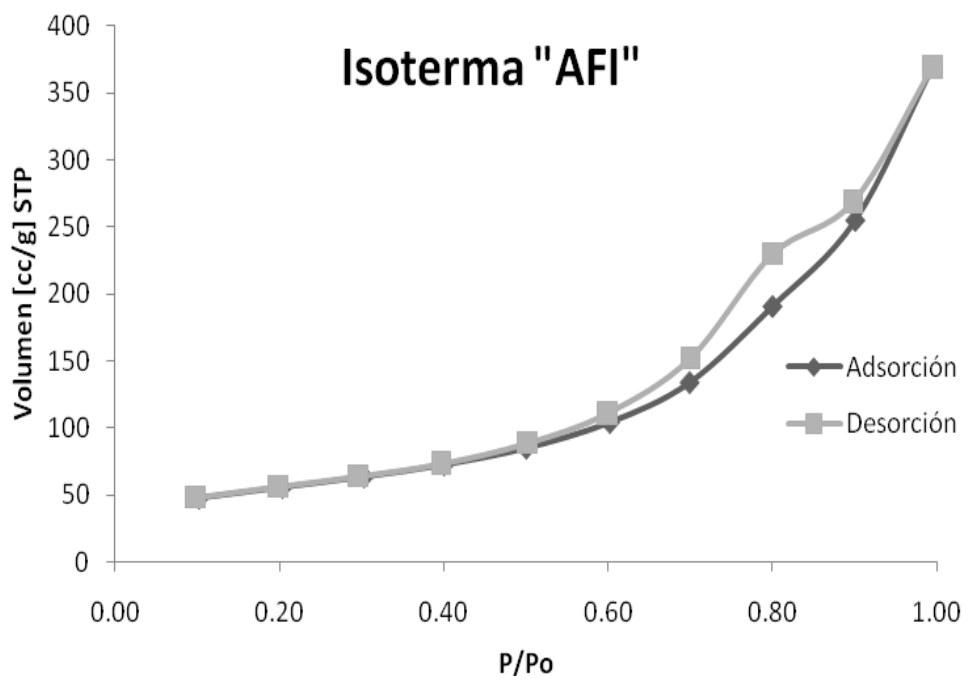


Figura 55. Isoterma de adsorción-desorción del catalizador AFI.

Los catalizadores A, AFSG y AFI presentan isothermas de tipo IV característico de los sólidos mesoporosos, que tienen un tamaño de poro de entre 20 y 500 Å [101, 102].

La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción del N₂ en el catalizador y permitió determinar la distribución de tamaños de poros y su estructura en el sólido. La geometría del poro es un parámetro que afecta la forma de la isoterma de adsorción-desorción, como así también la aparición o no del ciclo de histéresis.

El isoterma de desorción para A y AFSG forma un amplio ciclo de histéresis tipo H1, característico de la γ -Al₂O₃ sintetizada por sol-gel [85]. Las histéresis tipo H1 o A, se caracterizan porque las ramas de adsorción y desorción son paralelas entre sí. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a las geometrías de capilares de cilindros abiertos por los dos extremos, o a capilares con radio de la parte más ancha igual a dos veces el de la parte más estrecha y capilares en forma de "tintero" con cuello corto y estrecho, también presentan distribuciones de poros muy angostas y aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. [103].

Sin embargo para el catalizador AFI hay un ciclo de histéresis tipo H3, que se obtienen al trabajar con aglomerados, los cuales tiene geometrías de capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas o capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos que dan lugar a poros del mismo tipo, lo que indica la presencia de un amplio rango de tamaños de poro en el sólido, desde

mesoporos hasta macroporos, dejando los poros más anchos sin llenar pero efectuándose la condensación capilar en los mesoporos más estrechos [103].

Lo anterior concuerda con el trabajo de Akia *et al*, quienes sintetizaron γ - Al_2O_3 mediante el método de sol-gel y obtuvieron que la isoterma mostraba una forma tipo IV, típico de sólidos mesoporosos, con histéresis tipo H1 a un rango de presión relativa ($P/P_0= 0.7-0.9$), sugiriendo un amplia distribución de tamaño de poro con tamaño y forma uniforme. También prepararon catalizadores de Pt, Sn, In, y Li soportados en alúmina por el método de impregnación y observaron que las isotermas presentaban formas tipo IV y un ciclo de histéresis ocurría a baja presión relativa ($P/P_0= 0.5-0.9$), lo que sugiere un tamaño de distribución estrecho [85].

En el catalizador A y AFSG el tamaño de distribución no es muy grande dado que la presión relativa fue de $P/P_0= 0.5-0.9$, sin embargo la presión relativa para AFI ($P/P_0=0.6-0.9$) sugiere una distribución de tamaño de poro más amplia.

En la Figura 56 se muestran los diferentes tipos de isotermas de adsorción-desorción y los diferentes tipos de histéresis de acuerdo a la IUPAC. En la Figura 57 y Figura 58 se presentan las imágenes de la geometría de poros de los ciclos de histéresis tipo A (histéresis tipo H1) y tipo B (histéresis tipo H3), respectivamente.

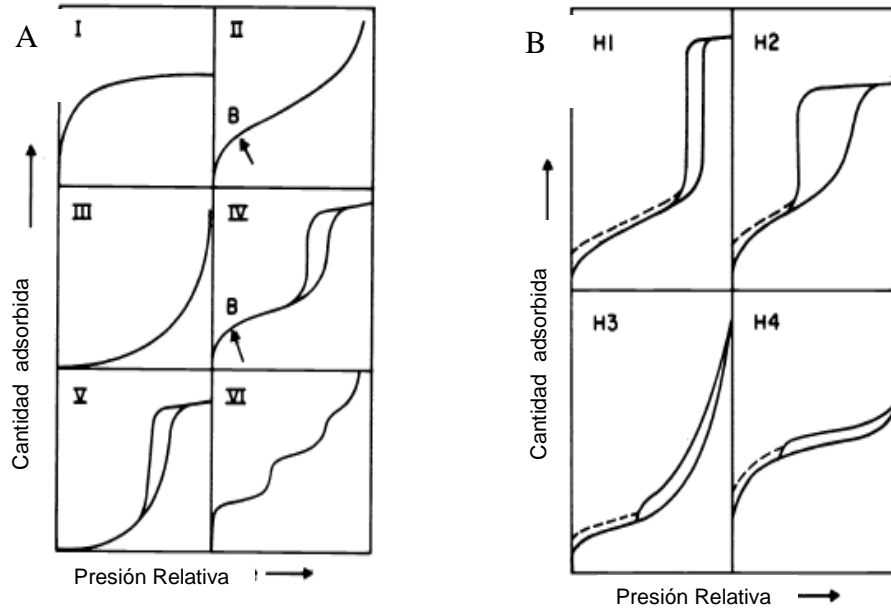


Figura 56. A) Tipos de las isothermas de adsorción-desorción y B) Tipos de histéresis [59].

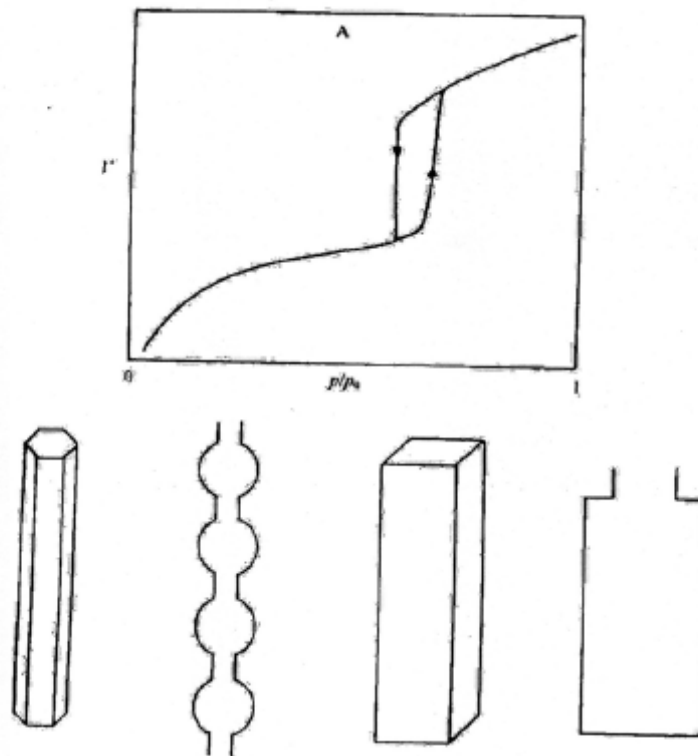


Figura 57. Estructuras de poro posibles para la histéresis tipo A (tipo H1) [104].

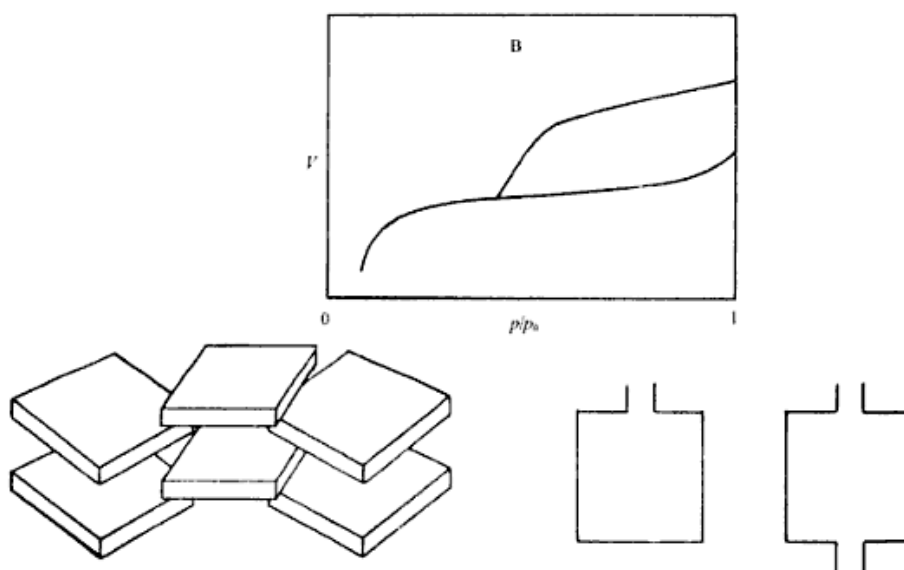


Figura 58. Estructuras de poro posibles para la histéresis tipo B (tipo H3) [104].

4.6.2 Área de superficie específica, volumen y tamaño de poro.

Se analizaron las muestras mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a 77.4 K, y de las isotermas se calcularon, mediante el método de multipunto BET (Brunauer-Emmet-Teller), el área superficial y por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) el volumen y tamaño de poro.

La IUPAC clasifica los poros de acuerdo a su tamaño, los poros menores a 2 nm como microporos, poros con tamaño entre 2 nm a 50 nm como mesoporos y poros con tamaño mayor a 50 nm como macroporos. Los resultados de los catalizadores A, AFSG y AFI se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades Físicas.

	A	AFSG	AFI	Unidad
Área superficial (BET).	248.2	242.8	195.3	m ² /g
Volumen de poro (BJH).	0.48	0.49	0.57	cc/g
Diámetro promedio de poro (BJH).	6.11	6.09	8.71	nm
Clasificación de poro.	Mesoporo	Mesoporo	Mesoporo	----

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 7, los catalizadores preparados por el método de sol-gel (A y AFSG) muestran una mayor área de superficie comparada contra el catalizador preparado por impregnación (AFI).

Younes *et al*, realizaron un estudio comparativo de la acidez del sulfato soportado en alúmina-zirconia en función del método de preparación. Los resultados mostraron que la hidrólisis completa de los precursores de Al (III) y Zr (IV) durante sol-gel conduce a la generación de un mayor número de sitios ácidos, que podrían ser grupos hidroxilos o H₂O quimisorbida en los sitios ácidos de Lewis, dando como resultado una mayor área superficial y un mejor desempeño catalítico comparado contra el método de impregnación [105].

Wu *et al*, prepararon nanocatalizadores de Ni/SiO₂ para la producción de hidrógeno a partir del etanol, y obtuvieron que el área de superficie, el volumen de poro y la dispersión uniforme de los sitios activos (partículas de Ni) fueron superiores cuando se prepararon por sol-gel que por impregnación [106].

La incorporación de Fe por el método sol-gel no muestra una diferencia significativa entre el catalizador A y AFSG. Lucio-Ortiz *et al*, en su trabajo de tesis observó que la cantidad de Fe incorporada en la alúmina por sol-gel no afectó el área superficial ya que los valores obtenidos fueron similares para la γ -Al₂O₃ pura (236 m²/g) y la γ -Al₂O₃ dopada con Fe (239 m²/g) [70].

Sin embargo por el método de impregnación AFI presentó una disminución de área de superficie y un aumento del volumen y diámetro del poro.

Koleva *et al*, prepararon γ -Al₂O₃ soportada con Cu-Mn por el método de impregnación partiendo de precursores de acetato de Mn y Co en vez de nitratos, ya que se ha mostrado que tienen una alta dispersión del óxido y es distribuido homogéneamente en las partículas de la γ -Al₂O₃ y observaron que la deposición de Cu y Mn en los poros se deben a la fuerte adsorción que hay de los iones en los sitios activos (mediante IR confirmaron una interacción entre el soporte y la fase del cristal formado), dando como resultado en la textura porosa la formación de una capa uniforme disminuyendo el área superficial [107].

Rotter *et al*, sintetizaron catalizadores de CrOOH dopados con Pt, Au, Ce/Mn por el método de impregnación y compararon contra catalizadores de referencia dopados por impregnación Pt/ γ -Al₂O₃, Cr₂O₃/ γ -Al₂O₃ y Cr₂O₃/SiO₂ en la combustión de COV clorados. Ellos observaron una disminución del área de superficie cuando se adicionaba el metal durante el dopaje por impregnación, causado por el llenado parcial de los mesoporos del soporte y las partículas del óxido de metal y la posible interacción entre éstos [108].

De acuerdo a lo observado en los trabajos mencionados en párrafos anteriores el método de síntesis de sol-gel debe presentar una mayor área de superficie comparado contra el método de impregnación, en concordancia con los resultados obtenidos.

Se sabe que la técnica de sol-gel le confiere una mayor área de superficie al catalizador, sin embargo la incorporación de hierro causa una disminución relativamente pequeña del área superficial de 248.2 m²/g (catalizador A) a un área de superficie de 242 m²/g (catalizador AFSG), puede deberse a que el Fe, durante la etapa de gelación, causó algunas modificaciones en las propiedades de la alúmina, tales como la acidez, resultando un área de superficie específica menor.

Aun así los catalizadores preparados por sol-gel presentaron una mayor área superficial comparados contra el catalizador AFI (195.3 m²/g), pudiéndose atribuir esta disminución a la formación de una capa uniforme debido a la deposición del hierro sobre la superficie de la alúmina, cubriendo los poros del soporte.

Por otra parte se observó que el volumen de poro y diámetro promedio de poro fueron mayores para el catalizador AFI en comparación de los preparados por sol-gel (A y AFSG), relacionado con lo antes mencionado, en cuanto a que el óxido de hierro incorporado por impregnación puede estar depositado en la superficie del catalizador cubriendo los mesoporos y dejando sólo disponible los macroporos.

4.6.3 Distribución de tamaño de poro.

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman la estructura, es importante conocer la distribución de tamaños de poros, que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un determinado tamaño que existe en el material.

En la Figura 59, Figura 60 y Figura 61 se muestra la distribución de tamaño de poro para los catalizadores A, AFSG y AFI. El cálculo de la distribución del tamaño de poro “mesoporoso” es válido sólo si la isoterma es tipo IV [59]. En los tres casos se aprecia la presencia de mesoporos con una distribución monomodal del diámetro de poro, sin embargo en la Figura 61, que corresponde al catalizador AFI, se puede ver que además de la presencia de mesoporos hay macroporos (>500 Å), ya que hay un aumento de tamaño en el diámetro de poro que puede deberse a la aglomeración de las partículas de Fe_2O_3 , puesto que la incorporación del óxido es vía húmeda, que facilita su aglomeración.

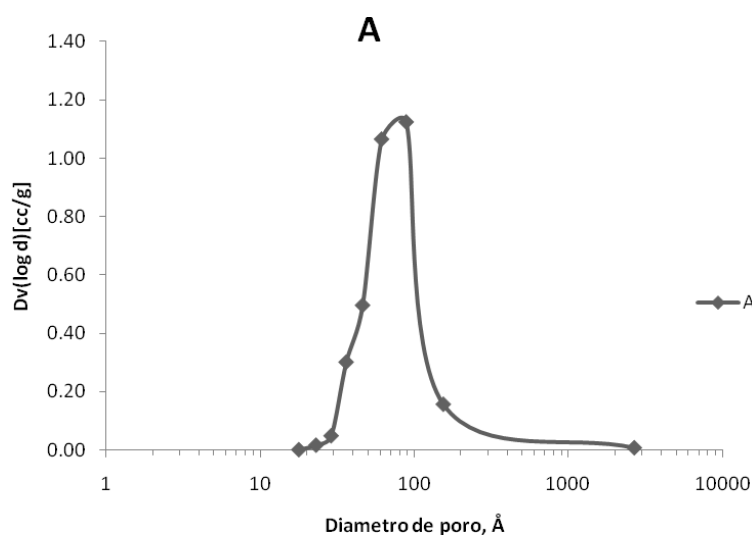


Figura 59. Distribución de tamaño de poro de catalizador A.

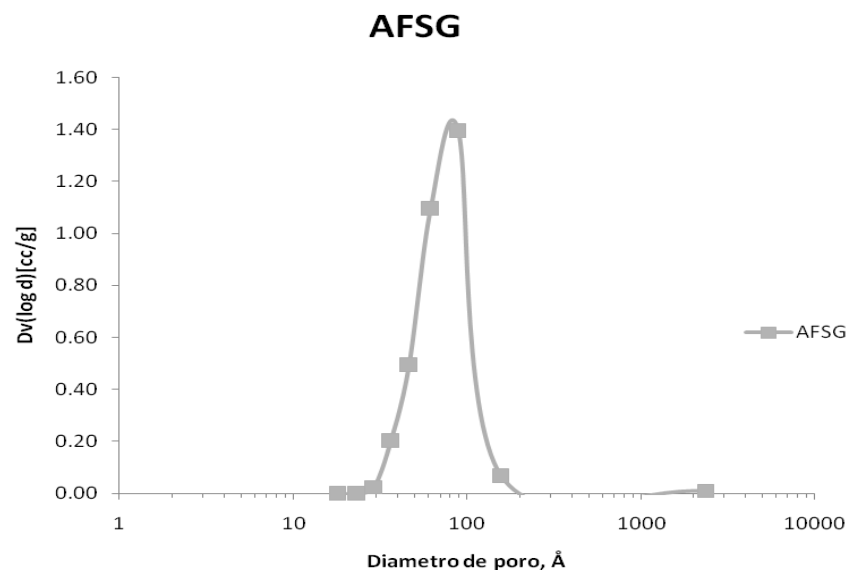


Figura 60. Distribución de tamaño de poro de catalizador AFSG.

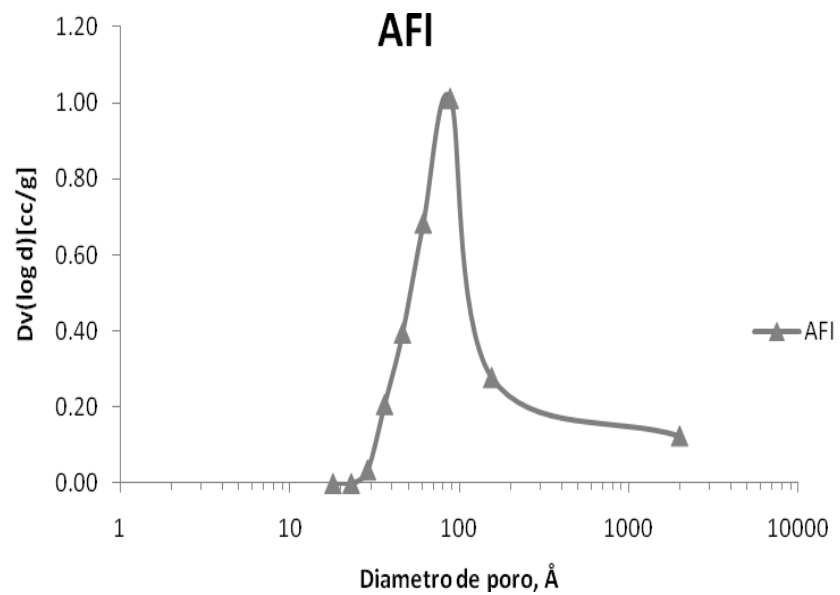


Figura 61. Distribución de tamaño de poro de catalizador AFI.

4.7 Pruebas de combustión catalítica.

Las pruebas de combustión catalítica fueron realizadas con la finalidad de ver el desempeño de cada catalizador en la degradación del TCE y la selectividad hacia los productos finales de CO_2 , CO , Cl_2 y HCl de acuerdo a las condiciones ya mencionadas en la sección de metodología. Cabe señalar que durante el proceso de prueba se observó que el vapor de agua se condensó en las mangueras que se utilizaron como conexión para transportar el flujo de aire que alimentaba el tricloroetileno, la alimentación con agua se utiliza como fuente de hidrógeno para formar HCl como producto inorgánico clorado en vez del Cl_2 [21].

4.7.1 Actividad catalítica

Para la evaluación de la actividad catalítica se comparó el grado de degradación del tricloroetileno a varias temperaturas en la combustión térmica y en la combustión catalítica de los catalizadores sintetizados por el método de sol-gel e impregnación mediante la realización de las curvas de light-off para la degradación del tricloroetileno en función de la temperatura.

En la Figura 62 se muestran las curvas de light-off de la degradación del TCE en función de la temperatura de los diferentes catalizadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se compara el desempeño de los catalizadores preparados por sol-gel (A) y dopado con Fe (AFSG) contra el catalizador dopado con Fe por impregnación (AFI). También se comparó contra el desempeño de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (AC) y contra la combustión térmica de la sílice (CT).

En la Tabla 8 se muestra el porcentaje de degradación del TCE en presencia de los catalizadores a las diferentes temperaturas a las cuales fueron evaluados.

En los resultados de combustión del TCE se observó que a 100 °C el catalizador AFSG comienza a presentar una actividad del 2.8 %, y ésta se incrementa a 8 % a 150 °C, a esta temperatura los catalizadores A y AFI también reportan un 4 % y 5 % de actividad respectivamente.

A temperatura de 200 °C, el porcentaje de actividad catalítica es de 12.6 % para AFSG, 8 % para AFI y 7.3 % para A. Es importante señalar que a 250 °C la AC empieza a presentar actividad, al igual que la combustión térmica con 1 % y 0.8 % respectivamente, mientras que AFSG ya presenta un 23.6 %, AFI un 16 % y el catalizador A un 13.3 %.

A temperaturas menores a 250 °C el catalizador AFSG presentó un mejor desempeño, sin embargo a 300 °C el catalizador AFI mostró mayor porcentaje de degradación de un 65 % mientras que para AFSG fue de 40 % y 28.3 % para el catalizador A. La AC presentó un 12.5 % y un 10 % la combustión térmica. La degradación del TCE por combustión térmica alcanzó un 24 % a 350 °C, mientras que la AC presentó un 37.6 %. Sin embargo el catalizador A mostró un 51.5 %, AFSG un 71 % y AFI un 81 %.

A partir de los 400 °C los catalizadores sintetizados por sol-gel e impregnación muestran un mejor desempeño con degradación mayor al 90 %, siendo mejor AFI con un 98%, después AFSG con 94%, y finalmente el catalizador

A con 90 %, mientras que la γ - Al_2O_3 comercial alcanzó solo un 61 % y la combustión térmica 50 %.

El 99% de degradación del TCE fue alcanzado para el catalizador AFI a una temperatura de 450 °C, AFSG lo alcanzo a 500 °C, el catalizador A lo presento a 550 °C, y para el catalizador AC y la CT se obtuvo a 600 °C.

Miranda *et al*, evaluaron la actividad catalítica de catalizadores de óxidos de Cr y Mn soportados en Al_2O_3 en presencia de tricloroetileno a dos diferentes concentraciones de trabajo (1091 ppmv y 2180 ppmv), donde el catalizador de Cr mostró mejor desempeño con un 50 % de conversión (T_{50}) a 271 °C en 1091 ppmv y a 292 °C en 2180 ppmv [94].

En trabajos anteriores, dichos investigadores, también estudiaron la oxidación del tricloroetileno soportado sobre metales nobles (Ru, Rh, Pd y Pt / Al_2O_3) y concluyeron que el Ru mostraba mejor desempeño de T_{50} a 326 °C y 336 °C a concentraciones de tricloroetileno de 1091 ppmv y 2180 ppmv respectivamente [21].

Los resultados obtenidos en el presente estudio coinciden con lo reportado por Miranda *et al*, ya que la concentración de trabajo promedio de entrada fue de 1500ppmv de tricloroetileno, donde se observó que la T_{50} para el catalizador A es 340 °C, AFSG es a 308 °C y para AFI es a 279 °C, lo que sugiere que la actividad catalítica se vio favorecida por la presencia de hierro.

Los resultados obtenidos con el catalizador AFI del presente trabajo están relacionados con el trabajo realizado por López *et al*, quienes observaron una mejor actividad en la destrucción de compuesto orgánicos clorados cuando las zeolitas fueron dopadas con metales (Pd y Pt) por impregnación, debido a que la incorporación del metal favoreció el número de sitios ácidos fuertes [110].

Sin embargo el desempeño del catalizador de acuerdo al modo de preparación es importante, como lo sugieren algunos autores en diversos estudios, donde se ha demostrado que la técnica de sol-gel le confiere mejores propiedades de textura, reordenamiento estructural al catalizador, así como un buen desempeño en la actividad catalítica frente a compuestos orgánicos volátiles que cuando son preparados por impregnación [112, 20, 37].

En este estudio el dopaje se ha utilizado con la intención de producir defectos en la red del cristal a fin de mejorar las propiedades del sólido, ya que Rivera *et al*, observaron que la zirconia dopada con La y Fe por sol-gel muestra mejor actividad catalítica en la combustión del tricloroetileno debido a que tal vez el metal puede influir en la creación de sitios activos [14].

Los resultados de la degradación del tricloroetileno con el catalizador AFSG muestran que a baja temperatura hay actividad catalítica, una mayor selectividad hacia CO₂ y menor selectividad a CO, lo que sugiere que se está llevando a cabo la reacción de combustión, quizás debido a que la técnica de sol-gel induce una fuerte interacción entre el Fe y el soporte, y además favorece la dispersión de Fe en la matriz produciendo cambios o defectos en la alúmina, y de esta manera favorece el aumento de sitios activos confiriéndole un mejor comportamiento catalítico [111].

Aunque el catalizador AFI a bajas temperaturas no mostró esta misma eficiencia, si mostró actividad catalítica a temperaturas más altas en comparación de A, puede deberse a la incorporación del Fe favoreciendo los sitios activos disponibles en la superficie.

Con lo anterior se puede decir que el hierro juega un papel muy importante en el comportamiento catalítico, y de acuerdo a los resultados, los catalizadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que fueron dopados con Fe muestran un mejor desempeño que sin dopar, siendo mejor el método de sol-gel (AFSG) a bajas temperaturas (<260 °C) y a altas temperaturas (>260 °C) el método de impregnación (AFI).

Esto pudiera tener relación con la fase del óxido de hierro en la estructura del alúmina, la fase de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene una estructura cúbica en forma de espinelas con vacantes catiónicas y cationes de Fe en una coordinación tetraédrica el cual es más fácil reducir a bajas temperaturas.

La temperatura de reducción del óxido de hierro por sol-gel de acuerdo a Lomnicki *et al*, es 295 °C, lo que ocurre a más baja temperatura que cuando es preparado por impregnación [112].

Lo anterior pudiera estar ocurriendo en los catalizadores AFSG y AFI, que a temperaturas menores de 260 °C favorecen más la reducción del óxido de hierro para AFSG y después de esta temperatura se ve dificultada la reducción por la elevada dispersión y la interacción con el soporte [113], mientras que para AFI el óxido de hierro a temperaturas mayores a los 260 °C está de manera más disponible ya que está en la superficie de la alúmina.

Tabla 8. Porcentajes de degradación del TCE a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	% Degradación del Tricloroetileno.				
	CT	AC	A	AFSG	AFI
50	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
100	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0
150	0.0	0.0	4.0	8.0	5.0
200	0.0	0.0	7.3	12.6	8.0
250	0.8	1.0	13.3	23.6	16.0
300	10.0	12.5	28.3	40.0	65.0
350	24.8	37.6	51.5	71.0	81.0
400	50.0	61.0	90.0	94.0	98.0
450	76.0	87.5	95.0	98.0	99.0
500	94.5	95.0	98.7	99.0	99.5
550	97.0	98.0	99.0	99.0	99.6
600	99.0	99.0	99.0	99.0	99.7

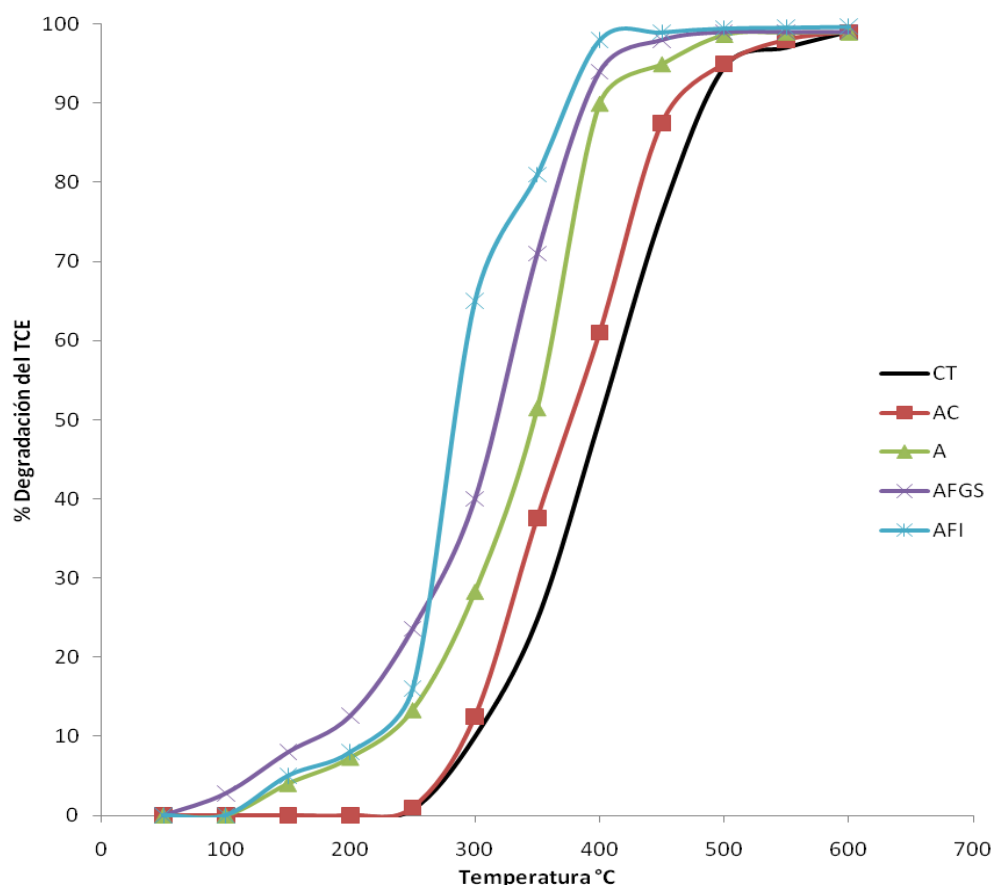


Figura 62. Curva de Light-off de la degradación del TCE en presencia de los catalizadores A, AFSG y AFI.

4.7.2 Selectividad hacia CO y CO₂.

Se evaluó la selectividad de la reacción hacia el CO y CO₂ en la degradación del TCE en presencia de los catalizadores sintetizados por el método de sol-gel (A) dopado con Fe (AFSG) y se comparó contra el dopado con Fe por impregnación (AFI), también se comparó y evaluó contra la γ - Al₂O₃ comercial (AC) y la combustión térmica (CT). En la Figura 63 y Figura 64 se muestran las curvas de porcentaje de selectividad hacia CO₂ y CO en función de la temperatura, la cual se calculó de acuerdo a lo mencionado en el capítulo de metodología, donde la selectividad es igual a los moles de CO₂/moles de CO.

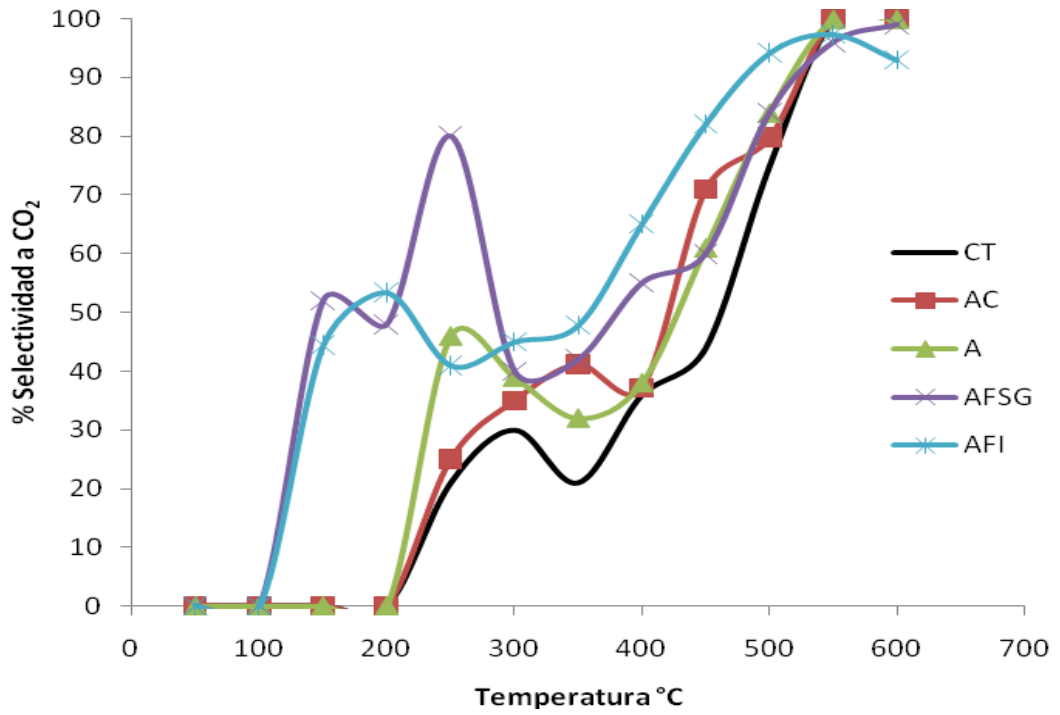


Figura 63. Curva de selectividad hacia CO₂ en la combustión del TCE.

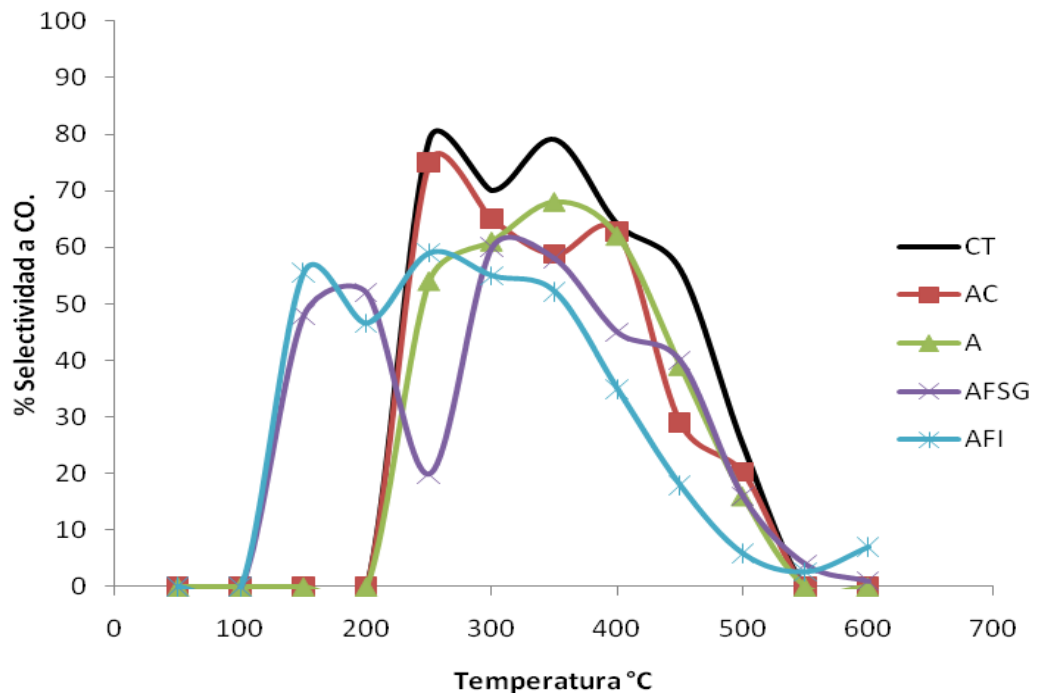


Figura 64. Curva de selectividad hacia CO en la combustión del TCE.

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que a bajas temperaturas (150 °C a 250 °C) los catalizadores AFSG y AFI presentan selectividad hacia CO₂/CO, lo que sugiere una reacción de combustión, siendo más selectivo el AFSG con 52 % y AFI con 44 %, y esto tiene sentido porque se relaciona con la actividad catalítica presentada en este rango de temperatura.

Se tiene que a 250 °C el catalizador AFSG presentó un mejor selectividad hacia CO₂/CO con un 80 %, cuando el resto de los catalizadores no alcanzó el 50 %. Pero a temperatura de 400 °C el catalizador AFI presentó un mejor selectividad hacia CO₂/CO con 65 %, y el catalizador AFSG presentó un 55 %, A obtuvo un 38%, la AC un 37% y la CT un 36%.

A temperaturas de 500 °C se puede observar que AFI presenta una mejor selectividad con 94 %, mientras que A y AFSG presentan un 84 %, y la AC tiene un 79 % y una combustión térmica de un 75%.

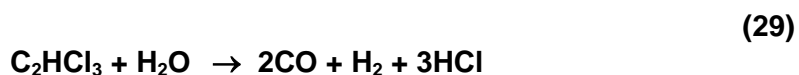
Lo anterior, se sustenta con el trabajo de Chul *et al*, quienes demostraron que catalizadores de alúmina soportados con algunos óxidos de metales, como Cr o Co, muestran buena actividad catalítica y mayor selectividad a CO₂ frente a los COV clorados. En la combustión del TCE con catalizadores de CrO_x(12 %)/γ-Al₂O₃, el 50 % de conversión se observó a 300 °C, siendo selectivo hacia CO₂ un 39 % en condiciones secas, mientras que en condiciones húmedas se obtuvo un 45 % [114]. En este trabajo se observó un 50 % de conversión a 308 °C con 40 % de selectividad hacia CO₂ para AFSG, un comportamiento similar al reportado por estos investigadores.

En la Figura 63 se observa que a partir de los 300 °C conforme aumenta la temperatura aumenta la selectividad hacia CO₂, mientras que en la Figura 64 se muestra que la selectividad hacia CO va disminuyendo. La selectividad hacia CO₂ y CO están relacionadas, por lo tanto los resultados obtenidos indican que se está llevando a cabo la combustión completa del tricloroetileno.

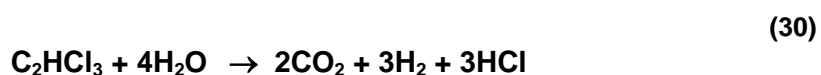
En condiciones húmedas, existen dos etapas donde el TCE es parcialmente oxidado a CO, que a su vez se oxida para producir CO₂ (28).



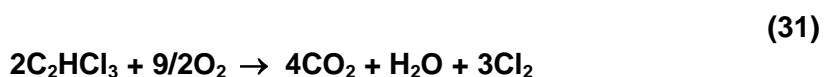
Para tener un mejor panorama Finocchio *et al*, realizaron los cálculos termodinámicos de las diferentes estequiometría posibles [115]. En condiciones húmedas, la reformación del vapor del TCE puede ocurrir, mediante la siguiente reacción (29):



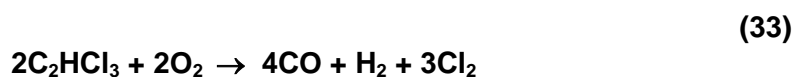
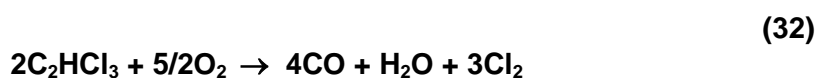
Esta reacción es casi atérmica y ligeramente endotérmica arriba de 427 °C, además de espontánea. Como una reacción sucesiva, el vapor de agua reacciona con el tricloroetileno produciendo CO₂ dando lugar a la siguiente estequiometría (30):



En presencia de oxígeno y en condiciones secas puede ocurrir una oxidación total (31), que es altamente exotérmica y se favorece a todas las temperaturas.



En ausencia de oxígeno, o cuando se encuentra debajo de los límites cinéticos, puede ocurrir la oxidación parcial a CO y/o hidrógeno (32) y (33).



La segunda reacción parece improbable, debido a la fácil reacción isotérmica entre hidrógeno y el cloruro, que debería resultar en la siguiente estequiometría (34).



4.7.3 Selectividad hacia Cl₂ y HCl.

Se evaluó la selectividad de la reacción hacia el Cl₂ y HCl durante la combustión térmica (CT) y combustión catalítica del TCE en presencia de los catalizadores sintetizados (A, AFSG, AFI) y alúmina comercial. En la Figura 65 y Figura 66 se muestran las curvas de porcentaje de selectividad hacia Cl₂ y HCl en función de la temperatura.

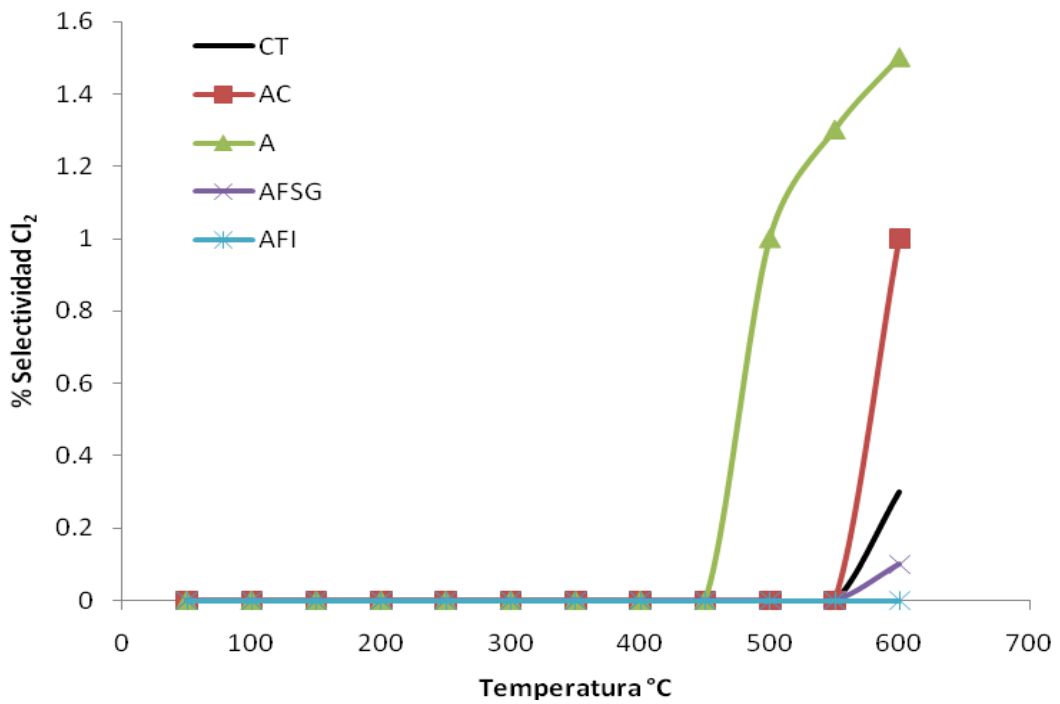


Figura 65. Curva de selectividad hacia Cl₂ en la degradación del TCE.

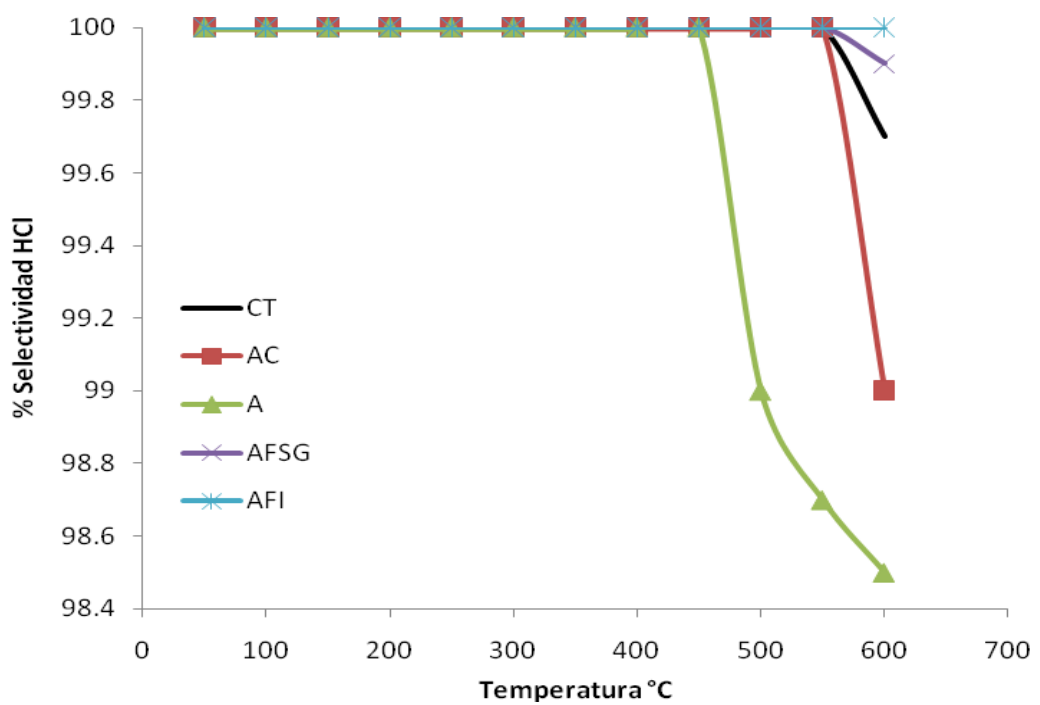


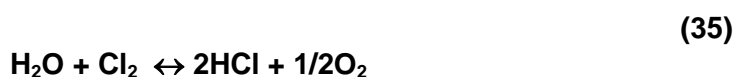
Figura 66. Curva de selectividad hacia HCl en la degradación del TCE.

Para este análisis, sólo se observa que a partir de 500 °C el catalizador A presentó selectividad hacia Cl₂ de 1 %. A temperatura de 600 °C todos los catalizadores mostraron tener selectividad, siendo mayor para A con un 1.5 % y después para AC con un 1 %, sin embargo los catalizadores que contienen Fe (AFI y AFSG) no presentaron o fue casi nula (0.1 %). La selectividad hacia Cl₂ por combustión térmica fue de 0.3 %.

Sin embargo, menos del 2 % en peso de cloro se depositó en la superficie del catalizador de acuerdo a los resultados de EDS (AFSG con un 1.7 %, AFI con 1.0 %, A y AC con 1.2 %). Considerando que en la alúmina, los sitios de absorción posibles no son solo los grupos OH, sino también los sitios de coordinación de aluminio y oxígeno insaturados [116], además de que la alúmina cuando es preparada bajo diferentes condiciones tiene diversos grupos OH dando lugar a tipos de deshidroxilación diferentes [117], la adsorción de cloro puede ser debido a que los átomos de cloro forman en la superficie grupos Cl-Al en sustitución de los grupos OH-Al [100].

Miranda *et al*, observó que la actividad de varios óxidos de metales de transición (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu), pueden ser muy activos y resistentes a la desactivación del catalizador por HCl y Cl₂. para la oxidación completa de COV clorados [94].

Por otra parte, la presencia de vapor de agua en la corriente de alimentación debido a las condiciones ambientales, logró disminuir la producción de cloro molecular favoreciendo la formación de HCl por el equilibrio de Deacon (35).



Lo anterior puede relacionarse con el estudio de la oxidación catalítica del TCE en presencia de catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃, donde González *et al*, observaron que la presencia de agua favorece la formación del HCl y promueve la oxidación completa del TCE hacia CO₂, reduciendo la selectividad hacia CO, además, a temperaturas < 400 °C se favorece la actividad catalítica [109], como se observó en el presente estudio.

Varios autores coinciden que en condiciones secas se favorece la adsorción de Cl₂ sobre la superficie del catalizador, y en condiciones húmedas la reacción de Deacon favorece la formación de HCl [94, 97, 21 99, 118].

Finocchio *et al*, evaluaron la conversión del TCE en condiciones secas y húmedas con catalizadores sólidos ácidos. Observaron que la presencia de agua tiene un efecto positivo sobre los productos de reacción, lo que dificulta la formación de cloro molecular, favoreciendo la liberación de HCl de la superficie catalítica. Además la alúmina al parecer no presentó desactivación de acuerdo a las pruebas realizadas. Observaron que el oxígeno tiene un efecto positivo en la conversión del tricloroetileno sobre los catalizadores, lo que limita los fenómenos de coque. El análisis de los productos de reacción, es decir de la relación CO/CO₂, sugiere que la reformación con vapor es probablemente la principal reacción que ocurre en co-presencia de oxígeno y agua [115].

Lo anterior puede tener relación con el presente estudio, ya que durante las pruebas de actividad catalítica se observó la presencia de humedad en el ambiente, y los resultados obtenidos muestran que la cantidad de Cl₂ adsorbido es pequeña

(1%) lo que hace suponer que se forma HCl y por lo tanto la desactivación es menos pronunciada.

Además se observó que los catalizadores sin dopados (A y AC) fueron más selectivos hacia Cl_2 a 600°C mientras que los catalizadores dopados con Fe (AFSG y AFI) fue casi nula, probablemente la presencia de Fe inhibió o no propicio la adsorción de Cl_2 en la superficie, de esta manera el desempeño de los catalizadores no se ve afectado por la desactivación por Cl_2 o HCl.

5 CAPÍTULO: CONCLUSIONES.

Se logró obtener la fase cúbica de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) mediante el método de sol-gel e impregnación y el óxido de hierro que se formó tiene la forma polimórfica de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

La incorporación de hierro se da de diferente forma en la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependiendo del método empleado (sol-gel o impregnación), modificando su propiedades de textura como es el tamaño del cristalito donde el catalizador AFSG (9.3 nm) y AFI (10.3 nm) fueron de menor tamaño comparado contra A (11.9 nm), así como la morfología donde el catalizador AFSG presentando una forma más definida (esférica) y porosa debido a un efecto de contracción, comparado contra el catalizador A y AFI que presentaron formas irregulares, además se vio afectado negativamente el área superficial del catalizador ya que el Fe favoreció algunos cambios en algunas propiedades como la acidez disminuyendo el área superficial siendo este efecto más pronunciado para AFI (195.3 m²/g) que para AFSG (242.8 m²/g), comparado contra la alúmina pura (248.2 m²/g).

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

A y AFSG presentaron ciclo de histéresis tipo H1, y el catalizador AFI presento un ciclo de histéresis tipo H3.

Los catalizadores sintetizados por sol-gel e impregnación mostraron tener un mayor porcentaje de degradación (90 %) del tricloroetileno a partir de 400 °C que la alúmina comercial (61 %) y la combustión térmica (50 %), debido a que los métodos empleados en este trabajo permitieron obtener material con mejores propiedades físicas (tamaño de cristalito, área superficial, sitios activos) lo que le confiere un mejor desempeño catalítico.

La alúmina dopada con Fe mostró un mejor desempeño en la degradación del tricloroetileno, en comparación con la alúmina sin dopar, siendo mejor AFSG a temperaturas menores de 260 °C que AFI, debido a que la reducción del óxido de hierro ocurre a temperaturas menores de 260 °C. Después de esta temperatura (260 °C) la reducción se dificultó por la dispersión e interacción en la alúmina.

La selectividad hacia CO_2/CO a temperaturas menores de 260 °C es mayor para AFSG con 80 %, indicando que se llevó a cabo la reacción de combustión y se relacionó con la actividad catalítica presentada en la degradación del tricloroetileno.

El porcentaje de selectividad hacia Cl_2/HCl es menor al 2% en todos los catalizadores, por lo que la adsorción de cloro en la superficie fue pequeña y la desactivación fue menos pronunciada.

6 CAPÍTULO: RECOMENDACIONES.

En el presente estudio se realizaron varios análisis con la finalidad de caracterizar los catalizadores de alúmina dopados con hierro sintetizados por el método de sol-gel e impregnación, y determinar las diferentes propiedades físicas conferidas por el método. Sería importante que además se caracterizara mediante el análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), ya proporciona información cualitativa, cuantitativa, identificación de todos los elementos presentes en concentraciones mayores al 0.1%, y la información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares y morfología de la superficie. Y la caracterización mediante las técnicas de análisis a temperatura programada como; reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO) y desorción a temperatura programada (TPD). Usar la técnica de TPR con la finalidad de identificar el número de especies reducibles presentes en el catalizador y la temperatura a la que ocurre la reducción así como el estado de oxidación, tamaño de partícula, dispersión, interacción metal-soporte y la cuantificación, TPD para ver la interacción de reactivo-catalizador y el número, tipo y fuerza de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador y TPO para examinar hasta dónde el catalizador puede ser reoxidado y el grado de reducción. Y por último, estudiar la vida útil de estos catalizadores, mediante pruebas de envenenamiento y envejecimiento.

7 CAPITULO: REFERENCIAS

1. **Semarnat**, (Secretaria de medio ambiente y recursos naturales) “*El medio ambiente en México 2009: en resumen*”. 32-38, **(2009)**.
http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/resumen_2009/pdf/en_resumen_2009.pdf (14 Julio 2011).
2. **Master G.M.**, Ela W. P., “*Introduccion a la ingeniería medioambiental*”. Tercera edición, Pearson Prentice Hall, (381-488) **2008**.
3. **Yang S. W.**, “*Thermal decomposition of trichloroethylene under a reducing atmosphere of hydrogen*”. Korean J. Chem Eng, 26 (1), 36-41 **(2009)**.
4. **EPA** (Enviromental Protection Agency), “*List of the 33 Urban Air Toxics. U.S.*” <http://www.epa.gov/ttn/atw/urban/list33.html> (14 de Julio 2011).
5. **Semarnat**. (Secretaria de medio ambiente y recursos naturales) “*Acuerdo por el que se determina el listado de sustancias sujetas a reporte de competencia federal para el registro de emisiones y transferencia de contaminantes*”. **(2005)**.
http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Acuerdos/LIST_SUBS_REPORT_31MAR05.pdf (14 de Julio 2011).
6. **Demoulin O.**, Rupprechter G., Seunier I., Le C. B., Navez M., and Ruiz P., “*Investigation of parameters influencing the activation of a Pd/ γ -Alumina catalyst during methane combustion*”. J. Phys. Chem. B, 109, 20454-20462 **(2005)**.
7. **Ki J. K.**, Young H. K., Ho G. A., “*Catalytic performance of nanosized Pt-Au alloy catalyst in oxidation of methanol and toluene*”. Journal of Nanoscience and Nanotechnonology, 7(11), 3795-3799 **(2007)**.

8. **Padilla** J. M., Del Angel G y Navarrete J., "*Improved Pd/ γ -Al₂O₃-Ce catalyst for benzene combustion*". *Catalysis Today* 133-135, 541-547 **(2008)**.
9. **Liu** Q., Wang A., Wang X., Gao P., Wang X., Zhang T., "*Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol*". *Microporous & Mesoporous Materials* 111, 323-333 **(2008)**.
10. **Miller** J.M. and Jhansi L. L., "*Spectroscopic characterization of sol-gel-derived mixed oxides*". *J. Phys. Chem. B*, 102 (34), 6465-6470 **(1998)**.
11. **Hagen** J., "*Industrial catalysis*", Second edition, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **(2006)**.
12. **Hermia** J., Vigneron S., "*Catalytic incineration for odour abatement and VOC (volatile organic compounds) destruction*". *Catalysis Today* 17, 349-358, **(1993)**.
13. **Li** W.B., Wang J.X., Gong H., "*Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts*". *Catalysis Today* 148, 81-87 **(2009)**.
14. **Rivera** J. R., Hernández A., Rojas F., Ledezma J., "*Sol-gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia, Catalytic combustion activity of trichloroethylene*". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 315, 147-155 **(2008)**.
15. **Mishra** T., Mohapatra P., Parida K.M. "*Synthesis, characterization and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction*". *Applied catalysis B: Environmental* 79, 279-285 **(2008)**.
16. **Asada** T., Kayama T., Kusaba H., Einaga H., Teraoka Y. "*Preparation of alumina supported LaFeO₃ catalysts and their catalytic activity for propane combustion*". *Catalysis today* 139, 37-42 **(2008)**.
17. **Xiang** L., Royer S., Zhang H., Tatibouet J.M, Barrault J., Valange S. "*Properties of iron based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A*

- comparison between impregnation and co-condensatio routes*". Journal of hazardous materials 172, 1175-1184 **(2009)**.
18. **Chi** Y. L., Hui H. T., Ming Y. W., T. W. H., "*The comparison between the polyol process and the impregnation method for the preparation of CNT supported nanoscale Cu catalyst*". Chemical Engineering journal 145, 461-467 **(2009)**.
19. **Lenzi** G.C., Fávero C.V.B., Colpini L.M.S., Bernabe H., Baesso M.L., Specchia S., Santos O.A.A. "*Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods*". Desalination 270, 241-247 **(2011)**.
20. **Al** Y. N., and Le V. M. R. "*Evaluating and understanding the hydrothermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide and used as a catalyst support for the thermo-catalytic cracking (TCC) process*". Industrial Catalysis. Can. J. Chem. 86, 146–160 **(2008)**.
21. **Miranda** B., Díaz E., Ordoñez S., Vega A., Díez F.V. "*Performance of alumina-supported noble metal catalysts for the combustion of trichloroethene at dry and wet conditions*". Applied catalysis B: Environmental 64, 262-271 **(2006)**.
22. **Dai** Q., Wang X., Lu G. "*Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation*". Applied catalysis B: Environmental 81, 192-202 **(2008)**.
23. **Lucio** O. C. J., Rivera D. R. J., Hernández R. A., De los Reyes H. J. A., Del Angel P., Muñoz A. S., De León C. L. M. "*Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion*". J. Sol-gel Sci. Technol. 58 (2), 374-384 **(2011)**.

24. **Smith** G.V. and Notheisz F. "*Heterogeneous catalysis in organic chemistry*". Elsevier, 1-28 (2000).
25. **Shriver** D.F., Atkins P.W., Langford C.H., "*Química inorgánica*". Segunda edición. Reverte. 757-758 (2004).
26. **Bertran** R. J., Nuñez D. J. "*Problemas de química física*". Primera edición, Delta. 567-568 (2007).
27. **Ferrandon** M., Beg M. and Bjornbom E. "*Thermal stability of metal-supported catalysts for reduction of cold-start emissions in a wood-fired domestic boiler*". *Catalysis today* 53 (4), 647-659 (1999).
28. **Saracco** G. and Specchia V. "*Catalytic filters for the abatement of volatile organic compounds*". *Chemical Engineering science* 55 (5), 897-908 (2000).
29. **Ledezma** J.J. "*Combustión catalítica de tricloroetileno empleando zirconia dopada con lantano, manganeso y hierro*". Tesis de maestría en ciencias, UANL (2007).
30. **Yazawa** Y., Yoshida H., Takagi N., Shin I.K., Satsuma A. and Hattori T. "*Acid strength of support materials as a factor controlling oxidation state of palladium catalyst for propane combustion*". *Journal of catalysis* 187 (1), 15-23 (1999).
31. **Kiwi** M. L. and Renken A. "*Microstructured reactor for catalytic reactions*". *Catalysis Today* 110 (1-2), 2-14 (2005).
32. **Kalantar** N. A., Lindfors L.E., Ollonqvist T. and Vayrynen J. "*Application of metal-exchanged zeolites in removal of emissions from combustion of biofuels*". *Applied catalysis A* 196 (2), 233-246 (2000).
33. **Kalantar** N. A., Lindfors L.E. "*Catalytic clean-up of emissions from small-scale combustion of biofuels*". *Fuel* 77 (15), 1727-1734 (1998).
34. **Hayes** R. E., Kolaczkowski S. T., "*Introduction to catalytic combustion*". Gordon and breach (1997).

35. **Arzamendi** G., Ferrero R., Pierna A. R., and Gandía L. M. “*Kinetics of methyl ethyl ketone combustion in air at low concentrations over a commercial Pt/Al₂O₃ catalyst*”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 9037-9044 (2007).
36. **Zwinkels** M. F. M., Jaras, S.G. and Menon, P. G. “*Catalytic materials for high temperature combustion*”. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35 (3), 319-358 (1993).
37. **Li** J., Hao J., Cui X. and Fu L. “*Influence of preparation methods of In₂O₃/Al₂O₃ catalyst on selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen*”. *Catalysis Letters* 103, (1-2), 75-82 (2005).
38. **Pecchi** G. and Reyes P. “*Catalytic combustion of methane on Fe-TiO₂ catalysts prepared by Sol-Gel Method*”. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27, 205–214 (2003).
39. **Carballo** S. L. M. “*Introducción a la catálisis heterogénea*”. Unidad de publicaciones Facultad de Ingeniería Universidad Nacional De Colombia (2002).
40. **Jozwiak**, W. K., Szubiakiewicz E., Góralski J., Klonkowski A., and Paryjczak T. “*Physico-Chemical and Catalytic Study of the Co/SiO₂ Catalysts*”. *Kinetics and Catalysis* 45 (2), 247-255 (2004).
41. **Monrós** G., Badenes J.A., García A. y Tena MA. “*El color de la cerámica*”. Tercera edición. Universitat Jaume I (2003).
42. **Gonzalez** R.D., Lopez T., Gómez R. “*Sol-gel preparation of supported metal catalysts*”. *Catalysis Today* 35 (3), 293-317 (1997).
43. **Padmanabhan** V. R. and Eastburn F. J. “*Mechanism of ether formation from alcohols over alumina catalyst*”. *Journal of catalysis* 24 (1), 88-91 (1972).
44. **Mamchik** A.I., Kalinin S.V., and Vertegel A.A., “*Cryosol synthesis of nanocrystalline alumina*”. *Chem. Mater.* 10 (11), 3548-3554 (1998).
45. **Pansu** M., Gautheyrou J. “*Handbook of soil analysis, mineralogical organic and inorganic methods*”. Springer-Verlag, 226-227 (2003).

46. **Wefers** K., Misra C. "*Oxides and Hydroxides of Aluminum*", Alcoa, Technical Paper No. 19, Alcoa Laboratories **(1987)**.
47. **Ertl** G., Knözinger H., Weitkamp J., "*Preparation of solid catalysts*". Jens Weitkamp, Wiley-VCH **(1999)**.
48. **Izquierdo** T. J. F., Cunil F., Tejero J., Iborra M. y Fite C. "Cinética de las reacciones químicas", Edición de la Universitat de Barcelona, **(2004)**.
49. **Trueba** M., Trasatti S.P. "*γ-Alumina as a support for catalysts. A review of fundamental aspects*". European Journal of Inorganic Chemistry 2005 (17): 3393-3403 **(2005)**.
50. **Fernandes** M. M. I., Osawa C. C. and Aparecido B. C. "*Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate*". Journal of sol-gel. Science and technology 30,135-140 **(2004)**.
51. **Sarkar** D., Mohapatra D., Ray S., Bhattacharyya S., Adak S., Mitra N., "*Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder*". Ceramics international 33, 1275-1282 **(2007)**.
52. **Skoog** D. A, Holler F.J., Nieman T.A. "*Principios de Análisis Instrumental*". Quinta edición, Mc Graw Hill **(2001)**.
53. **Albella** J.M., Cintas A.M., Miranda T. y Serratosa J.M. "*Introducción a la ciencia de materiales*". Primera edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid España **(1993)**.
54. **Skoog** D. A, Holler F.J., Crouch S.R. "*Principios de Análisis Instrumental*". Sexta edición. Cengage Learning **(2008)**.
55. **Payril** F. and Desantes J. M. "*Diagnostico de motores diesel mediante el análisis de aceites usados*". Reverté 114-115 **(2005)**.
56. **Olsen** E. D. "*Métodos ópticos de análisis*". Reverté, 512-514 **(1990)**.

57. **Patterson** A. L. "*The Scherrer formula for X-ray particle size determination*". Physical review, 56, 978-982 (**1939**).
58. **Goldstein** J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. "*Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*". Third edition, USA: Springer (**2003**).
59. **Sing** K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. "*Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*". Pure & Appl. Chem. 57 (4), 603-619 (**1985**).
60. **Kloprogge** J. T., Ruan H.D. and Frost R.L. "*Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora*". Journal of materials science 37, 1121-1120 (**2002**).
61. **De León** C. L. M. "*Combustión catalítica de tolueno usando un catalizador de alúmina dopada con Fe empleando un reactor monolítico*". Tesis de maestría en ciencias, UANL (**2010**).
62. **Skoog** D. A. and Leary J. J. "*Análisis Instrumental*". Cuarta edición. Mc Graw-Hill, 425-447 (**1994**).
63. **Keysar** S., Shter G. E., Hazan Y., Cohen Y., Grader G. S. "*Heat treatment of alumina aerogels*". Chem Mater (9), 2464-2467 (**1997**).
64. **Brower** K. R., Oxley J.C. and Tewari M., "*Evidence for hemolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature*". J. Phys. Chem. 93 (10), 4029-4033 (**1989**).
65. **Said** A. A., El-Salaam K. M. A, Hassan E. A., El-Awad A. M. and Mohamed M.M. "*A study on the thermal decomposition of iron-cobalt mixed hydroxides*", Journal of thermal analysis 39, 309-321 (**1993**).
66. **Laurent** S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander E. L. and Muller R. N. "*Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization,*

- physicochemical characterizations, and biological applications*". Chem. Rev. 108, 2064-2110 (2008).
67. **Vyazovkin S.**, Clawson J. S., Wight C. A. "*Thermal dissociation kinetics of solid and liquid ammonium nitrate*". Chem. Mater. 13, 960-966 (2001).
68. **Feick G.** and Hainer R. M. "*On the thermal decomposition of ammonium nitrate. Steady-state reaction temperature and reaction rate*". Arthur D. Little Inc. 76, 5860-5863 (1954).
69. **Reddy B. M.**, Reddy G. K., Rao K. N., Ganesh I. and Ferreira J. M. F. "*Characterization and photocatalytic activity of TiO_2 - $MxOy$ ($MxOy= SiO_2, Al_2O_3, and ZrO_2$) mixed oxides synthesized by microwave- induced solution combustion technique*". Journal of materials science 44, 4874-4882 (2009).
70. **Lucio O. C. J.** "*Nanocatalizadores de oxido de hierro para la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados*". Tesis de doctorado en ciencias, UANL (2010).
71. **Basak S.**, Rane K. S. and Biswas P. "*Hydrazine-assisted low-temperature aerosol pyrolysis method to synthesize γ - Fe_2O_3* ". Chem. Mater. 20, 4906-4914 (2008).
72. **Kluchova K.**, Zboril R., Tucek J., Pecova M., Zajoncova L., Safarik I., Mashlan M., Markova I., Jancik D., Sebel M., Bartonkova H., Bellesi V., Novak P., Petridis D. "*Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis – Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization*". Biomaterials 30, 2855–2863 (2009).
73. **Jewur S. S.** and Kuriacose J.C. "*Studies on the thermal decomposition of ferric acetate*". Thermochemica Acta 19, 195-200 (1977).
74. **Kei I. M.**, Kohei T., Suguro T. Moriga T. and Nakabayashi I. "*Catalytic activity for methane oxidation of goethite supported on alumina*".

International Journal of modern physics B. 20 (25, 26 y 27), 4249-4254
(2006).

75. **Karakassides** M. A., Gournis D., Bourlinos A. B., Trikalitis P. N. and Bakas T. “*Magnetic Fe₂O₃-Al₂O₃ composites prepared by a modified wet impregnation method*”. Journal of Materials Chemistry 13, 871-876 (2003).
76. **Del Monte** F., Morales M. P., Levy D., Fernandez A., Ocaña M., Roing A., Molins E., O’Grady K. and Serna C. J. “*Formation of γ -Fe₂O₃ isolated nanoparticles in a silica matrix*”. Langmuir 13, 3627-3634 (1997).
77. **Music** S., Ristic M. and Popovic S. “*Mossbauer spectroscopic and x ray diffraction study of the thermal decomposition of Fe(CH₃COO)₂ and FeOH(CH₃COO)₂*”. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry 121 (1), 61- 71 (1998).
78. **Zhang** Y., Liang H., Yu Z. C., Liu Y. “*Macroporous alumina monoliths prepared by filling polymer foams with alumina hydrosols*”. J. Mater Sci. 44, 931-938 (2009).
79. **Hao** Y., Li J., Yang X., Wang X., Lu L. “*Preparation of ZrO₂- Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their characterization*”. Materials Science and Engineering A 367, 243-247 (2004).
80. **Ashby** M. F. y Jones D. R. H. “*Materiales para ingeniería 2, Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño*”. Reverté. 202-204, (2009).
81. **Bilurbina** L., Liesa F., “*Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*”. Marcombo, 117 (1990).
82. **Suzuki** N. and Yamauchi Y. “*One-step synthesis of hierarchical porous γ -alumina with high surface area*”. J. Sol-gel Sci. Technol 53, 428-433 (2010).
83. **Xiao** L. S., Peng Q., Hai P. Y., Xi H., Guan Z. Q. “*Synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles by chemical precipitation method*”. J.Cent South Univ. Technol. 12 (5), 536-541 (2005).

84. **Akia M.**, Mahdi A. S., Rezaei M. and Feng Y. Z. “*Synthesis of high surface area γ - Al_2O_3 as an efficient catalyst support for dehydrogenation of n-dodecane*”. J. Porous Mater 17, 85-90 (2010).
85. **Liu J.**, Gu F., Hu Y. and Li C. “*Flame synthesis of tin oxide nanorods: A continuous and scalable approach*”. J. Phys. Chem. C. 114, 5867-5870 (2010).
86. **Linacero R.**, Rojas C. M. L., López G. J. de D. “*Preparation of $xTiO_2$ (1-x) Al_2O_3 catalytic supports by the sol-gel method: physical and structural characterisation*”. Journal of materials science 35, 3279-3287 (2000).
87. **Sidheswaran M.** and Tavlarides L. L. “*Characterization and visible light photocatalytic activity of cerium and iron Doped titanium dioxide sol-gel materials*”. Ing. Eng. Chem. Res. 48, 10292-10306 (2009).
88. **Ramesh K.**, Jie C., Fan H. Y. and Borgna A. “*Synthesis, characterization and catalytic activity of phosphorus modified H-ZSM-5 catalysts in selective ethanol dehydration*”. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 4080-4090 (2010).
89. **Chitpong N.**, Prasertdam P. and Jongsomjit B. “*A study on characteristics and catalytic properties of Co/ZrO₂-B catalysts towards methanation*”. Catal. Lett. 128, 119-126 (2009).
90. **Anil K. P.**, Pratap R. M., Hyun S. B., Heon P. H. “*Influence of Mg addition on the catalytic activity of alumina supported Ag for C₃H₆-SCR of NO*”. Catal. Lett. 131, 85-97 (2009).
91. **Cherkezova Z. Z.**, Shopska M., Mitov I. and Kadinov G. “*Size dependent effects in supported highly dispersed Fe₂O₃ catalysts, doped with Pt and Pd*”. Hyperfine Interactions 198 (1-3), 195-210 (2010).
92. **Kuo J.** and Bourell D. L. “*Structural evolution during calcinations of sol-gel synthesized alumina and alumina-8 vol % zirconia composite*”. Journal of materials science 32, 2687-2692 (1997).

93. **Miranda B.**, Díaz E., Ordoñez S., Vega A. y Díez F.V. "*Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: Kinetic studies and correlation with adsorption properties*". *Chemosphere* 66, 1706-1715 (2007).
94. **Ballarini A. D.**, Bocanegra S. A., Castro A. A., De Miguel S. R. y Scelza O. A. "*Characterization of ZnAl₂O₄ obtained by different methods and used as catalytic support of Pt*". *Catal. Lett.* 129, 293–302 (2009).
95. **Dubnikova N.**, Garskaite E., Pinkas J., Bezdicka P., Beganskiene A. and Kareiva A. "*Sol-gel preparation of selected lanthanide aluminium garnets*". *J. Sol-Gel Sci Technol* 55, 213-219 (2010).
96. **Intrigo L.**, Díaz E., Ordoñez S. y Vega A. "*Combustion of trichloroethylene and dichloromethane over protonic zeolites: Influence of adsorption properties on the catalytic performance*". *Microporous and Mesoporous Materials* 91, 161-169 (2006).
97. **Pansanga K.**, Mekasuwandumrong O., Panpranot J. and Praserttham P. "*Synthesis of nanocrystalline alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in 1-butanol and their applications as cobalt catalyst support*". *Korean J. Chem. Eng.*, 24(3), 397-402 (2007).
98. **Tseng T. K.**, Chu H. and Hsu H. H. "*Characterization of γ -alumina supported manganese oxide as an incineration catalyst for trichloroethylene*". *Environ. Sci. Technol.* 37, 171-176 (2003).
99. **Digne M.**, Raybaud P., Sautet P., Guillaume D. and Toulhoat H. "*Atomic scale insights on chlorinated γ -alumina surfaces*". *J. Am. Chem. Soc.* 130, 11030-11039 (2008).
100. **Akia M.**, Mahdi A. S., and Feng Y. Z. "*Promoted platinum dehydrogenation catalyst on a nano-sized gamma alumina support*". *Petroleum & Coal* 52 (4), 280-289 (2010).

101. **Parida** K. M. and Pradhan A. C. "*Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol*". Ind. End. Chem. Res. 29, 8310-8318 (2010).
102. **Martín** M. J. M., "*Adsorción física de gases y vapores por carbones*". Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones (1990).
103. **Thomas** J.M., Thomas W. J. "*Principles and practice of heterogeneous catalysis*". First Edition, Weinheim, 278-280 (1996).
104. **Younes** M. Y. and Ghorbel A. "*Comparative study of the acidity of sulphated zirconia supported on alumina prepared by sol-gel and impregnation methods*". Journal of sol-gel Science and technology 26, 677-680 (2003).
105. **Wu** C. and Williams P. T. "*A novel nano-Ni/SiO₂ catalyst for hydrogen production from steam reforming of ethanol*". Environ. Sci. Technol 44, 5993-5998 (2010).
106. **Koleva** V. and Mehandjiev D. "*Chromatographic effect during the preparation of γ -Al₂O₃ supported Cu-Mn catalysts*". React. Kinet. Catal. Lett. 63 (2), 283-289 (1998).
107. **Rotter** H., Landau M. V. and Herskowitz M. "*Combustion of chlorinated VOC on nanostructures chromia aerogel as catalyst and catalyst support*". Environ. Sci. Technol. 39, 6845-6850 (2005).
108. **González** V. J. R., Aranzabal A., López F. R., Ferret R., González M. J. A. "*Enhancement of the catalytic oxidation of hydrogen lean chlorinated VOCs in the presence of hydrogen supplying compounds*". Applied Catalysis B: Environmental 24, 33-43 (2000).
109. **López** F. R., Gutiérrez O. J. I. and González V. J. R. "*Noble metal loaded zeolites for the catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons*". React. Kinet. Catal. Lett. 86 (1), 127-133 (2005).

110. **Contreras** A. I., Vázquez Z. A. and Viveros T. "Influence of the synthesis method on the catalytic behavior of Pt and PtSn / Al₂O₃ reforming catalyst". Energy & Fuel 23, 3835-3841 (2009).
111. **Lomnicki** S. and Dellinger B. "Development of supported iron oxide catalyst for destruction of PCDD/F". Environ. Sci. technol. 37, 4254-4260 (2003).
112. **Castro** L., Reyes P., Montes d C. C. "Synthesis and characterization of sol-gel Cu-ZrO₂ y Fe-ZrO₂ catalysts". Journal of sol-gel Science and technology 25, 159-168 (2002).
113. **Dae** C. K. and Son K. I. "Application of spinel type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants". Environ. Sci. technol. 36, 222-226 (2001).
114. **Finocchio** E., Sapienza G., Baldin M., Busca G. "Trichloroethylene catalytic conversion over acidic solid catalysts". Catalysis B: Environmental 51, 143-148 (2004).
115. **Kytokivi** A., Liisa L. E., and Root A. "Controlled formation of ZrO₂ in the reaction of ZrCl₄ vapor with porous silica and γ -alumina surfaces". Langmuir 12, 4395-4403 (1996).
116. **Datta** A. "Evidence for Cluster Sites on Catalytic Alumina". J. Phys. Chem. 93, 7053-7054 (1989).
117. **Aranzabal** A., Ayastuy A. J. L., González M. J. A. and González V. J. R. "Kinetics of the catalytic oxidation of lean trichloroethylene in air over Pd/alumina". Ind. Eng. Chem. Res. 42, 6007-6011 (2003).
118. **Fernandes** M. M. I., Aparecido B. C., Cristiane O. C. "Kinetic of the $\gamma \rightarrow \alpha$ alumina phase transformation by quantitative X ray diffraction". J. Mater Sci. 42, 2830-2836 (2007).