MEMORIAS



VII CONGRESO INTERNACIONAL Y XVI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS CMC 2019

"Catálisis: Sinergia efectiva en la industria de la transformación"

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

ACADEMIA DE CATÁLISIS A.C.

SECCIÓN SUR-SURESTE DE LA ACAT

Del 10 al 15 de noviembre del 2019

Centro Internacional de Vinculación y Enseñanza (CIVE) de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Academia de Catálisis A.C.

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente / Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, DACB-UJAT

Vicepresidente / Dr. José Gilberto Torres Torres, DACB-UJAT

Secretaria / Dra. Sara Núñez Correa, UV-Coatzacoalcos

Tesorera / M.C.A. María Cecilia Ortiz Domínguez, DAMJM-UJAT

Vocal / Dra. Dora María Frías Márquez, DAIA-UJAT

Vocal / Dr. Hugo Pérez Pastenes, UV-Coatzacoalcos

Vocal / Dra. Hermicenda Pérez Vidal, DACB-UJAT

Vocal / M.C.A. Jorge Ulises Reyes López, DAMJM-UJAT

Vocal / Dr. Luis Carlos Ordoñez López, CICY

COMITÉ CIENTÍFICO

- Dr. José Escobar Aguilar, IMP (Presidente)
- Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita, UAM-I
- Dr. Tomás Viveros García, UAM-I
- Dr. José Antonio de los Reyes Heredia, UAM-I
- Dr. Enelio Torres García, IMP
- Dra. Rebeca Silva Rodrigo, ITCM
- Dra. Dora Alicia Solís Casados, FQ-UAEM
- Dr. Arturo Barrera Rodríguez, U. De G.
- Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández, CNyN-UNAM
- Dr. Javier Rivera de la Rosa, FCQ-UANL
- Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz, FCQ-UANL
- Dr. Agileo Hernández Gordillo, UNAM
- Dr. José Luis García Gutiérrez, IMP
- Dr. Carlos Eduardo Santolalla Vargas, CIIEMAD-IPN
- Dra. María Concepción Barrera Domínguez, UV-Coatzacoalcos
- Dra. Bárbara Teresa García Pawelec, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Madrid, España
- Dr. Eduardo Ernesto Miró, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina
- Dra. Beulah Griffe de Padrón, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Miranda, Venezuela
- Dra. Gwendoline Lafaye, Université de Poitiers, Poitiers, Francia

Academia de Catálisis A. C.

Consejo Directivo 2017-2019



Dr. Rodolfo Zanella Specia
Presidente

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
Vicepresidenta

Dra. Dora Alicia Solís Casados
Secretaria



Dr. Luis Escobar Alarcón
Tesorero

Dra. Sara Núñez Correa
Vocal

Dr. Juan Carlos Fierro González
Vocal

Dr. José Antonio Toledo Antonio
Vocal



Representantes Regionales

Dr. Jorge Noé Díaz de León, UNAM-CNyN
BAJA CALIFORNIA

Dr. Javier Rivera de la Rosa, Universidad Autónoma de Nuevo León
NORTE

Dra. Martha Leticia Hernández Pichardo, Instituto Politécnico Nacional
VALLE DE MÉXICO

Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
SUR-SURESTE

Dra. Esthela Ramos Ramírez, Universidad de Guanajuato
BAJÍO

Dr. José Luis Rico Cerda, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo
OCCIDENTE

PATROCINADORES



ExxonMobil

NACS
North American Catalysis Society

División Académica de Ciencias Básicas
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco





ICAT
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología



Casa abierta al tiempo | UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Coordinación de la Investigación Científica

Academia de Catálisis A.C.

Anton Paar

Anyover
Instrumentación científica

nanociencias de México

HIDEN ANALYTICAL

ISIALAB

INGENIERIA DE SERVICIO EN INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA, S.A. DE C.V.

GI ROSDI

Influence of the crystal size of ZSM-5 zeolites modified with Zn in the conversion of methanol to olefins and light aromatics

Misael García Ruiz*[1], Dora A. Solís Casados[1], Julia Aguilar Pliego[2], Carlos Márquez Alvarez[3], Enrique Sastre de Andrés[3], Diana Sanjurjo Tartalo[3], Raquel Sáenz Vaque[3], Marisol Grande Casas[3]

[1] Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esquina Paseo Tollocan S/N, Toluca Estado de México, México, C.P. 50000
[2] Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas, UAM-A, San pablo 180, C.P. 02200, Cd de México.
[3] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, España
**misagr89@gmail.com*

Introduction

Aromatic compounds, especially benzene, toluene and xylenes (BTX) are important chemical compounds conventionally obtained from raw materials based on crude oil. Currently, more than 90% of these aromatic compounds are obtained by reforming different petroleum fractions and subsequent stages of treatment, purification or modification of the aromatic mixture are necessary to obtain the most desired compounds, such as para-xylene, which, obviously, makes the process even more expensive.

The conversion of methanol to hydrocarbons over acidic zeolites has been studied for decades, such as methanol to gasoline, methanol to olefins, and methanol to propene [1]. In recent years, the conversion of MTA over HZSM-5 promoted by metals is attracting increasing attention, because of its hydrothermal stability, shape-selective behavior, and proper crystal structure for high activity [2]. It has been shown that ZSM-5 zeolite modified with different elements (Zn, Ag, P, Mo) are capable of transforming methanol into aromatic compounds, presenting a high selectivity to the fraction BTX. In this case, Zn-containing zeolites are usually synthesized by traditional techniques such as ion exchange (i) or in the synthesis gel (G). On the other hand, compared with the microsized zeolites, the nano-crystalline zeolites presented more advantageous materials with low diffusion resistance as well as a large external surface area, which improves the catalytic activity and lifetime [3]. The catalysts were prepared by the ion exchange of ZSM- 5 zeolite (acid-form) with aqueous solution of zinc salts and demonstrated significantly higher selectivity for aromatics compared to the catalysts on pure acid-form ZSM-5 zeolite [4]. Therefore, in the present work the study of zeolitic catalysts with different forms of Zn incorporation is proposed, with a controlled design of its chemical and structural properties to improve the selectivity and stability, as well as the resistance to the deactivation of the catalysts in the MTA process

Experimental methodology

Na-ZSM-5 with a designed Si/Al molar ratio of 25 was then synthesized from sodium with the molar composition of $xSiO_2$-yAl_2O_3-0.2TPABr-0.09Na_2O-zZnO-35H_2O synthesized in the laboratory following procedures previously described in the literature [5]. On the other hand, nano-ZSM-5 zeolites with an average crystal size of 60 nm [6] and ration Si/Al 25 and 50 were synthesized from a gel mixture with a final molar composition: xTEOS-$NaAlO_2$-5TPAOH-4TPABr-1000H_2O. The acid zeolites previously synthesized (H-ZSM-5) was exchanged with a 0.025 M solution of $Zn(NO_3)_2$•6H_2O at 80 °C for one night. The zeolite was filtered, washed and dried at 70 ° C and calcined at 550 ° C for 4 h with air flow. The characterization of the catalysts has been carried out by the usual physical-chemical techniques: XRD, SEM, TEM, TGA, nitrogen adsorption-desorption, ICP-OES, NH_3-TPD and NMR. The catalytic studies were carried out in a fully automated equipment (Microactivity of PID Eng & Tech) with a fixed bed glass reactor, at temperatures between 400 and 450 °C, optimizing the WHSV values to achieve the most suitable conversions. The reaction products were analyzed online using a VARIAN CP3800 chromatograph equipped with two channels and two detectors, FID and TCD, to analyze the hydrocarbons and the oxygenated products respectively.

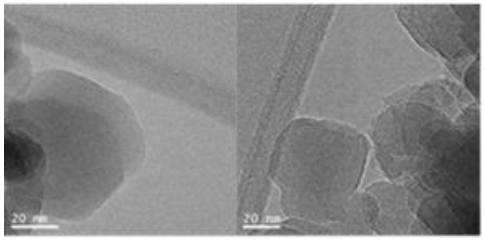


Figure 1. TEM images of the samples of nano HZnZ25-i

Results and Discussion

The TEM images in Figure 1 the formation of nanocrystals is clearly observed (ca. 50–100 nm), and no chunks of Zn specials can be observed on the external surface of the zeolite crystals in each sample. The catalytic performances of HZSM-5 and Zn-modified HZSM-5 in MTA reaction in TOS 1 h and WHSV of 9.48 (gCH_3OH/h)/g_{cat} were listed in Table 1. In 1 h to

reaction HZ25 catalyst presented 99.71% methanol conversion, 13.44 % BTX selectivity, and HZnZ25-i exhibited 93.60 % methanol conversion, with a higher BTX selectivity (21.54 %), which indicates that the incorporation of zinc by ion exchange increases the formation of aromatic compounds with the zeolite synthesized by hydrothermal conventional treatment.

Table 1. Reactivity of Zn-Modifed HZSM-5 Catalysts in the Conversion of Methanol. Conditions: TOS 1 h, WHSV of 9.48 (gCH_3OH/h)/gcat, 450 °C

Catalyst	HZ25	HZnZ25-i	Nano HZ25	Nano HZnZ25-i
Crystal size (nm)	200	200	60	60
Methanol conversion (%)	99.71	93.6	99.88	97.42
Selectivity to products (% mol)				
Olefins C_2-C_4	48.41	38.39	36.69	38.33
Paraffins + olefins C_5^+	27.85	19.76	25.46	15.93
Bencene	0.43	0.45	0.88	1.25
Toluene	2.66	3.91	4.91	8.74
Xilenes	10.31	17.18	14.65	19.59
C_9-C_{12}	10.35	20.30	17.41	16.16
BTX total	**13.44**	**21.54**	**20.44**	**29.58**

The incorporation of zinc species by ion exchanging (HZnZ25-i) and synthesis gel (HZ50 0.01 Zn-G) has high influence on the catalytic stability methanol conversion, and products distribution (Figure 2a y b). Zn improved the formation of BTX aromatics in zeolite HZnZ25-i compared to pure acid zeolite HZ25. It was observed that the reduction of the crystal size in the nanocrystalline zeolites improved the interaction of Zn with the acidity of the ZSM-5 zeolite, improving diffusion processes by physical transport. In this sense, nano HZ25 and nano HZnZ25-i catalyst show the longest lifetime to 9 h. However, HZnZ50 0.01 Zn-G zeolite shows little stability, the lifetime is decreased to 2 h

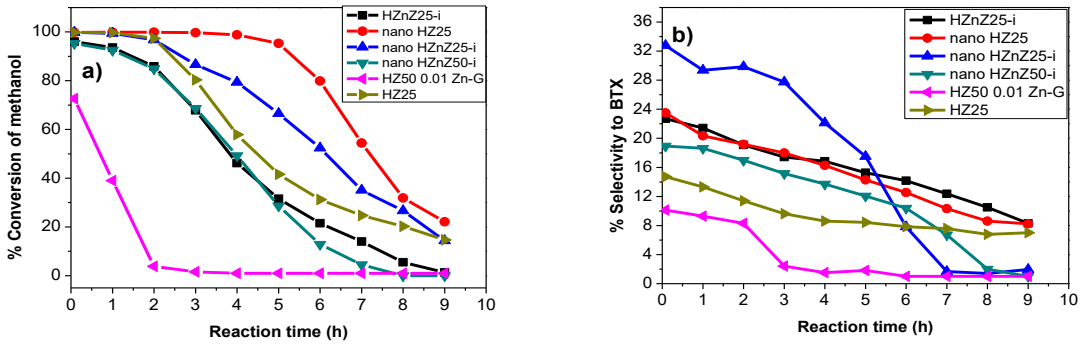


Figure 2. Methanol conversion (a) and selectivity to BTX (b) of MTA over HZSM-5 catalyst with different forms of zinc incorporation. Conditions: WHSV of 9.48 (gCH_3OH/h)/gcat, 450 °C, 0.25 g of catalyst

Conclusions

The Zn incorporation method had obvious influences on the textural properties, morphology, acidic properties and catalytic performances. The BTX selectivity was effectively improved by introduction of Zn species by ion exchange, due to a greater distribution of strong acid sites, the generation of strong acid sites were the active sites for the conversion of methanol to aromatics. The reaction temperature is an important parameter in the MTA process. Nano zeolite increased the diffusion efficiency of molecules and the accessibility of acid sites, improving the BTX selectivity. The stability of catalysts decreases in the sequence of nano HZ25 >nano HZnZ25-i > HZ25 > HZnZ25-i > nano HZnZ25-i > HZ50 0.01 Zn-G to 450 °C and WHSV of 9.48 (gCH_3OH/h)/gcat.

Referencias

1. X. Yubing, Q. Puyu, D. Xinping, L. Haiqiang, & Y. Youzhu. Catal Lett, 143, 798–806 (2013).
2. X. Su, G. Wang, X. Bai, W. Wu, L. Xiao, Y. Fang, & J. Zhang. Chemical Engineering Journal, 293, 365–375, (2016).
3. Q. Zhang, T. Bai, T. Chen, W. Fan, & X. Zhang. Ind. Eng. Chem. Res., 53, 14932−14940, (2014).
4. A.A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, I. G. Danilova, & A.G. Stepanov. ACS Catal., 1-45, (2017).
5. Y. Wang, J. Song, N.C. Baxter, G.T. Kuo, & S. Wang. Journal of Catalysis, 349, 53–65, (2017).
6. A. Petushkov, S. Yoon, & S.C. Larsen. Microporous and Mesoporous Materials, 137, 92–100, (2011).

Synthesis of 10 and 12 ring zeolites (MCM-22, TNU-9 and MCM-68) modified with Zn and its potential application in the reaction of methanol to light aromatics (MTA)

Misael García Ruiz*[1], Dora A. Solís Casados[1], Julia Aguilar Pliego[2], Carlos Márquez Alvarez[3], Enrique Sastre de Andrés[3], Diana Sanjurjo Tartalo[3], Raquel Sáenz Vaque[3], Marisol Grande Casas[3]

[1] *Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esquina Paseo Tollocan S/N, Toluca Estado de México, México, C.P. 50000.*
[2] *Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas, UAM-A, San pablo 180, C.P. 02200, Cd de México.*
[3] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, España*
**misagr89@gmail.com*

Introduction

Zeolites are crystalline aluminosilicate constituted by silica tetrahedron and alumina tetrahedron through oxygen bridges containing ordered micropores used in numerous industrial processes due to their appropriate acidity and shape-selective properties. Because of its high thermal stability and strong Brønsted acidity of zeolite catalysts, gives rise to many applications, for example in isomerization, alkylation and aromatization reactions [1].

Aromatic compounds, especially benzene, toluene and xylene (BTX fraction), are mainly produced from the oil-based route to this date, the gradual depletion of oil reserves has resulted in a sustained tight supply and high cost of aromatics. In recent years, the conversion of methanol to aromatics (MTA) has attracted great attentions because methanol can be easily produced via syngas from various sources, such as biomass, natural gas and coal [2]. The conversion of MTA over zeolites promoted by Zn is attracting increasing attention. The objective of this contribution is to understand in detail the factors influencing the in the synthesis with Zn of different combinations of 10- and 12-ring pores, namely MCM-22 (MWW), TUN-9 (TNU) and MCM-68 (MSE). The proton form and modified-Zn of those zeolites exhibits high hydrothermal stability, strong acidity and unique shape selectivities for the acid-catalyzed reactions in MTA process.

Experimental methodology

A sample of zeolite MCM-22 with Si/Al ratio of 30 and 50 was synthesized following the procedure described by Wu. [3] with some modifications. The gel was prepared with the molar composition $xSiO_2$: y Al_2O_3:0.075 Na_2O: 0.6 HMI: zZnO:35 H_2O, where x/y is ration Si/Al (30 y 50) and z represents the moles of Zn (in your case). MCM-68 zeolite was synthesized according to previous literature [4]. The typical gel composition is $xSiO_2$:0.1TEBOP^{2+}(I^-)2:0.375KOH:y$Al(OH)_3$:30H_2O. TNU-9 zeolite was synthesized under hydrothermal conditions following the procedure given by Hong et al. [5]. The final synthesis gels had the following chemical composition: 30SiO_2: 11Na_2O: xAl_2O_3: 4.5(1,4-MPP): zZnO: 1200H_2O. The acid zeolites was exchanged with a 0.025 M solution of $Zn(NO_3)_2$•6H_2O at 80 °C for one night. The zeolite was filtered, washed and dried at 70 ° C and calcined at 550 ° C for 4 h with air flow.

The characterization of the catalysts has been carried out by the usual physical-chemical techniques: XRD, SEM, TEM, TGA, nitrogen adsorption-desorption, ICP-OES, NH_3-TPD and NMR. The catalytic studies were carried out in a fully automated equipment (Microactivity of PID Eng & Tech) with a fixed bed glass reactor, at temperatures between 400 and 450 °C, optimizing the WHSV values to achieve the most suitable conversions. The reaction products were analyzed online using a VARIAN CP3800 chromatograph equipped with two channels and two detectors, FID and TCD, to analyze the hydrocarbons and the oxygenated products respectively.

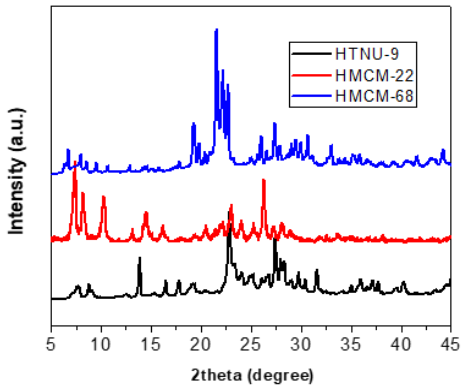


Figure 1. XRD patterns of HMCM-22, HMCM-68 y HTNU-9 zeolites

Results and Discussion

Figure 1 shows that HTNU-9, HMCM-22 and HMCM-68 samples have a typical, TUN-9, MWW and MSE structure, respectably. The N_2 adsorption–desorption isotherms of the all samples are shown in Figure 2. MCM-22 sample can be classified as a type I + IV isotherm, pointing out that in these solids, along with the characteristic microporous zeolite framework there is a mesoporous structure. The TNU-9 sample shows the type I isotherm with a high nitrogen uptake at low relative pressures, which is characteristic for purely microporous materials [2]. Clearly, HMCM68 exhibited type I isotherm with a very steep rise in N_2 amount adsorbed in the low relative pressure (P/Po) range and a small

hysteresis loop of type H3 in the high P/Po range of 0.9–1.0, indicating its typical microporous feature as well as the existence of some mesopores and/or macropores derived mainly from the pile-up of zeolite crystals.

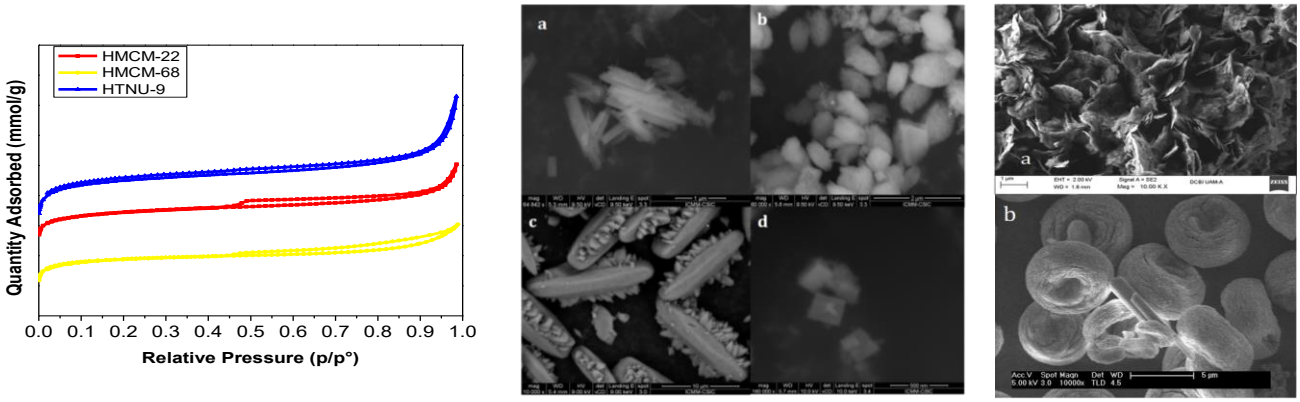


Figure 2. N_2 adsorption–desorption isotherms MCM-22, TNU-9 and MCM-68 zeolites (left), SEM images of the samples: a) ZnT9-15, b) ZnT9-30, c) ZnT9-50 y d) ZnM68-11 (center) and SEM images of the M22-30A samples a) stirring conditions and b) static conditions (right)

Scanning electron images of parent and modified TUN zeolites are given in Figure 3. The SEM pictures of ZnT9-15 show a rod-like morphology and a crystal size in the range of 1–1.5 µm. The ZnT9-30 sample present 0.2 m spherical crystallites formed by stacked sheets. ZnT9-30 sample shows a totally different morphology, large crystals of 16 µm with intercrystalline growths inside them. Finally, ZnM68-11 sample exhibited cuboid shaped crystallites with sizes of about 100–200 nm. Figure 3a y b shows the catalytic activity compared 3D topologies, two with 10-rings extended channel (MCM-22 and TNU-9) and one combined channel of 10 and 12 rings (MCM-68). The density of acid sites increases in the order TNU-9 <MCM-22< MCM-68, which explains the catalytic activity with complete conversion of methanol with HT9-15 zeolite.

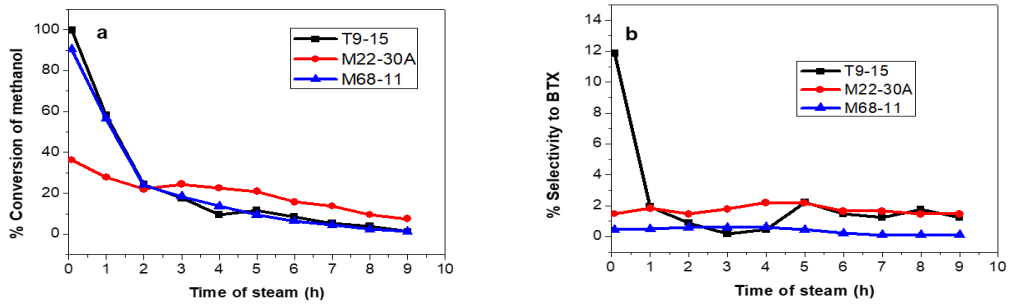


Figure 3. Topology Influence (TUN-9, MWW and MSE) in MTA reaction a) Conversion of Methanol (b) and selectivity to BTX to 400 °C and WHSV 9.48 (gMeOH/h)/gcat

Conclusions and Acknowledgment

The BTX selectivity was effectively improved by introduction of Zn species by ion exchange, due to a greater distribution of strong acid sites. The ration Si/Al influences in a considerate way distribution of crystals sizes and shapes of TUN zeolite. The authors thank the Spanish Research Agency -AEI- and the European Regional Development Fund -FEDER- for the financing of this work, through the Project MAT2016-77496-R (AEI / FEDER, EU), and Marisol Grande the help for the set-up of the reaction and analysis equipment. MGR thanks the Molecular Sieve Group of the Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC) in Madrid and CONACyT for the support granted for the research stay in Spain

References

1. Zhu, X. Hierarchical zeolites as catalysts for methanol conversion reactions, Technische Universiteit Eindhoven. (2015).
2. T. Wang, X. Tang, X. Huang, W. Qian, Y. Cui, X. Hui, W. Yang, & F. Wei. Catalysis Today 233, 8–13, (2014).
3. Y. Wu, X. Ren, Y. Lu, & J. Wang. Microporous and Mesoporous Materials 112 138–1464, (2008)
4. H. Hao, Y. Chang, W. Yu, L.L. Lou, & S. Liu. Microporous and Mesoporous Materials 263, 135–141, (2018).
5. S.B. Hong, I. S. Nam, H.K. Min, C.H. Shin, S.J. Warrender, P.A. Wright, P.A. Cox, F. Gramm, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, Z. Liu, T. Ohsuna & O. Terasaki. Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference. (2007).

Síntesis y caracterización de catalizadores de óxidos de hierro y níquel soportados.

Nancy Martín[1*], María de Lourdes Rodríguez y Margarita Viniegra

[1]*Dept. Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 122,09340 CDMX México.*
**E-mail: mgnc@xanum.uam.mx*

Introducción

En materiales a base de hierro, se sabe que el hierro puede estar presente en diferentes formas, como las especies aisladas de Fe^{+2}/Fe^{+3}, varias formas de óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos [1] y la identificación de cada uno de ellos por un a técnica específica no es fácil. Además, a través de los diferentes tratamientos térmicos y durante la reacción, el material puede sufrir cambios que no siempre son visibles. De la misma manera, durante la reacción, se pueden formar intermedios con grupos hidróxido que pueden afectar la acidez del material y, en consecuencia, modificar la selectividad de la mezcla de reacción [2].

En materiales reducibles los cambios en el estado de oxidación de las especies metálicas tienen un efecto importante en las propiedades del catalizador que a su vez influyen en la actividad y la selectividad del catalizador [3], en particular, en la reacción de deshidratación del glicerol.

Por tanto, en este trabajo se plantea analizar el papel de las especies Fe^{+2}/Fe^{+3} cuando se agrega óxido de níquel al óxido de hierro y si hay un efecto en el comportamiento catalítico en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas.

Metodología Experimental

Se prepararon por el método de impregnación de humedad incipiente, catalizadores de óxidos monometálicos de Fe_xO_yy NiO (Fe/A y Ni/A) al 5% en masa de metal y tres óxidos bimetálicos con relación molares variables de Fe:Ni (1:1) (FeNi/A); Fe:Ni: 0.2-0.8 (Fe_1Ni_4) y Fe:Ni:0.8:0.2 (Fe_4Ni_1), soportados en una alúmina mesoporosa comercial (Sigma-Aldrich)(A). Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de adsorción de N_2 (BET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopíaRamany reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H_2). Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de transformación de glicerol en fase gas a presión atmosférica y temperatura de 325 °C. La reacción se realiza en flujo de nitrógeno con una velocidad de flujo de 15 mL/miny una masa de catalizador de 100 mg. Los compuestos analizados a diferentes tiempos en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Clarus 580 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar.

Resultados y discusión.

En la tabla 1 se muestran las propiedades texturales del soporte de alúmina comercial y los catalizadores sintetizados. El área de la superficie BET cambia ligeramente y el diámetro de poro disminuye en los bimetálicos al incorporar los metales al soporte, lo cual sugiere que la impregnación de las especies de níquel o hierro presumiblemente bloquea algunos poros de la alúmina.

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras.

Muestra	A	Fe/A	Ni/A	FeNi/A	Fe_1N_4/A	Fe_4Ni_1/A
dp (nm)	34.5	30.3	30.2	21.9	17.7	17.5
Área (m^2/g)	101.7	112.1	94.4	115.3	112.9	113.9

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras en el intervalo de ángulos medios se dan en la Figura 1.a. Se observan las reflexiones típicas de la alúmina (γ-Al_2O_3) (JCPDS 79-1558), en $2\theta \approx$ 37.5°, 45.7° y 66.7°, así como también las de los óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) (JCPDS 89-0597 y 88-0315). Lasreflexiones a $2\theta \approx$44° pueden ser de unafasede óxido de níquel (NiO) (JCPDS 47-1049) interaccionando con especies de hierro, que se confunden con los delaalúmina. No se observan picos de difracción de Ni metálico. Los picos en $2\theta \approx$ 32° y 38° debidos a la fase hematita de Fe_2O_3-Al_2O_3 y el pico a $2\theta \approx$ 68° puede ser atribuido a la fase $AlFeO_3$ [4]. Cabe mencionar que la presencia de óxidos de hierro, es favorable, pues son fases activas para la reacción de oxidación de glicerol [1].

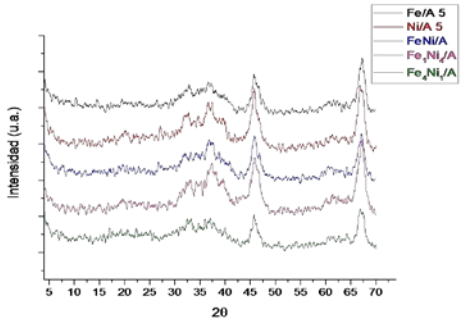


Figura 1. a. DRX de las muestras

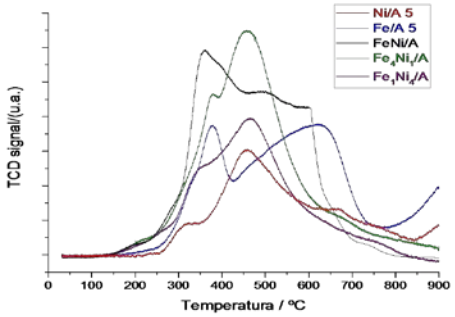


Figura 1.b. TPR-H_2 de las muestras de abajo hacia arriba: a) Ni/A, b) Fe/A; c) FeNi/A; d) Fe_4Ni_1/A; e) Fe_1Ni_4/A.

En la Figura 1.b. se muestran los perfiles de reducción de hidrógeno (TPR) de los catalizadores. En los monometálicos, se observan tres etapas de reducción, un pico centrado en la región de más baja temperatura ≈300 -375 °C, debido a la reducción de especies de NiO ($Ni^{+2} \rightarrow Ni^0$) que no interaccionan con el soporte, o a la reducción de especies de óxidos de hierro (Fe_2O_3 o Fe_3O_4a FeO). Un segundo pico se ubica en≈450 -575 °C, debido a la transformación FeO → Fe [4] o a especies de Ni que interaccionan con el soporte. Un tercer pico se centra a temperatura >700°C, que se puede atribuir a especies de Ni o Fe que interaccionan más fuerte con el soporte. En los bimetálicos, el segundo pico se desplaza a menores temperaturas, en relación al Fe/A. Este resultado es interesante, ya que indica que tanto la presencia, como los cambios en las especies de hierro (Fe^{3+}/Fe^{+2}), de alguna manera están causando un efecto en el níquel, esto es, que existe algún tipo de interacción, que puede favorecer la actividad y selectividad catalítica en la transformación de glicerol en fase gas.Los espectrosRaman (no mostrados)indican la presencia de distintas fases del óxido de hierro en las muestras, como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (γ-Fe_2O_3),además de óxido de níquel (NiO). Esto es, que existe una mezcla de diferentes fases.

Los catalizadores se evaluaron en la transformación de glicerol en fase gas.Los valores de velocidad de reacción y de selectividad hacia los diferentes productos se presentan en la Tabla 2. Bajo nuestras condiciones de reacción los productos principales identificados fueron, la acroleína (AC), el alcohol alílico (AA), la hidroxiacetona o acetol (HA) y otros compuestos líquidos y gaseosos no identificados. No se observan cambios notables en la actividad de todas las muestras. Sin embargo, en la selectividad se observan diferentes comportamientos, en Ni/A y Fe/A se presenta una mayor selectividad hacia el alcohol alílico. Por su parte, en las muestras Fe_1Ni_4/A y Fe_4Ni_1/A la mayor selectividad se orienta hacia la acroleína.

Tabla 2. Actividad y selectividad en la transformación de glicerol (t_R=2h y T_R=325°C)

Muestra	Ni/A	Fe/A	FeNi/A	Fe_1Ni_4/A	Fe_4Ni_1/A
v x10^4/mol/s.g	3.1	3.0	2.9	3.2	3.1
%S AA	0.0	0.0	91.0	0.0	63.5
%S AC	17.7	13.6	9.0	12.2	5.1
%S HA	82.3	86.4	0.0	87.8	31.4

Conclusiones.

Los difractogramas DRX y los espectros Ramande los catalizadores revelaron la presencia de fases de óxido de níquel (NiO) y de óxidos de hierro (Fe_2O_4 y Fe_2O_3).En el análisis de los perfiles de reducción de hidrógeno (TPR), se observó que la presencia del níquel favorece la reducción de las especies de Fe, en los catalizadores bimetálicos.

La actividad de los catalizadoresfue similar en la reacción de glicerol bajo nuestras condiciones. Sin embargo, se observaron diferencias notables en la selectividad entre los monometálicos y los bimetálicos. Estas diferencias se explican en las diferentes fases presentes en los catalizadores.

Referencias

1. F.J. García-Delgado, M. Viniegra, R. Arroyo, G. Córdoba y N. Martín, Actas XXIV CICAT, P337 Medellín, Colombia (2014).
2. Y. Liu, H. Tuysuz, Ch. J. Jia, M. Schwickardi, R. Rinaldi, A. H.. Lu, W. Schmidt y F. Shut, Chem. Comm. 46, 1238 (2010).
3. R.C.R. Santos, D.M.V. Braga, Pinheiro A.N., Freire V.N., Longhinotti y Valentini A., Catal. Sci. &Tecnology, 6, 4986 (2016).
4. Y.M.Jiny A. K. Datye, J. of Catalysis, 196, 8 (2000).

Estudio de catalizadores de SnO_2 – ZnO para la fotodegradación de Azul de Metileno

I. Pineda Carbajal [a], L. Cisneros-Carbajal [a], N. L. Torres-García [a], A. Y. Gallegos-Hernández [b], J. E. Morales-Mendoza [c], Francisco Paraguay Delgado [c], R. Huirache-Acuña [a]*

[a] Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Gral. Francisco J. Múgica s/n Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, 58060, México.

[b] División de Materiales Avanzados (DMAv), Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C (IPICYT). Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta sección, 78216 San Luis, San Luis Potosí.

[c] Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV), Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua 31136, México.

**email: caasi0512@hotmail.com*

Introducción

En este trabajo, se han estudiado catalizadores bimetálicos basados en semiconductores tales como *SnO_2 y ZnO* variando su proporción y empleando el método de síntesis hidrotermal para tener un mejor control de la morfología deseada. Los materiales han sido probados en la reacción de Azul de Metileno para evaluar su actividad y eficiencia en la remoción de la molécula orgánica. La heteroestructura de *SnO_2 – ZnO*, ha mostrado una actividad catalítica superior, en comparación con aquellos realizados por otros métodos. Los resultados de las técnicas de caracterización también han demostrado que la vía de obtención interfiere mejorando sus propiedades fisicoquímicas mejorando la actividad catalítica.

Métodos experimentales

Una matriz de *SnO_2 – ZnO* (ambos Sigma Aldrich), fue sintetizada como se muestra en la Tabla 1. Esto involucró mezclar varias cantidades de polvo de óxidos semiconductores. Los materiales de óxido puro se prepararon a partir de sales precursoras respectivamente en un autoclave sometido a un tratamiento hidrotérmico. El catalizador M2 fue el único sintetizado en un matraz de 3 bocas con agitación con reflujo, sin calentamiento sin tratamiento y filtrado. Una vez finalizada la vía de obtención, fue necesario proceder a una operación de centrifugación y finalmente otra de secado con auxilio de una parrilla de calentamiento.

Tabla 1. Descripción de parámetros de síntesis, variaciones y valores optimizados.

Muestra	Proporción		Reactivos (g)				Tratamiento térmico	
	SnO_2	ZnO	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	SnO_2	ZnO	$Zn(OAC)_2$	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)
M1	100	0	0.526	-	-	-	200	48
M2	60	40	-	0.24		0.474	-	-
M3	40	60	0.092	-	0.1	-	160	24
M4	0	100	-	-	-	1.096		

Resultados y discusión

En la figura 1, se presentan los resultados de la evaluación catalítica en la reacción con Azul de Metileno de los catalizadores *SnO_2 – ZnO*. Para poder hacer un marco comparativo se incluyó la actividad catalítica del *SnO_2 y ZnO* puros, los cuales fueron de referencia.

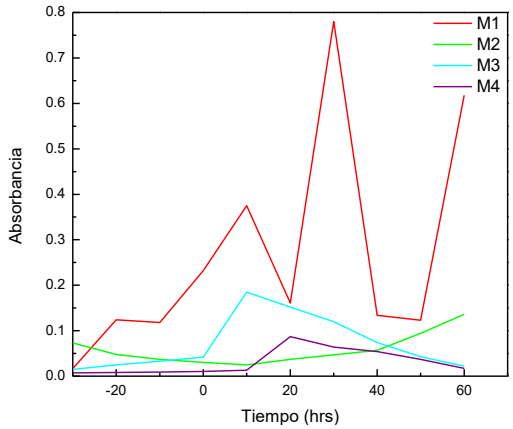


Figura 1. Evaluación catalítica de los catalizadores *SnO_2 – ZnO comparados con un catalizador SnO_2* y *ZnO puros, donde se puede ver la tendencia de la actividad catalítica.*

La actividad catalítica más alta la mostró el catalizador M4 con una relación $SnO_2\ 40\% - ZnO\ 60\%$ lo cual nos indica que el *ZnO* genera sitios activos de manera más eficientes.

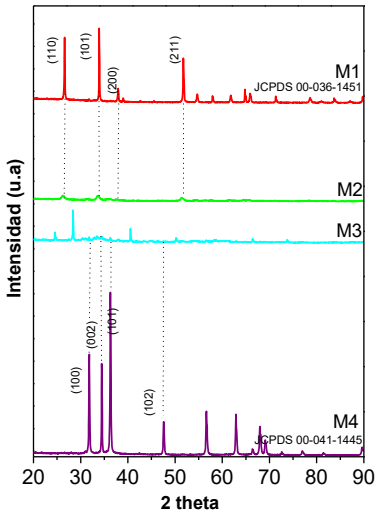


Figura 2. Patrón de difracción de los catalizadores $SnO_2 - ZnO$

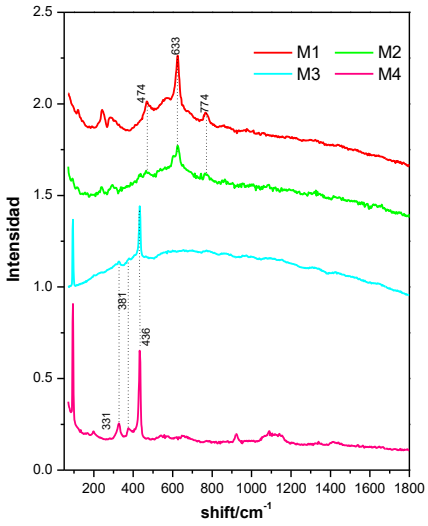


Figura 3. Espectro Raman de los catalizadores $SnO_2 - ZnO$

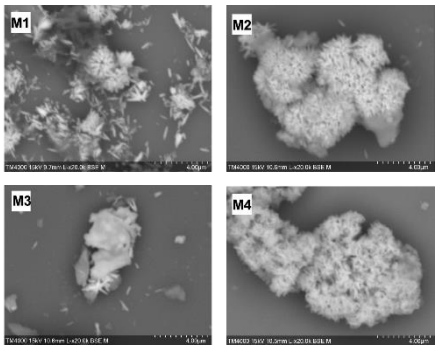


Figura 4. Micrografías de los catalizadores $SnO_2 - ZnO$

En las figuras anteriores (Figura 2, 3 y 4) podemos observar algunas de las técnicas de caracterización realizadas a los catalizadores propuestos. Nos permiten determinar la presencia de fases activas y su interacción con la molécula orgánica. Por lo anterior, se puede afirmar que la morfología mejora la dispersión de las fases en la superficie de los catalizadores, lo que conduce a un aumento en la actividad catalítica

Conclusiones

Fue posible estudiar el efecto sobre las propiedades catalíticas del material al modificar las concentraciones de los componentes $SnO_2 - ZnO$ sintetizada mediante el método hidrotermal. La caracterización de los diferentes semiconductores usados y distintos tratamientos térmicos ha permitido profundizar en la comprensión de los diferentes factores que afectan la dispersión, comportamiento y estado químico de los aditivos presentes en el material. Se vio el claro comportamiento del material sobre el componente de Azul de Metileno.

Agradecimientos

Los colaboradores agradecen a:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado. CVU: 812941.
- Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Morelia, Michoacán México, por dar las herramientas necesarias para la realización de este trabajo.
- Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua, Chihuahua México, por brindar el acceso a sus instalaciones y apoyo en la caracterización de los materiales.
- Al I.Q. Raúl Adrián Ramírez García, por su asistencia en el área de trabajo

Referencias

[1] Byrappa, K. (1992). *Hydrothermal Growth of Crystals.* Oxford: Pergamon Press.
[2] K. Nejati, Z. R.-P. (2011). *Nano Lett*, 75.
[3] Noboru Yamazoe, K. S. (2012). *Proposal of contact potential promoted oxide semiconductor gas sensor.*
[4] Laudise, R. (1970). *The Growth of Single Crystals.* Englewood Cliffs: Prentice Hall.
[5] Rabenau, A. (1985). *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry.* Angew: Chem.

Catalizadores a base de óxidos de V y W para la Desulfuración Oxidativa de dibenzotiofenos

Luis Cedeño Caero*, Mauricio López Luna

Dpto. de Ing. Química, Fac. de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510. Ciudad de México, México
**caero@unam.mx*

Introducción

El desarrollo de tecnologías para la desulfuración profunda de combustibles se ha incrementado y se ha convertido en un tema de investigación mundial. La investigación actual sobre desulfuración de diésel se centra en la remoción de compuestos dibenzotiofénicos (DBTs), especialmente el dibenzotiofeno (DBT) y sus alquilderivados (4-MDBT y 4,6-DMDBT) [1]. De entre las tecnologías de desulfuración investigadas para lograr ultra bajos contenidos de azufre en diésel (ULSD) destaca la desulfuración oxidativa (ODS), debido a que es un proceso con alta actividad en la conversión de DBTs y permite lograr contenidos de ultra-bajo azufre en condiciones suaves de reacción (<100°C y presión atmosférica). La principal ventaja de la ODS es que se puede acoplar fácilmente a un proceso de HDS convencional para lograr los requerimientos del ULSD [2].

La ODS consiste en la oxidación de los DBTs para formar sus respectivas sulfonas, que son compuestos más polares y que se pueden retirar fácilmente mediante adsorción, extracción, destilación o intercambio iónico [3]. El proceso de extracción para remover las sulfonas durante la ODS es el más utilizado, siendo el acetonitrilo el disolvente de extracción preferido debido a su bajo punto de ebullición y su naturaleza insoluble en combustibles. Los agentes oxidantes comúnmente utilizados en el proceso son: ozono, peróxidos orgánicos, perácidos, óxidos de nitrógeno e hidroperóxidos. De entre los oxidantes usados, el peróxido de hidrógeno destaca como el mejor en combinación con la extracción con acetonitrilo [1].

Los catalizadores para ODS son óxidos de metales de transición soportados en Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, CeO_2, ZrO_2 u óxidos mixtos [1,3]. El sistema Mo/Al_2O_3 es uno de los más utilizados para catalizar la reacción de ODS, sin embargo, este catalizador presenta lixiviación de la fase activa durante la reacción [4]. Con el fin de desarrollar un sistema más estable se propone el uso de óxido de tungsteno, el cual presenta actividad en reacciones de oxidación, pero pocos trabajos discuten su actividad y comportamiento en la oxidación selectiva de compuestos azufrados. Además, uno de los principales tópicos de investigación en ODS es el desarrollo de catalizadores nuevos y más activos, normalmente basados en dos o más fases activas. El efecto generado en la actividad por la interacción de múltiples óxidos metálicos en la superficie del catalizador para ODS aún no ha sido claramente establecido. Por lo que en este trabajo, se presenta un estudio del sistema $WOx-VOx/Al_2O_3$ como catalizador para la ODS de DBTs. Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopia Raman, TPR-H_2, EDX-SEM, fisisorción de N_2 y DRX. El estudio del sistema $WOx-VOx/Al_2O_3$ no ha sido reportado previamente y representa un sistema de interés debido a la prometedora actividad y estabilidad de los catalizadores a base de tungsteno. Además, un efecto sinérgico se ha observado en sistemas similares (MoOx-VOx) [5].

Metodología experimental

Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetálicos de óxidos de W y V, mediante impregnación incipiente de sus sales precursoras sobre Al_2O_3 (213 m^2/g): metatungstato de amonio hidratado (Sigma-Aldrich, 89%) y/o metavanadato de amonio (Sigma-Aldrich, 99%) disuelto en una solución acuosa de ácido oxálico (pH=2). Después de la impregnación, fueron madurados por 4 h, secados a 120°C por 12 h y calcinados durante 5 h a 500°C. Los catalizadores bimetálicos fueron preparados por impregnación sucesiva (primero el W y posteriormente el V) con calcinación entre las impregnaciones.

Los experimentos de TPR-H_2 fueron realizados en un sistema convencional de reducción a temperatura programada. Se utilizó un flujo de H_2/Ar (70% H_2, 20 cm^3/min) y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C. La composición elemental de los catalizadores fue evaluada mediante SEM-EDX, utilizando un microscopio electrónico Jeol JSM-5900 LV equipado con un analizador elemental de dispersión de energía de rayos X, Oxford-ISIS. Las propiedades texturales de los catalizadores fueron obtenidas mediante las isotermas de adsorción y desorción de N_2 en un Tristar Micrometrics. Las isotermas fueron analizadas mediante el método BJH. Se realizaron estudios de DRX de polvos en un difractómetro Siemens D500 desde 20 hasta 70° en la escala theta. Los espectros Raman se tomaron con un DxR Raman microscope Thermo Scientific usando un láser de 532 nm.

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un reactor por lotes isotérmico (60°C) a presión atmosférica con agitación mecánica (750 rpm). La reacción se modeló como un sistema de dos fases (acetonitrilo y catalizador), dado que la etapa de extracción de los compuestos azufrados del diésel es rápida y puede despreciarse [4-5]. La mezcla reactiva consistió en 609 ppm de S de DBTs (DBT, 4-DMBT y 4,6-DMDBT: Sigma-Aldrich, 98, 96 y 97 %) disueltos en acetonitrilo.

En una corrida típica, se agregaron 50 mL de mezcla reactiva, 100 mg de catalizador y 0.5 mL de H_2O_2 (PQF, 30% V/V). La relación molar inicial de agente oxidante a DBTs (O/S) fue de 6. Los productos de reacción se cuantificaron mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases HP5890 Series II con una columna capilar PONA. Los reactivos y productos fueron identificados mediante un GC-PFPD (Varian CP-3800) y un GC-MS. El contenido de H_2O_2 y la relación O/S fue determinada por Yodometría a lo largo de la reacción.

Resultados y discusión

La caracterización de los catalizadores mediante TPR-H_2, DRX y espectroscopia Raman, muestran que el óxido de vanadio modifica la distribución de las especies superficiales de óxido de tungsteno (en coordinación WO_4 y WO_6). La cantidad de especies WO_6 aumenta considerablemente cuando se agregan pequeñas cantidades de óxido de vanadio a los catalizadores.
Los resultados de actividad catalítica para catalizadores monometálicos de W, muestran un máximo para una carga elemental de 17% (2.68 átomos/nm^2), señalando que a cargas superiores de tungsteno se forma el óxido de tungsteno másico, el cual es menos activo que las especies superficiales de tungsteno. Estudios previos [6] han mostrado que solo de cargas medias a elevadas (menos de una monocapa), se da la formación de especies WO_6 sobre la superficie de la alúmina. El rápido aumento de actividad en los catalizadores monometálicos se puede explicar considerando que las especies WO_6 son más activas que las especies WO_4, entonces, cuando estas empiezan a predominar, la actividad de los catalizadores aumenta.
Respecto a los catalizadores bimetálicos, se observa un aumento en la actividad cuando se les agregó V (respecto a sus homólogos monometálicos de W). La actividad de los catalizadores monometálicos de V es baja; pero en conjunto con W, se obtienen actividades mayores que corresponden a más de la suma de las actividades individuales de los catalizadores monometálicos. A diferencia de los catalizadores monometálicos, la diferencia de actividad no puede ser explicada con el aumento de carga de fase activa; dado que la carga de W se mantiene constante para una serie dada y la contribución del V es despreciable. Entonces, el incremento en la actividad de los catalizadores bimetálicos se asocia con el aumento de especies superficiales WO_6 que se observó en las caracterizaciones por TPR y Raman. Claramente se observa un efecto sinérgico por la interacción de óxido de vanadio y óxido de tungsteno en la superficie del catalizador. De acuerdo a los resultados de la caracterización de los catalizadores, la única influencia del óxido de vanadio es la promoción de la formación de especies WO_6.

Conclusiones

Catalizadores a base de óxidos de W y W-V fueron preparados, caracterizados y probados en la reacción de ODS de dibenzotiofenos. Los catalizadores monometálicos de W mostraron especies superficiales en coordinación WO_6 y WO_4 por debajo de la monocapa y una mezcla de especies superficiales y WO_3 másico a cargas mayores. La cantidad de especies WO_6 aumenta con la carga de tungsteno. Los catalizadores bimetálicos mostraron que al agregar V al catalizador de W se obtiene una modificación en la distribución de las especies superficiales, aumentando la formación de especies WO_6 y una mejora en la actividad catalítica. Por lo tanto, los resultados de este trabajo señalan que el óxido de V actúa como promotor en catalizadores de óxido de W soportado en alúmina mediante la promoción en la formación de especies WO_6.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la DGAPA-UNAM (proyecto IN-115317).

Referencias

1. F. Mjalli, O. Ahmed, T. Al-Wahaibi & I. AlNashef, Reviews in Chemical Engineering, 30, 337-378 (2014).
2. C. Song, Catalysis Today, 86, 211-263 (2003).
3. A. Stanislaus, A Marafi & M. Rana, Catalysis Today, 153, 1-68 (2010).
4. L. Cedeño-Caero & M. Alvarez-Amparan, Reactions Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 113, 115-131 (2014).
5. M. Alvarez-Amparan & L. Cedeño-Caero, Catalysis Today, 282, 133-139 (2017).
6. I. Wachs, T. Kim, I. Ross, Catalysis Today, 116, 162-168 (2006).

Producción de hidrógeno mediante reformado de etanol sobre catalizadores 0.5wt%Pt-*x*TiO_2/SBA-15 preparados mediante síntesis directa e impregnación.

N.L. Torres-García[1]*, R. Huirache-Acuña[1], I. Pineda-Carbajal[1], F. Fresno[2], V.A. de la Peña O'Shea[2]

[1] *Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Múgica s/n, 58060, Morelia, Michoacán, México.*
[2] *Unidad de Procesos Fotoactivados, IMDEA Energía, Av. Ramón de la Sagra 3, 28935, Móstoles, Madrid, España.*
*nidialibia.tg@gmail.com

Introducción

En el presente trabajo, se han estudiado materiales semiconductores basados en TiO_2 incorporado en dos diferentes síntesis, síntesis directa e impregnación, a la sílice mesoroporosa SBA-15 y añadiendo nanopartículas metálicas de Pt como co-catalizador. Los catalizadores han sido probados en el foto-reformado de etanol para evaluar su producción de H_2. Se han podido analizar las propiedades fisicoquímicas mediante diversas técnicas de caracterización que permiten determinar la interacción entre la fase activa, la nanopartícula metálica y el soporte catalítico. Estos estudios, indican que el uso la sílice mesoporosa como soporte aumenta la dispersión de la fase activa dando lugar a un incremento en la evolución de H_2. Se pudo determinar que mediante el método de impregnación, la fase activa se encuentra mayormente dispersa lo que da origen a un incremento en la producción de H_2, ya que permite una mejor transferencia de carga del semiconductor a las partículas de Pt lo que incrementa el tiempo de recombinación del par e^-/h^+.

Metodología experimental

Impregnación

Una muestra de sílica SBA-15 pura fue usada como soporte de la fase activa. La síntesis de este material fue llevada a cabo por el método hidrotermal descrito por Zhao et al. (1). La muestra fue calcinada a 550°C en condiciones estáticas por 6h, con una rampa de 1°C/min para remover el agente director de estructura. La fase activa fue agregada mediante impregnación descrito por Van Grieken et al. (2), donde cierta cantidad de tetraisopropóxido de titanio (TTiP) en isopropanol (TTiP:*i*-PrOH relación en peso 1:8) para conseguir 10, 20, 40, 60 y 80% en peso de TiO_2 agregado a cada soporte de sílica. La mezcla final fue centrifugada y el sólido recuperado fue secado a 110°C toda la noche y calcinado a 450°C para su cristalización. Para su discusión subsecuente, las muestras fueron nombradas indicando el contenido de titania y a continuación el soporte (*x*TiO_2/SBA-15).

Síntesis directa

Siguiendo la síntesis descrita por Zhao et al. (1) y haciendo una variante de la misma, se utiliza tetraetilortosilicato (TEOS) y tetraisopropóxido de titanio (TTiP) como fuentes de sílice y titanio respectivamente. Por lo tanto, 2 g de Pluronic P123 fueron disueltos en 100 ml de una solución HCl 2M a 35°C. Posteriormente, 4.5 ml de TEOS y cierta cantidad de TTiP (Si/Ti relación molar 1, 1.5, 2 y 4) fueron disueltos por 45 min a temperatura ambiente. Luego, fueron agregados gota a gota a la solución de P123 y HCl con agitación vigorosa a 35°C por 24h. La mezcla resultante es madurada a 90°C por 24h. La mezcla es centrifugada y el sólido recuperado fue secado a 110°C toda la noche y calcinado a 450°C por 6h. Para su discusión, las muestras fueron nombradas indicando la cantidad de titanio y a continuación el soporte (*x*Ti-SBA-15).

Fotodeposición de nanopartículas de Pt

Para este procedimiento, se siguió el método descrito previamente por Nakamatsu et al. (3). La fotodeposición de nanopartículas de Pt sobre los fotocatalizadores es el siguiente: 100 mg de fotocatalizador se agregan a una solución que contiene metanol al 10%v/v y cierta cantidad de una solución de $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ correspondiente a una carga de 0.5wt% de Pt, la cual se mantuvo en agitación constante. La luz UV se mantuvo encendida durante 6 min. Posteriormente, se filtraron y se secaron en un horno a 100°C toda la noche.

Todos los catalizadores fueron probados en la reacción de foto-reformado de etanol con una solución de etanol al 10%v/v a 60°C y como fuente de luz un conjunto de cuatro lámparas de Xe de 150W que simulan radiación UV. Un flujo de Ar (20 ml/min) fue usado para remover el aire del reactor así como gas de arrastre de los productos de reacción. Los gases extraídos fueron analizados mediante un espectrofotómetro de masas (Pfeiffer OMNISTAR).

Resultados y discusión

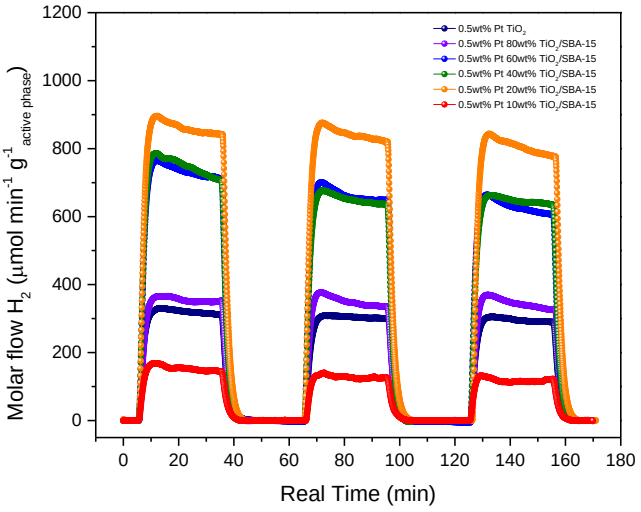


Figura 1. Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados mediante el método de impregnación.

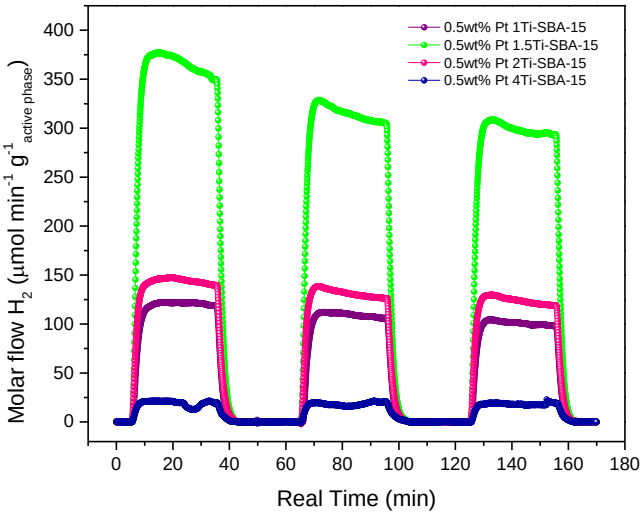


Figura 2. Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados mediante el método de síntesis directa.

En la figura 1, se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados por el método de impregnación, además, se ha agregado como referencia un material 100% TiO_2 el cual fue preparado siguiendo el mismo procedimiento sin agregar soporte de sílica. En la figura 2, se muestran los catalizadores sintetizados mediante el método de síntesis directa. En ambas síntesis, se realizaron 3 ciclos de encendido y apagado del conjunto de lámparas cada 30 minutos, con la finalidad de verificar la estabilidad en la producción de H_2 de los materiales. Como se puede observar, los materiales sintetizados mediante impregnación presentaron una mayor producción de H_2, lo cual permite deducir que la fase activa se encuentra mayormente dispersa y lo que beneficia en el tiempo de recombinación entre los pares e^-/h^+.

Conclusiones

Diferentes catalizadores sintetizados de manera diferente fueron probados en la reacción de foto-reformado de etanol (C_2H_5OH).El método de síntesis influye notablemente en la conversión de etanol y la producción de H_2, ya que mediante impregnación se obtiene una mayor dispersión de la fase activa, debido a que los sitios activos están mayormente expuestos así como un incremento en el tiempo de recombinación de los pares e^-/h^+; mientras que por el método de síntesis directa es probable que se tengan aglomeraciones que no permiten la interacción de la nanopartícula de Pt y el TiO_2 de manera adecuada y eso podría disminuir en la producción de H_2. Se determinó que el foto-catalizador 0.5wt%Pt-20wt%TiO_2/SBA-15 fue el que presentó mejores resultados de producción de H_2. Mediante diversas técnicas de caracterización tales como BET, XRD, UV-Vis y SEM se pudo determinar que la fase principal del TiO_2 en los materiales sintetizados mediante el método de impregnación es la fase anatasa, mientras que en los materiales sintetizados por medio del método de síntesis directa, se encontró las tres fases del TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita), lo cual podría ser que la fases cristalinas presente en el TiO_2 presenten aglomeraciones entre ellas impidiendo la interacción de la nanopartícula metálica y los sitios activos de la fase cristalina.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiado por el CONACyT para N.L.T.G. (no. apoyo 465563), para el proyecto CIC 2019 de la UMSNH, así como al Gobierno Español (ENE2016-79608-C2-1-R), al Consejo Europeo de Investigación (número de contrato 648319) y a la Comunidad de Madrid por su apoyo al proyecto FotoArt-CM (S2018/NMT—4367).

Referencias

1. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Science, (279), 548-552 (1998).
2. R. van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muñoz, J. Marugán. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (148), 315-322 (2002).
3. H. Nakamatsu, T. Kawai, A. Koreeda and S. Kawai. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, (82) 527-531 (1985).

VII CONGRESO INTERNACIONAL &
XVI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS, CMC 2019

Hidrocarboxilación de metanol para la producción de ácido acético vía catálisis heterogénea.

Oscar D. Cárdenas González[1], Brent E. Handy[2], Ángel Martínez Hernández [1], Iván A. Santos López[1], Carlos J. Lucio Ortiz[1], Javier Rivera De La Rosa[1], Diana Bustos Martínez[1], Gerardo A. Flores Escamilla[1*].

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L. México, C.P. 66455.*
[2]*CIEP/ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Departamento de Ingeniería Química, Av. Dr. Manuel Nava 6, 78210 San Luis Potosí, México.*
**gerardo.florescm@uanl.edu.mx*

Introducción

El CO_2 es el gas de efecto invernadero con mayor cantidad de emisiones al ambiente tanto por la actividad humana como de forma natural. Entre las estrategias propuestas para disminuir la concentración de CO_2 en el ambiente, su uso como fuente de carbono para producir compuestos de alto valor comercial ha atraído gran interés en las últimas décadas (1). Las reacciones de transformación y valorización del CO_2 son catalíticas, por lo que es necesario el desarrollo de catalizadores altamente activos, selectivos y estables. El ácido acético es un compuesto químico de gran importancia industrial (e.g., en la producción de acetato de vinilo, anhídrido acético, acetato de metilo, entre otros) (2), el cual es producido a través de la carbonilación de metanol vía catálisis homogénea (proceso Monsanto) (3). Sin embargo, estudios recientes, (4) han mostrado que la síntesis de ácido acético a partir de CO_2, H_2 y metanol (hidrocarboxilación de metanol) es otra ruta viable. Esta reacción se ha estudiado sólo en condiciones homogéneas; por lo que, debido a las dificultades en la recuperación del catalizador y la separación de los productos, existe el interés de diseñar catalizadores de metales soportados eficientes para llevar a cabo el proceso en condiciones heterogéneas.

Se ha reportado, que materiales que contienen iones Na^+ tales como los nanotubos de titanatos (TiNT) y zeolitas tipo faujasita (FAU) presentan buena estabilidad térmica y una alta capacidad de adsorción de CO_2 (4-6)**.** Además, en presencia de H_2, partículas de Rh soportado en TiNT y zeolitas promueven la disociación del CO_2 a CO (5), dando lugar a la formación de complejos que pudieran ser intermediarios clave en la formación de ácido acético.

En el presente trabajo, se propone la síntesis de catalizadores de Rh soportado en TiNT o FAU que sean activos en la hidrocarboxilación de metanol. Los resultados obtenidos en este trabajo ampliarán los conocimientos para el diseño de catalizadores novedosos en la hidrocarboxilación del metanol y en la activación del CO_2.

Metodología experimental

Los TiNT se sintetizaron utilizando TiO_2 (Sigma-Aldrich, fase anatasa) como precursor a través de un tratamiento hidrotérmico dentro de una autoclave con una solución de NaOH 10 M a 130°C por 60 h (6). Después, el sólido fue lavado con agua desionizada y se secó a 80°C por 24 h. Luego, se calcinó a 400°C por 2 h con aire extra seco. De forma similar, las zeolitas FAU fueron sintetizadas por la vía hidrotermal (7) usando precursores de $Al(OH)_3$ (grado reactivo, Sigma Aldrich), Ludox AS-40 sílice coloidal (40%, Sigma Aldrich) y NaOH (98%, Sigma Aldrich); los cuales se mezclaron y agitaron por 24 h. Luego, la mezcla fue tratada en condiciones autogénicas a 100°C por 8 h. El sólido se secó a 100°C por 24 h y fue calcinado a distintas temperaturas por 2 h con aire extra seco a una tasa de 10°C/min. Los catalizadores de Rh soportado fueron sintetizados por impregnación en exceso y secados a 60°C por 24 h (8). La carga teórica del Rh en los soportes fue 2% peso. Posterior a la impregnación, las muestras fueron reducidas con un flujo 10% v/v de H_2/Ar a 300°C para Rh/TiNT y 350°C para Rh/FAU.

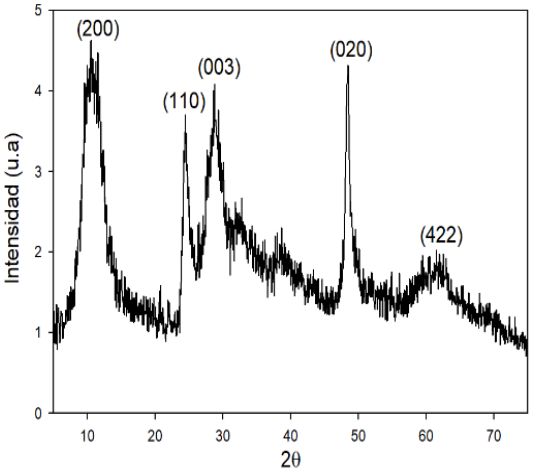


Figura1. Patrón de difracción de TiNT.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra el difractograma de los TiNT. Se observan señales de baja intensidad, debido a la formación de cristales pequeños (10). Los picos centrados a 10.6, 24.47, 28.80, 48.47 y 61.94 ° confirman la formación de la fase trititanato de sodio ($Na_2Ti_3O_7$) durante la síntesis de acuerdo con la carta JCPDS31-1329. Además, el pico a 10.6° es característico de nanotubos titanatos, confirmando la morfología nanotubular de la muestra.

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de la FAU calcinada a distintas temperaturas. En los 3 patrones, observan picos en la misma posición confirmando la formación de una única fase cristalina (FAU) (7). Se observa que, al calcinarse a 300°C hay un aumento en la intensidad de las señales, asociado a un aumento en la cristalinidad. Sin embargo, a 500°C la cristalinidad se pierde por defectos estructurales, lo cual es asociado la deshidroxilación de la muestra (9). Esto fue confirmado por un análisis termogravimétrico (resultados no mostrados aquí).

En la Figura 3 se muestran los espectros Raman de los TiNT y de Rh/TiNT antes y después de la reducción. Todos los espectros mostraron bandas a 280, 450 y 680-698 cm^{-1} las cuales han sido asignadas a estiramientos de enlaces Ti-O de los titanatos de sodio (11). Las bandas a 126, 194 y 925 cm^{-1} son asociados a enlaces Ti-O coordinado con iones Na^+ (12). Esto confirma la presencia de Na entre las capas. Para las muestras que contienen rodio, los espectros presentan características similares. Sin embargo, el espectro de la muestra antes de la reducción presenta bandas asignadas a la anatasa (E_g a 142 y B_{1g} a 385 cm^{-1}) (11), posiblemente por una incompleta transformación del precursor. Además, se puede observar un ligero desplazamiento de las bandas a 680 y 925 cm^{-1} (muestra sin reducir) hacia 698 y 930 cm^{-1} (reducida), respectivamente. Este desplazamiento se ha atribuido a una mayor fuerza de enlace Ti-O debido a una mayor estabilidad del rodio reducido (5). Otros autores, encontraron resultados similares con el intercambio de Na^+ por K, Li y Ce (11,14). Por otro lado, la banda en 194 cm^{-1} se desplaza a 190 cm^{-1} asociado a un incremento en la distancia del enlace Ti-O…Na (14). Estudios anteriores han mostrado que la presencia de iones Na^+ en los materiales les provee cierto carácter básico, lo cual puede ayudar a desestabilizar la molécula del CO_2 y formar especies reactivas (15). Esta etapa es muy importante en la hidrocarboxilación de metanol, puesto que se sugiere que primero el CO_2 se transforma en CO, el cual reacciona en presencia del metanol y un promotor para producir ácido acético.

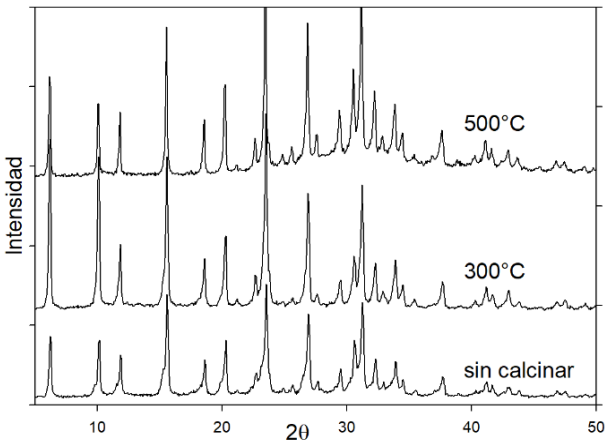


Figura 2. Patrones de difracción de muestras de FAU.

Conclusiones

Los resultados de XRD demuestran la formación de las fases de $Na_2Ti_3O_7$ y zeolitas tipo FAU en los soportes. Se determinó una temperatura adecuada de calcinación para FAU complementando los resultados de XRD con TGA. Los resultados Raman de los TiNT confirmaron la formación de $Na_2Ti_3O_7$ en la que los octaedros comparten pares de oxígenos y enlaces Ti-O coordinados con Na^+, los cuales, se ha reportado, cuentan con mayor estabilidad térmica y sitios básicos que favorecen la adsorción de CO_2. La incorporación de Rh no afecta la estructura de los TiNT; sin embargo, los resultados de Raman sugieren un intercambio entre el Rh y Na^+.

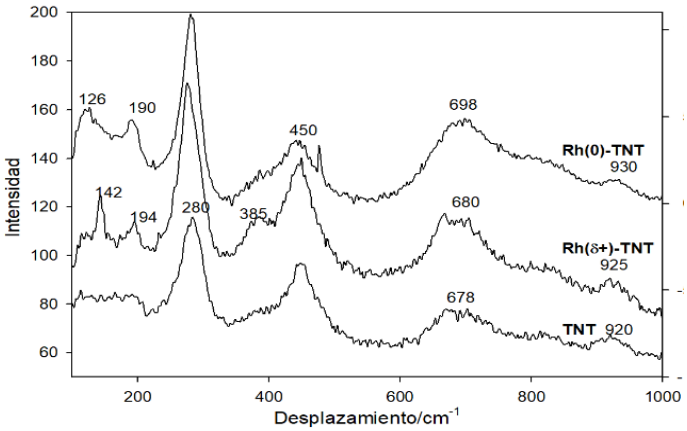


Figura 3. Espectros Raman de TiNT (inferior) y de Rh/TNT antes (medio) y después (superior) de tratamiento de reducción a 300°C con H_2.

Agradecimientos

Este trabajo es financiado con recursos del proyecto CONACYT CB-2015-253403. Los autores agradecen al CONACYT por la beca proporcionada.

Referencias

1. Y. Tsuji, T. Fukuhara Chemical Communications, 48 (80), 9956–9964 (2012).
2. H. Ryota, Y. Keita, K. Makiko, H. Satoshi, Y. Naohiro Journal Agriculture Food Chemistry, 59 (17), 9049–9053 (2011).
3. G.A. Flores, J.C. Fierro. Journal of Molecular Catalysis: A, 359, 49-56 (2012).
4. M. Cui, Q. Qian, J. Zhang, C. Chen, B. Han. Green Chemistry, 19 (15), 3558-3565 (2017).
5. B. Kyoko, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura. Topics in Catalysis, 18 (1-2), 59-65 (2002).
6. I.A. Santos, B.E. Handy, R.G. De-Leon. Thermochimica Acta, 567, 85-92 (2013).
7. M. Maldonado, M. Oleksiak, S. Chinta. Journal of American Chemical Society, 135, 2641-2651 (2013).
8. Y. Shigeru, K. Okumura, M. Niwa. Catalysis Letters, 84 (1-2), 131-134 (2002).
9. H. Ming, P. Hamida, J. Phys. Chem. C, 118, 23761−23767 (2014).
10. B. Mierzwa & J. Pielazek. Journal Applied Crystalography, 30, 544-546 (1997).
11. B. Viana, O. Ferreira, A. Souza, C. Rodrigues, S. Moraes. Journal Physics Chemistry C, 113 (47), 20234-20239 (2009).
12. L. Quian, L.L. Zu, Y.Y. Shengei, J.S. Zhen. Journal of Molecular Structure, 749, 103-107 (2005).
13. T. Gao, H. Fjellvág, P. Norby. Inorganic Chemistry, *48* (19), 9409–9418 (2009).
14. B. Viana, O. Ferreira, A. Souza, A. Hidalgo, F. Mendes, O. Alves. Vibrational Spectroscopy, 55, 183-187 (2011).
15. A. Chávez, G.A. Flores. Uso de CO_2 en la producción de propanal con etileno en catalizadores de Ru/NaTNT (Maestría en Procesos Sustentables). Posgrado de Ciencias Químicas, UANL. San Nicolás de los Garza, México (2018).

Celulosa nanofibrilada como soporte de catalizadores a base de nanopartículas metálicas para la reducción de 4-nitrofenol

Vicente Esquivel-Peña[1], Valentina Guccini[2], Germán Salazar-Álvarez[2], Eduardo Rodríguez de San Miguel[1], Josefina de Gyves[1]*

[1] *Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Ciudad de México, México*
[2] *Department of Materials and Environmental Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden*

**degyves@unam.mx*

Introducción

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza. Debido a sus propiedades que provienen de su estructura, ha sido ampliamente utilizada por la humanidad a lo largo de la historia, en la forma de microfibras, principalmente para la industria del papel. Sin embargo, se han hecho muchos esfuerzos dirigidos a emplear constituyentes más pequeños de la celulosa, como nanofibras y nanocristales, los cuales son usados actualmente en materiales modernos (agentes antivirales, ingeniería de tejidos, supercapacitores, membranas y materiales sorbentes para tratamiento de aguas, etc.) (1). Más aún, la combinación de nanocelulosa con nanopartículas (NPs) inorgánicas es una alternativa potencial a materiales multifuncionales basados en un componente renovable (2, 3).

Los materiales híbridos basados en nanofibras de celulosa y nanomateriales inorgánicos han atraído recientemente gran interés debido a sus aplicaciones como, por ejemplo, adsorbentes y catalizadores (4). Por tanto, la celulosa provee un constituyente ampliamente explotable para nuevos materiales funcionales.

Las MNPs presentan la ventaja de combinar las bondades de la catálisis homogénea y heterogénea, poseen una gran cantidad de átomos en su superficie los cuales son los responsables de las transformaciones químicas, esto conduce a una gran actividad y permite trabajar en condiciones suaves de reacción (5).

A pesar de las muchas ventajas que presentan los catalizadores soportados de MNPs-CNTs en catálisis heterogénea, existen retos importantes que siguen siendo áreas de estudio al día de hoy, tales como la recuperación del catalizador del medio de reacción para reducir el impacto ambiental y favorecer el reúso del catalizador sin pérdida de su reactividad. En este trabajo se presenta la síntesis y estabilización de nanopartículas de Ag, Au y Pt, y nanopartículas bimetálicas Ag@Au y Ag@Pt en celulosa nanofibrilada (CNF), empleando la misma celulosa como agente reductor, los materiales se caracterizaron mediante AFM, STEM, TEM y DRX. Asimismo, se probó su actividad catalítica con la reacción modelo de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Metodología experimental

Se sintetizaron nanopartículas metálicas de Ag, Au y Pt empleando sales de dichos elementos como precursores metálicos. Se colocaron en contacto con una suspensión de CNF en cantidades adecuadas y se redujo el catión metálico por activación térmica de los grupos reductores presentes en la celulosa. Para sintetizar los sistemas bimetálicos, una vez se habían obtenido las AgNPs, se realizó un procedimiento de desplazamiento galvánico colocando la sal del segundo metal (Au o Pt) en la proporción adecuada para que se deposite sobre las AgNPs. Se emplearon técnicas de microscopía (STEM, SEM) para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas y su distribución y, por medio de DRX se determinó la fase cristalina obtenida. Se empleó la reacción modelo de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol para determinar la capacidad catalítica de los catalizadores. El avance de la reacción de siguió mediante espectroscopía UV-vis.

Resultados y discusión

Se sintetizaron nanopartículas metálicas de Ag, Au, y Pt (tamaño promedio de 9.0, 25.1 y 3.4 nm, respectivamente), así como nanopartículas bimetálicas, Ag@Au y Ag@Pt NPs (tamaño promedio 8.6 y 9.0

nm). Las nanofibras de celulosa tienen un diámetro promedio de 1.7 nm y una longitud de 500 nm, lo cual confiere una elevada área superficial específica que ayuda a mejorar la actividad catalítica.

Se probó la actividad catalítica de las nanopartículas soprtadas en CNF. Se observó que las nanopartículas bimetálicas (Ag@Au NPs/CNF y Ag@Pt NPs/CNF) tienen una mayor actividad catalítica, incluso mayor que las nanopartículas de los metales nobles (AuNPs y PtNPs), probablemente debido a la formación de estructuras porosas creadas por el proceso de desplazamiento galvánico. Es conocido que cuando los metales involucrados en este proceso no son de la misma valencia se promueve la formación de estructuras porosas, las cuales tienen una mayor área superficial y, por tanto, se esperaría una mayor actividad catalítica. Todos los resultados obtenidos se ajustan a una cinética de seudo primer orden con respecto a la concentración de 4-NP y el modelo se mantiene hasta más allá de 3 tiempos de vida media, $\ln(Abs_t/Abs_0) = -2.1$, confirmando que el catalizador es estable y no se envenena durante la reacción. Los valores de las constantes catalíticas aparentes obtenidas y el valor de TOF (turnover frequency), el cual representa el número de moles de reactivo convertidos a producto por mol de catalizador (fase metálica) en una hora de reacción para cualquiera de los catalizadores estudiados son mucho mayores que los del sistema más similar reportado en la literatura (6), siendo los mejores resultados obtenidos una constante de 0.054 s^{-1} y un valor TOF de 7800 h^{-1} para el sistema Ag@Pt NPs/CNF.

Conclusiones

Se observa que la CNF permite la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas y bimetálicas estables por largos periodos de tiempo. Las nanopartículas metálicas soportadas en CNF tienen alta actividad catalítica especialmente los sistemas bimetálicos, probablemente debido a la formación de estructuras porosas, comparable e incluso más altas que otros sistemas similares reportados en la literatura.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo del proyecto DGAPA-UNAM IN116017 y el proyecto 2014-1744-114656-30 con el Swedish Research Council. Se agradece a CONACyT por la beca para estudios de doctorado de Vicente Esquivel (Exp. No. 292787).

Referencias

1. Grishkewich, N., N. Mohammed, J. Tang, and K.C. Tam, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 29 (Supplement C), 32-45 (2017).
2. Schütz, C. Fabrication of nanocellulose-based materials: Liquid crystalline phase formation and design of inorganic–nanocellulose hybrids (PhD Thesis), Department of Materials and Environmental Chemistry (MMK), Stockholm University, Stockholm, Sweden, (2015).
3. Moon, R.J., A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, Chemical Society Reviews, 40 (7), 3941-3994 (2011).
4. Wicklein, B. and G. Salazar-Alvarez, Journal of Materials Chemistry A, 1 (18), 5469-5478 (2013).
5. Ornelas, C., D. Méry, J.-C. Blais, E. Cloutet, J. Ruiz Aranzaes, and D. Astruc, Angewandte Chemie International Edition, 44 (45), 7399-7404 (2005).
6. Koga, H., E. Tokunaga, M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai, and T. Kitaoka, Chemical Communications, 46 (45), 8567-8569 (2010).

Efecto de la sal precursora de catalizadores de Ru/TiO_2 en la hidrodesoxigenación de fenol

Reyna Rios-Escobedo, O. U. Valdés-Martínez, J. A. de los Reyes*
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, Ciudad de México, México.
**jarh@xanum.uam.mx*

Introducción

En los últimos años, se ha propuesto emplear biomasa lignocelulósica para la obtención de energía alternativa. En particular, los bioaceites derivados de la pirólisis rápida de la lignina se consideran una fuente potencial de combustibles (1). Sin embargo, por su alto contenido de oxígeno entre 30-40 % en peso, este bioaceite posee propiedades físicas y químicas indeseables que limitan su uso. La hidrodesoxigenación (HDO) ofrece una opción para remover el oxígeno de los bioaceites y obtener productos que pueden usarse como combustibles y materias primas para otros compuestos químicos (1). Dentro de los catalizadores evaluados en esta reacción destacan por su alta actividad aquellos que contienen metales nobles soportados en óxidos metálicos. Los metales nobles son conocidos por su alta capacidad para hidrogenar compuestos insaturados y en colaboración con un sitio ácido contribuyen a la remoción de O presente en el bioaceite (2). Recientemente, algunos autores han reportado que uno de los catalizadores con mayor actividad y selectividad hacia productos desoxigenados es Ru/TiO_2 (3, 4,5). El Ru^0 mediante el mecanismo de "spillover" es capaz de reducir el soporte creando sitios que facilitan las reacciones de hidrogenólisis necesarias para remover el oxígeno (3).
En diversos estudios se ha reportado que el desempeño de los catalizadores de metales como el rutenio puede ser afectado por el precursor empleado durante la síntesis. El uso de precursores clorados ha mostrado un efecto positivo en la selectividad debido a las especies de cloruro residuales que quedan en la superficie del catalizador (6). Por lo anterior, en este estudio se explora el efecto de usar dos precursores de rutenio diferentes durante la síntesis, para entender el papel que juegan en el desempeño de los catalizadores en la reacción de HDO de fenol. Los resultados obtenidos se correlacionaron con la caracterización disponible.

Metodología experimental

La síntesis de los catalizadores se realizó impregnando sobre el soporte TiO_2 (Degussa, P-25), una solución acuosa de los precursores $Ru(NO)(NO_3)_3$ (Sigma-Aldrich) y $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich), cada una en una concentración adecuada para obtener un contenido metálico de 1.5 % en peso Ru. Posteriormente, los materiales preparados se secaron en estufa a 120 °C por 24 h. Una parte de cada uno de los sólidos se calcinó a 300 °C por 2 h. Los materiales fueron caracterizados mediante TPR, TPD-NH_3 y XPS. La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes a 320 °C y 5.5 MPa de H_2. Se usaron 100 mL de una mezcla de $5.3 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} de fenol en dodecano y 50 mg de catalizador, previamente reducido *ex situ* a 350 °C por 2 h. en un flujo de 60 $mLmin^{-1}$ H_2. Durante el transcurso de la reacción se tomaron pequeñas muestras líquidas a diferentes intervalos de tiempo. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo en un equipo Shimadzu GC-2010.

Resultados y discusión

En los perfiles de TPR que se muestran en la Fig. 1. se observaron diferencias en cuanto a la reducción de los catalizadores no calcinados. Ru(NO) presentó un pico bien definido a 130 °C con un hombro en 180 °C, atribuido a la reducción de Ru^{3+} a Ru^0 (5). En el caso de Ru(Cl) se presentaron dos picos, el primero a 95 °C, relacionado con la reducción de Ru^{3+} a Ru^0. El segundo pico alrededor de 315 °C debido la reducción de especies interactuando fuertemente con el soporte (5). Los catalizadores calcinados mostraron un pico de reducción alrededor de 167 °C debido a la reducción del RuO_2 (3).

Tabla 1. Resultados de XPS para los catalizadores reducidos a 350 °C.

Catalizador	Porcentaje atómico y BE (eV) de las especies de Ru $3d_{5/2}$ y Ti $2p_{3/2}$.					
	Ru^0	Ru^{3+}	Ru^{4+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}	Ru/Ti[b]
Ru(NO)	76.7 (280.1)	-	23.3 (280.9)	1.2 (457.6)	98.8 (459.1)	0.058
Ru(NO)-C[a]	73.2 (280.0)	-	26.8 (280.8)	2.2 (457.7)	97.8 (459.2)	0.037
Ru(Cl)	63.4 (279.9)	9.1 (282.7)	27.5 (280.6)	11.7 (456.8)	88.3 (458.1)	0.084
Ru(Cl)-C[a]	77.4 (280.0)	-	22.6 (280.8)	14.3 (457.8)	85.7 (459.0)	0.025

[a]Calcinados a 300 °C previo a la reducción
[b]Considerando rutenio y titanio totales.

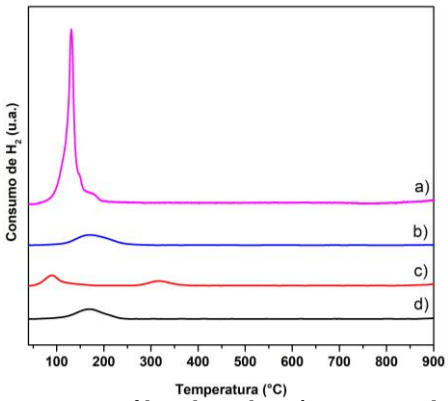


Figura 1. Perfiles de reducción programada a)Ru(NO),b)Ru(NO)-C, c)Ru(Cl) y d)Ru(Cl)-C.

Los resultados de la descomposición de los espectros obtenidos mediante XPS de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. Se observó Ru^0 en una proporción de aproximadamente 75 % at. y Ru^{4+} alrededor de 25 % at en todos los catalizadores. Adicionalmente, en el catalizador Ru(CI), se observó Ru^{3+} (9.1 % at.), esto debido al precursor que permanece en la superficie del catalizador (5). Asimismo, cabe mencionar que en este catalizador se detectó la presencia de cloro residual (2 % at.) en la región del Cl 2p a 197.3 eV. La etapa de calcinación removió parte del cloro residual ya que en Ru(Cl)-C la cantidad de Cl 2p (0.3 % at.) detectada fue 80 % menor que en Ru(Cl). Por otro lado, en todos los catalizadores se identificaron dos especies de titanio (Ti^{3+} y Ti^{4+}). La presencia de Ti^{3+}, en catalizadores de Ru/TiO_2, ha sido reportada en la literatura como una consecuencia la reducción parcial de $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7$, facilitada por las partículas de Ru^0 (3). Tanto el precursor como la etapa de calcinación influyen en la cantidad de Ti^{3+} presente en la superficie de los catalizadores, siendo mayor cuando se emplea $RuCl_3 \cdot xH_2O$ como precursor y se calcinan los catalizadores.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la evaluación catalítica. La HDO de fenol ocurre principalmente por dos vías: desoxigenación directa (DDO) e hidrogenación (HYD). En la DDO se lleva a cabo la hidrogenólisis del enlace C_{ar}-O produciendo benceno. Por su parte, la ruta de HYD comienza con la saturación del anillo aromático y produce ciclohexanol. Después, se requiere un paso de deshidratación, para producir compuestos cíclicos desoxigenados como ciclohexeno y ciclohexano (4). Los productos de ambas rutas de reacción fueron observados en todos los catalizadores. La selectividad hacia compuestos desoxigenados fue similar para los catalizadores no calcinados, no obstante, como se esperaba la producción de benceno fue mayor en el catalizador preparado con $RuCl_3 \cdot xH_2O$, este resultado corresponde a lo reportado en la literatura (5). Sin embargo, cabe señalar que el catalizador calcinado Ru(Cl)-C preparado también mostró una cantidad cercana de benceno y una producción significativa (17%) de ciclohexano y ciclohexeno comparado con Ru(Cl) y Ru(NO). En Ru(NO)-C la etapa de calcinación tuvo un efecto negativo en la selectividad hacia productos desoxigenados.

Tabla 2. Velocidad inicial de reacción, selectividad en la HDO y sitios ácidos de los catalizadores reducidos a 350 °C.

Catalizador	r_{0fenol} (μmol g^{-1} s^{-1})	Selectividad (%) a X_{fenol}=30 %			Sitios ácidos (μmol NH_3 g^{-1})		
		Benceno	C-hexeno + C-hexano	C-hexanol	Débiles (<250 °C)	Medios (250-400 °C)	Fuertes (>400°C)
Ru(NO)	109.2	28	8	63	58	74	5
Ru(NO)-C[a]	41.8	8	5	87	45	71	32
Ru(Cl)	106.9	30	3	67	38	45	3
Ru(Cl)-C[a]	61.5	24	17	59	36	60	37

[a]Calcinados a 300 °C previo a la reducción

La actividad de los catalizadores no calcinados previo a la reducción fue aproximadamente 2 veces mayor, este resultado coincide con lo reportado ampliamente en la literatura (4). Durante la calcinación se forman especies de RuO_x altamente móviles y que tienden a sinterizarse, provocando pérdida de dispersión en el catalizador (3,4). En cuanto al efecto del precursor sobre la actividad y selectividad en la HDO de fenol, se observó que la velocidad inicial de reacción de Ru(Cl) fue ligeramente (2%) menor comparado con el catalizador más activo Ru(NO). La alta actividad de estos catalizadores está dada por una mezcla de factores, para Ru(NO) se atribuyen a que posee mayor cantidad de sitios ácidos débiles-medios y además, de acuerdo con XPS, presentó 13.3% más rutenio en estado metálico que Ru(Cl). Aunque los resultados del TPD-NH_3 de Ru(Cl) indicaron que tiene una menor cantidad de sitios ácidos que Ru(NO), el análisis de los espectros de XPS reveló que presenta una cantidad 10 veces mayor de especies Ti^{3+}. Estas especies son sitios deficientes de electrones que actúan como sitios ácidos de Lewis y facilitan el rompimiento de enlaces C-O (4,6).

Conclusiones

El uso de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ como precursor en la síntesis de catalizadores Ru/TiO2 tiene un efecto positivo sobre la selectividad hacia productos desoxigenados, debido a la presencia de cloro y a la formación de defectos (Ti^{3+}) en la superficie del catalizador. La combinación de sitios ácidos y sitios de rutenio metálico favorecen la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores en la HDO de fenol.

Referencias

1. G.W. Huber, A.S. Iborra, A. Corma. Chemical Reviews , 106 (9), 4044-4098 (2006).
2. P.M de Souza., L. Nie, L.E.P. Borges, F. Noronha, D.E. Resasco. Catalysis Letters, 144 (12), 2005-2011 (2014).
3. S. Boonyasuyat, T. Omotoso, D.E. Resasco, S.P. Crossley. Catalysis Letters, 143 (8), 783-791 (2013).
4. C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I.T. Ghampson, R.A. Pollock, Z. Ross, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, R.N. Austin, B.G. Frederick. Applied Catalysis A, 477, 64-74 (2014).
5. J. Wildschut, I. Mélian-Cabrera, H.J. Heeres. Applied Catalysis B, 99 (1), 298-306 (2010).
6. T. N. Phan, Y.-K. Park, I.-G. Lee, C.H. Ko. Applied Catalysis A, 554, 84-93 (2017).

TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH Eu: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PERFORMANCE ON PESTICIDE DEGRADATION

José Luis Xochihua-Juan[1], Carolina Solis-Maldonado[1,2*], Raúl Alejandro Luna-Sánchez[1,2], Oswaldo Javier Enciso-Díaz[1], María Rebeca Rojas-Ronquillo[1], Daniela Xulú-Martínez[3] and Nayely Pineda-Aguilar[4]

[1] *Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Maestría en Ciencias del Ambiente, Carretera Tuxpan - Tampico S/N, Col. Universitaria, C.P. 92895, Tuxpan, Veracruz, México.*
[2] *Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, C.P. 93390, Poza Rica, Veracruz, México.*
[3] *Tecnológico de Monterrey, Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Col. Tecnológico, C.P. 64849, Monterrey, Nuevo León, México.*
[4] *Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Alianza Norte 202, Autopista Mty-Aeropuerto Km. 10, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, C.P. 66628, Apodaca, Nuevo León, México.*

**casolis@uv.mx*

Introduction

The application of pesticides for the control of pests in different agricultural crops has contributed to increase the dispersion of hazardous and persistent waste in the environment, mainly in surface and underground waters [1]. Commonly used organophosphorus pesticides include methidathion (MD), currently it has been banned by the Environmental Protection Agency (EPA), declaring highly dangerous, in addition to being bioaccumulative, persistent and generating harmful effects on the environment [2]. In recent years, research work on water decontamination has focused on the development of alternative treatment technologies, where photocatalysis offers the possibility of degradation and mineralization of pesticides, based on the application of ultraviolet light (UV) to promote the activation of a photocatalyst such as titanium dioxide (TiO_2) [3]. Studies report that due to the energy bandgap of the TiO_2 from 3.2 eV (anatase phase) the photocatalytic activity in organic compounds degradation is higher in conditions of ultraviolet light (UV); while the application of TiO_2 in the photocatalysis processes under solar radiation, the light absorption is limited around 5% (UV region) without taking advantage of 42% of visible light of the emitted energy [4]. The study addressed the modification of the structural, chemical and optical properties of titanium dioxide (TiO_2), incorporating europium (Eu) to increase the activity of the photocatalyst in the visible light range of the solar radiation spectrum. Concentrations of Eu (0.5 and 1.0 wt%) were incorporated to the surface of TiO_2 using the impregnation method. The photocatalysts were characterized by Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD). Photocatalytic activity was assessed from the degradation reaction of methidathion (MD) in aqueous solution under solar radiation and UV lamps.

Methodology

The photocatalysts of TiO_2 modified with europium were synthesized by the impregnation method. Europium (III) acetate hydrate ($Eu(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$, Sigma-Aldrich) was dissolved in 50 ml of distilled water to obtain a Eu/TiO_2 in molar ratio of 0.5 and 1.0 wt%, followed by the addition of 1 g of commercial TiO_2 (Degussa P25). The mixture was stirred for 1 hour at 35 ºC, subsequently the solution was dried for 8 hours at 70 °C and the material obtained was calcined at 550 °C for 4 hours using a heating rate of 5 °C/min. The samples of the modified photocatalysts were denoted as TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$ according to the molar ratio of Eu/TiO_2, while the pure photocatalyst as TiO_2-$_{P25}$. The photocatalysts were characterized by FT-IR, UV-vis and XRD.

Results and discussion

Figure 1 shows the FT-IR spectra of the pure photocatalyst TiO_2-$_{P25}$, TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$, respectively. In all cases there is a wide band of 365 to 886 cm^{-1} with a very intense signal around 400 cm^{-1}, which has a decrease in their intensity and a slight change towards a lower wave number in the spectra of photocatalysts modified with europium compared to TiO_2-$_{P25}$. The above records correspond to the stretching vibrations of the Ti-O bonds, associated to titanium dioxide (TiO_2) in its anatase phase. In addition, a narrow band is identified between 1,695 and 1,562 cm^{-1} corresponding to the bending vibrations of the O-H bonds. In this case, the TiO_2-$_{P25}$ spectrum exhibits a signal with greater intensity at 1,638 cm^{-1}, however, for TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$ occurs at 1,644 cm^{-1} and with some decrease. Additionally, each spectrum shows a wide band in the range of 2,555 to 3,680 cm^{-1} associated to the stretching vibration of the O-H bonds, placing the signal with greater intensity at 3,369 cm^{-1}. This band decreases significantly in the spectra of TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$ with respect to TiO_2-$_{P25}$. In this case, the hydroxyl groups (OH) indicate the presence of water absorbed on the surface of the photocatalyst, this is confirmed mainly by the bending band and, in turn, demonstrates the binding affinity of hydrogen with the chemical structure of titanium dioxide (Ti-OH). The intensity reduction or the stretching of the bands of the functional

groups (Ti-O and O-H) is directly related to their concentration, whose effect is due to the calcination process to which the photocatalysts modified with europium were subjected. Similarly, it has been reported that the decrease in the intensity of the Ti-O band after a process of modification in its chemical structure (synthesis), can be attributed to the formation of new chemical bonds, being in this case the lanthanide ion (Eu^{3+}) with titanium dioxide (Ti-O-Eu) [5,6]. Figure 2 shows the UV-Vis spectra used to estimate the energy bandgap (Eg) of each photocatalyst. In the spectra of TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$ increases in absorbance were recorded from 326 and 337 nm respectively, causing the absorption edges to move slightly towards the visible light region and the energy bandgap (Eg) decrease to 3.12 (TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$) and 3.10 eV (TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$) compared with 3.30 eV TiO_2-$_{P25}$. Figure 3 shows the XRD patterns of the pure photocatalyst and those modified with europium. In all the patterns of XRD the crystalline phases of anatase and rutile are observed mainly [7].

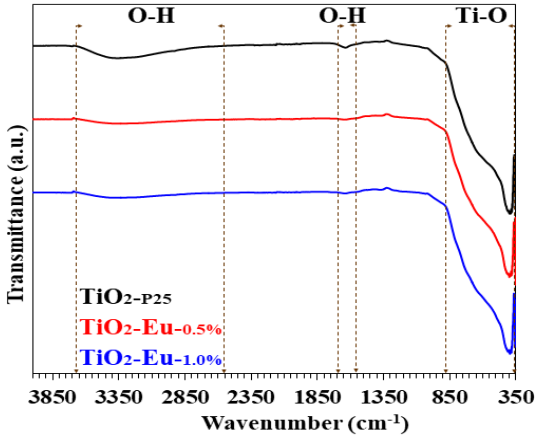


Figure 1. FT-IR spectra of TiO_2-$_{P25}$, TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$.

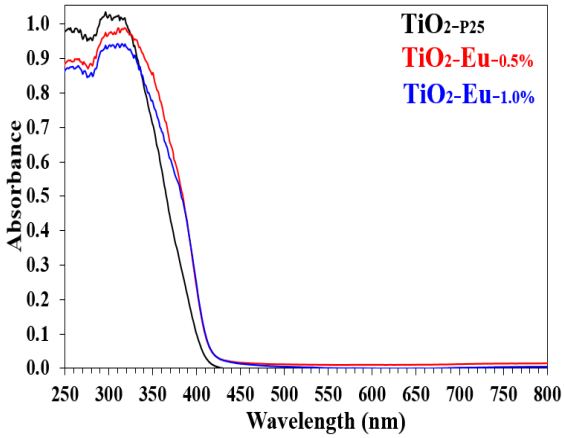


Figure 2. UV-vis spectra of TiO_2-$_{P25}$, TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$.

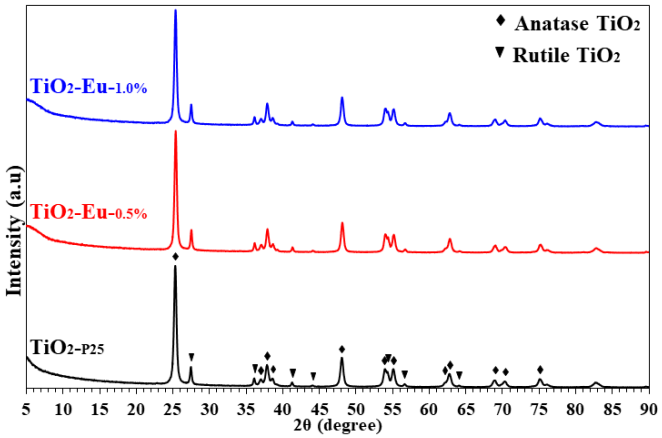


Figure 3. XRD patterns of TiO_2-$_{P25}$, TiO_2-Eu-$_{0.5\%}$ and TiO_2-Eu-$_{1.0\%}$.

Conclusions

The impregnation method allowed the modification of the energy bandgap of TiO_2 (Degussa P25) achieving a small shift from 3.30 to 3.1 eV. This property has the potential to improve the photocatalytic performance in the degradation reaction of the organophosphorus pesticide methidathion using solar energy as a source of radiation.

References

1. E. Lehmann, M. Fargues, J. J. N. Dibié, Y. Konaté & L. F. De Alencastro. Environ. Sci. Pollut. Res., 25 (4), 3681-3694 (2018).
2. A. García-Ripoll, A. M. Amat, A. Arques, R. Vicente, M.F. López, I. Oller & W. Gernjak. Chemosphere, 68 (2), 293-300 (2007).
3. N. Vela, M. Calín, M. J. Yáñez-Gascón, I. Garrido, G. Pérez-Lucas, J. Fenoll & S.J. Navarro. Photochem. Photobiol. A: Chem. 353, 271-278 (2018).
4. C. Byrne, G. Subramanian & S.C. Pillai. J. Environ. Chem. Eng., 6 (3), 3531-3555 (2018).
5. D.M. Tobaldi, R.C. Pullar, A.S. Škapin, M.P. Seabra & J.A. Labrincha. Mater. Res. Bull, 50, 183-190 (2014).
6. G.V. Khade, N.L. Gavade, M.B. Suwarnkar, M.J. Dhanavade, K.D. Sonawane & K.M. Garadkar. J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 28 (15), 11002-11011 (2017).
7. H. Li, K. Zheng, Y. Sheng, Y. Song, H. Zhang, J. Huang & H. Zou, Optics and Laser Technology., 49, 33-37 (2013).

Estudio de la oxidación competitiva de metanol a partir de la mezcla sintética metanol-etanol de igual contenido a las bebidas alcohólicas artesanales empleando catalizadores a base de Pd y Pt

Francisco José Morales–Leal[1], Javier Rivera De la Rosa[1], Carlos J. Lucio–Ortiz[1], David A. De Haro Del Rio[1], Diana Bustos Martínez[1], M.A. Garza–Navarro[2] y José E. Herrera[3]*

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66450, México.*

[2]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66450, México*

[3]*Western University, Department of Chemical and Biochemical Engineering, London, Ontario N6A5B9, Canadá.*

**javier.riverad@uanl.edu.mx*

Introducción.

La producción de alcohol clandestino y/o artesanal sigue siendo un problema común en todo el mundo [1]. El envenenamiento por metanol se produce principalmente debido a la producción de dicho alcohol utilizado en la falsificación de alcohol en lugar de alcohol etílico debido a su bajo precio [2]. Hoy en día, los procesos industriales de remoción de metanol en la fabricación de bebidas alcohólicas involucran el uso de energía a través de la destilación fraccionada [3]. Aunque, se han venido desarrollando en los últimos años procesos catalíticos para la oxidación de alcoholes primarios, empleando para ellos catalizadores modificados con metales de transición, utilizando para estos casos soporte como nanotubos de carbono, óxido de circonio, óxido de titanio, zeolitas, sílicas, alúmina entre otros; impregnados con metales como platino, plata, cobre, oro y paladio [4]. De acuerdo con esto, es de interés en el presente proyecto diseñar diferentes catalizadores monometálicos a base de Pd y Pt soportados en γ-Al_2O_3, SBA-15, ZSM-5 y faujasita Y que puedan ser específicos hacia la competitiva remoción de metanol mediante su oxidación total usando peróxido de hidrógeno como oxidante en agua a temperatura ambiente.

Métodos experimentales.

La síntesis de los catalizadores monometálicos de Pd y Pt se realizó por el clásico método de impregnación húmeda [5] sobre los soportes de γ-Al_2O_3, SBA-15, ZSM-5 y faujasita Y. Se calculó la cantidad de sal precursora necesaria para obtener una carga metálica de 1% en peso para 1 g de catalizador preparado. La sal precursora para el Pd fue el $Pd(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ y para el Pt fue el $H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O$. Las pruebas catalíticas en el reactor por lotes se llevaron a cabo preparando soluciones equimolares de metanol y etanol 0.1 M y peróxido de hidrógeno 0.4 M en 20 mL de solución acuosa. Se agregaron 100 mg de catalizador probando por separado cada uno de ellos y se mantuvo en agitación durante 1 h a 25 °C. La concentración de reactivos y productos de reacción fueron determinados por cromatografía de gases. La determinación de CO_2 fue medida mediante el uso de un equipo analizador de CO-CO_2 marca CAI 600 FTIR (California Analytical Instruments, Inc. USA) modelo 20.

Resultados y discusión.

En la Figura 1 se puede observar que para el caso de los catalizadores soportados en γ–Al_2O_3 la conversión en comparación fue la más baja, siendo oxidados ambos alcoholes por igual. En los demás catalizadores se comienza a observar que los de Pd tienden a oxidar en una misma proporción al metanol y etanol mientras que de Pt muestran cierta competitividad en la oxidación de metanol sobre etanol, siendo el catalizador de Pt/FAU–Y el que mayor conversión muestra en la oxidación de metanol (99.15%) por encima de etanol (45.23%). De acuerdo con esto, se podría suponer que dicho catalizador está asumiendo un comportamiento de tamiz molecular, donde debido a su gran área superficial y a las propiedades texturales del soporte las partículas de Pt modifican su tamaño y dispersión durante la síntesis y se depositan sobre los microporos del soporte, desde ahí actúan como sitios activos donde por diferencia de tamaño molecular las moléculas de metanol son oxidadas más fácilmente [6]. Por su parte, la Figura 2 muestra los valores de selectividad de las especies formadas durante la oxidación. En la misma se pueden observar las diferentes rutas de oxidación de los catalizadores, ya que los catalizadores de Pd suelen ser selectivos en su mayoría hacia la formación de CO_2 y ácidos orgánicos, pero también dejando trazas de formación de aldehídos. Mientras que los catalizadores de Pt fueron mayormente selectivos hacia la formación de CO_2. Las Figuras 3 y 4 resumen las características morfológicas y cristalinas de los catalizadores de Pd/FAU–Y y Pt/FAU–Y respectivamente, quienes mostraron el mejor desempeño. Como se pudo observar en la Figura 3 en promedio el tamaño de los cristalitos de las nanopartículas de Pd es de entre 6 y 12 nm, con presencia de las fases de Pd elemental, PdO y FAU–Y. Mientras que la Figura 4 muestra que en su mayoría el tamaño de los cristalitos de las nanopartículas de Pt está entre 0.4 y 2 nm, con presencia de las fases de Pt elemental y FAU–Y. Reafirmando la teoría planteada anteriormente que por el tamaño que las nanopartículas de Pt adquieren durante la síntesis del catalizador, estas pudieran emigrar fácilmente hacia los microporos del soporte y desde ahí actuar como tamices moleculares en la competitiva oxidación de las moléculas de metanol sobre las de etanol por su diferencia de tamaño. Por otro lado, la Tabla 1 muestra los valores de las propiedades texturales de los catalizadores en estudio, donde se puede ver la disminución del área superficial de los catalizadores con respecto al soporte puro, que se debe a la incorporación del metal sobre la superficie de éste. Por otro lado, el diámetro de poro promedio para el catalizador de Pt/FAU–Y se mantiene casi igual con respecto al del soporte puro (1.16 nm), en el orden de los microporos, mientras que para el

catalizador de Pd/FAU–Y este valor se incrementa casi cinco veces entrando en el orden de mesoporos. Esto se debe a que los iones nitratos suelen ser muy erosivos y tienden a modificar la superficie del soporte y sus propiedades texturales durante la síntesis del catalizador cuando son calcinados a altas temperaturas, además la resistencia mecánica de las zeolitas es muy débil en comparación a otros materiales y por eso sufren fácilmente esta modificación textural. El análisis por absorción atómica para determinar la cantidad de metal en los catalizadores frescos y usados mostró que no ocurre lixiviación de la fase activa durante el proceso de reacción catalítica.

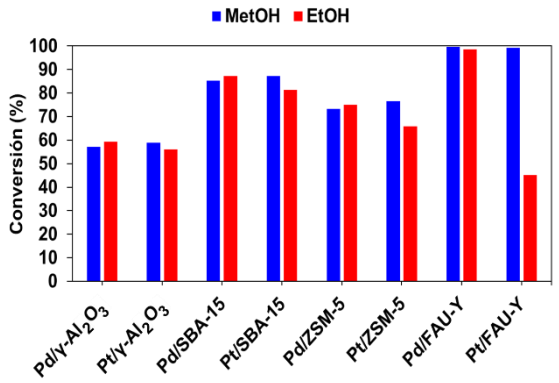


Figura 1. Conversión de metanol y etanol con los catalizadores a temperatura ambiente y 1 h de reacción

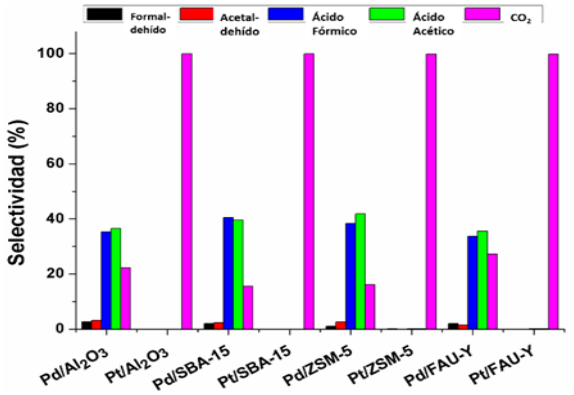


Figura 2. Valores de selectividad de las especies formadas en la oxidación catalítica con los diferentes catalizadores

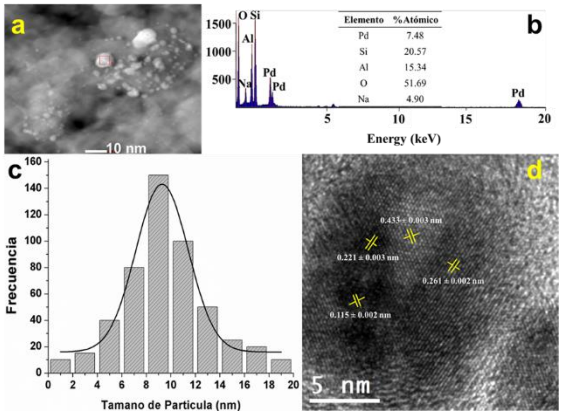


Figura 3. Imágenes TEM del catalizador de Pd/FAU–Y: (a) HAADF–STEM, (b) Análisis EDS, (c) distribución de tamaño de partícula y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada.

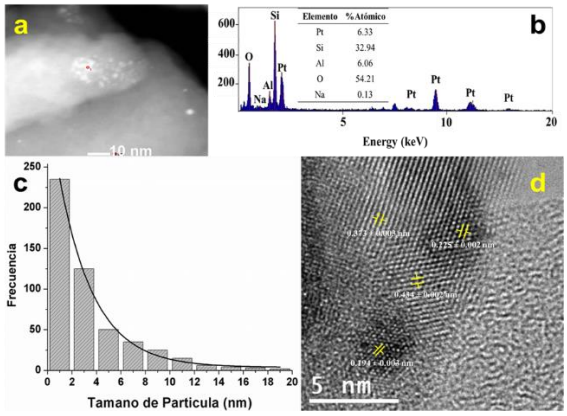


Figura 4. Imágenes TEM del catalizador de Pt/FAU–Y: (a) HAADF–STEM, (b) Análisis EDS, (c) distribución de tamaño de partícula y (d) imagen de alta resolución en campo claro de la nanopartícula seleccionada

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores con mejor desempeño

Catalizador	$A_{t\text{–plot}}$ (m^2/g)	$Dp_{t\text{–plot}}$ (nm)	$Vp_{t\text{–plot}}$ (cm^3/g)	Metal AA (% peso) fresco	Metal AA (% peso) usado
FAU-Y	623.2	1.16	0.38	-----	-----
Pt/FAU–Y	479.2	1.06	0.33	0.8960	0.8898
Pd/FAU–Y	444.5	4.96	0.37	0.9362	0.9273

Conclusiones.

Se logró sintetizar el catalizador de Pt/FAU-Y que mostró el mejor desempeño hacia la oxidación competitiva de metanol en una mezcla equimolar metanol-etanol, debido a sus propiedades texturales que posiblemente le permitieron como tamiz molecular.

Referencias.

[1] L.E. Davis, D. Hudson, B.E. Benson, L.A.J. Easom, J.K. Coleman, J. Toxicol. Clin. Toxicol. 40 (2002) 499–505.
[2] D.W. Lachenmeier, B.J. Taylor, J. Rehm, Int. J. Drug Policy 22 (2011) 153–160.
[3] S. Vyas, N. Kaur, N. Sharma, P. Singh, N. Khandelwal, Neurol. India 57 (2009) 835–836.
[4] G.L. Dimas-Rivera, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, D.X. Martínez-Vargas, L. Sandoval-Rangel, Appl. Catal. A, Gen. 543 (2017) 133–140.
[5] F.J. Morales-Leal, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, D. Bustos Martínez, D.A. De Haro Del Rio, M.A. Garza-Navarro, D.X. Martínez-Vargas, C.D. Garcia. Appl. Catal. A, Gen. 562 (2018) 184–197.
[6] H.F. Pérez-Bustos, C.J. Lucio-Ortiz, J.R. de la Rosa, D.A. de Haro del Río, L. Sandoval-Rangel, D.X. Martínez-Vargas, C.S. Maldonado, M.A. Garza Navarro, F.J. Morales-Leal. Fuel. 239 (2019) 191–201.

CHEMICAL KINETICS OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CLOFIBRICO ACID IN A BATCH REACTOR

Victorino Lucas González[1]*, Raúl Alejandro Luna Sanchez[1], Carolina Solis Maldonado[1], Alfredo Cristóbal Salas[2], Aurora E. Galicia Badillo [1], Nayeli Ortiz Silos [1], Meeyrah Méndez Bravo[1]

[1]*Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas campus Poza Rica - Tuxpan. Prolongación Venustiano Carranza S/N Col. Revolución, Poza Rica, Ver. 93390, México.*
[2]*Universidad Veracruzana, Facultad de Electrónica y Comunicaciones, región Poza Rica - Tuxpan, Prolongación Venustiano Carranza S/N Col. Revolución, Poza Rica, Ver. 93390, México.1*
**victor16lg@hotmail.com*

Introduction

Pharmaceutical compounds are considered emerging contaminants in aquatic environments, because they are constantly introduced, they are bioactive, polar and persistent and can cause adverse effects on aquatic wildlife and humans because the high transformation / removal rates are compensated by their continuous introduction to the environment. Currently there is a growing interest in the "emerging pollutants" that correspond in most cases to unregulated pollutants, surfactants, pharmaceutical products, personal care products, additives of gasoline, fire retardants, antiseptics, industrial additives, steroids and hormones and byproducts of water disinfection [1]. Among the emerging contaminants we find some that can present endocrine disorders that are defined as all those artificial chemicals that have the ability to interfere with the body's hormonal balance (US-EPA). These compounds are associated with the appearance of infertility, altered sexual behavior, alteration of thyroid function, increased incidence of certain types of cancer, etc. [2] Clofibric acid (AC) or 2- (4-chlorophenoxy) acid -2-methylpropanoic is the pharmaceutically active metabolite of the lipofibrat lipid regulators or, fenofibrate and etofilinclofibrate, and is considered both persistent and resistant to the environment. This medicine is resistant to biodegradation and has a very high persistence in the environment [3]. Their average life span is 21 years in the environment, so elimination should be considered [4]. Cañedo et al. Determined the presence and distribution of a group of 17 micropollutants in surface and underground water sources in Mexico City [5] with the detection of Clofibric Acid in a concentration range of 1-9 ng / L. The degradation of these compounds by conventional treatment with activated sludge varied from complete to very poor, however, recent studies on new treatment technologies showed that photocatalytic oxidation is one of the most appropriate treatments to remove these compounds from water, photocatalysis heterogeneous used for the elimination of toxic pollutants consists of direct or indirect absorption by a solid semiconductor of light, visible or UV photons [6]. Many of these refractory compounds are converted into readily biodegradable compounds, and eventually mineralized to carbon dioxide and water.

Experimental Methodology

The photocatalytic degradation of clofibric acid was carried out in a batch reactor. AC solutions with concentrations of 10, 20, 40, 60 and 80 ppm were prepared from the stock solution (100 ppm) to perform the photochemical and photocatalytic degradation tests of the AC (Sigma-Aldrich®). The reaction system consists of an annular stainless steel cylinder 80 cm high and 37 cm in diameter with mirror finish walls on the inside and 4 Purikor UV lamps of 16 W held vertically to the walls and located equidistant from each other (figure 1). In the photochemical test, a 500 mL Pyrex glass was placed inside the reactor, which operates as a Batch reactor in constant agitation and irradiated with the lamps. The reaction solution is stirred by means of a magnetic stirrer at 500 rpm, with the aim that the catalyst is suspended in the solution. The photocatalytic experiments were carried out using Titanium Dioxide (TiO_2) Evonik-Degussa P25 as catalyst (0.125, 0.25, and 0.5 g / each 250 mL of solution) with a concentration of 40 ppm of AC, as well as obtaining the time of equilibrium of the catalyst at the same concentration under conditions of complete darkness and agitation. The degradations of AC at different concentrations (10, 20, 40, 60 and 80 ppm) were carried out. In both tests the behavior of the reaction was monitored by taking samples of 5 mL of the reaction solution at different times (0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 and 360 minutes) that were subsequently filtered and stored in amber vials for further analysis. The reaction samples were analyzed by Jenway UV-vis model 7305 spectroscopy with double-beam Xenon lamps using 3.5-mL quartz cells with an optical path of 10 mm. High resolution liquid chromatography (Varian Prostar 325 model) was also used and the methodology used for this technique was applied by Satuf et al 2019 with the following conditions: the mobile phase was a binary mixture of acidified water (with 0,1% v / v

of phosphoric acid) and acetonitrile (50:50). The highest absorbance was at 227 nm. With the obtained data, the kinetic parameters were calculated.

Results and Discussion

The photochemical degradation test of the AC at a concentration of 40 ppm in a reaction time of 360 minutes analyzed by UV-vis spectrophotometry shows a slow degradation with a final concentration of 38.3 ppm representing only 4% of the initial concentration, these results show that the AC irradiated without a catalyst does not manage to degrade with the passage of time. From the photocatalytic experiments an optimum catalyst mass (0.5 g TiO_2 / L) was obtained because it was the catalyst load that achieved a higher degradation percentage, the catalyst equilibrium time is reached at 30 minutes since from this time the concentration of the AC remains constant at the end of the test. The degradations of AC at 10, 20, 40, 60 and 80 ppm show a decrease in the concentration of the pollutant over time, with those of low concentrations (10, 20 and 40 ppm) reaching higher percentages of degradation, higher concentrations (60 and 80 ppm) show degradations with very low percentages that can be explained by the saturation of the contaminant in the solution that prevents the passage of light to the catalyst. Figure 2 shows the degradation profile of the AC for both tests at a concentration of 40 ppm in a reaction time of 360 minutes where greater degradation is observed in the photocatalytic test. The order of reaction by the integral method was adjusted to first order, partly for the differential an order close to 1 was obtained (n = 0.9 and one k = 0.542 h^{-1}).

a) b)

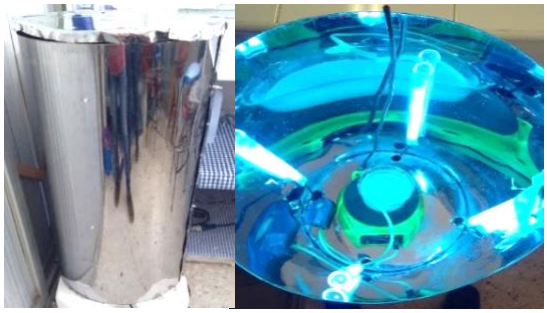


Figure 1. Reaction system a) Exterior view b) system in operation

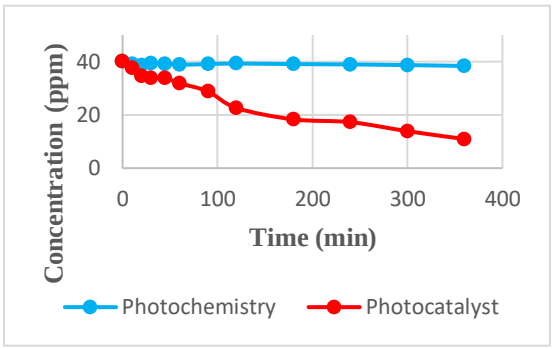


Figure 2. AC degradation profile by UV-vis spectrophotometry.

Conclusions

The photocatalytic degradation of Clofibric Acid reached 85% with respect to its initial concentration in aqueous solution. Unlike in the photochemical process, it can not be degraded in the presence of irradiation without a catalyst, so a simple photolysis treatment is not sufficient for the elimination of acid, while heterogeneous photocatalysis arises as a new technology because it is not selective and degrade the micropollutants. The optimal catalyst mass for this reaction system is 0.5 g of Evonik-Degussa P25 TiO_2 per liter of solution, a catalyst equilibrium time is reached at 30 minutes. This degradation behaves with first order kinetics.

References

1.Becerril, J. "Emerging contaminants in the water". Digital University Journal (UNAM) Vol. 10, No.8 (2009).
2.Manassero, A. "Degradation of endocrine disruptors in aqueous medium by heterogeneous photocatalysis" Doctoral Thesis National University of the Littoral, Faculty of Chemical Engineering, Santa Fe, Argentina, pp 3-19 (2014).
3.Salgado, R., Oehmen, A., Carvalho, G., Noronha, J.P., Reis, M.A.M. "Biodegradation of clofibric acid and identification of its metabolites" Journal of Hazardous Materials, Volume 242 Elsevier (2012).
4.Satuf M.L., Macagnoa J., Manassero A., Bernalb G., Klerb P.A., Berli C.L.A. Simple method for the assessment of intrinsic kinetic constants in photocatalytic microreactors. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 241, pp 8-17 (2019).
5. Félix T., Durán J., Jiménez B. The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. Science of The Total Environment Vol.455, pp. 109-118 (2013).
6.Guarín, C., Mera, A. "Heterogeneous photocatalysis with TiO_2 for the treatment of liquid waste with the presence of the bromocresol green indicator". Revista Ingenierías Universidad de Medellín, Volume 10, pp. 80-82 (2011).

Efecto de la inserción de circonio vía in situ en soportes SBA-15 aplicados a Procesos de HDS.

Diego Alejandro García-Ramos[1]*, Rebeca Silva-Rodrigo[1], Amelia Olivas-Sarabia[2], Benjamín Portales-Martínez[3], David Macías-Ferrer[4], José Aarón Melo-Banda[1].

[1] Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía del Aldair, Av. De las Bahías, S/N Parque Pequeño y Medio Industrial, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.
[2] Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ctra. Tijuana-Ensenada Km. 107 S/N Col. Playitas, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, México.
[3] Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, C.P. 11500, Ciudad de México, México.
[4] Universidad Politécnica de Altamira, Nuevo Libramiento Altamira Km. 3 S/N Col. Santa Amalia, C.P. 89602, Altamira, Tamps., México.

** dialgaram@gmail.com rebsilva_2000@yahoo.com.mx*

Introducción

El crudo pesado, es un componente principal del aceite crudo debido a que contiene altas cantidades de azufre (casi del 5.5% en peso) y de nitrógeno (0.4% en peso) en México. En comparación con el crudo ligero convencional, el azufre y nitrógeno se deben eliminar para cumplir con las especificaciones de los procesos de refinación aguas abajo, tales como craqueo catalítico fluidizado (FCC) y otro proceso debido al envenenamiento del catalizador. El mejoramiento catalítico de un catalizador por hidrotratamiento depende del soporte usado, ya que las propiedades de la superficie varían con los cambios del soporte empleado. Los materiales mesoporosos a diferencia de las zeolitas microporosas han sido útiles para la adsorción y la transformación de grandes moléculas orgánicas, tal es el caso del 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). A partir de 1998 se ha estudiado el SBA-15, que es una plantilla de sílice con ordenamiento hexagonal, facilidad de síntesis, mayor tamaño de poro, paredes más gruesas de mesoporos y estabilidad hidrotérmica superior en comparación con los soportes M41S según Zhao y col. [(1)]. Sin embargo, éste carece de acidez superficial a temperatura de reacción, por lo que según fuentes bibliográficas [(2-7)] la inserción de diferentes heteroátomos (Zr>Ti>Al) mejora sus propiedades texturales, térmicas y ácidas. Por esta razón es presentado como un material prometedor para ser usado en la impregnación de fases activas NiMoW aplicados a Procesos de Hidrodesulfuración (HDS). Por lo tanto, en el presente trabajo se realizaron soportes Zr-SBA-15 mediante la inserción del circonio vía in situ empleando relaciones molares Zr/Si desde 0.02 hasta 0.09, variando así la cantidad de circonio adicionada a la matriz de SBA-15, esto con la finalidad de determinar el efecto del circonio en las propiedades fisicoquímicas del SBA-15 y que contribuya con propiedades fuertes en la impregnación de las fases activas NiMoW para ser aplicados a Procesos de HDS.

Metodología Experimental

La síntesis del SBA-15 fue realizada según Zhao y col. [(1)], usando las cantidades necesarias de Pluronic P-123 en dilución con agua desionizada y HCl 1.0 M, luego se mantuvo en agitación constante a 600 rpm durante 3 h a 35 C hasta completa disolución del surfactante. A continuación, fue añadida la cantidad necesaria de TEOS por goteo y se dejó durante 20 h. El sólido obtenido fue llevado a añejamiento hidrotérmico en una autoclave, para favorecer la consolidación de la estructura silícea durante 24 h a 90 C. Posteriormente fue filtrado a vacío y lavado con agua desionizada hasta pH neutro, y secado a 80 C durante 48 h. La calcinación de los materiales consistió de una rampa de calentamiento de 2 C/min, manteniendo la temperatura a 550°C durante 6 h con un caudal de 0.2 L/min de aire extraseco. La síntesis del soporte Zr-SBA-15 (ZS) fue preparada de acuerdo con Chen y col. [(8)], empleando la relación molar teórica Zr/Si=0.02-0.09 con las adecuadas cantidades de Tetraetilortosilicato (TEOS) y de Solución de Propóxido de Circonio IV ($ZrC_{12}H_{28}O_4$) como fuentes de silicio y circonio, respectivamente.

Resultados y discusión

Por XRD indicó picos de difracción característicos de la SBA-15 según Zhao y col. [(1,9)], además, se percibió un desplazamiento en orden decreciente a la escala 2Θ proporcional al incremento de la relación molar teórica Zr/Si como lo indica Kumar y col. [(10)], esto por efecto de la inserción de circonio con fases tetragonal y monoclínica como lo demuestra Hernández y col [(11)]. Por otro lado, el circonio genera una interacción con el carbono asociado al surfactante P-123 puesto que se presentaron los planos cristalinos asociados con grafito hexagonal nanoestructurado como lo cita Mohana y col [(12)]. Las propiedades texturales indicaron que los materiales ilustraron isotermas de adsorción tipo IV y una histéresis tipo H1, además que la distribución de diámetro de poro fue de carácter monomodal asociado al método de inserción in situ conforme a Ogura y col [(13)]. Según Ciesla y col. [(14)] mostró que la inserción de un heteroátomo dentro de los mesoporos de un material es proporcional al incremento del espesor de pared (δ) e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales. Los resultados del Análisis Termogravimétrico permitieron inferir que hasta la relación molar teórica Zr/Si=0.07 favorece la difusión de masa [(15)] en consecuencia de la distribución de diámetro de poro (6.6 nm) coincidiendo con la morfología de los resultados de

TEM [16] como se ilustra en la figura 1. El análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X ratificó la composición elemental de los soportes ZS. Por FTIR fue demostrada la disminución de la banda relacionada al grupo silanol a 3347 cm^{-1} a causa del incremento de la relación molar teórica Zr/Si como lo señalan Launer y col. [17], y Kaus y col. [18], además, la inserción de circonio originó la aparición de una banda a 958 cm^{-1} asociada al grupo siloxano terminal con enlace Si-O-M debido al aumento en la cantidad de circonio como lo expresa Bolis y col [19]. La Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Adsorción de Piridina mostró que el soporte Zr/Si=0.06 presentó una importante acidez de tipo Lewis (806 µmol pyr/g) con respecto al SBA-15 (1 µmol pyr/g) hasta 300 C, por la cual, el soporte ZS06 sería relevante puesto que como lo informa Silva y col. [20], la acidez de tipo Lewis promueve la ruta de Hidrodesulfuración Directa e incrementa la conversión de grandes moléculas orgánicas sulfuradas tales como el 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

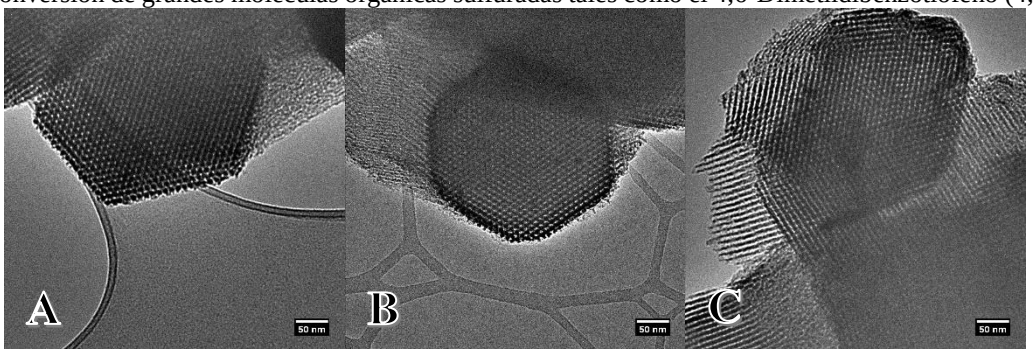


Fig. 1. Micrografías TEM de los soportes ZS06 (A), ZS07 (B) y ZS09 (C).

Conclusiones

En este trabajo, una serie de soportes ZS fueron sintetizados mediante el método de inserción de circonio vía in situ variando la relación molar teórica Zr/Si de 0.02 a 0.09. El aumento en la relación molar teórica Zr/Si es proporcional al incremento del espesor de pared e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales. La inserción de circonio en relación molar Zr/Si=0.06 fue relevante puesto que presentó una acidez significativa de tipo Lewis en consecuencia de la dispersión de circonio dentro de los microporos de la matriz de SBA-15, lo que a su vez contribuye en una distribución de diámetro de poro de carácter monomodal. No obstante, la relación molar Zr/Si=0.09 presentó pérdida de mesoporosidad atribuido al reacomodo heterogéneo del circonio en los mesoporosos de la estructura silícea mesoporosa amorfa y por consecuencia produce una discrepancia en las propiedades texturales y estructurales.

Agradecimientos

D.A. García extiende su gratitud a CONACYT por la beca otorgada (592802) y al apoyo financiero del proyecto TecNM 6685.18-P. Los autores agradecen a F. Ruíz del CNyN-UNAM por las medidas de TEM.

Referencias

1. Zhao, D. & Feng, J., *J. Sci.*, 279, 5350, 548 (1998).
2. Szczodrowski, K. & Prélot, B., *J. Microporous Mesoporous Mater*, 124, 84-93 (2009).
3. Kaminski, P. & Ziolek, M., *J. Catal.*, 312, 249-262 (2014).
4. Sabbaghi, A. & Lam, F.L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 409, 69-78 (2015).
5. Garg, S. & Soni, K., *J. Catal. Today*, 261 (1), 128-136 (2016).
6. Wei, Y. & Li, Y., *J. Chem. Eng.*, 298, 271-280 (2016).
7. Santos, S.M.L. & Cecilia, J.A., *J. Microporous Mesoporous Mater.*, 260, 146-154 (2018).
8. Chen, S.Y. & Jang, L.Y., *J. Chem. Mater.*, 16 (21), 4174-4180 (2004).
9. Faber, F. & Fawcett, T., *Acta Cryst. B*, 58, 325-332 (2002). ISSN 0108-7681.
10. Kumar, A. & Prasad, R., *J. Chem. Eng. Coms*., 1563-5201 (2017). ISSN 0098-6445.
11. Hernández, J.M. & García, L.A., *J. Surf. Vac.*, 22 (2), 1-9 (2009).
12. Mohana, V. & Somanathan, T., *Bull. Mater. Sci.*, 39 (4), 1079-1084 (2016).
13. Ogura, M. & Guillet, R., *J. Microporous Mesoporous Mater*., 225, 440-449 (2016).
14. Ciesla, U. & Schüth, F., *J. Microporous Mesoporous Mater*., 27 (2-3), 131-149 (1999).
15. Cruz, K. & García, R., *J. Reac. Kinet. Mech. Catal.*, 120 (1), 371-384 (2017).
16. Melero, J.A. & Bautista, L.F., *J. Catal. Today*, 195 (1), 44-53 (2012).
17. Launer, P.J. & Arkles, B., *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations*, Arkles, B. & Larson, G.L. (3rd), Silicon Compounds: Silanes & Silicones, (175-178) Gelest, Inc Morrisville, PA (2013).
18. Kaus, I. & Inge, P., *J. Nanomater*., 2006, 1-7 (2006).
19. Bolis, V. & Magnacca, G., *J. Thermochim. Acta*., 379, 147-161 (2001).
20. Silva, R. & Cruz, E.L., *J. Catal. Today*., 250, 197-208 (2015).

Effect of zirconium insertion via in situ in SBA-15 support applied to HDS Processes.

Diego Alejandro García-Ramos[1]*, Rebeca Silva-Rodrigo[1], Amelia Olivas-Sarabia[2], Benjamín Portales-Martínez[3], David Macías-Ferrer[4], José Aarón Melo-Banda[1].

[1] Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía del Aldair, Av. De las Bahías, S/N Parque Pequeño y Medio Industrial, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.
[2] Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ctra. Tijuana-Ensenada Km. 107 S/N Col. Playitas, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, México.
[3] Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, C.P. 11500, Ciudad de México, México.
[4] Universidad Politécnica de Altamira, Nuevo Libramiento Altamira Km. 3 S/N Col. Santa Amalia, C.P. 89602, Altamira, Tamps., México.

** dialgaram@gmail.com rebsilva_2000@yahoo.com.mx*

Introduction

Heavy oil fuel, it is a main component of crude oil because it contains high amounts of sulfur (almost 5.5 %wt.) and nitrogen (0.4 %wt.) in Mexico. Compared to conventional light crude, sulfur and nitrogen must be removed by the specifications of downstream refining processes, such as fluidized catalytic cracking (FCC) and another Process due to catalyst poisoning. The catalytic improvement of a catalyst by hydrotreatment depends on the support used, since the properties of surface vary with the changes in the support used. Mesoporous materials, unlike microporous zeolites, have been useful for the adsorption and transformation of large organic molecules, such as 4, 6-Dimethyl-dibenzothiophene (4, 6-DMDBT). SBA-15 has been studied since 1998, which is a silica template with hexagonal arrangement, larger pore size, thicker walls of mesopores and higher hydrothermal stability compared to M41S supports according to Zhao et al. [(1)]. However, it lacks surface acidity at reaction temperature so according to references [(2-7)] the insertion of different heteroatoms (Zr> Ti> Al) improves its textural, thermal and acid properties. For this reason is presented as a promising material to be used in the impregnation of active NiMoW phases applied to Hydrodesulfurization Processes (HDS). Therefore, in this work Zr-SBA-15 supports were made by inserting zirconium via in situ using Zr/Si molar ratios from 0.02 to 0.09, thus varying the amount of zirconium added to SBA-15 matrix, this in order to determine the effect of zirconium on the physicochemical properties of SBA-15 and to contribute with strong properties in the impregnation of the active phases NiMoW to be applied to HDS Processes.

Experimental

The synthesis of SBA-15 was carried out according to Zhao et al. [(1)] using the necessary amounts of Pluronic P-123 in dilution with deionized water and 1.0 M HCl, then kept in constant stirring at 600 rpm for 3 h at 35 C until complete dissolution of the surfactant. Then, the necessary amount of TEOS was added dropwise and left for 20 h. The solid obtained was taken to hydrothermal aging in an autoclave, to favor the consolidation of the siliceous structure during 24 h at 90 C. It was filtered under vacuum and washed with deionized water until neutral pH, and dried at 80 C for 48 h. The calcination of the materials consisted of a heating ramp of 2 C/min maintaining the temperature at 550 C for 6 h with a flow rate of 0.2 L/min of extra dry air. The synthesis of the Zr-SBA-15 (ZS) support was prepared according to Chen et al. [(8)] using the theoretical molar ratio Zr/Si = 0.02-0.09 with the appropriate amounts of Tetraethylorthosilicate (TEOS) and Zirconium (IV) Propoxide Solution ($ZrC_{12}H_{28}O_4$) as sources of silicon and zirconium, respectively.

Results and Discussion

XRD indicated characteristic diffraction peaks of SBA-15 according to Zhao et al. [(1, 9)], in addition, a displacement in decreasing order was perceived at 2Θ scale proportional to increase in the Zr/Si theoretical molar ratio as indicated by Kumar et al. [(10)], this is due to the insertion of zirconium with tetragonal and monoclinic phases as shown by Hernández et al [(11)]. On the other hand, zirconium generates an interaction with the carbon associated with surfactant P-123 since the crystalline planes associated with nanostructured hexagonal graphite presented by Mohana et al [(12)].

The textural properties indicated type IV adsorption isotherms and H1 type hysteresis, also that the pore diameter distribution was monomodal associated with the in situ insertion method as indicated Ogura et al [(13)]. Ciesla et al. [(14)] showed the insertion of a heteroatom within mesopores of a material is proportional to increase in wall thickness (δ) and inversely proportional to the decrease in textural properties. TGA analysis made it possible to infer that even the Zr/Si = 0.07 theoretical molar ratio favors the mass diffusion [(15)] because the pore diameter distribution (6.6 nm) coinciding with the morphology of TEM [(16)] as illustrated in figure 1. The X-ray Dispersive Energy Spectroscopy analysis confirmed the elemental composition of the ZS supports. By FTIR, the reduction of a band related to the silanol group at 3347 cm^{-1} was demonstrated because of increase in the theoretical Zr/Si molar ratio as reported by Launer et al. [(17)], and Kaus et al. [(18)], otherwise, the zirconium insertion originated the appearance of a band at 958 cm^{-1} associated with the terminal siloxane group with Si-O-M bond due to increase in the amount of zirconium as expressed by Bolis et al [(19)].

Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Pyridine Adsorption showed that the ZS06 support showed an important Lewis acidity (806 μmol pyr/g) with respect to the SBA-15 (1 μmol pyr/g) up to 300 C, for which, the ZS06 support would be relevant since, as reported by Silva et al. [20], the Lewis-type acidity promotes the Direct Hydrodesulfurization pathway and increases the conversion of large sulfurized organic molecules such as 4, 6-Dimethyldibenzothiophene (4, 6-DMDBT).

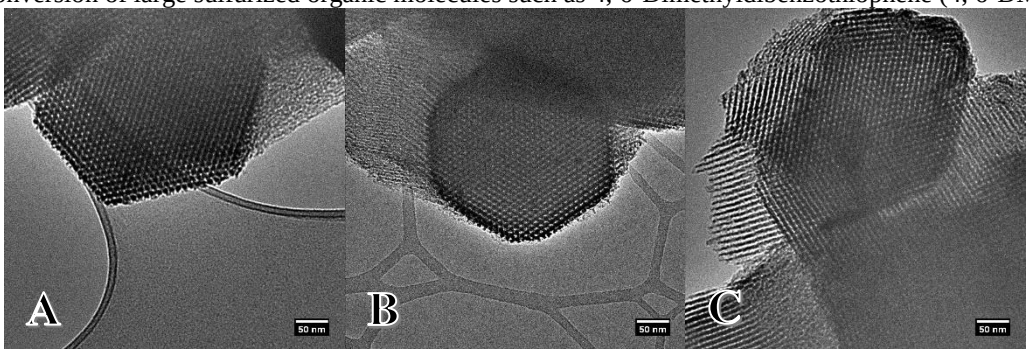


Fig. 1. TEM micrographs of ZS06 (A), ZS07 (B) and ZS09 (C) supports.

Conclusion

In this work, a series of ZS supports were synthesized using in situ zirconium insertion method varying the Zr/Si theoretical molar ratio from 0.02 to 0.09. The increase in the Zr/Si theoretical molar ratio is proportional to increase in wall thickness and inversely proportional to decrease in textural properties. The zirconium insertion in Zr/Si = 0.06 molar ratio was relevant since it showed a significant Lewis-type acidity as a consequence of zirconium dispersion within micropores of SBA-15 matrix, which in turn contributes in a pore diameter distribution of monomodal character. However, the Zr/Si = 0.09 molar ratio illustrated a loss of mesoporosity attributed to heterogeneous rearrangement of zirconium in the mesoporous of the amorphous mesoporous siliceous structure and consequently produces a discrepancy in the textural and structural properties.

Acknowledgments

D.A. García extends his gratitude to CONACYT for its scholarship (592802) and financial support of TecNM 6685.18-P. The authors thank F. Ruíz from the CNyN-UNAM for TEM measurements.

References

1. Zhao, D. & Feng, J., *J. Sci.*, 279, 5350, 548 (1998).
2. Szczodrowski, K. & Prélot, B., *J. Microporous Mesoporous Mater*, 124, 84-93 (2009).
3. Kaminski, P. & Ziolek, M., *J. Catal.*, 312, 249-262 (2014).
4. Sabbaghi, A. & Lam, F.L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 409, 69-78 (2015).
5. Garg, S. & Soni, K., *J. Catal. Today*, 261 (1), 128-136 (2016).
6. Wei, Y. & Li, Y., *J. Chem. Eng*., 298, 271-280 (2016).
7. Santos, S.M.L. & Cecilia, J.A., *J. Microporous Mesoporous Mater.*, 260, 146-154 (2018).
8. Chen, S.Y. & Jang, L.Y., *J. Chem. Mater.*, 16 (21), 4174-4180 (2004).
9. Faber, F. & Fawcett, T., *Acta Cryst. B*, 58, 325-332 (2002). ISSN 0108-7681.
10. Kumar, A. & Prasad, R., *J. Chem. Eng. Coms*., 1563-5201 (2017). ISSN 0098-6445.
11. Hernández, J.M. & García, L.A., *J. Surf. Vac.*, 22 (2), 1-9 (2009).
12. Mohana, V. & Somanathan, T., *Bull. Mater. Sci.*, 39 (4), 1079-1084 (2016).
13. Ogura, M. & Guillet, R., *J. Microporous Mesoporous Mater*., 225, 440-449 (2016).
14. Ciesla, U. & Schüth, F., *J. Microporous Mesoporous Mater*., 27 (2-3), 131-149 (1999).
15. Cruz, K. & García, R., *J. Reac. Kinet. Mech. Catal.*, 120 (1), 371-384 (2017).
16. Melero, J.A. & Bautista, L.F., *J. Catal. Today*, 195 (1), 44-53 (2012).
17. Launer, P.J. & Arkles, B., *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations*, Arkles, B. & Larson, G.L. (3rd), Silicon Compounds: Silanes & Silicones, (175-178) Gelest, Inc Morrisville, PA (2013).
18. Kaus, I. & Inge, P., *J. Nanomater*., 2006, 1-7 (2006).
19. Bolis, V. & Magnacca, G., *J. Thermochim. Acta*., 379, 147-161 (2001).
20. Silva, R. & Cruz, E.L., *J. Catal. Today*., 250, 197-208 (2015).

CHARACTERIZATION OF BIOCHAR OBTAINED FROM CATALYTIC CO-PYROLYSIS OF MEXICAN BIOMASSES TO BE USED AS CATALYST SUPPORTS

Lizbeth Yanelly García Morales[1], Carolina Solis Maldonado[1*], Raúl Alejandro Luna Sánchez[1], María Elena Rebolledo Molina[1], Francisca Sandoval Reyes[1], Nayeli Ortiz Silos[1], Daniela Xulú-Martínez[2], Ladislao Sandoval Rangel[2], Carlos J. Lucio Ortiz[3], Javier Rivera de la Rosa[3] and Alfredo Cristóbal Salas[4]

[1] *Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, C.P. 93390, Poza Rica, Veracruz, México.*
[2] *Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Col. Tecnológico, C.P. 64849, Monterrey, Nuevo León, México.*
[3] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas., Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, C.P. 64451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.*
[4] *Universidad Veracruzana, Facultad de Electrónica y Comunicaciones, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, C.P. 93390, Poza Rica, Veracruz, México.*

**casolis@uv.mx*

Introduction

Biomass can be thermochemically transformed through pyrolysis for the obtention of value-added products, because the wide range of natural organic materials such as lignin, cellulose and hemicellulose present in the original biomass residues promote production of fine chemicals and biofuel precursors [1]. One of the products obtained from biomass pyrolysis is biochar, which has been widely used in heterogeneous catalysis due to its resistance to acidic/base media, adjustable porosity, surface chemistry, and easy recovery of supported metal catalysts; one of its potential uses would be as catalyst or catalytic support [2], for production of biofuels [3,4]. The main aim of this work, was to characterize the physical-chemical properties of biochar previously obtained from co-pyrolysis of three Mexican biomasses with linear low density polyethylene (LLDPE), using a modified natural zeolite (clinoptilolite). Characterization of biochars was carried out with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and N_2 physisorption. The aim of this work was to characterize biochar previously obtained from co-pyrolysis of three different biomasses from Veracruz state, with polyethylene and a modified natural zeolite as catalyst, in order to evaluate if the obtained solids show enough properties to be used as catalytic supports for chemical reactions. Results obtained from FT-IR indicate an increase in the presence of organic functional groups over the surface of the biochar, which may contribute to the physicochemical properties of this material and its potential use as support for heterogeneous catalytic reactions.

Methodology

Biochar was obtained from three local agricultural wastes: coconut shell (*Cocos nucifera*), Persian lemon (*Citrus x latifolia*) and bitter orange (*Citrus x aurantium*) collected in Poza Rica, Veracruz, Mexico. Biomass was pyrolyzed from room temperature up to 500 ºC, maintaining the maximum temperature during 1 h, using an acidified clinoptilolite (Mina San Francisco, SLP, Mexico). The effect of polymer addition was evaluated by adding LLDPE (Sigma-Aldrich). For catalytic pyrolysis (only biomass) experiments, a ratio of biomass: zeolite of 2:1 was used; for catalytic co-pyrolysis, a ratio of LLDPE: biomass: zeolite of 1:1:1 was used. Biochars were labeled as showed on Table 1. Afterwards, materials were then characterized with FTIR and N_2 physisorption.

Table 1. Biochar labels

Biomass	Sand	Sand- Polyethylene	Zeolite	Polyethylene-Zeolite
Coconut	C-s	C-sp	C-z	C-pz
Persian lemon	PL-s	PL-sp	PL-z	PL-pz
Orange	O-s	O-sp	O-z	O-pz

Results and discussion

Figure 1 shows the FT-IR spectra for all biochars. All samples presented signals around 400-700 cm^{-1} attributed to stretching C-C vibrations, probably due to residual cellulose present in the biochar [5]. Several signals weer located at 700-

1500 cm^{-1}, which may be attributed to C-H vibrations of aromatic molecules, the signals on these range confirmed the present of residual lignine [6]. Also, some peaks were assigned to carbonyl groups, such as carboxyl group in the range of 875-960 cm^{-1} [7], esters at 1050-1300 cm^{-1} and ketones at 1540-1765 cm^{-1} [8]. Finally, the signals in the range 2800-2900 cm^{-1} were attributed to aldehydes of residual hemicellulose found in the biochars.

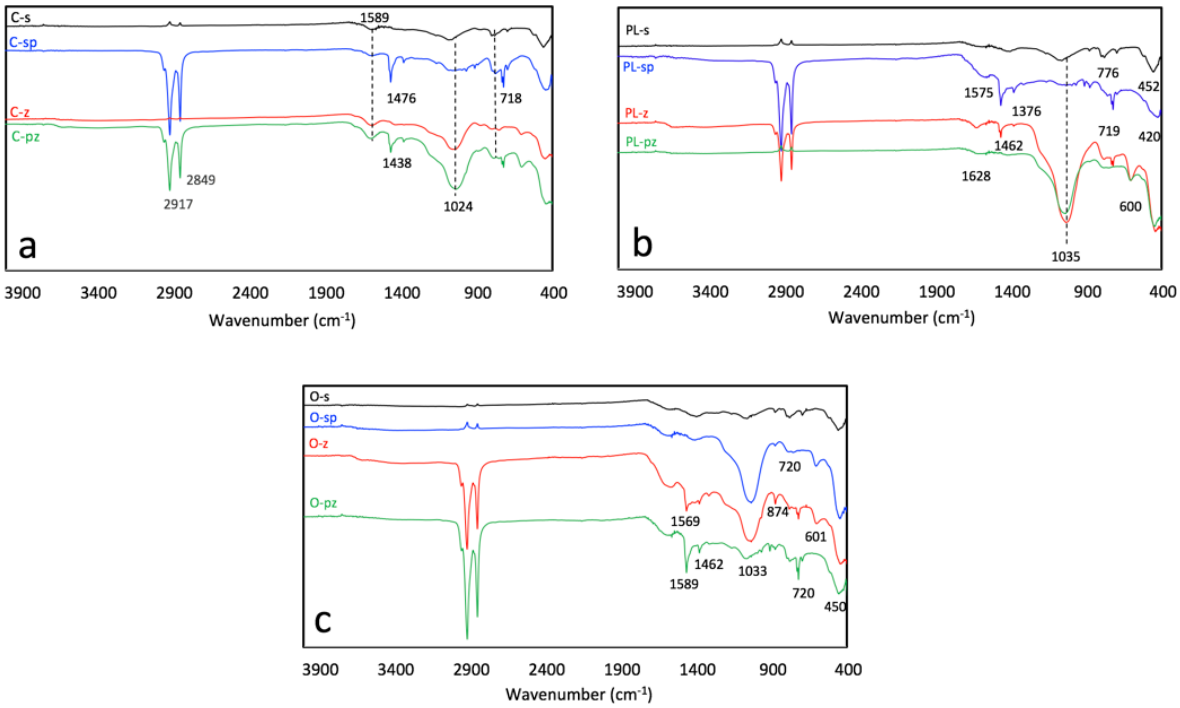


Figure 1. FTIR spectra of biochars from a) cocunut, b) lemon and c) orange

Conclusions

The incorporation of zeolite and/or polyethylene during pyrolysis of agricultural residues of coconut shell, lemon and orange peels promoted formation of different functional groups such as carbonyls, carboxyls and esters, which can contribute with the physico-chemical properties and improve the performance of the biochar for its later use as a catalytic support.

References

1. L. Zhang, C.C. Xu & P. Champagne. Energy Convers. Manag., 51(5), 969-982 (2010)
2. M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan & Y.S. Ok. Chemosphere, 99, 19-33 (2014).
3. C. Zhao, P. Lv, L. Yang, S. Xing, W. Luo & Z. Wang. Energy Convers. Manag., 160, 477-485 (2018).
4. L. Cao, K.M. Iris, S.S. Chen, D.C. Tsang, L. Wang, X. Xiong & C.S. Poon. Bioresour. Technol., 252, 76-82 (2018).
5. T. Siengchum, M. Isenberg & S.S. Chuang. Fuel, 105, 559-565 (2013).
6. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee & C. Zheng. Fuel, 86(12-13), 1781-1788 (2007).
7. K. Bilba & A. Ouensanga. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 38(1-2), 61-73 (1996).
8. C. Zhao, E. Jiang & A. Chen. J. Energy Inst., 90(6), 902-913 (2017).

Rutas Mecanicistas de Metanación de CO_2 Catalizada por Ni/ZrO_2 y Rh/ZrO_2

Alfredo Solís-García, María del Carmen Lara-Pérez, Juan C. Fierro-Gonzalez*

[1] *Tecnológico Nacional de México en Celaya, Departamento de Ingeniería Química, Av. Tecnológico y Antonio Gacía Cubas s/n, 38010. Celaya, GTO. México.*

**e-mail del autor de correspondencia: jcfierro@iqcelaya.itc.mx*

Introducción

La producción de metano a partir de la reacción entre el CO_2 y el H_2 (metanación de CO_2) ha ganado relevancia en los últimos años debido al interés por hallar alternativas para transformar el CO_2, un gas de efecto invernadero implicado en el calentamiento global. El diseño de catalizadores novedosos para la metanación de CO_2 dependerá fuertemente de la descripción de sus sitios activos y de la identificación de especies superficiales que participan como intermediarias. Actualmente, existe un debate sobre las rutas mecanicistas por las que ocurre la reacción en la superficie de metales soportados. Específicamente, se han propuesto dos rutas generales: (a) una ruta asociativa en la que el CO_2 se transforma a especies formato que participan como intermediario para dar metano, y (b) una ruta disociativa en la que el CO_2 se convierte inicialmente en CO, que en este caso es el intermediario crucial que se hidrogena hacia metano. En esta segunda ruta se propone que las especies formato son únicamente espectadoras. En este trabajo se utilizó espectroscopía IR acoplada a espectrometría de masas para investigar las diferentes rutas mecanicistas que ocurren durante la metanación de CO_2 catalizada por Ni/ZrO_2 y Rh/ZrO_2. Nuestros resultados sugieren que las rutas asociativa y disociativa no necesariamente son mutuamente excluyentes y pueden incluso coexistir en la superficie de algunos catalizadores.

Metodología experimental

La síntesis de ZrO_2 se realizó como se describe en (1). Se prepararon muestras de Ni (1% p/p)/ZrO_2 y Rh (1%p/p)/ZrO_2 por impregnación, adicionando al soporte soluciones de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Sigma-Aldrich) y $RhCl_3$ (Sigma-Aldrich) a temperatura ambiente. Las muestras impregnadas se secaron a 100 °C y se calcinaron a 500 °C por 5 horas.

Las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopía IR al tiempo que eran probadas como catalizadores en la metanación de CO_2. En los experimentos, las muestras se colocaron en una celda ambiental (Harrick) que se alineó dentro de un espectrómetro Nicolet FTIR 6700 para realizar mediciones de espectros en modo reflectancia-difusa (DRIFT) con una resolución de ± 4 cm^{-1} al tiempo que la temperatura aumentaba desde la ambiente hasta 400 °C. Los efluentes gaseosos de la celda ambiental fueron enviados continuamente a un espectrómetro de masas (Pfeiffer OmniStar), donde se monitorearon las intensidades de los fragmentos de metano (*m/e* = 16, 15, 14, 13 y 12), agua (*m/e* = 18, 17 y 16), metanol (*m/e* = 32, 31, 29, y 15) , ácido fórmico (*m/e* = 46, 45, 44, 29 y 28) , monóxido de carbono (*m/e* = 29, 28, 16 y 12) y dióxido de carbono (*m/e* = 44, 28, 16 y 12). En otros experimentos, se midieron espectros IR de las muestras de Rh/ZrO_2 al tiempo que estas fueron sometidas a mezclas de CO, $H^{13}CO_2H$ e H_2 a 250 °C.

Resultados y discusión

En la Figura 1A se compara la producción de metano en presencia de catalizadores de Ni/ZrO_2 y Rh/ZrO_2 mientras éstos eran tratados en condiciones de metanación de CO_2 al tiempo que se aumentaba la temperatura. Se observa que el catalizador de rodio es activo a menor temperatura que el de níquel. Espectros IR del catalizador de Rh/ZrO_2 en condiciones de reacción indican la presencia de una banda característica de carbonilos de Rh(0), indicando que el CO_2 se adsorbió disociativamente sobre el catalizador (Figura 1B). En contraste, en presencia del catalizador de Ni/ZrO_2 no se observaron bandas de carbonilos en los espectros IR, sino que aparecieron bandas características de especies formato enlazadas a sitios ácidos de Lewis del soporte. En conjunto, estos resultados sugieren que la metanación de CO_2 ocurre por una ruta disociativa en presencia del catalizador de Rh/ZrO_2 (siendo $CO_{(ads)}$ un intermediario crucial), mientras que la ruta de la reacción en presencia del catalizador de Ni/ZrO_2 es asociativa (con especies formato como intermediarias). Sin embargo, los espectros IR del catalizador de Rh/ZrO_2 en condiciones de reacción también incluyen bandas de especies formato, por lo que surge la interrogante sobre la posible participación de estas especies en la reacción en presencia de este catalizador. Para abordar esta interrogante, se sometió a una muestra de Rh/ZrO_2 a mezclas de CO, ácido fórmico etiquetado isotópicamente con ^{13}C ($H^{13}CO_2H$) e hidrógeno a 250 °C. Los resultados muestran la presencia de especies formato superficiales y la aparición de una banda característica de Rh–^{13}CO. Como la única fuente de ^{13}C durante el experimento fue el ácido fórmico etiquetado, se demuestra que las especies formato pueden convertirse a carbonilos de Rh en condiciones de reacción. Más aún, se observó la producción de $^{12}CH_4$ y $^{13}CH_4$, lo que indica que tanto Rh–^{12}CO como Rh–^{13}CO son intermediarios de reacción. A partir de estos resultados puede proponerse que en catalizadores de Rh/ZrO_2 conviven dos rutas de reacción: (a) una en la que el CO_2 se disocia a CO para ser hidrogenado a metano y (b) otra en la que el CO_2 es hidrogenado directamente a especies formato,

mismas que posteriormente se transforman a $CO_{(ads)}$, que es finalmente hidrogenado para producir metano. Las distintas rutas mecanicistas en presencia del catalizador de Rh/ZrO_2 se esquematizan en la Figura 2.

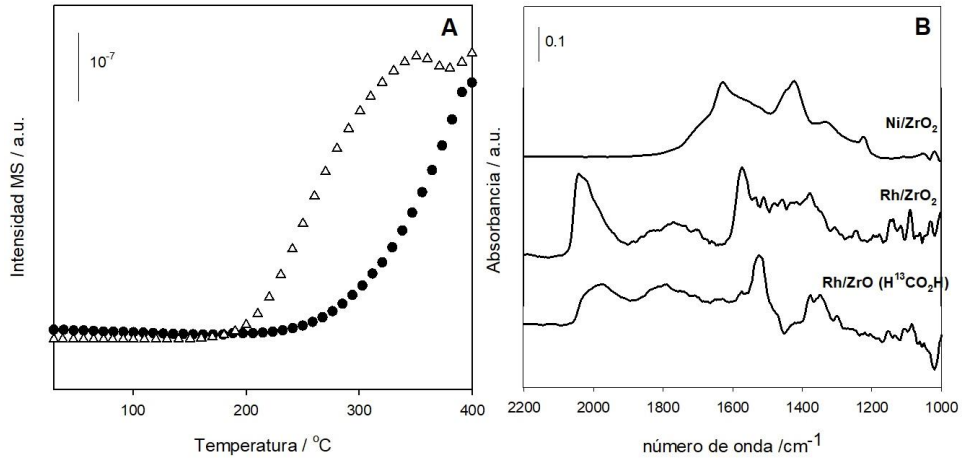


Figura 1. (A) Producción de metano durante metanación de CO_2 en presencia de (Δ) Rh/ZrO_2 y (●) Ni/ZrO_2. (B). Espectros IR de muestras de catalizadores de Ni y Rh soportados en ZrO_2 durante metanación de CO_2 y durante tratamiento en mezcla de CO, H13CO2H, H_2 a 250 °C.

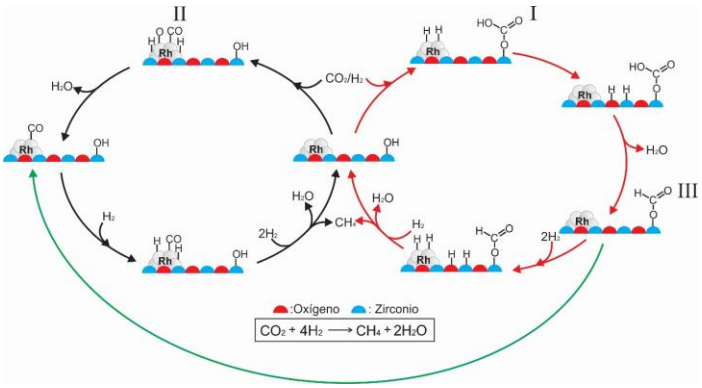


Figura 2. Representación esquemática de rutas de metanación de CO_2 catalizada por Rh/ZrO_2.

Conclusiones

Se investigó la metanación de CO_2 catalizada por Ni/ZrO_2 y Rh/ZrO_2. Los resultados indican que el catalizador de Rh es más activo que el de níquel. Mediante estudios de espectroscopía IR acoplada a espectrometría de masas en condiciones de reacción se identificaron especies superficiales que participan en la reacción. Se encontró que las rutas de reacción son distintas en presencia de cada catalizador. El uso de ácido fórmico etiquetado con ^{13}C permitió determinar que en presencia del catalizador de Rh/ZrO_2 la reacción ocurre por dos rutas independientes que compiten entre sí.

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT. Proyecto CB-2013 219892). ASG y MLP agradecen además al CONACYT por las beca nacionales de posgrado.

Referencias

1. A. Solis-Garcia, J.F. Louvier-Hernandez, A. Almendarez-Camarillo & J.C. Fierro-Gonzalez. Appl. Catal. B. Environ., 218, 611-620 (2017).

Estudio de la adición de EDTA a pH 7 en catalizadores NiMoW/Zr-SBA-15.

Diego Alejandro García-Ramos[1]*, Rebeca Silva-Rodrigo[1], Alfredo Guevara-Lara[2], Amelia Olivas-Sarabia[3], Acela López-Benítez[2], Benjamín Portales-Martínez[4], José Aarón Melo-Banda[1].

[1] Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía del Aldair, Av. De las Bahías S/N, Parque Pequeño y Medio Industrial, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.
[2] Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Cd. Universitaria, Ctra. Pachuca – Tulancingo Km. 4.5 S/N, Col. Carboneras, C.P. 42181, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.
[3] Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ctra. Tijuana-Ensenada Km. 107 S/N, Col. Playitas, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, México.
[4] Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, C.P. 11500, Ciudad de México, México.
**dialgaram@gmail.com rebsilva_2000@yahoo.com.mx*

Introducción

La industria petrolera tiene la necesidad de adquirir tecnología para optimizar los procesos de refinación de crudos, sin embargo, esto resulta en altos costos de operación por lo que una opción factible es el uso de catalizadores adecuados que ayuden al aumento en la eficiencia de los procesos. La mejora de la actividad HDS producida por el promotor es probablemente el aspecto más complejo porque aumenta la actividad de los sitios activos de Mo y W [1-2]. Topsøe describió la actividad catalítica basada en catalizadores en fase sulfuro soportados en dos estructuras de Co (Ni)-Mo-S llamadas tipo I y tipo II [3-4]. En ambas estructuras probablemente se encuentre Co o Ni en los bordes de los bloques MoS_2. De modo que varios bloques de MoS_2 simples unidas al soporte por su plano basal que tienen una interacción fuerte forman la estructura tipo I de Co (Ni)-Mo-S. El tipo II de Co (Ni)-Mo-S está formado por varios bloques múltiples de MoS_2, que están unidas al soporte por su plano basal, lo que hace que el tipo II debido a una interacción baja con el soporte en comparación con el tipo I, por esta razón es más activo. Los aditivos en los Procesos de Hidrotratamiento (HDT) tienen como objetivo aumentar la dispersión de la fase activa, disminuyendo la interacción promotor-soporte, aumentando la interacción metal-promotor y finalmente aumentar la fase altamente activa. Uno de los agentes quelantes es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el cual consiste de una molécula orgánica que tiene dos o más átomos donantes con los que pueden unirse a un catión metálico y formar un quelante. En general, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o el níquel con el molibdeno y wolframio. Esto ralentiza la sulfuración de níquel o cobalto, lo que permite que el promotor se acomode en las hojas de MoS_2 (WS_2) que están bien ordenadas y favorecen la formación de una fase mixta de CoMoS o NiMoS o NiWS [5-6]. El uso de agentes quelantes durante la preparación del catalizador ayuda a su actividad en HDS. Se han realizado pocos trabajos [7-10] donde se han reportado el efecto del EDTA a pH ácido o básico donde indican el uso de agentes quelantes para coordinar metales. Por lo tanto, en el presente estudio se realizaron catalizadores NiMoW soportados en Zr-SBA-15 utilizando EDTA como aditivo ajustando el pH de la solución a 7. La influencia del uso de agentes quelantes en catalizadores de HDT y propiedades finales fueron orientadas a Procesos de Hidrodesulfuración (HDS).

Metodología Experimental

La síntesis del soporte Zr-SBA-15 (ZS) fue realizada según Chen y col. [11] empleando la relación molar teórica Zr/Si desde 0.06 hasta 0.09. Entonces, las cantidades necesarias de Pluronic P-123 fueron disueltas con agua desionizada y 1.0 M de HCl en agitación constante a 600 rpm durante 3 h a 35 C. A continuación, fueron añadidas por goteo las cantidades necesarias de TEOS y de Solución de Propóxido de Circonio IV ($ZrC_{12}H_{28}O_4$) seguido se mantuvieron las mismas condiciones durante 20 h. El sólido obtenido fue llevado a añejamiento hidrotérmico en una autoclave durante 24 h a 90 C. Entonces, este fue filtrado a vacío y lavado con agua desionizada hasta pH neutro, y secado a 80 C durante 48 h. La calcinación de los materiales consistió de una rampa de calentamiento de 2 C/min a 550 C durante 6 h con un caudal de 0.2 L/min de aire extraseco. La nomenclatura de los sólidos obtenidos fueron ZS06, ZS07 y ZS09 de acuerdo con la relación molar teórica Zr/Si desde 0.06 hasta 0.09, respectivamente. La impregnación de las fases activas NiMoW fue realizada en base a Guevara y col. [12] por medio del método de humedad incipiente consecutiva. Por este motivo, fue requerido realizar una mezcla amoniacal (NH_4OH/H_2O) a pH 7. Entonces, las cantidades necesarias de nitrato de níquel hexahidratado [$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$] y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) fueron disueltas manejando una relación molar Ni: EDTA = 1:1. Luego, se añadieron molibdato de amonio tetrahidratado [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$] y metatungstato de amonio monohidratado [$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}{\cdot}H_2O$] como fuentes de molibdeno y wolframio, respectivamente, empleando una relación atómica Ni / Ni+Mo+W = 0.3. Los catalizadores fueron denominados como NiMoWE/ZS.

Resultados y discusión

Los resultados de XRD comprobaron los picos de difracción asociados al SBA-15 de acuerdo con Chen y col., [11], asimismo, un alejamiento en orden decreciente a la escala 2θ relativo al dopaje de fases activas NiMoW fueron analizadas. Las

propiedades texturales indicaron que el catalizador NiMoWE/ZS06 mostró un efecto favorable de alrededor 27% en el incremento del área específica debido a la disminución de los valores de área y volumen microporoso según Thommes y col [(13)]. Los catalizadores presentaron isotermas de adsorción de tipo IV con un lazo de histéresis del tipo H1 en consecuencia de la inserción in situ del circonio conforme Ogura y col [(14)]. Por FTIR exhibieron bandas relacionadas al EDTA en los catalizadores NiMoW en estado acuoso y oxidado a 1630 y 1325 cm^{-1} resultado de la interacción soporte y aditivo como lo indica Ryczkowski y col [(15)]. Por último, XPS exhibió que el catalizador en fase oxidada NiMoE/ZS06 ilustró una significativa distribución reducida de las especies de Mo3d5/2 a 238.0 eV ligado al enlace MoO_3 como lo indica Harthi y col. [(16)], Mo3d3/2 a 237.9 eV atribuido al enlace MoO_2 como lo expresa Clayton y col. [(17)] y, por último, a 238.9 eV perteneciente al enlace Mo_2O_5 según Miyazaki y col. [(18)], también presentó un notable porcentaje atómico de Ni2p3/2 a 870.0 eV de acuerdo con Beccaria y col., [(19)] y de Ni2p1/2 a 888.1 eV como lo cita Shing y col., [(20)] asignados a níquel metálico (Ni^{2+}) como se ilustra en la figura 1.

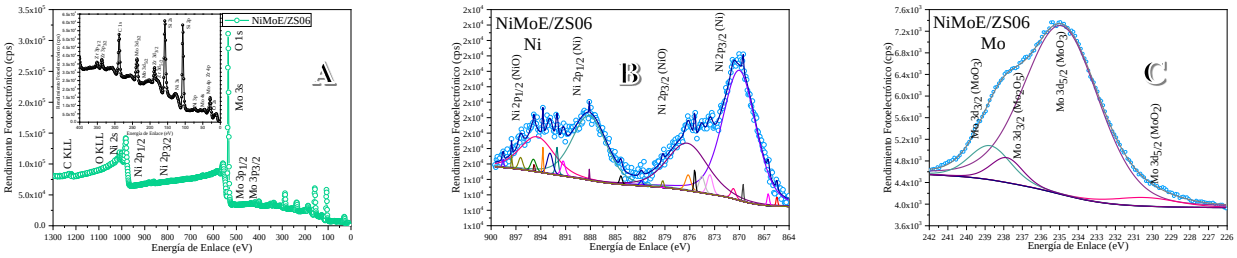


Fig. 1. Espectro XPS (A) del catalizador NiMoE/ZS06 con distribución energética (eV) en las regiones de Níquel (B) y Molibdeno (C).

Conclusiones

En este trabajo, una serie de catalizadores NiMoW/Zr-SBA-15 EDTA fueron sintetizados mediante el método de inserción de circonio vía in situ variando la relación molar teórica Zr/Si de 0.06 a 0.09. El dopaje de las fases activas NiMoW es proporcional al incremento del espesor de pared e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales. La adición de EDTA a pH 7 contribuye de manera significativa en las propiedades texturales de los catalizadores NiMo y NiMoW por efecto de la dispersión de fases activas dentro de los microporos. La conservación de la relación atómica promotor / promotor + metal = 0.3 en catalizadores con agente quelante es atribuida a la reducibilidad e interacción Ni: EDTA.

Agradecimientos

D.A. García extiende su gratitud a CONACYT por la beca otorgada (592802) y al apoyo financiero del proyecto TecNM 6685.18-P. Los autores agradecen a D. Domínguez del CNyN-UNAM por las medidas de XPS.

Referencias

1. Laine, J. & Brito, J., *J. Catal*., 91 (1), 64-68 (1985).
2. Breysse, M. & Geantet, C., *J. Catal. Today*, 130 (1), 3-13 (2008).
3. Topsøe, H. & Hinnemann, B., *J. Catal. Today*, 107-108, 12-22 (2005).
4. Topsøe, H., *J. Appl. Catal. A: Gen*., 322, 3-8 (2007).
5. Shimizu, T. & Hiroshima, K., *J. Catal. Today*, 45 (1-4), 271-276 (1998).
6. Valencia, D. & Klimova, T., *J. Catal. Comm*., 21, 77-81 (2012).
7. Ryczkowski, J., *J. Appl. Surf. Sci*., 252, 813-822 (2005).
8. Santolalla, C.E. & Suárez, V.A., *J. Mater. Chem. Phys.*, 166, 105-115 (2015).
9. Escobar, J. & Barrera, M.C., *J. Mol. Catal. A: Chem*., 287 (1-2), 33-40 (2008).
10. Ramírez, J. & Romualdo, D., *J. Catal. Today*, In Press, (2018).
11. Chen, S.Y. & Jang, L.Y., *J. Chem. Mater.*, 16 (21), 4174-4180 (2004).
12. Guevara, A. & Bacaud R., *J. Appl. Catal. A: Gen*., 328, 99-108 (2007).
13. Thommes, M. & Kaneko, K., *J. Pure Appl. Chem*., 87 (9-10), 1051-1069 (2015).
14. Ogura, M. & Guillet, R., *J. Microporous Mesoporous Mater*., 225, 440-449 (2016).
15. Ryczkowski, J., *J. Vib. Spectrosc*., 43, 203-209 (2007).
16. Harthi, A.S. & Thompson, D.J., *J. Non-Cryst. Solid*, 212, 180-191 (1997).
17. Clayton, C.R. & Lu, Y.C., *J. Electrochem. Soc*., 133 (12), 2465-2473 (1986).
18. Miyazaki, E. & Kojima, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 59 (3), 689-695 (1986).
19. Beccaria, A.M. & Castello, G., *Br. Corros. J*., 30 (4), 283-287 (1995).
20. Shing, L. & Stanley, R., *J. Phys. Chem. Solids*., 55 (4), 305-312 (1994).

Study of EDTA addition at pH 7 in NiMoW/Zr-SBA-15 catalysts.

Diego Alejandro García-Ramos[1]*, Rebeca Silva-Rodrigo[1], Alfredo Guevara-Lara[2], Amelia Olivas-Sarabia[3], Acela López-Benítez[2], Benjamín Portales-Martínez[4], José Aarón Melo-Banda[1].

[1] Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía del Aldair, Av. De las Bahías S/N, Parque Pequeño y Medio Industrial, C.P. 89600, Altamira, Tamps., México.
[2] Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Cd. Universitaria, Ctra. Pachuca – Tulancingo Km. 4.5 S/N, Col. Carboneras, C.P. 42181, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.
[3] Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ctra. Tijuana-Ensenada Km. 107 S/N, Col. Playitas, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, México.
[4] Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, C.P. 11500, Ciudad de México, México.
**dialgaram@gmail.com rebsilva_2000@yahoo.com.mx*

Introduction

The oil industry has the need to acquire technology to optimize the crude refining processes, however, this result in high operating costs so a feasible option is the use of suitable catalysts that help increase the efficiency of the processes. The improvement of HDS activity produced by the promoter is probably the most complex aspect because it increases the activity of the active sites of Mo and W [(1-2)]. Topsøe described the catalytic activity based on sulfide phase catalysts supported on two structures of Co (Ni) -Mo-S called type I and type II [(3-4)]. In both structures, Co or Ni is probably found at the edges of MoS_2 slabs so that several simple MoS_2 slabs joined to support by their basal plane that have a strong interaction form the type I structure of Co (Ni) -Mo-S. Type II of Co (Ni) -Mo-S formed by several multiple slabs of MoS_2, which are joined to the support by its basal plane, which causes type II due a low interaction with the support compared to the type I, for this reason is more active. The additives in Hydrotreatment Processes (HDT) aim to increase the dispersion of the active phase, decreasing the promoter-support interaction, increasing the metal-promoter interaction and finally increase the highly active phase. The chelating agents as the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), which consists of an organic molecule that has two or more donor atoms with which they can bind to a metal cation and form a chelator. In general, these additives form complexes with the promoter that limit the interaction of cobalt or nickel with molybdenum and tungsten. This slows down the sulfuration stage of nickel or cobalt, which allows the promoter to settle into the sheets of MoS_2 (WS_2) that are well ordered and favor the formation of a mixed phase of CoMoS, NiMoS or NiWS [(5-6)]. The use of chelating agents during the preparation of the catalyst helps its activity in HDS. In some works [(7-10)], the effect of EDTA has been reported at acidic or basic pH where they indicate the use of chelating agents to coordinate metals. Therefore, in the present study, NiMoW catalysts supported in Zr-SBA-15 were made using EDTA as an additive, adjusting the pH of the solution to 7. The influence of the use of chelating agents in HDT catalysts and final properties were oriented to Hydrodesulfurization Processes (HDS).

Experimental

The synthesis of Zr-SBA-15 (ZS) support was carried out according to Chen et al. [(11)] using the Zr/Si theoretical molar ratio from 0.06 to 0.09. Then, the necessary amounts of Pluronic P-123 were dissolved with deionized water and 1.0 M HCl in constant stirring at 600 rpm for 3 h at 35 C. Then the necessary amounts of TEOS and Zirconium (IV) propoxide solution ($ZrC_{12}H_{28}O_4$) were added dropwise followed the same conditions were maintained for 20 h. The solid obtained was taken to hydrothermal aging in an autoclave during 24 h at 90 C. Then, it was filtered under vacuum and washed with deionized water until neutral pH, and dried at 80 C for 48 h. The calcination of the materials consisted of a heating ramp of 2 C/min maintaining the temperature at 550 C for 6 h with a flow rate of 0.2 L/min of extra dry air. The nomenclature of the final solids were ZS06, ZS07 and ZS09 according to the Zr/Si theoretical molar ratio from 0.06 to 0.09, respectively. The impregnation of NiMoW active phases was made from Guevara et al. [(12)] by means of the consecutive incipient humidity method. For this reason, it was required to make an ammonia mixture (NH_4OH/H_2O) at pH 7. Then, the necessary amounts of nickel nitrate hexahydrate [Ni $(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$] and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were dissolved using a Ni: EDTA=1:1 molar ratio. Finally, ammonium molybdate tetrahydrate [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$] and ammonium metatungstate monohydrate [$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}{\cdot}H_2O$] were added as sources of molybdenum and tungsten, respectively, using a Ni / (Ni + Mo + W) = 0.3 atomic ratio. The catalysts were designated as NiMoWE/ZS materials.

Results and discussion

The results of XRD showed the diffraction peaks associated with the SBA-15 according to Chen et al. [(11)], likewise, a displacement in decreasing order to 2θ scale relative to the doping of NiMoW active phases were analyzed. The textural properties indicated that the NiMoWE/ZS06 catalyst illustrated a favorable effect of around 27% in the increase of surface area due to decrease of microporous area and volume values as cited Thommes et al [(13)]. The catalysts presented type IV adsorption isotherms with a hysteresis loop of type H1 because of the insertion “in situ” of zirconium oxide according to

Ogura et al [14]. By FTIR, they showed EDTA-related bands in the NiMoW catalysts in aqueous and oxidized state at 1630 and 1325 cm^{-1} due to an additive-support interaction as indicated by Ryczkowski et al [15]. Furthermore, XPS showed that the NiMoE/ZS06 oxidized catalyst showed a significant reduced distribution of Mo3d5/2 at 238.0 eV bound to MoO_3 as indicated by Harthi et al. [16], Mo3d3/2 to 237.9 eV attributed to MoO_2 as expressed by Clayton et al. [17] and, finally, 238.9 eV belonging to Mo_2O_5 as indicated by Miyazaki et al. [18], also presented a remarkable atomic percentage of Ni2p3/2 at 870.0 eV according to Beccaria et al. [19] and Ni2p1/2 at 888.1 eV as quoted by Shing et al., [20] assigned to metallic nickel (Ni^{2+}) as illustrated in figure 1.

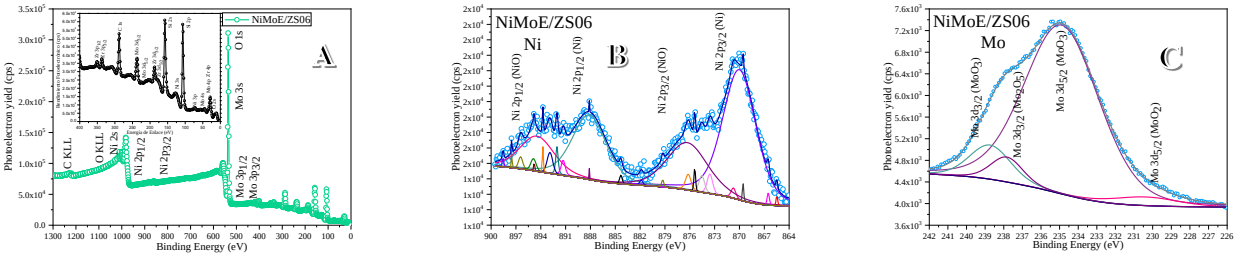


Fig. 1. XPS (A) spectrum of NiMoE/ZS06 catalyst with energy distribution (eV) in the regions of Nickel (B) and Molybdenum (C).

Conclusion

In this work, a series of NiMoW/Zr-SBA-15 EDTA catalysts were synthesized using the in situ zirconium insertion method varying the Zr/Si theoretical molar ratio from 0.06 to 0.09. The doping of the NiMoW active phases is proportional to increase in wall thickness and inversely proportional to decrease in textural properties. The addition of EDTA at pH 7 contributes significantly to textural properties of NiMo and NiMoW catalysts due to the dispersion of active phases within the micropores. The conservation of promoter / promoter + metal = 0.3 atomic relationship in catalysts with chelating agent is associated with Ni: EDTA interaction and reducibility.

Acknowledgements

D.A. García extends his gratitude to CONACYT for its scholarship (592802) and financial support of TecNM 6685.18-P. The authors thank D. Domínguez from the CNyN-UNAM for XPS measurements.

References

1. Laine, J. & Brito, J., *J. Catal.*, 91 (1), 64-68 (1985).
2. Breysse, M. & Geantet, C., *J. Catal. Today*, 130 (1), 3-13 (2008).
3. Topsøe, H. & Hinnemann, B., *J. Catal. Today*, 107-108, 12-22 (2005).
4. Topsøe, H., *J. Appl. Catal. A: Gen*., 322, 3-8 (2007).
5. Shimizu, T. & Hiroshima, K., *J. Catal. Today*, 45 (1-4), 271-276 (1998).
6. Valencia, D. & Klimova, T., *J. Catal. Comm*., 21, 77-81 (2012).
7. Ryczkowski, J., *J. Appl. Surf. Sci*., 252, 813-822 (2005).
8. Santolalla, C.E. & Suárez, V.A., *J. Mater. Chem. Phys.*, 166, 105-115 (2015).
9. Escobar, J. & Barrera, M.C., *J. Mol. Catal. A: Chem*., 287 (1-2), 33-40 (2008).
10. Ramírez, J. & Romualdo, D., *J. Catal. Today*, In Press, (2018).
11. Chen, S.Y. & Jang, L.Y., *J. Chem. Mater.*, 16 (21), 4174-4180 (2004).
12. Guevara, A. & Bacaud R., *J. Appl. Catal. A: Gen*., 328, 99-108 (2007).
13. Thommes, M. & Kaneko, K., *J. Pure Appl. Chem*., 87 (9-10), 1051-1069 (2015).
14. Ogura, M. & Guillet, R., *J. Microporous Mesoporous Mater*., 225, 440-449 (2016).
15. Ryczkowski, J., *J. Vib. Spectrosc*., 43, 203-209 (2007).
16. Harthi, A.S. & Thompson, D.J., *J. Non-Cryst. Solid*, 212, 180-191 (1997).
17. Clayton, C.R. & Lu, Y.C., *J. Electrochem. Soc*., 133 (12), 2465-2473 (1986).
18. Miyazaki, E. & Kojima, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 59 (3), 689-695 (1986).
19. Beccaria, A.M. & Castello, G., *Br. Corros. J*., 30 (4), 283-287 (1995).
20. Shing, L. & Stanley, R., *J. Phys. Chem. Solids*., 55 (4), 305-312 (1994).

Fácil síntesis de g-C_3N_4 a partir de diferentes precursores como fotocatalizador para la degradación de acetaminofén

J.C. Vallejo-Marquez[1], D. Sánchez Martínez[1]*, D-B. Hernández-Uresti[2]

[1] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N C.d. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*
[2] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N C.d. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*

**e-mail: dan_sanm@hotmail.com*

Introducción

Actualmente existe un serio problema de contaminación del agua por productos químicos que utilizamos diariamente como colorantes, solventes, medicamentos, metales pesados y herbicidas, entre otros (1), los cuales están presentes en el agua residual e industrial. Recientemente, ha sido demostrada la presencia de compuestos farmacéuticos en ríos y lagos causando consecuencias toxicas en el ecosistema, a pesar de estar en bajas concentraciones (2,3). En este sentido, es importante encontrar soluciones para abatir el problema de contaminación del agua.

Los compuestos farmacéuticos son principalmente introducidos en el agua como resultado de uso doméstico e industrial, siendo detectado principalmente el diclofenaco, acetaminofén e ibuprofeno, entre otros (4,5). Uno de los que más ha llamado la atención es el acetaminofén por su uso excesivo y sin prescripción médica en los seres humanos a nivel mundial, probando serios problemas de contaminación en el agua. Por este motivo, para abordar este tipo de problemas se ha recurrido al uso de la fotocatálisis, que se ha posicionado como una tecnología prometedora, eficiente y limpia para la eliminación de contaminantes orgánicos en las aguas residuales (6). En este sentido, para poder utilizar esta tecnología de la fotocatálisis se requiere del uso de un material semiconductores (fotocatalizador) para poder llevar cabo reacciones redox para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en el agua. Por lo tanto, en este trabajo se sintetizara el g-C_3N_4 (el cual ha mostrado buenas propiedades fotocatalíticas) mediante el método de policondensación a partir de 3 diferentes precursores para ser utilizado como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica de acetaminofén (paracetamol) bajo irradiación de luz solar simulada para la limpieza del agua.

Metodología experimental

Se realizó la síntesis de g-C_3N_4 a través del método de policondensación a partir de tres precursores diferentes: Cianamida, Tiourea y Melamina. El método consiste en colocar una cantidad específica del precursor en un crisol, con una cubierta para evitar la sublimación del precursor, y posteriormente se dio un tratamiento térmico a 550°C por 4.5h. Se recuperó el polvo para su posterior caracterización y su evaluación fotocatalitica mediante la degradación de acetminofen bajo irradiación de luz solar simulada utilizando una lámpara de Xenón de 35 W.

Resultados y discusión

Análisis de difracción de rayos-X fue realizado para corroborar la formación del g-C_3N_4 sintetizado a partir de 3 precursores diferentes (ver figura 1). Se puede observar en la figura 1 las dos reflexiones representativas del g-C_3N_4 en 2θ= 13.1 y 27.4° correspondiente a los planos (100) y (002), respectivamente.

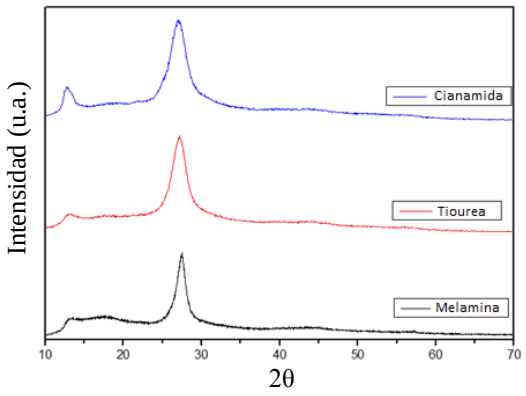


Figura 1. Patrones de DRX de g-C_3N_4 a partir de diferentes precursores.

La figura 2 muestra el análisis de fotoluminiscencia de las muestras preparadas, donde se puede observar que la muestra que menor recombinación de cargas hueco-electrón fue la obtenido a partir del uso de melamina.

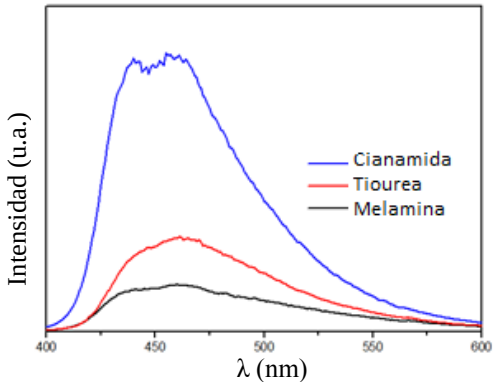


Figura 2. Espectros de fotoluminiscencia de g-C_3N_4 a partir de diferentes precursores.

La figura 3 muestra las pruebas fotocatalíticas de degradación de acetaminofén utilizando como fotocatalizador el g-C_3N_4 obtenido a partir de 3 precursores diferentes bajo irradiación de luz solar simulada. En esta figura se puede observar que la muestra que presente la mejor actividad fotocatalítica fue la obtenida a partir de la melamina; esto puede ser debido a que fue la muestra que presento una mejor separación de cagas en función de lo observado en el análisis por fotoluminiscencia.

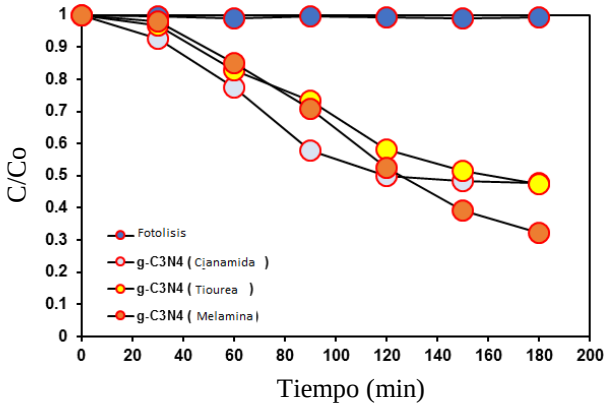


Figura 3. Degradación fotocatalítica de acetaminofén (15 mg.L^{-1}) utilizando como fotocatalizador g-C_3N_4.

Conclusiones

Se logró sintetizar satisfactoriamente g-C_3N_4 a partir de 3 precursores diferentes. El g-C_3N_4 obtenido a partir de la melamina mostro la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de acetaminofén, esto fue atribuido a que fue la muestra que presento una menor recombinación de cargas.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por su invaluable apoyo; FIC, por el apoyo al proyecto PAIFIC/2018-6; CONACYT, por apoyar el proyecto de Problemas Nacionales PN-2015-01-610; SEP, por el apoyo al proyecto PFCE 2017–2018 Apoyo al CA-UANL-244 and REDES TEMÁTICAS 2015-CA-UANL-244.

Referencias

1. L.F. Garcés, E.A. Mejía, J. Santamaría. Revista Lasallista de Investigación, 1, 83-92 (2004).
2. F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez. Water research, 42 (3), 585-594 (2008).
3. M. Petrovic, M. Hernando, M. Díaz-Cruz, D. Barceló. Journal of Chromatography, 1067, 1–14 (2005).
4. E.R. Cooper, T. Siewicki, K. Phillips. Science of the Total Environment, 398 (1-3), 26-33 (2008).
5. C. Lacey, G. McMahon, J. Bones, L. Barron, A. Morrissey, J.M. Tobin. Talanta, 75 (4), 1089-1097 (2008).
6. D. Chatterjee, S. Dasgupta, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Reviews, 6 (2-3), 186-205 (2005).

Facile synthesis of g-C_3N_4 from different precursors as photocatalyst for the degradation of acetaminophen

J.C. Vallejo-Marquez[1], D. Sánchez Martínez[1]*, D-B. Hernández-Uresti[2]

[1] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N C.d. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*
[2] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N C.d. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*

**e-mail: dan_sanm@hotmail.com*

Introduction

Actually exist a serious problem of water pollution for chemistry components of the products that use daily such as dyes, solvents, medicaments, heavy metals, pesticides and herbicides, among other (1), which this presents in residual water and industrial. Recently, it has been demonstrated the presence of pharmaceutical compound in rivers and lakes causing toxic consequences in the ecosystem, despite being in low concentrations (2,3). In this sense, it is important to find solutions to abate the problem of water pollution.

The pharmaceutical compound are mainly introduce in the water as result of industrial and domestic use, being detected mainly the diclofenac, acetaminophen and ibuprofen, among other (4,5). One of them that has attracted attention is the acetaminophen due to its excessive use and without medical prescription in humans worldwide, proving serious contamination problems in water. For this reason, to deal with this kind of problems has resorted to the use of photocatalysis, which has been positioned as a promising technology, efficient and clean for the removal of organic pollutants in wastewater (6). In this sense, in order to use this technology of photocatalysis, the use of a semiconductor material is required (photocatalyst) to be able to carry out redox reactions for the elimination of organic pollutants present in the water. Therefore, in this work g-C_3N_4 was synthesized (which has shown good photocatalytic properties) by means of the polycondensation method from 3 different precursors to be used as a photocatalyst in the photocatalytic degradation of acetaminophen under irradiation of simulated sunlight for water purification.

Experimental methodology

The synthesis of g-C_3N_4 was carried out through the polycondensation method from three different precursors: cyanamide, thiourea and melamine. The method consists of placing a specific amount of the precursor in a crucible, with a cover to avoid sublimation of the precursor, and subsequently a thermal treatment was given at 550°C for 4.5h. The powder was recovered for its subsequent characterization and its photocatalytic evaluation by the degradation of acetaminophen under irradiation of simulated sunlight using a Xenon lamp of 35 W.

Results and discussion

Analysis of X-ray diffraction was performed to corroborate the formation of g-C_3N_4 synthesized to from of 3 different precursors (see figure 1). It is can observed in the figure 1 the 2 representative reflections of g-C_3N_4 in 2θ= 13.1 y 27.4° corresponding to the plans (100) y (002), respectively.

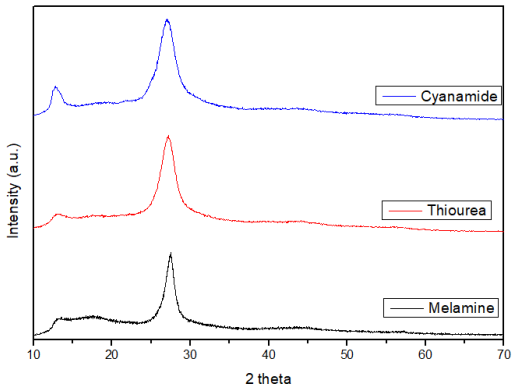


Figure 1. XRD pattern of g-C_3N_4 to from different precursors.

Figure 2 shows the photoluminescence analysis of the samples prepared, where it can be observed that the sample that has the lowest recombination of hole-electron charges was obtained from the use of melamine.

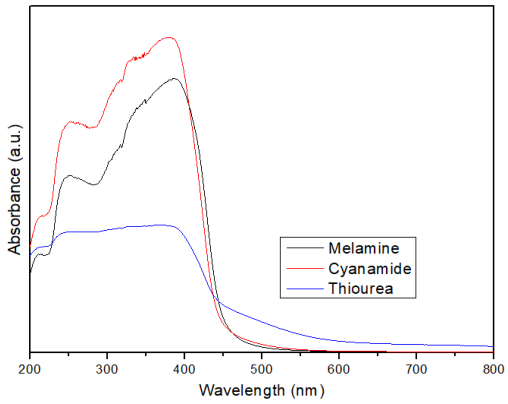


Figure 2. Photoluminescence spectra of g-C_3N_4 to from different precursors.

Figure 3 shows the photocatalytic tests of acetaminophen degradation using g-C3N4 obtained to from 3 different precursors as photocatalyst under irradiation of simulated sunlight. In this figure it can be seen that the sample showing the best photocatalytic activity was the one obtained from melamine; this may be due to the fact that it was the sample that showed the best separation of charges based on what was observed in the analysis by photoluminescence.

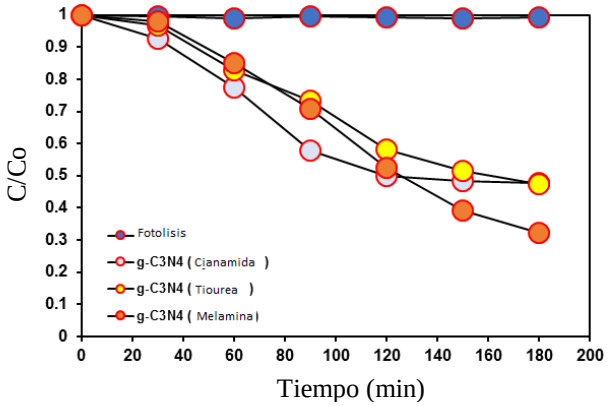


Figure 3. Photocatalytic degradation of acetaminophen (15 mg.L^{-1}) using as photocatalyst g-C_3N_4.

Conclusions

It was successfully synthesized g-C3N4 to from 3 different precursors. The g-C3N4 obtained from melamine showed the best photocatalytic activity in the degradation of acetaminophen, this was attributed to the fact that it was the sample that showed the least recombination of charges.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) for its invaluable support; FIC, for support of project PAIFIC/2018-6; CONACYT, for support of Project Problemas Nacionales PN-2015-01-610; SEP, for support of project PFCE 2017–2018 Apoyo al CA-UANL-244 and REDES TEMÁTICAS 2015-CA-UANL-244.

Referencias

1. L.F. Garcés, E.A. Mejía, J. Santamaría. Revista Lasallista de Investigación, 1, 83-92 (2004).
2. F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez. Water research, 42 (3), 585-594 (2008).
3. M. Petrovic, M. Hernando, M. Díaz-Cruz, D. Barceló. Journal of Chromatography, 1067, 1–14 (2005).
4. E.R. Cooper, T. Siewicki, K. Phillips. Science of the Total Environment, 398 (1-3), 26-33 (2008).
5. C. Lacey, G. McMahon, J. Bones, L. Barron, A. Morrissey, J.M. Tobin. Talanta, 75 (4), 1089-1097 (2008).
6. D. Chatterjee, S. Dasgupta, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Reviews, 6 (2-3), 186-205 (2005).

Exotic nanostructured titania supports for deep HDS catalysts: Are they better than the conventional ones?

Luis Jorge Rodríguez-Castillo[1], Tatiana E. Klimova[*,1]

[1] *Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de Nanocatálisis, Cd. Universitaria, Coyoacán (04510), Ciudad de México, México.*
**e-mail del autor de correspondencia: klimova@unam.mx*

1. Introduction

The use of cleaner fossil fuels is patent nowadays in order to mitigate the harmful effects of environmental pollution. For this, it is necessary to reach the almost complete removal of organic sulfur-containing compounds present in oil fractions. Therefore, more efficient and active catalysts are needed for deep hydrodesulfurization (HDS), able to remove sulfur from the most refractory polyaromatic molecules, which resist the conventional HDS treatment. Recently, novel nanostructured titania materials with enhanced textural characteristics were synthesized. Some of them have already been tested as supports, giving good results in HDS of dibenzothiophene [1,2]. In the present work, we compared the HDS behavior of the NiMo catalysts supported on pristine titania nanotubes and nanotubes decorated with anatase nanocrystals, with that of the reference NiMo/alumina and NiMo/TiO_2 anatase samples. The catalysts were characterized and evaluated in the HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT).

2. Experimental

Hydrogen titanate nanotubes (NT) were prepared by the Kasuga *et al*. method [3]. Nanotubes decorated with anatase nanocrystals were synthesized following the phase transition procedure reported by Zhu *et al*. [4], which consists in the post-synthetic treatment of the NT material with diluted nitric acid at 70 ºC. Two materials decorated with anatase were prepared performing the above treatment for 24 or 72 h (NT24 and NT72 samples). NiMo catalysts supported on the above materials were prepared by the incipient wetness impregnation method, then dried (120 ºC, 6h) and calcined in air (350 ºC, 2h). Supports and calcined catalysts were characterized by nitrogen physisorption, powder XRD, UV-vis DRS, temperature-programmed reduction (TPR), scanning electron microscopy (SEM-EDX) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Sulfided catalysts were characterized by HRTEM. HDS activity tests were performed in a batch reactor at 300 ºC and 7.3 MPa total pressure for 8 h using hexadecane solution of DBT (1300 ppm of S) or 4,6-DMDBT (500 ppm of S). Catalysts were previously sulfided *ex-situ*. The course of the reaction was followed by withdrawing aliquots each hour and analyzing them on a gas chromatograph.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the TEM images of the synthesized titania supports. The presence of small anatase nanocrystals can be observed on the external surface of the nanotubes after post-synthetic acid treatment. The size of these nanocrystals grew with the increasing time of the treatment from 24 to 72 h. The above observations were confirmed by powder XRD. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy showed that all NT supports had a similar band gap energy (near 3.3 eV), which was slightly higher than that of the anatase reference (3.2 eV). This is in line with the smaller size of anatase crystals in the NT24 and NT72 samples compared with the unsupported anatase reference.

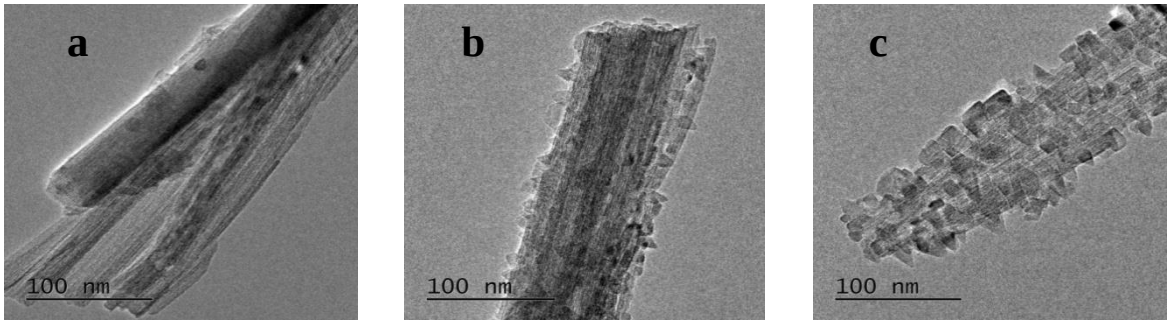


Fig. 1. TEM images of the synthesized supports: (a) NT, (b) NT24 and (c) NT72.

The TPR results showed that the presence of anatase in the NT support makes easier the reduction of the deposited Mo^{6+} oxide species. HRTEM characterization of the sulfided NiMo catalysts revealed that the catalysts supported on NT, NT24 and NT72 materials had a better dispersion of the catalytically active MoS_2 phase than the reference $NiMo/Al_2O_3$ and $NiMo/TiO_2$ samples. Regarding the catalytic activity results (Table 1), all NiMo/NT catalysts showed high activity for the HDS of both dibenzothiophene molecules tested. This is an interesting result, since the majority of the conventional NiMo or CoMo catalysts are significantly more active for the elimination of DBT than of the sterically hindered 4,6-DMDBT.

Table 1. Activity[a] and selectivity[b] of NiMo catalysts in the HDS of DBT and 4,6-DMDBT.

Catalyst	DBT conv. (%)		k_{DBT} $(h^{-1})^a$	CHB/BP	4,6-DMDBT conv. (%)		k_{DMDBT} $(h^{-1})^a$	MCHT/DMBP
	4 h	8 h			4 h	8 h		
NiMo/NT	84	100	0.41	0.96	60	87	0.22	6.36
NiMo/NT24	77	96	0.34	1.18	63	94	0.24	8.00
NiMo/NT72	67	96	0.26	1.08	62	93	0.23	9.86
$NiMo/TiO_2$	37	77	0.11	0.95	29	61	0.08	6.63
$NiMo/Al_2O_3$	75	96	0.32	0.38	46	75	0.15	8.91

[a] k_{DBT} and k_{DMDBT}, overall pseudo-first order rate constants.
[b] Ratio of the principal reaction products at 50% of DBT or DMDBT conversion. CHB, cyclohexylbenzene; BP, biphenyl; MCHT, methylcyclohexyltoluene; DMBP, dimethylbiphenyl.

4. Conclusions

Decoration of the NT support with anatase nanocrystals was beneficial for the HDS performance of supported NiMo catalysts in deep HDS.

Acknowledgements

Financial support by DGAPA-UNAM (PAPIIT project IN-115218) and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México, Ph.D. scholarship to L.J.R-C.) is gratefully acknowledged. The authors thank I. Puente Lee and C. Salcedo Luna for technical assistance.

References

1 M.A. Cortés-Jácome, J. Escobar, C. Ángeles-Chávez, E. López-Salinas, E. Romero, G. Ferrat, J.A. Toledo-Antonio, *Catal*. *Today* 130, 56-62 (2008).

2 J.A. Toledo-Antonio, M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles.Chávez, J. Escobar, M.C. Barrera, E. López-Salinas, *Appl.Catal. B* 90, 213-223 (2009).

3 T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niijara, *Adv. Mater*. 11, 1307-1311 (1999).

4 H.Y. Zhu,Y. Lan, X.P. Gao, S.P. Ringer, Z.F. Zheng, D.Y. Song,HJ.C. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 6730-6736 (2005).

Degradación catalítica de colorante rojo Congo con hidróxidos dobles laminares activados como fotocatalizadores

*Sara Guadalupe Argote Fuentes[1], Norma Leticia Gutiérrez Ortega[2], Francisco Tzompantzi[3], Alma Hortensia Serafín Muñoz[2], Raúl Miranda Avilé[4], Rossy Feria Reyes[5], Esthela Ramos Ramírez[*5]*

[1] Doctorado en Ciencia y Tecnología del Agua, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato. Av. Juárez 77 Centro Histórico, Guanajuato, Gto, México C.P: 36000, teléfono: (473) 1020100.

[2] Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato. Av. Juárez 77 Centro Histórico, Guanajuato, Gto, México C.P: 36000, teléfono: (473) 1020100 ext. 2227

[3] Departamento de Química, Ecocatal, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, México C.P 09340

[4] Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato.

[5] Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto, México C.P: 36000, teléfono: (473) 7320006 ext. 6005, ramosre@ugto.mx*

Degradación catalítica de colorante rojo Congo con hidróxidos dobles laminares activados como fotocatalizadores

Resumen

Actualmente los cuerpos de agua son de los recursos más contaminados y que tienen mayor impacto ambiental, ya que se ha incrementado el número de compuestos orgánicos y químicos que están siendo vertidos a medios receptores. La Industria textil, es uno de los grandes contribuyentes a la contaminación del medio acuático, destaca por la generación de aguas residuales que contienen agentes químicos muy variados en su naturaleza; entre ellos los colorantes (Nandi et al., 2009). La presencia de colorantes en las aguas supone una grave problemática, no solo por sus efectos tóxicos y estéticos sino también, medioambientales. Se ha reportado que aproximadamente el 15% de los colorantes son descargados sin tratamiento previo a cuerpos de agua (Kayranli, 2011, Arantes et al., 2006, Koprivanac y Kusic, 2008), lo que desencadena serios problemas para la salud humana y los organismos acuáticos debido a que la mayoría de ellos son mutagénicos, carcinogénicos y tóxicos. Además, dichos compuestos, tienden a ser no biodegradables y resistentes a los agentes oxidantes debido a sus complejas estructuras aromáticas. (Somasiri et al., 2008, Akar y Divriklioglu, 2010). Diversos métodos físicos y químicos para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes han sido estudiados; entre los que destacan: adsorción, coagulación, floculación, filtración, degradaciones químico-biológicas, ultrafiltración, intercambio iónico, ozonización, entre otras. En estudios recientes, se ha demostrado que la fotocatálisis heterogénea es una alternativa a los métodos convencionales para la eliminación de sustancias orgánicas en soluciones acuosas. Entre los materiales catalíticos se conocen los denominados hidróxidos dobles laminares (HDL), los cuales han recibido atención debido a sus propiedades y aplicaciones como catalizadores, soportes de catalizador y adsorbentes (Yang et al., 2016). En el presente trabajo se presentan los resultados experimentales de la síntesis y caracterización de hidróxidos dobles laminares activados; así como su aplicación para la eliminación del colorante azoico rojo Congo en disoluciones acuosas por medio del proceso de fotocatálisis, dicho colorante presenta una alta tasa de desperdicio en el proceso de producción y uso. No puede eliminarse de manera efectiva por métodos bioquímicos (Chatterjee et al., 2009, Chen y Zhao, 2009). La síntesis del HDL se llevó a cabo por el método de copreciptación (precipitación a pH constante de 11.5) a partir de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y carbonato sódico (Na_2CO_3); utilizando las relaciones estequiométricas de nitrato de Magnesio y nitrato de aluminio, Mg/Al=1. Las muestras sintetizadas se analizaron mediante las técnicas de caracterización de difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), fisisorcion de nitrógeno(BET) y análisis temo gravimétrico (DTA y TGA). Una vez caracterizados los materiales sintetizados, se activaron a 400 °C y el rendimiento fotocatalítico de la muestra resultante se probó mediante la degradación del rojo Congo bajo irradiación UV. Los resultados obtenidos mostraron que el compuesto HDL (Mg/Al=1) presentó una capacidad de degradación fotocatalítica de colorante de 97.90 %.

Abstrac

Currently, water bodies are the most polluting resources and have an environmental impact, which has increased the number of organic and chemical compounds that are being discharged to the receiving media. The textile industry is one of the major contributors to the pollution of the aquatic environment, highlighting the generation of wastewater containing chemical agents very varied in nature; among them the dyes (Nandi et al., 2009). The presence of dyes in the water was a serious problem, not only for its toxic and aesthetic effects but also environmental. It has been reported that approximately 15% of dyes are discharged without prior treatment to water bodies (Kayranli, 2011, Arantes et al., 2006, Koprivanac and Kusic, 2008), which triggers serious problems for human health and The aquatic organisms are due to most of them, they are mutagenic, carcinogenic and toxic. In addition, said compounds are not biodegradable and remain resistant to aromatic substances. (Somasiri et al., 2008, Akar and Divriklioglu, 2010). Various physical and chemical methods for the treatment of the effects that have been studied; Among those that have improved: adsorption, coagulation, flocculation, filtering, chemical-biological degradation, ultrafiltration, ion exchange, ozonation, among others. In recent studies, we have shown that heterogeneous photocatalysis is an alternative to methods for the elimination of organic substances in aqueous solutions. Among the catalytic materials known as double laminar hydroxides (HDL), which have been addressed due to their properties and applications as catalysts, catalyst supports and adsorbents (Yang et al., 2016). In the present work the experimental results of the synthesis and characterization of activated laminar double hydroxides are presented; In the present work is present high waste rate in the production and use process. The effective way of biochemical methods can not be eliminated (Chatterjee et al., 2009, Chen and Zhao, 2009). The synthesis of HDL was carried out by the coprecipitation method (precipitation at a constant pH of 11.5) from magnesium nitrate (Mg (NO3) 2 · 6H2O), aluminum nitrate (Al (NO3) 3 · 9H2O) and sodium carbonate (Na2CO3); using the stoichiometric ratios of Magnesium nitrate and aluminum nitrate, Mg / Al = 1. The synthesized samples were analyzed using X-ray diffraction characterization (XRD) techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen fisisorcion (BET) and gravimetric temo analysis (DTA). and TGA). Once the synthesized materials were characterized, they were activated at 400 ° C and the photocatalytic performance of the resulting

sample was proved by the degradation of Congo red under UV irradiation. The results obtained showed that the HDL compound (Mg / Al = 1) showed a photocatalytic degradation capacity of 97.90% dye.

Óxidación fotocatálitica de 5 hidroximetilfurfural a productos de biorrefinerias usando un compósito de ZnO/PPy como fotocatalizador bajo irradiación de luz visible

Diego Alexander Gonzalez-Casamachin[1], Javier Rivera De la Rosa[1*], Carlos J. Lucio–Ortiz[1], Ladislao Sandoval Rangel[2], Carlos D. García[3], David A. de Haro del Rio[1] and Diana Bustos Martínez[1].

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 64450, México.*

[2]*Tecnologico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, Monterrey, N.L., México, 64849.*

[3]*Clemson University, Department of chemistry, 211 S. Palmetto Blvd, Clemson, SC 29634. (USA).*

**javier.riverad@uanl.edu.mx*

Introducción

En los últimos años ha habido un creciente interés en la obtención de productos químicos de valor agregado a partir de biomasa sostenible. El uso de la biomasa puede minimizar sustancialmente la emisión de dióxido de carbono neto. El 5-Hidroximetilfurfural (HMF) es una molécula proveniente de la biomasa que ha emergido como una plataforma poderosa para la obtención de biocombustibles y productos químicos de alto valor a través de procesos catalíticos[1]. Previas investigaciones han establecido que el HMF se puede oxidar parcialmente bajo el uso de altas presiones y temperaturas a 2,5-furandicarboxaldehído (DFF), ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (HMFA) y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) las cuales son moléculas valiosas para el mercado industrial [2]. La oxidación fotocatalítica se presenta como una tecnología verde para la oxidación parcial de 5-HMF a DFF debido a que dicho método se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presión ambiente. Sin embargo, el sistema de fotocatálisis convencional emplea semiconductores como el ZnO, TiO_2 y Fe_2O_3 que son solo activos con irradiación de luz UV [3]. Uno de los inconvenientes de la luz UV es que genera una gran cantidad de radicales hidroxilo que destruyen el anillo de furanico del 5-HMF, generando bajas selectividades hacia DFF y otros productos químicos de valor agregado. Teniendo en cuenta lo antes mencionado, en el presente trabajo se estudió la oxidación parcial de 5-HMF a DFF utilizando un compósito de ZnO/PPy como fotocatalizador bajo irradiación de luz visible. Se realizó la caracterización electroquímica de ZnO/PPy, ZnO y PPy mediante Voltametria cíclica (CV) y curvas de Tafel bajo irradiación de luz visible encontrando que el ZnO/PPy es más reactivo que el ZnO y PPy, lo que demuestra una transferencia de electrones más rápida. Además, se logró la oxidación parcial del 5HMF obteniendo una selectividad hacia HMFCA y DFF del 84 y 12%, respectivamente.

Métodos experimentales

Para la preparación de ZnO/PPy, primero se prepararon nanopartículas de ZnO por método de precipitación con hidróxido de sódio y luego se llevó a cabo la polimerización de pirrol sobre nanopartículas de ZnO siguiendo la metodología propuesta por Ovando et al. 2017 [3]. Primeramente, se mezclan cloruro de zinc (8.17 g) y dodecil sulfato sódico (14.40 g) en 150 ml de agua bajo agitación magnética durante 5 minutos y luego se añade lentamente el hidróxido de sodio. La mezcla se agitó durante 1.5 horas y después se introdujo en un horno de secado a 85ºC durante 5 horas. Finalmente, el precipitado se lavó varias veces con agua y se secó a 60 ° C durante 24 h para obtener nanopartículas de ZnO purificadas (polvo blanco). La polimerización del pirrol sobre las nanopartículas de ZnO se realizó mediante la metodología propuesta por Ovando et al. 2017 [3]. Posteriormente, se probó el desempeño catalítico del compósito de ZnO/PPy en la oxidación fotocatalítica de 5-HMF, usando un balón de tres bocas como reactor batch; como fuente irradiación de luz visible un foco Led de 15 Watts marca IPSA, suministro de aire con un flujo de 20 ml/min. El tiempo de reacción fue de 6 horas a las

temperaturas de 25, 35 y 40 °C, con toma de alícuotas a diferentes tiempos, además se usaron 50 mg de ZnO/PPy. Los compuestos furánicos fueron separados exitosamente mediante el uso de una columna C-18 (200-4.6 mm). Los compuestos furánicos como el HMF, DFF y HMFA fueron detectados mediante un detector de UV-Vis a una longitud de onda de 275 nm. La fase móvil empleada fue una composición de acetonitrilo y agua con una relación de volumen de 55:45 respectivamente, y una tasa de flujo de 1 ml/min. La temperatura de la columna se mantuvo a 25°C. El contenido de compuestos furánicos fue cuantificado mediante un método estándar externo.Por otra parte, para conocer el comportamiento fotoelectroquímico del compósito ZnO/PPy, ZnO y PPy, se caracterizaron mediante voltametría cíclica y curvas de Tafel a 25°C bajo irradiación de luz visible.

Resultados y discusión.

Se alcanzó una conversión de 5HMF del 30%, con una selectividad a DFF y HMFCA del 12% y 84% respectivamente, mediante el uso del fotocatalizador de ZnO/PPy después de 6 h de reacción con irradiación de luz visible. Estos resultados indican que la molécula de HMF sufrió una oxidación parcial, favoreciendo la obtención de productos químicos de alto valor. Por otro lado, los voltagramas mostrados en la Figura 1a mostraron una mayor corriente redox y una separación pico a pico para el compuesto ZnO/PPy en comparación al ZnO y PPy por separado, lo cual indica que el ZnO/PPy fomenta una transferencia de electrones más rápida. Las curvas de Tafel y los valores de J_{corr} de densidad de la corriente de corrosión determinados mediante la extrapolación de las porciones lineales de las regiones de Tafel anódica y catódica a su punto de intersección se muestran en la Figura 1b. Los valores más grandes de J_{corr} para ZnO/PPy muestran que es más reactivo, lo que demuestra que la transferencia de electrones es más rápida y sugiere que el PPy actúa como sensibilizador y donador de electrones; facilitando la aceptación de electrones fotoinducidos generados por la irradiación de la luz visible en el compósito de ZnO/PPy, lo que resulta en una mayor respuesta de fotocorriente.

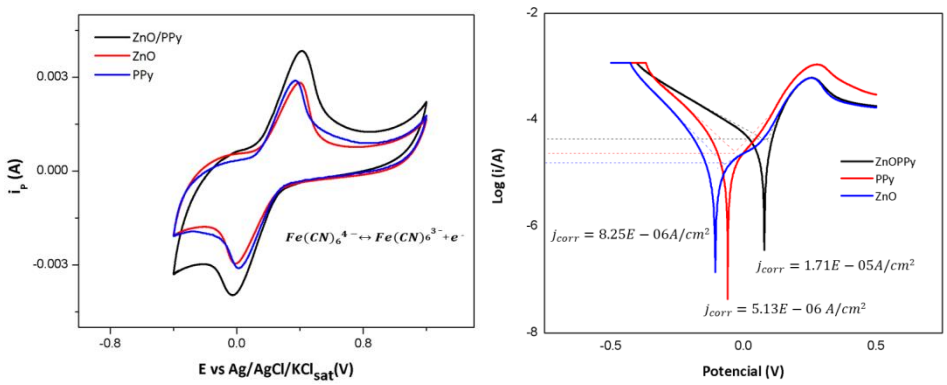


Figura 1. A) Voltametría cíclica de ZnO/PPy, ZnO y PPy bajo irradiación de luz visinle. B) Curvas de polarización de Tafel a 25°C bajo irradiación de luz visible para el ZnO/PPy, ZnO y PPy.

Conclusiones

Mediante las caracterizaciones electroquímicas (CV y curvas de polarización de Tafel) bajo irradiación de luz visible, se determinó que la matriz polimérica de PPy actúa como sensibilizador y donador de electrones en el ZnO reduciendo el Bandgap del ZnO, permitiendo la absorción de luz visible para posteriormente oxidar parcialmente la molécula de 5HMF en productos de alto valor como DFF y HMFA.

Referencias

[1] A.F.J. Morales-leal, J.R. De, C.S. Maldonado, S. Wi, L.B. Casabianca, Graphical abstract SC, "Applied Catal. B, Environ. (2018). doi:10.1016/j.apcatb.2018.11.053.

[2] D.X. Martínez-vargas, J. Rivera, D. La Rosa, , Appl. Catal. A, Gen. 547 (2017) 132–145. doi:10.1016/j.apcata.2017.08.035.

[3] V.M. Ovando-Medina, R.G. López, , Colloid Polym. Sci. 293 (2015) 3459–3469. doi:10.1007/s00396-015-3717-2.

CATALYTIC WET AIR OXIDATION OF 2,4-DICHLOROPHENOL USING Pt/TiO_2-CeO_2 CATALYSTS

José Santiago Arellano Cortaza[1*], M. A. Lunagómez-Rocha[1], H. Pérez-Vidal[1], J. G. Pacheco-Sosa[1], A. Cervantes-Uribe[1], and J. G. Torres-Torres[1].

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Academic Division of Basic Sciences. Cunduacán-Jalpa KM highway 1, Col. La Esmeralda CP. 86690.*
**e-mail: santiagoare26@gmail.com*

Abstract

2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP) is a chlorinated phenolic compound used in industrial processes, in agricultural production and as an herbicide, so there is a recurring presence in bodies of water due to its frequent use. Has caused serious problems of contamination at low concentrations is highly toxic, poorly biodegradable and has carcinogenic properties. Catalytic wet oxidation (CWAO) is a process widely used in the degradation of refractory organic pollutants in high concentrations, which by other treatments are difficult to degrade or eliminate, reducing the severity of the reaction conditions. In this work the main objective was to synthesize catalysts of Pt/TiO_2-CeO_2, varying the content of CeO_2 (1, 3 and 5 % by weight) by the sol-gel method and the Pt at 1 and 2 % by weight by impregnation. The catalysts and supports were analyzed by different characterization techniques, by the physisorption of N_2 it was confirmed that the addition of CeO_2 increases the surface area; by X-ray diffraction, anatase was identified as the phase that predominates in the materials; by transmission electron microscopy, the average metal particle diameter > 2 nm was obtained, favoring the reaction of CWAO; by infrared spectroscopy with pyridine Fourier transform it was observed that CeO_2 is responsible for increasing the concentration of acid sites and by X-ray photoelectron spectroscopy it was found that an abundance ratio in the Pt oxidation states of 51-49 % respectively for Pt^0-Pt^{2+}, favor the degradation of 2,4-DCP in 99 % and abatement of Total Organic Carbon (TOC) of 75 % at 150 minutes of reaction.

Keywords: CWAO, 2,4-DCP, Pt/TiO_2-CeO_2.

Catalizador a base de nanopartículas de níquel para recuperación de aceite mejorada (EOR) bajo condiciones limitadas de hidrógeno

O. Morelos-Santos[1], A. I. Reyes de la Torre[1*], P. Schacht-Hernández[2], J. A. Melo-Banda[1], I. Soto-Escalante[1], B. Portales-Martínez [3], J. M. Domínguez Esquivel[2], M. José-Yacamán[4]

[1] Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prolongación Bahía Aldair, Parque Tecnia y Parque de la Pequeña y Mediana Industria, C.P. 89600, Altamira, Tamaulipas, México.

[2] Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No 152, San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, CDMX, México.

[3] CONACYT, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, Instituto Politécnico Nacional, Calzada Legaría 694, Col. Irrigación, C.P. 11500, Ciudad de México, México.

[4] Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón No 64, Col. Centro, C.P. 78000, San Luis Potosí, S.L.P. México

[*]e-mail del autor de correspondencia: airt22@hotmail.com

Introducción

Los depósitos de crudo ligero se están agotando continuamente y satisfacer la demanda de combustibles es complicado. En este punto, el uso de depósitos de petróleo pesado y betún como fuentes de combustible podría ser una solución para eliminar la crisis energética. Las técnicas EOR mejoran la eficiencia de desplazamiento de aceite en el depósito al reducir la viscosidad del aceite para facilitar el flujo o empujarlo literalmente a través del depósito. Las técnicas EOR pueden clasificarse ampliamente en métodos térmicos (principalmente destinados a aceites pesados y arenas de alquitrán) o no térmicos (normalmente utilizados para aceites ligeros). THAI (Toe-to-heel air injection, termino en inglés) y CAPRI (Catalytic upgrading process in situ, termino en inglés) son procesos importantes en la recuperación térmica [1]. De manera similar, se han informado importantes investigaciones sobre la mejora del petróleo pesado mediante el uso de nanopartículas para aplicaciones de hidrocraqueo in situ para mejorar la recuperación [2, 3], sin embargo, estos estudios no son suficientes y todavía hay problemas de tecnología que aún no están claros y necesitan una mayor investigación, como el alto consumo de H_2, la alta emisión de gases contaminantes y la precipitación/aglomeración de nanocatalizadores. En este trabajo, sintetizamos nanopartículas de níquel (NPs Ni) de aproximadamente 10 nm, estos materiales se evaluaron en la reacción de hidrocraqueo de petróleo crudo pesado en condiciones limitadas de hidrógeno en un rango de concentración de 200 a 2000 partes por millón (ppm). La aplicación de estas nanopartículas ofrece otra opción para la recuperación mejorada de petróleo en condiciones limitadas de hidrógeno, además debido a que por su tamaño nanométrico los catalizadores podrían fluir a través del reservorio.

Metodología experimental

Preparación de nanopartículas. Las NPs Ni se obtuvieron mediante un proceso de reducción química de sales metálicas con algunas modificaciones [4], se disolvieron 0.17 mmol de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ y PVP en etanol (solución de color verde claro). Luego, se disolvieron 1,7 mmol de $NaBH_4$ en etanol y se agregaron gota a gota a la solución (color negro que indicó la reducción de níquel). La reacción se llevó a cabo a 50 ºC durante 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución de nanopartículas se lavó con etanol y agua desionizada varias veces para eliminar las impurezas orgánicas e inorgánicas que podrían afectar la caracterización.

Caracterización de las nanopartículas. Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FT-IR) se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100. La morfología de las NPs Ni se investigó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio Jeol 1230 TEM que opera a un voltaje de aceleración de 120 kV.

Pruebas de actividad catalítica. Se utilizó un reactor por lotes (Parr Instrument Company) para evaluar las nanopartículas con petróleo crudo pesado. El crudo y el catalizador a 100, 500, 1000 y 2000 ppm se colocaron en el reactor y se presionó a 45 $Kg{\cdot}cm^{-2}$ (presión inicial de H_2 al 100%). La reacción se realizó a 380 C (la presión alcanzó 100 Kg cm^{-2}) y 500 rpm durante 1 hora. La alimentación y los productos se caracterizaron de la siguiente manera: análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) se realizaron mediante el método ASTM D 2007-08.

Resultados y discusión

Caracterización de nanopartículas

La Fig. 1 muestra los espectros FT-IR del PVP y las nanopartículas estabilizadas, en el espectro de PVP las bandas en 1493 y 1280 cm^{-1} corresponden al estiramiento C-N. La banda a 1665 cm^{-1} se asigna al enlace C=O [5]. La reducción de las bandas características del PVP (C-N y C=O) pueden ser causadas por la posible adsorción del polímero en la superficie de las nanopartículas de níquel, lo que impide el

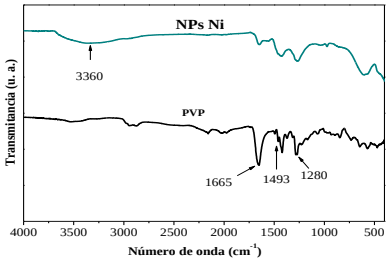


Fig. 1. FT-IR de PVP y NPs Ni

crecimiento para mantener los tamaños nanométricos y permite una solución coloidal estable. La banda a 3360 cm^{-1} se atribuye al enlace O-H porque las nanopartículas se sintetizaron con etanol y generalmente absorben el agua del ambiente [6].

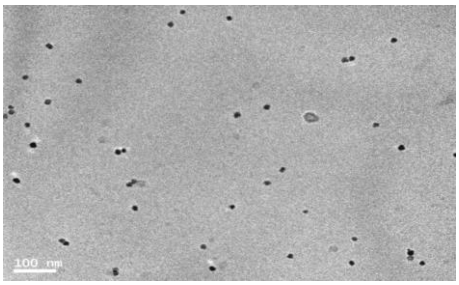


Fig. 2. Imagen TEM de las NPs Ni.

El tamaño y la forma de las nanopartículas se ilustran en la Fig. 2, se observan partículas esféricas, el rango de tamaños de partículas está entre 8-12 nm, con un tamaño promedio de aproximadamente 10 nm.

La difracción de rayos X determino que se obtuvo Ni con una estructura tetragonal. La microscopia de alta resolución se realizó en una sola partícula y la medición de la distancia interplanar correspondió a níquel con estructura tetragonal [7].

Hidrocraqueo catalítico de crudo pesado.

Para todas las reacciones, las condiciones se establecieron en 60 minutos (tiempo de reacción), 380 °C, 45 $kg \cdot cm^{-2}$ (presión inicial de H_2 al 100%), 500 rpm (agitación) y una baja proporción de hidrógeno/materia prima de aproximadamente 0.017 kg / kg. Durante los experimentos, la presión aumentó hasta alcanzar un valor máximo de 100 $kg \cdot cm^{-2}$ (aproximadamente) a 380 °C, este aumento se debió a la expansión térmica, así como a los procesos de craqueo que causan la formación de productos gaseosos. Posteriormente, la presión del sistema mostró una disminución al transcurrir el tiempo de reacción; debido al consumo de hidrógeno. Los resultados de SARA mostraron un aumento en las fracciones de saturados y aromáticos, y una disminución en el contenido de asfaltenos a medida que aumentaba la concentración de catalizador. La reacción con la mayor cantidad de catalizador (2000 ppm) fue la de mayor conversión (24% aproximadamente), esto se explica por la transformación de los asfaltenos en resinas, resinas transformadas en aromáticos y aromáticos transformados en saturados [8]. Otros resultados obtenidos fueron la disminución de la viscosidad y reducción del contenido de azufre.

Conclusiones

En este estudio se sintetizaron nanopartículas de níquel mediante el método de reducción química coloidal con un tamaño de aproximadamente 10 nm. El análisis FT-IR permitió establecer que existe una interacción del polímero con la superficie de las partículas que impide el crecimiento y la aglomeración. La evaluación catalítica de las nanopartículas se investigó en una reacción de hidrocraqueo utilizando un reactor por lotes en condiciones limitadas de hidrógeno, se encontró que el crudo pesado se transformó en un producto más ligero por la acción de las nanopartículas. El nanocatalizador promovió la conversión de asfaltenos en 24 % aproximadamente. Por lo tanto, este trabajo ofrece otra alternativa para la recuperación mejorada de aceite ya que el catalizador permanece activo mientras se suministran calor e hidrógeno.

Agradecimientos

Agradecemos a CONACyT-SENER HIDROCARBUROS (proyecto No. 177007) y al Tecnológico Nacional de México (proyecto No. 6447.18-P) por la asistencia financiera. Los autores agradecen también a: Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) -Centro de Investigación en Petroquímica, Centro de Microscopía Avanzada Kleberg (UTSA) e Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Oscar Morelos agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (562038/297199).

Referencias

1. Hart. J Petrol Explor Prod Technol, 4, 427-437 (2014).
2. S. Alkhaldi, M. M. Husein. Energy Fuels, 28, 643-649 (2014).
3. R. Hashemi, N. N. Nassar, P. Pereira-Almao. Energy Fuels, 27, 2194-2201 (2013).
4. K. Nouneh, M. Oyama, R. Díaz, M. Adb-Lefdil. J. Alloys Compd., 509, 5882-5886 (2011).
5. B.H. Stuart. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley, Chichester, West Sussex, England, (2004).
6. M. Salavati-Niasari, F. Davar, Z. Fereshteh. J. Alloys Compd., 494, 410-414 (2010).
7. A. Roy, V. Srinivas, S. Ram, J. A. De Toro, J. P. Goff. Journal of Applied Physics, 100, 94307 (1-8) (2006).
8. M. Lam-Maldonado, J.A. Melo-Banda, D. Macias-Ferrer, B. Portales-Martínez, J.M. Dominguez, R. Silva-Rodrigo, U. Páramo-García, J.M. Mata-Padilla, Transition metal nanocatalysts by modified inverse microemulsion for the heavy crude oil upgrading at reservoir, (2018). doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.052.

VII CONGRESO INTERNACIONAL &
XVI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS, CMC 2019

Nickel nanoparticles-based catalyst for Enhanced Oil Recovery (EOR) under limited hydrogen conditions

O. Morelos-Santos[1], A. I. Reyes de la Torre[1*], P. Schacht-Hernández[2], J. A. Melo-Banda[1], I. Soto-Escalante[1], B. Portales-Martínez [3], J. M. Domínguez Esquivel[2], M. José-Yacamán[4]

[1] Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prolongación Bahía Aldair, Parque Tecnia y Parque de la Pequeña y Mediana Industria, C.P. 89600, Altamira, Tamaulipas, México.

[2] Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No 152, San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, CDMX, México.

[3] CONACYT, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, Instituto Politécnico Nacional, Calzada Legaría 694, Col. Irrigación, C.P. 11500, Ciudad de México, México.

[4] Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón No 64, Col. Centro, C.P. 78000, San Luis Potosí, S.L.P. México

[*]e-mail del autor de correspondencia: airt22@hotmail.com

Introduction

Deposits light crude oil are depleting continuously and satisfy the demand for fuels is complicated. In this point, the use of reservoirs heavy oil and bitumen as fuel resources could be a solution to eliminate the energy crisis. EOR techniques improve oil displacement efficiency in the reservoir by reducing the viscosity of the oil to ease flow or by literally pushing it through the reservoir. EOR techniques can be broadly classified into either thermal (primarily intended for heavy oils and tar sands) or non-thermal (normally used for light oils) methods. THAI (Toe-to-heel air injection) and CAPRI (Catalytic upgrading process in situ) are important processes in thermal recovery [1]. Similarly, important investigations on the improvement of heavy oil using nanoparticles for hydrocracking applications in-situ in the reservoir to enhance recovery have been reported [2, 3], however, these studies are not enough and there are still technology issues that remain unclear and need further exploration, such as high H_2 consumption, high emission of polluting gases and precipitation/agglomeration of nanocatalyst. In this work, we produced nickel nanoparticles (Ni NPs) of approximately 10 nm, these materials were evaluated in the hydrocracking reaction of heavy crude oil under limited hydrogen conditions at a concentration range of 200 to 2000 parts per million (ppm). The application of these nanoparticles offers another option for Enhanced Oil Recovery in hydrogen limited conditions, in addition, because of its nanometric size, the catalysts could flow through the reservoir.

Experimental section

Preparation of nanoparticles. The Ni NPs were obtained by metal salts chemical reduction process with modifications [4] as follows, 0.17 mmol of $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ and PVP were dissolved in ethanol (light-green color solution). Then, 1.7 mmol of $NaBH_4$ was dissolved in ethanol and added dropwise to the solution (color turned black, indicating the nickel reduction). The reaction was carried out at 50 °C for 1 hour. After cooling down to room temperature, the nanoparticles solution was washed with ethanol and deionized water for several times to eliminate organic and inorganic impurities that could affect the characterization.

Characterization of nanoparticles. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were obtained in a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer. The morphology of the Ni NPs was investigated by transmission electron microscopy (TEM) with a Jeol 1230 TEM microscope operating at an accelerating voltage of 120 kV.

Catalytic activity tests. A batch reactor (Parr Instrument Company) was used to evaluate the nanoparticles with heavy crude oil. For every experiment, crude and the catalyst at 100, 500, 1000 and 2000 ppm were placed into the reactor and pressured at 45 $Kg{\cdot}cm^{-2}$ (initial 100% H_2 pressure). The reaction was performed at 380 ˚C (pressure reached 100 $Kg{\cdot}cm^{-2}$) and 500 rpm during 1 hour. Feed and products were characterized as follows: saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) analysis was performed by the ASTM D 2007-08 method.

Results and discussion

Nanoparticles characterization

The surface chemistry on the Ni NPs with the stabilizing agent was characterized by FT-IR spectroscopy. Fig. 1 shows the spectra of PVP and stabilized nanoparticles, in the PVP spectrum the bands at 1,493 y 1,280 cm^{-1} correspond to C-N stretching. The band at 1,665 cm^{-1} is assigned to C=O bond [5]. The characteristic peaks of the polymer in the nanoparticles were significantly overlapped. The reduction of the characteristic bands of

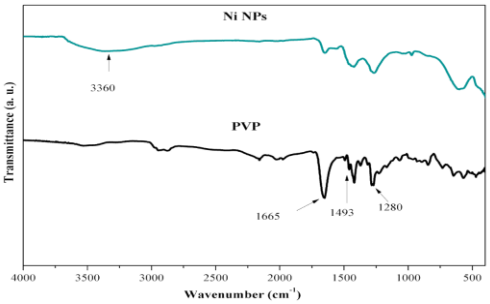


Fig. 1. FT-IR spectrum of PVP and Ni NPs.

the PVP (C-N and C=O) may be caused by possible adsorption of the polymer onto the nickel nanoparticles surface, which prevents the growth to maintain nanometric sizes and allows a stable colloidal solution. The band at 3,360 cm^{-1} is attributed to O-H bond because nanoparticles were synthesized using ethanol and generally absorb water from the environment [6].

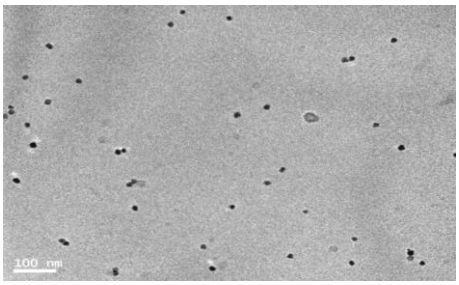


Fig. 2. TEM image of Ni NPs.

The size and shape of the nanoparticles are illustrated in Fig. 2, spherical particles are observed, the range of particle sizes is between 8-12 nm, with an average size of approximately 10 nm.

The X-ray diffraction determined that Ni presented a tetragonal structure. The high-resolution transmission electron microscopy was performed in a single particle and the measurement of the interplanar distance corresponded to the tetragonal Ni [7].

Catalytic hydrocracking of heavy oil

For all the reactions the conditions were set in 60 minutes (reaction time), 380 °C, 45 $kg \cdot cm^{-2}$ (initial 100% H_2 pressure), 500 rpm (stirring) and low hydrogen/feedstock ratio of approximately 0.017 kg/kg. During the experiments, the pressure was increasing until reaching a maximum value of 100 $kg \cdot cm^{-2}$ (approximately) at 380 °C, this increase was due to the thermal expansion as well as the cracking processes that cause the formation of gaseous products. Subsequently, the system pressure showed a decreasing through reaction time; by hydrogen consumption with an upgrading of the feedstock. The SARA results showed an increase in the saturates and aromatics fractions, and, a decrease in asphaltene content as the concentration of catalyst increased. The reaction with the largest amount of catalyst (2000 ppm) was the best reducing it (24 % approximately), this is explained by the transformation of asphaltenes into resins, resins transformed into aromatics, and aromatics transformed into saturated [8]. Other results obtained were the decrease in viscosity and reduction of the sulfur content.

Conclusions

In this study, nickel nanoparticles were synthesized by the colloidal chemical reduction method with a size of approximately 10 nm. The FT-IR analysis allowed to establish that there is an interaction of the polymer on the surface of the particles that prevents the growth and agglomeration. The catalytic evaluation of the nanoparticles was investigated in a hydrocracking reaction using a batch reactor at limited hydrogen conditions, it was found that the heavy crude was transformed into a lighter product by the action of the nanoparticles. The nanocatalyst promoted the conversion of asphaltenes by approximately 24%. Therefore, this work offers another alternative for the Enhanced Oil Recovery since catalyst remains active while heat and hydrogen are supplied.

Acknowledgments

We are grateful to CONACyT-SENER HIDROCARBUROS (project No. 177007) and Tecnológico Nacional de México (project No. 6447.18-P) for the financial assistance. The authors thank also to: Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM)-Centro de Investigación en Petroquímica, Kleberg Advanced Microscopy Center (UTSA) and Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Oscar Morelos thanks to National Council of Science and Technology (CONACYT) for the scholarship granted (562038/297199).

References

1. Hart. J Petrol Explor Prod Technol, 4, 427-437 (2014).
2. S. Alkhaldi, M. M. Husein. Energy Fuels, 28, 643-649 (2014).
3. R. Hashemi, N. N. Nassar, P. Pereira-Almao. Energy Fuels, 27, 2194-2201 (2013).
4. K. Nouneh, M. Oyama, R. Díaz, M. Adb-Lefdil. J. Alloys Compd., 509, 5882-5886 (2011).
5. B.H. Stuart. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley, Chichester, West Sussex, England, (2004).
6. M. Salavati-Niasari, F. Davar, Z. Fereshteh. J. Alloys Compd., 494, 410-414 (2010).
7. A. Roy, V. Srinivas, S. Ram, J. A. De Toro, J. P. Goff. Journal of Applied Physics, 100, 94307 (1-8) (2006).
8. M. Lam-Maldonado, J.A. Melo-Banda, D. Macias-Ferrer, B. Portales-Martínez, J.M. Dominguez, R. Silva-Rodrigo, U. Páramo-García, J.M. Mata-Padilla, Transition metal nanocatalysts by modified inverse microemulsion for the heavy crude oil upgrading at reservoir, (2018) doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.052.

CONVERSIÓN CATALÍTICA DE 5-HMF: EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LA ZEOLITA FAU

Nathalia Ramírez Bocanegra[1], *David Alejandro De Haro Del Río*[1*], *Javier Rivera de la Rosa*[1], *Carlos Javier Lucio Ortiz*[1], *Pablo Cubillas González*[2], *H. Chris Greenwell*[2], *Verónica E. Badillo Almaráz*[3]
[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 64451, México.*
[2]*Durham University, Department of earth Sciences, Durham, DH1 3LE, United Kingdom*
[3]*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares ININ, Departamento de sistemas nucleares, México-Toluca S/N (km. 36.5), Edo. de México, 52750, México.*
**david.dharodlr@uanl.edu.mx*

RESUMEN
En este trabajo se prepararon zeolitas FAU variando la relación molar Si/Al (4, 5 y 6) y el tiempo de cristalización (4, 6 y 8 h), para obtener estructuras porosas jerarquizadas sin utilizar agentes directores de estructura (SDA por sus siglas en inglés). Se depositaron partículas bimetálicas de Pd-Ru y Pt-Ru (1 % p/p) sobre la superficie de las zeolitas empleando el método de impregnación por humedad incipiente. Los resultados de las caracterizaciones indicaron que empleando bajas relaciones de Si/Al se favorece la actividad catalítica. También, el mayor tiempo de cristalización tuvo un efecto positivo en el área superficial, distribución de tamaño de partícula homogénea y cristalinidad. Se investigó el desempeño catalítico en la reacción de esterificación de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) para producir 5-acetoximetilfurfural (AcMF). Las máximas conversiones de 5-HMF 87.28% y 84.22%, fueron alcanzadas empleando la zeolita con relación Si/Al=5 y 8 h de cristalización (Y-5-8h), y con las partículas bimetálicas Pd-Ru sobre la misma zeolita, respectivamente. La mayor selectividad hacia el AcMF 71.29% fue lograda con la zeolita Y-5-8h, seguido por el catalizador bimetálico Pd-Ru/Y-5-8h con 60.42%. Además, la interacción entre las propiedades del soporte zeolítico y los catalizadores bimetálicos tuvieron un rol importante, particularmente el Pd que presentó la mayor concentración de metal en la superficie de la zeolita.

INTRODUCCIÓN
El desarrollo de procesos eficientes, limpios y amigables con el ambiente ha sido el principal desafío a nivel mundial en los últimos años [1]. En los procesos catalíticos heterogéneos se consideran diversos afctores que afectan su eficiencia, uno de los principales es el catalizador, cuya síntesis ha ssido el principal foco de investigación por décadas [2], con el objetivo de obtener materiales con propiedades que permitan tener mayores selectividades y conversiones, tasas de difusión favorables, resistencia al envenenamiento, bajo requerimiento energético, entre otros [3]. El desempeño de catalizadores metálicos soportados está definido principalmente por las propiedades inherentes del metal y las características estructurales del soporte poroso. Las zeolitas han sido ampliamente estudiadas como soportes de catalizador en diferentes reacciones catalíticas y han demostrado ser un material versátil con propiedades extraordinarias como porosidad, acidez y área superficial [4]. Las zeolitas jerárquicamente estructuradas combinan dos o más tipos de porosidad, lo que les permite conservar la microporosidad intrínseca y también tener tasas de difusión favorables de materiales mesoporosos. Sin embargo, las zeolitas jerárquicas son sintetizadas principalmente utilizando agentes directores de estructura (SDA por sus siglas en inglés), que deriva en procesos costosos y contaminantes. Debido a que las propiedades de las zeolitas pueden ser modificadas por medio de la variación de los diferentes parámetros de síntesis como el tiempo de cristalización y la relación molar Si/Al, es posible desarrollar rutas de síntesis alternativas libres de SDA [5]. Las reacciones catalíticas heterogéneas para la obtención de productos químicos de alto valor han sido muy populares en años recientes, en particular el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es un producto de alto interés para la producción de una amplia variedad de aditivos químicos y biocombustibles. El objetivo de esta investigación fue el estudio del desempeño de las zeolitas como soportes de catalizador en una reacción catalítica heterogénea, donde la acidez y el área superficial de las zeolitas tienen gran impacto en la esterificación de 5-HMF y pueden sser relacionadas con los parámetros de síntesis, dependiendo del mecanismo de reacción pueden obtenerse diferentes productos, algunos de los cuales con alto valor industrial como el 5-acetoximetilfurfural (AcMF), que es considerado com un compuesto químico plataforma similar al 5-HMF pero con múltiples ventajas a nivel industrial, como estabilidad, baja reactividad y fácil recuperación, además este puede ser transformado in otros productos de alto valor y biocombustibles [6].

METODOLOGÍA
La síntesis de zeolita faujasita se realizó por el método hidrotermal convencional, empleando $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98%, Aldrich) como precursor de óxido de aluminio, Sílice coloidal (Ludox HS-40, 40% p/p, Aldrich) como precursor de óxido de silicio y de NaOH (98%, Sigma-Aldrich) como agente mineralizante. El gel resultante fue puesto en agitación mecánica (600 rpm) durante 24 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo el denominado "Milky" gel con composición $8Na_2O{:}XAl_2O_3{:}10SiO_2{:}400H_2O$, donde se varió la cantidad de Al_2O_3 para obtener tres diferentes relaciones Si/Al (4,5 y 6), el gel fue posteriormente transferido a un recipiente de teflón y calentado a 100 °C durante 4, 6 y 8 h. El material obtenido en forma de polvo fue recuperado por centrifugación y secado a 100 °C durante 24 h. Los materiales sintetizados fueron

caracterizados por las técnicas DRX, fisisorción de nitrógeno, MEB y FTIR. Se dispersaron partículas de Pd-Ru y Pt-Ru sobre la superficie del material por medio del método de impregnación por humedad incipiente. Las zeolitas impregnadas fueron activadas por calcinación y reducidas en una atmósfera de H_2. Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por los métodos de ICP-MS y MET. La esterificación catalítica de 5-HMF fue llevada a cabo en un reactor por lotes, bajo condiciones de operación predeterminadas [7]. Los productos de la reacción fueron analizados CG-MS.

RESULTADOS

Las conversiones de 5-HMF y la selectividad hacia AcMF más altas fueron alcanzadas empleando la zeolita Y-5-8h y el catalizador bimetálico Pd-Ru soportado sobre Y-5-8h (Pd-Ru/Y-5-8h), con valores de 87.38 y 84.23% para la conversión y 71.29 y 60.42% para la selectividad respectivamente. La zeolita Y-5-8h sintetizada mostró las características más favorables para la reacción catalítica, ésta fue sintetizada con el tiempo de cristalización más largo (8 h), presentó la relación Si/Al más baja (1.78) y un área superficial alrededor de 537 cm^3g^{-1}. Los catalizadores de Pd-Ru mostraron mayor actividad catalítica que los catalizadores de Pt-Ru, y además presentaron selectividades hacia el producto de interés (AcMF) más altas, los resultados son presentados en la **Figura 1.** Los resultados obtenidos permitieron determinar la estrecha relación que existe entre los parámetros de síntesis de la zeolita, sus características estructurales, morfológicas y fisicoquímicas y la actividad catalítica en la reacción de esterificación de 5-HMF, las principales características del catalizador Pd-Ru/Y-5-8h se muestran en la **Figura 2**.

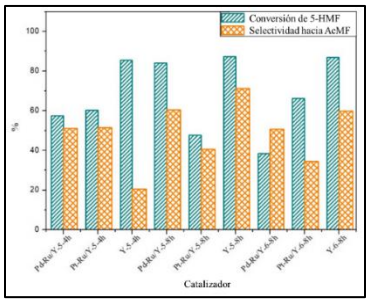


Figura 2. Actividad catalítica

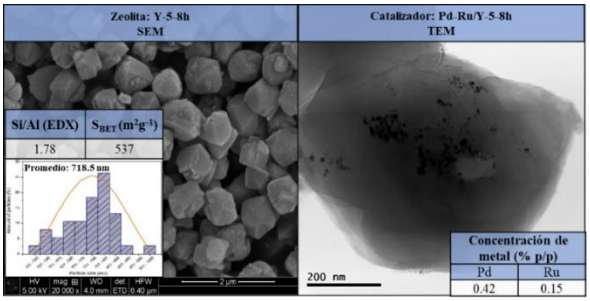


Figura 1.Izquierda: Micrografía SEM de la zeolita Y-5-8h, Derecha: Micrografía TEM del catalizador soportado sobre la zeolita Y-5-8h

CONCLUSIONES

Los materiales zeolíticos preparados mostraron características cristalinas, texturales y morfológicas bien definidas según las técnicas de caracterización indicadas. La variación de la relación Si/Al favoreció la formación de mesoporos en los materiales, logrando una estructura porosa jerárquica sin el uso de SDA. Por otra parte, se observó un aumento en los valores de área superficial con el aumento de la relación Si/Al. Las nanopartículas bimetálicas de Pd-Ru y Pt-Ru se impregnaron y dispersaron con éxito en la superficie de las zeolitas. La relación Si/Al jugó un papel en la transformación catalítica del 5-HMF, una relación menor Si/Al favorece la actividad catalítica del material, presentando un 87% en la conversión y un 71% en la selectividad hacia AcMF. Además, los catalizadores soportados Pd-Ru /Y-5-8h exhibieron la mayor actividad catalítica, esto podría explicarse por la acidez inherente del soporte zeolítico y su sinergia con el Pd. Sin embargo, la zeolita cruda mostró la mayor actividad catalítica tanto como catalizador y como soporte, este comportamiento probablemente se atribuye a la presencia de sitios ácidos, la porosidad y las características estructurales del material. El rendimiento catalítico de los catalizadores bimetálicos puede verse afectado por factores como el bloqueo de los canales de los poros, la pérdida de área superficial y de accesibilidad a los sitios ácidos, debido a la presencia de las partículas metálicas.

REFERENCIAS

[1] R. A. Sheldon, “Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016.
[2] I. Arends, R. Sheldon, U. Hanefeld, I. Arends, and U. Hanefeld, *Introduction: Green Chemistry and Catalysis*. 2007.
[3] R. Srivastava, “Synthesis and applications of ordered and disordered mesoporous zeolites: Present and future prospective,” *Catal. Today*, vol. 309, pp. 172–188, 2018.
[4] J. Weitkamp, “Zeolites and catalysis,” *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 1, pp. 175–188, 2000.
[5] M. Hartmann, “Hierarchical zeolites: A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 44, pp. 5880–5882, 2004.
[6] Y. Zhang, J. Zhang, and D. Su, “5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion,” *J. Energy Chem.*, vol. 24, no. 5, pp. 548–551, 2015.
[7] H. Fabio Pérez-Bustos *et al.*, “Synthesis and characterization of bimetallic catalysts Pd-Ru and Pt-Ru supported on γ-alumina and zeolite FAU for the catalytic transformation of HMF,” *Fuel*, vol. 239, no. September 2019, pp. 191–201, 2018.

COMPARISON OF KETOROLAC DEGRADATION BY PHOTOCHEMICAL AND PHOTOCATALYTIC PROCESSES

Mario Edwin Tlalacalco Nuñez[1], Marcos Iván Bravo Vallejo[1], *Raúl Alejandro Luna Sánchez[1], Carolina Solis Maldonado[1], Nayeli Ortiz Silos [1], Luis Enrique Bule Hernández[1], Brenda Berenice Zermeño Reséndiz[2], Edgar Moctezuma[2]

[1]*Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas campus Poza Rica - Tuxpan. Prolongación Venustiano Carranza S/N Col. Revolución, Poza Rica, Ver. 93390, México.*
[2]*Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Dr. Manuel Nava No. 6 – Zona Universitaria, C.P. 78210. San Luis Potosí, S.L.P., México. Tel.*

**raluna@uv.mx*

Introduction

Access to a safe water supply is a human right. However, with population growth, global warming and pollution due to human activity, is increasingly threatened. At present, more than one billion people do not have access to drinking water [4].
Water is a limited natural resource, increasingly deteriorated due to increased development and industrialization. The production of chemical products has been increasing and with it the number of compounds considered potentially dangerous for the environment and human health [3].
In recent years, the so-called emerging pollutants (or micro contaminants) have aroused considerable interest. They are compounds of diverse origin and chemical nature, whose presence and consequences in the environment have gone unnoticed. They are present in waters at low concentrations of ng / L to µg / L and are considered very harmful to human health and the environment, since they can cause various effects on organisms, such as chronic toxicity, endocrine disruption and bioaccumulation [5].
They are considered emerging because they are not yet regulated, or are being subject to a regulatory process [2]. These compounds can be classified into six groups: brominated flame retardants, chlorinated paraffins, polar pesticides, perfluorinated compounds, drugs and personal hygiene products and drugs [5].
Advanced oxidation processes (PAO's) have shown great promise in the purification and treatment of water, including the destruction of natural toxins, contaminants of emerging concerns, pesticides and other deleterious contaminants [4]. A common feature of these processes is that they are based on "the production of hydroxyl radicals (OH•)" [1].

Experimental Methodology

The Photocatalytic degradation of ketorolac was carried out in two Batch reactors, the first artificial light irradiated with ultraviolet lamps and the second irradiated with natural light through the sun. KT solutions with concentrations of 10, 20 and 40 ppm were prepared from the stock solution (100 ppm) to perform the photochemical and photocatalytic degradation tests of KT (Sigma-Aldrich®). The first reaction system consists of an annular stainless steel cylinder 80 cm high and 37 cm in diameter with mirror finish walls on the inside and 4 Purikor UV lamps of 16 W held vertically to the walls and located Equidistant from each other (figure 1), the second reaction system consists of a stirring grid, a beaker and a magnetic stirrer (figure 2). In the photochemical tests, each solution was placed in their reaction systems that operate as a Batch reactor in constant agitation and irradiated with their respective light sources. The reaction solutions are stirred by means of a magnetic stirrer at 500 rpm, with the aim that the catalyst is suspended in the solution. The photocatalytic experiments were carried out using titanium dioxide (TiO2) Evonik-Degussa P25 as catalyst (0.125 and 0.25 g / each 250 mL of solution) with a concentration of 10 ppm of KT, as well as obtaining the equilibrium time of the catalyst at the concentration of 20 ppm under conditions of complete darkness and agitation. The degradations of KT were carried out at different concentrations (10.20 and 40 ppm). In both tests, the behavior of the reaction was monitored by taking samples of 5 mL of the reaction solution at different times (0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 and 180 minutes) that were subsequently filtered and stored in vials. amber for further analysis. The reaction samples were analyzed by Jenway UV-vis model 7305 spectroscopy with double-beam Xenon lamps using 3.5-mL quartz cells with an optical path of 10 mm. High-performance liquid chromatography was also used CLAR resolution (Thermo Scientific Model Surveyor) The mobile phase was a binary mixture of acetonitrile-methanol (50:50). The highest absorbance was at 324 nm. With the obtained data, the kinetic parameters were calculated.

Results and Discussion

The photochemical effect on the degradation of ketorolac was null in both reaction systems. From the photocatalytic experiments an optimum catalyst mass (0.25 g TiO2 in 250 mL) was obtained because it was the catalyst load that achieved a higher percentage of degradation, the catalyst equilibrium time is reached at 30 minutes since that from this time on ketorolac concentration remains constant at the end of the test. The degradations of ketorolac at 10, 20 and 40 ppm show a decrease in the concentration of the contaminant with the passage of time. Figure 3 shows the comparison between photocatalytic degradations at 40 ppm with artificial light and natural light. The order of reaction by the integral method was adjusted to order 1.

a) b)

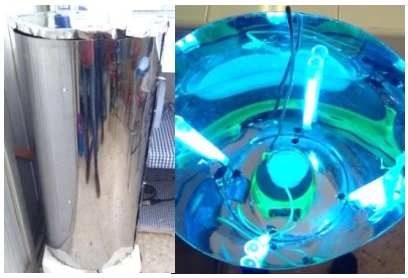


Fig. 1 Artificial reaction system.



Fig. 2 Natural reaction system.

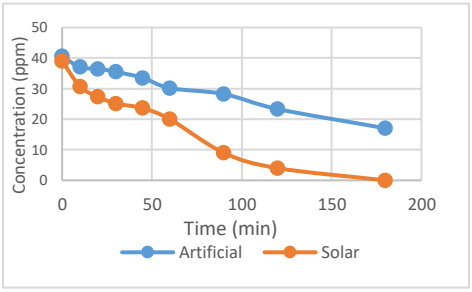


Fig. 3 Comparison of photocatalytic solar and artificial degradation at 40 ppm.

Conclusions

It was possible to degrade the ketorolac molecule through the process of solar and artificial photocatalysis. When using TiO2 (Degussa-P25) as a catalyst in the presence of sunlight, an average of 98% degradation was obtained by UV-vis spectrophotometry analysis, 100% conversion by HPLC analysis and 71% mineralization. through the analysis of total organic coal. When using TiO2 (Degussa-P25) as a catalyst in the artificial photocatalytic degradation, an average of 67.2% degradation was obtained by UV-vis spectrophotometry analysis, 96.6% conversion by HPLC analysis and 38.3% mineralization by analysis of total organic carbon. The amount of optimum catalyst mass for the solar photocatalytic degradation of KT corresponds to 0.25 g in 250 mL of solution for both reaction systems. Also, it was observed that TiO2 catalyst reaches its equilibrium point with the contaminant at 30 min of reaction.

References

1.Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. &Marotta, R. (1999). “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”. Catalysis Today, 53, pp. 51-59.
2.Barceló, D. & López de Alda, M.J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona).
3.Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. & Matsuura, T. (2009). A review of theeffects of emerging contaminants en wastewater and options for their removal. Desalination, 239 (1-3), 229-246.
4.O'shea K. &Dionysios D. (August 2, 2012). Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. The Journal of Physical Chemistry Letters, 3, 2112−2113.
5.Virkutyte, J., Varma, R.S. & Jegatheesan, V. (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London.

Efecto de compensación en catalizadores Cu-zeolitas durante la RCS de NO con NH_3

Gabriela I. Hernández-Salgado[1], Gustavo A. Fuentes[2].

[1]*Universidad A. Metropolitana-Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Sección, 09310 Iztapalapa, CDMX.*
**e-mail: gfuentes@xanum.uam.mx*

Introducción

La ecuación de Arrhenius se expresa comúnmente en la forma $\ln k = \ln ko - \frac{Ea}{RT}$, donde k es la constante de reacción, ko y Ea son respectivamente el factor pre-exponencial (factor de frecuencia) y la energía de activación determinados experimentalmente, y T es la temperatura del catalizador. Constable fue el primero en observar que existía una relación lineal entre ln A y Ea durante la deshidratación alcohol etílico en 1925 [1], y Cremer utilizó el término "efecto de compensación" para denominar este comportamiento [2]. Este tipo de tendencias lineales se han reportado para una serie de reacciones catalíticas heterogéneas , como la hidrogenación y craqueo de aromáticos y la hidrogenólisis de alcanos [3,4]. En las reacciones catalizadas, la compensación se observa cuando se modifica la naturaleza del catalizador, cuando se cambia el reactivo y/o se modifican presiones de los reactivos o productos. Además, para una única reacción, se puede encontrar más de una recta de compensación con los datos cuando se utilizan catalizadores de actividad muy diferente. Los sistemas de reacción con parámetros de Arrhenius que se encuentran cerca de una sola línea comparten probablemente el mismo tipo de estado y mecanismo de transición. Un cambio en cualquiera de los dos, ocasionado por la alteración de la composición del catalizador llevará a otra, característica de un estado de transición diferente [4]. Estas consideraciones, sin embargo, siguen siendo especulativas. La pregunta central es ¿Qué hace que la energía de activación cambie cuando se varía el reactivo o el catalizador? Algunos investigadores [5,6] han propuesto que es el resultado de errores estadísticos y experimentales, mientras que otros han argumentado que es una consecuencia directa de la ecuación de Arrhenius. Varios estudios han intentado demostrar que el efecto surge de procesos dinámicos, pero en general, su interpretación sigue siendo controversial.

Encontramos que los catalizadores Cu/CHA para RCS de NO con NH_3 presentan un efecto de compensación. Para esta reacción, calculamos la constante de reacción suponiendo una cinética de primer orden con respecto al NO [7]. La composición de los catalizadores se varió, mientras que la composición de la corriente de alimentación se mantuvo constante.

Metodología experimental

Se sintetizaron SSZ-13 y SSZ-39 usando un procedimiento similar al descrito por Zones y el grupo de Lobo, para obtener un material con una relación Si/Al= 12 [8–10]. Posteriormente se realizó el intercambio de iones de cobre usando soluciones de Cu $(CH_3COO)_2 * H_2O$ a distintas concentraciones y obteniendo tres catalizadores con diferentes contenidos de Cu para la estructura CHA (1.2Cu/SSZ-13, 2.12/Cu-SSZ-13 y 14/CuSSZ-13) y un catalizador con la estructura AEI (1.4/Cu-AEI). La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor tubular. Se utilizaron 150 mg de catalizador y una velocidad espacial de 120,000 $cm^3/g*h$. La mezcla de alimentación contenía 500 ppm de NO, 500 ppm de NH_3, 2.5 % de O_2 y N_2 en balance. La temperatura de reacción se incrementó desde 150 hasta 600 °C. Para el análisis de los reactivos y productos se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo FTIR (Bruker Tensor 27) equipado con una celda de gas con un volumen de 190 cm^3 y un analizador de quimioluminiscencia de NO/NOx (CLD 70S ECO PHYSICS) conectados en línea al reactor.

Resultados y discusión

En la figura 1 se presenta la conversión de NO en función de la temperatura de reacción. Se observa que la RCS se lleva a cabo sólo en sitios de Cu, ya que la zeolita por sí misma no contribuye directamente en la actividad catalítica. También, se muestra que la actividad incrementa como función del contenido de Cu, ya que cuando se intercambió Cu en la SSZ-13 la actividad aumentó de manera importante. Se puede observar que cada catalizador desde el inicio de la reacción (150°C) presenta una conversión de NO aproximada de ~20% y alcanza 100% a partir de 250-450°C. Para el caso del contenido mas bajo de cobre con la estructura CHA (1.2/SSZ13), se tiene una mayor temperatura de encendido de la reacción (~225°C). Este tipo de comportamientos de reacción están relacionados con la manera en la que el Cu está posicionado dentro de la estructura CHA. Gao et. al. menciona que, a bajos contenidos de Cu, los iones Cu^{2+} se encuentran colocados cerca de los anillos 6DR propios de la estructura CHA mediante enlaces tipo Cu-O. Cuando aumenta la carga de Cu, algunos iones de Cu^{2+} se encuentran localizados dentro de la gran cavidad (además de los anillos 6DR), donde al llegar los gases de reacción como NO y NH_3 se convierten en sitios disponibles para la reacción RCS. Cabe mencionar que la zeolita con estructura AEI y con contenido de cobre de 1.42% tiene un comportamiento similar en la zona de baja temperatura (150 -300°C) al catalizador SSZ-13 con 14%Cu. Esto nos indica que, aunque existen similitudes estructurales la reacción de RCS se lleva a cabo de manera diferente en los sitios Cu y que la estructura AEI confiere mayor reactividad al Cu a contenidos similares del mismo. Los resultados de energía de activación y factor preexponencial se muestran en la Figura 2, verificándose la existencia de

compensación. Los valores inferiores de Ea corresponden a catalizadores con la misma estructura tipo CHA, pero con diferente contenido de Cu. No se observa una correlación con el contenido de Cu, probablemente debido a diferencias estructurales en las especies de Cu formadas en la zeolita. También, se observa que el catalizador con 1.42%Cu y estructura tipo AEI presenta un valor de energía de activación mayor a la estructura CHA (26 kcal/mol), pero en la misma línea, sugiriendo la existencia de similitud mecanística. Este resultado sugiere que el cambio en la concentración de los centros activos, en este caso, un aumento en el número de los centros activos de Cu en el catalizador podría causar la diferencia en la energía de activación presentada en la Fig. 2. Parece que el efecto de compensación es sensible a la estructura de estos catalizadores, pero aún no es clara la relación con el mecanismo de la reacción.

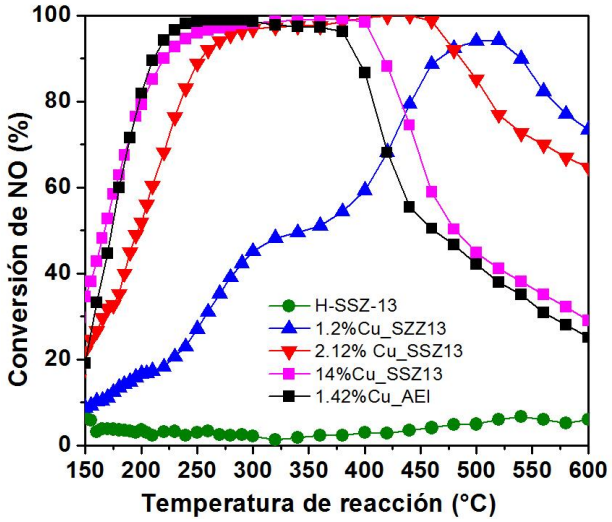


Figura 1. RCS de NO con catalizadores con diferentes contenidos de Cu. Condiciones de reacción: 500 ppm de NO, 500 ppm de NH_3, 2.5% de O_2 y N_2 en balance.

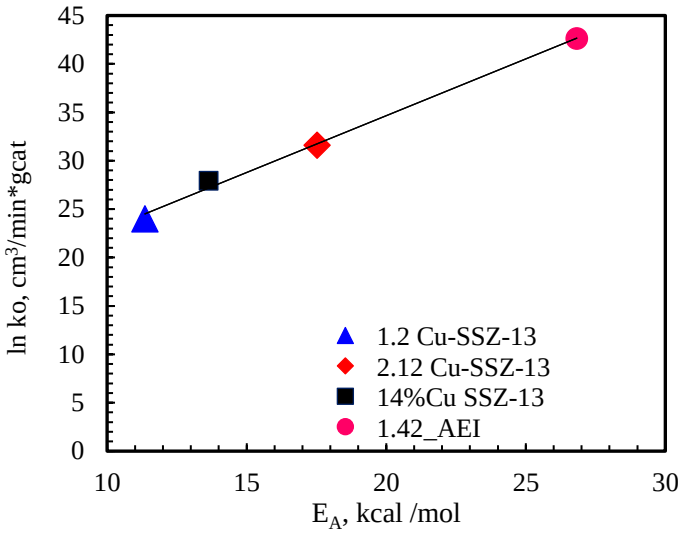


Figura 2. Efecto de compensación en catalizadores Cu-Zeolitas utilizados en RCS de NO con NH_3

Conclusiones

Se determinó la existencia del efecto de compensación para la reacción de RCS de NO_x con NH_3 catalizada por zeolitas de poro pequeño intercambiados con Cu. Para ello se calcularon los parámetros cinéticos Ea y ko. Según nuestras pruebas catalíticas, la reacción sólo se lleva a cabo en sitios Cu y observamos que la estructura de las zeolitas CHA y AEI afecta tanto la actividad catalítica de esos sitios como el efecto de compensación, esto a pesar de que la literatura las reporta como isoestructurales. Se observó una tendencia en el efecto de compensación con las energías de activación relacionados a la estructura, lo cual podría sugerir pasos de reacción similares que controlan la velocidad en el mecanismo de la reacción.

Agradecimientos

G.I. Hernández-Salgado agradece al grupo del Dr. Lobo por su apoyo en la síntesis de la SSZ-13 y SSZ-39, a SACHEM por los agentes directores de estructura proporcionados y a CONACYT por la beca de posgrado otorgada. Agradecemos el apoyo de UAM-Iztapalapa.

Referencias

[1] F.H. Constable, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 108 (1925) 355–378.
[2] E. Cremer, Adv. Catal. 7 (1955) 75–91.
[3] A.K. Galwey, Thermochim. Acta 294 (1997) 205–219.
[4] G.C. Bond, M.A. Keane, H. Kral, J.A. Lercher, Catal. Rev. 42 (2000) 323–383.
[5] A.J. Fletcher, K.M. Thomas, Langmuir 16 (2000) 6253–6266.
[6] I. Mejía-Centeno, S. Castillo, R. Camposeco, G.A. Fuentes, Catal. Commun. 31 (2013) 11–15.
[7] S.A. Bates, A.A. Verma, C. Paolucci, A.A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W.F. Schneider, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, J. Catal. 312 (2014) 87–97.
[8] Stacey I. Zones, U S Pat. (1985) 4,544,538.
[9] S.I.Z. Susan T. Evans, Gregory S. Lee, Yumi Nakagawa, Us5958370 A (1999).
[10] D.W. Fickel, E. D'Addio, J.A. Lauterbach, R.F. Lobo, Appl. Catal. B Environ. 102 (2011) 441–448.

Hidrotalcitas Activadas de Cu^{+2}/Al^{+3} en la Fotodegradación del 2,4,6-Triclorofenol

Nieto-Zambrano, Sorelis[a], Ramos-Ramírez, Esthela[a,*], Ileana Bravo Florez[a], Tzompantzi-Morales, Francisco[b]

[a] *Preparación, Procesamiento y Caracterización de Materiales Catalíticos y Cerámicos/Departamento de Química/División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE)/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México*

[b] *Ecocatal/Departamento de Química/Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México*
**E-mail: ramosre@ugto.mx, s.nietozambrano@ugto.mx*

1. Introduction

El presente trabajo se enfoca en la obtención de óxidos mixtos (OM) de $Cu^{+2}Al^{+3}$ a partir de la activación por calcinación de hidrotalcitas (HT) de $Cu^{+2}Al^{+3}$ sintetizadas en nuestro laboratorio y su evaluación en la fotodegradación del 2,4,6-triclorofenol. Hidroxidos dobles laminares (HDL) o hidrotalcitas (HT) pertenecen a una clase de materiales arcillosos aniónicos con estructura similar a la brucita ($Mg(OH)_2$). Su estructura esta compuesta por iones divalentes (tal como Cu^{+2}) que son parcial e isomorficamente sustituidos por iones trivalentes (tal como Al^{+3}) que generan una carga positiva en sus capas y que es neutralizada por la inclusión de moléculas de H_2O y aniones entre dichas láminas[1]. Semiconductores (SC) tipo OM pueden ser obtenidos por la calcinación de diferentes HT, los cuales, son usados en la degradación de contaminantes orgánicos en cuerpos acuosos a través de procesos avanzados de oxidación (PAO)[2]. Estos procesos se presentan cuando se irradia con energía lumínica igual o superior a la energía de banda prohibida del SC, lo que resulta en formación de pares e-h que migran independientemente a la superficie catalítica (SC) e inician reacciones de oxido-reducción con diferentes contaminantes adsorbidos. A pesar de su uso común, TiO_2 y ZnO muestran inconvenientes como la alta recombinación del par e-h que conlleva bajo rendimiento del proceso. Por ende, hay necesidad de investigar alternativas de tratamiento de aguas, en aras de atender las normatividades ambientales y evitar riesgos a la salud y ambiente. Asociado a esta última, varios clorofenoles están listados como sustancias prioritarias a eliminar por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, siglas en ingles) y en Europa debido a su alta toxicidad para el hígado, sistema inmune y riesgo carcinogénico, causa de sus estrictas regulaciones[3, 4].

2. Metodología Experimental

Se llevó a cabo la síntesis de los HDL $Cu^{+2}Al^{+3}$ en relación Cu^{+2}/Al^{+3} igual a 3 por coprecipitación a pH variable, a partir de soluciones acuosas de los nitratos metálicos respectivos (J.T. Baker Analyzed Reagent). La solución mineralizante consistió en una mezcla de NaOH 3M con Na_2CO_3 2M añadido a 1 gota/s a la solución de los nitratos hasta un pH de 9.00 y a una velocidad de agitación de 360 rpm. Consecutivo al ajuste del pH, el sistema de reacción se colocó en una plancha de calentamiento en agitación constante y aproximadamente 75 °C y dejada en reflujo. Al final del tiempo de maduración determinado, se procedió a filtar, se lavó con abundante H_2O caliente y subsiguiente secado a 70 °C por 16 horas. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos con un difractómetro Brucker D8 Advance con una radiación monocromática de Cu-Kα a una velocidad de barrido de 0.6 °/s. La energía del salto de banda prohibida (Eg) fue calculada de los espectros de absorción obtenidos con un espectrofotómetro CARY 100 equipado con una esfera de integración. Con la función Kubelka-Munk [$F(R) = (1-R)^2/2R$, R es el porcentaje de reflectancia) se calculo Eg. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con una solución acuosa de 50 ppm del 2,4,6-triclorofenol (TCF) y usando como catalizador, la H3/9 secada a 70 °C y calcinada a 300 °C. La fotoactividad fue monitoreada con espectroscopia UVVis siguiendo la λ de absorción del TCF en 310.5 nm con un log ξ = 3.69 (log del coeficiente de extinción molar). Estos ensayos se llevaron a cabo en un fotorreactor tipo batch de pyrex. 200 mL de solución 50 ppm del TCF fue puesta en contacto con el catalizador en una relación de 1 mmol TCF/g catalizador. La solución fue irradiada con una lampara Pen-Ray (UVP products) con una λ = 254 nm e intensidad de 4400 $\mu W/cm^2$. Inicialmente la solución del contaminante con el catalizador fue agitada en la oscuridad por 1h y alícuotas tomadas cada cierto tiempo para monitorear la fotocatálisis [5](figura 1). Las áreas superficiales fueron obtenidas por medio de isotermas de adsorción de nitrógeno usando un Sortómetro Micromeritic Tristar III con el modelo de BET. La distribución de tamaño de poro fue obtenida por medio de isotermas de desorción usando el modelo BJH. Las micrografías fueron tomadas con un equipo SEM-EDS Brucker Zeiss a un voltaje de 40 Kv y magnificaciones de 25000X y 5000X. En las micrografias, se observan pequeños agregados de aproximadamente 3500-3800 nm.

3. Resultados y Discusión

Se ha logrado obtener un patrón de difracción que coincide con la ficha difractográfica # 089-5434 asignada al HDL de CuAl, bajo condiciones de de pH 9.0, 96 hora de maduración y 75 °C (fig. 1). El pico de DRX en 11.09 (2θ) corresponde a la reflexión del plano [003] de una estructura tipo hidrotalcita con empaquetamiento 3R romboedral de sus capas. Dicha

reflexión corresponde con la distancia interlaminar entre tales planos en el sólido carbonatado y su intensidad indica su excelente cristalinidad. Usando las ecuaciones c= $3d_{003}$ y a = $2d_{110}$, donde c equivale a 3 veces la distancia interplanar [003] y a es la distancia metal-metal promedio en la estructura interlaminar. a y c para la HT3/9.0/70 fueron 0.2994 nm y 2.2281 nm, respectivamente. Los sólidos presentaron áreas bajas con isotermas tipo III. Se observaron pequeños agregados de 3500-3800 nm en las micrografias. La H3/9/300 presento una Eg igual a 1.34 menor que para H3/9/70 de 2.10 eV. El análisis difractografico para la HT calcinada a 300 °c por 3 horas (H3/9/300) corresponde mayormente con CuO (PDF # 80-1268) el Al se encuentra mayormente en la fase oxídica Al_2O_3 (amorfa y se observa la presencia de $CuAl_2O_4$ en cantidades muy incipientes.

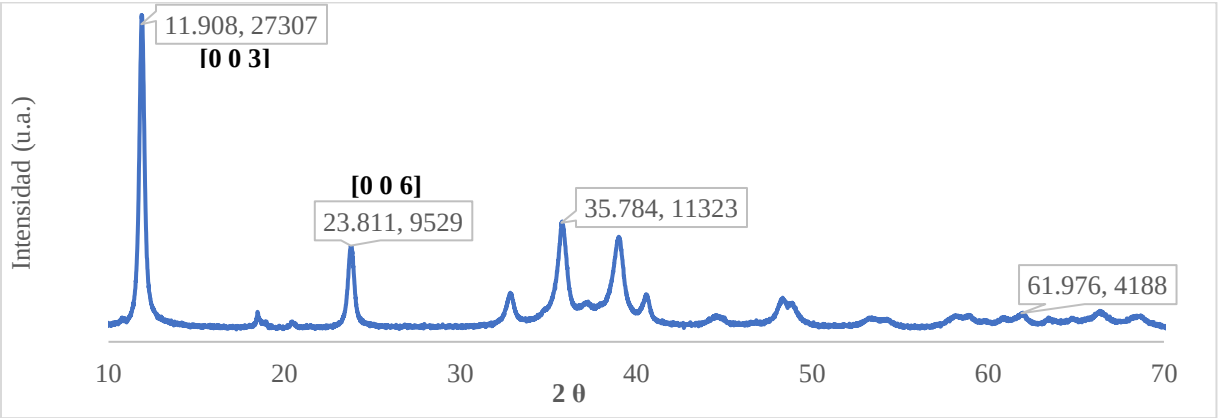


Figura 1. DRX de hidrotalcita H3/9/70.

Con un tiempo de reacción de 2 h, la intensidad del pico de absorción del sustrato en aproximadamente 310.5 nm, disminuyó gradualmente con un pequeño pero notable desplazamiento hipsocrómico similar a la fotólisis lo que evidenció formación de intermediarios4. Se apreciaron variaciones en la eliminación del sustrato hasta un 16.45 % en el experimento con H3/9/300 comparable con la fotólisis (12.49 %). Se propone convalidar éstos resultados obtenidos para H3/9/70 por COT y HPLC en futuras contribuciones. Previo a los fotoensayos se llevó a cabo la fotólisis y 1 h de adsorción (ADS). Con H3/9/70 se observó una significativa disminución en absorbancia desde el inicio hasta casi no-detección (Abs.= 0.01283) al culminar la hora de ADS. No obstante, el subsiguiente monitoreo de las muestras de éste ensayo, señalaron un paulatino incremento en absorbancia. Se podría entrever que ocurre liberación progresiva del TCF al iniciar la irradiación. De la curva de fotocatálisis para H3/9/70 se podría suponer que después de la hora de ADS en ausencia de luz, ocurre una fotodesorción progresiva hasta el final de 2 horas, mostrando una absorbancia final de 25.35 % con una posible simultánea y rápida fotogradación del TCF dentro de la hora sucesiva a la ADS. No sucede igual con H3/9/300, con la que se observaron ligeros incrementos en absorbancia durante la etapa de ADS y luego disminución de la absorbancia hasta aproximadamente 16,45 % en el mismo tiempo de ensayo. Para éste caso, probablemente el aumento en absorbancia al final de la ADS, es atribuible a la formación de alguna especie química con mayor coeficiente de extinción molar, de acuerdo con Tzompanzti y col[5] Es evidente que la H3/9/300 tienen menos sitios de ADS que la HT fresca. ***Carbono orgánico total (COT)*** fue determinado solo para alícuotas claves del fotoensayo con H3/9/300, lo cual, mostró conformidad con los resultados del monitoreo fotocatalítico por UV-Vis.

4. Conclusiones: a) las condiciones de síntesis para hidrotalcitas se han mejorado y exitosamente obtenido la HT CuAl de acuerdo con su identificación por DRX, por el método de coprecipitación a pH variable con una mezcla precipitante de 3M NaOH+ 2M Na_2CO_3; b) la H3/9/70 posee una significativa capacidad de adsorción de 2,4,6-TCF en ausencia de luz UV. c) No obstante a la degradación observada, ésta contiene contribuciones no insignificantes de la fotolisis.

5. Agradecimientos: sinceros agradecimientos al CONACYT, UAMI y UG.

6. Referencias

[1] Evans. D. G., Slader. R.C.T. (2006). Structural aspects of layered double hydroxides in *Structural Bonds 119:1-87. Verlag, Berlin, Ed. Springer.*
[2] Blanco. J., Malato. S., Estrada.C., Bandala. E., Gelover.S., Leal.T. (2001). CYTED. 243-266.
[3] Health, W. and O. (WHO). Chorophenols in drinking water. (2004). Geneva, Switzerland. p.9-2.
[4] Cheng.J.P., Ma. R., Li.M., Wu. J.S., Liu. F., Zhang. X.B. *Chem. Eng J.* 2012, 210, 80-86.
[5] Mantilla. A., Tzompantzi. F., Fernández. J.L., Diaz-Gongora, J.A.I., Gomez, R. *Catalysis Today*. 2010. 50, 353-357.

Evaluación catalítica de MOF-74 para la obtención de benzaldehído a partir de estireno

J. Gabriel Flores-Aguilar[1, 2], Manuel Díaz-García[2], Manuel Sánchez-Sánchez[2], Julia Aguilar-Pliego[1, 2] e Ilich A. Ibarra[3].

[1]Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, México.
[2]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España.
[3]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.
E-mail: gabriel_flores_aguilar@hotmail.com

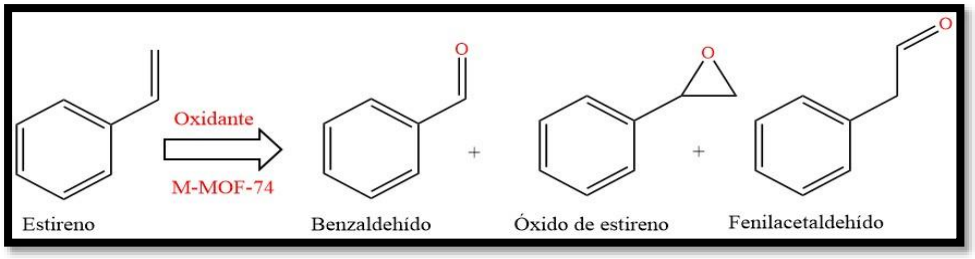
Introducción

Existe un gran interés por el desarrollo de materiales porosos inorgánicos debido a las numerosas aplicaciones en las que se pueden utilizar como captura y almacenamiento de gases, catálisis heterogénea, entre otros. Algunos materiales útiles en estas aplicaciones son los Metal-Organic Frameworks (MOF) que presentan redes formadas por un centro metálico y un ligando (especie orgánica) con alta porosidad. La serie de MOF-74, con metal divalente y ácido 2,5-dihidroxiterftálico como ligando, presenta centros metálicos expuestos e insaturados, por lo cual pueden fungir como centros rédox o ácidos Lewis (1), esta propiedad aunada a su alta porosidad les confiere un gran potencial como catalizadores heterogéneos en múltiples reacciones de oxidación-reducción (2). Por otra parte, el benzaldehído es uno de los aldehídos aromáticos más importantes a nivel industrial ya que tiene una amplia gama de aplicaciones, como disolvente, saborizante, reactivo para farmacéuticas, etc. (3). Algunos MOF-74 de Cu y Co se han utilizado para catalizar la oxidación de estireno para obtener benzaldehído con O_2 como oxidante (4), mientras que el Mn-MOF-74 ha sido reportado con TBPH (5) obteniendo una mayor actividad catalítica que con O_2. Resulta evidente la influencia de la naturaleza del metal, así como el tipo de oxidante en la actividad catalítica. En el presente trabajo se plantea la síntesis de benzaldehído mediante la oxidación de estireno utilizando tres M-MOF-74, donde M es Cu(II), Co(II) y Zn(II) preparados en condiciones verdes.

Métodos experimentales

Las síntesis de Co, Cu y Zn-MOF-74 se realizaron siguiendo el procedimiento reportado en literatura (6). Una solución de 1 mmol de dhtp en metanol 208 mmol se agregó a otra de 2 mmol del acetato metálico ($M(CH_3COOH)_2 \cdot xH_2O$) en 104 mmol de metanol, agitando sin calentamiento por 20 horas. Posteriormente los sólidos fueron centrifugados, lavados y sumergidos en metanol durante 6 días. Los materiales fueron caracterizados por difracciones de rayos X de polvos (DRXP), análisis termogravimétrico (TGA), isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (BET) mediante una desgasificación a 150 °C con alto vacío por 18 horas, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

La obtención de benzaldehído a partir de la oxidación de estireno (Esquema 1) se llevó a cabo en un matraz de 2 bocas en un sistema de reflujo con baño de aceite y agitación. El M-MOF-74 fue activado a 100 °C con vacío y por 1 hora. Al mismo reactor se añadió acetonitrilo (10 mL), estireno (0.52 g) y el oxidante (10 mmol), de forma general de adicionó 50 mg de Cu-MOF-74, utilizando como oxidante TBHP y a una temperatura de reacción de 75 °C, a menos que se modificará alguna de estas variables. Se tomaron muestras para analizarlas por cromatografía de gases con un detector FID. Las variables medidas fueron: tipo de oxidante (H_2O_2 y TBHP), temperatura de reacción (25, 50 y 75 °C), cantidad de catalizador (0, 25 y 50 mg) y tipo de catalizador (Co, Cu y Zn-MOF-74).



Esquema 1. Representación de la oxidación de estireno.

Resultados y discusión

Los resultados de los experimentos se muestran en la Figura 1. Fueron comparados 2 oxidantes, TBHP y H_2O_2, en donde el TBHP presento mayor actividad catalítica para este producto y para la conversión del estireno, esto puede deberse a que el H_2O_2 (50 %) contiene agua y está podría coordinarse a los centros metálicos del material, ocupando sitios con potencial

catalítico. Además, un mecanismo planteado de los peróxidos en los MOF para la oxidación de olefinas requiere la formación de una especie M-O-O-R que ataca ala olefina al romper el enlace O-O (7), la energía para romper este enlace es menor con TBHP que con H_2O_2 (8). La temperatura de reacción fue medida de 45 a 90 °C, para 2 horas de reacción, la conversión fue del 6% y sin cambios significativos en el rendimiento a benzaldehído (28%) para 75 y 90 °C, a 4 horas de reacción resultó menor el rendimiento a benzaldehído para 75 °C, que podría deberse a la inestabilidad del benzaldehído en estas condiciones de reacción además que se ha reportado una fácil descomposición del TBHP a temperaturas mayores de 75 °C (9).
El tipo de centro metálico en el MOF-74 fue variado de Cu, Co y Zn, el rendimiento de benzaldehído después de 4 horas para el blanco, Co y Zn-MOF-74 fueron de 18.7, 10.24 y 3.75% respectivamente, demostrando que el Co no interfirió de manera significativa en la reacción e incluso el Zn-MOF-74 funcionó como inhibidor presentando menos de la mitad de conversión que el blanco. La variación de la actividad catalítica en estos MOF es debido a la naturaleza rédox del metal que en otras reacciones de oxidación-reducción ya ha sido descrito (2), por esta razón el Cu-MOF-74 resultó el mejor catalizador con un rendimiento de benzaldehído de 32.4% después de 4 horas de reacción. Por DXRP se observó que los materiales eran estables después de la reacción analizada.

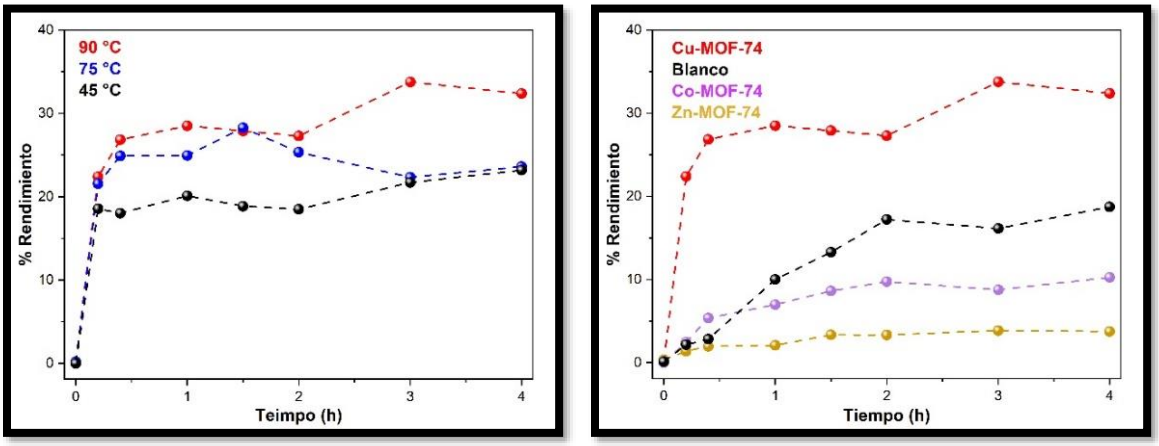


Figura 1. Cinéticas rendimiento de benzaldehído. Evaluación de T de reacción y de MOF-74.

Conclusiones

El potencial rédox de cada especie metálica resultó de gran importancia para la actividad catalítica de los materiales utilizados para esta reacción, el Cu-MOF-74 fue el más activo y selectivo, seguido del de Co y finalmente el Zn-MOF-74, que presentó menor actividad que el blanco. Las condiciones óptimas para rendimiento de benzaldehído fueron: TBHP como oxidante, 75 °C, y Cu-MOF-74 como catalizador. El catalizador conservó su estructura tras la reacción y no se detectó lixiviado.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Autónoma de México, al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid y al CONACYT el apoyo económico.

Referencias

1. W.-Y. Gao, Y. Chen, Y. Niu, K. Williams, L. Cash, P.J. Perez, L. Wojtas, J. Cai, Y.-S. Chen, S. Ma, Angew. Chemie Int. Ed. 53, 2615–2619 (2014).
2. D. Ruano, M. Díaz-García, A. Alfayate, M. Sánchez-Sánchez, ChemCatChem 7, 674–681 (2015).
3. R. Marotta, I. Di Somma, D. Spasiano, R. Andreozzi, V. Caprio, Chem. Eng. J. 172, 243–249 (2011).
4. Y. Fu, L. Xu, H. Shen, H. Yang, F. Zhang, W. Zhu, M. Fan, Chem. Eng. J. 299, 135–141 (2016).
5. H.F. Yao, Y. Yang, H. Liu, F.G. Xi, E.Q. Gao, J. Mol. Catal. A Chem. 394, 57–65 (2014).
6. J.G. Flores, E. Sánchez-González, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Aguilar-Pliego, A. Martínez, M. Sánchez-Sánchez, I.A. Ibarra, Dalt. Trans. 47, 4639-4645 (2018).
7. A. Dhakshinamoorthy, A.M. Asiri, H. Garcia, Chem. A Eur. J. 22, 8012–8024 (2016).
8. X. Solans-Monfort, J.L.G. Fierro, C. Sieiro, M. Sodupe, R. Mas, Dalt. Trans.26, 6868-6876 (2011).
9. P. Cancino, V. Paredes-García, P. Aguirre, E. Spodine, Catal. Sci. Technol. 4, 2599–2607 (2014).

Nuevo fotocatalizador de Fe@$PbMoO_4$ para la degradación de ciprofloxacina

D-B. Hernández-Uresti[1]*, D. Sánchez Martínez[2], N. Mohamed-Noriega[3], J.F. Luna-Martínez[3]

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*
[2]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*
[3]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Av. Universidad S/N Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*

**e-mail: ing.dianahdz@gmail.com*

Introducción

En los últimos años, las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales han demostrado ser deficientes para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes, que todavía están presentes en el agua tratada [1-3]. Los productos farmacéuticos, en especial los antibióticos, promueven las alteraciones endocrinas en los organismos acuáticos, disminuyen la fertilidad, pero principalmente la resistencia bacteriana a través de la exposición constante a estos antibióticos. La ciprofloxacina (CIP) tiene antibióticos de fluoroquinolona de amplio espectro, es ampliamente utilizada por los humanos y es ampliamente recomendada por veterinarios de todo el mundo [4]. Por tal motivo, este antibiótico es uno de los que más ha llamado la atención debido a que a causa un grave problema en los ecosistemas y en la salud de los seres humanos, ya también induce a la proliferación de la resistencia a los medicamentos [5]. En este sentido, en este trabajo se empleara el uso de la tecnología de complementario a los procesos convencionales como lo es la fotocatálisis la cual es una tecnología limpia y sustentable capaz de eliminar todo tipo de contaminante orgánico presente en el agua. Por lo tanto, en este trabajo se propone el desarrollo de Fe@$PbMoO_4$ por el método de sonoquímica para ser utilizado como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacina bajo irradiación de luz solar simulada.

Metodología experimental

Se realizó la síntesis de Fe@$PbMoO_4$ a través del método de sonoquímica. El método consiste en sintetizar el $PbMoO_4$ a partir de las partida de $Pb(NO_3)_2$ y H_2MoO_4, estas se adicionaron estequiométricamente en un vaso de precipitado en medio acuso, posteriormente fue expuesta la mezcla a ultrasonido durante 2 h. Finalmente el material recuperado fue lavado y secado a 70°C. El material obtenido de $PbMoO_4$ fue posteriormente impregnado con Fe (a partir de una solución de $Fe(NO_3)_3$) a diferentes porcentajes en peso (1, 2, 3, 4, y 5%) para formar el Fe@$PbMoO_4$, el cal fue posteriormente caracterizado y se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de ciprofloxacina bajo irradiación de luz solar simulada utilizando una lámpara de Xenón de 35 W.

Resultados y discusión

Análisis de difracción de rayos-X fue realizado para corroborar la formación del Fe@$PbMoO_4$ a diferentes proporciones de Fe (1, 2, 3, 4, y 5%) como se pueda observar en le figura 1.

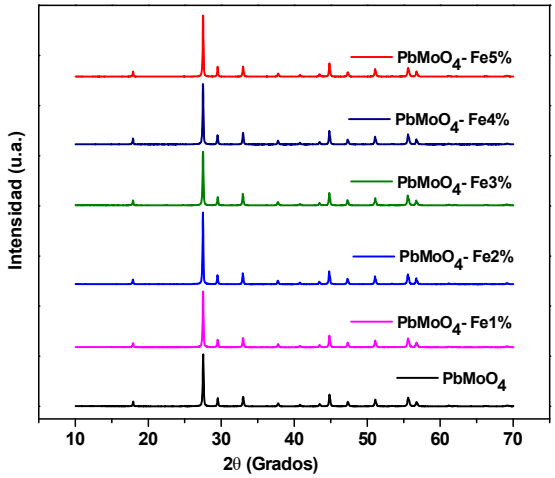


Figura 1. Patrones de DRX Fe@$PbMoO_4$ a diferentes porcentajes en peso de Fe.

La figura 2 muestra las pruebas proceso dual (fotocatálisis + foto-Fenton) en la degradación de ciprofloxacina utilizando como fotocatalizador el Fe@$PbMoO_4$ a diferentes porcentajes en peso de Fe bajo irradiación de luz solar simulada. En esta figura se puede observar que la adición de Fe favorece la actividad fotocatalítica del $PbMoO_4$ debido a que el Fe actúa como un cocatalizador ayudando a la separación eficiente del par hueco-electrón y así favoreciendo la degradación de la ciprofloxacina. El exceso de Fe impregnado (> 1% en peso), podría cubrir todos los sitios activos de la superficie de $PbMoO_4$, lo cual es corroborado en el rendimiento fotocatalítico.

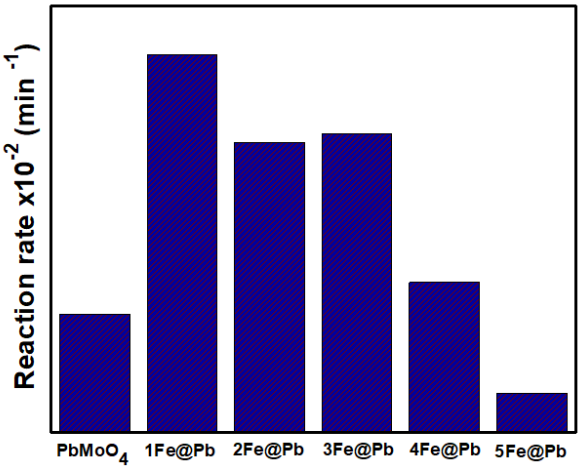


Figura 2. Degradación fotocatalítica de ciprofloxacina (10 $mg.L^{-1}$) utilizando como fotocatalizador Fe@$PbMoO_4$

Conclusiones

Se logró sintetizar satisfactoriamente Fe@$PbMoO_4$ a diferentes porcentajes en peso de Fe mediante el método de sonoquímica. Este estudio demostró un efecto de sinergia en la fotodegradación de ciprofloxacina utilizando 1Fe@$PbMoO_4$ como catalizador incorporado con proceso dual (fotocatálisis + foto-Fenton). Los resultados indican la fácil separación del par hueco-electrones fotogenerados por el proceso de foto-Fenton, donde los electrones se transfieren a los iones de Fe sobre la superficie de $PbMoO_4$ por irradiación de luz UV-Vis.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por su invaluable apoyo; FIC, por el apoyo al proyecto PAIFIC/2018-6; CONACYT, por apoyar el proyecto de Problemas Nacionales PN-2015-01-610 y CB-2014-01-241700.

Referencias

1. Q.Q. Zhang, G.G. Ying, C.G. Pan, Y.S. Liu, J.L. Zhao. Environ. Sci. Technol., 49, 6772−6782 (2015).
2. Y. Yang, Y. Sik, K. Ki-Hyun, E.K. Eilhann, F.T. Yiu. Science of The Total Environment, 596–597, 303-320 (2017).
3. C. Pankaj, R. Abhay, N. Ram. Chemosphere, 194, 229-246 (2018).
4. S. Heeb, M.P. Fletcher, S.R. Chhabra, S.P. Diggle, P. Williams, M. Camara, FEMS Microbiol. Rev., 35, 247−274 (2011).
5. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos. Environment International, 35 (2) 402-417 (2009).

Novel and stable Fe @ $PbMoO_4$ nanocatalyst by efficient dual process in the ciprofloxacin degradation

D-B. Hernández-Uresti[1]*, D. Sánchez Martínez[2], N. Mohamed-Noriega[3], J.F. Luna-Martínez[3]

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*
[2]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*
[3]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Av. Universidad S/N Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás e los Garza N.L., México.*

**e-mail: ing.dianahdz@gmail.com*

Introduction

In recent years, conventional wastewater treatment plants have proven to be deficient for the removal of persistent organic pollutants, which are still present in the treated water (1-3). Pharmaceutical products, especially antibiotics, promote endocrine alterations in aquatic organisms, decrease fertility, but mainly bacterial resistance through constant exposure to these antibiotics. Ciprofloxacin (CIP) has broad-spectrum fluoroquinolone antibiotics, is widely used by humans and is widely recommended by veterinarians around the world (4). For this reason, this antibiotic is one of those that has attracted the most attention because it causes a serious problem in the ecosystems and in the health of human beings, it also induces the proliferation of drug resistance (5). In this sense, this work will use the use of technology complementary to conventional processes such as photocatalysis which is a clean and sustainable technology capable of eliminating all types of organic pollutants present in water. Therefore, in this work we propose the development of Fe @ PbMoO4 by the sonochemistry method to be used as a photocatalyst in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin under irradiation of simulated sunlight

Experimental methodology

The synthesis of Fe @ $PbMoO_4$ was performed through the sonochemistry method. The method consists in synthesizing $PbMoO_4$ sonochemistry from the starting of $Pb(NO_3)$ and H_2MoO_4 these were added stoichiometrically in a beaker, then the mixture was exposed to ultrasound for 2 hrs. . Finally, the recovered material was washed and dried at 70° C. The material obtained from $PbMoO_4$ was subsequently impregnated with Fe (from a solution of Fe (NO3) 3) at different percentages by weight (1, 2, 3, 4, and 5%) to form the Fe @ $PbMoO_4$, the lime it was later characterized and its photocatalytic properties were evaluated in the degradation of ciprofloxacin under irradiation of simulated sunlight using a Xenon lamp of 35 W.

Results and discussion

X-ray diffraction analysis was carried out to corroborate the formation of Fe @ PbMoO4 at different proportions of Fe (1, 2, 3, 4, and 5%) as can be seen in figure 1.

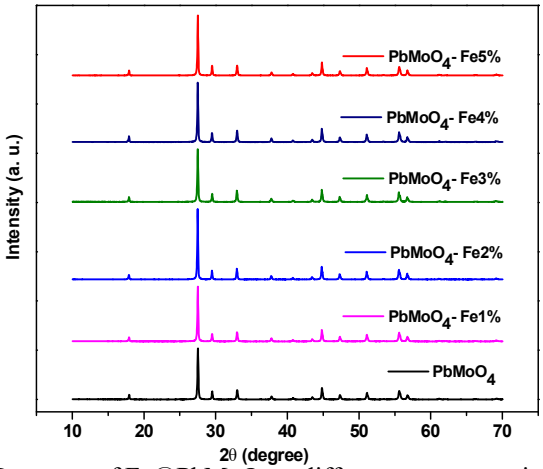


Figure 1. XRD pattern of Fe@$PbMoO_4$ to different percentage in weight of Fe.

Figure 2 shows the photocatalytic evidence of degradation of ciprofloxacin using Fe @ PbMoO4 as a photocatalyst at different percentages by weight of Fe under irradiation of simulated sunlight. In this figure it can be observed that the addition of Fe favors the photocatalytic activity of PbMoO4 because Fe acts as a co-catalyst helping to separate the hollow-electron pair and thus favoring the degradation of ciprofloxacin. Excessive Fe- impregnated (>1wt%), could be cover all active sites of the $PbMoO_4$ surface, so the photocatalytic performance.

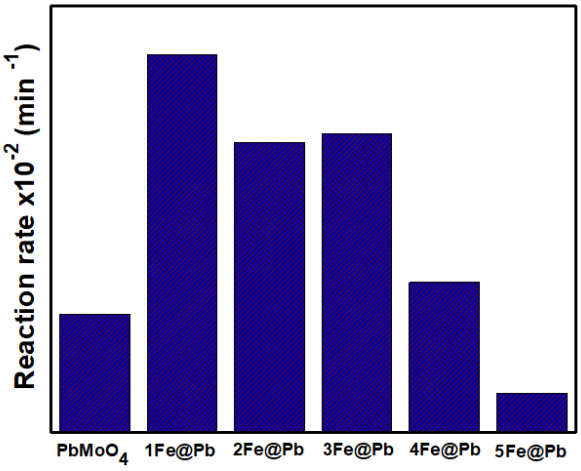


Figure 2. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin (10 $mg.L^{-1}$) using as photocatalyst Fe@$PbMoO_4$

Conclusions

Fe @ $PbMoO_4$ was successfully synthesized at different percentages by weight of Fe using the sonochemistry method. . This study demonstrated a synergy effect on the ciprofloxacin photodegradation using 1Fe-$PbMoO_4$ as catalyst by incorporated the with dual process (photocatalysis + photo-Fenton). The results indicate the easy separation of the electron-hole pairs photogenerated by the photo-Fenton process, where the electrons are transferred to the Fe ions onto the $PbMoO_4$ surface by irradiation of UV-Vis light.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) for its invaluable support; FIC, for support of project PAIFIC/2018-6; CONACYT, for support of Project Problemas Nacionales PN-2015-01-610 and CB-2014-01-241700.

Referencias

1. Q.Q. Zhang, G.G. Ying, C.G. Pan, Y.S. Liu, J.L. Zhao. Environ. Sci. Technol., 49, 6772−6782 (2015).
2. Y. Yang, Y. Sik, K. Ki-Hyun, E.K. Eilhann, F.T. Yiu. Science of The Total Environment, 596–597, 303-320 (2017).
3. C. Pankaj, R. Abhay, N. Ram. Chemosphere, 194, 229-246 (2018).
4. S. Heeb, M.P. Fletcher, S.R. Chhabra, S.P. Diggle, P. Williams, M. Camara, FEMS Microbiol. Rev., 35, 247−274 (2011).
5. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos. Environment International, 35 (2) 402-417 (2009).

EVALUACIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LA FORMACIÓN DE PARTÍCULAS DE ZnO Y SU APLICACIÓN FOTOCATALÍTICA

Uribe López Melina[1]*, Álvarez Lemus Mayra[2], Hidalgo López María Carmen[3], Quintana Owen Patricia[4], López González Rosendo[2], Uribe López Sheila[2a]

[1] División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Villahermosa-Cárdenas km 0.5 S/N. C.P. 86150.Villahermosa, Tabasco, México.
[2] División Académica de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez km 1. C.P. 86690. Cunduacán, Tabasco, México. [2a] Cátedra CONACYT.
[3] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla-Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Calle Américo Vespucio, 49, 41092. Sevilla, España.
[4] Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Mérida. Antigua carretera a Progreso km. 6 Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yucatán, México.

Autor de correspondencia:* ***muribel@hotmail.com*

Introducción

El ZnO es un semiconductor con amplio uso en fotocatálisis heterogénea para la descontaminación de aguas, derivado de su ancha energía de banda prohibida (3.37 eV), gran energía de enlace del exciton (60 meV) y estabilidad química. Por ello, el ZnO posee una gran capacidad de degradar diferentes tipos de contaminantes bajo irradiación de luz UV. Sin embargo, su principal ventaja radica en la capacidad de absorber fracciones más grandes del espectro solar, resultando en la mejor opción de agente de degradación fotocatalítica, en comparación con el TiO_2, cuando se utiliza en presencia de la luz solar directa [1]. La influencia del método de síntesis para la formación de partículas de ZnO ha sido objeto de estudio en los últimos años, ya que se generan cambios en las propiedades químicas, morfológicas y estructurales del ZnO [2]. Diversos métodos se han empleado para la formación del ZnO. El método de precipitación es ampliamente utilizado en diferentes investigaciones, debido a su simplicidad y bajo costo; además de su gran aplicación tecnológica relacionada a la microestructura del ZnO formada [2]. De igual modo, el proceso sol-gel es una de las técnicas de mayor facilidad de síntesis, ya que requiere pocos pasos de preparación, baja temperatura, manipulación de las variables durante el proceso (precursor, solvente, temperatura, etc.), baja generación de impurezas en el material sintetizado y la capacidad de obtener diversas morfologías y estructuras químicas [3]. Por lo tanto, el propósito de esta investigación es conocer la influencia del método de síntesis sobre las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y fotocatalíticas del ZnO, además de determinar su actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización del fenol en presencia de luz UVA.

Metodología

Las partículas de ZnO sintetizadas por el proceso sol-gel (ZnO_SG) se llevaron a cabo usando 50 mL de etanol por cada 3 g de acetilacetonato de zinc ($Zn(acac)_2$). Se adicionó HCl hasta obtener un pH de 3. La solución se calentó a 70 °C y se agito a 1100 rpm por 30 min. Transcurrido ese tiempo, se adicionó lentamemente el $Zn(acac)_2$. Posteriormente, la mezcla se mantuvo en agitación durante 4 h. Finalmente, se suspendió la temperatura y se mantuvo en añejamiento y agitación por 24 h a temperatura ambiente. El gel se lavó abundantemente con H_2O desionizada y etanol. Las partículas de ZnO desarrolladas por el método de precipitación (ZnO-PP) se sintetizaron utilizando una solución de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)\bullet 6H_2O$) y de carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 0.25 M, respectivamente. Ambas soluciones se mezclaron y se agitaron a 1100 rpm durante 2 h. El precipitado obtenido se filtró y se lavó repetidamente con abundante H_2O desionizada. Ambas muestras obtenidas se trituraron en un mortero de ágata, se secaron a 70°C y y se sometieron a tratamiento térmico a 500 °C por 4 h.

Resultados y discusión

Los espectros FT-IR de los materiales presentan la formación de las bandas Zn-O. El ZnO_SG presenta una intensa banda centrada en los 423 cm^{-1}, mientras que en el ZnO_PP se observa a los 435 cm^{-1}. Dichas bandas son propias de la vibración de tensión del Zn-O en los materiales de ZnO que han sido sometidos a tratamiento térmico (Figura 1a). Diversos estudios afirman que las bandas localizadas entre 419-464 cm^{-1} corresponden a la formación del ZnO [4]. Aunque, la presencia de la banda Zn-O del ZnO_SG a menor número de onda, puede atribuirse a un mayor tamaño de partícula obtenido [5]. Los difractogramas del ZnO obtenidos por difracción de rayos x (DRX), muestran intensos y agudos planos de reflexión, donde los más representativos se encuentran a 31.76°, 34.38° y 36.25 (2θ) (Figura 1b). De acuerdo a la literatura y las señales dadas por la tarjeta estándar JCPDS 036-1451, los patrones observados se atribuyen a la estructura cristalina tipo-wurzita hexagonal [4]. Sin embargo, el difractograma del ZnO_PP muestra planos de reflexión más intensos que el observado en el ZnO_SG, lo cual puede atribuirse al tamaño de cristalito y el tamaño de partícula formado.

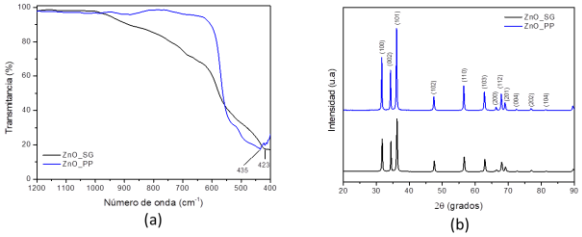


Figura 1. a) Espectros FT-IR y b) Difractogramas por DRX del ZnO a 500°C.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) (Figura 2a) y microscopía electrónica de transmisión (MET) (Figura 2b) exhiben partículas del ZnO_SG menores a 220 nm en forma de barras (nanorods) hexagonales no homogéneas y altamente distribuidas en diferentes direcciones; mientras que el ZnO_PP presenta partículas de irregular forma por debajo de los 100 nm.

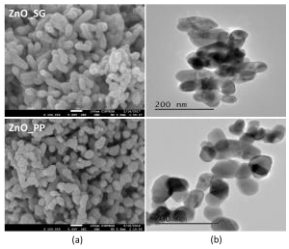


Figura 2. Micrografías a) MEB y b) MET de las partículas de ZnO a 500 °C.

Los espectros por UV/Vis de reflectancia difusa, muestran una banda de absorción ~370 nm, que corresponde a la absorbancia óptica característica del ZnO (Figura 3a). No se obtuvieron cambios representativos en la energía de banda prohibida de los materiales por efecto de la síntesis (Inset: Figura 3a). Sin embargo, la actividad fotocatalítica de los materiales para la degradación del fenol a 50 ppm utilizando luz UVA a 365 nm, demuestra que el ZnO_PP degradó en un 100% dicho contaminante en un lapso de 2 h, mientras que el ZnO_SG solamente un 74% (Figura 3b). El análisis del carbono orgánico total COT permitió determinar la mineralización del contaminante hasta CO_2 y H_2O, donde el ZnO_PP mineralizó un 91% del fenol en comparación con el ZnO_SG que solo un 40% (Figura 3c). No se obtuvo la presencia de productos secundarios (catecol, resorcinol e hidroquinona), en el sustrato final. Dichos resultados pueden atribuirse a las propiedades estructurales y morfológicas obtenidas por la síntesis por precipitación.

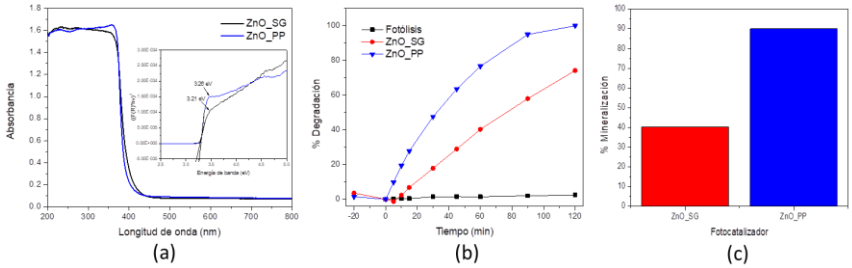


Figura 3. a) Espectros Uv/vis del ZnO. b) Curvas de degradación fotocatalítica del fenol y c) Análisis COT.

Conclusión

La evaluación del método de síntesis óptimo entre el proceso sol-gel y de precipitación para la formación de partículas de ZnO, determinó que el método de precipitación desarrolló propiedades estructurales, morfológicas y ópticas idóneas en el ZnO para la degradación y mineralización del fenol en un 100% y 91%, respectivamente, utilizando radiación solar simulada.

Referencias

[1] M. C. Uribe López *et al.*, " Synthesis and Characterization of ZnO-ZrO_2 Nanocomposites for Photocatalytic Degradation and Mineralization of Phenol ," *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–12, 2019.

[2] S. Popovic, M. Maljkovic, S. Music, and D. Dragcevic, "Influence-of-synthesis-procedure-on-the-formation-and-properties-of-zinc-oxide_Musić_2002_Journal-of-Alloys-and-Compounds.pdf," vol. 347, no. 3, pp. 324–332, 2002.

[3] S. F. Mousavi, F. Davar, and M. R. Loghman-Estarki, "Controllable synthesis of ZnO nanoflowers by the modified sol–gel method," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 12, pp. 12985–12995, 2016.

[4] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. Bakar Mohamad, M. S. Takriff, and K. Sopian, "The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 550, pp. 63–70, 2013.

[5] S. S. Alias, A. B. Ismail, and A. A. Mohamad, "Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation," *J. Alloys Compd.*, vol. 499, no. 2, pp. 231–237, 2010.

Hydrodesulfurization of Model Diesel using Dandelion Flower like Hollow Microspheres of Nickel and Molybdenum containing Bimetallic Catalyst

Chowdari Ramesh Kumar, Jorge Noé Díaz de León, Sergio Fuentes Moyado*
Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Centro de Nanociencias y Nanotecnologia, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, 22800 Ensenada, B.C, México
Email: chowdarirameshkumar@gmail.com

Introduction

Hydrodesulfurization (HDS) process employed in the petroleum industries which utilizes the Ni/Co promoted Mo/W catalysts with Co(Ni)–Mo–S phase proposed by Topsøe, is now widely accepted.[1] Unsupported catalysts have attracted great interest due to high activity (3 fold than supported) and stringent legislation limits the sulfur level <10 ppm in fuels.[2] Therefore, unsupported catalysts are alternative for conventional supported catalysts to produce ultra-low sulfur fuels (ULSF). The hollow type MoS_2 catalysts attracted much interest due to its unique properties such as low density, large surface area, high loading capacity etc. These properties significantly boost the application of the hollow micro and nanostructures for catalysis. The main objective of the present work is synthesis of NiMo oxide catalyst with dandelion like morphology and high surface area which can be sulfided *in-situ*/*ex-situ* to be converted into active catalysts without affect the morphology. In the present work, we report synthesis of bulk bimetallic NiMo oxide hollow microspheres with dandelion morphology and evaluation of activity for hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT).

Experimental methods

The NiMo catalyst was synthesized by hydrothermal method according to the formula $Ni_{10}Mo_{10}$. The hydrothermal treatment was performed at 150 ºC for 24 h. After cooling to the room temperature, obtained solid was washed with DI water and dried at 100 ºC for overnight, calcined at 300 ºC for 4 h. Both the oxide and sulfide catalysts were characterized by XRD, N_2 physisorption, Raman, UV-Vis, SEM-EDX, TEM, X-ray photoelectron spectroscopy etc. Catalytic actrivity tests were carried out in a batch reactor (Parr). Before the experiment, 0.2 g oxide catalyst was sulfided at 350 ºC for 2 h and transferred in to the reactor containing 0.226 g DBT in 100 mL hexadecane, in argon atmosphere. The reaction was performed at 320 ºC wih 800psi of hydrogen pressure. The reaction mixture was collected at different intervals of time for 5 h.

Results & discussion

SEM and TEM images of NiMo oxide catalyst are shown in Figure 1. From SEM images (Fig. 1 A&B) it is clear that particles are sphere in shape and made of self-assembly nanosheets with arrays on the particles surface.

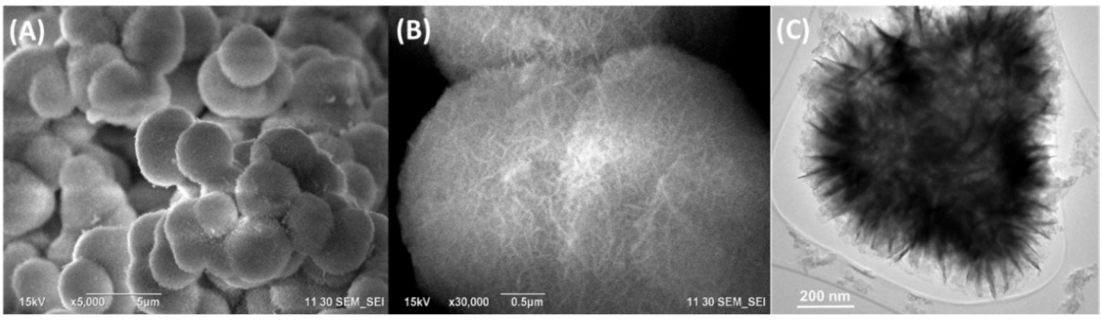


Figure 1 NiMo oxide catalyst (A,B) SEM, and (C) TEM images.

In the TEM image (Fig. 1C), the particles interior is empty and nanosheets are clear visible at outer surface. Therefore, from TEM analysis it is confirmed that particles are hollow with dandelion type morphology. Fig. 2 shows the nitrogen sorption analysis of synthesized NiMo oxide catalyst. Fig. 2A shows Type-IV adsorption isotherm. The catalyst exhibited high surface area (S_{BET}) 133.4 m^2/g with an average pore diameter of 6.2 nm and 0.267 cm^3/g pore volume. These results confirmed the mesoporosity of the catalyst. From the XRD analysis NiMo oxide phases confirmed and various oxidation species present in the catalyst were confirmed for both oxide and sulfided samples by XPS analysis.

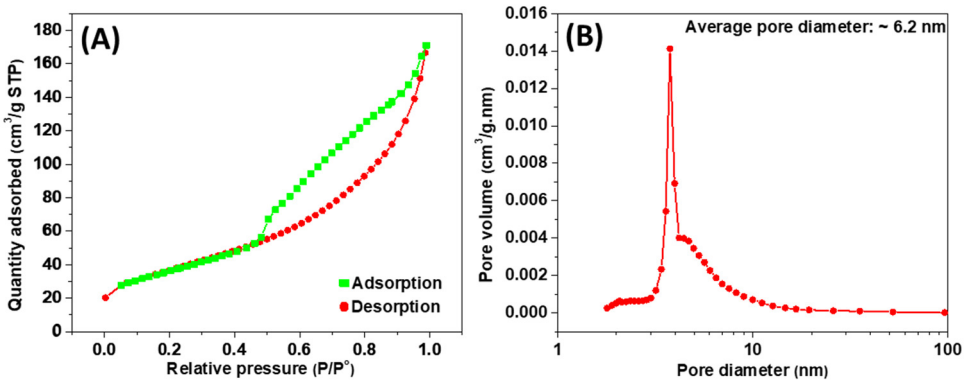


Figure 2 NiMo oxide catalyst, (A) Nitrogen adsorption-desorption, and (B) Pore size distribution curves.

The sulfided catalyst was tested for the hydrodesulfurization of model diesel and the results are presented in Table 1. The conversion of the DBT was 94.6%. The initial reate of the reaction was 42 x 10^{8-} mol $g_{cat}^{1-}s^{1-}$. High selectivity twoards cyclohexylbenzene (CHB) indicated that the reaction proceeding mainly through the hydrogenation mechanism route. From the SEM and TEM characterization of fresh and used catalysts indicated the retension of flower like morphology which in turn related to the thermal stability of the catalyst.

Table 1 DBT conversion, selectivity of the products and reaction rate*

Activation temp (ºC)	DBT Conv. (%)	Selectivity (%)				Reaction rate x 10^{8-}mol $(g_{cat}.s)^{1-}$
		BCH	CHB	BP	THDBT	
350	94.6	5.0	65.8	26.6	1	42

*Reaction conditions: 0.226 g DBT in 100 mL n-Hexadecane, S-NiMo 0.194 g, 320 ºC, H_2 800 psi, 5 h.

Conclusions

Template free and facile method developed for the bulk NiMo oxide synthesis with high surface area. SEM and TEM analysis showed that catalysts particles were dandelion flower type hollow spheres. The activity results reveals that catalysts are active (94.6% conversion of DBT) and proceeds through the hydrogenation route. Catalyst with dandelion like shape hollow spheres morphology has potential advantages in hydrotreatment of real diesel and biomass.

Acknowledgements

Authors grateful to the SENER-CONACyT for the financial support in the form of project 117373.

References

1. H. Topsøe, Appl. Catal., A, 322, 3 (2007).
2. J.N. Díaz de León , Ch. Ramesh Kumar, J.A. García, S.F. Moyado, Catalysts 9, 87 (2019).

Chabazita Natural como trampa pasiva de NO para el control de emisiones durante el encendido en frío de motores Diesel

Julio C. López-Curiel, María E. Hernández-Terán, Gustavo A. Fuentes*

Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, CDMX, México.

**e-mail: gfuentes@xanum.uam.mx*

Introducción

Uno de los grandes retos para disminuir la contaminación ambiental y que no se ha podido resolver, es el control de emisiones de NOx durante el encendido en frío de los motores de combustión interna, que representa el 30 % de las emisiones totales [1]. El control de emisiones durante el encendido en frío requiere el desarrollo de una tecnología compatible con la reducción catalítica selectiva de NO (RCS-NO), tecnología usada actualmente para el control de emisiones, y que al mismo tiempo no impacte la eficiencia de los automotores. Por ello se propone utilizar una trampa pasiva de NOx (TPN) antes del convertidor de la RCS-NO, que adsorba el NO desde temperatura ambiente y lo desorba cuando el convertidor de la RCS-NO este en operación, por encima de 200 ºC.

Existen reportes sobre materiales que utilizan Pd intercambiado en zeolitas tipo CHA como TPN, estos materiales presentan alta eficiencia de adsorción y desorción, alta capacidad de almacenamiento y alta resistencia al envenenamiento por azufre e hidrocarburos [2-3]. Sin embargo, el problema todavía no se ha podido resolver. Por otro lado, el Pd es un elemento costoso y se buscan alternativas más económicas para el desarrollo de esta tecnología. Una opción interesante es utilizar chabazita natural (CHAnat) que contiene 3 % en peso de Fe. La CHAnat intercambiada con Cu ha sido utilizada como catalizador de la RCS-NO, demostrando tener alta estabilidad hidrotérmica [4]. El presente estudio tuvo como objetivo determinar el potencial de la CHAnat como TPN. Se utilizaron técnicas como DRX, AAS, TPR-H_2, TPD-NH_3 y UV-Vis para caracterizar el material antes y después de la adsorción/desorción de NO.

Metodología experimental

Se utilizó chabazita natural (CHAnat) AZLB-Na de Bowie Arizona (St. Cloud), Su composición es: 68.1 % de SiO_2, 18.59 % de Al_2O_3, 0.27 % de CaO, 0.75 % de MgO, 8.32 % de Na_2O, 1.12 % de K_2O y 2.84 % de Fe_2O_3 (% en peso), con una relación Si/Al de 3.5. El contenido de Si, Al y Fe se determinó por absorción atómica en un equipo AA Varian 80. La difracción de rayos X se determinó utilizando un equipo Bruker D8. El material fue pretratado a 500 ºC en flujo de 5.4 % O_2 y balance en N_2 por 1 hora, se denominó CHAnat-pre. Las pruebas de adsorción de NO se realizaron por 105 min a temperatura ambiente, se utilizaron 120 mg (100-120 mesh) de polvo en un reactor de cuarzo con lana de cuarzo. El flujo total fue de 300 cm3/min, la mezcla de gases consistió en 500 ppm de NO, 4.5 % v/v de O_2 y balance de N_2 (GHSV: 100,000 h^{-1}). Para las pruebas de desorción a temperatura programada se incrementó la temperatura a 500 ºC con una rampa de calentamiento de 15 ºC /min. Los gases a la salida del reactor fueron analizados por un detector de NOx por quimiluminiscencia (EcoPhysics 70s) y un espectrómetro IR (Bruker Tensor 27). Las especies de Fe en los materiales antes y después de la adsorción/desorción de NO fueron identificadas por UV-Vis ex-situ (Cary 5000 Agilent). La acidez de los materiales se analizó por medio de TPD-NH_3 y las especies de Fe fueron cuantificadas por medio de TPR-H_2. Ambas técnicas se realizaron a través de un detector de conductividad térmica integrado al equipo ISM RIG-100.

Resultados y discusión

Los resultados de DRX indican que la CHAnat está compuesta de 3 zeolitas diferentes (Chabazita, Erionita y Clinoptilolita), aunque el 90 % del material es chabazita. Los resultados de AAS mostraron la presencia de 2.8 % p de Fe. La figura 1a muestra los perfiles de adsorción de NO de tres pruebas con la CHAnat-pre. Se debe mencionar que la capacidad de adsorción de NO de la CHAnat (sin pretratamiento) fue insignificante. Por otro lado, la CHAnat-pre adsorbió 2 mmoles de NO/g y libero el 65 % de lo adsorbido en la primera prueba, aparentemente debido a que se forman especies estables que necesitan mayor temperatura para ser liberadas. Para las siguientes dos pruebas, la cantidad adsorbida disminuyo a 1.3 mmoles de NO/g, pero la eficiencia de desorción fue mayor a 90 % en ambas pruebas. Esto indica que el material ya no está formando especies muy estables.

La figura 1b muestra los perfiles desorción del NO y NO_2, se observa claramente que la especie principal es el NO_2, por lo que no es una adsorción simple, sino que existe una reacción de oxidación de NO a NO_2 debido, posiblemente, a las especies de Fe. Se observan dos picos de desorción con máximos en 120 y 450 ºC. Después de 3 ciclos de adsorción/desorción la

temperatura de máxima desorción de NO_2 se desplaza ligeramente a 140ºC. En todas las pruebas de desorción se detectó la formación de pequeñas cantidades de N_2O (<5 ppm).

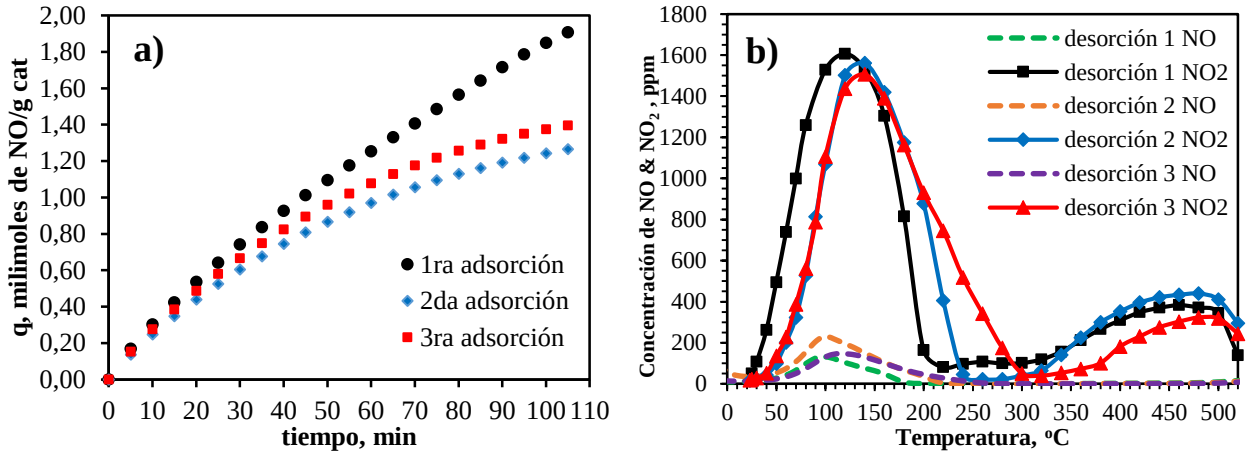


Figura 1. a) Pruebas de adsorción de NO con CHAnat-pre, b) termodesorción programada de NO y NO_2 después de cada prueba de adsorción.

Los resultados obtenidos con H_2-TPR (figura no mostrada) para la CHAnat-pre presentaron dos picos asignados a la reducción de las especies de Fe a 490 y 725 °C, el primer pico y el de mayor intensidad fue debido a la reducción de Fe^{+3} y/o $Fe_2O_3 \rightarrow Fe^{2+}$, y el segundo pico asignado a la reducción de $Fe^{+2} \rightarrow Fe^0$. Los resultados de UV-Vis (figura no mostrada) indican que después del pretratamiento se crearon nuevos sitios de Fe. Las bandas de absorción corresponden a la transferencia de carga TCO $\rightarrow Fe^{3+}$ (<300 nm) en coordinación tetrahédrica y octahédrica, las de 300-500 nm corresponden a los clusters oligoméricos Fe_xO_y, por arriba de 500 nm a agregados de Fe_2O_3 con diferentes tamaños. En resumen, el pretratamiento crea sitios activos de hierro (posiblemente Fe^{3+}) para la adsorción de NO a baja temperatura.

Conclusiones

Se utilizó el material CHAnat como trampa pasiva de NO para el control de emisiones durante el encendido en frío de los motores Diesel. El pretratamiento en ambiente oxidante crea sitios activos de hierro (posiblemente Fe^{3+}) responsables de la adsorción de NO a baja temperatura. Se forman especies estables durante la adsorción de NO que no se puede descomponer en el intervalo de temperatura estudiado. Debido a ello disminuye la capacidad de adsorción en los siguientes ciclos , pero se tiene una alta eficiencia de desorción, mayor al 90%, en los materiales envejecidos. Se detectó que el NO_2 es el principal compuesto durante la desorción, lo que requiere un proceso redox durante la adsorción-desorción. Se detectó la formación de pequeñas cantidades de N_2O (<5 ppm).

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONACYT a través del proyecto CB-166363. J. C. López-Curiel y María E. Hernández-Terán agradecen a CONACYT la beca otorgada durante el doctorado. Agradecemos el apoyo de UAM-Iztapalapa.

Referencias

1. M.S. Reiter & K.M. Kockelman. Transportation Research Part D: Transport and Environment (43), 123-132 (2016).
2. Y. Zheng, L. Kovarik, M.H. Engelhard, Y. Wang, Y. Wang, F. Gao & J. Szanji. The Journal of Physical Chemistry C 121 (29), 15793–15803 (2017).
3. Y. Ryoua, J. Leea, S.J. Chob, H. Lee, C.H. Kim & D. H. Kim. Applied Catalysis B: Environmental 212, 140-149 (2017).
4. J.C. López Curiel. Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH_3 utilizando Chabazita Natural intercambiada con Cu (Tesis de maestría). Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CDMX, México, (2016).

Li containing Endohedral Single Walled carbon nanotubes: DFT study of the structural and electronic properties*,**

Sir F. A. Zubieta[a,**] (Researcher), M. Acosta-Alejandro Jr[a,*] (Co-ordinator), Srinivas Godavarthi[b,*], F. Ortíz-Chi[b,**] and Díaz-Celaya [b,**]

[a] *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT), C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco, Mexico*

[b] *Cátedras Conacyt-Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT), C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco, Mexico*

ARTICLE INFO

Keywords:
Li@SWCNT
Endohedral
Lithium
Density Functional Method

ABSTRACT

The doped nanotubes with Li both internally and externally can substantially improve the capacity of Li-ion batteries. We have systematically investigated the geometrical structures, relative stabilities and electronic properties of lithium-doped endohedral single-walled carbon nanotubes (5,0), (6,0), (7,0), and (8,0) using density functional method. The optimized geometries reveal that Li insertion modifies dramatically affects the structures of the SWCNT. The averaged binding energies, fragmentation energies, second-order difference of energies, and Mulliken population analysis are investigated as a function of Li concentration. The results show that the charges transfer from the Li atoms to the SWCNT host decreases as the amount of Li increases. The nanotubes (5,0), (6,0), (7,0) manage to stabilize through a high charges transfer, while the complex (8,0) stabilizes with a lower load transfer, but requires more Li.

1. Introduction

Li insertion into SWCNT can elicit new physicochemical properties and hence making the modified SWCNT useful in areas, such as, catalysis, biology, and energy devices [1, 2, 3]. For example, the strong charge transfer between encapsulated Li and SWCNT (Li_m@SWCNT) generates a localized charge on the surface of the nanotubes, favoring interactions between the tubes and nucleophiles containing OH groups [4, 5]. Researchers frequently study Li intercalation because it plays a decisive role in Li-ion batteries and changes the electronic structure of several matrices of graphite. The performance of the Li battery highly depends on the Li/C ratio as well as on the mobility of Li atoms inside SWNTs. The limit for graphite intercalation under ambient conditions is one Li atom per six carbons (LiC_6). However, higher Li capacity up to $Li_{1.6}C_6$ and $Li_{2.7}$ C_6 has been achieved in SWNTs [6, 7].

There are some theoretical studies available in the literature regarding endohedral doping of Li into single and multi-walled CNTs. Fagan et al. [8] investigated the insertion of lithium atoms in the channels of the SWCNT (17,0) bundles using Density Functional Theory (DFT) and found that the Li insertion into SWCNT changes the band structure strongly and resulting modified electronic properties in SWCNT. Zhao et al. [9] studied Li-intercalated (lithiation) carbon nanotube ropes by means of DFT methods and found that both the interior and the interstitial space are susceptible for intercalation, where charge transfer between Li and C induce small structural deformation due to intercalation. In another work Zhao et al. [10] by employing DFT calculation, explored the potential energy profiles of Li atoms confined inside SWCNTs (6,0), (5,5), (7,7), (9,9), (10,10) and the subsequent condensation processes. They found that Li has high mobility around tube axis, also reported that the trapped Li atoms tend to form linear chain and multilayer structure composed of coaxial tubes, however no information was provided related to structural deformation of SWCNT. Anurak Udomvech et al. [11] studied the interaction between Li/Li^+ with SWCNTs from (6.0) to (12.0) as a function of distance between them. By exploring internal and external sites of the SWCNT, they found that the intercalated Li/Li^+ prefers to localize near the carbon nanotube sidewall, instead of being located at the tubule center. So that, large-diameter carbon nanotubes will be at a disadvantage compared with the small-diameter ones when used as batteries. To our knowledge there are no reports available in the literature on the maximum number of Li atoms that can be ligated to endohedral SWCNT and hence we report here the same as a function of the binding energy or absorption energy, and how it affects electronic properties of SWCNT. Also, using the results we have established criterion that allows us to identify stable structures.

*Corresponding author
**Principal corresponding author
Fernando.zubieta@ujat.mx (F.A. Zubieta); manuel.acosta@ujat.mx (M. Acosta-Alejandro); godavarthi.srinivas@gmail.com, sgodavarthi@conacyt.mx (S. Godavarthi); fortiz666@hotmail.com (F. Ortíz-Chi); andresdi988@gmail.com (Díaz-Celaya)
https://perfil.ujat.mx/fortiz (F. Ortíz-Chi)
ORCID(s): 0000-0001-7511-2910 (F.A. Zubieta)

2. Computational method

All the calculations in this study were performed in the DMOL^3 package using generalized gradient approximation (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [12, 13] functional to treat the electron exchange–correlation energy of interaction. The electronic eigenfunctions are expanded in terms of localized atomic orbital DND basis set [14] containing effective core potential (ECP) representations. A double numerical basis with polarization set is taken as the basis set and all electrons are chosen as the core treatment method. The unit cell dimension was 30 × 30 × 17 Å^3, which is large enough to ensure that there was no direct interaction between original structure and its self-image in a- and b-axis though the periodic boundary while the dimension in c-axis is determined by the length of the CNT. For all calculations, the k-point was set to 1×1×2 for the (5,0) (6,0), (7,0) and (8,0) SWCNTs. Geometry optimizations are performed by the Broyden Fletcher Goldfarb Shanno (BFGS) algorithm without any symmetry constraints. In the self consistent-field (SCF) calculation, the optimizations converge at 2x10^{-5} Ha, 4x10^{-3} Ha/Å, and 5x10^{-3} Å for energy change, maximum force, and maximum displacement between the optimization cycles, respectively. The bond energies are calculated after full structural optimization without any restriction.

3. Results and discussion

The energy bond per atom doped (E_{B}) an amount help us to terminate the relative stability of Li$_{\mathrm{m}}$@SWCNT complexes which are defined as follows:

$$E_{\mathrm{B}} = (E_{\mathrm{Li_m@SWCNT}} - E_{\mathrm{SWCNT}} - mE_{\mathrm{Li}})/m \quad (1)$$

Due to the structural periodicity and differences in the studied systems, the dependence of the E_{B} is shown as a function of a variable i.e. intercalation density (x) of Li, for example: for the SWCNT (5.0) with 80 C atoms in the supercell, the inclusion of 5 Li atoms represent an intercalation density of 0.06. The (5,0), (6,0), (7,0) and (8,0) SWCNTs were modeled using 80, 96, 112, and 96 C atoms, while the maximum amount of Li atoms used were 16, 17, 30, and 31, respectively. Fig. 2 shows the bond energy for Li$_{\mathrm{m}}$@SWCNT (5,0), (6,0), (7,0) and (8,0). The interaction between Li and SWCNTs is cation-π [10], From the Fig.1 it is understood that these interactions vary according to the Li concentration. At lower Li quantities, for all types of SWCNT studied in this work, the Li atoms are not absorbed by SWCNT because of dominating repulsive force. However, with increase in the concentration of Li, these occupy positions that favor the absorption. The most stable structure of the (5.0) complex is obtained by adding 7 Li atoms giving a Li/C ratio of 0.08, where each atom is absorbed by the walls of the SWCNT with an average energy of 1.34 eV and an average Li-C distance of 2.2 Å. The (8.0) complex has a maximum storage capacity when compared to that other studied complexes, and its more stable structure is observed with 15 Li atoms giving a Li/C ratio of 0.15 where each atom is absorbed with an energy of 0.93 eV. The maximum amount of Li that can be absorbed in the SWCNT (6,0) is 6 atoms which gives a Li/C ratio of 0.06, this matches with that reported [10] The energy associated with the previous Li/C ratio is 0.97 eV, which coincides with that reported [11].

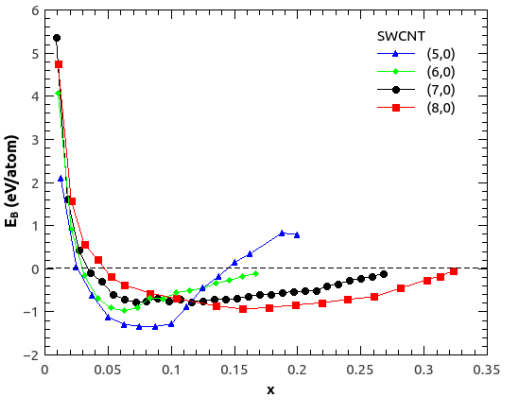


Figure 1: E_{B} as a function of intercalation density (x) of Li encapsulated in zigzag SWCNT (5,0), (6,0), (7,0), and (8,0) respectively.

4. Conclusions

In conclusion, the Li$_{\mathrm{m}}$@SWCNT (5,0), (6,0), (7,0), and (8,0) complexs we been studies by the density functional theory. Our calculations indicate that the complex (8,0) is the one with the highest Li/C ratio, but the Li atoms are absorbed by forming covalent bonds. However, it can still be observed that there is charge transfer of the Li atoms to SWCNT. In the densities of states, there is a displacement of the Fermi level towards the conduction band, due to the charge transfer from the Li atoms towards the walls of the SWCNT which coincides with the Mulliken population analysis.

References

[1] P. A. Denis, Improving the chemical reactivity of single-wall carbon nanotubes with lithium doping, The Journal of Physical Chemistry C 115 (41) (2011) 20282–20288. doi:10.1021/jp2075397.

[2] A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, A. K. Stubos, G. E. Froudakis, Why li doping in mofs enhances h2 storage capacity? a multi-scale theoretical study, The Journal of Physical Chemistry C 112 (18) (2008) 7290–7294. doi:10.1021/jp7102098.

VII CONGRESO INTERNACIONAL &
XVI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS, CMC 2019

Reducción Catalítica Selectiva de NO con Metano utilizando un catalizador de $Ag/\gamma Al_2O_3$ para el control de emisiones de las termoeléctricas

Manuel A. Ortega–Morales[1], Julio C. López-Curiel[1], Gabriela I. Hernández-Salgado[1], María E. Hernández-Terán[1], Gustavo A. Fuentes[1]*

[1] *Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, CDMX, México.*

**e-mail: gfuentes@xanum.uam.mx*

Introducción

Uno de los principales gases que contribuyen en la disminución de la calidad del aire son los Óxidos de Nitrógeno, NOx (NO y NO_2), los cuales además pueden ser precursores del smog fotoquímico y de la lluvia ácida. Su efecto ha ido en aumento debido al rápido incremento del consumo de combustibles fósiles y al desarrollo urbano de los países. Los NOx se forman como subproducto de la quema de combustibles fósiles a altas temperaturas [1]. En el 2014 América del Norte mostró que las principales fuentes de emisión fueron causadas por las centrales eléctricas con el 38 % de las emisiones de NO, el 35 % en vehículos y, el otro 27 % concierne a las fábricas de materiales y combustibles [2], debido a esto el control de los NOx de las centrales eléctricas se han vuelto un foco de atención. El uso del metano como reductor del NO representa un gran reto por ser considerado uno de los principales gases de efecto invernadero, cuyo poder de calentamiento es mayor que el del CO_2 por lo que la disminución de sus concentraciones en el ambiente también son requeridas. Uno de los desafíos al usar CH_4 como agente reductor es que éste es no selectivo para NO [3]. Existen reportes sobre materiales que utilizan Pd y Co intercambiado en zeolitas tipo ZSM-5, para la CH_4-RCS en presencia de oxígeno estos presentan alta actividad a ≤ 400 °C, pero muestran baja resistencia hidrotérmica y al envenenamiento por SO_2, además de un elevado costo [4]. Una opción interesante es utilizar Ag/γ-Al_2O_3 ya que se ha encontrado de que bajas concentraciones de H_2 disminuyen la temperatura de encendido del NO hasta los 100 °C en la H_2-C_3H_8-RCS abriendo con ello la ventana de operación [5]. Por lo tanto, el presente estudio tuvo como objetivo determinar la actividad de la Ag/γ-Al_2O_3 en la CH_4-RCS y H_2-CH_4-RCS.

Metodología experimental

Se preparó un catalizador con 2 % p. de Ag/γ-Al_2O_3 por el método de impregnación incipiente, usando como sal precursora $AgNO_3$ de Sigma, Aldrich al 99.9999 %. El catalizador fue secado a 110 °C y calcinado hasta 600 °C por 3 hrs. Por último, fue triturado y tamizado con malla 100-120. Previo a las pruebas de reacción 300 mg del catalizador fueron oxidados en un reactor de cuarzo pasando 150 cm^3/min de una mezcla con 3 % v/v de O_2, balance N_2 durante 1 hora, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, para posteriormente determinar la actividad del catalizador en la CH_4-RCS y H_2-CH_4-RCS. El flujo total para la reaccion fue de 250 cm^3/min, la mezcla de los gases a la entrada del reactor consistió en: 250 ppm de NO, 3.69 % v/v de O_2, (0-1.54 % v/v de H_2, 0-1204 ppm de CH_4, balance N_2 a GHSV: 50,000 h^{-1}. La temperatura del reactor se incrementó desde 25 hasta 600 °C con una rampa de 4 °C/min. Los gases a de entrada y salida del reactor fueron analizados en un detector de NO-NOx por quimiluminiscencia (EcoPhysics CLD 70s) el cual estaba en línea con un espectrómetro IR (Bruker Tensor 27). El contenido metálico fue analizado por SAA en un equipo Varian 80, la identificación de las fases cristalinas de Ag en el catalizador se hizo por DRX de polvos (DACO-MP D500, difractometro Siemens), las especies de Ag en el catalizador oxidado fueron determinadas UV-Vis ex situ (Cary 5000, Agilent) bajo condiciones ambientales.

Resultados y discusión

La Figura 1a muestra los resultados de 3 pruebas catalíticas utilizando el catalizador con 2 % p. de Ag/γ-Al_2O_3. En la primera prueba se observó baja actividad catalítica (~ 10 %) en el rango de temperatura de 50 a 300 ºC, en el intervalo de 300 a 400 ºC se encontró conversión negativa con máximo en 350 ºC, lo cual podría deberse a la desorción de NO, después de los 400 ºC la conversión de NO aumentó notablemente llegando a 70 % a 600 ºC. En esta región se da la reacción entre el NO y CH_4 formando N_2. En la segunda prueba se determinó que al agregar H_2 en la corriente de alimentación la actividad del catalizador a baja temperatura (50-280 ºC) mejora notablemente, llegando a 90 % a 140 ºC, también se observó actividad a alta temperatura (300-600 ºC) llegando a 83 % a 550 ºC. Estos resultados indican que el NO interactúa de manera diferente a baja y a alta temperatura, a baja temperatura reacciona con el H_2, y a alta temperatura parte del NO es oxidado a NO_2 y parte del NO y/o NO_2 reacciona con el CH_4. Para comprobar si el primer máximo de conversión se debía a la reacción entre NO + H_2 + O_2 se realizó una prueba sin alimentar CH_4, el resultado fue la obtención de alta conversión (80 %) en 140 ºC, por lo que se confirma que la actividad a baja temperatura es una reacción entre NO e H_2, dejando de lado al

CH_4. La Figura 1b muestra la conversión del CH_4 durante la CH_4-RCS y H_2-CH_4-RCS los resultados indican que durante la reacción de CH_4-RCS asistida con H_2 la conversión del CH_4 se recorrió a menor temperatura disminuyendo hasta por 50 °C la temperatura de encendido con respecto a la reacción no asistida. La máxima conversión del CH_4 incrementó de 46 % en la CH_4-RCS a 93 % en la H_2-CH_4-RCS a 600 °C, mientras que la conversión de NO disminuyó a 52 % lo que indica que la oxidación del CH_4 con O_2 se da preferentemente a dicha temperatura. Los DRX realizados al soporte y catalizador únicamente muestran las reflexiones de la γ-Al_2O_3, lo cual podría deberse tanto al bajo contenido de Ag como a una alta dispersión de ésta sobre el soporte. Por UV-Vis ex situ solo fue identificada una banda centrada a 234 nm correspondiente a la transición de los cationes (Ag^+) altamente aislados sobre el soporte (datos no mostrados).

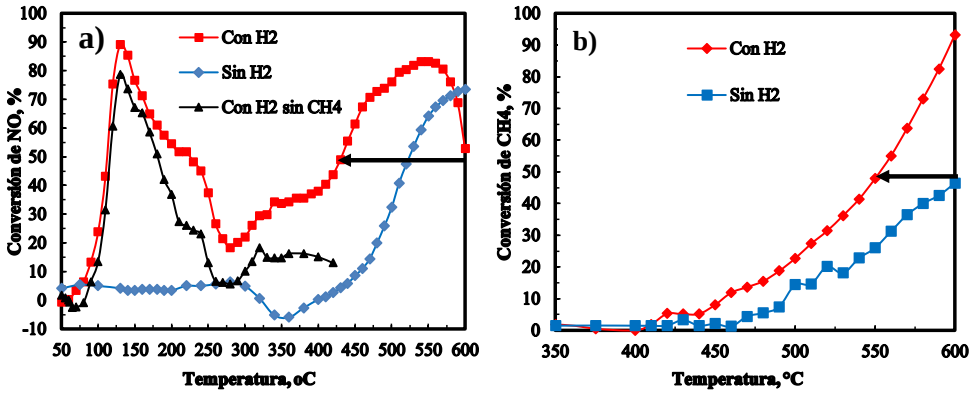


Figura 1. Efecto de la adición de H_2 en la CH_4-RCS y NO + O_2 + H_2 catalizada con 2 % p. de Ag/ γ-Al_2O_3 (a) Conversión de NO; (b) Conversion de CH_4. Condiciones de reacción: 250 ppm de NO, 3.69 % v/v de O_2, 1.54 % v/v de H_2 y 0-1204 ppm de CH_4 balance N_2. flujo total de gases 250 cm^3/min y GHSV: 50,000 h^{-1}.

Conclusiones

Se determinó la actividad del catalizador con 2 % p. de Ag/γ-Al_2O_3 en la CH_4-RCS asistida y no asistida con H_2 bajo condiciones de reacción similares a las de una planta de potencia. El catalizador mostró alta actividad y selectividad a N_2 en la CH_4-RCS alcanzando una maxima conversión de NO de 73 % a 600 °C. Se observó que la presencia de H_2 tiene dos efectos, el primero fue la reducción de NO con H_2 a baja temperatura y a alta temperatura donde parte del NO y/o NO_2 reaccionan con el CH_4 para producir N_2. Por lo tanto, el H_2 disminuyó la temperatura de encendido tanto de la conversión de NO como de la del CH_4 ampliando con ello la ventana de operación. Cabe mencionar que estos resultados representan una aportación importante para la implementación de tecnologías de control de los NOx emitidos por plantas de potencia (fuentes fijas).

Agradecimientos

Manuel A. Ortega Morales agradece a CONACYT por la beca recibida durante la maestría, Julio C. López-Curiel, Gabriela I. Hernández-Salgado y María E. Hernández-Terán agradecen a CONACYT por la beca otorgada durante el doctorado.

Referencias

1. Clean Air Technology Center (MD-12). EPA. Nitrogen Oxides (NOx), Why and How They Are Controlled (1999).
2. T. Huang, X. Zhu, Q. Zhong, X. Yun, W. Meng, B. Li, J. Ma. Enviromental Science & Technology, 7982-8000 (2017).
3. J.W. Kim, H-S. You, H-C. Lee, J-S. Lee, and C.W. Lee. Advanced Chemical Technology Division, 425-790 (2006).
4. T. Tabata, M. Kokitsu, H. Ohtsuka, O. Okada, Luigina M.F. Sabatino, G. Bellusi. Catalysis Today, 91-98 (1996).
5. María E. Hernández-Terán and Gustavo A. Fuentes, Fuel, 138, 91-97 (2014).

Código de campo cambiado
Código de campo cambiado
Código de campo cambiado

Thiophene HDS on La-modified $CoMo/Al_2O_3$ sulfided catalysts. Effect of rare-earth content

Ana Gutiérrez[1], J. Escobar[1]*, J. Ramírez[2], R. Cuevas[2], Carlos Angeles[1], María C. Barrera[3]

[1]*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas Norte 152, 07730, Cd. de México, México*
[2]*UNICAT, Fac. Quím., UNAM, Cd. Universitaria, 04510, Cd. de México, México*
[3]*F.C.Q.-CIRES, Univ. Veracruzana, Av. Universidad km. 7.5, Col. Santa Isabel, 96538, Coatzacoalcos, Ver., México*
**jeaguila@imp.mx*

Introduction

The various effects of using Al_2O_3 carriers modified with basic oxides (MgO, La_2O_3, etc.) on the hydrodesulfurizating (HDS) properties of supported CoMo or NiMo phases are not well-understood yet. Some investigations [1-3] have shown that over mixed oxides with surface basicity sulfided catalysts of diminished hydrogenating capacity could be obtained although in most of the cases desulfurization activity is also decreased. The latter has been attributed to several factors, for example, highly dispersed hardly-reducible tetrahedral molybdates formation [4] or lessened MoS_2 promotion provoked by strong Co or Ni interaction with basic carrier components [2]. However, it has also been found [3] that addition of rare-earth-based basic agent (La) at low content (1 wt%) into the alumina support (by sol-gel) could provide sulfided CoMo materials of enhanced activity in the liquid-phase dibenzothiophene HDS in batch reactor, yet of diminished hydrogenating capability. Thus, elucidating several influences of those modifiers on HDS properties of corresponding modified solids remains an attractive field of investigation. Determining the effect of basic additives on Al_2O_3 carrier for HDS catalysts is of fundamental importance as $CoMo/Al_2O_3$ catalysts modified by those agents could be used in hydrotreating FCC (fluid catalytic cracking) naphtha to obtain ultra-low S gasoline preserving high octane number by limited olefins saturation.

Experimental

Materials preparation. Alumina-lanthana mixed oxides (La at 2.5, 5, 7.5 and 10 wt%, nominal content, ALa2.5, ALa5 ALa7.5 and ALa10, respectively) were prepared by impregnation at incipient-wetness of lanthanum salt ($La(NO_3)_3$ hexahydrate) on Al_2O_3 powder obtained by annealing (773 K, 5 h under static air) commercial Versal pseudo-boehmite (from Euro support). Over calcined mixed oxides Mo and Co were deposited (at 6.5 wt% and (Co/(Co+Mo))=0.3, respectively). Pore-filling simultaneous impregnation was carried out over previously dried supports (393 K, 2 h) with an acidic solution (pH ~2.5) prepared from digestion (at ~353 K, in water and under vigorous stirring, 4 h) of MoO_3 99.5 wt % (PQM) in presence of H_3PO_4 85.3 wt% (Tecsiquim). H_2O in excess (typically 250 ml of starting solution to impregnate 5 g of carrier) was used to accelerate molybdenum oxide digestion. A yellow transparent solution was obtained after MoO_3 hydrolysis. $(CH_3COO)_2Co{\bullet}4H_2O$ (Sigma-Aldrich) was then added, stirring and processing temperature being maintained for 2 h. $P_2O_5/(CoO+MoO_3)=0.2$ mass ratio was fulfilled. A transparent dark wine solution was thus finally obtained. The solution volume was then reduced by evaporation until reaching the suitable one for pore-filling impregnation of the given mass of support. The described one-pot impregnation method was chosen as it constitutes a readily scalable methodology during catalyst preparation at commercial scale. After impregnation materials were left aging overnight at room temperature to permit diffusion of impregnated species into the carrier porous network. Then, materials were dried (2 h at 393 K) and further calcined (673 K for 5 h). Co-Mo-P impregnated solids were gas-phase sulfided (10% H_2S/H_2, 673 K, 2 h). Impregnated solids were identified by using the CM/ALaz key where "z" represents La loading in corresponding supports.
Materials characterization. The corresponding mixed supports obtained after annealing at 773 K were characterized by N_2 physisorption, XRD and IR (CO_2 thermodesorption at various temperatures, surface basicity determination). Calcined (673 K) Co-Mo-P impregnated precursors were studied by N_2 physisorption, XRD, Raman and UV-vis spectroscopies and surface basicity determinations (CO_2 thermodesorption studied in IR region). Materials morphology was studied by scanning electron microscopy meanwhile energy dispersive X-ray (EDS) was used to determine chemical composition of samples by using an EDAX spectroscope. Sulfided catalysts were studied by HR-TEM to determine length and stacking of MoS_2 slabs.
HDS reaction test. In-situ sulfided catalysts were tested in gas-phase thiophene HDS at various temperatures (523-563 K) in a steady-state fixed-bed plug-flow reactor operating at atmospheric pressure. Effluent analyses were carried out by gas chromatography (GC). For products identification a mass spectrometer attached to an HP GCD+ GC was utilized meanwhile quantitative analyses was carried out by an HP5890 series II GC equipped with capillary column and FID. Selectivity to butane was considered as important parameter to assess hydrogenating capabilities of various tested materials.

Results and discussion

The amorphous binary matrices (not identifiable La_2O_3 signals by X-ray diffraction even in the sample of the highest La loading) had textural properties (as determined by N_2 physisorption) adequate to their application in hydrodesulfurization of naphtha range hydrocarbons. CO_2 adsorption studied in the IR region was used to determine relative amount and strength of

surface basic sites. Respecting alumina carrier, in binary supports containing La at 5 wt% and higher both parameters were clearly increased. Decreased basicity was determined after Co-Mo-P deposition suggesting strong interaction among those species and surface basic sites. As La content in supports was increased the signal assigned to molybdates Mo=O stretching vibration (Raman spectroscopy) shifted to lower wave-numbers (from 945 to 917 cm^{-1}, Fig. 1) strongly suggesting progressive molybdates coordination change from octahedral to tetrahedral. That pointed out to decomposition of Strandberg phosphomolybdates (octahedral Mo^{6+}) originally present in the acidic impregnating solution under the increased pH environment into the modified mixed oxides carrier pores due to the effect of the basic additive. That could be detrimental on catalytic properties due to enhanced proportion of refractory hardly-reducible tetrahedral Mo^{6+} species (as confirmed by UV-vis). Mo^{6+} species in higher interaction with the support (augmenting with La content) seemed to result after sulfiding in longer MoS_2 slabs of lessened stacking degree (by HR-TEM). HDS activity progressively decreased by augmenting La loading in catalysts (Fig. 2). That diminished activity of La-doped solids could be partially due to decreased MoS_2 dispersion (HR-TEM). Apparent HDS activation energy slightly decreased in La-doped solids as to that over $CoMo/Al_2O_3$ suggesting changes in active sites nature. At isoconversion (~10 %) catalysts of lower rare-earth loading (2.5 and 5 wt%) had decreased selectivity to fully saturated butane.

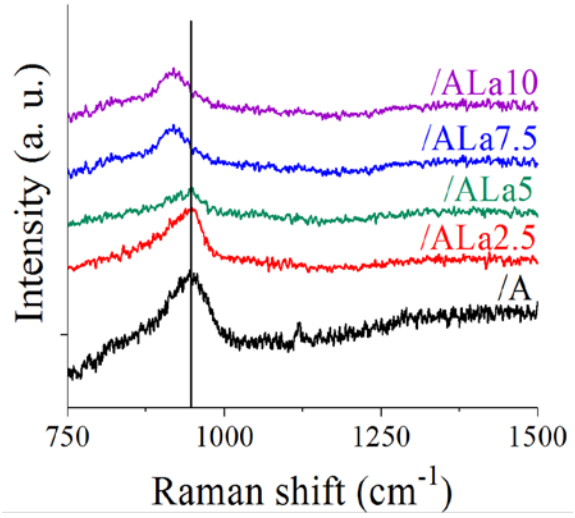


Figure 1. Raman spectra of supported CoMo calcined (673 K) oxidic materials.

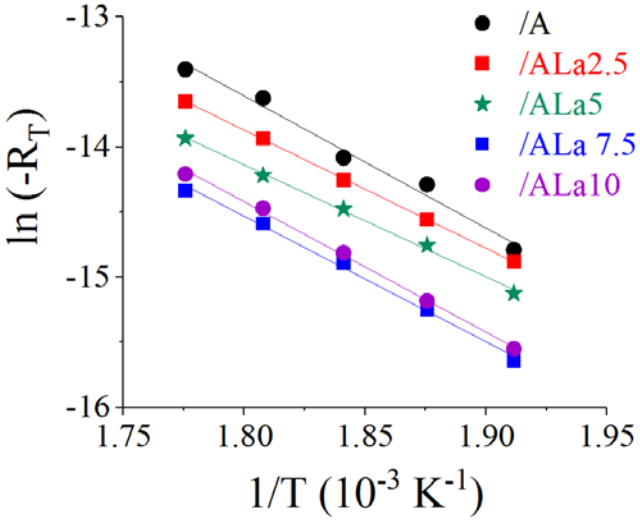


Figure 2. Arrhenius plots, thiophene HDS on CoMo sulfided catalysts tested.

Conclusions

Alumina-lantana (2.5, 5, 7.5 and 10 wt% La) mixed oxides of suitable texture to be applied as supports of catalysts for hydrodesulfurization of naphtha-range oil-derived distillates were prepared by rare-earth pore-filling impregnation. In general, amount and strength of surface basic sites increased with rare-earth content in binary carriers at La content of 5 wt% and higher. La concentration in supports was detrimental on gas-phase thiophene HDS. Hardly sulfidable tetrahedral Mo species originated during impregnation at basic conditions in pores of La-modified carriers seemed to dictate that behavior. Lower HDS activity of La-doped solids could be also due to decreased MoS_2 dispersion, as evidenced by HR-TEM.

Acknowledgements

J. Escobar acknowledges financial support from IMP (Y.00105) and SENER-CONACYT-Hidrocarburos (115086) fund. A. Gutiérrez acknowledges CONACYT for a Doctoral student grant.

References

1. D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl. J. Catal. 227, (2004) 436-447.
2. T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez. Catal. Today 43, (1998) 135-146.
3. J. Escobar, M.C. Barrera, J.S. Valente, D.A. Solís-Casados, V. Santes, J.E. Terrazas, B.A.R. Fouconnier. Catalysts, 9 (4), 359 (2019).
4. P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot, L. Le Bihan, O. Poulet, R. Loutaty. J. Molec. Catal. A-Chem, 135 (1998) 143-153.

Thiophene HDS on Mg-modified $CoMo/Al_2O_3$ sulfided catalysts. Effect of alkaline earth content

B. Montoya[1], J. Escobar[1]*, J. Ramírez[2], R. Cuevas[2], C. Angeles[1], M. C. Barrera[3]

[1]*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas Norte 152, 07730, Cd. de México, México*
[2]*UNICAT, Fac. Quím., UNAM, Cd. Universitaria, 04510, Cd. de México, México*
[3]*F.C.Q.-CIRES, Univ. Veracruzana, Av. Universidad km. 7.5, Col. Santa Isabel, 96538, Coatzacoalcos, Ver., México*
**jeaguila@imp.mx*

Introduction

The various effects of using Al_2O_3 carriers modified with basic oxides (MgO, La_2O_3, etc.) on the hydrodesulfurizating (HDS) properties of supported CoMo or NiMo phases are not well-understood yet. Some investigations [1-2] have shown that over mixed oxides with surface basicity sulfided catalysts of diminished hydrogenating capacity could be obtained although in most of the cases desulfurization activity is also decreased. The latter has been attributed to several factors, for example, highly dispersed hardly-reducible tetrahedral molybdates formation [3] or lessened MoS_2 promotion provoked by strong Co or Ni interaction with basic carrier components [2]. Thus, elucidating several influences of those modifiers on HDS properties of corresponding modified solids remains an attractive field of investigation. Determining the effect of basic additives on Al_2O_3 carrier for HDS catalysts is of fundamental importance as $CoMo/Al_2O_3$ catalysts modified by those agents could be used in hydrotreating FCC (fluid catalytic cracking) naphtha to obtain ultra-low S gasoline preserving high octane number by limited olefins saturation.

Experimental

Materials preparation. Alumina-magnesium mixed oxides (Mg at 2.5, 5, 7.5 and 10 wt%, nominal content, AMg2.5, AMg5 AMg7.5 and AMg10, respectively) were prepared by impregnation at incipient-wetness of magnesium ($Mg(NO_3)_2$ hexahydrate) on Al_2O_3 powder obtained by annealing (773 K, 5 h under static air) commercial Versal pseudo-boehmite (from Euro support). Over calcined mixed oxides Mo and Co were deposited (at 6.5 wt% and (Co/(Co+Mo))=0.3, respectively). Pore-filling simultaneous impregnation was carried out over previously dried supports (393 K, 2 h) with an acidic solution (pH ~2.5) prepared from digestion (at ~353 K, in water and under vigorous stirring, 4 h) of MoO_3 99.5 wt% (PQM) in presence of H_3PO_4 85.3 wt% (Tecsiquim). H_2O in excess (typically 250 ml of starting solution to impregnate 5 g of carrier) was used to accelerate molybdenum oxide digestion. A yellow transparent solution was obtained after MoO_3 hydrolysis. $(CH_3COO)_2Co•4H_2O$ (Sigma-Aldrich) was then added, stirring and processing temperature being maintained for 2 h. $P_2O_5/(CoO+MoO_3)=0.2$ mass ratio was fulfilled. A transparent dark wine solution was thus finally obtained. The solution volume was then reduced by evaporation until reaching the suitable one for pore-filling impregnation of the given mass of support. The described one-pot impregnation method was chosen as it constitutes a readily scalable methodology during catalyst preparation at commercial scale. After impregnation materials were left aging overnight at room temperature to permit diffusion of impregnated species into the carrier porous network. Then, materials were dried (2 h at 393 K) and further calcined (673 K for 5 h). Co-Mo-P impregnated solids were gas-phase sulfided (10% H_2S/H_2, 673 K, 2 h). Impregnated solids were identified by using the CM/AMgz key where "z" represents Mg loading in corresponding supports.
Materials characterization. The corresponding mixed supports obtained after annealing at 773 K were characterized by N_2 physisorption, XRD and IR (CO_2 thermodesorption at various temperatures, surface basicity determination). Calcined (673 K) Co-Mo-P impregnated precursors were studied by N_2 physisorption, XRD, Raman and UV-vis spectroscopies and surface basicity determinations (CO_2 thermodesorption studied in IR region). Materials morphology was studied by scanning electron microscopy meanwhile energy dispersive X-ray (EDS) was used to determine chemical composition of samples by using an EDAX spectroscope. Sulfided catalysts were studied by HR-TEM to determine MoS_2 slabs length and stacking.
HDS reaction test. In-situ sulfided catalysts were tested in gas-phase thiophene HDS at various temperatures (523-563 K) in a steady-state fixed-bed plug-flow reactor operating at atmospheric pressure. Catalytic tests started at 563 K, the conditions being maintained by 18 h. Then, temperature was decreased at 523 K being kept for 5 h period. Samples of reactor effluents were taken and analyzed. Temperature was further raised (testing protocol being repeated) to 533, 543, 553 and finally to 563 K (check-back conditions, to assess catalysts deactivation). Effluent analyses were carried out by gas chromatography (GC). For products identification a mass spectrometer attached to an HP GCD+ GC was utilized meanwhile quantitative analyses was carried out by an HP5890 series II GC equipped with capillary column and FID. Selectivity to various products were determined from GC. Butane selectivity was considered to assess hydrogenating capabilities of various tested materials.

Results and discussion

The amorphous binary matrices (not identifiable MgO or $Mg(OH)_2$ phases by X-ray diffraction even in the sample of the highest alkaline earth loading) had textural properties (as determined by N_2 physisorption) adequate to their application in

hydrodesulfurization of naphtha range hydrocarbons. CO_2 adsorption studied in the IR region was used to determine relative amount and strength of surface basic sites. Respecting alumina, in binary carriers containing 5 wt% Mg and higher both parameters were clearly increased. However, decreased basicity was determined after Co-Mo-P deposition suggesting strong interaction among those species and surface basic sites. As Mg content in supports was increased the signal assigned to molybdates Mo=O stretching vibration (Raman spectroscopy) shifted to lower wave-numbers (from 948 to 929 cm^{-1}) strongly suggesting progressive molybdates coordination change from octahedral to tetrahedral. That pointed out to decomposition of Strandberg phosphomolybdates (octahedral Mo^{6+}) originally present in the acidic impregnating solution under the increased pH environment into the modified mixed oxides carrier pores due to the effect of the basic additive. That fact could be detrimental on catalytic properties due to enhanced proportion of refractory hardly-reducible tetrahedral Mo^{6+} species (as confirmed by UV-vis). By HR-TEM, Mo^{6+} species on supports of increased Mg content seemed to result after sulfiding in highly stacked MoS_2 slabs longer to those found on corresponding alumina-supported solid (Fig. 1). Thiophene HDS activity progressively decreased by augmenting Mg loading in tested catalysts. Compensation was found when plotting Arrhenius parameters for various prepared materials (Fig. 2) suggesting similar HDS transition state and reaction mechanism over various materials. At high apparent activation energy (E_a) and pre-exponential factor strong interaction between thiophene and the metal sulfide (then, high surface coverage) could be expected [4]. Conversely, lower Arrhenius parameters pointed out to decreased surface coverage due to weaker organo-sulfur compound adsorption (on CM/AMg5, for instance). No significant differences in hydrogenating properties (from butane selectivity) were observed among studied formulations.

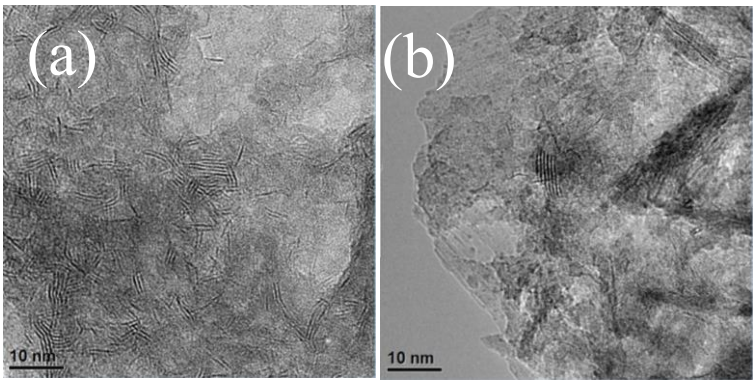


Figure 1. HR-TEM micrographs of sulfided CoMo catalysts on different supports. (a): /Al_2O_3; (b): /AMg10.

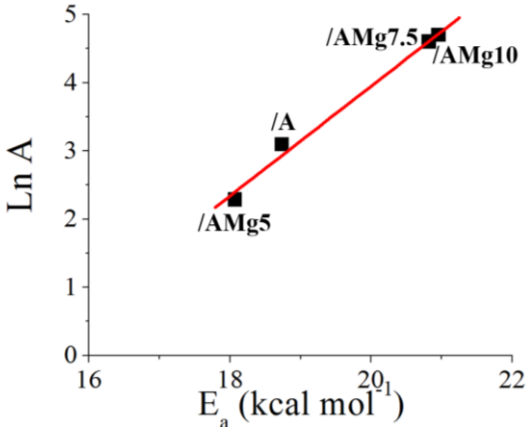


Figure 2. Constable plot, thiophene HDS on CoMo sulfided catalysts on various supports tested.

Conclusions

Alumina-Mg (2.5, 5, 7.5 and 10 wt% Mg) mixed oxides of suitable texture to be applied as supports of catalysts for hydrodesulfurization of naphtha-range oil-derived distillates were prepared by alkaline earth pore-filling impregnation of alumina substrate. In general, amount and strength of surface basic sites increased with alkaline earth content in binary carriers at Mg content of 5 wt% and higher. Magnesium concentration in supports was detrimental on gas-phase thiophene HDS. Hardly sulfidable tetrahedral Mo species originated during impregnation at basic conditions in pores of Mg-modified carriers seemed to dictate that behavior. Lower HDS activity of Mg-doped solids could be also due to decreased MoS_2 dispersion, as evidenced by HR-TEM where longer molybdenum sulfide slabs were observed in samples of higher alkaline earth content.

Acknowledgements

J. Escobar acknowledges financial support from IMP (Y.00105) and SENER-CONACYT-Hidrocarburos (115086) fund.

References

1. D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl. J. Catal. 227, (2004) 436-447.
2. T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez. Catal. Today 43, (1998) 135-146.
3. P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot, L. Le Bihan, O. Poulet, R. Loutaty. J. Molec. Catal. A-Chem, 135 (1998) 143-153.
4. S.L. González-Cortés. React. Kinet. Catal. Lett., 97 (2009)131-139.

Co/SBA-15 modificado con TMB (1,3,5 trimetilbenceno) y Fe/SBA-15 en la OCVH del Fenol

Dulce Yazmín López Chico[1]*, Hermicenda Pérez Vidal[1], María Antonia Lunagómez Rocha[1], Trino Armando Zepeda Partida[2], José Guadalupe Pacheco Sosa[1].

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), División Académica de Ciencias Básicas (DACB), Carretera Cunduacán-Jalpa. KM. 1 Col. La Esmeralda. C.P. 86690. Cunduacán, Tabasco, México,*
[2]*Centro de Nanociencias y Nanotecnologías-UNAM. KM. 107 Carretera Tijuana-Ensenada. C.P. 22860. Ensenada, Baja California, México.*

**e-mail del autor de correspondencia: nimzay_dulce@hotmail.com*

Introducción

El Fenol y los compuestos fenólicos ocupan una posición destacada en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA por sus siglas en ingles), debido a la alta toxicidad para los microorganismos, alta Demanda Química de Oxígeno y baja biodegradabilidad. El uso de estos compuestos altera la calidad o el equilibrio del agua, provocando la contaminación de este recurso natural. El uso de materiales mesoporosos ordenados tipo SBA-15 como soporte catalítico, es una opción prometedora para la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (1,2), ya que es una combinación de micro y mesoporos uniformes y ordenados hexagonalmente en dos dimensiones. Sus paredes son gruesas de sílice microporosa, lo que le confiere mayor estabilidad hidrotérmica (3); además posee adecuadas propiedades texturales como son, altos valores de área específica, así como diámetro y volumen de poro con dimensiones que permiten una buena dispersión de las partículas metálicas. Estos materiales mesoporosos silíceos también poseen numerosas aplicaciones como catalizadores, soportes y adsorbentes (4). En este trabajo se sintetizaron los soportes y catalizadores SBA-15, SBA-15/TMB, Fe/SBA-15, y Co/SBA-15-TMB para la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol (OCVH).

Métodos experimentales

Soportes. Para sintetizar la SBA-15 se siguió el método descrito por Flodström (5), con una ligera modificación. Se disolvieron a temperatura ambiente el surfactante Pluronic 123 en un volumen correspondiente de agua destilada y HNO_3 0.5 M en agitación continua. A continuación la disolución se calentó y se agitó durante 4 horas. Después se le adicionó Tetraetil Ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, en agitación continua durante 24 horas. Pasado este tiempo la disolución pasó a un hidrotratamiento en una estufa a 80 °C. Finalmente el sólido obtenido se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, se secó y se calcinó a 500 ºC durante 6 horas. Con la finalidad de ampliar el tamaño de poro se sintetizó la $SBA\text{-}15_{TMB}$, se varió ligeramente lo reportado en la literatura (6), se disolvieron 4.0 g de Pluronic en 30 ml de agua destilada y se agregó 120 g de HNO_3 0.5 M. Se agitó a temperatura ambiente hasta disolver el Pluronic. Posteriormente la disolución se calentó a 35 °C y se agitó a 600 rpm. Después de 2 horas se agregó 3.0 g de TMB y 2 horas después 8.5 g de TEOS. Se agitó vigorosamente a 900 rpm, posteriormente se dejó en agitación moderada durante 24 horas. La disolución pasó a un hidrotratamiento en una estufa a 80 °C (6). El producto se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH neutro, se secó y se calcinó a 500 °C durante 6 horas.
Catalizadores. La incorporación de Fe, Co al soporte SBA-15 y Co al soporte $SBA\text{-}15_{TMB}$ se realizó por impregnación a volumen de poro (post-síntesis). Se adicionó la cantidad de cloruro férrico ($FeCl_3$) y nitrato de cobalto $Co(NO_3)$ necesarios para lograr el porcentaje deseado de Fe y Co (20% peso). Se calcinaron en aire y se redujeron con hidrógeno.
Caracterización. Las propiedades de los sólidos sintetizados, soportes y catalizadores, se determinaron con las siguientes técnicas: Fisisorción de N_2, DRX´s y Microscopia Electrónica de Barrido con Dispersión de Energía de rayos X. (MEB-EDS).
Evaluación catalítica. Para la reacción de oxidación del Fenol se utilizó un reactor de alta presión (Parr Instruments Co Ltd, IL), 200 mL de Fenol a 500 ppm y 200 mg/L de catalizador. El sistema se calentó a la temperatura de reacción y presurizada con oxígeno y con agitación continúa de 800 rpm, el tiempo cero se definió cuando las condiciones prefijadas fueron alcanzadas (temperatura, 160 °C y presión de oxígeno a 10 bar).

Resultados y discusión

Los resultados de Difracción de Rayos X a bajo ángulo mostrados en la Figura 1, indican que los soportes y catalizadores, tienen una estructura hexagonal en dos dimensiones (7, 8), característica de un material mesoporoso ordenado (*p6mm*) y al impregnar el Fe 20%, la estructura se mantiene, lo que sugiere un alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a 750 °C, lo que muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica. La morfología observada por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en el soporte y en los catalizadores que se muestran en la Figura 2, fueron las formas típicas de la SBA-15 tales como fibras, esferas, bastones y barras cortas de ~0.5 - 2μm de largo que coinciden con lo reportado por otros autores (8, 9). La morfología no cambia al impregnar Co al 20% en peso. Sin embargo, se observa

partículas principalmente amorfas cuando se modifica el soporte con TMB. La adición de TMB amplió el tamaño de poro del soporte, reduciendo el tamaño de partícula metálica, esta característica parece proporcionarle al material mayor dispersión y selectividad en la conversión a CO_2, razón por la cual tiene mayor actividad para la degradación del Fenol comparado con los catalizadores de Fe_{20}/SBA-15.

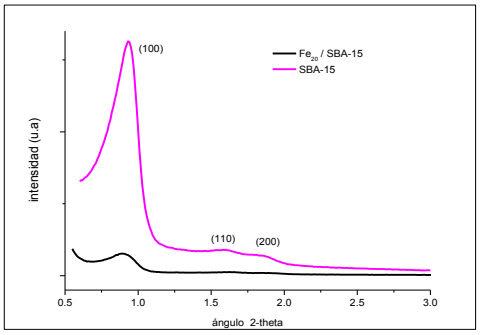
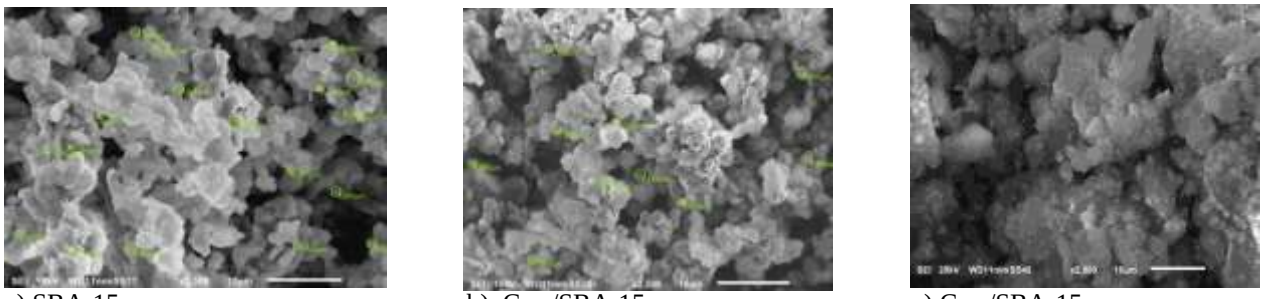


Figura 1. DRX´s a bajo ángulo de SBA-15 y Fe_{20}/SBA-15.



a) SBA-15 b) Co_{20}/SBA-15 c) Co_{20}/SBA-15_{TMB}

Figura 2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) imagenes de a) SBA-15, b) Co_{20}/SBA-15 y c) Co_{20}/SBA-$15_{TMB.}$

Conclusiones

Se logró sintetizar en forma reproducible el material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 y SBA-15 modificado con TMB. Mediante la caracterización Fisicoquímica, se confirmó que se trata de un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones *(p6mm)*, con elevada área específica, distribución estrecha de poros y morfología típica de este material. Por DRX´s a bajo ángulo al soportar Fe y Co la estructura se mantiene, lo que sugiere un alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a 750 °C (Fe) y 350 °C (Co), lo que muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica. El Co soportado en SBA-15 y modificado con TMB resultó ser eficaz en la degradación del fenol.

Agradecimientos

Dulce Yazmín López Chico. Agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número 703072.

Referencias

1. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, Science 279, 548-552 (1998).
2. V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Micropor. Mesopor. Mat. 125, 170 (2009).
3. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998).
4. J.P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, Beilstein J. Nanotechnol. 2, 110 (2011).
5. Flodström K., A. V. Microp.andMesop. Mat. 59, 167-176 (2003).
6. Stucky, D, G., Goleta, B. F., Chmelka, D. Z., Nick, M., Qisheng, H., Jianglin, F., Peidong, Y., David, P., David, M., Wayne, L. J.R., Glenn, H. F. y Patrick, Schmidt-Winkel. Patente: PubNo:US2007/0256978A1, (2007).
7. J. Taghavimoghaddam, G.P. Knowles, A.L. Chaffee, J. Mol. Catal. A - Chem. 379, 277 (2013).
8. Zhao, D., Sun, J., Li, Q. y Stucky, G.D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. Chem. Mater. 12, 275-279 (2000).
9. Chao, M. y H. L. in: A. Sayari and M. Jaroniec (Ed.), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 387-394 (2002).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS COMERCIAL A PARTIR DE METANO DE BIOGÁS

Aldo Vazquez Rosales [1], Carlos Javier Lucio Ortiz [1*], Javier Rivera de la Rosa [1], David Alejandro de Haro del Rio[1], Carolina Solis Maldonado2, Ladislao Sandoval-Rangel[3], Daniela Xulú Martínez-Vargas[3]

[1] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L. México, C.P. 66455.*
[2] *Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Prologación Av. Venustiano Carranza s/n Poza Rica,Veracruz, México, C.P. 93390.*
[3] *Tecnologico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, Monterrey, N.L., México, 64849*

*carlos.lucioor@uanl.edu.mx

Introducción

Actualmente el biogás es la principal fuente renovable de metano (CH_4) en el mundo, se utiliza en la producción de energía y como plataforma en la generación de gran cantidad de químicos como el metanol, hidrógeno, etanol y formaldehido por mencionar algunos [1-3]. Para considerar al metano como una base química se deben desarrollar síntesis eficientes donde las necesidades energéticas sean mínimas o menores a las cifras especificadas en procesos establecidos industrialmente, el reto de la conversión de metano hacia compuestos químicos de interés comercial radica en que los procesos de conversión son demasiado exigentes debido a la alta estabilidad termodinámica de la molécula CH_4 [4,5]. A pesar de que se han estudiado diferentes rutas de síntesis donde el metanol, dimetil éter e hidrógeno son los principales productos de reacción, el proceso aún es altamente dependiente de grandes suministros energéticos, por lo tanto, en este trabajo se propone una síntesis de catalizadores que promuevan la conversión de metano en condiciones menos exigentes hacia productos de interés comercial para establecer protocolos de producción más accesibles.

Metodología experimental

Síntesis de los catalizadores bimetálicos. Esta etapa se divide en 2 fases: la síntesis del soporte y la depositación con las partículas bimetálicas. Se utilizó gamma alúmina comercial como soporte y zeolita tipo mordenita (MOR) la cual fue sintetizada por el método hidrotérmico. El producto sintetizado se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 100 °C [6]. La depositación de las particulas bimetálicas a la mordenita y la gamma alúmina comercial se realizó por el método de impregnación el cual se llevó a cabo mezclando las sales precursoras nitrato paladico ($Pd(NO_3)_2{\cdot}XH_2O$), clorhidrato de rutenio ($RuCl_3{\cdot}XH_2O$) y Ácido cloroplatínico hexahidratado ($H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O$) de sigma-Aldrich para formar los complejos Pd-Ru/γ-Al_2O_3, Pt-Ru/γ-Al_2O_3, Pd-Ru/MOR y Pt-Ru/γ-MOR al 0.5% w/w respectivamente, todo lo anterior descrito se llevó a cabo con agitación dentro de un baño de agua fría por 24 horas a una temperatura por debajo de 30 °C.
Caracterización de catalizadores. Los materiales catalíticos se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico gravimétrico/diferencial (TGA/DTA), fisisorción de nitrógeno, Microscopia electrónica de barrido (SEM) acoplada con análisis de rayos X de energía dispersiva (EDS), temperatura programada de reducción (TPR) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las micrografías con análisis elemental de los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina, donde se aprecia el tamaño micrométrico característico de la fase γ-Al_2O_3, es importante tener en cuenta que la dispersión del metal en el soporte no es uniforme en todas las superficies del catalizador, pueden existir algunas áreas con mayor contenido metálico que otras lo cual es característico en métodos de síntesis de catalizadores por impregnación [7].

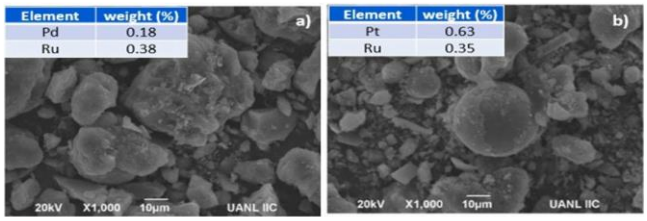
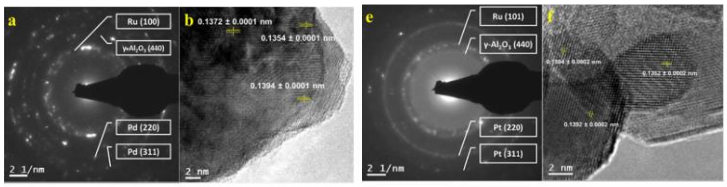


Figura 1. Micrografías SEM-EDS de los catalizadores: a) Pd-Ru/γ-Al_2O_3, b) Pt-Ru/γ-Al_2O_3.

En la figura 2 se muestran las características cristalinas de los catalizadores sintetizados Pd-Ru/γ-Al_2O_3(2a -b) y Pt-Ru/γ-Al_2O_3 (2e-f), Para el patrón de la figura 2-a, se identifican cuatro anillos de difracción que podrían atribuirse a los planos: (100) reflexión de la fase de Ru elemental , (440) reflexión de la fase γ-Al_2O_3, (220) y (111) reflexiones de la fase de Pd elemental. El ensanchamiento de los anillos de difracción sugiere que las partículas son pequeñas y/o de baja cristalinidad [8]. La micrografía HR-TEM en campo claro de la figura 2-b, muestra más claramente las filas de puntos de difracción, que son características de la red cristalina. De acuerdo con la micrografía se encontraron tres distancias interplanares medidas entre las filas de los puntos de difracción: con un espaciado regular de 0.1372 ± 0.0001 nm correspondiente a (220) de la fase de Pd elemental, 0.1354 ± 0.0001 nm que es congruente con el plano (110) de la fase Ru elemental y el último de 0.1394 ± 0.0001 nm que se atribuye al plano (440) de la fase γ-Al_2O_3.Para el catalizador de la figura 2e-f, el patrón de difracción electrónico de área específica que se muestra en la figura 2e, presenta cuatro anillos de difracción que podrían atribuirse a los planos: (101) reflexión de la fase Ru del elemento, (440) reflexión de la fase γ-Al_2O_3, (220) y (311) reflexiones de la fase Pt elemental (JCPDS No. 87–0636). La micrografía HR-TEM en campo claro de la figura 2-f muestra tres distancias interplanares medidas entre las filas de puntos de difracción: la primera con un espaciado regular de 0.1394 ± 0.0002 nm que corresponde al plano (440) de la fase γ-Al_2O_3, la segunda de 0.1352 ± 0.0002 nm que es congruente con el plano (110) de la fase Ru elemental y la último de 0.1392 ± 0.0002 nm que se atribuye al plano (220) de la fase Pt elemental, de acuerdo con sus tarjetas JCPDS reportadas en la literatura [9].



Pd-Ru/γ-Al_2O_3 Pt-Ru/γ-Al_2O_3

Figura 2.Imágenes de HR – TEM obtenidas a partir de catalizadores en polvo de Pd-Ru / γ-Al_2O_3 (2a-b) y Pt-Ru / γ-Al_2O_3(2e-f). (a -e) patrón SAED y (b- f) imagen BF de gran aumento tomada de una nanopartícula seleccionada para cada catalizador.

La inclusión de Ru disminuye el tamaño de partículas Pt, lo que promueve la formación de la aleación bimetálica Pd-Ru cuando existe una buena dispersión sobre el soporte [9], este análisis por HR-TEM permite confirmar la presencia de la aleación bimetálica Pd-Ru/Al_2O_3, lo que demostraría la presencia de diferentes partículas Pd-Ru altamente dispersas sobre el soporte de alúmina comercial.

Conclusiones

Se logro depositar la aleación bimetálica en su estructura con bajo contenido Pd-Ru, Pt-Ru en gamma alúmina comercial de acuerdo al anásis elemental realizado y la caracterización realizada por HR-TEM comprobó la formación de la aleación bimetálica.

Referencias

1. B. Hernández and M. Martín. Industrial & Engineering Chemistry Research ,55, 6677-6685(2016).
2. P. Weiland. Appl. Microbiol. Biotechnol.,85,849–860, (2010).
3. J.-L. Pinault. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing: Positive Feedbacks, 6, (2018).
4. F. Touahra, R. Chebout, D. Lerari, D. Halliche, and K. Bachari. Energy,171,465–474, (2019).
5. S. Sepehri, M. Rezaei and H. Arandiyan. International Journal of Hydrogen Energy,43,22340-2234, (2018).
6. B. Lu. Chem. Mater.,16, 286–291, (2004).
7. G.L. Dimas-Rivera, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, D.X. Martínez-Vargas, L. Sandoval-Rangel, D.I. García Gutiérrez, C. Solis Maldonado. Applied Catalysis A: General,543,133-140 (2017).
8. M. A. Martínez-rodríguez, M. A. Garza-navarro, and I. E. Moreno-cortez, Carbohydr. Polym. 136, 46–53, (2016).
9. H.F.Pérez-Bustos, C.J. Lucio-Ortiz, J.R. de la Rosa, D.A. de Haro del Río, L.Sandoval-Rangel, D.X. Martínez-Vargas, C. Solis Maldonado, V. Rodriguez-González, M.A. Garza-Navarro, F.J.Morales-Leal, Synthesis and characterization of bimetallic catalysts Pd-Ru and Pt-Ru supported on γ-alumina and zeolite FAU for the catalytic transformation of HMF, Fuel, 239, 191-201(2019).

Degradación Fotocatalítica del 2,4-Diclorofenol por Óxidos Mixtos-NiAl derivados de Hidróxidos Dobles Laminares Activados

Esthela Ramos-Ramírez[a,*], Norma L. Gutiérrez-Ortega[b], Francisco Tzompantzi-Morales[c], Arturo Barrera[d], Clara Tzompantzi-Flores, Sorelis Nieto-Zambrano[a], María del Pilar Guevara-Hornedo[a]

[a] *Laboratorio de Materiales y Procesos Avanzados/Departamento de Química/División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE)/Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., México, C.P. 36050*

[b]*Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato. Av. Juárez 77 Centro Histórico, Guanajuato, Gto, México C.P: 36000.*

[c] *Ecocatal/Departamento de Química/Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, México, C.P. 09340*

[d]*Centro Universitario de la Ciénega de la Universidad de Guadalajara, Av. Universidad No. 1115, Col. Linda Vista, Ocotlán, Jal. C.P. 47820.*
**E-mail: ramosre@ugto.mx,*

Resumen

La búsqueda de soluciones para el tratamiento de la contaminación del agua por compuestos tóxicos como fenoles y clorofenoles ha aumendo en los últimos años. Los fenoles y sus derivados son ampliamente usados en la fabricación de pesticidas, insecticidas, papel, entre otros; en algunos casos los desechos de éstos son vertidos al ambiente generando un problema en los ecosistemas al ser compuestos parcialmente biodegradables y no fotodegradables directamente por la luz del sol. Los clorofenoles son extremadamente tóxicos, entre los cuales se encuentra el 2,4-diclorofenol que es considerado potencialmente cancerígeno. Como una propuesta viable para ser aplicado en el tratamiento de agua contaminada con 2,4-diclorofenol, en este trabajo se presenta la aplicación de Los Hidróxidos Dobles Laminares Ni-Al activados termicamente como focatalizadores para la mineralización del contaminante. Los Hidróxidos Dobles Laminares Ni-Al activados se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis térmico, fisisorción de N_2 y Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos-X. Los resultados de la degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol en solución acuosa mostraron una buena actividad fotocatalítica con una eficacia de degradación de hasta el 90%, valores de degradación mayores al TiO_2-P25. La capacidad de degradación se atribuye a la estructura de los óxidos mixtos NiO-$NiAl_2O_4$.

Palabras clave: fotocatálisis; Hidróxidos dobles laminares Ni/Al; coprecipitación; clorofenoles; óxidos mixtos; eliminación; degradación.

Abstrac

The search for solutions for the treatment of water pollution by toxic compounds such as phenols and chlorophenols has increased in recent years. Phenols and their derivatives are widely used in the manufacture of pesticides, insecticides, paper, among others; in some cases the waste of these are discharged into the environment generating a problem in the ecosystems to be partly biodegradable compounds and not directly photodegradable by sunlight. Chlorophenols are extremely toxic, among which is 2,4-dichlorophenol which is considered potentially carcinogenic. As a viable proposal to be applied in the treatment of water contaminated with 2,4-dichlorophenol, this paper presents the application of the thermally activated Ni-Al Laminate Double Hydroxides as focatalysts for the mineralization of the contaminant. The activated Ni-Al Laminar Ni-Al Hydroxides were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, N2 physisorption and Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Energy. The results of the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution showed a good photocatalytic activity with a degradation efficiency of up to 90%, degradation values higher than TiO2-P25. The degradation capacity is attributed to the structure of the mixed NiO-NiAl2O4 oxides.

Keywords: photocatalysis; Ni/Al layered double hydroxides; coprecipitation; chlorophenols; mixed oxides; elimination; degradation.

Co-pyrolysis of Mexican seaweed (*Sargassum* spp.) with common plastics (HDPE and PP) using a modified natural zeolite as catalyst

Ladislao Sandoval-Rangel[1], Daniela Xulú Martínez-Vargas[1], Alejandro Montesinos-Castellanos[1], Carolina Solis-Maldonado[2], Javier Rivera de la Rosa[3], Carlos J. Lucio-Ortiz[3], Gloria L. Dimas-Rivera[3], Alberto Mendoza[1]*

[1] *Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, 64849, Monterrey, Nuevo León, México.*
[2] *Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, 93390, Poza Rica, Veracruz, México*
[3] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 64451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México*

**mendoza.alberto@tec.mx*

Introduction

Since 2014, an unprecedented presence of the macroalgae *Sargassum* spp. has negatively affected beaches from the Mexican Caribbean, threatening the nearly USD 21 billion tourism industry of the country [1]. On the other hand, ocean pollution by plastics been experiencing increased scientific attention, with the vast majority of marine plastic pollution deriving from land-based sources (up to 13 million metric tonnes per year) [2]. Therefore, addressing this problems is very desirable in Mexico and the rest of the world. In this work, we propose co-pyrolysis of the Mexican seaweed *Sargassum* spp. with common pollutant plastics such as high-density polyethylene (HDPE, used in food and drink containers) and polypropylene (PP, used in conventional straws), as a solution to decrease the problems these solids generate in the environment. Furthermore, the use of a cheap, natural Mexican zeolite (clinoptilolite) as a catalyst could enhance the behavior of the system. Overall, the process is capable of transforming hazardous, problematic waste into useful, added-value products such as fine chemical precursors and fuel-range hydrocarbons.

Experimental methodology

Samples of *Sargassum* were obtained from the Mexican Caribbean. The algae was stored at 4 °C; afterwards, it was washed and then dried at 60 °C for at least 24 h. All solid materials were grinded using a mortar grinder, and sieved at particle size < 150 μm. The sieved biomass was stored at room temperature in a dissicator before further use. The mineral content in *Sargassum* biomass was evaluated using ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 6200 model), while its CHNSO content was quantified with elemental analysis (Thermo Scientific, Flash 2000 model). Proximate analysis was conducted using ASTM standard methods E871, E1755 and E872. The clinoptilolite zeolite was modified using an ion exchange method with NH4Cl at room temperature for 8 h, after which the mineral was washed with deionized water and calcinated for 24 h at 400 °C. The polymers were obtained as small pellets, and were used as-received. Phyiscal mixtures of biomass:catalyst and biomass:plastic:catalyst were prepared in mass ratios 2:1 and 1:1:1, respectively. Each mixture was then placed in a ceramic boat and introduced inside a tube furnace (Thermo Scientific, Lindberg Blue M STF55346C-1 model), which was coupled to a micro gas chromatograph (μ-GC, Agilent, 490 model). Before reaction, the system was purged with nitrogen gas for at least 2 hours. The pyrolysis conditions consisted in heating from room temperature to 600 °C using a heating rate of 5 °C/min with nitrogen atmosphere; when reaching the maximum temperature, the system was maintained at isothermal conditions for 1 h. The nitrogen flow used was 100 mL/min.

Results and discussion

The results from the mineral content and proximate analysis of the *Sargassum* biomass are summarized in Table 1.

Table 1. Proximate analysis (wet basis) and mineral content of Mexican seaweed.

Proximate analysis (% wt.)				Mineral content (mg/kg)			
Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	Ca	K	Mg	P
25.4	30.2	44.4	0	46,290	16,870	8,284	513

The proximate analysis results appear to be very different from those reported in literature; however, most authors report their results in dry basis, while our data was calculated using wet basis [3]. Furthermore, the moisture value is lower than that of

citric peels (which have been extensively analyzed in pyrolysis conditions), while the volatile matter is higher; these parameters may provide insight into the higher potential of *Sargassum* [4]. On the other hand, for the mineral content, the biomass shows values similar to those of some woody biomasses; a relatively low natural mineral content is desirable due to the increase in decomposition temperatures when the mineral content is high [5]. Table 2 shows the results of carbon yield after non-catalytic and catalytic pyrolysis of Mexican seaweed.

Table 2. Carbon yield of different tests for pyrolysis of *Sargassum* spp.

Sample	Carbon yield (%)
Non-catalytic	45.8
Catalytic	36.8

As can be observed, the presence of catalyst (clinoptilolite) in the pyrolysis test promoted a decrease in carbon yield, which translated into a higher condensate and biogas yield. Finally, Figure 1 shows the gas component distribution with temperature for the non-catalytic pyrolysis of *Sargassum*:

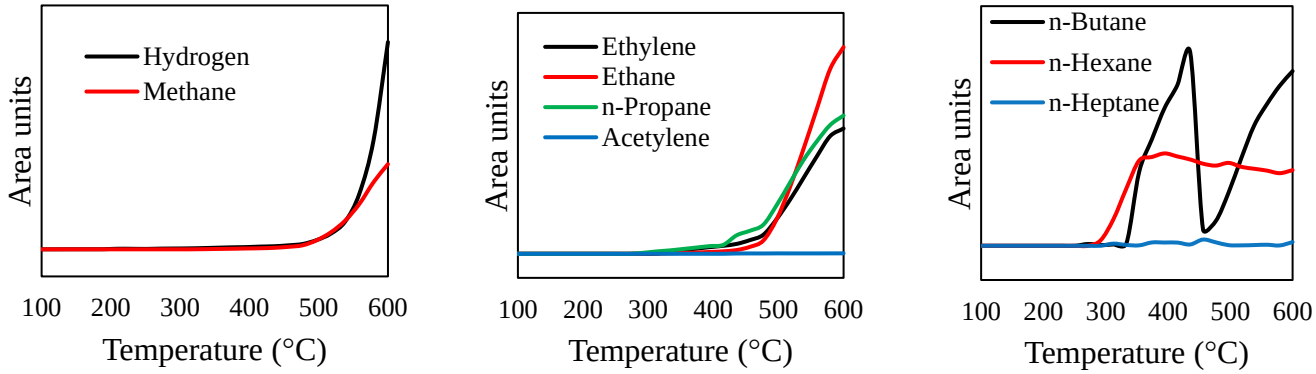


Figure 1. Gas components distribution for non-catalytic pyrolysis of *Sargassum* spp.

As observed, generation of the different compounds occurs at distinct temperatures. For example, while hydrogen and methane are mainly generated after 450 °C, light C_2-C_3 hydrocarbons are produced since 300 °C. Finally, heavier C_4-C_7 hydrocarbons are present at temperatures as low as 280 °C, with n-Butane showing a maximum at 435 °C. For almost all cases (except hydrogen), component generation gradually decreased at isothermal conditions.

Conclusions

This results show added-value gaseous compounds are generated even from the non-catalytic pyrolysis of Mexican seaweed. The presence of a modified natural zeolite as catalyst is expected to show benefitial effects in this process, from an increase in bio-oil and gas yield, to a shift in composition on the condensates (promoting deoxygenation and generation of higher-valued liquid compounds) and finally a higher selectivity to gaseous hydrocarbons, which may be generated at lower temperatures. The addition of hydrogen-rich polymers such as HDPE and PP will likely also shift the bio-oil composition, decreasing the amount of waxes in the condensates and increasing fuel-range hydrocarbons.

References

1. B.I. van Tussenbroek, H.A. Hernández, R.E. Rodríguez-Martínez, J. Espinoza-Avalos, H.M. Canizales-Flores, C.E. González-Godoy, M.G. Barba-Santos, A. Vega-Zepeda & L. Collado-Vides. Marine Pollution Bulletin, 122, 272-281 (2017).
2. M Haward. Nature Communications, 9 (667), 1-3 (2018).
3. W. Yang, Y. Shan, S. Ding, X. Han, Y. Liu & J. Pan. Environmental Technology, 40 (15), 1923-1936 (2018).
4. D.X. Martínez-Vargas, L. Sandoval-Rangel, C. Solis-Maldonado, J. Rivera de la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, G. Dimas-Rivera, N.A. Ramos-Delgado, A. Mendoza-Domínguez. Journal of Applied Research and Technology 16 (5), 404-421 (2018).
5. M.M. Parascanu, F. Sandoval-Salas, G. Soreanu, J.L. Valverde, L. Sánchez-Silva. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 71, 509-522 (2017).

Catalizadores de Ni/Al_2O_3-MgO para la producción de H_2 a partir de $CO_2 + CH_4$

Monserrat Castro Gutiérrez[1,2], Francisco Javier Tzompantzi Morales[3], Pastora Salinas Hernández[1], Albina Gutiérrez Martínez[2], Raúl Pérez Hernández[2], Fernando Morales Anzures[1]*.

[1.] *Instituto de Estudios de la Energía, Universidad del Istmo, Campus Tehuantepec, Santo Domingo Tehuantepec, C.P. 70760. Oaxaca, México.*

[2.] *Tecnología de Materiales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, C.P 52750. Estado de México, México.*

[3.] *Departamento de Química, UAM-Iztapalapa, Delegación Iztapalapa, C.P. 09340. CDMX, México.*

**fmanzures@yahoo.com.mx*

Introducción

Recientemente, la producción de gas de síntesis a través del reformado seco de metano con dióxido de carbono ha recibido mucha atención debido a las preocupaciones ambientales y la clara necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (1). Por ello, muchos estudios de esta reacción se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores que tengan un buen desempeño bajo las condiciones de operación, donde se favorece la formación de depósitos de carbón.

Los catalizadores de níquel, son más adecuados desde el punto de vista económico, pero favorecen la formación de depósitos de carbón (2,3), sin embargo, su estabilidad se puede mejorar controlando la cinética de reacción usando metales y soportes adicionales. Por ello, muchos estudios de esta reacción se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores que tengan un buen desempeño bajo las condiciones de operación, donde se favorece la deposición de carbón.

En este trabajo se reporta la síntesis de un conjunto de catalizadores de Ni al 15 % en peso, soportados en Al_2O_3-MgO, con diferente contenido de MgO (5, 15 y 30 % en peso) con el objetivo de eliminar o reducir los depósitos de carbón durante la reacción de reformado seco de metano para la producción de hidrógeno.

Metodología experimental

La alúmina se preparó por el método sol-gel y se calcinó a 700 ° C durante 12 h en una atmósfera de aire. A continuación, la alúmina se impregnó por mojado incipiente con una solución de nitrato de magnesio con la concentración requerida para obtener un soporte mixto al 5, 15 y 30% en peso de MgO. La mezcla resultante se secó a 100 °C por 24 h y posteriormente se calcinó a 700 °C por 12 h. El soporte mixto Al_2O_3-MgO estabilizado a 700 °C se impregnó con una solución de nitrato de níquel a la concentración necesaria para tener un 15 % en peso de Ni en el catalizador final. Los catalizadores obtenidos se secaron a 100 °C por 24 h y finalmente se calcinaron a 400 °C por 2 h en atmósfera de aire.

La caracterización del material catalítico se realizó por medio de las siguientes técnicas: Reducción a Temperatura Programada (TPR), Difracción de rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

De acuerdo con el TPR-H_2, se decidió reducir los catalizadores a 650 °C por una hora para la evaluación de las propiedades catalíticas en el reformado seco de CH_4 para la producción de hidrógeno. Se usaron 30 mL por minuto de una mezcla de CH_4/Ar y 30 mL por minuto de CO_2/Ar, ambas al 50% mol. Se emplearon 100 mg de catalizador. A continuación, se incrementó la temperatura a 700 °C para llevar a cabo la reacción por 70 h. Antes de la reacción se realizaron blancos de CH_4 y CO_2 a cada catalizador durante una hora y media con intervalo de 15 min a 700 °C.

Resultados y discusión

En la **Fig. 1**, se muestran los resultados de difracción de rayos-X de los catalizadores Ni/Al_2O_3 y Ni/Al_2O_3-MgO (5% en p/p) antes y después de reacción, así como sus respectivos soportes. Se puede observar que los difractogramas de los catalizadores muestran picos de difracción de γ-Al_2O_3 y picos adicionales de difracción alrededor de 2θ 44.5°, 52° y 76.5° los cuales son asociados a la presencia de Ní, teniendo en cuenta que después de reacción presenta tamaños de partículas grandes. Los difractogramas después de reacción muestran un pico de difracción del elemento de carbono, el cual fue menos intenso en el catalizador de Ni/Al_2O_3-MgO (5% en p/p) indicando que la adición de MgO a la Al_2O_3 en baja concentración, retarda la deposición de carbón.

En la **Fig. 2**, se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores, se presentaron dos picos de reducción; el primer pico se observó en el intervalo de 225-280 °C y el segundo pico entre 550-600 °C. Este consumo de hidrógeno es asociado con la reducción de la fase activa presente en los catalizadores. Con este resultado, se decidió activar los catalizadores a 650 °C por una hora antes de realizar la reacción de reformado seco de metano.

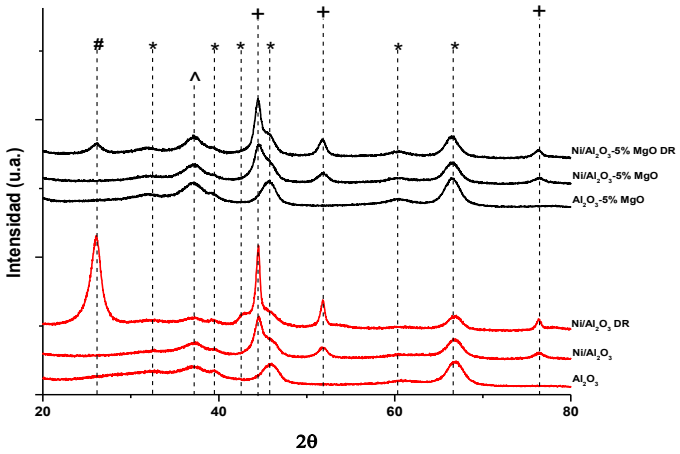


Fig. 1 Patrones DRX de los catalizadores Ni/Al_2O_3 y Ni/Al_2O_3-5%MgO: Níquel (+), Óxido de Aluminio (*), Aluminato de Níquel (^), y Carbón (#).

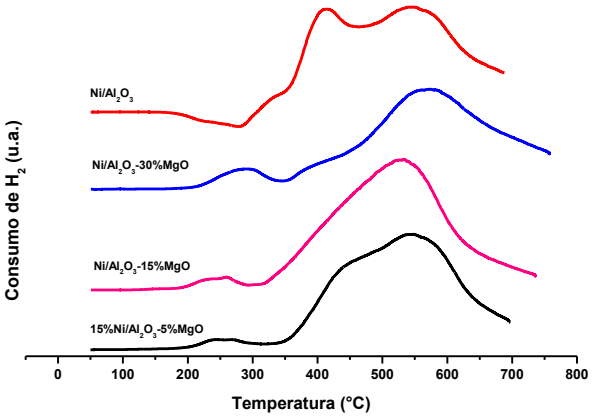


Fig. 2 Perfiles TPR de las muestras.

En la **Fig. 3**, se puede observar que el catalizador que contiene 5 % en peso de MgO, presenta una alta producción de H_2 en comparación con el catalizador de Ni/Al_2O_3 hasta las 70 h de reacción. Cabe destacar que en el catalizador de Ni/Al_2O_3-MgO (5% en p/p) los depósitos de carbón son bajos comparando con los demás catalizadores, de acuerdo al análisis TEM (**Fig. 4**).

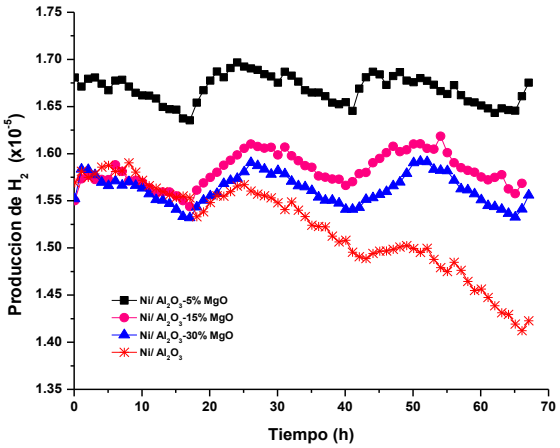


Fig. 3 Producción de H_2 con respecto al tiempo de reacción.

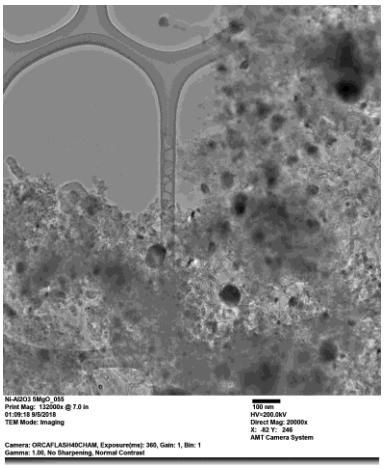


Fig. 4 Micrografía TEM de la muestra Ni/Al_2O_3-MgO (5%).

Conclusiones

Mediante la reacción del reformado seco de metano, se observó qua el catalizador Ni/Al_2O_3-MgO con 5% en peso de MgO, presentó la más alta producción de H_2 de la serie de catalizadores estudiados. Los datos de XRD demuestran que la incorporación de MgO a bajas concentraciones no provoca cambios importantes en la cristalinidad de la alúmina, obteniéndose un material casi amorfo. Además, los resultados de la Micrografía TEM después de la reacción revelaron que el catalizador Ni/Al_2O_3-MgO con 5% en peso de MgO presenta una baja concentración de depósitos de carbón después de 70 h de reacción, lo cual está en buen acuerdo con los resultados de XRD donde se observó un pico de difracción a 26° en 2θ de baja intensidad debido al carbón. Más estudios están en curso para entender el comportamiento catalítico de estos sistemas.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de los proyectos ININ CA-607, CO-081 y CONACYT-SENER 226151

Referencias

1. D. Liu, X. Quek, W. Cheo, R. Lau, A. Borgna y Y. Yang. Journal of Catalysis, vol. 266, p. 380, (2009).
2. K. Asami, X. Li, K.Fujimoto, Y. Koyama, A. Sakurama, N. Kometani y Y. Yonesawa. Catalysis Today, vol. 84, pp. 27-31 (2003).
3. R. Hyung-Seog,P.H.S. yJ. Ki-Won. Catalysis Today, vol. 93-95, pp. 39-44 (2004).

Catalizadores de Pt-Pd soportados en nano-rods de CeO_2 para la producción de H_2 en la reacción de Reformado de Metanol con Vapor de Agua

Jorge Altamirano Cortés[1,2], Fernando Morales Anzures[1]*, Pastora Salinas Hernández[1], Raúl Pérez Hernández[2], Albina Gutiérrez Martínez[2], Francisco Javier Tzompantzi Morales[3]

[1]*Universidad del Istmo, Instituto de Estudios de la Energía, Ciudad Universitaria, s/n, C.P. 70760 Santo Domingo Tehuantepec, Oaxaca, México.*
[2]*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera Federal México-Toluca, s/n, C.P. 52750 La Marquesa, Municipio de Ocoyoacac, Estado de México, México.*
[3]*UAM-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco, #186, C.P. 09340 Colonia Leyes de reforma, Iztapalapa, Ciudad de México, México.*

**fmanzures@yahoo.com.mx*

Introducción

El hidrógeno (H_2) se considera como un prometedor portador de energía limpia para usarlo en celdas de combustible, que son intrínsecamente más eficientes energéticamente para generar energía comparado con los motores de combustión interna. El reformado catalítico de metanol es un método atractivo para producir H_2, especialmente para aplicarlo en celdas de combustible con vistas a su fácil manejo y seguridad (1). Estudios se han enfocado en catalizadores metálicos soportados, como el Pt y Pd, que han mostrado una gran actividad en reacciones de reformado con vapor y deshidrogenación de metanol, además, la preparación de los catalizadores bimetálicos a diferentes composiciones puede mejorar la conversión y la producción de hidrógeno. Entre los diferentes soportes que se han utilizado, el CeO_2 tiene un mayor potencial para mejorar la actividad (1,2).

Metodología experimental

Los nano-rods de CeO_2 se sintetizaron por el método hidrotérmico a 120°C por 19 horas a partir de soluciones de NaOH y $Ce(NO_3)_3$*$6H_2O$. El precipitado se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro, se secó a 100°C por 1 hora y se calcinó a 800°C por 2 horas. Los sólidos resultantes se utilizaron como soportes para los catalizadores, los cuales se prepararon por impregnación de la fase activa utilizando soluciones de Pt y Pd, considerando la siguiente composición: 50:50, 25:75 y 75:25% moles, respectivamente, manteniendo la composición molar del 2% para los catalizadores finales, luego se calcinaron a 400°C por 3 horas. Los sólidos se caracterizaron mediante TPR en un equipo BELCAT-B utilizando una mezcla de H_2(5%)/Ar (20 cm^3/min) y 0.05 g de catalizador. La reducción se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 700°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. La cristalinidad de los sólidos se estudió por XRD empleando un difractómetro de rayos X, marca D8 Discover, con 40 kV y 40 mA de intensidad, en el intervalo de 2θ de 20 a 100°. A continuación se redujo 0.1 g de catalizador con H_2(5%)/Ar (50 cm^3/min) a 700°C y después se evaluó su actividad en la reacción de reformado de metanol con vapor de agua en un intervalo de 200 a 450°C, con incrementos de 50°C. La duración del análisis por cada inyección fue de 60 minutos y el tiempo de reacción por cada temperatura fue de 7 horas.

Resultados y discusión

En la figura 1. se muestran los picos de reducción que se presentan en los catalizadores bimetálicos y los monometálicos. De dicha figura, se destaca que en el catalizador de Pt(50%)-Pd(50%)/CeO_2, la reducción de las partículas metálicas se lleva a cabo a temperaturas por debajo de los 400°C presentando una mejoría en la reducción del catalizador, resaltando solamente un pico de baja intensidad a 400°C debido a la reducción de Ce^{4+} superficial (3), y el inicio de un pico ancho que comienza desde aproximadamente 450°C atribuido a la reducción de CeO_2 másico. En la figura 2. se observa que en los resultados de XRD, las muestras de Pt-Pd/CeO_2-1D mostraron una estructura altamente cristalina con picos de difracción agudos típicos de la estructura fluorita (estructura cúbica del CeO_2) y no se observaron picos de difracción de los metales de Pt, Pd o una aleación de ambos, indicando que se encuentran altamente dispersos en él soporte. En la actividad catalítica, la figura 3. muestra la producción de H_2, observando la siguiente tendencia en los materiales catalíticos: 2%Pt > Pt(50%)-Pd(50%) > Pt(75%)-Pd(25%) > Pt(25%)-Pd(75%) ≅ 2%Pd, respectivamente.

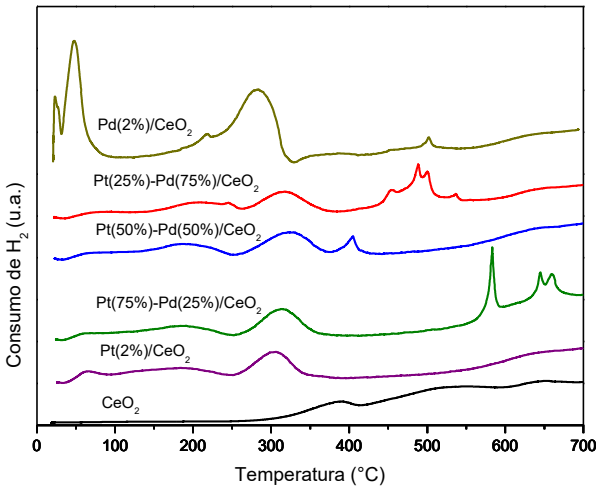


Figura 1. Perfiles de TPR de los catalizadores antes de reacción.

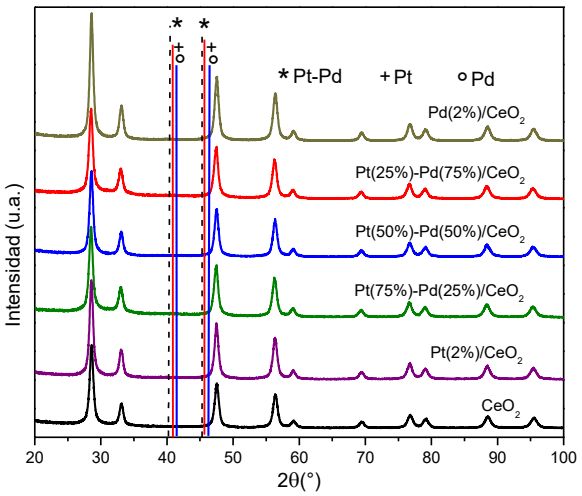


Figura 2. XRD de los catalizadores antes de reacción.

Conclusiones

Se observó un efecto positivo del metal Pt al 50 % con Pd soportados en la matriz de nano-rods de CeO_2-1D, debido a que mostró baja selectividad de CO en la reacción de metanol-agua, comparando con el catalizador de 2%Pd/CeO_2-1D, como se puede observar en la figura 4. Además, de entre los catalizadores bimetálicos, en la producción de H_2 el mejor catalizador fue el de Pt(50%)-Pd(50%)/CeO_2, (figura 3). Más experimentos están en curso para entender el comportamiento catalítico observado.

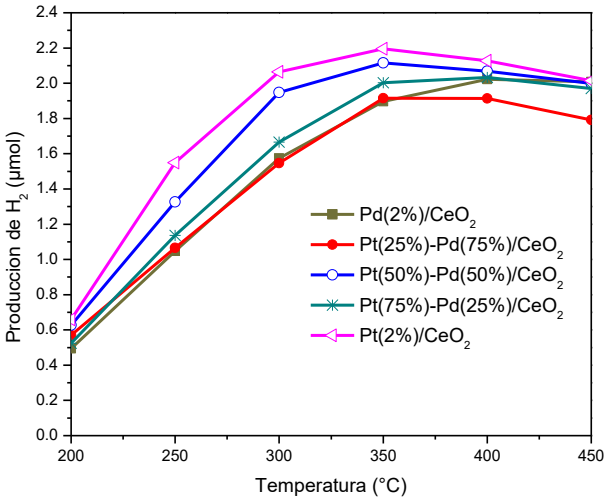


Figura 3. Producción de H_2 en función de la temperatura de reacción.

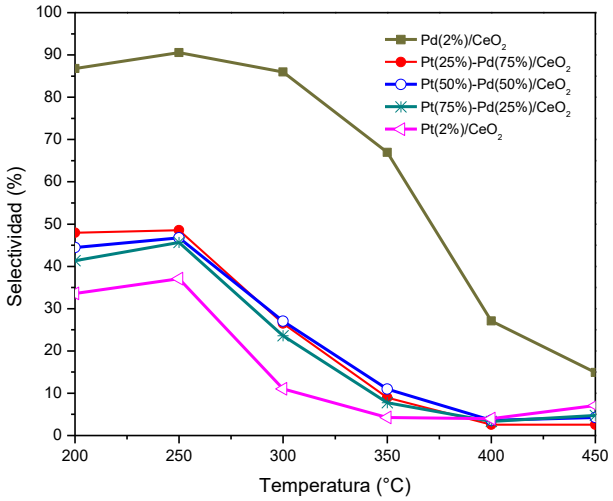


Figura 4. Selectividad de CO en función de la temperatura de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de los proyectos ININ CA-607, CO-081 y CONACYT-SENER 226151.

Referencias

1. J. Kugai, E.B. Fox, C. Song, Appl. Catal. A-Gen, 456, 204–218 (2013).
2. N. Iwasa, N. Takezawa, Top.Catal. 22, 215–224 (2003).
3. J. Zárraga, M.T. Gudiño, F. Domínguez, V. Ferrer, E. González, D. Finol, A. Moronta, I. Gonzalez, Sci. J. 20, 86-85 (2012).

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE Ti EN MONOLITOS DE TiO_2-SiO_2 PARA DEGRADACION DE CLOROFENOLES

Manuel Robles-Melgarejo[1], Jaime Espino-Valencia[1] y Reyna Natividad-Rangel[2]

[1]*Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio V1, Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, México.*
[2] *Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, Km 14.5 carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano, Piedras Blancas, Toluca, MEX, México.*

**mroblesm2005@yahoo.com.mx*

Introducción

Desde hace algunos años, el problema de la contaminación en las corrientes de aguas residuales ha aumentado, a tal grado, que ha conducido a establecer criterios cada vez más estrictos para su tratamiento y depuración, ya que gran cantidad de compuestos se hacen presentes causando efectos adversos a la salud humana, aún en bajas concentraciones. Los clorofenoles son uno de los contaminantes más comunes y difíciles de remover, debido a la resistencia que ofrecen a perder uno o más átomos de cloro presentes en su estructura (1). Para su tratamiento, es muy común encontrar sistemas catalizados por sólidos, estos se emplean normalmente en forma de partículas, polvos finos o recubrimientos, los cuales son activados mediante diversos métodos como el empleado en fotocatálisis heterogénea, que consiste en activar un sólido, normalmente semiconductor, mediante radiación con luz ultravioleta y/o visible. Actualmente el TiO_2 es por excelencia el material con las mejores propiedades fotocatalíticas, existiendo una gran cantidad de trabajos acerca de él (2-6). Sin embargo, uno de los grandes problemas es la forma de contacto entre las fases, los polvos por ejemplo se mezclan con la solución a ser tratada generando una mezcla que después resulta difícil de separar, incrementando los costos operativos. Además de que el TiO_2 puede ser inestable a altas temperaturas y se caracteriza por tener baja área superficial. Como una forma de contribuir en el desarrollo de nuevos materiales que resuelvan lo anteriormente señalado y que cumplan con las especificaciones que actualmente requieren los procesos industriales, se planteó la síntesis de materiales de Ti disperso sobre una matriz de SiO_2 en forma de monolitos, variando la cantidad de Ti para observar el efecto en sus propiedades fisicoquímicas, morfológicas, estructurales y fotocatalíticas.

Metodología experimental

Los materiales fueron sintetizados mediante el método EISA (7), (Evaporation Induced Self Assembly, por sus siglas en inglés). Por un lado, se preparó una solución de SiO_2 utilizando Tetra Etil Orto-silicato como precursor, etanol como solvente y un surfactante (CTAB) como director de la estructura, además de una solución de hidrólisis compuesta por agua y ácido nítrico. Por otro lado, soluciones con concentraciones de Ti de 7%,10%.14%,16%.18% y 20% fueron preparadas utilizando Butóxido de Titanio IV como precursor, alcohol etílico y ácido nítrico como catalizador; la solución de TiO_2 con diferente cantidad en masa de Ti se adicionó a la solución de SiO_2 durante el proceso de síntesis, con agitación constante. De la solución final se tomaron alícuotas de 3 ml, se colocaron en recipientes de plástico, posteriormente se llevaron a una cámara de secado lento a temperatura ambiente hasta la formación de los monolitos. La actividad fotocatalítica se llevó acabo en un reactor de vidrio de 150 ml, provisto de agitación magnética, alimentación de oxígeno (aire), un refrigerante para mantener una temperatura de 20°C y una lámpara UV (Pen Ray 8W). Se utilizó como molécula modelo al 4-clorofenol en solución acuosa con una concentración inicial de 30ppm. Para su análisis, los materiales fueron etiquetados como TSIN7, TSIN 10, TSIN14, TSIN16, TSIN18 y TSIN20.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los materiales obtenidos, los cuales presentan propiedades morfológicas y estructurales interesantes, con áreas superficiales elevadas (mayores a 500m^2/gr) y una distribución de tamaño de poro dentro del rango de los materiales mesoporosos, se pudo observar una disminución en el valor del área superficial a media que incrementa la concentración del precursor de Ti, asociado con un aumento en el volumen de poro y una variación en el diámetro de poro. Por MEB se aprecian estructuras homogéneas sin defectos. Mediante DRX se observó que a medida que incrementa la concentración del precursor de Ti se tienen reflecciones características de la fase anatasa y rutilo a los ángulos de 25°, 38°,48°,54° y 63° correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (204) respectivamente, lo cual coincide con las fases mostradas en las micrografías de MET mostrando distancias interplanares alrededor de 0.45nm, esto sugiere que a medida que se incrementa la concentración de Ti se obtienen sistemas ordenados que modifican la morfología y distribución de tamaño de poro, esto se puede asociar de manera directa con los resultados obtenidos por la técnica de fisisorción de nitrógeno, observándose por ejemplo que el material más amorfo es aquel que presenta el mayor valor de área superficial.

De manera general, se puede observar una clara influencia de la concentración de Ti en el proceso de degradación del 4-clorofenol (Figura 3). El material con 14% en peso de TiO_2 (TSIN14) mostró un perfil de degradación de 4-clorofenol del 100% en un tiempo de 150 minutos (Figura 2), 40% más que el material comercial Degussa P-25 (1). Dicho material

(TSIN14) es el más desorganizado y con la mayor área superficial de acuerdo a los análisis XRD y Área Superficial BET. A medida que aumenta la concentración de Ti se puede observar una disminución en la remoción de 4-clorofenol, lo cual está asociado a las propiedades morfológicas y estructurales, a medida que aumenta la cristalinidad del material, la actividad fotocatalítica del mismo disminuye, esto puede ser asociado al número de defectos superficiales que pudiera tener el material, defectos que se traducen en sitios activos durante el proceso de intercambio electrónico.



Figura 1. Monolitos de TiO_2/SiO_2

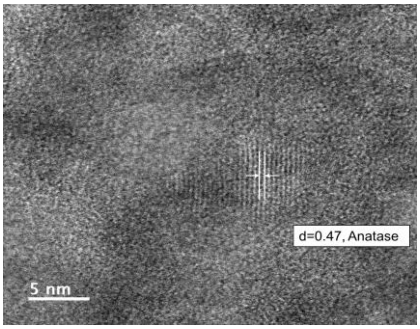


Figura 2. Imagen MET del material TSIN14

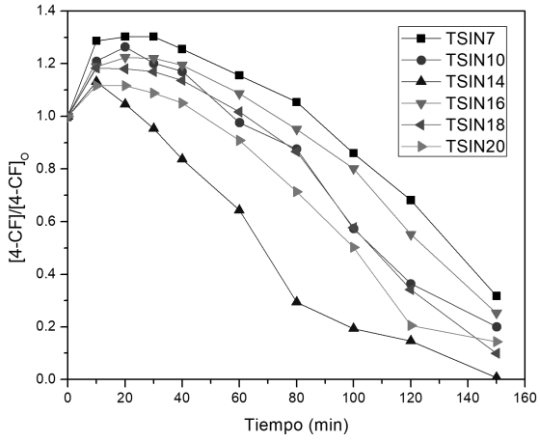


Figura 3. Actividad fotocatalítica

Conclusiones

Por el método EISA es posible tener materiales de TiO_2-SiO_2 en forma de monolitos con propiedades interesantes para aplicaciones fotocatalíticas. Se trata de un material sólido fácil de retirar después de someterlo a un proceso de reacción, ya que no se mezcla con la solución problema. Existe una clara influencia de la concentración del Ti, no solo en la actividad fotocatalítica sino en las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales. Con 14% en peso de Ti se tiene la mayor remoción de 4-clorofenol, lo cual está asociado directamente con sus propiedades morfológicas y estructurales.

Referencias

1. R. González. MATERIALES MESOPOROSOS DE TiO_2 Y SiO_2 SINTETIZADOS VÍA EISA PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS, Tesis de maestría. Posgrado de Ing. Química, UMSNH, Morelia, Mich., Mexico, 2013.
2. O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero, J.L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter Reyna Natividad, FUEL, 198.31-41,2017.
3. A. Elia, P. Aispuro, N. Quaranta, J. M. Martín-Martínez and P. Vázquez. *Macromolecular Symposia*, 301 (1), 136-145, 2011
4. Y. Castro, J. Mosa, A. Durán, RECUBRIMIENTOS MESO-POROSOS DE SIO_2-TIO_2-P_2O_5 PARA APLICACIONES EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco, Madrid, Spain, 28 049.
5. Guoqing Zu, Jun Shen, Wenqin Wang, Liping Zou, Ya Lian, and Zhihua Zhang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *7* (9), 5400–5409, 2015
6. Li, Zhijie; Hou, Bo; Xu, Yao; Wu, Dong; Sun, Yuhan; Hu, Wei and Deng, Feng. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, (5),1395-1405, 2005
7. C. Jeffrey Brinker, Lu Yunfeng, A. Sellinger and H. Fan. Research News. Advanced Materials, 1999.

Efecto del soporte en catalizadores NiMo sulfurados para la hidrodesoxigenación catalítica de aceites vegetales

Ricardo Peralta[1], Aline Villarreal*[1], Felipe Sánchez-Minero[1], Aída Gutiérrez-Alejandre[2] y Rogelio Cuevas[2].

[1]Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos, Dpto. de Ing. Quím. Petrolera, Esc. Nacional de Industrias Extractivas, IPN, Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, CDMX.
2Unidad de Investigación en Catálisis, Dpto. de Ing. Química, Facultad de Química, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Colonia Copilco Coyoacán, Alcaldía Coyoacán, C.P. 04510, CDMX.
**e-mail del autor de correspondencia: aline_vime@hotmail.com*

Introducción

Para suplir la demanda actual y futura de energía de manera sustentable es necesario disminuir la demanda combustibles de origen fósil y reemplazarlos por otras fuentes de energía que no incrementen la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Entre estas fuentes de energía, se encuentran los combustibles líquidos provenientes de biomasa que además de tener baja huella de carbono, se pueden utilizar aprovechando la infraestructura existente, facilitando de esta manera la transición hacía fuentes renovables de energía [1].
Estudios recientes han demostrado que algunos aceites derivados de cultivos no aptos para consumo humano (como la higuerilla, jatropha, etc.) pueden ser hidrocraqueados para obtener combustibles verdes (gas, gasolina, diésel, turbosina). El hidrocraqueo puede ser térmico y catalítico. El hidrocraqueo catalítico permite elevar la selectividad hacia la producción de un combustible en específico modificando las condiciones de presión y temperatura, y optimizando el tipo de catalizador [2,3]. Los catalizadores de sulfuros de NiMo soportados en alúmina, zeolitas y otros óxidos han sido ampliamente estudiados para este proceso, encontrándose que, en presencia de hidrógeno, la fase de MoS_2 contribuye a la saturación de las cadenas de los ácidos grasos, mientras que el soporte provee de sitios ácidos donde pueden ocurrir reacciones de craqueo, isomerización e hidrogenación [4]. Especialmente en el caso de las zeolitas, la abundancia de sitios ácidos de Brønsted facilita la deshidratación y favorece la ruta de hidrodesoxigenación, pero, al mismo tiempo, estos sitios favorecen la rápida desactivación de los catalizadores debido a la formación de depósitos de coque [5].
En las zeolitas, el número de sitios ácidos y la fuerza relativa de éstos es producto de la relación entre silicio y aluminio en la red. Es de esperarse que cambios en esta relación afecten la acidez y a su vez la reactividad del material, lo que cambiará la distribución de productos obtenidos durante la reacción. En este trabajo, se prepararon y caracterizaron catalizadores sulfurados de NiMo soportados en H-ZSM-5 con relaciones SiO_2/Al_2O_3 de 30 y 280 poniendo énfasis en la identificación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

Metodología experimental

Preparación de los catalizadores
Se utilizaron dos zeolitas comerciales NH_4-ZSM-5 (Zeolyst International con relación SiO_2/Al_2O_3 de 30 y 280, a partir de ahora denominadas Z30 y Z280. Las zeolitas recibidas por el proveedor se calcinaron a 550 °C durante 4 h (2°C/min) para obtener la forma protonada de las zeolitas. Posteriormente, los soportes Z30, Z280 y Al_2O_3 (Sasol) se impregnaron sucesivamente con la cantidad necesaria de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ (Aldrich, 99.8%) y $NiNO_3$ (Aldrich) para obtener una carga de 2.8 at Mo/nm^2 y una relación Ni/(Ni+Mo)=0.3. Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a 110 °C durante 12 h y calcinaron a 500 °C durante 4 h (2 °C/min).

Caracterización de catalizadores
Los catalizadores oxidados se caracterizaron mediante DRX en un difractómetro Rigaku Miniflex 600 con radiación Cu Kα (λ=1.54 Å). Las mediciones se realizaron de 5 a 90º 2θ con tamaño de paso de 0.01º y velocidad de 3 °/min. Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron por fisisorción de N_2 en un equipo Micromeritics ASAP 2000, previo a las mediciones las muestras se desgasificaron por 4 h a 270 °C.
Para obtener el tamaño de partícula se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores sulfurados. Previo a las mediciones, los catalizadores se sulfuraron a 400 °C durante 4 h (2 °C/min) en una flujo de 30 mL/min de H_2S (15%)/H_2 y se almacenaron en decano. Las mediciones de TEM se llevaron a cabo en un microscopio JEM-ARM 200 CF operado a 200 kV y equipado con una cámara digital Gatan CCD. Además, los catalizadores sulfurados se caracterizaron por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en un espectrómetro K-alpha Thermo Fischer Scientific con una radiación monocromática de Al Kα (1486.6 eV) como fuente de rayos X, con una energía de paso de 20 eV. Para determinar el número de sitios ácidos se prepararon pastillas autosoportadas de los catalizadores y sus respectivos soportes (espesor ~5 mg/cm^2) sulfuradas a la condiciones mencionadas anteriormente. Después de la sulfuración, las pastillas se transfirieron a una línea de alto vacío donde se desgasificaron a 400 °C durante 2 h (5 °C/min, vacío ~1 x10^{-4} Torr). Una vez a temperatura ambiente, la pastilla se puso en contacto con 5 mmHg de piridina durante 5 min y posteriormente se evacuó a temperatura ambiente, 150 y 200 °C, colectando espectros de IR en un espectrómetro Nicolet 6700 antes y después de cada evacuación.

Resultados

De acuerdo con los difractogramas mostrados en la Figura 1, los catalizadores NiMo/Z30 y NiMo/Z280, es decir aquellos soportados en zeolita, son materiales altamente cristalinos que conservan la estructura característica de la zeolita H-ZSM-5. En general, se observan los mismos picos en ambos difractogramas, pero la intensidad de éstos se modifica. Especialmente el pico correspondiente al plano [0 1 1] crece en el catalizador soportado en la zeolita con menor contenido de Al (Z280). La intensidad de los demás picos de los difractogramas de estos dos catalizadores se modifica ligeramente debido al cambio en las dimensiones de la celda unitaria causado por la incorporación de Al^{3+} a la red de la zeolita [6]. Por otro lado, el difractograma del catalizador soportado en alúmina muestra únicamente los picos correspondientes a γ-Al_2O_3. Cabe resaltar que en ninguno de los catalizadores preparados se observan señales correspondientes a MoO_3 o NiO_2 lo que indica una buena dispersión de los metales.

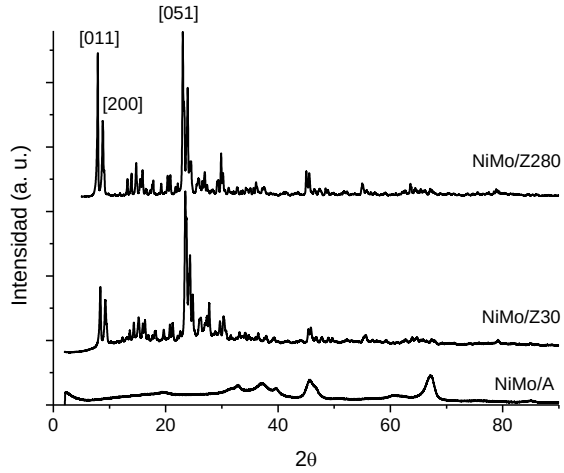


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores preparados

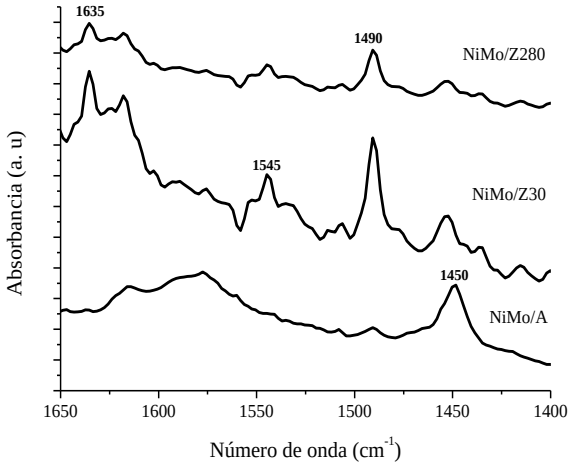


Figura 1. Espectros FTIR de piridina adsorbida en los catalizadores después de la evacuación a 150 °C y 1x 10^{-4} Torr.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores soportados en H-ZSM-5 son mixtas (Tipo I-IV), indicando que estos materiales tienen, además de una gran cantidad de microporos, algunos mesoporos provenientes del espacio interparticular. Por otro lado, el catalizador NiMo/A muestra una isoterma tipo IV correspondiente a sólidos mesoporosos. Con respecto a sus respectivos soportes, el área superficial de los catalizadores disminuyó aproximadamente el 30%. Los resultados de XPS indican que la composición de los tres catalizadores es similar, y se logró depositar efectivamente ~10% peso de Mo y ~2.4% peso de Ni.

En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR de los catalizadores utilizando piridina como molécula sonda. Para el catalizador NiMo/A la banda principal, en 1450 cm^{-1} corresponde a sitios ácidos de Lewis y no se observa ninguna contribución proveniente de sitios ácidos de Brønsted. En contraste, en los catalizadores NiMo/Z30 y NiMo/Z280 se observan contribuciones correspondientes a sitios ácidos de Lewis (1450 cm^{-1}), una banda correspondiente a sitios ácidos de Lewis y Brønsted (1490 cm^{-1}) y una banda asignada a sitios ácidos de Brønsted (1545 cm^{-1}). Esta banda es más pequeña en el catalizador NiMo/Z280 debido a la menor cantidad de Al^{3+} en la red de la zeolita.

Conclusiones

En este trabajo se prepararon y caracterizaron catalizadores sulfurados de NiMo soportados en H-ZSM-5 y Al_2O_3 que serán utilizados en el hidrotratamiento de aceite de higuerilla. Modificando la relación SiO_2/Al_2O_3 en las zeolitas utilizadas como soportes, se modificó la acidez de los catalizadores sin cambiar su estructura cristalina o área superficial. Estos catalizadores se identificaron sitios ácidos de Lewis, atribuidos a la formación de sitios coordinativamente insaturados, y sitios ácidos de Brønsted debidos a la introducción de Al^{3+} en la zeolita. Por el contrario, en el catalizador soportado en alúmina únicamente se observaron sitios ácidos de Lewis.

Agradecimientos

R. Peralta-Robledo agradece al CONACyT por la beca otorgada (N° 274999). A. V. agradece a CONACyT por la beca posdoctoral Fondo SENER-HIDROCARBUROS otorgada para realizar este trabajo.

Referencias

1. G.W. Huber, A. Corma, Angew. Chemie - Int. Ed. 46 (2007) 7184–7201.
2. S.K. Kim, S. Brand, H.S. Lee, Y. Kim, J. Kim, Chem. Eng. J. 228 (2013) 114–123.
3. I. Graca, J.M. Lopes, H.S. Cerqueira, M.F. Ribeiro, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 275–287.
4. R. Sotelo-Boyás, F. Trejo-Zárraga, F.D.J. Hernández-Loyo, in:, I. Karamé (Ed.), Hydrogenation, 1st edition, IntechOpen, 2012, pp. 187–210.
5. A. Ishihara, N. Fukui, H. Nasu, T. Hashimoto, Fuel 134 (2014) 611–617.
6. A.S. Al-Dughaither, H. De Lasa, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 15303–15316.

Degradación Fenton heterogénea de rojo Congo catalizada por magnetita/nanotubos de haloisita

Jorge Eduardo García-Petronilo[1], Yolanda Marina Vargas-Rodríguez[1], José Luis Arias Téllez[1], Juan Manuel Aceves Hernández[1]*

[1]Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. Av. 1o de Mayo S/N, Santa María las Torres, Campo Uno, 54740 Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx. México.

**ym_vargas@yahoo.com.mx*

Introducción

Los colorantes sintéticos son sustancias muy utilizadas en diversas industrias, tales como la textil, del curtido de pieles, del papel, farmacéutica e industria del procesamiento de alimentos [1], [2], [3]. Sin embargo, su descarga en cuerpos de agua resulta en una fuente de contaminación debido a que son visibles incluso a bajas concentraciones y a que ellos y algunos de sus metabolitos poseen naturaleza recalcitrante, mutagénica y carcinógena, reducen la penetración de la luz solar en el agua y poseen resistencia al ataque fotoquímico y biológico [2], [3], [4].

Diversas técnicas físicas, químicas y biológicas han sido desarrolladas para minimizar los efectos contaminantes de los colorantes. Las reacciones Fenton son procesos químicos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés), que se basan en la generación de radicales hidroxilo ($^{\cdot}OH$) provenientes de la descomposición de peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos.

El gran impedimento de las reacciones Fenton en fase homogénea es que necesitan condiciones ácidas (pH < 3) para impedir la formación de lodos y la pérdida del catalizador en los efluentes. En este sentido, el uso de catalizadores sólidos en las oxidaciones Fenton heterogénea resulta ser una alternativa promisoria debido a que se estabiliza la fase catalítica y ésta puede ser reutilizable [5], [6].

La aplicación de materiales magnéticos tales como los óxidos de hierro en los procesos Fenton heterogéneos hacen fácil la recuperación del catalizador al término de la reacción. Además, el uso de soportes permite que la fase catalítica pueda permanecer dispersa y en forma de muy pequeñas partículas [5].

Debido a lo anterior, en este trabajo se utilizó un material nanocompuesto de magnetita/nanotubos de haloisita (Mag/NTH) en la degradación Fenton heterogénea de rojo Congo a diferentes temperaturas para estudiar su efectividad en el tratamiento de aguas residuales que contengan dicho colorante.

Métodos experimentales

Una serie de experimentos por lotes fueron llevados a cabo para investigar la actividad catalítica de Mag/NTH en la degradación de rojo Congo acuoso a diferentes temperaturas. En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de colorante. El pH se ajustó al valor de 3 utilizando HCl 1 M o NaOH 1 M, seguido de la adición del catalizador. La suspensión fue sometida a agitación magnética por 3 h para asegurar que el fenómeno de adsorción-desorción no afecte a la cuantificación. Después fue añadido el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a la mezcla. Alícuotas de 10 ml fueron tomadas a intervalos de tiempo de 30 min y el catalizador fue separado mediante centrifugación. El catalizador se dejó secar a temperatura ambiente y se extrajo el rojo Congo adsorbido añadiendo 10 ml de acetona al 70% a temperatura ambiente. La concentración de RC fue determinada utilizando un espectrofotómetro UV-visible lambda 25 a 566 y 508 nm para las muestras en agua a pH 3 y de acetona al 70% respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo a 50, 60 y 70 °C.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el espectro de absorción del medio de reacción de los sistemas calentados por 30 min a 50, 60 y 70 °C. En todos ellos prácticamente no se observa la presencia del colorante, por lo que se piensa que éste se encuentra adsorbido o que ya fue degradado.

El espectro de absorción de los extractos provenientes de los sólidos de los sistemas de reacción calentados por 30 min a 50, 60 y 70 °C se muestran en la figura 2. El espectro de absorción de los tres sistemas muestra una banda de absorción a 508 nm. Sin embargo, el sistema calentado a 50 °C no muestra la banda de absorción a 339 nm que sí poseen los sistemas calentados a 60 y 70 °C, sino que se encuentra desplazado a la izquierda y con efecto

hipercrómico (incremento en la intensidad de absorción), lo que indicaría la interacción de alguna especie química (intermediario de reacción) con el disolvente (acetona al 70%). Después de 1 h ya no se observa éste comportamiento.

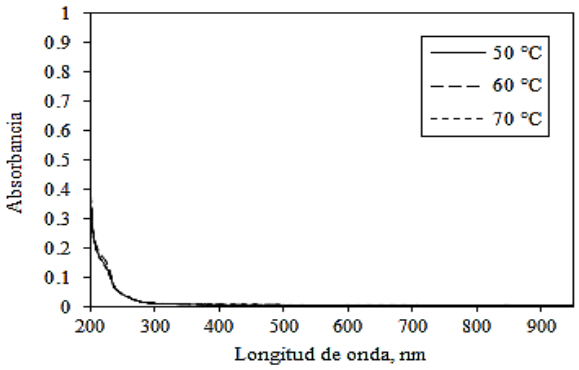


Figura 1. Espectros de absorción del sobrenadante para los sistemas calentados a 50, 60 y 70 °C (tiempo = 30 min, pH = 3, 2 g/l catalizador, 0.9 mM H_2O_2 y RC = 20.3 mg/l)

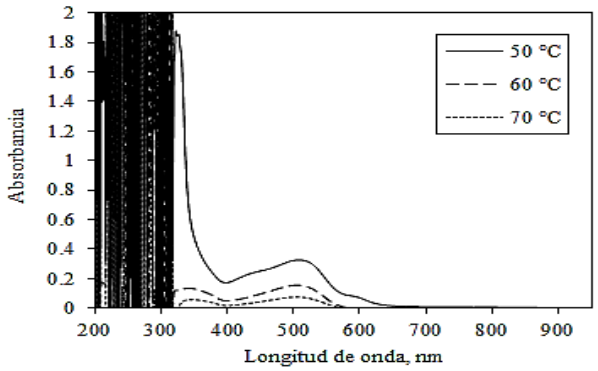


Figura 2. Espectros de absorción de los extractos provenientes del catalizador de las reacciones calentadas a 50, 60 y 70 °C (sistemas de tiempo = 30 min, pH = 3, 2 g/l catalizador, 0.9 mM H_2O_2 y RC = 20.3 mg/l, acetona al 70% como disolvente para extracción).

El perfil cinético de degradación de rojo Congo a 50, 60 y 70 °C se muestra en la figura 3. Conforme aumenta la temperatura, la cantidad de colorante disminuye en todos los casos, pero en el sistema calentado a 70 °C se observa que el proceso de degradación se lleva a cabo más rápidamente que con los demás.

Los datos del perfil cinético de degradación de rojo Congo a 50, 60 y 70 °C se ajustaron a una ecuación polinómica. A las tres ecuaciones se determinó la primera derivada para obtener la rapidez inicial (t = 0) del proceso a las tres temperaturas. Con base en lo anterior, se determinó que la rapidez inicial de la degradación a 50, 60 y 70 °C es de 0.32, 0.69 y 1.1 mg l^{-1} min^{-1}.

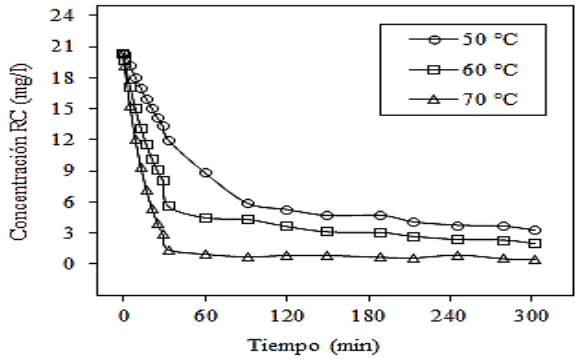


Figura 3. Perfil cinético de degradación de RC a 50, 60 y 70 °C (pH = 3, 2 g/l catalizador, 0.9 mM H_2O_2 y RC = 20.3 mg/l)

Por otra parte, al analizar los datos se observa que se alcanza a convertir más del 90% del colorante presente en todo el sistema de reacción en menos de 1 h cuando se calienta a 70 °C

Conclusiones

El proceso de degradación de rojo Congo se llevó a cabo exitosamente con una conversión superior al 90% a 70 °C en menos de 1 h utilizando Mag/NTH como material adsorbente y catalizador, provocando su posible aplicación en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con rojo Congo.

Referencias

1. V.K. Garg, M. Amita, R. Kumar y R. Gupta, Dyes Pigm., 63(3), 243-250,2004

2. V. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. Saleh, M. Barakat, Adv. Colloid Interface Sci., 193-194, 24-34, 2013.

3. S. Karimifard, M. Moghaddam, Sci. Total Environ., 640-641, 772-797, 2018.

4. S. Sinha, R. Singh, A. Chaurasia, S. Nigam, J. Hazard. Mater., 306, 386-394, 2016.

5. M. Munoz, Z. de Pedro, J. Casa y J. Rodriguez, Appl. Catal. B, 176-177, 249-265, 2015.

6. A. N. Soon, B. Hameed, Desalination, 269, 1-16, 2011

Machine learning and natural language processing for the identification of synthesis parameters of NiMo sulfide catalysts

Aline Villarreal[1]*, Rodrigo Villarreal[2], Felipe Sánchez-Minero[1].

[1]*Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos, Dpto. de Ing. Quím. Petrolera, Esc. Nacional de Industrias Extractivas, IPN, Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, CDMX.*
[2]*Departamento de Ing. Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Colonia Copilco Coyoacán, Alcaldía Coyoacán, C.P. 04510, CDMX*

**e-mail del autor de correspondencia: aline_vime@hotmail.com*

Introduction

To achieve a sustainable use of energy, new materials for energy storage and catalysis, among others, need to be develop at a much faster rate [1]. Catalysis is an interdisciplinary and complex field where several pieces of information must be put together to design a successful working catalyst. In recent years, theoreticians have contributed to accelerate the discovery of new catalytic materials by putting together information repositories like "Catalysis-Hub", but often the models only address the molecular or the engineering aspect of the reaction [2].

Moreover, catalyst preparation is a trial an error process that relies heavily on experimentation due to the large number of parameters that need to be carefully controlled; and because small changes in these parameters can lead to huge variations in the final catalyst active sites [2]. Until now, the comparison in preparation methods is difficult even with materials prepared in the same laboratory.

One approach to accelerate materials discovery is the use of machine learning techniques to screen the existing literature and rationalize it [3]. However, a huge challenge to construct a "catalytic preparation procedures library" is that scientific articles use a free natural language that contains domain-specific terminology that lack a common accepted format to report the procedures and its outcomes. Fortunately, there are some natural language processing techniques tools that have been developed to extract information of a large number of scientific articles and retrieve the synthesis parameters such as "ChemDataExtractor" [3, 4]. While in some fields of chemistry these tools are more developed (i. e. organic synthesis, magnetic materials) this is, to our knowledge, the first work that aims to train a natural language processing tool to extract the synthesis parameters in heterogeneous catalysis; specifically those of NiMo sulfide catalysts whose activity varies widely depending on the preparation parameters.

Method

First, several articles in PDF format where downloaded. These articles where identified using a "Google Scholar" search using the keywords: "NiMo sulfide" + "supported" +"catalyst" + "preparation". Then the text in these articles was converted to an XML file using CERMINE (a java library developed at the University of Warsaw). The paragraphs containing the catalyst preparation procedure were identified manually including catalyst preparation subsections. These paragraphs can be found at [5].

The *ChemDataExtractor* (developed at MIT) was used to parse and tag the retrieved catalyst preparation paragraphs. This toolkit is implemented in Python and allows to split each sentence in tokens (words) that are suitable for natural language processing. The algorithm contained in this toolkit detects and splits each sentence in an unsupervised yet reliable manner, this is largely because the information in scientific literature is orthographically correct and structured in a grammatically precise manner. Due to the precise nature of chemistry literature, the sentences must be parsed unambiguously in a form that leads to no confusion. This was achieved by coding multiple specialized grammar rules designed to extract the information shown in Table 1. This allowed us to extract the synthesis parameters and create a Python list for each relevant synthesis parameter (Support, Metal source, Additives, Impregnation, Drying, Calcination), each item of these lists represent information retrieved from one scientific article. Finally, we use this database and the *sci-kit* toolkit of Python to analyze this information. The chemical names in the figures are presented without Greek characters or subindexes because *sci-kit* does not support them.

Results

The information recovered from the articles showed that γ-Al_2O_3 is the preferred support for these catalysts, since it is used in 90% of the articles. Otherwise, there is a distinct preference for the metal source, for molybdenum the favorite precursor is MoO_3, followed by ammonium molybdate tetrahydrate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) while for nickel the top precursor is Ni $(NO_3)_2\cdot 6H_2O$. It was found that when MoO_3 is used the impregnation solution includes H_3PO_4.

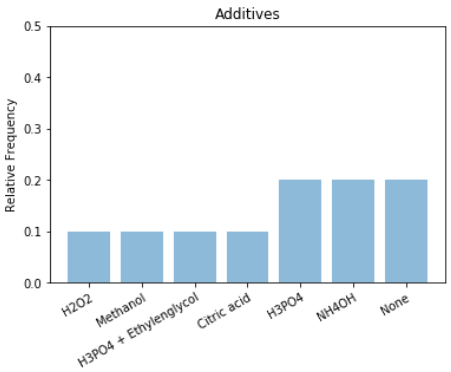


Figure 1. Common additives in the impregnation solutions.

The use of additives reflects the wide variety of preparations that are used in heterogeneous catalysis, the most common additives in the impregnation solution are shown in Figure 1.

Table 1. Relevant synthesis information and common phrases used in the description of the preparation method.

Materials
• Support [Compound (Brand), SurfaceArea (Value, Units)]
Example: "Al2O3 was obtained by annealing (500 °C, 5 h under static air) commercial Pural SB..."
• MetalSource [Compound (Brand)]
Example: "…an impregnation solution containing ammonium heptamolybdate tetrahydrate (Sigma-Aldrich), cobalt (II) carbonate hydrate (Sigma-Aldrich) and citric acid monohydrate (Sigma-Aldrich, 99 %) in deionized water was prepared."
• Additives [Compound (Brand)]
Example: "…an impregnation solution containing ammonium heptamolybdate tetrahydrate (Sigma-Aldrich), cobalt (II) carbonate hydrate (Sigma-Aldrich) and citric acid monohydrate (Sigma-Aldrich, 99 %) in deionized water was prepared."
Method
• Impregnation [Type, Conc (Value, Units)]
Example: "The g-alumina-supported 6 wt. % CoO, 24 wt. % MoO3 catalyst precursors were prepared by wet co-impregnation."
• Drying [Temperature, Time]
Example: "Subsequently, the sample was dried at 110 C for 6 h…"
• Calcination [Type, Temperature, Time, HeatingRate]
Examples: "This solid was dried at 120 8C (2 h), calcining being avoided.", "… the catalyst …and then calcined at the temperature program 823 K (6 h) at a heating rate of 1.7 K/min."

There is also a clear trend in the type of impregnation, around 70 % of the retrieved articles mention the catalyst by pore volume simultaneous impregnation. It was found that only 3 out of 10 articles report the impregnation solution concentration. Figure 2 shows the combinations of temperature and time used during the calcination and drying steps. Most articles report a drying period of 12 h at 120 °C and a calcination stage of between 2 and 6 h at 440 °C on average. Although in this work does not retrieve the final properties of the catalysts, it seems that some of the variations in drying and calcination time and temperature are established empirically.

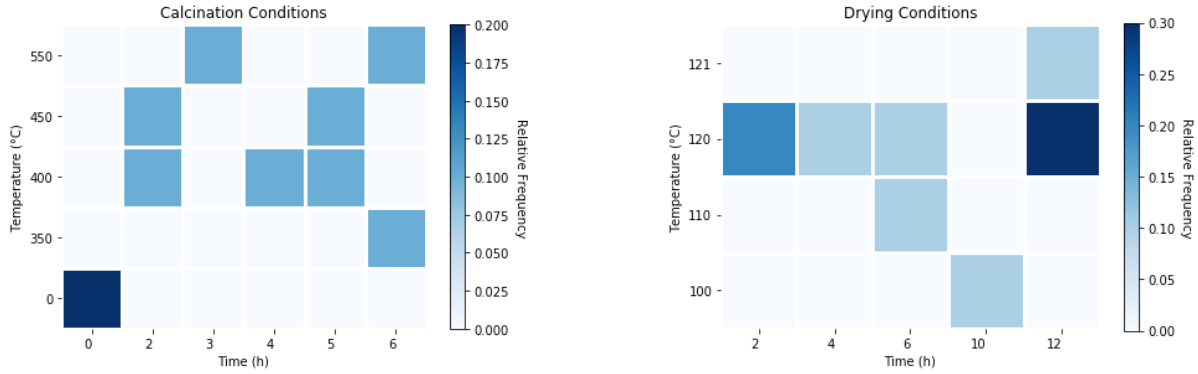


Figure 2. Temperature and time used during the calcination and drying steps of the preparation of NiMo sulfide catalysts.

Conclusions

In this work, synthesis parameters for NiMo sulfide catalysts were extracted from existing literature adding specific algorithms (parsers) to the ChemDataExtractor tool. It was shown that natural language processing techniques can be used to extract information and gain knowledge from a great number of systems and allow to find hidden or misregarded links between preparation conditions. However, some problems happened during data extraction. First, since the methods are written in a free form, the parsers did not retrieve information from all the articles. Second, many articles leave data out, such as the concentration in the impregnation solutions, which leads to gaps in the information. We believe that these problems will be addressed as more researchers are aware (and use) these tools.

Acknowledgements: A. V. work is supported by CONACyT-SENER Hidrocarburos postdoctoral grant.

References

1. Hawizy, L.; Jessop, D. M.; Adams, N.; Murray-Rust, P. J. Cheminform. 2011, 3 (1), 1–13.
2. German Catalysis Society. Whitepaper: The Digitalization of Catalysis-Related Sciences. DECHEMA, 2019.
3. Swain, M. C.; Cole, J. M. J. Chem. Inf. Model. 2016, 56 (10), 1894–1904.
4. Kim, E.; Huang, K.; Tomala, A.; Matthews, S.; Strubell, E.; Saunders, A.; McCallum, A.; Olivetti, Sci. Data 2017, 4, 170127.
5. https://github.com/AlineVime/ChemDataExtractor

RECUPERACIÓN DE VANADIO A PARTIR DE CATALIZADORES GASTADOS

Carmen M. Alfonseca Gómez, Hugo Pérez Pastene, Yahaira Jehanet Méndez Hernández, Luis Ángel Matus Robles, Leticia Valencia Argüelles, Sara Núñez Correa*

[1] Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana – Campus Coatzacoalcos, Av. Universidad Km 7.5, Coatzacoalcos, Veracruz, 96538, México.

* sarnunez@uv.mx

Introducción

La importancia económica a nivel mundial del pentóxido de vanadio (V_2O_5) radica en su utilidad en la producción de acero al carbón y acero inoxidable, como agente de aleación para producir el fierro-vanadio. Debido a su alto estado de oxidación, es tanto un óxido anfótero y un agente oxidante. Al calentar se pierde reversiblemente el oxígeno, y gracias a esta capacidad, el V_2O_5 cataliza varias reacciones de útiles de oxidación aeróbica. En la industria química es un importante catalizador en la fabricación de ácido sulfúrico por el proceso de contacto y como oxidante en la producción de anhídrido maleico. Los compuestos del vanadio se usan además en vidrio, barnices, y esmaltes para porcelana y cerámicos, así como en lacas y pinturas [1, 2]. Aun cuando en la naturaleza el vanadio no se encuentra en forma pura, por sus propiedades intrínsecas es propenso a reaccionar con otros elementos. Sin embargo, su liberación en la atmósfera es principalmente ocasionada por la actividad humana, por lo que es considerado un contaminante ambiental. Así, se ha estimado que, de las 64 mil toneladas de vanadio descargadas anualmente, alrededor del 91% son producto de la actividad industrial, de la combustión de petróleo, de carbón y de aceites pesados y el resto son derivadas de la erosión del suelo, emisiones volcánicas, incendios forestales y otros procesos biogénicos [3].

En el caso específico de la producción de H_2SO_4 por el método de contacto, el catalizador que se usa generalmente es V_2O_5 sólido. Este método permite obtener un ácido sulfúrico con una concentración del 98% en peso. Uno de los problemas más serios en este método de producción es la acumulación de los catalizadores gastados, problema de igual magnitud en los procesos de hidrotratamiento catalítico. Los catalizadores gastados normalmente son confinados a sitios de disposición final de residuos sólidos, lo que representa un problema ambiental por el contacto de los residuos peligrosos con el ambiente.

Por medio de la lixiviación provocada por la lluvia, los metales pueden entrar en contacto con el suelo, desequilibrando los componentes químicos del mismo, así como también contaminando las aguas superficiales, siendo así un riesgo ecológico y para la salud humana.

Existen otras alternativas para el manejo de los catalizadores gastados, como la regeneración o la reutilización de los catalizadores, pero no siempre resultan económicamente rentables, por lo que es necesario contar con una técnica de tratamiento que sea de costos bajos. La recuperación de los metales en estos residuos permitirá valorizarlos y disminuir la posibilidad de contaminación que podría originar su acumulación.

En el presente trabajo se propone recuperar de V_2O_5 contenido en los catalizadores agotados, procedentes de la fabricación de ácido sulfúrico. Lo anterior mediante lixiviación dinámica, utilizando una solución de ácido sulfúrico pata remover el metal del catalizador. Posteriormente la solución resultante se dejará reposar para recuperar. Por decantación, los sólidos precipitados.

Metodología

La determinación de vanadio en el catalizador fresco y gastado se determinó por espectrometría de Absorción Atómica (EAA-Perkin Elmer) previa una digestión ácida. Se lixivió catalizador fresco a diferentes temperaturas (26, 40 y 60 °C) utilizando H_2SO_4 a diferentes concentraciones (0.5, 1, 2 M). Se pesaron 0.5 g de catalizador y se añadieron 100 mL de la solución de H_2SO_4 y se mantuvo en agitación de 400 rpm por 130 min., tomando muestras cada 10 min, deteniendo la agitación para evitar extraer catalizador. Una vez terminada la lixiviación, se extrajeron las aguas madres, después se realizaron 2 lavados con agua al catalizador restante. Posteriormente fue secado en la mufla el catalizador residual.

Resultados

Previo a la lixiviación del catalizador gastado, el material fue tratado con acetona realizando lavados en un equipo micro soxhlet. Se llevaron a cabo 3 lavados, de 15, 30 y 60 minutos, para establecer el tiempo de lavado que facilitara una mayor recuperación de vanadio. En la Tabla 2 se observan los porcentajes de recuperación para cada tiempo de lavado.

Tabla 2. Porcentajes de recuperación de V a diferentes tiempos de pre tratamiento.

Lixiviaciones a 40°C y H_2SO_4 1M			
Tiempo lavado, min	15	30	60
% V	50.35	73.84	83.72

Por medio de espectrometría de absorción atómica (EAA) se determino el porcentaje de vanadio en el catalizador fresco (6.3%) y gastado (4%). La diferencia en el porcentaje podría deberse a los contaminantes (gasa, carbono, etc.) que contenía el catalizador gastado y que no podrían ser cuantificados de manera directa al realizar el pesado dela muestra para su digestión. En la Tabla 1 se presenta el porcentajes de recuperación de V en función de la temperatura y concentración de H_2SO_4 usos en para la lixiviación.

Tabla 1. Porcentajes de recuperación de V a diferentes condiciones de lixiviación.

Temperatura	**H_2SO_4**	**[0.5 M]**	**[1 M]**	**[2 M]**
	26 °C	48.49	63.15	57.87
	40 °C	60.92	88.50	89.53
	60 °C	61.53	93.31	91.03

Considerando la sustentabilidad del proceso de recuperación de metales por el método de lixiviación acida, se consideró como mejores condiciones para lixiviación una temperatura de 40 °C y concentración 1 M del ácido. Bajo estas condiciones se logra un alto rendimiento, similar al obtenido utilizando una concentración de [2 M], pero reduciendo considerablemente la toxicidad de la solución, que representaría un problema de residuos en su tratamiento posterior, como neutralización de residuos. Lo anterior, para así poder hacer el proceso más económico.

Para la determinación se la recuperación de vanadio se consideró la fracción de recuperación (*R*) tomando como base el contenido de vanadio en el catalizador fresco.

Conclusiones

- Las condiciones con valores más altos de recuperación de Vanadio son: lixiviaciones a 60°C utilizando H_2SO_4 1M, con un porcentaje del 93.3% extracción de Vanadio en catalizadores frescos;
- En lixiviaciones a 26°C y con ácido 0.5 M, la recuperación de vanadio a partir de los 80 min de lixiviación se mantiene casi constante. Por lo tanto, a dichas condiciones, el proceso se puede detener a los 80 min sin verse afectado el resultado;
- Con las temperaturas a 40 y °60 se obtuvieron los mejores resultados;
- Las mayores recuperaciones a 40°C y con H_2SO_4 1 M, se obtuvieron realizando lavados con acetona al catalizador gastado durante 60 min. Se sugiere hacer pruebas con lavados más prolongados, posiblemente se logren mejor resultados;
- En las lixiviaciones, mayormente a 40°C y 60°C, la recuperación de vanadio aumenta con el tiempo;
- La mayor recuperación de V a partir de catalizador gastado (83.7%) representa el 53.6% del V en el catalizador fresco.

Referencias

1. Múñoz, S. Conceptos de lixiviación de minerales. Marzo 16, 2016, de Academia Sitio web:https://www.academia.edu/6896709/Conceptos_de_lixiviaci%C3%B3n_de_minerales
2. Costigan M, Cary R., Dobson S. Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds. World Health Organization, Geneva.Document 29, 2001.
3. Rodríguez-Mercado J. J. y Altamirano-Lozano M. A: Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. Contaminación ambiental 22 (4): 173-189, 2006.
4. Múñoz, S. Conceptos de lixiviación de minerales. Marzo 16, 2016, de Academia Sitio web: https:// www.academia.edu/6896709/Conceptos_de_lixiviaci%C3%B3n_de_minerales
5. Van der Sloot H. A., Heasman L. y Quevauviller, P. Harmonization of leaching/extraction test. Studies in Environmental Science, Elsevier Science, Amsterdam, 70, 292, 1997.

Efecto del catalizador en la producción de biodiesel a partir de aceite usado

Amado López López[1], Ebelia del Angel Meraz[1*], Héctor Martínez García[2], Durvel de la Cruz Romero[2], Mayra Agustina Pantoja Castro[1], José Guadalupe Pacheco Sosa[2]

[1] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Licenciatura en Ingeniería Química, Carretera Cunduacán-Jalpa Km. 1. Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.
**E-mail: ebelia.delangel@ujat.mx*
[2] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas, Doctorado en Ciencias con orientación en: Materiales, Nanociencias y Química Orgánica (PNPC), Carretera Cunduacán-Jalpa Km. 1. Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

Introducción.

Cada día cobra mayor importancia la investigación en el campo del uso de vías alternativas para la generación de energía a partir de fuentes renovables (1). El biodiesel es un combustible alternativo similar al diésel (2). Se utilizan aceites vegetales como materia prima, en la producción de biodiesel (3). La producción del biodiesel se realiza por transesterificación de triglicéridos contenido en aceites comestibles con metanol, en presencia de un catalizador ácido o básico (4), algunos catalizadores son: NaOH, KOH, H_2SO_4 y $NaOCH_3$ (5). Por lo general la transesterificación se efectúa en un reactor Batch, durante el proceso ocurren tres reacciones reversibles y consecutivas, para cada reacción un mol de éster metílico es liberado (6). En la presente investigación se determinaron y evaluaron las condiciones adecuadas con el fin de obtener biodiesel a partir de aceite vegetal usado (AVU), en una planta piloto de biodiesel tipo Batch. Los resultados obtenidos se compararon con los parámetros planteados por la norma EN 14214 B100. El mejor resultado de acuerdo a la metodología para obtener biodiesel fue a: 100 °C de temperatura, tiempo de reacción de 75 minutos, catalizador H_2SO_4 a 0.15 % (m/m), relación molar CH_3OH: Aceite de 5:1; con estas condiciones se obtuvo conversión de metil-éster de 97.5 % (m/m), por lo tanto se concluye que a estas condiciones de operación se obtienen resultados favorables de acuerdo a la norma EN 14214 B100.

Metodología experimental.

El diseño experimental fue de tipo factorial 2^3, se recolectaron aceites usados vegetales posteriormente se filtraron para eliminar impurezas, se analizaron 18 muestras con relación molar CH_3OH: Aceite de 5:1 de manera que las condiciones de temperatura se variaron en el intervalo de 65-100 °C, se emplearon catalizadores: ácido (H_2SO_4) y básico (NaOH), a concentraciones molares de: 0.15-0.7 y 0.6-2.10 % respectivamente, el tiempo de reacción utilizado fue en el intervalo de 60-90 min. Una vez determinadas las condiciones óptimas de transesterificación, el biodiesel obtenido se sometió a pruebas de acuerdo a la norma EN 14214 B100: contenido de metil-éster, contenido de ácido linoléico, compuestos de biodiesel de más de cuatro enlaces (FAME), índice de cetano, densidad a 15 ºC, viscosidad cinemática, contenido de humedad y la temperatura de destilado del 50 %. Además se determinó y analizó el efecto de temperatura, el tiempo de reacción y los efectos del catalizador con respecto al porcentaje (m/m) de conversión a metil-éster.

Resultados y discusión.

En la Figura 1, se muestra el contenido de metil-éster, obtenido mediante el análisis en el cromatógrafo de gases equipado con una columna Supelco™ Component FAME Mix, con respecto al número de muestras experimentales, para la catálisis ácida (■) y básica (▼). La norma EN 14214 B100 establece el contenido mínimo de metil-éster de 96.5 % (m/m) en biodiesel obtenido.

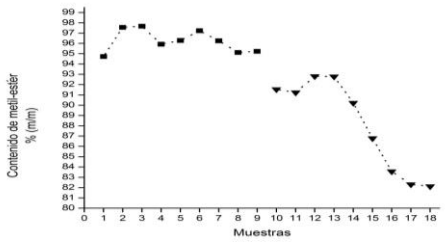


Figura 1. Contenido de metil-ésteres en el biodiesel obtenido por Transesterificación

Existe una gran similitud en la posición de los picos obtenidos por catálisis ácida que indican la presencia de componentes característicos del biodiesel, los datos obtenidos concuerda con el contenido mínimo de metil-éster (96.5 %) establecido por la norma EN 14214 B100, Ensayos experimentales realizados por Salar (7), con biodiesel a partir de aceite de Jatrofa, en un reactor tipo Batch empleando catalizador ácido (H_2SO_4), y temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C y tiempo de reacción de 90 min, logro obtener 98 % (m/m) de contenido de metil-éster en el biodiesel. Asimismo Lian Wu, et al., (8), emplearon el aceite de soya para producir biodiesel por transesterificación básica (NaOH), la síntesis del biodiesel se llevó a cabo a presión atmosférica a 60 °C, tiempo de reacción de 1 hora y concentración de NaOH de 2.1 M. Estos autores reportaron el contenido de metil-éster de 91.65 % (m/m). Lo anterior comprueba que las condiciones establecidas en la metodología para llevar a cabo la transesterificación coinciden y son reproducibles por diversos autores para obtener el mayor contenido de metil-éster en muestras de biodiesel. En este estudio la mayor conversión se obtuvo empleando catalizador H_2SO_4 a 5 % (v/v), 100 °C de temperatura y 1 hora de reacción.

Conclusiones.

Los datos presentados en la producción de biodiesel mediante transesterificación con catalizador ácido (H_2SO_4) y básico (NaOH), nos posibilitan hacer las siguientes conclusiones: de acuerdo a la determinación de contenido de metil-éster, densidad, contenido de FAME $\geq$ 4 enlaces, contenido de ácido linoléico, viscosidad cinemática, contenido de humedad, temperatura de destilado al 50 %, índice de cetano. Los valores obtenidos en la muestras hacen constatar que la metodología implementada es apta para obtener biodiesel de calidad.

Agradecimientos.

A el Dr. Alejandro Ruíz Marín de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Carmen por el apoyo brindado para realizar pruebas en la planta piloto de biodiesel tipo Batch. A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el apoyo financiero para la realización de la estancia de investigación.

Referencias.

1. J. Yan, P. Alvors, L. Eidensten, & Svedverg. Mechanical Eng., 25-29 (2001).
2. M. Rouhany & H. Montgomery. Global Biodiesel Production: The State of the Art and Impact on Climate Change, En M. Tabatabaei & M Aghbashlo (Eds), Biodiesel (pp. 161-192), Biofuel and Biorefinery Technologies. Tehran, Iran (2019).
3. T. Issariyakul & A.K. Dalai. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volumen (31), 446-471 (2014).
4. M. Di Serio, R.Tesser, L. Casale, A. D'Angelo, M. Trifuoggi & E. Santacesaria. Topics in Catalysis, volumen 53, 811-819 (2010).
5. N. Sukasem & S. Manophan. Energy Procedia, Volumen 138, 991-997 (2017).
6. I. Atadashi, M. Aroua, A. Aziz, & N. Sulaiman. Applied Energy, volumen 88, 4239-4251 (2011).
7. J. Salar, V. Ortiz, P. Olivares, J. Quesada, A. de los Ríos & F. Hernández. The Journal of Supercritical Fluids, volumen 112, 1-6 (2016).
8. L. Wu, T. Wei, Z. Lin, Y. Zou, Z. Tog & J. Sun. Fuel Processing Technology, volumen 144, 334-340 (2016).

Effect of the catalyst in the production of biodiesel from waste oil

Amado López López[1], Ebelia del Angel Meraz[1*], Héctor Martínez García[2], Durvel de la Cruz Romero[2], Mayra Agustina Pantoja Castro[1], José Guadalupe Pacheco Sosa[2]

[1] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Academic Division of Engineering and Architecture, Degree in Chemical Engineering, Carretera Cunduacán-Jalpa Km. 1. Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, Mexico.
**E-mail: ebelia.delangel@ujat.mx*
[2] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Academic Division of Basic Sciences, Doctorate in Sciences with orientation in: Materials, Nanosciences and Organic Chemistry (PNPC), Carretera Cunduacán-Jalpa Km. 1. Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, Mexico

Introduction.

Nowadays research in the use of alternative routes for the generation of energy from renewable sources has been increasing (1). Biodiesel is an alternative fuel similar to diesel (2). On another hand, vegetable oils are used as raw material in the production of biodiesel (3). The production of biofuel is carried out by transesterification reaction of triglycerides of vegetable oils with methanol, in the presence of an acid or basic (4), catalyst as: NaOH, KOH, H_2SO_4 and $NaOCH_3$ (5). In general, transesterification reaction is carried out in a batch reactor, three reversible and consecutive reactions, releasing a molecule of acid methyl ester (6). At the present investigation experimental conditions were studied in order to obtain biodiesel from used vegetable oil (AVU), using a Batch reactor from a biodiesel pilot plant. Results obtained were compared with the parameters proposed by the standard EN 14214 B100. The best results according to the methodology to obtain biodiesel were: 100 °C, reaction time of 75 minutes, catalyst H_2SO_4 at 0.15 wt% , molar ratio CH_3OH:oil of 5:1. At conditions, conversion of methyl ester was of 97.5 wt% accordingly to EN 14214 B100.

Experimental methodology.

The experimental design was of factorial type 2^3, vegetable oils were collected, subsequently filtered to remove impurities, 18 samples were analyzed with molar ratio CH_3OH: Oil of 5:1. Temperature conditions were studied from 65 to 100 ° C, using catalysts acid (H_2SO_4) and basic (NaOH), at molar concentrations of: 0.15-0.7 and 0.6-2.10 %wt respectively. The reaction time was in the range of 60- 90 min. Once the optimal transesterification conditions were determined, biodiesel obtained was tested according to EN 14214 B100: methyl ester content, linoleic acid content, biodiesel compounds with more than four bonds (FAME), cetane number , density at 15 ° C, kinematic viscosity, moisture content and distillation temperature at 50%wt. In addition, conversion to methyl ester was analyzed studying the effect of temperature, reaction time and the effects of the catalyst.

Results and Discussion.

In Figure 1, methyl ester content, obtained by analyzing in the gas chromatograph equipped with a Supelco™ Component FAME Mix column, is shown with respect to the number of experimental samples, for acid (■) and basic (▼) catalysis. Standard EN 14214 B100 establishes the minimum methyl ester content of 96.5%wt in biodiesel obtained.

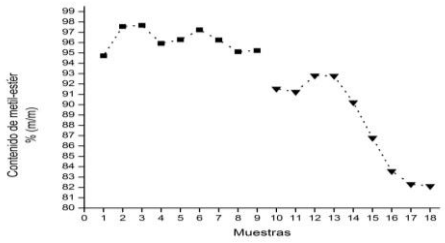


Figure 1. Content of methyl-esters in the biodiesel obtained by transesterification

There is a great similarity in the position of the peaks obtained by acid catalysis that indicate the presence of characteristic components of biodiesel, in addition it agrees with the minimum content of methyl ester (96.5%) established by the standard EN 14214 B100. this content is between the components myristic acid and methyl nervonate. Experimental tests carried out by Salar (7), with biodiesel from Jatropha oil, in a batch reactor using acid catalyst (H_2SO_4), and temperature in the range of 100 to 150 ° C and reaction time of 90 min, achievement obtain 98%wt of methyl ester content in the biodiesel. Likewise Lian Wu, et al., (8), used soybean oil to produce biodiesel by basic transesterification (NaOH), the synthesis of biodiesel was carried out at atmospheric pressure at 60 ° C, reaction time of 1 hour and NaOH concentration of 2.1 M. These authors reported the methyl ester content of 91.65% (m / m). The previous thing verifies that the conditions established in the methodology to carry out the transesterificación agree and are reproducible by diverse authors to obtain the greater content of metil-ester in samples of biodiesel. In this study, the highest conversion was obtained using 5% (v / v) H_2SO_4 catalyst, 100 ° C temperature and 1 hour reaction.

Conclusions.

The data presented in the production of biodiesel by transesterification with acid catalyst (H_2SO_4) and basic (NaOH) in this work according to the determination of methyl ester content, density, FAME content $\geq$ 4 bonds, linoleic acid content, kinematic viscosity, moisture content, 50% distillate temperature, cetane number, point out that methodology implemented is suitable to obtain good quality biodiesel.

Acknowledgments.

To Dr. Alejandro Ruiz Marín de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Carmen for the support provided to carry out tests in the Batch reactor of biodiesel pilot plant. To the Universidad Juárez Autónoma de Tabasco for financial support.

References.

1. J. Yan, P. Alvors, L. Eidensten, & Svedverg. Mechanical Eng., 25-29 (2001).
2. M. Rouhany & H. Montgomery. Global Biodiesel Production: The State of the Art and Impact on Climate Change, En M. Tabatabaei & M Aghbashlo (Eds), Biodiesel (pp. 161-192), Biofuel and Biorefinery Technologies. Tehran, Iran (2019).
3. T. Issariyakul & A.K. Dalai. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volumen (31), 446-471 (2014).
4. M. Di Serio, R.Tesser, L. Casale, A. D'Angelo, M. Trifuoggi & E. Santacesaria. Topics in Catalysis, volumen 53, 811-819 (2010).
5. N. Sukasem & S. Manophan. Energy Procedia, Volumen 138, 991-997 (2017).
6. I. Atadashi, M. Aroua, A. Aziz, & N. Sulaiman. Applied Energy, volumen 88, 4239-4251 (2011).
7. J. Salar, V. Ortiz, P. Olivares, J. Quesada, A. de los Ríos & F. Hernández. The Journal of Supercritical Fluids, volumen112, 1-6 (2016).
8. L. Wu, T. Wei, Z. Lin, Y. Zou, Z. Tog & J. Sun. Fuel Processing Technology, volume 144, 334-340 (2016).

Monolitos de carbón activado elaborados a partir del bagazo de caña para el tratamiento aguas residuales

Humberto Jiménez Jiménez[1], Ebelia del Ángel Meraz[1*], Mayra Agustina Pantoja Castro, Sofía González Jiménez[1], Santiago Morales Hernández[1,] Dora María Frías Márquez[1], Alida Elizabeth Cruz Pérez[1]

[1] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Licenciatura en Ingeniería Química, Carretera Cunduacán-Jalpa Km. 1. Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.
**E-mail: ebelia.delangel@ujat.mx*

Introducción

La contaminación del agua es una de las principales preocupaciones a nivel global así como el aumento de la población, la urbanización y la industrialización, debido a la gran importancia que tiene para la existencia de la vida (1). Actualmente existen varios métodos para el tratamiento del agua como son: la adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa, oxidación química, precipitación, destilación, extracción con disolventes y bio-remediación inversa etc., entre estos métodos, la adsorción ha demostrado ser una tecnología eficiente para la separación de contaminantes tóxicos dentro del agua (2). Los materiales a base de carbono, especialmente el carbón activado, se encuentran entre los industriales más comunes debido al alto contenido de grupos funcionales que facilita la adsorción de contaminantes pero en su mayoría la producción de este carbón se da a base de productos muy caros y no renovables (3). El interés de los carbones activados como agente absorbente en muchas industrias farmacéuticos, petroleras, procesamiento de alimentos, en acondicionadores de aire y tratamiento de aguas (4). En la presente investigación se elaboraron monolitos de carbón activado a partir del bagazo de caña de azúcar como materia prima, con el fin de utilizarlo como material adsorbente para el tratamiento de aguas residuales de una gasolinera. Los parámetros analizados de las muestras de aguas residuales tratadas con y sin monolitos fueron: demanda química de oxigeno (DQO), grasas y aceites, adsorción atómica de plomo, turbidez, pH, conductividad eléctrica y temperatura, los cuales se compararon con los límites máximos permisibles establecidos en las normas mexicanas, NOM-001-ECOL-1996(5), NOM-002-ECOL-1996(6), NOM-066-ECOL-1994(7) y la NOM-069-ECOL-1994(8), dando buenos resultados.

Metodología experimental

Para la síntesis de monolitos de carbón activado, se utilizó de bagazo de caña de azúcar y como agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido nítrico (HNO_3) a concentraciones de 3.5 M y 5 M, la pirolisis re realizó a 650 °C y 850 °C. Después de la pirolisis del carbón activado se lavó con una solución de hidróxido de sodio a 1 M hasta lograr un pH neutro, posteriormente las muestras fueron trituradas. Los carbones activados se caracterizaron con las técnicas de microscopia electrónica de barrido, espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier, difracción de rayos X y adsorción física de nitrógeno por técnica BET, con los cuales se determinaron sus propiedades estructurales y morfológicas. La elaboración de los monolitos se realizó mediante la preparación de una mezcla del carbón activado, agua destilada y carboxilmetilcelulosa usada como agente aglomerante. Los monolitos obtenidos se utilizaron como filtros para el tratamiento de muestras de aguas residuales, las cuales se analizaron antes y después de ser tratadas. Los análisis realizados fueron, demanda química de oxigeno (DQO), grasas y aceites, adsorción atómica de plomo, turbidez, pH y conductividad eléctrica. Los resultados obtenidos fueron comparados con los parámetros de las normas oficiales mexicanas: NOM-001-ECOL-1996(, NOM-002-ECOL-1996, NOM-066-ECOL-1994 y la NOM-069-ECOL-1994 (9) para saber si después del tratamiento estaban dentro de los límites máximos permisibles.

Resultados y discusión

La mayoría de los valores obtenidos fueron favorables para la disminución de los contaminantes del agua residual, esto se aprecia en la Tabla 1, donde comparamos los límites máximos permisibles establecidos en las normas mexicanas (NOM) con los resultados encontrados.

Tabla 1. Resultados obtenidos de muestras tratadas con carbón activado a partir de bagazo de caña de azúcar.

Parámetros	Límites máximos permisibles (NOM)	Muestras						
		Patrón	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
DQO (mg O_2/L)	250	384.5	724.5	299.5	914.5	504.5	319.5	509.5
Grasas y aceites (mg/L)	10 - 100	542	20	244	437	198	182	140
Concentración de plomo (mg/L)	0.2 - 1	29.13	6.902	15.54	9.044	0	9.29	1.34
Turbidez (NTU)	5	30.57	3.38	4.98	4.20	18.53	22.97	4.967
Temperatura (°C)	40	24.7	26.4	26.5	26.7	25.4	25.6	26.2
pH	6 - 9	5.44	6.02	6.44	6.3	7.17	7.2	7.23
Conductividad eléctrica (µmhos/cm)	2500	582	868	878	1236	574	556	582

Los datos reflejados en la Tabla 1 con respecto al parámetro de DQO no fueron favorables en algunos casos hubo un aumento en su valor, de 384.5 mg O_2/L(patrón) a 914.5 mg O_2/L(M-3) después del tratamiento, debido a que el carbón disperso provoco el aumento del contenido de carbón orgánico que contenían las muestras, que dando así por arriba de los límites máximos permisibles establecidos por la NOM, el parámetro con mejor resultados fue en la concentración de plomo el cual se observa un 100% de eliminación del contenido de plomo en la muestra M-4. La turbidez disminuyó de 30.57 NTU (patrón) a 3.38 NTU (M-1) quedando dentro de los límites permisibles establecidos por las normas mexicanas. Los valores de pH quedaron entre los rangos de 6.02 a 7.23, siendo la muestra M-4 el valor más cercano a un pH neutro (7) y en la determinación de grasas y aceites el valor con mejor resultado fue la M-1 teniendo como resultado 20 mg/L estando dentro del rango establecido por la NOM.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos el carbón activado a partir del bagazo de caña mostró muy buenas propiedades adsorbentes en la reducción de los contaminantes presentes en las aguas residuales. Esto se determinó a través de las caracterizaciones fisicoquímicas del material y su posterior evaluación en la adsorción de contaminantes.

Agradecimientos

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el apoyo financiero para la realización de este proyecto: Desarrollo de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales domesticas e industriales "UJAT-IB-2015-31"

Referencias

1. S. Mor & K. Chhoden. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Manage, volumen (7), 15-23 (2017).
2. S. Mukherjee & S. Kumar. Chemical Engineering Journal, volumen (129), 133-142 (2007).
3. H. Zoha & R. Omid. Journal of Molecular Liquids, volumen (264), 491-599 (2018).
4. S. Navid & N.L. Mohammad. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, volumen (81), 1281–1288 (2015).
5. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México. Recuperado el 31 de 2 de 2019, de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4863829&fecha=06/01/1997.
6. Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996. (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Recuperado el 31 de 1 de 2019, de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4881304&fecha=03/06/1998.
7. Norma Oficial Mexicana NOM-067-ECOL-1994. (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de los sistemas de alcantarillado o drenaje municipal. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México. Recuperado el 31 de 1 de 2019, de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4893449&fecha=21/09/1998.
8. NORMA Oficial Mexicana NOM-069-ECOL-1994. (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de componentes eléctricos y electrónicos. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México.
9. C. Gutiérrez. Standards and thresholds for impact evaluation, Springer, Berlín, Heidelberg. Alemania (2008).

Activated carbon monoliths made from cane bagasse for wastewater treatment

Humberto Jiménez Jiménez[1], Ebelia del Ángel Meraz[1*], Mayra Agustina Pantoja Castro, Sofía González Jiménez[1], Santiago Morales Hernández[1,] Dora María Frías Márquez[1], Alida Elizabeth Cruz Pérez[1]

[1] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Academic Division of Engineering and Architecture, Degree in Chemical Engineering, Carretera Cunduacán-Jalpa Km. 1. Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.
**E-mail: ebelia.delangel@ujat.mx*

Introduction

Water pollution is one of the main concerns at the global level as well as the increase of population, urbanization and industrialization, due to the great importance it has for the existence of life (1). Currently there are many methods for water treatment such as: adsorption, ion exchange, reverse osmosis, chemical oxidation, precipitation, distillation, solvent extraction and reverse bio -remediación etc., and among these methods, adsorption has proved efficient technology for the separation of toxic pollutants of water (2). Carbon-based materials, especially activated carbon, are the most common industrial because of the high content of functional groups that facilitates the adsorption of pollutants but mostly the production of this charcoal is from very expensive and non-renewable products (3).There is great interest in use of activated carbon in the pharmaceutical, oil, food processing, air conditioning and water treatment industries, as an absorbent agent. (4). In the present investigation activated carbon monoliths were elaborated from sugarcane bagasse as raw material, for the purpose of using as adsorbent material for wastewater treatment of a gas station. The analyzes carried out on the samples of wastewater treated with and without monoliths were: chemical oxygen demand (COD), fats and oils, atomic adsorption of lead, turbidity, pH, electrical conductivity and temperature, which were compared with the maximum limits allowable established in Mexican standards, NOM-001-ECOL-1996 (5), NOM-ECOL-1996 002 (6), NOM-066-ECOL-1994 (7) and NOM-069-ECOL-1994 (8), giving good results.

Experimental methodology

For the synthesis of activated carbon monoliths was used sugarcane bagasse and as activating agent phosphoric acid (H3PO4) and nitric acid (HNO_3) at concentrations of 3.5 M and 5 M, the pyrolysis was carried out to 923.15 K and 1123.15 K. After the pyrolysis of the activated carbon, it was washed with a solution of sodium hydroxide at 1 M until achieving a neutral pH, then the samples were crushed. The activated carbons were characterized with the techniques of scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X- ray diffraction and physical nitrogen adsorption by BET technique, with which their structural and morphological properties were determined. The monoliths was made preparing a mixture of activated carbon, distilled water and carboxymethyl cellulose used as a binder. The monoliths obtained were used as filters for the wastewater samples treatment, which was analyzed before and after being treated. The analyzes carried out were: chemical oxygen demand (COD), fats and oils, atomic adsorption of lead, turbidity, pH and electrical conductivity. The results obtained were compared with the parameters of the official Mexican standards: NOM-001-ECOL-1996 (, NOM-002-ECOL-1996, NOM-066-E COL-1994 and NOM-069-ECOL-1994 (9) to know if after the treatment the samples were within the maximum limits allowed.

Results and discussion

Most of the values obtained were favorable for the decrease of the pollutants of water, we compared the maximum permissible limits established in the Mexican standards (NOM) with the results found, as shown in table 1

Table 1 Results obtained from samples treated with activated carbon from sugarcane bagasse.

Parameters	Maximum permissible limits (NOM)	Samples						
		Patrón	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
COD (lb O_2/ft^3)	1.56E-02	2.40E-02	4.52E-02	1.87E-02	5.71E-02	3.15E-02	1.99E-02	3.18E-02
Fats and oils (lb/ft^3)	(0.624 – 6.24)E-03	3.38E-02	1.25E-03	1.52E-02	2.73E-02	1.24E-02	1.14E-02	8.74E-03
Concentration of lead (lb/ft^3)	(1.25 – 6.24)E-05	1.82E-03	4.31E-04	9.70E-04	5.65E-04	0	5.80E-04	8.37E-05
Turbidity (NTU)	5	30.57	3.38	4.98	4.20	18.53	22.97	4.967
Temperature (K)	313.1	297.8	299.5	299.6	299.8	298.5	298.8	299.8
pH	6 - 9	5.44	6.02	6.44	6.3	7.17	7.2	7.23
Electrical conductivity (μmhos/cm)	2500	582	868	878	1236	574	556	582

The data reflected in Table 1 regarding the COD parameter were not favorable in some cases there was an increase in its value, of 2.40E-02 lb O_2/ft^3 (standard) to 5.71E-02 lb O_2/ft^3 (M-3) after treatment, because the dispersed coal caused the increase of the organic carbon content contained in the samples, this giving above the maximum permissible limits established by the NOM , the parameter with the best results was in the lead concentration which shows a 100% elimination of the lead content in the sample M-4 . Turbidity decreased from 30.57 NTU (standard) to 3.38 NTU (M-1) falling within the permissible limits established by Mexican standards. The pH values were between the ranges of 6.02 to 7.23, with the sample M-4 being the closest to a neutral pH (7) and in the determination of fats and oils the value with the best result was the M-1 having as a result 1.25E-03 lb/ft^3 being within the range established by the NOM.

Conclusions

With the results obtained, the activated carbon from the sugarcane bagasse showed very good adsorbing properties in the reduction of the pollutants in wastewater. This was determined through the physicochemical characterizations of the material and its subsequent evaluation in the pollutants adsorption

Acknowledgments

To the Universidad Juárez Autónoma de Tabasco for the financial support for the realization of this Project: Development of adsorbent materials for the elimination of pollutants from domestic and industrial wastewater "UJAT-IB-2015-31"

References

1. S. Mor & K. Chhoden. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Manage, volumen (7), 15-23 (2017).
2. S. Mukherjee & S. Kumar. Chemical Engineering Journal, volumen (129), 133-142 (2007).
3. H. Zoha & R. Omid. Journal of Molecular Liquids, volumen (264), 491-599 (2018).
4. S. Navid & N.L. Mohammad. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, volumen (81), 1281–1288 (2015).
5. Official Mexican Standard NOM-001-ECOL-1996. (s.f.). That establishes the maximum permissible limits of contaminants in the discharges of wastewater into waters and national goods. Official Journal of the Federation. Mexico City, Mexico. Retrieved on December 31, 2019, of http://dof.gob.mx/ note_detail.php?code=4863829&date=06/01/1997.
6. Official Mexican Standard NOM-002-ECOL-1996. (s.f.). That establishes the maximum permissible limits of contaminants in wastewater discharges to urban or municipal sewerage systems. Retrieved on 31 of 1 of 2019, of http://dof.gob.mx/note_detail.php?code=4881304&date=03/06/1998.
7. Official Mexican Standard NOM-067-ECOL-1994. (s.f.). That establishes the maximum permissible limits of contaminants in the discharges of wastewater to receiving bodies coming from sewerage or municipal drainage systems. Official Journal of the Federation. Mexico City, Mexico. Retrieved on 31 of 1 of 2019, of http://dof.gob.mx/note_detail.php?code=4893449&date=21/09/1998.
8. Official Mexican Standard NOM-069-ECOL-1994. (s.f.). That establishes the maximum permissible limits of contaminants in wastewater discharges to receiving bodies coming from the industry of electrical and electronic components. Official Journal of the Federation. Mexico City, Mexico. Retrieved on 31 of 1 of 2019, of http://dof.gob.mx/note_detail.php?code=4893449&date=21/09/1998.
9. C. Gutiérrez. Standards and thresholds for impact evaluation, Springer, Berlín, Heidelberg. Alemania (2008).

Estudio de catalizadores nanoestructurados VO_x-WO_x/TiO_2 en la oxidación de β-picolina para obtención de ácido nicotínico monitoreado por espectroscopia Raman in situ

Omar J. Vázquez Muñoz[1], Ricardo López-Medina[1], José Luis Contreras Larios[1*]

[1] *Área de Procesos de la Industria Química, Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, Ciudad de México, C.P. 02200*
**e-mail del autor de correspondencia: jlcl@azc.uam.mx*

Introducción

La síntesis y caracterización de catalizadores nanoestructurados VO_x-WO_x/TiO_2 usados en la reacción de oxidación de β-picolina (βP) para obtener ácido nicotínico se ha monitoreado por medio de espectroscopia Raman in situ. Este estudio ha demostrado que los materiales sintetizados presentan bandas de desplazamiento Raman asignadas a vibraciones de enlaces W=O, V=O, W-O-W, V-O-V, así como la interacción del catalizador de vanadio con el soporte así como el promotor de tungsteno (W) con ambos. La reacción llevada a cabo establece la importancia de controlar los estados de oxidación presentes en la superficie lo cual conlleva un control en la selectividad hacia el producto principal evitando sobre oxidación de los productos así como la reducción de los metales evitando la desactivación por medio de deposición de coque en el catalizador (1).

Metodología Experimental

Se sintetizaron catalizadores nanoestructurados con 20% de vanadio y 80% de TiO_2 (promovidos con 5% de W) por medio del método sol-gel (2) usando butóxido de titanio y metatungstato de amonio agitados durante 24 horas después de un secado toda la noche se incorporó una solución de metavanadato de amonio, para finalizar con la calcinación a 450ºC por 2 h con una rampa de 5ºC/minuto. Durante cada etapa de la sintesis se analizó las soluciones y los sólidos obtenidos por medio de espectroscopia Raman in situ con un equipo Renishaw inVia usando un laser con λ=532 nm realizando el espectro con 10 acumulaciones de 5 segundos cada uno. La reacción se realiza con una alimentación de 1 βP / 16 O_2 / 25 H_2O % mol y el análisis de los gases de productos de la reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Varian CP-3380 equipado con un detector FID y cromatógrafo de gases "Gow Mac" 550 con columna empacada.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las especies de VO_x/WO_x en la superficie de la estructura de la TiO_2 donde un desplazamiento Raman a 1028 cm^{-1} corresponde a la vibración de V=O de especies dispersas monoméricas y polimericas en la superficie de la titania, se puede ver que el aumento en la concentración de estas especies conduce a una formación de VO_x (3). La banda observada a 1010 cm^{-1} es asignada a vibraciones WO_x mientras que la señal de las vibraciones W-O-W se puede ver cerca de 930 cm^{-1}, además, la banda presente a 830 cm^{-1} se debe a la interacción Ti-O-W(4).

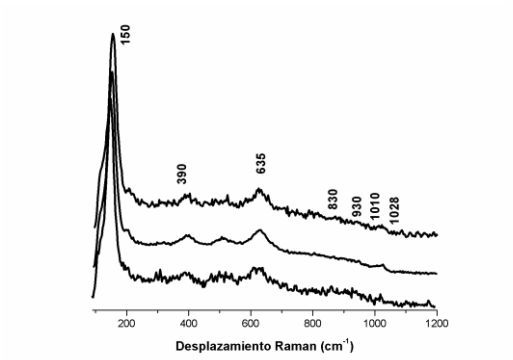


Figura 1. Espectros Raman del catalizador VW5.

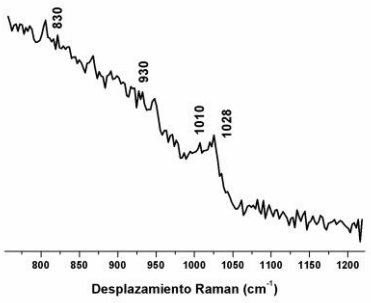


Figura 2. Deconvolución de la zona VO_x/WO_x.

En la Figura 2 se puede ver como la deconvolución de los espectros Raman permite evidenciar la presencia de estas bandas y vibraciones así como nos da información acerca de las interacciones existentes en la superficie del TiO_2. Se establece por ende que la cantidad de especies formadas VO_x/WO_x depende en gran medida de la posibilidad que se tenga de controlar el

tamaño de partícula a escala nanoestructurada y de la composición de las sales precursoras que se usen para formar el catalizador.

En la Figura 2 se observa que las especies están bien dispersas en la superficie y que no se formaron WO_3 y V_2O_5 con el tratamiento térmico realizado a los materiales, no se observaron las bandas de vibración características de los óxidos formados en la superficie. En la Figura 3 se determinó el número de especies de VOx y WOx por nm^2 por medio del uso de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis el cual nos dice que tenemos alrededor de 4 átomos de V/nm^2 y mientras que para el tungsteno nos indica una relación de 6 átomos de W/nm^2. Las especies de mono y politungstatos se comienzan a presentar a están densidades átomicas dando como resultado especies WO_4/WO_6 con estructuras distorcionadas, lo cual se ve claramente en los espectros Raman y en concordancia con análisis de UV-vis, podemos concluir que las bandas con poca simetría y anchas indican la presencia de estas estructuras en la superficie (5).

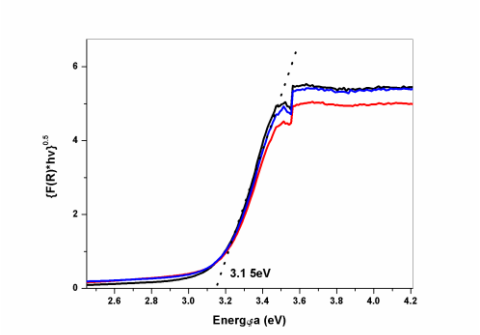


Figura 3. Reflectancia difusa de sólidos UV-vis DRS del catalizador VW5.

Las nanoestructuras formadas en la superficie de la TiO_2 de VO_x y WO_x pueden ser monitoreadas por medio de espectroscopias UV-vis (DRS) y Raman (6), teniendo una correlación de resultados que pude ser verificada y que establecen la forma en que están estructuras distorcionadas interaccionan con el soporte.

Conclusiones

El estudio confirma la presencia de especies VO_x/WO_x en la superficie de la TiO_2 que son activas en la reacción de oxidación de la β-picolina para obtención de ácido nicotínico y que estás mismas nanoestructuras formadas en la superficie son selectivas para la formación del producto principal. La densidad atómica de las estructuras parcialmente deformes fue por medio del análisis UV-vis DRS estableciendo que una relación de 4 átomos de VO_x/nm^2 y de 6 átomos de WO_x/nm^2 permite tener actividad en el catalizador con altos rendimientos sin desactivación. La actividad catalítica del material nos indica que esta relación puede ser altamente eficaz en la formación de ácido nicotínico.

Agradecimientos

Omar J. Vázquez Muñoz agradece al CONACYT la beca para estudios de maestria (en Ingeniería de Procesos UAM-A) otorgada en septiembre de 2017- agosto de 2019. Ricardo López Medina agradece el apoyo del programa CONACYT proyecto de Fortalecimiento a la Infraestructura INFR-2015-01-250955 otorgado para la adquisición de equipo de laboratorio. José Luis Contreras agradece el apoyo de infraestructura de la UAM-A.

Referencias

1. E.V. Ovchinnikova, T.V. Andrushkevich, G.Y. Popova, V.D. Mescheryakov & V.A. Chumachenko. Chemical Engineering Journal, 154, 60-68 (2009).
2. S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll & W. Weisweiler. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 208, 257-265 (2004).
3. M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro & M.A. Bañares. Catalysis Communications, 11, 15-19 (2009).
4. E.I. Ross-Medgaarden & I.E. Wachs. The Journal of Physical Chemistry, 111(41), 15089-15099 (2007).
5. J.M. Won, M.S. Kim, & S.C. Hong. Korean Journal of Chemical Engineering, 35(12), 2365-2378 (2018).
6.- A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell & E. Iglesia. Journal of Catalysis, 181, 205-216 (1999).
7.- J.K. Lai & I.E. Wachs. ACS Catalysis, 8, 6537-6551 (2018).

Synthesis of Ni/GO-TiO_2 nanocomposites for the photocatalytic hydrogen production.

Oscar Quiroz-Cardoso[1], Socorro Oros-Ruiz*[1], Mildred Quintana[2, 3], Sandra Ramírez-Rave[4], Ricardo Gómez[1].

[1] Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Dpto. de Química, Área de Catálisis, Grupo ECOCATAL. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, 09340, Ciudad de México, México.
[2] Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Zona Universitaria San Luis Potosí, Manuel Nava 6, San Luis Potosí, 78290, México.
[3] Microscopía de Alta Resolución, Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, San Luis Potosí SLP, 78210, México.
[4] Universidad Nacional Autónoma de México, Facultada de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Laboratorio 100, Av. Universidad No. 3000, Copilco, 04510, Ciudad de México, México.
** sorosru@conacyt.mx*

Introduction

The conversion of sunlight into hydrogen by photocatalytic water splitting is an attractive alternative method to produce clean fuels. A wide range of semiconductors have been developed to perform the hydrogen production. Titanium dioxide (TiO_2) is the most investigated semiconductor due to its properties such as chemical stability, non-toxicity and low cost. However, the activity of TiO_2 is limited due to the fast recombination of the photoinduced electron-hole pair [1]. An alternative to reduce the drawbacks of TiO_2, includes the use of graphene oxide (GO) that promotes the transfer of photogenerated charges, while the use of a co-catalyst works as an electron sink that promotes the reduction of H^+ to H_2 [2]. Typical co-catalysts could be noble metals, but their use is limited due to they are rare and expensive. Therefore, the use of nickel (Ni) as a co-catalyst has advantages such as its abundance, inexpensive, and Ni nanoparticles can improve the photocatalytic hydrogen production. In this work, a series of GO-TiO_2 nanocomposites were synthesized by the sol-gel method, and Ni nanoparticles were photodeposited on the surface. The photocatalysts were tested in photocatalytic hydrogen production from methanol-water mixtures.

Experimental section

For the synthesis of GO-TiO_2 composites (1, 3 & 5 wt. %), proper amounts of GO were dispersed in butanol using an ultrasonic bath. Afterwards, titanium dioxide (TiO_2) was synthesized by the sol-gel method. The obtained materials were annealed at 500° C. Finally, the semiconductors were superficially modified by nickel nanoparticles at 0.5 wt. %, using photodeposition method. The photocatalysts were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), BET surface analysis, Raman spectroscopy, FTIR, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence (PL) analysis. The photocatalytic evaluation for hydrogen evolution was performed in a homemade photoreactor with 50 mg of photocatalyst, using a mixture of methanol/water (1:1 vol.) under ultraviolet light irradiation (λ=254 nm).

Results and discussions

The results of the XRD patterns show that TiO_2 and the Ni/GO-TiO_2 nanocomposites correspond to anatase phase of TiO_2. The N_2 adsorption-desorption isotherms show that sol-gel method promotes the formation of mesoporous materials, while an increase in the surface area is observed by the addition of GO (from 62 to 132 m^2/g). On the other hand, the SEM images show that in the GO-TiO_2 composites, the GO serves as a growing surface for the TiO_2 particles, where the contact could favor the charge transfer between both materials, while the EDX mapping confirms the presence of C corresponding to the GO sheet completely covered by TiO_2 nanoparticles and a high distribution of Ni nanoparticles obtained by the photodeposition method. Furthermore, D and G bands were identified in the nanocomposites by Raman spectroscopy, which are characteristic of carbon materials. However, the G band was shifted from 1580 to 1610 cm^{-1} possibly due to the presence of isolated double bonds on the carbon network of graphene oxide, and partial reduction of GO, which is in agreement with the results obtained by FTIR. The light-absorbance property of the Ni/GO-TiO_2 nanocomposites was analyzed by UV-Vis DRS, and band gap was determinate by Kubelka-Munk method. The results have shown that there were no significant modifications in the band gap of these materials attributed to GO respect to bare TiO_2.

Finally, Fig. 1 shows the photocatalytic evaluation for hydrogen production of the materials under UV light irradiation (λ= 254 nm) using methanol as a sacrificial reagent. For the content of 5 wt. % of GO-TiO_2, the photoactivity is increased up to 505.8 μmol g^{-1} h^{-1}, improving 1.3 times the activity of TiO_2. This enhancement is attributed to the fact that TiO_2 was

synthesized on the GO sheets, favoring the contact between these components, the functional groups of GO serve as anchoring points for the TiO_2 particles to grow, improving the charge separation, as it was demonstrated by PL analysis.

To enhance the photoactivity of GO-TiO_2 composites, nickel nanoparticles at 0.5 wt. % as co-catalysts were supported for all the composites. The highest photoactivity was obtained for the Ni/GO-TiO_2 3 wt. % composite, improving the photocatalytic activity up to 2171 μmol g^{-1} h^{-1}, 5.6 times the one obtained by bare TiO_2, and 7.7 times the photoactivity of the GO-TiO_2 3 wt. % composite (282.4 μmol g^{-1} h^{-1}).

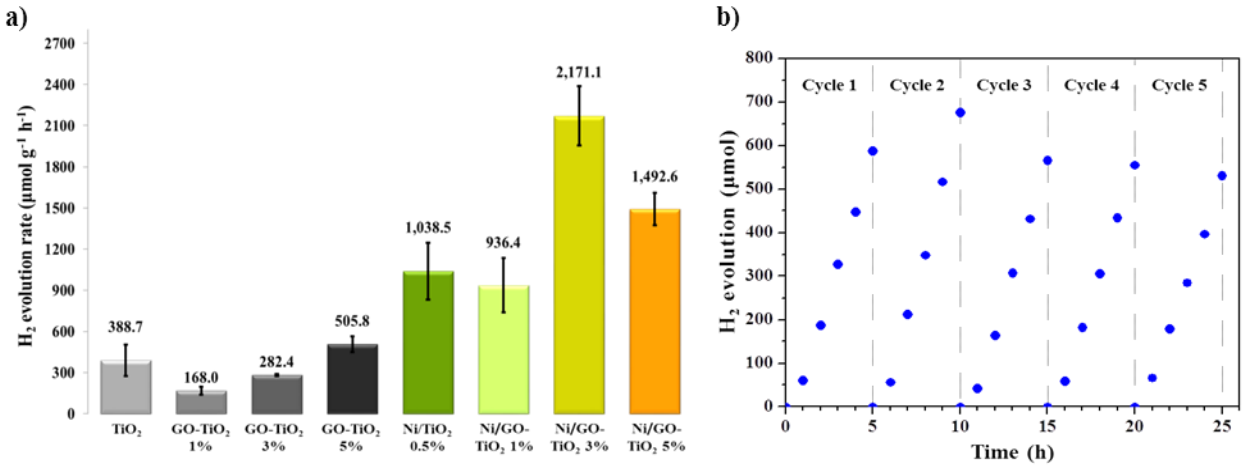


Fig. 1: a) Evaluation of photocatalytic hydrogen production of Photocatalysts under UV light, and b) photocatalytic stability test.

Conclusions

TiO_2 and GO-TiO_2 composites were synthesized and evaluated for the photocatalytic hydrogen production using a low emission UV lamp (2W) and methanol as a sacrifice molecule. These composites were evaluated by the surface modification using nickel nanoparticles to increase their photocatalytic response for hydrogen production. The results show that the highest photoactivity was obtained for the Ni/GO-TiO_2 3 wt. % composite, improving the photoactivity up to 2171.1 μmol g^{-1} h^{-1}, 5.6 times the activity obtained by bare TiO_2. These results indicate that the sol gel in situ synthesis of GO-TiO_2 composites generated highly distributed TiO_2 nanoparticles on GO sheets, favoring the contact and the charge transfer species to reduce the recombination and increase the photoactivity. These materials were active and presented a good stability after 5 reaction cycles.

Acknowledgments

O. Quiroz-Cardoso would like to thank to CONACyT for the master's scholarship 592695. S. Oros-Ruiz would like to thank to CONACyT for the project Cátedras-CONACyT/2586. The authors would also like to thank to the project CB-2015-01 256410 granted by CONACyT.

References

1. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung & K. Sumathy. Renewable Sustainable Energy Rev., 11, 401-425 (2007).
2. T.-F. Yeh, J. Cihlář, C.-Y. Chang, C. Cheng & H. Teng. Mater. Today, 16, 78-84 (2013).
3. S. Oros-Ruiz, A. Hernández-Gordillo, C. García-Mendoza, A.A. Rodríguez-Rodríguez & R. Gómez. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 91, 2205-2210 (2016).

Selective Vanillin Deoxygenation on NiAl mixed oxides

Luis F. Vázquez Fuentes[1], J. G. Hernández Cortez[1], M. A. Cortés-Jacome[1], E. López-Salinas[1], J. Sánchez Valente[1], José A. Toledo Antonio[1]*

[1]*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas 152, 07730 Cuidad de México, México*

***jtoledo@imp.mx*

Introduction

Biomass transformation into bioproducts has been pointed out as a renewable and sustainable energy source to obtain liquid fuels and petrochemical products [1]. Products obtained contain a large amount of oxygenated compounds, which are not suitable to be used as fuels or as other chemical raw materials. O-containing compounds in bio-oils are phenols ketones, aldehydes, carboxylic acids, esters, alcohols and ethers [2]. Compounds containing two or more O-groups, i.e., hydroxyl and ether groups, are quite common, sucha as guaiacols, eugenol, vanillin and biphenols [3]. It is crucial to reduce the oxygen content in order to produce stable fuel-blends or direct-use biofuel.

In this work, vanillin (4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde) was used as a model molecule to study the deoxygenation process upon bio-oil upgrade, because vanillin (i) has three different types of oxygenated functional groups (aldehyde, ether and hydroxyl) and (ii) it is partially soluble in both water and organic phases and phenol (iii) contains the group with the highest bond dissociation energy (hydroxyl).

Materials and Methods

NiAl Layered double hydroxide (LDH) with Ni/Al=3 atomic ratio was prepared by coprecipitation simultaneously dropping a Nickel and Aluminum nitrate acid solution with KOH and K_2CO_3 basic solution. The resulting gel was aged and washed with deionized water,and it was dried at 120 °C, and calcined at 400 °C. Before catalytic evaluation it was reduced at 400 °C under H_2 flow.

Catalytic activity was measured during HDO of vanillin on a batch system using a Parr reactor. 0.2 g of vanillin was dissolved in 99 mL of hexadecane and 1 mL of decane, used as a reference, and 0.2 g of reduced catalyst were added to the reaction system. Reactions were carried out from 140 to 300 °C and 1.2 MPa of H_2. Reaction products were analyzed in a gas chromatograph equipped with a mass detector.

Results and Discussion

Vanillin deoxygenation process occurs in three stages, perfectly distinguished on O/C vs. H/C Van-Krevelen plot, see Figure 1. In stage A, the elimination of –HCO carbonyl group occurs, producing mainly 4-methyl-2-methoxyphenol (creosol) and 2-methoxyphenol (guaiacol), the increase in the H/C ratio comes from the hydrogenation of carbonyl group. Whereas, in stage B, elimination of $–OCH_3$methoxy group occurs, herein, the larger increase in H/C ratio corresponds to the hydrogenation of the aromatic ring, producing mainly cyclohexanol and methylcyclohexanol. In Figure 1 a, at 180 °C, a change in the slope of the Van-Krevelen plot occurs indicating that hydrogenation of aromatic ring begin once the –HCO group has been eliminated. The $–OCH_3$ group is eliminated once the aromatic ring has been hydrogenated. Finally, in stage C, elimination of the -OH group occurs yielding mainly cyclohexane and methylcyclohexane as completely deoxygenated products.

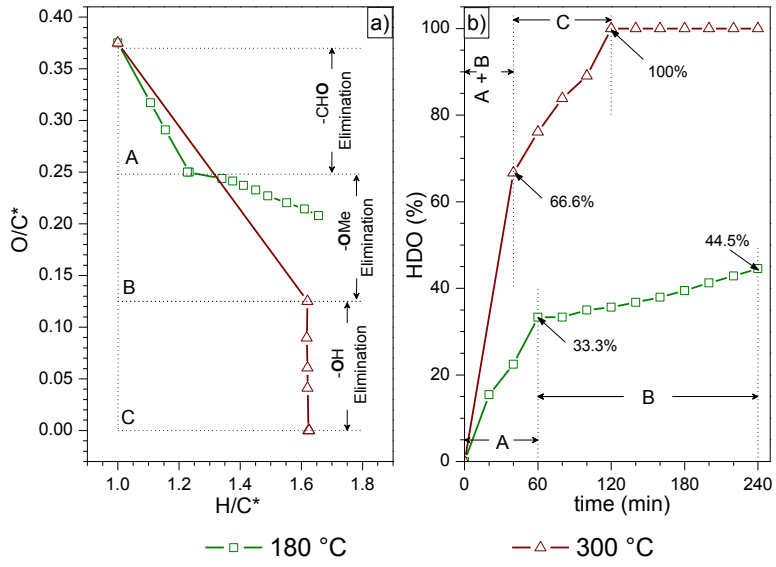


Figure 1. a) O/C vs. H/C Van Krevelen plot during deoxigenation of vanillin and b) Evolution HDO (%) vs. Time on stream during deoxygenation of vanillin.

Significance

The three O-functional groups of vanillin can be eliminated by a NiAl catalyst obtained from LDH, to produce completely deoxygenated hidrocarbons from bio-oils.

References

1. V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading Biomass and Bioenergy,Volume 38, March 2012, Pages 68–94
2. J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7164.
3. R. Maggi, B. Delmon, in: A.V. Bridgwater (Ed.), Adv. In Thermoch. Biomass Conversion, Vol. 2, Blackie, London, 1992, p. 1086.

Degradación Fotocatalítica de Diclofenaco con Al_2O_3-Ga_2O_3 Dopados con Óxido de Plata Preparados por el Método Sol-Gel.

José E. Casillas[1*], Francisco Tzompantzi[2], Gregorio G. Carbajal-Arizaga[3], Alejandro López-Gaona[2], Arturo Barrera[1]

[1] *Universidad de Guadalajara, CUCI, Av. Universidad 1115, Ocotlán, Jalisco, C.P. 47820, México*
[2]*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Cd. de México, C.P. 09430, México*
[3]*Universidad de Guadalajara, CUCEI, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, México*
**eduardo.casillas@cuci.udg.mx*

Introducción

En los últimos años, varios compuestos pertenecientes a la familia de los fármacos se han encontrado en ríos, lagos y fuentes de agua potable. La contaminación de las fuentes de agua por medicamentos proviene no solo de los desechos humanos, sino también de los procesos de fabricación química de estos productos [1]. El diclofenaco es un fármaco antiinflamatorio ampliamente utilizado por los humanos y se encontró su presencia en la superficie de la tierra y en las aguas residuales. Varios estudios han indicado que el diclofenaco es un compuesto altamente tóxico y persistente cuya degradación natural se produce durante un período prolongado, su toxicidad ha sido estudiada y ha demostrado tener efectos adversos para la salud humana incluso en bajas concentraciones [2, 3]. Por lo tanto, es necesaria la aplicación de métodos eficientes para su eliminación rápida; para este propósito, una de las nuevas tecnologías son los métodos fotocatalíticos, que utilizan materiales semiconductores como fotocatalizadores y luz UV o visible como fuente de irradiación. En el presente trabajo, reportamos la evaluación fotocatalítica de óxidos de Al_2O_3-Ga_2O_3 dopado con Ag_2O en la degradación de diclofenaco.

Metodología Experimental

Al_2O_3-Ga_2O_3-Ag_2O (Al-Ga-Ag-x, donde x = 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0% en peso de Ag_2O) se sintetizaron mediante el método sol-gel que se describe a continuación, aluminio tri-sec-butóxido, Al(O -SecBut.)$_3$ (Aldrich), acetilacetonato de galio, Ga(acac)$_3$ y acetilacetonato de plata Ag(acac) (Aldrich) se utilizaron como precursores. La concentración de Ga_2O_3 (1,0% en peso) se mantuvo constante en el óxido ternario. Un volumen requerido de Al(O-SecBut.)$_3$ se disolvió en un matraz de vidrio que contenía 10 ml de 2,4-metilpentanodiol (Aldrich) y se calentó a 70 °C con agitación continua durante 1 h. Se vertió una cantidad requerida de acetilacetonato de galio y acetilacetonato de plata disuelto en tolueno a 40ºC en el matraz de vidrio que contenía la solución precursora. Luego, la disolución se calentó con agitación continua a 70 °C durante 1 h más. Después de eso, se añadió un volumen de agua desionizada a la disolución para llevar a cabo la hidrólisis. Los geles obtenidos se dejaron en añejamiento a 90 ° C durante 3 h y luego se secaron a 120 ºC durante 12 h, seguido se calcinaron bajo aire estático a 600 °C durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C min para obtener óxidos ternarios de Al_2O_3-Ga_2O_3-Ag_2O. Los óxidos de Al-Ga-Ag-x se caracterizaron por adsorción física de N_2, XRD, SEM, UV-Vis, fluorescencia y espectroscopia Raman. La prueba de actividad fotocatalítica en la degradación del diclofenaco se llevó a cabo utilizando un fotorreactor de vidrio de tipo batch y una lámpara de UV como fuente de irradiación (λ = 254 nm), se siguió la degradación mediante espectroscopia UV-Vis y la Determinación de Carbono Orgánico Total (COT).

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra el área superficial específica (S_{BET}) de los materiales. El Al_2O_3 tiene un S_{BET} de 332.0 $m^2\ g^{-1}$, mientras que el óxido de Al-Ga exhibe S_{BET} = 328 $m^2\ g^{-1}$, sin embargo, cuando el óxido de Al-Ga es dopado con Ag_2O, el S_{BET} disminuye conforme aumenta la concentración de Ag_2O en el material, hasta un 13% cuando la concentración de óxido de plata aumentó a 5.0 % en peso (288 $m^2\ g^{-1}$) con respecto a Al_2O_3. Asimismo, los materiales presentan un volumen de mesoporo (VPT) con valores entre 1.56 y 1.27 $cm^3\ g^{-1}$, siendo el Al_2O_3 el material que presentó el mayor valor de VPT. Por otro lado, el diámetro promedio de poros de los óxidos dopados presenta un comportamiento diferente, puesto que cambia ligeramente a un tamaño más alto conforme aumenta la concentración de Ag_2O en el material con respecto al Al_2O_3 (20 nm Al-Ga-Ag-5).

Tabla 1. Características Texturales de Al_2O_3-Ga_2O_3-Ag_2O

Fotocatalizador	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	VPT ($cm^3\ g^{-1}$)	APD (nm)
Al_2O_3	332.0	1.56	17
Al-Ga	328.0	1.27	15
Al-Ga-Ag-0.5	292.0	1.38	18
Al-Ga-Ag-1.0	292.0	1.31	17
Al-Ga-Ag-2.0	291.0	1.42	19
Al-Ga-Ag-5.0	288.0	1.51	20

La prueba de actividad fotocatalítca en la degradación de diclofenaco mostró que la γ-Al_2O_3 fotoconvierte 79.0 % de diclofenaco (Figura 1) después de 30 min de irradiación UV, cuando el óxido de galio (Ga_2O_3) es adicionado a la γ-Al_2O_3 la actividad fotocatalítica se ve mejorada a 88.0 % después de 30 minutos de irradiación. Sin embargo, el porcentaje de fotoconversión aumenta conforme aumenta la concentración de Ag_2O en el fotocatalizador hasta lograr un 96.0 % de fotoconversión después de 30 minutos de reacción (Al-Ga-Ag-5). Asimismo, la determinación de Carbono orgánico total mostró que conforme aumenta la concentración de óxido de plata en el fotocatalizador la mineralización fue aumentando hasta alcanzar 91.0 % (Al-Ga-Ag-5).

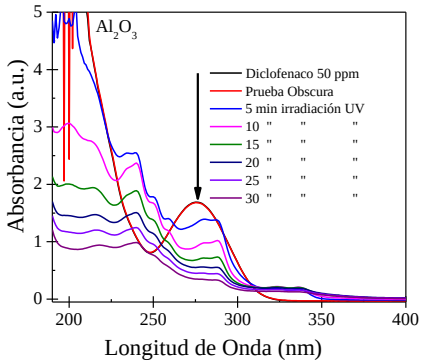


Figure 1. Espectro UV-Vis de diclofenaco sobre γ-Al_2O_3.

Conclusiones

La adición de concentraciones ≤ 5.0 % en peso de Ag_2O al óxido Al_2O_3-Ga_2O_3 promueve el mejoramiento del diámetro promedio de poros y la actividad fotocatalítica en la degradación de diclofenaco en medio acuoso logrando 96.0% de conversión después de 30 min de irradiación UV.

Referencias.

[1] C. Martinez, M. L. Canle, I. Fernandez, J. A. Santaballa and J. Faria, J. Appl. Catal. B. Environ., 107 (2011) 110-118.

[2] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Environ Int., 35, (2009) 402-417.

[3] M. Caraballa, F. Omil, J. M. Lema, M. Llompart, C. García-reyes, L. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes, Water Res., 38 (2004) 2918-2926.

Oxidación Catalítica por Vía Húmeda de fenol y aguas residuales de la extracción del crudo usando Nanopartículas bimetálicas Ag-Cu, Au-Cu y Ni-Cu sobre γAl_2O_3-CeO_2 preparados por el método de recarga

Zenaida Guerra-Que[1*], Génesis Andrea Cadenas-Santiago[1], Gilberto Torres-Torres[2], Hermicenda Pérez-Vidal[2], Juan Carlos Arévalo-Pérez[2], Adib Abiu Silahua-Pavón[2]

[1] Instituto Tecnológico de Villahermosa, Departamento de Ing. Química-Bioquímica-Ambiental, Km. 3.5 Carretera Villahermosa – Frontera, Cd. Industrial, C.P.86010 Villahermosa, Tabasco, México.
[2] Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada del Estado de Tabasco (CICTAT), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB, Cunduacán, Tabasco, México, Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.

**zenaida.que@itvillahermosa.edu.mx*

Introducción

En este estudio, el método de impregnación húmeda con urea fue propuesto para la síntesis del catalizador monometálico de Cu/Al_2O_3-CeO_2, posteriormente, este material sirvió de base para el depósito del segundo metal. Después se sintetizaron catalizadores bimetálicos Ag-Cu/Al_2O_3-CeO_2, Au-Cu/Al_2O_3-CeO_2, Ni-Cu/Al_2O_3-CeO_2 a través del método de recarga, que es un método de síntesis secuencial, que utiliza Hidrógeno como medio para la reacción superficial, y que promueve una interacción cercana M-M (1). Los catalizadores bimetálicos fueron aplicados para la Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH) donde se buscó la mineralización de fenol y un residuo de la industria del petróleo, ya que son considerados residuos peligrosos por ser refractarios a los tratamientos convencionales persistiendo en el medio ambiente, de acuerdo a organismos internacionales como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos y Unión Europea. El fenol a menudo se elige como un contaminante modelo en muchas investigaciones de OCVH porque ha sido catalogado como un contaminante prioritario debido a su toxicidad y resistencia a la biodegradabilidad, siendo una materia prima importante ampliamente utilizada en industria de colorantes, farmacéuticas y petroquímicas, entre otras. Además, debido a la adición de cloro durante el tratamiento terciario convencional, en el agua tratada también puede producir compuestos carcinogénicos y mutagénicos, como el clorofenol y el policlorofenol (2). Por último, el agua congénita es agua asociada al hidrocarburo en el yacimiento petrolero y que surge durante la extracción del mismo, este residuo industrial es considerado sumamente difícil de ser tratado adecuadamente (3).

Metodología experimental

Los soportes puros alúmina (Al_2O_3), ceria (CeO_2) y Al_2O_3- CeO_2 fueron preparados usando el método sol-gel. El soporte Al_2O_3 fue sintetizado usando una solución de precursor de tri-secbutóxido de aluminio ajustada con agua a un pH de 3 usando ácido acético (CH_3COOH). Una mezcla de n-butanol y agua fue agitada y mantenida a temperatura ambiente. Entonces la solución de tri-secbutóxido fue agregada por goteo por 3 h a la solución descrita anteriormente hasta la formación de un gel. La mezcla fue agitada constantemente por 24 h a temperatura ambiente. El polvo obtenido fue secado en una estufa a 120 °C por 12 h. La muestra fue calcinada a 500 °C por 12 h con una velocidad de calentamiento de 2 °C min-1. El soporte CeO_2 ocupó una solución precursora nitrato de cerio en medio básico (solución NH_4OH a pH 10). El soporte Al_2O_3-CeO_2 fue sintetizado a partir de una solución precursora de nitrato de cerio ajustada con agua a un pH de 3. La solución acuosa de ceria fue preparada tomando en cuenta una adición estequiometrica de precursor de 5% en peso de CeO_2. La solución precursora de la ceria fue goteada a la mezcla de n-butanol y agua, antes fue disuelta en ella una cantidad del soporte alúmina previamente sintetizado. El cobre fue depositado sobre el respectivo soporte (Al_2O_3, CeO_2 y Al_2O_3-CeO_2) por el método de impregnación húmeda (10 g) con una solución de nitrato de cobre que contiene una cantidad requerida para obtener una concentración de 5% de Cu. Se realizó una modificación del método tradicional de impregnación húmeda al agregar urea, usando una relación molar 1:1. Además el pH de la solución impregnante fue ajustada a 10 con una solución acuosa de hidróxido de sodio. El método de Recarga fue realizado de manera secuencial por lo que el primer paso de esta técnica requiere de la preparación del catalizador monometálico, previamente calcinado y reducido. Por lo tanto, el catalizador monometálico (CuAlCe) se introdujo en el reactor, se redujo in-situ y la solución de la sal precursora del segundo metal fue agregada ($HAuCl_4$, $AgNO_3$ y $Ni(NO_3)2.6H_2O$) para obtener una suspensión del catalizador. Finalmente, los tres catalizadores bimetálicos sintetizados fueron reducidos bajo una corriente de hidrógeno a 400 °C durante 1 h.

Resultados y discusión

Las gráficas de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y los Patrones de Difracción de los catalizadores bimetálicos AgCuAlCe, AuCuAlCe, NiCuAlCe soportados se muestran en la Figura 1. El Análisis de fisisorción de N_2 se realizó con el fin de determinar el S_{BET}, el volumen total y tamaño de poros. Todos los catalizadores bimetálicos tuvieron redes de poros usuales de isotermas tipo IV con los lazos de histéresis de tipo H1 estrechos, que fueron asociados con la condensación capilar, presentada típicamente en los materiales mesoporosos tal como se define por la IUPAC. Luego de la adición del segundo metal (Ag, Au y Ni) en el catalizador base de CuAlCe, los 3 catalizadores sintetizados conservan la mezcla de fases de estructuras γ de la alúmina y la CCC de fluorita de la ceria.

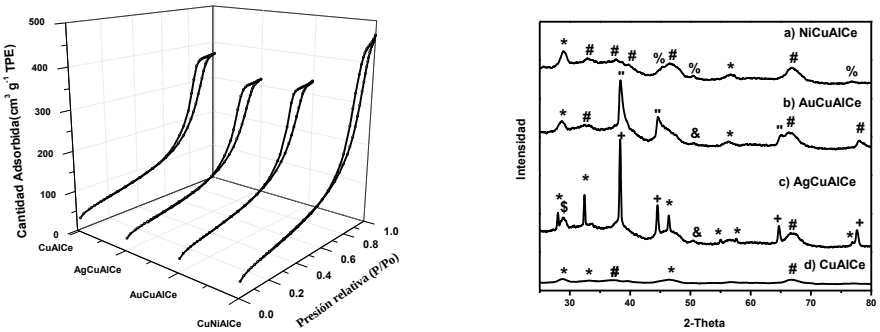


Figura 1 Isotermas de adsorción-desorción y Patrones de Difracción de Rayos X de los catalizadores de bimetálicos AgCuAlCe, AuCuAlCe, CuNiAlCe. Etiquetas: (+) Ag, (&) Cu, ($) Cu2O, (“) Au, (%) Ni, (*) Ce, (#) Al.

La Figura 2 exhibe imagen representativa de la muestra AuCuAlCe y su correspondiente histograma de distribución de tamaño de partícula. De acuerdo igualmente, con el análisis MEB realizado, hay presencia de partículas bimetálicas AuCu aisladas y aglomeradas que se encuentran dispersas sobre la superficie del soporte. El fenol fue totalmente degradado luego de 60 min de reacción usando AgCuAlCe y con un 99 % de conversión para AuCuAlCe.

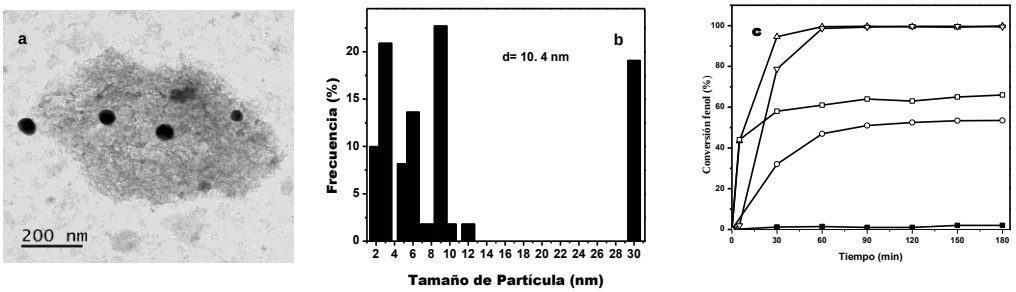


Figura 2 Imagen MET representativa de AuCuAlCe a) y b), evolución de la conversión del Fenol a través de OCVH para NPS de CuAlCe (ʊ), NiCuAlCe (□), AuCuAlCe(∇), AgCuAlCe (Δ) c). Se incluye la reacción sin catalizador (■).

Conclusiones

Los catalizadores bimetálicos AgCuAlCe y AuCuAlCe mostraron una actividad superior (80 % mayor de DQO y COT) con respecto al catalizador monometálico de base (CuAlCe) en la OCVH de fenol en condiciones suaves. Estos resultados de actividad superior a 120 °C y 10 bar de O_2 para AuCuAlCe (93 % DQO y 89 % COT) en OCVH de fenol son destacables debido a que se ha logrado reducir en gran medida las condiciones de operación al ser en condiciones suaves, con estos materiales de bajo costo. Con respecto a la degradación de agua congénita se observó un desempeño catalítico deficiente en condiciones suaves y con una concentración de catalizador baja de 1 g l^{-1}, por lo que, influye la composición compleja de este residuo peligroso y las condiciones suaves ocupadas en el proceso.

Agradecimientos

Al laboratorio de Microscopía Electrónica Avanzada, del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco. Responsable técnico Dra. Laura Lorena Díaz Flores y al técnico Ing. Saúl García López.

Referencias

1. E. A. Redina, A. A. Greish, I. V. Mishin, G. I Kasputin, Catal. Today, 241, 246-254 (2015).
2. Z. Wang, C. W. Kee, S. Li, T. S. A. Hor, J. Zhao, Appl Catal A Gen. 393, 269-274 (2011).
3. M. H. El-Naas, M.A. Alhaija, S. Al-Zuhair, J. Environ. Chem. Eng. 2, 56-62 (2014).

Producción de hidrogeno mediante irradiación láser de metales sumergidos en agua

L. Escobar-Alarcón[1,*], J.L. Iturbe-García[2], D.A. Solis-Casados[3], R. Pérez-Hernández[4], S. Romero[1]

E. Haro-Poniatowski[5]

[1]Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca S/N, la Marquesa, Ocoyoacac, Estado de México. C.P.52750 México.
[2]Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca s/n, la Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México C.P. 52750, México.
[3] Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, CCIQS UAEM-UNAM, Paseo Colon esq. Paseo Tollocan S/N, CP 50120, Toluca, Estado de México, México.
[4] Departamento de Tecnología de Materiales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México C.P. 52750, México.
[5] Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, CDMX, México.
**e-mail del autor de correspondencia: luis.escobar@inin.gob.mx*

Introducción

El hidrógeno se ha identificado como una opción de suministro de energía en el futuro debido a sus ventajas como el ser un combustible regenerativo y amigable con el medio ambiente. Sin embargo, el hidrógeno en forma de gas difícilmente se encuentra en la tierra y, en consecuencia, la investigación de procesos para liberar el hidrógeno contenido en el agua (H_2O), que es muy abundante en nuestro planeta, es fundamental para poder contar con este recurso [1]. La electrólisis de agua se considera hoy en día la tecnología de producción de hidrógeno más importante. Debe señalarse que la descomposición directa del agua es muy difícil en condiciones normales; por ejemplo, la reacción de pirólisis ocurre a altas temperaturas, comenzando aproximadamente a 3700 º C. Por lo tanto, varios métodos para la separación del agua en hidrogeno y oxigeno se han investigado, como los procedimientos fotoelectroquímicos y fotocatalíticos. Los estudios sobre la separación fotocatalítica del agua inducida por irradiación láser para producir hidrógeno y oxígeno se han llevado a cabo utilizando Fe_2O_3 como catalizador con un láser emitiendo en 355 mm. También se ha reportado la producción de hidrógeno irradiando polvo de carbón vegetal y otras formas de carbono mezclado con agua destilada [2]. Otra propuesta es la irradiación láser de soluciones coloidales de nanopartículas de oro suspendidas en agua [3], así como por la combinación de ablación láser con un campo ultrasónico para favorecer la reacción del agua con algunos metales liberando hidrogeno [4].

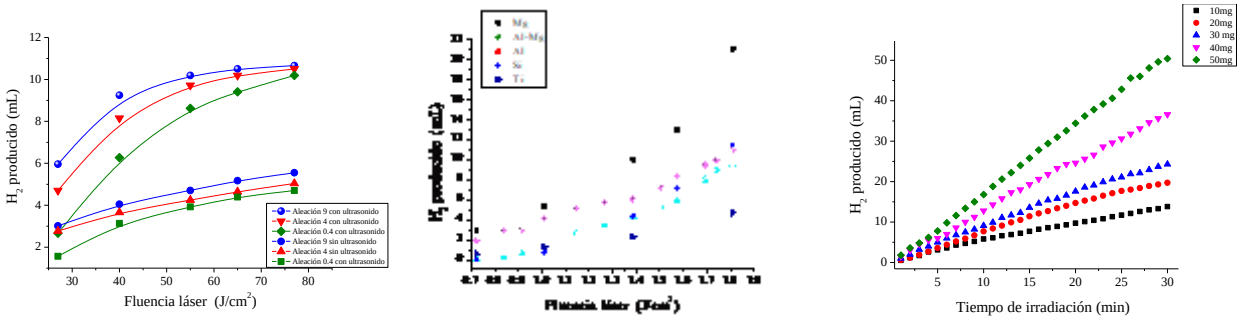
Metodología experimental

Los experimentos se realizaron irradiando con un haz láser varios metales como Ti, Si, Al, Mg y aleaciones de Al-Mg, bajo diferentes condiciones experimentales. Estos materiales fueron seleccionados teniendo en cuenta sus valores de electronegatividad respecto a la del oxígeno con el propósito de favorecer la formación de óxidos. Cada blanco metálico se colocó dentro de un frasco de vidrio de 20 ml el cual se llenó con agua desmineralizada y se selló herméticamente; posteriormente se conectó a través de una manguera flexible a una probeta graduada invertida dentro de un vaso de precipitado con agua. El volumen del gas producido se determinó directamente por el método de desplazamiento de agua midiendo directamente el volumen de agua desplazada con una resolución de 0.1 mL. Un láser de Nd: YAG pulsado con emisión en la línea fundamental (1064 nm) con duración de nanosegundos y trabajando a una frecuencia de repetición de 10 Hz se utilizó para irradiar los metales. Para los experimentos bajo campo ultrasónico, el frasco se colocó dentro de un baño ultrasónico trabajando a una frecuencia de 40 kHz y una potencia de 70 W. El tiempo de ablación se mantuvo constante en 5 min, correspondiente a 3000 pulsos láser, para todos los experimentos. En algunos casos éstos se repitieron hasta completar 30 min de irradiación. El gas generado se caracterizó por cromatografía de gases (CG) y espectrometría de masas (EM).

Resultados y discusión

En términos generales, en los experimentos realizados se observa que en cuanto se inicia la irradiación de los metales, aparecen burbujas cerca de la zona de incidencia del láser sobre los metales. Estas burbujas tienen tamaños menores a un milímetro, y a medida que se producen más burbujas, estas se mueven hacia arriba formando burbujas de mayor tamaño alcanzando hasta 5 mm de diámetro y escapando del líquido. Los resultados de CG y EM indican que el gas producido consiste fundamentalmente de hidrógeno molecular con una muy baja cantidad de oxígeno molecular, indicando que este

procedimiento permite la producción de prácticamente sólo hidrógeno. La figura 1a muestra la cantidad de hidrogeno producida bajo irradiación láser a fluencias altas, de 27 a 77 J/cm^2 sin y bajo la presencia de un campo de ultrasonido, lográndose un máximo de 10.7 mL en 5 minutos a la fluencia mas alta. A fluencias mas bajas, de 0.7 a 1.8 J/cm^2, la máxima generación de H_2 corresponde al magnesio, generándose volúmenes que varían de 3.0 a 21.0 mL en 5 minutos, como se observa en la figura 1b, con tasas de producción de 0.6 mL/min a la menor fluencia y de 4.2 mL/min en la fluencia más alta. En el caso de fluencias bajas y metales en forma de polvo, figura 1c, se obtuvieron volúmenes de H_2 de hasta 50 mL al irradiar 50 mg de una aleación Al-Mg a una fluencia de 1.4 J/cm^2.



a) b) c)

Figura 1. Volumen de hidrogeno producido como función de la fluencia láser usada para la irradiación en el caso de: a) aleaciones Al-Mg a fluencias altas, b) metales a fluencias bajas, c) polvos metálicos a fluencias bajas.

Entre las ventajas del procedimiento propuesto se pueden mencionar las siguientes: la fuente de hidrógeno es el agua la que es abundante en la tierra, el consumo de metales como aluminio, magnesio o sus aleaciones que son materias primas más baratas que otros compuestos utilizados para la generación hidrógeno por otros métodos, la simplicidad del procedimiento y las cantidades muy bajas de material requerido que va de algunos miligramos a algunas decenas de miligramo. Adicionalmente, el único producto secundario que se genera, son nanoestructuras con diferente forma y tamaño del metal empleado que podrían tener algunas aplicaciones potenciales. Por lo anterior este método para generar hidrógeno puede ser considerado como un procedimiento bifuncional porque al mismo tiempo se puede utilizar para producir nanomateriales [5].

Conclusiones

Se implementó un experimento conceptualmente muy simple basado en la irradiación láser de diferentes metales sumergidos en agua como un método alternativo para la producción de hidrógeno. El procedimiento propuesto permite extraer hidrógeno directamente del agua sin emisión de subproductos perjudiciales para el medio ambiente. La caracterización del gas generado revelo la detección e identificación de hidrógeno como el principal componente que se produce, indicando que se obtiene hidrógeno de alta pureza. El volumen de H_2 que se puede obtener depende de la composición del metal irradiado, la fluencia del láser utilizada para la irradiación, así como la cantidad de material utilizado. Este experimento permite obtener tasas de producción de H_2 máximas del orden de 1300 mL/min/gr de Al, comparables o incluso superiores a los valores reportados utilizando otras técnicas.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado parcialmente por el CONACYT a través del proyecto CB-240998. Se agradece el apoyo técnico de Arturo Olalde.

Referencias.

1. H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 845 (2009)
2. Ikuko Akimoto, Kousuke Maeda, and Nobuhiko Ozaki, J. Phys. Chem. C, 117, 18281 (2013)
3. E.V. Barmina, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, Chemical Physics Letters 655–656, 35 (2016)
4. L. Escobar Alarcón, J.L. Iturbe-García, F. González-Zavala, D.A. Solis-Casados, R. Pérez-Hernández, E. Haro-Poniatowski, International Journal of Hydrogen Energy, 44, 1579 (2019).

Effect of gold nanoparticles on $MnOx/TiO_2$ nanostructures for improving the CO oxidation at low temperature

O. Miguel[1], J. C. Medina[1], R. Camposeco[1], R. Zanella[1]

[1]*Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, C. U., 04510; Mexico*

**e-mail del autor de correspondencia: juan.medina@icat.unam.mx*

I. Introduction

Manganese oxides are usually employed in reactions of environmental importance like the selective reduction of NO_x by NH_3 at low temperature and the oxidation of carbon monoxide and VOCs, due to their low cost and high activity, which is attributed to the labile lattice oxygen and their capacity of storing oxygen in the crystalline structure [1-3]. Likewise, high activities for CO oxidation have been reported for finely dispersed Au on reducible oxides, such as TiO_2, CeO_2 and Mn_2O_3 [4-5]. In this study, the effect of gold loaded nanoparticles on MnO_x/TiO_2 supported catalysts is reported, the influence of annealing temperature, GHSV, deactivation in CO oxidation were also investigated. After activation at 400°C under H_2 flow of $Au/MnO_x/TiO_2$ metallic gold, Mn^{+3} and Mn^{+4} species were observed by XPS and H_2/TPR. These catalysts showed a remarkable CO oxidation at 0°C (86% of CO conversion).

2. Experimental

2.1. Preparation of MnOx/TiO_2 by the sol-gel method

TiO_2 was prepared by the sol-gel method as follows: 18 mL of titanium (IV) isopropoxide (Aldrich 99.99 %) were dissolved in 185 mL of 2-propanol (Baker 99.9 %). The solution was set under constant stirring and then HNO_3 was added to adjust the reaction medium at pH 3. Hydrolysis was accomplished by adding bidistilled water (18 mL) and using 5 wt. % of manganese (II) nitrate tetrahydrate ($MnN_2O_6{\cdot}4H_2O$, Aldrich 97%). The solution was then maintained under stirring and reflux until a gel was formed. Afterwards, the gel was dried at 80 ºC for 12 h and then annealed at 400°C for 4h in air flow.

2.2 Deposition of Au nanoparticles on MnOx-TiO_2

Gold nanoparticles (2 wt. %) were prepared in the absence of light since it is known that light decomposes and reduces gold precursors. The deposition of gold was performed by deposition–precipitation with urea method (DPU). The gold precursor, $HAuCl_4$ (4.2×10^{-3} M), and urea (0.42 M) were dissolved in distilled water; the initial pH of the solution was 2.4. Then, 250 mg of *Mn/TiO_2* were added to this solution under constant stirring; thereafter, the suspension temperature was increased up to 80 °C and kept constant for 16 h. The amount of gold in the solution corresponded to a maximum gold load of 2 wt. % on the supported catalyst. After the DPU procedure, all the samples were centrifuged, washed with water at 50 °C and then centrifuged four times and dried under vacuum for 2.30 h at 80°C, and annealed at 400°C for 4h.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns for the Au/TiO_2, Mn/TiO_2 and $Au\text{-}MnO_x/TiO_2$ catalysts, all of them showed strong XRD peaks corresponding to anatase phase at $2\theta = 25.3°$ (1 0 1), 37.8° (0 0 4), 48.1° (2 0 0), 55.1° (2 1 1) according to (JCPDS 21-1272) and small peak related to brookite phase $2\theta = 30.80°$ (211) according to (JPDCS 75-1582). In the XRD pattern, it is observed that when gold is added on $MnOx/TiO_2$ the peak located at $2\theta = 25.3°$ (1 0 1) anatase phase decreased its intensity which revealed lower crystallinity of TiO_2 on $2Au\text{-}5MnO_x/TiO_2$ catalysts. Likewise, XRD pattern did not reveal the presence of peaks corresponding to Mn_3O_4, MnO_2 and Au peaks, because of the low concentration of MnO_X and Au. Previous studies have reported that MnO_x phase is not detected at low concentration in TiO_2. The MnOx was observed when its amount increased above 15 wt. % [6]. Scherrer equation was employed to calculate the crystal size of the catalyst using the $2\theta = 25.3°$ (1 0 1) see, Table 1.

Catalitic activity

A model CO catalytic oxidation reaction was performed to investigate the catalytic activities of the prepared $5Mn/TiO_2$, $2Au/TiO_2$ and $2Au\text{-}5Mn/TiO_2$ catalysts Fig 1(b). The $5Mn/TiO_2$ sample begin to be active at 100°C, reaching 100% of CO conversion at 200°C. On the other hand, the addition of gold nanoparticles promoted the CO conversion of $2Au\text{-}5MnO_2/TiO_2$ catalytic system showing notably activity at 0°C (CO conversion of 86%). The remarkable catalytic activity is because of the interaction between Au-MnOx with TiO_2, where Mn species are dispersed into the inner pore surface of TiO_2 anatase phase, allowing close contact with gold nanoparticles in the TiO_2 anatase mesoporous material, increasing the ratio of reduced Mn^{3+} species, where CO molecules could be adsorbed and activated on the active metal sites Au^0 enabled Mn^{3+} formation, while O_2 molecules could be adsorbed and activated into oxygen vacancies at the surface of TiO_2 support, then the CO and O adsorbed could be transformed into CO_2 promoted by the redox properties of Mn, gold nanoparticles and oxygen vacancies in the TiO_2 support.

Table 1. Properties of Mn/NT, Au/NT and Au-Mn/NT and kinetic data during the CO oxidation reaction under hydrogen treatment.

Property	$5Mn/TiO_2$	$2Au\text{-}5Mn/TiO_2$	$2Au/TiO_2$
Nominal Mn content, wt.%	5	5	-
Nominal Au content, wt.%	-	2	2
Actual Au content wt. %	-	1.82	1.85
$S_{BET,}$ m^2/g	92	87	97
Activation energy Ea, kJ/mol	46	26	32
Au particle size, nm	-	2	2.1
Au Dispersion, %	-	68	65
Rate, mol/mol Au*s (at 20°C)	-	0.052	0.039
TOF (s^{-1})	-	0.15	0.11

TOF Calculated at room temperature in hydrogen atmosphere under kinetic conditions below 20% conversion

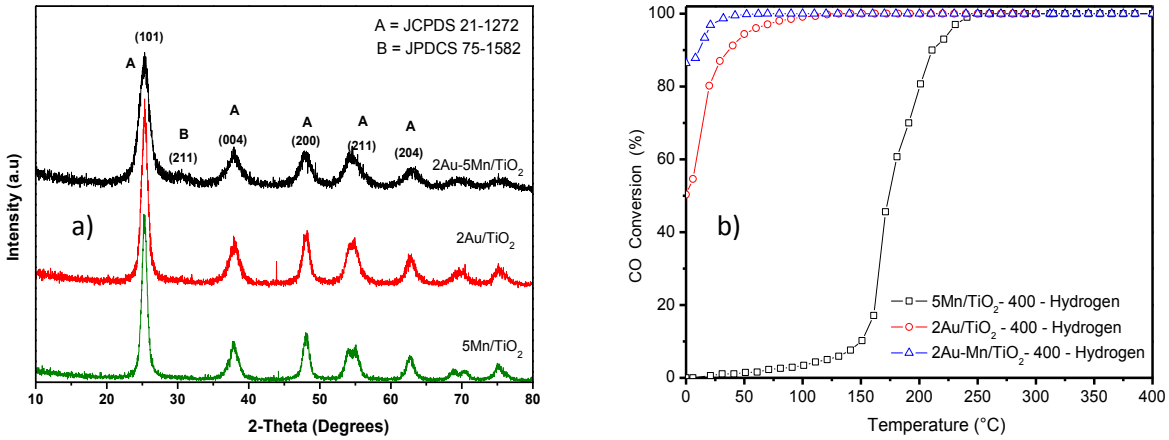


Fig. 1(a) XRD patterns for Au/TiO_2, $MnOx/TiO_2$ and $Au\text{-}MnO_x/TiO_2$ catalysts thermally treated at 400°C under hydrogen flow, where A and B mean Anatase and Brookite phases, **(b)** CO Conversion for the Mn/TiO_2, Au/TiO_2 and $Au\text{-}Mn/TiO_2$ catalysts under hydrogen treatment.

Conclusion

Gold nanoparticles were deposited on $MnOx/TiO_2$ to enhance its activity at low temperature. The $Au/MnO_x/TiO_2$ catalysts were active in the CO oxidation from 0°C. The $2Au\text{-}5Mn/TiO_2$ was much more active than the $5Mn/TiO_2$ catalyst. Likewise, the increase in the catalytic activity when adding gold nanoparticles 2 wt. % is related to the fact that the Au enabled Mn^{3+} formation, which gave rise to an increase in the number of Mn^{4+}/Mn^{3+} pairs which may improve the interaction of metallic ions with the TiO_2 anatase support.

Acknowledgements

The authors want to thank the financial support provided by the Consejo Nacional de Ciencia y Technologies (CONACYT) through PDNPN1216 grant and the Mexican Institute of Petroleum via the Molecular Engineering Program (Project D.00477). J.C.M. thanks to CONACYT and DGAPA- CIC- UNAM for the postdoctoral fellowships. We also want to thank V. Maturano for technical support.

References

[1] R. Craciun. Appl. Catal. A, (2003), 243(1): 67.
[2] X. F Tang, Y. D Xu, W. J Shen. Chem. Eng. J., (2008, 144(2): 175.
[3] D. K. Pappas, T. Boningari, P. Boolchand, P. G. Smirniotis, J. Catal 334 (2016) 1–1.
[4] A. Luegnaruemitchai, D. Thoa, S. Osuwan and E. Gulari, Int. J. Hydrogen Energy, (2005), 30, 981-987
[5] K. Qian, W. Huang, Z. Jiang, H. Sun, J. Catal. (2007), 248, 137-141.
[6] P. R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P. G. Smirniotis, Applied Catalysis B: Environmental 76 (2007) 123–134.

ESTUDIO DE CINETICA Y MECANISMOS DE REACCION DE LA OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA DE ANTIINFLAMATORIOS NO ESTEROIDEOS (AINE)

Samantha Villarreal[1], *Iván Osorio*[1], *Brenda B. Zermeño*[*], *Edgar Moctezuma*[1]

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava # 6, San Luis Potosí, S.L.P., México

Brenda.zermeno@uaslp.mx

Introducción

A principios de los años 90's un nuevo tipo de contaminante fue detectado en las aguas residuales; trazas de plaguicidas, fármacos y de otros compuestos orgánicos empleados en la producción de cosméticos, productos de uso personal o en la producción de polímeros fueron denominados contaminantes emergentes [1]. Esta clase de contaminantes han sido definidos como compuestos no reconocidos dentro de las regulaciones de calidad de agua existentes, que no han sido estudiados y/o existe poca información de su presencia en los ecosistemas, además son considerados amenazas para la salud humana [2]. También se les conoce como microcontaminantes y su naturaleza orgánica los hace difíciles de degradar mediante los tratamientos convencionales que se llevan a cabo en una planta de tratamiento de aguas residuales. En la búsqueda de alternativas eficientes se ha hecho uso de materiales adsorbentes como el carbón activado, nanotubos de carbón o arcillas, sin embargo, estas técnicas presentan una desventaja importante debido a que la cantidad de adsorbente que se consume en relación al contaminante es alta, además de que no existe una descomposición de los mismos, de esta manera se pueden separar los compuestos orgánicos de las aguas pero no se logra su degradación [3].

Los procesos de oxidación avanzados son métodos alternativos que implican la oxidación de los microcontaminantes por acción fotoquímica u otras formas de energía, o bien, por el efecto de algún agente reductor. Entre los compuestos que se han utilizado para generar catalizadores se encuentra el óxido de zinc (ZnO) cuyas propiedades de estructura de banda y la relativa facilidad con que puede ser modificada su forma de partícula [4] lo hacen apto en múltiples aplicaciones incluyendo la fotocatálisis [5].Por ejemplo Dash y col. en 2019 emplearon ZnO para degradar azul de metileno bajo luz visible logrando una reducción del 90% en la concentración del colorante, también se ha empleado en catalizadores de junta heterogénea en combinación con el TiO2 para degradar anaranjado de metilo, en este caso el pH y el método de preparación juegan un papel importante en el desempeño del catalizador [6]. Es posible la producción de hidrógeno usando energía UV-vis empleando el $Bi_2Ti_2O_7$ como catalizador, esto debido a que el titanato de bismuto posee una energía de banda prohibida de 2.4 eV, y este valor puede ser disminuido mediante un dopaje con Fe, esto fue observado por Allured y col. [7], ellos explican que el incremento en la actividad fotocatalítica del catalizador de bismuto se debe a la disminución de la energía de banda prohibida, bajo este análisis es posible que este catalizador tenga un buen desempeño durante una fotodegradación. En este trabajo de investigación se estudió el efecto de catalizadores bimetálicos preparados con óxido de zinc y dióxido de titanio sobre el ibuprofeno sódico, se trabajaron relaciones de 99-1 %peso, 90-10 %peso, 10-90 %peso, 99-1 %peso y 50-50 %peso. El estudio revela que a medida que el contenido de ZnO aumenta en los fotocatalizadores la degradación del medicamento disminuye. Los óxidos de titanio y zinc logran la degradación y mineralización del IBF-Na y los catalizadores con mejor desempeño fueron los que contienen menor cantidad de ZnO.

Metodología Experimental

Se empleó la técnica de impregnación húmeda en el acondicionamiento de los catalizadores. Se usó acetato de zinc [$Zn(C_2H3O_2)_2$] como precursor para la obtención del ZnO; se preparó una suspensión del acetato de zinc en etanol marca Fermont y después se añadió la correspondiente cantidad de TiO_2 utilizando un rotavapor para mezclar y favorecer la impregnación de los óxidos. Los catalizadores fueron calcinados a 500°C durante 3 horas. Se trabajaron cinco relaciones TiO_2/ZnO distintas: 99-1 %peso, 90-10 %peso, 10-90 %peso, 99-1 %peso y 50-50 %peso, además se estudió el efecto en la mineralización del IBF-Na por el efecto del TiO_2 y del ZnO.

Se caracterizaron los materiales con FT-IR, análisis termogravimétrico, reflectancia difusa. La reacción se llevó a cabo en un fotoreactor por lote constituido por 4 lámparas de luz UV marca Vilber-Lourmat modelo T15L de 15 Watts, usando 0.5 gr de catalizador. Los analisis de las muestras de reacción se obtuvieron por Carbón Orgánico Total (COT), Cromatografía de liquidos de Alta resolución, espectroscopía UV-Vis.

Resultados y conclusiones

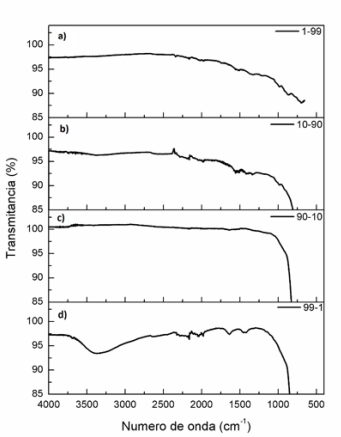


Fig. 1 Espectros de los fotocatalizadores obtenidos por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

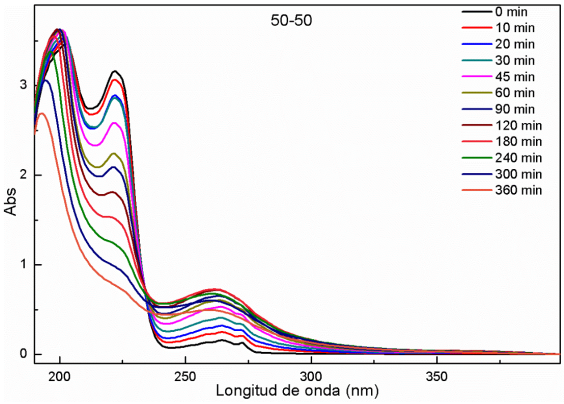


Fig. 2 Espectro UV-Vis del seguimiento en la fotodegradación de ibuprofeno sódico mediante la acción del TiO_2/ZnO 50-50.

La figura 1 muestra los espectros FT-IR de los catalizadores, la banda en 3400 cm-1 para el catalizador 99-1 en la figura 1d corresponde a estiramientos O-H debidos a agua absorbida, las bandas débiles para los catalizadores 10-90 y 99-1 en 1600 y 1400 cm-1 corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos respectivamente del grupo C=O del acetato de zinc. La figura 2 muestras el efecto del catalizador TiO_2/ZnO 50-50 sobre el ibuprofeno, este sistema catalizador-ibuprofeno se comporta de una manera distinta; aunque este catalizador logra una ruptura del anillo aromático del IBF-Na, no logra disminuir la presencia de los compuestos secundarios. El efecto hipocrómico en la banda de 260 nm observado con los catalizadores anteriores comienza una hora después en esta reacción, es decir, a los 240 minutos. Al parecer los óxidos en estas concentraciones comienzan a perder el efecto sinérgico que se observaba cuando la TiO_2 predominaba en el catalizador. El estudio revela que a medida que el contenido de ZnO aumenta en los fotocatalizadores la degradación del medicamento disminuye. Los óxidos de titanio y zinc logran la degradación y mineralización del IBF-Na y los catalizadores con mejor desempeño fueron los que contienen menor cantidad de ZnO.

Referencias

1. Deblonde, T., C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011. 214(6): p. 442-448.
2. La Farre, M., S. Pérez, and L. Kantiani, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008. 27(11): p. 991-1007.
3. Rodriguez-Narvaez, O.M., et al., Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. Chemical Engineering Journal, 2017. 323: p. 361-380.
4. Wang, Z.L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of physics: condensed matter, 2004. 16(25): p. R829.
5. Liu, J., et al., A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. Journal of Alloys and Compounds, 2019. 783: p. 898-918.
6. El Mragui, A., I. Daou, and O. Zegaoui, Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO_2) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO2 nanomaterials. Catalysis Today, 2019. 321-322: p. 41-51.
7. Allured, B., et al., Enhancing the visible light absorbance of Bi2Ti2O7 through Fe-substitution and its effects on photocatalytic hydrogen evolution. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 144: p. 261-268.

Synthesis of novel porous Cu_2O Microspheres and Cu truncated octahedrons

David A. Prado-Chay[1], J. A Toledo[1*], María A. Cortes-Jácome[1]y Carlos A. Chavez[1]

[1]*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México 07730, México.*

**jtoledo@imp.mx*

Introduction

The synthesis of metal oxide with adequate control of morphologies, sizes and crystallographic structure has attracted scientific attention due to the structure-morphology relationship between the nano or micro materials and their physical and chemical properties [1]. Metal oxide semiconductors can act as photocatalyst during the degradation of wide-ranged of pollutants, such as TiO_2, ZnO_2 and Cu_2O. Cuprous oxide (Cu_2O), with a band gap of 2.17 eV, can adsorb visible light making it is an interesting transition metal oxide with a wide range of applications, such as solar cells, lithium-ion batteries and catalysis [2]. Therefore, various methods have been recently developed to synthesize Cu_2O crystal with different morphologies and sizes, such as nanocubes, nanospheres, and hollow structures [3]. In fact, it has been reported that metallic copper or copper oxides promoted with ZnO generates active sites at the interface Cu/ZnO that are able to hydrogenate CO_2 into methanol [4].

High temperature, long reaction time, toxic reducing agents and expensive templates are required to obtain Cu_2O with controllable morphology. Herein, microspheres of Cu_2O and Cu^0 crystallites were obtained by a facile chemical method at room temperature in aqueous solution using ascorbic acid as reducing agent and phenol was used as surfactant. The influence of the reducing agent, surfactant and precursor salt concentration, and reaction time was established. Reaction time is the main parameter affecting the Cu phase obtained.

Materials and methods

The synthesis of copper microstructures was carried out at room temperature, by adding simultaneously drop by drop an aqueous solution of copper sulfate (II) pentahydrate and ammonium in a solution containing phenol with constant magnetic stirring. The pH during the precipitation was maintained at 7.5. A yellowish suspension was obtained, and it was stirred for 0.5 h. Then, a solution of ascorbic acid was added coloring immediately the suspension from yellowish to dark brown. Finally, the precipitate obtained was stirred during 0.16 to 18 h depending on the reaction time. Thereafter, the solid obtained was washed repeatedly three times with abundant distilled water, and then it was dried at 110 °C.

Results and Discussions

The time reaction should influence the morphology and pore structure of Cu_2O microspheres, as can be seen in Figure 1. Figure 1 A) shows the morphology of Cu_2O microspheres prepared at 0.16 h, the sample has a spherical morphology and internal porous structure with a diameter of 200-1000 nm. These microspheres are composed of small nanoparticles of Cu_2O and Cu with a diameter 7.3 nm and 24 nm, respectively. Upon further extending the reaction time to 2 h, the morphology no change, but there is a looser of internal porosity. When the reaction time was prolongated to 5, there is obvious change in morphology, which consisted of truncated octahedron. After 12 h of reaction, the morphology of the as obtained Cu crystals is truncated octahedron and the particles size increases to 3000 nm. Therefore, the porous Cu_2O microspheres can be constructed at short reaction time 0.16 h (10 min).

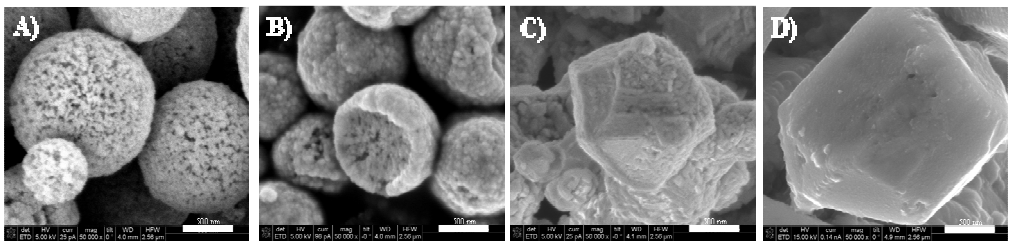


Figure 1. SEM images of Cu_2O porous microspheres obtained at different time: A) 0.16 h B) 2 h, C) 5 h, D) 12 h.

Figure 2 A) shows XRD patterns of the copper samples and confirm that short reaction time yielded Cu_2O microspheres whereas long reaction time produced well-crystallized metallic Cu^0. The PSD curves of the sample at 0.16 h in Figure 2 B), demonstrate mesoporous structure with two different diameters centered at 34 and 95Å that corresponds to intra and interparticle space. Figure 2 C) shows the H_2-TPR curves for the sample at 0.16 h, and are located two reduction peaks, at 225°C is the reduction Cu_2O surface and the peak located at 310°C is the bulk reduction.

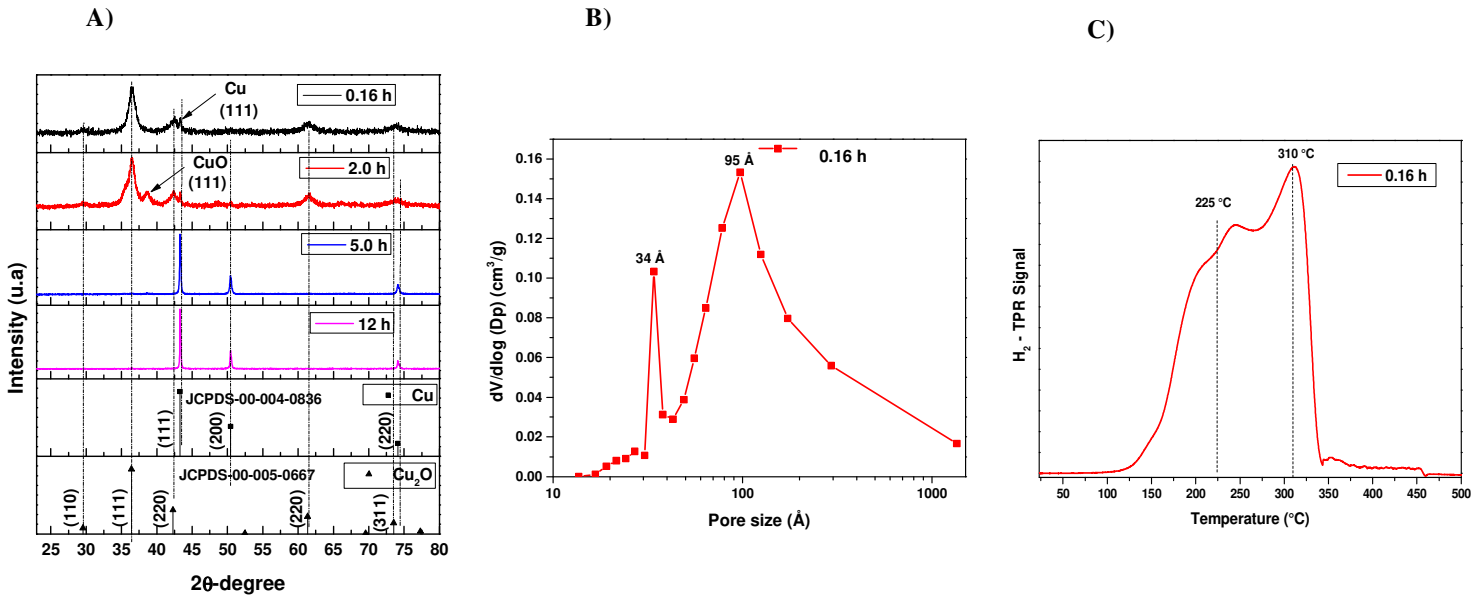


Figure 2. A) XRD patterns, B) BJH-PSD curve of sample synthesized at 0.16 h., C) H_2-TPR of sample synthesized at 0.16 h.

Conclusions

In this study, we demonstrate a facile chemical method to fabricate copper crystals with controlled sizes and morphologies varying the synthesis parameters. At 0.16 h Cu_2O porous microspheres were obtained, while Cu^0 truncated octahedrons were obtained at higher reaction time (2 h). The porous Cu_2O microspheres will eventually help to generate a high density of available active sites to increase the catalytic activity in the hydrogenation of CO_2 into methanol.

References

1. Hu, L., Peng, Q., and Li, Y. J. Am. Chem. Soc. 130, 48 (2008).
2. White, B., et al. Nano Lett. 6, 9 (2006).
3. Xu, H., and Wang, W. Angew. Chem. 119, 9 (2007).
4. Kattel, S., Ramírez, P. J., Chen, J. G., Rodriguez, J. A., and Liu, P. Science 355, 6331 (2017).

Síntesis en un solo paso y caracterización de un bioadsorbente híbrido Carbón Activado-MgO

Roberto Torres Hernández[1], José Luis Altamirano Corona[1], Horacio González Rodríguez[*1], Ma. del Carmen Chávez Parga[1], Ma. Aída Béjar Ubaldo[1], Rogelio Cuevas García[2].

[1]*Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Edificio V, Gral. Francisco J. Múgica, s/n, Felicitas del Río, 58070, Morelia, Michoacán de Ocampo, México.*

[2]*UNICAT, Dpto. De Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.*

e-mail del autor de correspondencia: hogoro@umich.mx

Introducción

La separación de mezclas de gases es un tema de gran interés en la investigación ya que los procesos existentes no poseen las eficiencias deseadas, son contaminantes o presentan costos muy elevados. Existen diferentes tecnologías encaminadas hacia el tratamiento de mezclas gaseosas, siendo las más populares la absorción, sistemas criogénicos y adsorción [1]. Entre estas, la adsorción es útil para ciertas mezclas, sin embargo, raramente necesitan pretratamientos, las purezas alcanzadas son muy buenas y los costos de mantenimiento son menores respecto a los procesos de absorción química [2]. Entre los materiales utilizados como adsorbentes, los carbones activados (CA) provenientes de fuentes renovables presentan varias ventajas, entre las cuales destacan su bajo costo de elaboración, presencia de grupos funcionales tanto ácidos como básicos y áreas superficiales altas [3]. Con el objeto de mejorar su capacidad de adsorción y selectividad hacia algunos gases, el CA, puede ser funcionalizado a través de la incorporación de compuestos inorgánicos como óxidos, hidróxidos y carbonatos metálicos o derivados del silicio [4]. Los óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición se comportan como agentes básicos, por lo que su incorporación a una matriz carbonosa incrementa su basicidad. En este trabajo se propone una ruta de un sólo paso para sintetizar materiales híbridos CA-MgO, con diferente contenido de MgO, a los cuales se les determinaran sus propiedades fisicoquímicas (basicidad, número de yodo, grupos funcionales, estructura y morfología).

Metodología Experimental

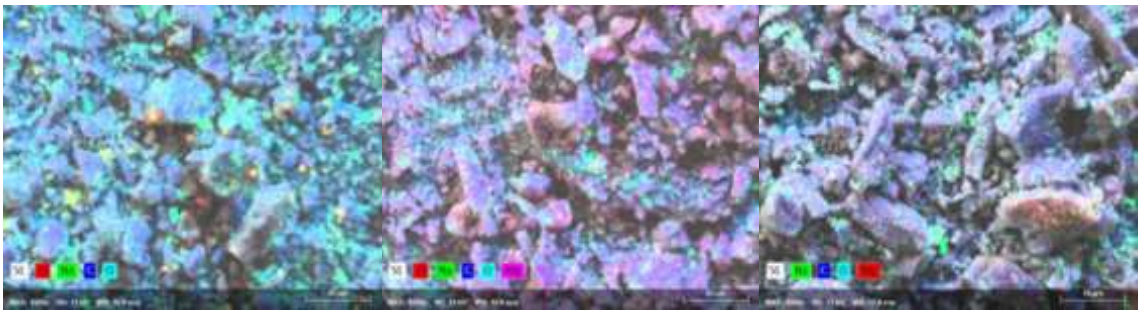
Para la síntesis, se utilizó como precursor del carbón, polvo a base de endocarpio de coco (cocos nucifera) con un tamaño de partícula promedio de 42 micrómetros, tratado térmicamente a 115 °C durante 12 horas para eliminar la humedad. Como precursor del MgO se utilizó acetato de magnesio comercial (Golden Bell grado reactivo). El endocarpio fue deslignificado con NaOH (Meyer con pureza del 97%) y posteriormente se eliminó la base con lavados de agua destilada. Hecho lo anterior se procedió con la impregnación húmeda del acetato, esperando a que el agua se evaporara totalmente. Finalmente se llevó a cabo la carbonización durante cuatro horas a 700 °C dentro de un reactor de acero inoxidable. Se sintetizaron tres muestras con porcentajes finales de óxido de magnesio de 0, 2 y 4 %, usando10 g de endocarpio deslignificado en la síntesis de cada muestra. Las muestras se dejaron enfriar dentro de los reactores hasta alcanzar la temperatura ambiente y el material híbrido obtenido se resguardó en recipientes cerrados para evitar la humidificación y posteriormente se procedió a su caracterización. Se determino el número de yodo con titulaciones con solución de tiosulfato de sodio (0.01 N); el número de sitios básicos se realizó dejando reposar en solución de HCl (0.1 N) seguida de la titulación con una solución de NaOH (0.1 N); se determino el número de sitios ácidos dejando reposar en solución de NaOH (0.1 N) y posteriormente titulando con una solución de HCl (0.1 N). Las muestras se caracterizaron por Miscroscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Emisión de Dispersiva (EDS), Tamaño de partícula y Espectroscopía de infrarrojo (IR).

Resultados y Discusión

Los rendimientos de los materiales se encuentran entre 25-30% en peso (Tabla1), además los resultados del MEB indicaron que el MgO se dispersó bien en la matriz carbonosa (Figura 1). Se observa que el número de sitios básicos de las muestras de CA es mucho mayor que en un CA comercial (Tabla 1) mientras que el número de sitios ácidos de las muestras de CA es menor (Tabla 1). Sin embargo el número de yodo (relacionado con el área superficial) es mayor en un CA comercial que en las muestras de CA (Tabla 1). La morfología del carbón fue cambiando de acuerdo al contenido de óxido presente, así como las estructuras formadas de mismos óxidos. Los análisis por IR sugieren de la presencia grupos –OH pertenecientes a humedad retenida (3386.26 cm-1) y de alcoholes secundarios (1102.51 cm-1), los cuales son principalmente básicos en comparación con los alcoholes primarios. Existe la presencia de grupos -CH3, los cuales se ubican a través de sus señales en los número de onda de 1446.31 y 1387.14 cm-1. Con respecto al pico visible en 878.64 cm-1 corresponde la presencia de anillos aromáticos.

Tabla 1. Resultados de caracterización de los materiales CA-MgO. Índice de yodo, concentración de sitios básicos y ácidos, rendimientos y análisis semicuantitativo por EDS.

Material	Número de Yodo (mg $I_{2\text{-ads}}/g_{CA}$)	Sitios Básicos (mmol $_{básicos}$/ g_{CA})	Sitios Ácidos (mmol $_{ácidos}$/ g $_{CA}$)	Rendimientos porcentuales	EDS (% en peso de MgO)
0 % peso MgO	53.53	13.04	0.84	24.99	0.00
2 % peso MgO	59.70	14.72	2.77	25.60	1.14
4 % peso MgO	65.73	14.76	2.98	26.00	2.88
CA Comercial	151.88	5.90	7.69	-	0.00



(a) *(b)* *(c)*

Figura 1. Micrografías MEB de las muestras de CA-MgO. (a) 0% MgO, (b) 2% MgO y (c) 4% MgO donde se muestra la distribución del MgO en la matriz de CA.

Conclusiones

El método de síntesis de un solo paso utilizado en este trabajo permite obtener materiales híbridos CA-MgO homogéneos con el óxido de magnesio bien disperso en la matriz de carbono .A medida que el contenido de MgO en el material se incrementa, se observa un aumento en el número de sitios ácidos y básicos, en los rendimientos, en el área de adsorción (Número de Yodo) y en los porcentajes de Mg en la matriz carbonosa. El aumento de la presencia de sitios ácidos y básicos implica que el MgO actúa como un anfótero en nuestra matriz carbonosa. El material sintetizado exhibe la presencia de partículas de MgO disperso y grupos funcionales como alcoholes secundarios, óxidos y sales que tienen afinidad con gases ácidos.

Referencias

1. Á. A. Ramírez-Santos, C. Catel and E. Favre, "A review of gas separation technologies within emission reduction programs in the iron and steel sector: Current application and development,"Separation and Purification Technology, no. 194, pp. 425-442, 2018.

1. S. Sahota, G. Shah, P. Ghosh, R. Kapoor, S. Sengupta, S. Priyanka, V. Vijay, A. Sahay, V. K. Vijay and I. S. Thakur, "Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives,"Biosource Technology Reports, no. 1, pp. 79-88, 2018.

1. W. Ao, J. Fu, X. Mao, C. Ran, Y. Liu, H. Zhang, Z. Gao, J. Li, G. Liu and J. Dai, "Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, no. 92, pp. 958-979, 2018.

1. J. Yang, F. N. Gu, H. J. Wang, Y. Zhou, J. Y. Yang, Z. Y. Wu and J. H. Zhu, "The metalincorporated mesoporous carbon with high performance in capture and degradation of volatile nitrosamines," Catalysis Today, no.148,pp.88-96,2009.

Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador ZnAlNi en la degradación del fenol

Martha Isis Abud Ziga[1], Fernando Morales Anzures[1], Jesús Hernández Ventura[1], Raul Pérez Hernández[2], Francisco Tzompantzi Morales[3], Pastora Salinas Hernández[1]*

[1] *Instituto de Estudios de la Energía, Universidad del Istmo, Campus Tehuantepec, Santo Domingo Tehuantepec, Oaxaca, México. C.P. 70760.*
[2] *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Estado de México, México, C. P. 52750.*
[3] *Depto. De Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, México C.P. 09340.*

**e-mail del autor de correspondencia: salinashp@yahoo.com.mx*

Introducción

Los fenoles son compuestos hidroxilados aromáticos en los que el grupo hidroxilo está directamente unido al anillo aromático, se caracterizan por su alto potencial carcinogénico, mutagénico y presentan un alto riesgo para la vida de los mamíferos (1). Compuestos derivados del fenol, y el fenol en sí mismo, son contaminantes de especial interés debido a su amplio uso enzvarios procesos industriales, algunos de ellos son: la fabricación de resinas, pesticidas, fibras, plásticos, adhesivos, entre otros. Los desechos de Fenol no solo resultan de los procesos industriales, sino también del uso de los productos comerciales que lo contienen, esto incluye a productos como medicamentos, lociones, desinfectantes, etc. (2). Es por ello por lo que, en la actualidad, se han abierto varias líneas de investigación como la fotocatálisis con el objetivo del estudio de la degradación de contaminantes. Para lograr la degradación fotocatalítica de contaminantes, se ha hecho uso de hidróxidos dobles laminares (HDL's) o también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita. Los HDL´s son una de las familias de arcillas que han atraído la atención, esto gracias a su facilidad de preparación y bajo coste, además, estos materiales poseen propiedades como; alta estabilidad química y térmica, gran capacidad de adsorción y excelente biocompatibilidad (3). Estos materiales presentan propiedades básicas, lo cual representa una ventaja significativa, ya que trabajan al pH natural de la suspensión catalizador-sólido. Así mismo, los 's tienen la capacidad de adsorber moléculas ácidas en su forma aniónica, lo cual ayuda a acelerar el proceso de fotodegradación (4).

Metodología experimental

El hidróxido doble laminar ZnAlNi con fórmula $[Zn_{0.662}Ni_{0.089}Al_{0.25}(OH)_2](NO_3^-)_{0.25}*H_2O$ se preparó usando $Zn(NO_3)_2$ $6H_2O$ (Meyer, 99%) y Ni $(NO_3)_2$ $6H_2O$ (Meyer, 99.5%) y $Al(NO_3)_2$ $9H_2O$ (Meyer, 99.5%). El pH de la solución se ajustó a 9 agregando urea (NH_2CONH_2) como agente precipitante, la suspensión se agitó vigorosamente a 90 ºC durante 36 h. El precipitado resultante se filtró y se lavó con agua desionizada, se secó a 105 °C durante 12 h y, finalmente, alícuotas se calcinaron durante 6 h a diferentes temperaturas (200, 300, 400 y 500 °C). Los materiales se denominaron: ZANiX (X= 100, 200, 300, 400 y 500 °C). Los sólidos se caracterizaron por XRD empleando un difractómetro Siemens D-5000, FT-IR en un espectrofotómetro Shimadzu Modelo IRAffinity-1 con Accesorio de reflectancia (ATR) para sólidos.

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó mediante la fotodegradación del fenol en un reactor tipo batch bajo luz ultravioleta a temperatura ambiente. Se trabajó con una solución (200 mL) de fenol con una concentración de 40 ppm en cada una de las pruebas fotocatalíticas con 200 mg de catalizador. La mezcla de reacción fue irradiada con una lampara de UV Pen Ray, 115 V, λ = 254 nm, intensidad = 4400 $\mu W cm^{-2}$. Antes de los experimentos, la mezcla de reacción fue agitada en la oscuridad durante 1 h, para establecer el equilibrio adsorción-desorción del fenol en la superficie de los catalizadores**.** Transcurrido este tiempo, la muestra fue irradiada durante 6h. La concentración remanente del fenol se determinó mediante un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100 a la longitud de onda de máxima absorción del fenol (269 nm).

Resultados y discusión

La figura 1 muestra los difractogramas de los catalizadores ZANi calcinados a diferentes temperaturas. La muestra ZANi100 exhibe los picos de difracción del material doble hidróxido de alumnio zincado $(Zn_{0.70}Al_{0.30}(OH)_2(CO_3)_{0.15}xH_2O$ (PDF48-1022), presentando las reflexiones de difracción típicas de la estructura de los LDH de manera bien definida, lo cual indica una alta cristalinidad. Con el incremento de la temperatura, los picos asociados a las hidrotalcitas desaparecen y aparecen los picos correspondientes a los óxidos mixtos, principalmente el ZnO (5,6).

La figura 2 muestra los espectros de FT-IR de los catalizadores preparados. El ZANi100 muestra una banda ancha a 3444.8 $cm^{-1,}$ asociada al modo de estiramiento del OH– y agua interlaminar, la cual disminuye con el incremento de temperatura. La banda a 1357.8 cm^{-1} puede ser atribuida a los carbonato presentes en la región interlaminar, la cual disminuye gradualmente conforme aumenta la temperatura (6).

La figura 3 presenta el porcentaje de degradación del fenol con los diferentes materiales, se puede apreciar que los catalizadores ZANi100 y ZANi200 no presentan actividad. Mientras que, el soporte ZA400 degrada un 76.60% del fenol, actividad que mejora con la adición del níquel y el incremento de la temperatura de calcinación de 300-500 °C, siendo el sólido ZANi400 el mejor para la degradación del fenol con un 87.37% y un tiempo de vida media de 126 min con una constante de velocidad de 0.0055 min^{-1}.

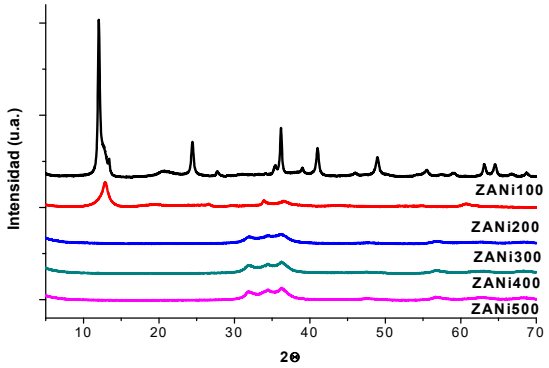


Figure 1. Difractogramas de los catalizadores de ZnAlNi.

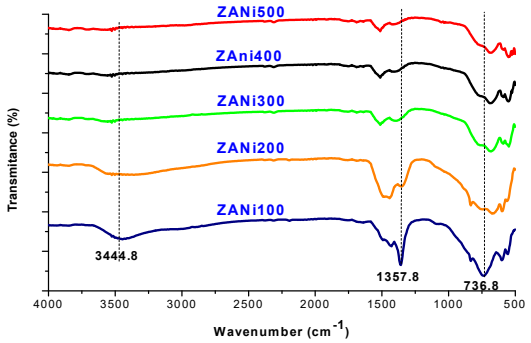


Figura 2. Espectros FT-IR de los catalizadores ZnAlNi

La actividad de los materiales está relacionada con la energía de banda prohibida, la cual fue de 5.49 eV para el ZA400 y con la adición del Ni, dicho valor disminuye a 4.88 eV. También se observó que la temperatura de calcinación disminuye el valor del band gap a 4.75 eV (200 °C), 2.72 para 300 y 400 °C, mientras que para 500 °C aumenta a 2.82 eV.
La figura 4 muestra que la degradación fotocatalítica del fenol sigue una cinética de pseudo primer orden; los gráficos lineales de ln (A_0/A) en función del tiempo de irradiación muestran una relación lineal.

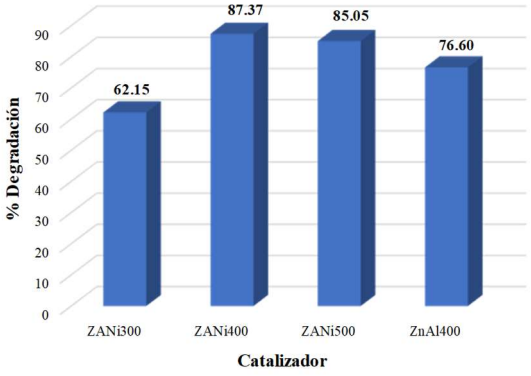


Figura 3. Porcentaje de degradación del fenol.

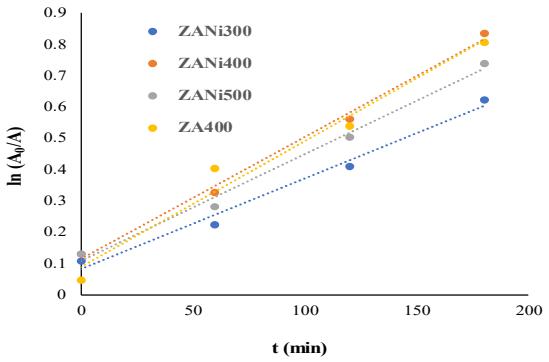


Figura 4. Cinética de pseudo-primer orden para la degradación del fenol.

Conclusiones

Los catalizadores ZnAl y ZnAlNi se sintetizaron por el método de la urea, y la actividad fotocatalítica se evaluó con la degradación de fenol. El análisis de XRD confirmó que los materiales son tipo hidrotalcita. La energía de banda prohibida del soporte ZnAl disminuye con la adición del níquel y con la temperatura de calcinación. La actividad fotocatalítica del ZnAl aumenta con la presencia del níquel y la temperatura de calcinación a partir de 300 a 500°C, siendo el catalizador calcinado a 400 °C el de mayor actividad. Los sólidos a 100 y 200 °C no degradaron al fenol. El proceso de fotodegradación del fenol sigue una cinética de pseudo-primer orden de acuerdo con el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de los proyectos del ININ CA-607, CO-081 and CONACYT-SENER 226151.

Referencias.

(1) L. Jaimes, Remoción de Fenol utilizando catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al, modificados con Co, Cu y Zn, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, 2016.
(2) (S/A), International Programme on Chemical Safety., Agency Toxic Subst. Dis. Regist. (1999).
(3) V. Rives, Layered Double Hydroxides: Present and Future, 1st. Ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001.
(4) F. Li, X. Duan, Applications of Layered Double Hydroxides, Struct Bond. 119 (2006) 193–223.
(5) D. Hammoud, C. Gennequin, A. Aboukaïs, E.A. Aad, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 1283–1297. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.080.
(6) P. Salinas, F. Morales, R. Pérez, F. Tzompantzi, M.A. Romero, Catal. Today. (2018) 1–9. doi:10.1016/j.cattod.2018.06.034.

Oxidación catalítica de formaldehido con catalizadores trimetálicos a base de cerio

Rodríguez-Carrasco E.[1], Aguilar-González L.F.[2], Gutiérrez-Arzaluz M.[2]*, Mugica-Álvarez V.[2], Torres-Rodríguez M.[2]

[1] *Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 02200 CDMX, México*
[2] *Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 02200 CDMX, México,*
**e-mail del autor de correspondencia: gam@azc.uam.mx*

Introducción

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la industria, están en forma de corrientes acuosas que (en muchos casos) contienen compuestos orgánicos refractarios en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante, que ocasiona un deterioro gradual de biodiversidad y compromete un desarrollo sustentable (1). Uno de los contaminantes orgánicos presentes en las descargas residuales de muchas industrias es el formaldehído, el cual es considerado un contaminante altamente tóxico. En 1987, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE. UU. catalogó, al formaldehído como un probable cancerígeno en seres humanos en situaciones de exposición alta o prolongada (2), y en 2011, el Programa Nacional de Toxicología de EE.UU. describió al formaldehído como cancerígeno.
Ante esta situación, la presente investigación contribuye al estudio de la degradación de formaldehído, mediante la reacción de Oxidación Húmeda Catalítica (CWO), utilizando catalizadores de óxidos mixtos de cerio, cobre y cobalto soportados en alúmina comercial fase alfa y gama, con un alto contenido de Ce en relación a los otros dos metales, con el fin de aumentar la eficiencia en la eliminación del contaminante mediante la oxidación total del formaldehído, dadas las propiedades redox que presenta el Ce. En este trabajo se verificó una mayor degradación del contaminante tras el aumento tanto de la temperatura de reacción, como de la presión del agente oxidante.

Metodología experimental

Para la síntesis de todos los catalizadores se usaron sales precursoras de: $Ce(NO_3)_3$ 6 H_2O con 99% de pureza, $Cu(NO_3)_2$ H_2O al 99% y $Co(NO_3)_2$ 6 H_2O con 98% de pureza, marca Sigma-Aldrich. Se prepararon los catalizadores trimetálicos Ce-Cu-Co soportados en α-Al_2O_3 o γ-Al_2O_3, para la síntesis de cada uno de estos catalizadores se usó el método de co-impregnación. Los materiales preparados fueron zonificados para asegurar la homogeneidad del depósito, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas y posteriormente se sometieron a calcinación a temperatura de 350°C en atmosfera inerte de N_2 por 2 horas. La caracterización de los catalizadores se realizó empleando las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractometro Philip modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) Supra 55VP de la marca Carl Zeiss Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se usó un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Reducción a Temperatura Programada (TPR) un equipo analizador de la marca Bel Japan utilizando una atmosfera reductora.
La reacción de CWO de HCHO se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado marca Parr. Los ensayos se realizaron con un volumen de 250 ml de una solución de HCHO de 100 ppm con una relación masa catalizador/volumen de reacción de 1, la agitación se mantuvo a 400 rpm y se estudiaron dos temperaturas de reacción (25 y 60°C) y dos presiones (1 y 2 atmosferas). El análisis de la eliminación de HCOH se siguió por cromatografía de gases, por lo que todas las muestras fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent 5890 serie II, con un detector FID y una columna HP-PlotQ de 30 m de longitud y 20 µm de espesor. Programado con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 180°C, una temperatura en el inyector de 250°C y en el detector de 200°C.

Resultados y discusión

En la figura 1, se presentan los difractogramas de los catalizadores trimetálicos Cu-Co-Ce/γ-Al_2O_3 y Cu-Co-Ce/α-Al_2O_3 y se observan los picos característicos del óxido de cerio, que corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la cerianita y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característica de los óxidos mixtos a base de Ce (3-4). Para el catalizador soportado en fase alfa, se observan picos muy pequeños a 31.5, 37 y 65.5° correspondientes a la fase espinela del óxido de cobalto (5).

En la figura 2, se muestran las micrografías de los óxidos trimetálicos soportados tanto en γ-Al_2O_3 como en α-Al_2O_3, observándose granos más grandes en los cúmulos de la gamma alúmina (ver figura 2 a) con respecto a los granos de los cúmulos de la alfa alúmina (ver figura 2 b).

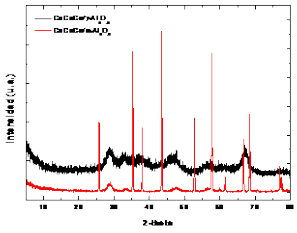
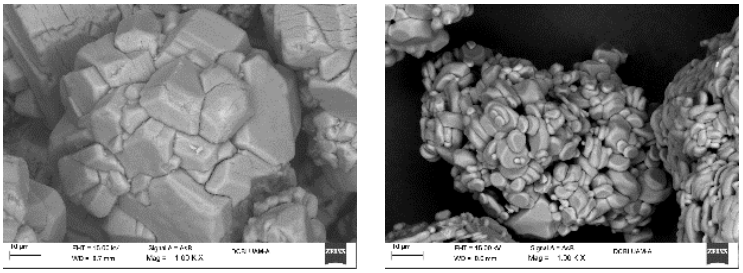


Figura 1. XRD de óxidos mixtos a base de cerio



a b

Figura 2. SEM de óxidos mixtos a) Cu-Co-Ce/γ-Al_2O_3, b) Cu-Co-Ce/α-Al_2O_3

La Figura 3, muestra los resultados de la conversión total de HCOH al cabo de 4 horas de reacción con CeCoCu/α-Al_2O_3, en general se observa que a menor presión y menor temperatura hay menor conversión, alcanzándose apenas un 30% de conversión, cuando se incrementa la temperatura a 60°C la conversión se ve incrementada en un 10% aproximadamente y el efecto más importante se observa en el aumento de la presión, ya que a temperatura ambiente se observa un incremento del 30% más en la conversión y a la temperatura de 60°C se ve un incremento del 25% más en la conversión del contaminante, obteniéndose un 68% de conversión a 2 atm y 60°C.

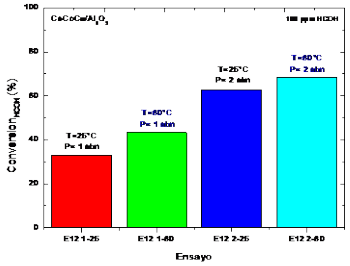


Figura 3. Conversión de formaldehído con el catalizador CeCoCu/Al_2O_3 a 20 y 60°C y 1 y 2 atm de aire.

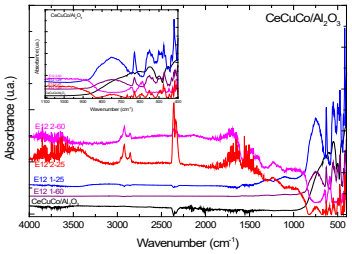


Figura 4. FT-IR del catalizador trimetálico antes y después de ensayo de reacción a 25 y 60°C, 1 y 2 atm.

La figura 4, presenta los espectros de FTIR de las muestras probadas en la reacción CWO del HCOH con el catalizador CeCoCu/Al_2O_3 para los ensayos a 25 y 60°C, 1 y 2 atm de gas oxidante, los espectros de las cuatro muestras se comparan con el espectro del catalizador fresco, antes de reacción, con el fin de comprobar la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular por una oxidación deficiente del HCOH. El CO_2 producto de la mineralización fue capturado en forma de carbonato de estroncio y se corroboró mediante FTIR, encontrándose las bandas características alrededor de 1500-1400 cm^{-1} (fuertes, carbonato unidentado), 900-870 cm^{-1} (medias, carbonato bidentado) y 760-710 cm^{-1} (débiles, bicarbonato). Estas bandas corresponden a las vibraciones características del grupo CO_3^{-2} (6-7).

Conclusiones

Mediante la reacción de CWO del HCOH se verificó la eliminación del contaminante en agua y se comprobó el efecto de la presión y temperatura, apreciándose que el efecto del aumento de la presión en una atmósfera, así como el incremento de la temperatura en 35 unidades, favorece la oxidación del formaldehído cuando la concentración de éste es de 100 ppm y se comprobó la mineralización por la formación del carbonato de estroncio, así como la presencia de señales muy tenues de algunas especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador residual debido a una oxidación incompleta del HCOH.

Referencias

1. A.M.T. Silva, I.M. Castelo-Branco, R.M. Quinta-Ferreira, J. Levec. *Chem. Eng. Sci.,* (58) 963-970 (2003).
2. Environmental Protection Agency U.S., Office of Air and Radiation, Volume II, (1989).
3. S.-W. Yu, H.-H. Huang, C.-W. Tang, C.-B. Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, (39) 20700-20711 (2014).
4. L. Ma, D. Wanga, J. Li, B. Baib, L. Fub, Y. Li. *Appl. Catal. B: Environmental* (148–149) 36-43 (2014).
5. A. Tamayo, MªA. Rodríguez, C. Arroyo, J. Beltran-Heredia, F. Rubio. J. European Ceramic Soc. (38) 1583-1591 (2018).
6. M. Ostrooumov, Espectros infrarrojos de reflexión de minerales de diferentes clases cristaloquímicas. Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, geomología y arqueometría. Illustrated ed.: UNAM. México, (2007).

Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Sn-SBA-15 para la generación de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa

Arturo A. Rojas Punzo[1], Horacio González Rodríguez[1]*, Alejandra Vargas Tah[1], José L. Rico[1], Aída Gutiérrez-Alejandre[2]

[1] Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, División de estudios de posgrado de la facultad de Ingeniería Química, Edificio V, Gral. Francisco J. Múgica s/n, Felicitas del Río, 58070, Morelia, Michoacán de Ocampo, México.
[2] UNICAT Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000 circuito exterior s/n, 04510, Coyoacán, Ciudad de México, México.

**hogoro@umich.mx*

Introducción

La conversión de biomasa por medio de catálisis heterogénea ácida es una ruta sobresaliente para la producción sustentable de combustibles y productos químicos. Ya que generalmente estos procesos son llevados a cabo de manera multi-etapa, es necesaria la integración de diferentes tipos de transformaciones en un solo sistema catalítico. Una forma de hacer esto es combinar los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en la estructura local del catalizador, introduciendo la cooperación entre los sitios de Brønsted-Lewis que puede tener efectos sinérgicos (catálisis bifuncional) (1). En este proyecto se plantea analizar el efecto del balance entre la acidez de Brønsted y Lewis en catalizadores sólidos Sn-SBA-15, sobre la actividad y selectividad para la producción de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de glucosa. Con este fin se realizó la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales Sn-SBA-15 variando la relación Si/Sn y método de síntesis, de tal manera que se obtengan catalizadores activos, selectivos y con propiedades texturales, estructurales y superficiales beneficiosas para la reacción de isomerización/deshidratación de glucosa a HMF.

Metodología experimental

Síntesis de Sn-SBA-15

El material mesoporoso SBA-15 modificado con Sn se preparó usando un método hidrotérmico. En un procedimiento típico, se lleva a cabo la disolución del copolímero P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) y NaCl en una solución de HCl y agua desionizada a 40° C hasta obtener una solución clara. Después se añade tetraetilortosilicato (TEOS). Una cantidad calculada (dependiendo la relación de Si/Sn que se quiera obtener, se sintetizaron catalizadores con relaciones Si/Sn iguales a 20, 40 y 60) de $SnCl_2*H_2O$ es añadida en solución con agua desionizada. La mezcla se deja en agitación por 24 h a 40° C prosiguiendo con un madurado a 100° C por 24 h. La solución precipitada es filtrada y lavada con agua desionizada. Por último, el sólido obtenido se pone a secar a 100° C por 12 h para terminar con una calcinación a 550° C (2)(3).

El catalizador Sn-SBA-15, de igual forma, se preparó mediante impregnación de humedad incipiente. Las soluciones de impregnación se prepararon disolviendo cantidades apropiadas de $SnCl_2.2H_2O$ en agua doble desionizada. La solución resultante se añadió gota a gota al soporte SBA-15 prístino, que se había pretratado en un horno a 100° C durante 12 h. Posterior a la impregnación, las muestras se secaron a 100° C durante 12 h y terminar con calcinación a 400° C durante 4 h. (De igual manera que con la síntesis por sol-gel, se sintetizaron catalizadores con relaciones Si/Sn iguales a 20, 40 y 60) (4).

Caracterización

La distribución de tamaño de poro y el área superficial del catalizador se determinó mediante fisisorción de N_2 aplicando el modelo de BHJ y el modelo de BET respectivamente, en un equipo Quantachrome Autosorb iQ Instrument. Los patrones de difracción de los catalizadores se obtuvieron mediante difracción de rayos X de ángulo bajo en un equipo Bruker D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X de radiación Cu Kα (λ=1.5406 Å) en un rango de $0.5º < 2\theta < 5º$. La morfología y topografía del catalizador se analizó mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM-7600F en la modalidad de alto vacío, trabajando a bajo voltaje (5 kV)

Experimentos catalíticos

La reacción que se utilizó para evaluar el comportamiento de los catalizadores fue la producción de 5-hidroximetilfurfural a partir de glucosa. Se manejó un reactor de vidrio con agitación en un baño de aceite. La alimentación consistió de 10g, con 2% en peso de glucosa y una relación de 9:1 de $THF:H_2O$ como solvente, de catalizador se usaron 0.05g. Las corridas se llevan a cabo a la temperatura de 150°C, agitando durante 1.5h (5). La conversión y selectividad se evaluó mediante el análisis en un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC) VARIAN ProStar con una unidad de inyección automática, detector de UV e índice de refracción con una columna Phenomex, Rezex ROA organic acid H^+ 300*7.8mm que trabaja con un flujo de 0.6ml/min de H_2SO_4 0.5mN a una temperatura de 60°C.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de los experimentos de Fisisorción de N_2 presentan isotermas tipo IV con histéresis tipo I, confirmando la presencia de una estructura mesoporosa típica de la SBA-15. De igual modo, los valores de distribución de tamaño de poro y área superficial calculados son característicos de este tipo de materiales. Se observó una diferencia en la histéresis entre los catalizadores Sn-SBA-15 sintetizados lo cual se atribuye a una diferencia en la uniformidad de tamaño de poro.

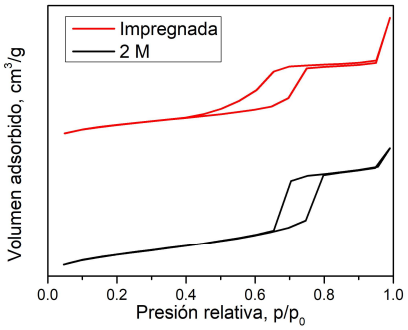


Figura 1. Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores Sn-SBA-15 sintetizados mediante sol-gel e impregnación con relación Si/Sn=40.

Los difractogramas obtenidos mediante el análisis de rayos X de los catalizadores exhiben un pico intenso aproximadamente en 2θ=1°, el cual corresponde al plano (1 0 0) característico a un arreglo hexagonal ordenado, además los catalizadores Sn-SBA-15 sintetizados mediante el método de sol-gel presentaron un pico de mayor intensidad en comparación con los sintetizados mediante impregnación, lo cual afirma un mayor grado de cristalinidad.

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido mostraron que los catalizadores sintetizados poseen una estructura de varillas alargadas aglomeradas, características de la SBA-15.

Los resultados de los experimentos catalíticos se analizados cualitativamente mediante espectroscopia UV, demostraron la presencia de HMF, así como de cantidades pequeñas de ácido fórmico (Figura 2). Lo cual se puede explicar por el sistema de reacciones consecutivas que se están llevando a cabo sobre estos catalizadores a las condiciones de reacción utilizadas.

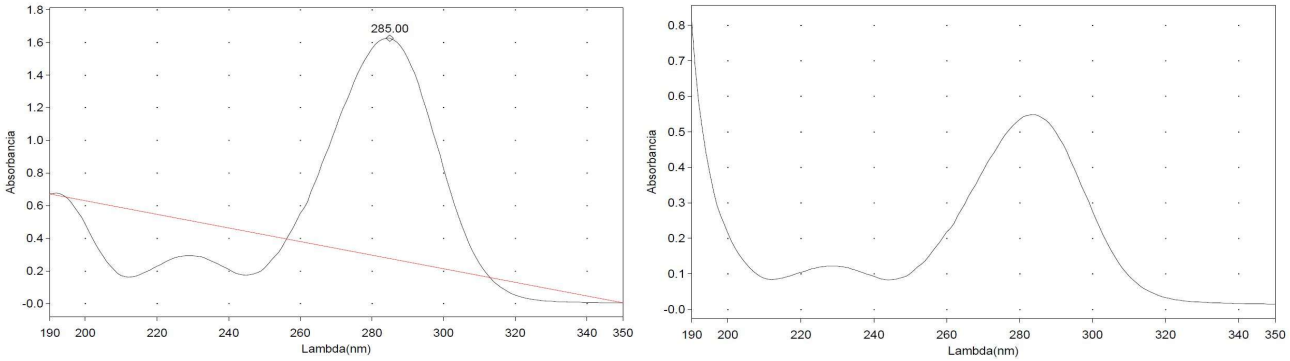


Figura 2. Espectro UV-VIS del HMF (izquierda) y producto de reacción de glucosa sobre el catalizador Sn-SBA-15 a T=150º C y t=1.5 h (derecha)

Conclusiones

Los resultados de la caracterización de los catalizadores confirman la síntesis de catalizadores Sn-SBA-15 con la típica estructura hexagonal de la SBA-15, por otra parte, las pruebas catalíticas confirman que las propiedades ácidas de los catalizadores favorecen la generación de HMF.

Referencias

1. Z. Fang, R.L. Smith, H. Li. Production of Biofuels and Chemicals with Bifunctional Catalysts. Springer. Singapore, Singapore (2017).
2. B. Li & Z. Xu & W. Chu & S. Luo & F. Jing. Chinese Journal of Catalysis, 38, 726-735 (2017)
3. D. A. Cabrera & E. Tututi & A. Gutiérrez & J. L. Rico & H. González. Energy Procedia, 142, 590-596 (2017)
4. M.S. Kumar & D. Chen & A. Holmen & J.C. Walmsley. Catalysis Today, 142, 17-23 (2009).
5. J.M.R. Gallo & D.M. Alonso & M. A. Mellmer & J. A. Dumesi. Green Chemistry, 15, 85-90 (2013).

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SULFAMETOXAZOL MEDIANTE EL COMPÓSITO ZnO/NTC$_f$

Edith Luna-Reséndiz[1], Jorge Luis Guzmán-Mar[1], Raúl Lucio-Porto[2], María de Lourdes Maya-Treviño[1]*

[1] *Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas. Av. Universidad S/N, C.P. 66455. San Nicolás de los Garza N.L. México.*
[2] *Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología. Av. Alianza Sur No 101, C.P. 66600. Apodaca, N.L. México.*

**maria.mayatv@uanl.edu.mx*

Introducción

El medio ambiente se encuentra en un deterioro constante por parte de los seres humanos como consecuencia de la falta de cumplimiento sobre las regulaciones ambientales mundiales, así como en la escasez de datos y a la falta de actualizaciones en nuestro país que corresponden a las concentraciones máximas permitidas para compuestos potencialmente peligrosos y contaminantes denominados emergentes que se han ido acumulando con el paso de los años en diversas matrices. Provocando que cantidades significativas de contaminantes sean vertidos directamente en los mantos freáticos que sirven de abastecimiento para la mayoría de las actividades humanas, maximizando el problema y generando una acción en cadena que va a parar al agua residual que se encuentran en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), las cuales no cuentan con técnicas sofisticadas para la depuración total de compuestos orgánicos de alta masa molecular y solo recurren a tratamientos convencionales. Dichas sustancias siguen estando activas en el medio y llegan a producir efectos adversos a los organismos receptores a través de exposiciones prolongadas a largo plazo. [1] Por lo tanto, es necesario evaluar los posibles riesgos ambientales que se derivan de este fenómeno. Una de las estrategias que rige este trabajo de investigación es la implementación de Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), destacando a la fotocatálisis heterogénea como la principal ruta, que promete resultados favorables al implementar ZnO como fotocatalizador base debido a que es uno de los semiconductores más utilizados por sus excelentes propiedades fotocatalíticas. Con el propósito de extender la longitud de onda de respuesta del material y minimizar la recombinación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+) en el proceso fotocatalítico, se incorporó ZnO sobre nanotubos de carbono (NTC) por medio de precipitación química para la obtención del sistema ZnO/NTC$_f$. [2] Se utilizó el sulfametoxazol (SMX) como molécula contaminante modelo para evaluar las propiedades fotocatalíticas del compósito en la degradación y mineralización de este fármaco, encontrado de manera recurrente en efluentes hospitalarios reales de la región.

Metodología experimental

Para la incorporación de NTC sobre ZnO, como primera etapa los NTC se funcionalizaron por separado mediante un tratamiento intensivo de reflujo ácido con HNO_3 Concentrado que permita adaptar su superficie para el anclaje de las partículas catalíticas de ZnO. [3] Los compósitos de ZnO/NTC$_f$ se prepararon mediante la técnica de síntesis de precipitación química, utilizando $Zn(NO_3)_2 \bullet 6\ H_2O$ como precursor del óxido correspondiente, a pH de 8.5, con disolución de NH_4OH y aplicando tratamiento térmico a 450 °C por 4 h con el fin de obtener la fase cristalina deseada bajo corriente de aire. La eficiencia fotocatalítica de los compósitos sintetizados bajo distintas proporciones de NTC$_f$ se evaluaron en un simulador solar cuya radiación se encuentra regulada en el rango de 300-400 nm bajo una energía acumulada de 300 kJ/m^2 en 200 mL de $[SMX]_0$= 50 mg/L y una relación de catalizador de 1 g/L. Exponiendo al semiconductor a la oscuridad durante 30 min para establecer el equilibrio adsorción-desorción. La toma de muestra durante los experimentos fotocatalíticos se realizó cada 30 J/m^2. [4]

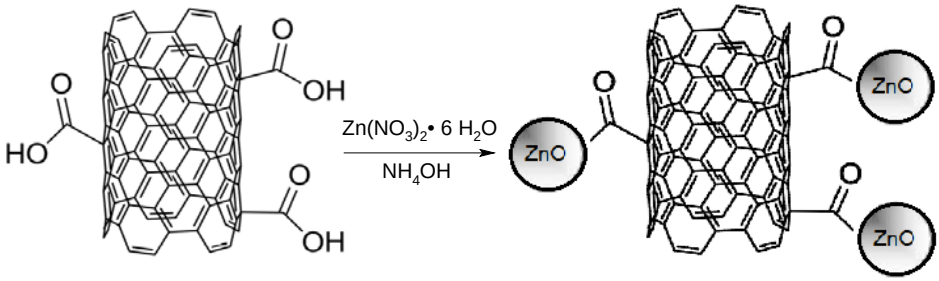


Figura 1. Síntesis de ZnO/NTC$_f$ por precipitación química.

Resultados y discusión

Los resultados de la degradación de SMX con una concentración inicial de 50 mg/L realizada en un simulador solar y monitoreada por HPLC-DAD mostraron la disminución del 61% de la concentración al emplear ZnO/NTC$_f$ 5% y el 50% de degradación al utilizar solo el catalizador base compuesto de ZnO, superior que los resultados obtenidos al implementar la mezcla del compósito sin funcionalizar (ZnO/NTC) con una eficiencia solo del 48% en la disminución de su concentración. La línea punteada en la Figura 2 representa el tiempo en el que se establece el equilibrio adsorción-desorción en la superficie de los catalizadores con el fármaco en solución antes de encender la lámpara para llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos correspondientes. Los resultados de mineralización esquematizados en la Figura 3, demuestran que el fármaco se comportó de manera descendente para cada catalizar como se observó en la degradación, aportando un 12, 8 y 4%, respectivamente. En el compósito que contiene NTC (sin funcionalizar) los resultados indican que no contribuye a una mayor remoción del fármaco, por lo tanto, la aportación que presenta solo es atribuida a la actividad fotocatalítica del ZnO. De esta manera, es indispensable prescindir que los NTC utilizados para mejorar la eficiencia fotocatalítica del ZnO en este trabajo, deben someterse a un proceso de funcionalización previa con reflujo ácido.

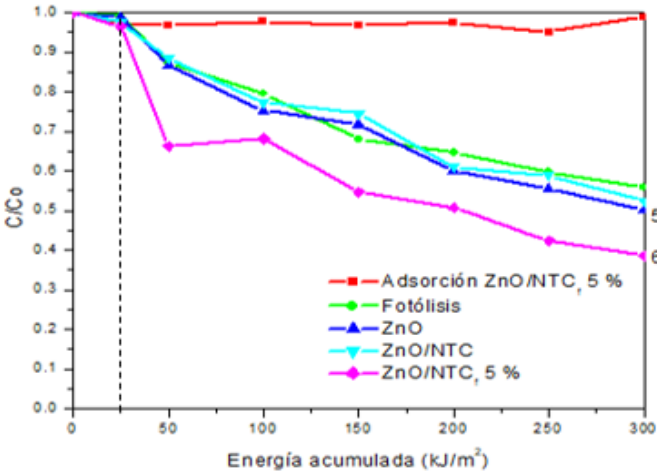


Figura 2. Degradación fotocatalítica de $[SMX]_0$=50 ppm utilizando simulador solar.

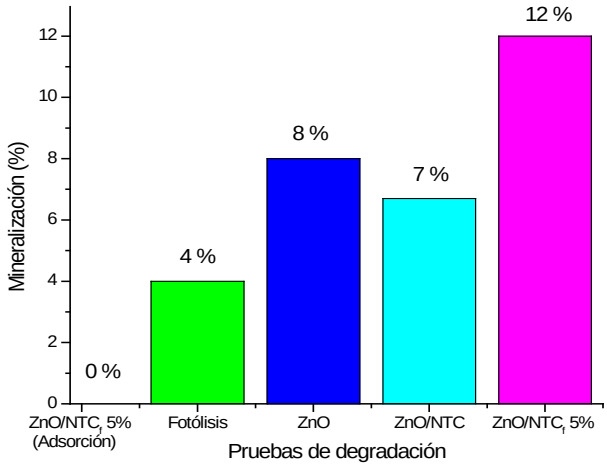


Figura 3. Porcentajes de mineralización a partir de la degradación de SMX

Conclusiones

La incorporación de NTC$_f$ con ZnO fase wurtzita por medio de precipitación química mantiene la cristalinidad del ZnO en el compósito resultante y permite disminuir el tamaño de cristalito, lo cual favorece el área de contacto con el contaminante para llevar a cabo de manera efectiva la degradación del fármaco. Los experimentos comparados anteriormente demuestran que el sistema ZnO/NTC$_f$ 5% posee mejores propiedades fotocatalíticas frente al catalizador de ZnO sin modificar y la mezcla del compósito basado en ZnO/NTC sin funcionalizar. La mineralización del SMX es mayor conforme se modifica el ZnO con otro material que permita disminuir los problemas que se desencadenan en el proceso fotocatalítico.

Agradecimientos

A la UANL por aceptarme como estudiante de maestría, al CONACYT por la beca otorgada, al CIDIIT por su colaboración, al PAICYT-UANL IT613-18 por su apoyo y a mis asesores.

Referencias

1. M. Kostich & R. Lazorchak, J. Sci.Total Environ., vol. 389 (No. 3), 329-339 (2008).
2. R. Leary & A. Westwood. CARBON, vol. 4 (No. 9), 741–772 (2010).
3. Datsyuk *et al. Carbon N. Y.*, vol. 46 (No. 6), 833–840 (2008).
4. S. Abbasi & M. Hasanpour. J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 0 (No. 0), 00-00 (2017).

Photocatalytic hydrogen production by hydrotalcite-like compound under diferent mixtures of alcohols as sacrificial reagents

[b,c] V. Suarez*, [a] Getsemani Morales-Mendoza, [a] Ricardo Gómez

[a] *Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. De Química, Área de Catálisis, Grupo ECOCATAL, Av. San Rafael Atlixco No. 189, México 09340 D.F., México*
[b] *CONACyT ─Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, ECOCATAL. Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340. Ciudad de México, México.*
[c] *Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Legaria, Av. Legaria No. 694, D.F. 11500, Mexico*

**Corresponding author e-mail: victorm_suarez@hotmail.com*

Introduction

Considering it as an ideal alternative fuel for the future, hydrogen has become an important product, for which different methodologies for its generation have studied. Among them, evolution of H_2 from aqueous medium is an attractive strategy that can be achieved by processes as: electrolysis, electrocatalysis or photocatalysis. The principal factor to improve the H_2 production, considered as limiting step, has been the oxidation of water (1). In photocatalytic processes, the use of sacrificial molecules, as alcohols molecules, have been employed to increase the evolution of H_2; by mean of consumption of photogenerated holes (2). With this strategy, several materials can be evaluated in the photocatalytic reaction. One kind of material with peculiar affinity toward the adsorption of sacrificial reagents as the alcohols are the layered double hydroxides or hydrotalcite-like compounds. These materials have showed an excellent performance as adsorbent of different organic and inorganic compound in aqueous medium. In addition, hydrotalcites have showed activity in the photocatalytic hydrogen evolution (3). On this respect, hydrotalcite-like compounds based on Zn and Al have showed a good performance in the H_2 production employing sacrificial molecule. Additionally, it has been demonstrated the increase in the adsorption capacity of materials with presence of Mg cations. Nevertheless, Mg atoms haven´t capacity to absorb visible or ultraviolet radiation contained in the sunlight. In this situation, we corroborated part of our proposed hypothesis, in which hydrotalcite-like material based in Zn, Al, combined with Mg cations could present activity in H_2 production using different alcohols as sacrificial reagents.
In the present work, samples of ZnAlMg were prepared by the coprecipitation technique. The photocatalytic activity was evaluated in H_2 evolution as function of the alcohol employed as sacrificial reagent.

Synthesis of the Sample

The hydrotalcite compounds of ZnMgAl were prepared by the coprecipitation method. All used nitrates originated from Reasol. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Mg(NO_3)2 \cdot 6H_2O$ were dissolved in 250 mL deionized water with the molar ratio of (Zn + Mg):Al = 2:1, and the total concentration of the metal ions is 0.15 M, then urea was added to the solution. The precipitate obtained was kept under vigorous mechanical stirring, at a room temperature of 80°C for 72 h. The resultant suspension was then filtered on a Büchner and washed with hot deionized water. Subsequently, the obtained material was pre-heated by a linear ramp (1 °C/min) until a temperature of 400 °C was reached, and calcined at such temperature for 10 hours.

Photocatalytic hydrogen production

The photocatalytic activity of LDH ZnAlMg was evaluated in the production of hydrogen by the water splitting reaction. The evaluation was performed in a homemade Pyrex reactor (200mL) in a solution of 150mL with four different mixtures water-methanol, water-ethanol, water- butanol and water-propanol (1:1 vol). 10mg of catalyst was added to the reactor containing the mixture. The reaction was performed in a closed glass reactor, connected by a piping system to a gas chromatograph Shimandzu GC-8A, to measure the hydrogen production every hour. The solution was irradiated with an UV Pen Ray lamp (254 nm and 4400 $\mu W \cdot cm^{-2}$) protected by a quartz tube immersed in the solution. Before irradiation, the reaction system was purged with nitrogen to remove the dissolved oxygen, and maintained in the dark for 30 min to reach adsorption equilibrium.

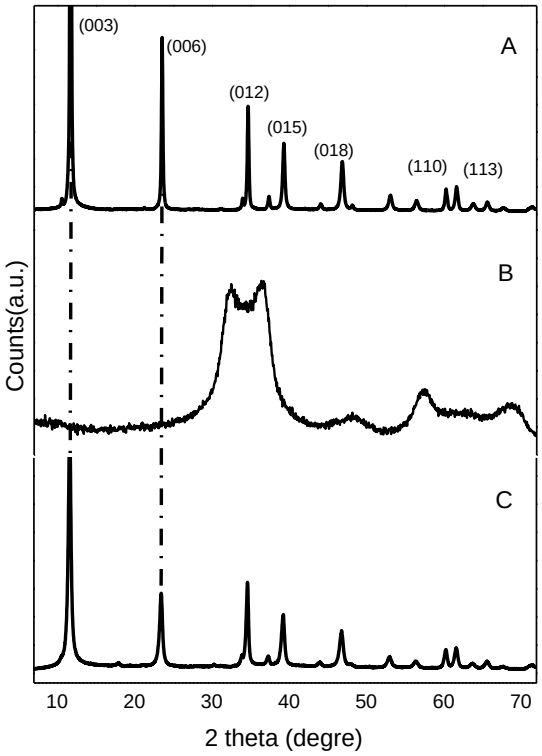


Fig. I XRD patterns of LDH samples a) ZnAlMg uncalcined b) ZnAlMg calcined at 400°C c) ZnAlMg calcined at 400°C after 4h of photocatalytic process

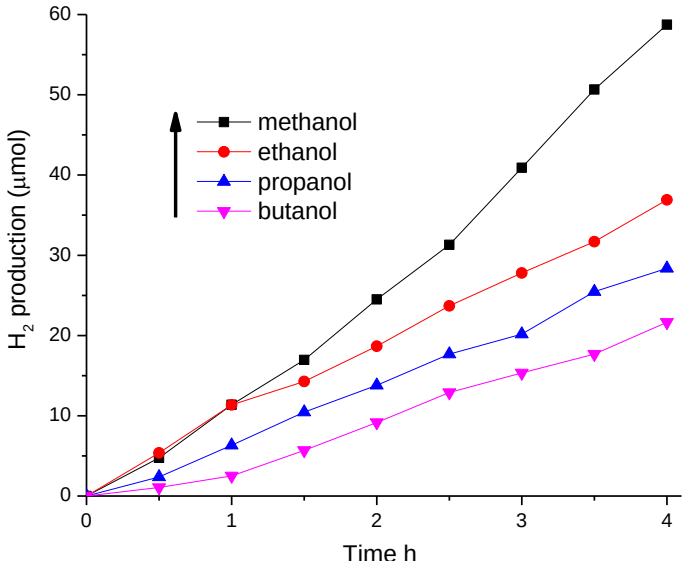


Fig. II. Production of hydrogen using different sacrificial agents and 10 mg of ZnAlMg calcined at 400°C

The XRD patterns of ZnAl, ZnAl 400°C, and recovered ZnAl after photoreaction are presented in Figure I. Fig Ia shows a typical layered double hydroxide pattern. Peaks of the sample appeared at 11.6◦, 23.3◦, 34.5◦, 39.2◦, 46.6◦, 60.1◦and 61.4◦, which were assigned to the (003), (006), (012), (015), (018), (110) and (113) planes, respectively. This correspond to the characteristic phase of hydrotalcite-like structure. The intensity of the signal is related to the crystallinity degree of the material. In the fig Ib the material was calcined at 400°C. Fig. Ic displays the X-ray diffraction patterns of the same solid after being submitted to calcination and photocatalytic activity during 4 h. It is a well-known fact that the layered structure of LDHs collapses upon calcination, forming a mixed oxide; and that the LDH structure is recovered when put in contact with water or solution.

Fig. II show the effect of the different sacrificial agents on the hydrogen production. Four different types of alcohol were used to be tested in the reaction of water splitting, the first was methanol in this was observed the largest amount of hydrogen production. Secondly the ethanol followed by the propanol and in fourth place the butanol. When alcohols have a higher structure they produce less hydrogen as they are more difficult to break down

Conclusion

ZnAlMg LDH were successfully prepared by coprecipitation reaction. In all the cases the hydrotalcite phase was detected by XRD. The photocatalytic production of hydrogen was successfully achieved using different sacrificial agents as follow: methanol >ethanol>propanol>butanol. Methanol and ZnAlMg exhibited significantly the largest photocatalytic efficiency which suggests that the extend of the structure of the sacrificial molecule prevents the consumption of photogenerated holes.

Reference

1.- F. Barbir., Applied Energy, Volume 139, 1 February 2015,
2.- L. Gradisher, B. Dutcher, M. Fan., Applied Energy, Volume 139, February 2015,
3.- S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. López, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, Journal of Hazardous Materials Volume 23 2013

Nanopartículas de CeO_2 dopadas con Nd y su actividad catalítica para la oxidación de CO

Hugo A. Lara-García, Diana G. Arcos, Antonio Gómez-Cortés, Gabriela Díaz*

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica Ciudad Universitaria C.P. 04510 México, CDMX.

**e-mail del autor de correspondencia: diaz@fisica.unam.mx*

Introducción

El dióxido de cerio (CeO_2) también denominado ceria, es un material versátil que se utiliza en muchas aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, en sensores de oxígeno [1], en celdas de combustible de óxido sólido [2] y en catálisis heterogénea [3-4]. La propiedad más importante de la ceria relacionada con la catálisis es que puede cambiar reversiblemente el estado de oxidación del cerio, de Ce^{+4} a Ce^{+3} proceso ligado a la formación de vacancias de oxígeno en el material. Debido a esta propiedad denominada capacidad de almacenamiento de oxígeno, tiene buenas propiedades oxidativas. La adición de dopantes puede producir distorsiones en la estructura tipo fluorita del CeO_2 lo que puede dar como resultado nuevas propiedades, tales como proveer resistencia a la sinterización a alta temperatura, la mejora de la difusividad del oxígeno y la temperatura de reducción del material, lo cual puede incrementar la actividad catalítica. El dopaje de CeO_2 con lantánidos podría generar vacancias de oxígeno debido al estado de oxidación y al radio iónico de estos elementos. Estas vacancias son un factor importante en el proceso de oxidación del CO. En este trabajo se sintetizó CeO_2 dopado con Nd y sin dopar. Los materiales se caracterizaron por diversas técnicas físicas y químicas. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de oxidación de monóxido de carbono. Resultados de DRX y el refinamiento de Rietveld demostraron que todo el Nd adicionado se introdujo en la estructura cristalina de CeO_2. Se observó por espectroscopia Raman que la incorporación de este lantánido genera vacantes de oxígeno y los estudios de actividad catalítica indican que la incorporación de Nd al CeO_2 incrementa la actividad catalítica, en particular la muestra con un contenido de 10% de Nb.

Metodología experimental

Se sintetizaron cuatro materiales, CeO_2 $Ce_{0.95}Nd_{0.05}O_{2-x}$, $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{2-x}$ y $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-x}$ por el método de Pechini modificado usando como moléculas quelato EDTA y ácido cítrico (AC) en una relación molar CeO_2:EDTA:AC de 1:1:1. En 150 mL de agua se disolvieron cantidades estequiométricas de $Ce(NO_3)_3$ $6H_2O$), $Nd(NO_3)_3$ $6H_2O$ y AC. Por otro lado, se preparó una disolución de EDTA en 100 mL de agua y se agregó gota a gota NH_4OH al 30 % hasta disolución completa del EDTA. Se mezclaron ambas disoluciones y se ajustó el pH a 7 usando NH_4OH. La mezcla se agitó y se calentó hasta formación de un gel el cual se lleva a combustión para la obtención de un polvo. Finalmente, el polvo fue calcinado a 500 °C durante 6 h. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), adsorción física de N_2, reducción a temperatura programada, espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido (MEB). La evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales se realizó en la reacción de oxidación de CO utilizando un reactor tubular de cuarzo de 10 mm de diámetro a presión atmosférica. Se trabajó con una alimentación del 4 % de gases de reacción ($CO + O_2$) balance Ar con una relación molar CO/O_2=0.5 y un flujo total de 60 $mLmin^{-1}$. El análisis de reactivos y productos se realizó mediante cromatografía de gases utilizando una columna empacada de Carboxen 1000. Previo a la reacción, el catalizador fue activado *in-situ* en flujo aire a 500 °C durante 1 hora. Se realizaron estudios de actividad en función de la temperatura y el tiempo de reacción.

Resultados y discusión

La figura 1 presenta los patrones de difracción de los cuatro materiales sintetizados. Es evidente que todos los patrones de difracción solo presentan picos de difracción correspondientes al óxido de cerio. Se observan algunas diferencias en la forma y el ángulo de difracción de los picos lo cual es indicativo de la introducción de un catión diferente en la fase. Por esta razón los patrones de difracción fueron refinados mediante el método de Rietveld utilizando el software libre Profex. La tendencia de los valores del parámetro "a" indican que el Nd entra en el retículo cristalino del CeO_2 sin formación de otra fase cristalina. Los resultados del refinamiento y de la adsorción física de nitrógeno, para el cálculo del área específica de los materiales se presentan en la tabla 1.

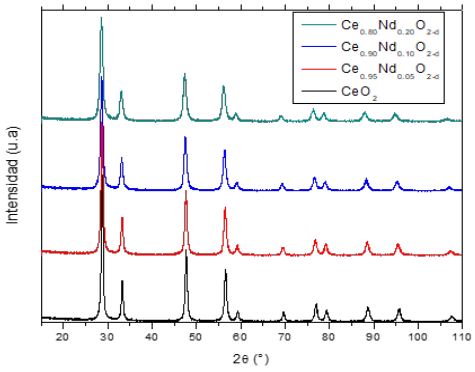


Figura 1. DRX de nanopartículas de CeO_2.

Tabla 1. Propiedades cristalinas y área BET de nanopartículas de CeO_2.

Material	*Parámetro de red (nm)	*Tamaño de cristalito [111] (nm)	Área BET (m^2g^{-1})
CeO_2	0.5411	19.245	39
$Ce_{0.95}Nd_{0.05}O_{2-x}$	0.5420	16.251	41
$Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{2-x}$	0.5430	14.034	43
$Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-x}$	0.5447	12.011	43

* Determinado por refinamiento Rietveld

a

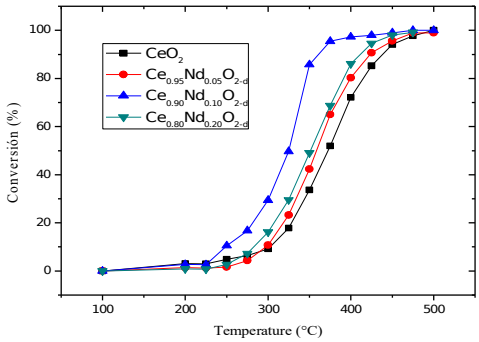


Figura 2. Conversión de CO en nanopartículas CeO_2 dopado y sin dopar

Por los resultados mostrados en la Tabla 1 es evidente que la introducción del Nd en la fase cristalina del CeO_2 tiene un efecto tanto en el tamaño de la celda cristalina como en propiedades microestructurales como el tamaño de cristalito y el área específica. El tamaño del parámetro de red crece conforme se incrementa el contenido de Nd de 0.5411 nm a 0.5447 nm. Por el otro lado, el tamaño de cristalito disminuye en función del contenido de Nd de 19.245 (0% Nd) a 12.011 (20% Nd), lo cual genera cambios microestructurales en los materiales que se ven reflejados en un aumento en el área específica de las muestras de 39 a 43 m^2g^{-1}, respectivamente. La caracterización por Raman puso en evidencia un incremento en las vacancias de oxígeno en la ceria dopada y dependiente directamente de la concentración del Nd.

Estos materiales fueron estudiados para la conversión catalítica del monóxido de carbono. La figura 2 muestra los resultados de la conversión de CO. El CeO_2 sin dopar convierte 50% del CO a 375°C mientras los materiales con 5 y 20% de neodimio, reducen esta temperatura en alrededor de 30°C. Sin embargo, los mejores resultados se obtienen cuando el porcentaje de Nd es del 10%, con esta muestra se alcanza una conversión de CO del 100% 350 °C mientras que con el CeO_2 sin dopar se observa a 500 °C.

Conclusiones

Se sintetizó y se caracterizó ceria dopada con Nd en diferentes proporciones. La adición de Nd genera cambios en la microestructura de la ceria y en el número de vacancias de oxígeno relacionadas directamente con el contenido del dopante. La evaluación las propiedades catalíticas de los materiales en la reacción de oxidación de CO indica que la adición de Nd incrementa la actividad catalítica de las nanopartículas de CeO_2.

Agradecimientos

Se agradece al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, al Físico Roberto Hernández y al M. en C. Manuel Aguilar del LCMIF por las imágenes TEM y SEM; al LAREC por los patrones DRX.

Referencias

1. N. Izu, W. Shin, N. Murayama, S. Kanzaki, Resistive oxygen gas sensors based on CeO_2 fine powder prepared using mist pyrolysis, Sens. Actuators B 87, 95–98, (2002).
2. A. Stambouli Boudghene, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renew. Sustain. Energy Rev. 6, 433–455, (2002).
[3] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and catalytic applications of CeO_2-based materials, Chem. Rev. 116, 5987–6041, (2016).
[4] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, The utilization of ceria in industrial catalysis, Catal. Today 50, 353–367, (1999).

Preparation, characterization and photocatalytic H_2 production activity of $ZrO_2/Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ composites

C. Tzompantzi-Flores[1]*, J.C. Castillo-Rodríguez[1], R. Gómez[1], F. Tzompantzi[1], C.E. Santolalla-Vargas [2]

[1] *Departamento de Química, Área de catálisis, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 189, C.P. 09340, Ciudad de México, México.*
[2] *Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD), Instituto Politécnico Nacional, C.P. 07340, Ciudad de México, México.*

**clarita_tz@live.com.mx*

Introduction

The level of climate-warming carbon dioxide is being increased by the continued burning of fossil fuels, this is really hazardous for human health and the environment. Only in the recent days it was reached a global CO_2 concentration never seen since the human evolution, it is an emergency call to innovate and climb down the emissions. An interesting alternative is the production of hydrogen (H_2), this is a clean fuel capable to replace the use of fossil fuels. A great advantage is that H_2 can be produced from both renewable and not renewable resources. So that, the use of hydrogen would reduce the CO_2 emissions and face the shortage of fossil fuels in the coming decades.

A clean way to H_2 production are the photocatalytic processes. These were studied for the first time by Honda and Fujishima in 1970 [(1)], since then, the most studied materials are TiO_2, ZnO, ZrO_2, CeO_2, CdS, among others. In the current work is studied the effect to add zirconium dioxide over hydrozincite ($ZrO_2/Zn(CO_3)(OH)_6$) in molar percentages of 0.0, 1.0, 3.0, 5.0 and 8.0%, each sample was synthesized in only one step (one- pot method) and dried at 80 °C for then to be evaluated in H_2 production under UV light. The photocatalytic tests show that $ZrO_2/Zn(CO_3)(OH)_6$ composite improves the activity by up to 56%.

Methodology

Synthesis of the composites: The adequate amount of salts ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and ZrCl4) was added to 1L ball flask containing 500 mL of bidistilled water previously acidified with 3 mL of HNO_3. Once the salts were dissolved the solution was stirring (150 rpm) and kept in reflux for 12. Then urea was added as a precipitating agent in a molar relation ion:urea 2:1 and the temperature was fix at 150 °C; the conditions of stirring, temperature and reflux was kept for 36 h. The resulted precipitate was vacuum filtered, washed with 6L of boiled water and dried at 80 °C. Finally, the samples were labeled as ZnZr-X%, where X is the molar percentage of ZrO_2. The blank samples were labeled as ZrO_2 and HDZCT.

Characterization: In order to study the ZrO_2 addition effect on optical, textural and morphological properties, all the samples were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA), N_2 physisorption, Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Evaluation for H_2 production: In a reactor home-made batch type 0.05 g of photocatalyst was added to 200 mL of a methanol-water solution of 50-50 %vol. The reactor is conditioned with a centered quartz tube which protects the UV lamp (Pen-Ray

UV power lamp, λ=254 nm, I_0=4.4 mWcm^{-2}) and is hermetically sealed to avoid gas leaks. The H_2 production was measured by gas chromatography in a global reaction time of 5h and taking aliquots at 1h intervals.

Results and discussion

Figure 1a) shows the X-Ray Diffraction patterns for the blank samples and the composite material ZnZr-1.0%. As can be seen the samples HDZCT and ZnZr-1.0% exhibits the diffraction peaks of the planes (200), (111), (310), (020), (220), (021), (511), (531) and (622) corresponding to hydrozincite in monoclinic phase, JCPDS-19-1458[(2)]. On the other hand, the diffractogram of ZrO_2 sample is related to obtaining an amorphous material.

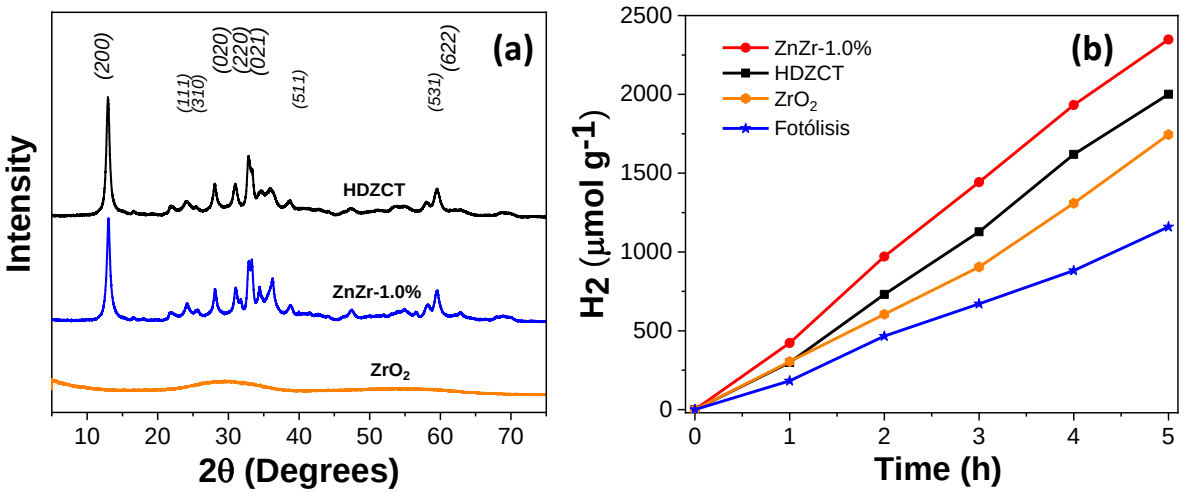


Figure 1.- a) XRD patterns and b) evaluation of the samples ZrO_2, HDZCT and ZnZr-1.0% for H_2 production

The Figure 1b) shows the evaluation of the samples ZrO_2, HDZT and ZnZr-1.0% for H_2 production. The blank synthesized samples have demonstrated a good photoactivity respect to H_2 production in photolysis, these increase the photocatalytic activity by 36% for ZrO_2 and 63% for HDZCT. As can be seen, the ZnZr-1.0% composite showed the best activity improving the photolysis results by up to 100%.

Conclusions

The composites ZnZr were successfully synthesized, the synthesis method showed to be an excellent option for material design because the blank samples exhibit good activity. The formation composites improves the charges separation and favor the localized states formation in the heterojunction, so that the wide band gap of ZrO_2 (5.0) and HDZCT (5.20) does not inhibit the photocatalytic activity.

Acknowledgment

Clara Tzompantzi Flores would like to thank to CONACyT for the scholarship granted No. 432460. The authors would like acknowledge to CONACyT for the projects No.CB-2015-01256410, CONACyT-SENER No. 226151 as well as to the financial support from Instituto Politécnico Nacional (Proyecto SIP 20181105).

References

(1) Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *The Royal Society of Chemistry, 38*, 253-278. doi:10.1039/b800489g

(2) Chenglin, Y., & Dongfeng, X., Morphosynthesis of Hierarchical Hydrozincite with Tunable Surface Architectures and Hollow Zinc Oxide. *J. Phys Chem. B.* 110 11076-11080 (2016). https://doi.org/10.1021/jp060357a

Síntesis de un material híbrido (MOF-76-Ce con zeolita natural)

Aguilar-González L.F.[2] Rivera-Montenegro L.A.[1], Gutiérrez-Arzaluz M.[2]*, Mugica-Álvarez V.[2], Torres-Rodríguez M.[2]

[1] *Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 02200 CDMX, México*
[2] *Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 02200 CDMX, México*
**e-mail del autor de correspondencia: gam@azc.uam.mx*

Introducción

Las estructuras metal-orgánicas, conocidas como MOFs por sus siglas en inglés (metal organic frameworks), son redes de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Actualmente, se investigan múltiples aplicaciones potenciales para estos materiales como lo son: la adsorción y/o almacenamiento de dióxido de carbono, hidrógeno y distintos vapores, la separación de productos químicos, biomedicina, polimerización, magnetismo, catálisis, luminiscencia, etc. (1). Debido a la necesidad creciente de controlar los contaminantes ambientales, las investigaciones se han dirigido al desarrollo y aplicación de estos materiales en la adsorción de sustancias peligrosas para la salud y el medio ambiente. Los MOFs son considerados excelentes adsorbentes debido a la posibilidad de modificaciones en el tamaño y la geometría de sus poros, además de sus funcionalidades químicas (2). Estas razones han despertado el interés por el desarrollo de estructuras específicas, que permitan la adsorción de sustancias nocivas como los compuestos orgánicos, conocidos contaminantes del aire. Igualmente, la necesidad de eliminación de estas sustancias ha despertado el interés por el uso de metales con propiedades catalíticas, como el cerio. Por otra parte, investigaciones recientes, han demostrado la capacidad de la zeolita natural para la eliminación de contaminantes. La clinoptilolita es uno de los tipos de zeolitas naturales más abundantes en México por lo que su composición química, características de la superficie y propiedades de intercambio iónico ya han sido bien estudiadas (3).
Este proyecto plantea la adsorción, en un futuro, de compuestos orgánicos volátiles (COV´s) en atmósferas cerradas usando zeolita, un sustrato natural de estructura cristalina cuyas cualidades son ampliamente utilizadas en el tratamiento de contaminantes atmosféricos, y su posterior eliminación mediante la inclusión de una estructura metal orgánica (MOF) compuesta de cerio sobre la zeolita natural, un catalizador con excelentes propiedades redox y de bajo costo que permita la efectiva oxidación de los COV´s en sustancias no tóxicas.
esta propuesta se propone el uso de estructuras metal orgánicas con Ce soportadas en zeolitas naturales, dado que se pretende tener un efecto sinergico entre ambos materiales para una completa y efectiva oxidación de los COV´s en espacios cerrados, con el fin último

Metodología experimental

La síntesis del MOF se llevó a cabo en base al trabajo presentado por Ethiraj et al. (4) quienes desarrollaron la síntesis de la estructura metal-orgánica a base de cerio con topología MOF-76 mediante el método solvotermal muy simple y rápido que se ha probado para un rendimiento de un gramo de MOF, obtenido a partir de ácido trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada y finalmente se incorpora la fuente de cerio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), el material se sometió a tratamiento térmico de 140°C durante 2 horas, posteriormente se lavó y se dejó secar por espacio de dos horas a 50°C.

Para el desarrollo del material híbrido se usó una zeolita natural (ZN) mexicana tipo clinoptilolita, proveniente de la Mina San Francisco del estado de San Luis Potosí, y la incorporación del MOF-Ce se realizó en base a lo reportado por Saini y Pires (5), primeramente se dispersó el MOF en etanol y posteriormente se incorporó la zeolita, previamente lavada y tamizada, la dispersión se colocó en el baño ultrasónico para garantizar la máxima dispersión del MOF en la zeolita, finalmente la muestra se filtró y se secó a temperatura ambiente, el proceso de impregnación se repitió dos veces para garantizar la incorporación del MOF a la zeolita, para así obtener el material (ZMOF-Ce).

La caracterización de los tres materiales (ZN, MOF-Ce y ZMOF-Ce) se realizó empleando las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractometro Philip modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se usó un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Reducción a Temperatura Programada (TPR) un equipo analizador de la marca Bel Japan utilizando una atmosfera reductora.

Resultados y discusión

La figura1, muestra los resultados del análisis por SEM del MOF-Ce, en donde se observan cristales en forma de varilla como pilares de tamaño homogéneo tanto en lo ancho como en su longitud, esta misma morfología ya ha sido reportada por Lian y

Yan, (6) y se presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS encontrándose los elementos que conforma el MOF. En la figura 2, se presentan la micrografía del ZMOF-Ce en donde se observa que las varillas del MOF han quedado soportadas sobre los granos de zeolita natural y también se presenta el análisis elemental en donde están presentes los elementos que conforman la zeolita natural y los del MOF-Ce.



Figura 1. SEM/EDS del MOF-Ce, a) Micrografía a 1000 y 5000X, b) Análisis elemental

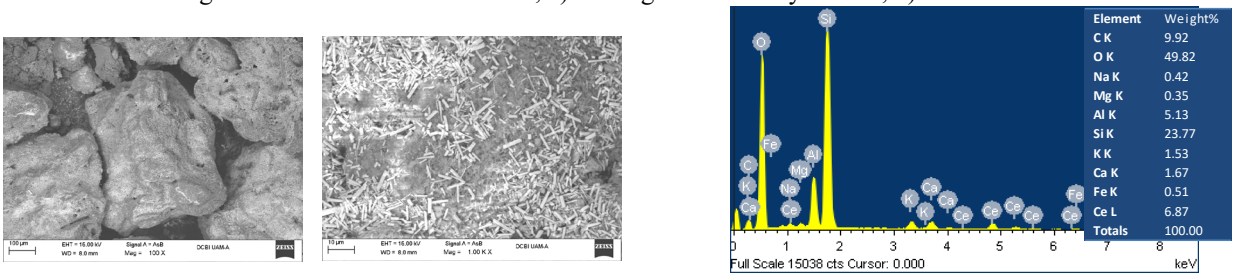


Figura 2. SEM/EDS del ZMOF-Ce, a) Micrografía a 100 y 1000X, b) Análisis elemental

El patrón de XRD del MOF76 exhibe varios picos en 2Θ entre los 5-55° (7), igualmente, el patrón obtenido de la muestra MOF-Ce coincide con lo reportado. Por otra parte, en el FTIR se pueden apreciarse las bandas identificadas anteriormente como características de las vibraciones de los enlaces Ce-O (400 y 700 cm^{-1}), C=C (1550-1630 cm^{-1}) y C=O (1450-1580 cm^{-1}) pertenecientes al MOF76-Ce. Igualmente, se aprecia a 1040 cm^{-1} una señal de fuerte intensidad, correspondiente a vibraciones del enlace Si-O, además de las bandas en 790 y 470 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramientos y de flexión de enlaces O-Si-O. Igualmente el espectro presenta una banda en 580 cm^{-1} asignada a las vibraciones de torsión de los enlaces Al-O-Si (8); estos enlaces son característicos de la zeolita clinoptilolita ya que representan los aluminosilicatos que conforman su estructura.

Conclusiones

Con la metodología propuesta ha sido posible obtener un material híbrido, conformado por una zeolita natural y una estructural metal-orgánica. Los resultados de SEM mostraron la formación de varillas de tamaño homogéneo para éste MOF, cuya morfología es de vital importancia dado que el material será usado en una futura investigación para aplicaciones como adsorbente y/o catalíticas de compuestos orgánicos volátiles. Los resultados de FTIR permitieron corroborar que el material presenta los enlaces característicos de este tipo de material de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Referencias

1. N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung. Journal of Hazardous Materials, 244-245, 444-456. (2013).
2. P. Llewellyn, G. Maurin, J. Rouquerol. Adsorption by Powders and Porous Solids. (2014).
3. L. E. Ortiz. Criterios y especificaciones concernientes a la exploración y valoración de minerales en la República Mexicana. Dirección de Recursos Minerales. Gerencia de Recursos humanos. México. (2001).
4. J. Ethiraj, F. Bonino, J. Vitillo, K. Lomachenko, C. Lamberti, H.Reinsch, S. Bordiga. ChemSusChem, 9, 713-719. (2016).
5. V. K. Saini, J. Pires. Journal of Environmental Sciences, 55, 321-330. (2017).
6. X. Lian, B. Yan. RSC Advances, 6, 11570–11576. (2016).
7. T. Duan, B. Yan. Journal of Materials Chemistry C, 2, 5098–5104 (2014).
8. A. Montes, N. Fuentes, Y. A. Perera, O. Pérez, G. Castruita, S. P. García, M. García. Superficies y Vacío, 28(1), 5-11. (2015).

Uso de hidroxiapatita como catalizador heterogéneo en la obtención de biocombustible

Daniel Alejandro Valdivieso-Vera[1], Brent E. Handy[2], Gerardo A. Flores Escamilla[1], Iván Alonso Santos-López[1]*

[1] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás de los Garza, N.L. México.*
[2] *Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Dr. Manuel Nava No.6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.*
ivan.santoslp@uanl.edu.mx

Introducción

La producción de biocombustibles es un reto importante en la comunidad científica debido al agotamiento de los combustibles fósiles. Biobutanol es un candidato potencial ha utilizarse como biocombustible por su alto contenido energético y su directo uso en el motor de los automóviles.

Las reacciones que normalmente son requeridas para la producción de biobutanol son: deshidratación, hidrogenación, deshidrogenación y condensación aldólica. Los catalizadores de hidroxiapatita pueden tener en su estructura sitios ácidos y básicos de Lewis y Brønsted, un balance adecuado de estos sitios catalíticos favorecen este tipo de reacciones. Además, la densidad y fuerza de estos sitios en el catalizador de hidroxiapatita esta intrinsicamente relacionada con la relación molar de Ca/P [2]. Tsuchida et al. 2008 [1] reportaron la conversión de etanol con el catalizador de hidroxiapatita (relación molar de Ca/P de 1.67) indicando que el producto principal fue butanol con una selectividad de 70.7%. Por ende, en este trabajo de investigación se estudiaran las propiedades ácidas básicas del catalizador de hidroxiapatita al variar las relaciones molares de Ca/P y su impacto en la distribución de productos de la conversiòn de etanol hacia biobutanol.

Metodología experimental

Los catalizadores de hidroxiapatita (HAP) se sintetizaron por medio del método de co-precipitación utilizando como precursores $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$ para obtener relaciones molares de Ca/P de 1.65, 1.67 y 1.70; por lo tanto, se ajusta el pH con NH_4OH en un rango de 10-11. El catalizador se secó a 140°C por 12 horas y se calcinó a 600°C por 2 horas. La adsorción de moléculas prueba (piridina y CO_2) por espectroscopia de infrarrojo se utilizára para la identificación de los sitios ácidos & básicos en la superficie del catalizador. Difracción de rayos -X y espectroscopia Raman para la determinaciòn de la esctructura cristalina y los modos vibracionales del catalizador. Además, microcalorimetria de adsorción para la determinaciòn de la densidad y fuerza de los sitios ácidos & básicos.

Resultados y discusión

Los catalizadores preparados con las diferentes relaciones molares no presentan cambios en el patrón de difracción (ver fig. 1), se muestran los planos cristalinos caracteristicos en un ángulo 2θ de: (211) 31.8°, (112) 32.2° & (300) 32.9° correspondientes a la fase cristalina de hidroxiapatita (JCPDS No. 9-432) [2-3].

En espectroscopía infrarroja (ver fig. 2) y Raman (no mostrados aquí) está presente una banda característica asociada al estiramiento simétrico del grupo tetraédrico de los enlaces P-O ($\nu_1\ PO_4^{3-}$) y modos vibracionales que se asignan a los grupos fosfatos de la hidroxiapatita [4-5]. Los resultados de calorimetría de adsorción de CO_2 indican una cobertura mayor a 17 μmol/g de sitios básicos con un calor diferencial de adsorción entre 131–60 kJ/mol que se asignan a sitios de fuerza intermedia y débil.

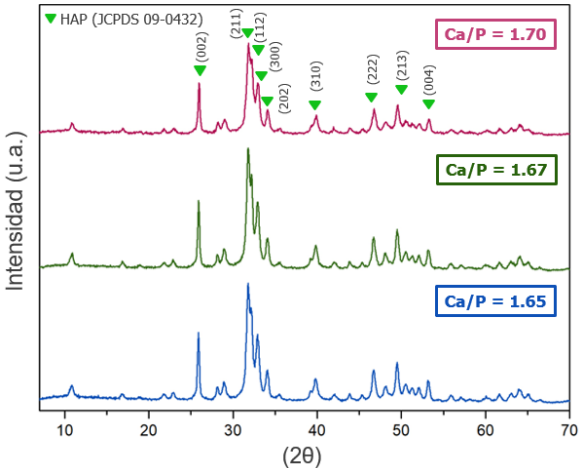


Figura 2 Difractogramas de hidroxiapatita a diferentes relaciones molares de Ca/P

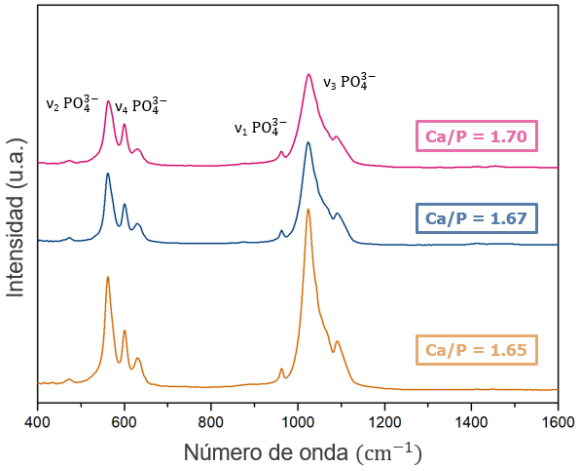


Figura 1 Espectros de infrarrojo de catalizadores de hidroxiapatita a diferentes relaciones molares de Ca/P

Se identificaron sitios ácidos y básicos de naturaleza tipo Brönsted y Lewis. Los análisis DRIFTS demostraron los productos intermediarios de reacción etileno y acetaldehído provenientes de las reacciones en paralelo de deshidratación y deshidrogenación de etanol, respectivamente; así mismo se identificaron otros intermediarios de reacción como el 1-propanol, 1-hexanol y 1-octanol adsorbidos en la superficie del catalizador dependientes de las relaciones molares de Ca/P.

Conclusiones

Catalizadores de hidroxiapatita pueden ser utilizados para la síntesis de biobutanol a partir de bioetanol. La selectividad hacía este producto está fuertemente vinculada con la relación molar de Ca/P del catalizador. Al tener catalizadores con una mayor relación Ca/P, se obtienen catalizadores con mayor densidad de sitios básicos, los cuales propician que se lleve a cabo la deshidrogenación del etanol para obtener acetaldehído, el cual actúa como intermediario de reacción para posteriormente convertirse en biobutanol.

Agradecimientos
Beca CONACyT #959678, además a los proyectos de investigación PAICyT 2018 con #IT607-18 y NPTC-PRODEP con #511-6/18-8928. A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Al laboratorio de materiales II de la FCQ UANL por la facilidad prestada para realizar los análisis de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman y al laboratorio de materiales III de la FCQ UANL por el uso del equipo de Espectroscopía Infrarroja.

Referencias

[1] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, “Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst,” *J. Catal.*, vol. 259, no. 2, pp. 183–189, 2008.

[2] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, “Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 347, pp. 48–76, 2017.

[3] I. M. Hill, S. Hanspal, Z. D. Young, and R. J. Davis, “DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9186–9197, 2015.

[4] J. J. Lovón-Quintana, J. K. Rodriguez-Guerrero, and P. G. Valença, “Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 542, no. May, pp. 136–145, 2017.

[5] P. D. Marcato *et al.*, “New hybrid material based on layered double hydroxides and biogenic silver nanoparticles: Antimicrobial activity and cytotoxic effect,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, no. 2, pp. 266–272, 2013.

SÍNTESIS DE MATERIALES FUNCIONALIZADOS Sn-SBA-15-SO3H Y SU EFECTO EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO OLEICO

Edgar Tututi-Ríos[1], Denis A. Cabrera-Munguia[1], Horacio González[1,*], Aída Gutiérrez-Alejandre[2], José L. Rico[1]

[1] Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Mújica s/n, Col. Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, 58060, México.
[2]UNICAT Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000 circuito exterior s/n, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

**hogoro@umich.mx*

Introducción

Debido a que el uso de catalizadores básicos homogéneos como el NaOH para la producción de biodiesel se limita a la transformación de aceites vegetales, se han propuesto pre-tratamientos para materia prima más económica, como lo son los aceites residuales y la grasa de origen animal, ya que estos cuentan con un alto contenido de ácidos grasos libres; los cuales se saponifican en presencia de catalizadores básicos; lo que conlleva a etapas costosas de separación y purificación de los productos principales. Estos pre-tratamientos constan de la reacción de esterificación de dichos ácidos grasos libres con un alcohol de bajo peso molecular en presencia de catalizadores ácidos homogéneos, típicamente H_2SO_4, cuyo uso genera grandes cantidades de agua de desperdicio, además de ser corrosivo y difícilmente recuperable [1]. Trabajos previos han reportado que la incorporación de metales de transición como Sn^{+4}, Al^{+3} o Ti^{+4} y grupos funcionales como el $–(CH_2)_3$-SO_3H, promueven la generación de sitios ácidos fuertes en la superficie del material SBA-15, que pueden ser útiles tanto en la esterificación como en la transesterificación [2, 3]. Además, al tratarse de catalizadores heterogéneos, su uso facilita la separación de productos principales, la recuperación y el reúso de los mismos. No obstante, el estudio del material SBA-15 dopado con estaño es muy reciente, por lo tanto, en este trabajo se estudió el efecto de la concentración de HCl en el medio de síntesis cuando se incorporan cationes Sn^{+4} y grupos $–(CH_2)_3$-SO_3H en la superficie del material SBA-15 por el método sol-gel (Si/S = 10 y Si/Sn = 40) y el efecto de sus propiedades ácidas en la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Los materiales SBA-15, SBA-15-SO_3H, Sn-SBA-15 y Sn-SBA-15-SO_3H fueron sintetizados utilizando Pluronic 123 (P123) como agente surfactante, Tetraetilortosilicato (TEOS) y $SnCl_2$*$2H_2O$ como precursores de silicio y estaño respectivamente. Los cuatro materiales se sintetizaron mediante el método sol-gel propuesto por Munguia y col. [2]. Los materiales Sn-SBA-15 se sintetizaron en diferentes concentraciones de HCl (0.07, 1.1 M y 2 M), con el fin de estudiar la incorporación del estaño en la estructura de la SBA-15, ya que se ha reportado que dependiendo del medio ácido donde este material se sintetiza se puede ver beneficiada la sustitución isomórfica de Sn^{+4} por Si^{+4}, evitando la aglomeración de SnO_2 en la superficie del mismo [4]. Las condiciones de síntesis de los materiales Sn-SBA-15-SO_3H y SBA-15-SO_3H se eligieron de acuerdo al material n-Sn-SBA-15 que presentó mejores propiedades texturales.

Caracterización y evaluación catalítica

Los patrones de difracción de los catalizadores se obtuvieron por Difracción de Rayos X de Ángulo Bajo (SAXRD) en un equipo Bruker D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X de radiación Cu Kα (λ=1.5406Å) en un rango de $0.5º < 2\theta < 5º$. El área superficial y la distribución de tamaño de poro fueron determinadas por adsorción de nitrógeno siguiendo el método de BET y el modelo de BHJ respectivamente. Estos experimentos se realizaron en un Quantachrome Autosorb iQ Instrument. La topografía y morfología de los materiales se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido en un microscopio JEOL JSM-7600F en la modalidad de alto vacío, trabajando a bajo voltaje (5 kV). Además, para conocer la distribución y concentración cualitativa de estaño y azufre en los materiales se realizó en el mismo equipo la Espectroscopía de Energía Dispersiva y Mapeo Elemental de los materiales.

Las propiedades ácidas de los materiales se evaluaron mediante la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol, la cual se realizó en un reactor por lotes cargado con 0.5 g de catalizador, 10 g de ácido oleico con relación molar metanol/ácido oleico de 15:1. El aire del reactor fue purgado con N_2 para después ser presurizado a la presión de vapor del metanol correspondiente a la temperatura de la reacción (80º C). Los reactivos se mezclaron mediante agitación magnética a 650 rpm. Una vez alcanzada la temperatura deseada se consideró la reacción como iniciada. El catalizador se separó de la mezcla de productos por centrifugación. La mezcla de productos se elevó a la temperatura de 70º C para evaporar el metanol remanente, después, se agregó Na_2SO_4 para remover el agua generada como subproducto de la reacción, por último, se filtró. La conversión se evaluó determinando el porcentaje de acidez de los productos por medio de titulación ácido-base con una solución NaOH (0.1 N).

Resultados

Los patrones de difracción de los materiales n-Sn-SBA-15 (n = conc. de HCl en mol/L), mostrados en la figura 1a, exhiben un pico intenso alrededor de 2θ = 0.9º, perteneciente al plano (1 0 0) del arreglo hexagonal típico de la SBA-15 (PDF 58-0344); sin embargo, su intensidad disminuye conforme la concentración del medio ácido donde se sintetizaron los materiales también lo hace, siendo el material 0.07-Sn-SBA-15 el más desordenado. Además, los materiales 1.1-Sn-SBA-15 y 2-Sn-SBA-15 muestran picos de baja intensidad alrededor de 2θ = 1.5º y 1.8º, los cuales se relacionan con los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente, siendo el segundo de estos el que exhibe mejor arreglo cristalino; la ausencia de éstos últimos nuevamente se relaciona con la pobre cristalinidad del material 0.07-Sn-SBA-15. Las pruebas de fisisorción de nitrógeno que se muestran en la figura 1b en general exhiben isotermas del tipo IV y ciclos de histéresis tipo I, típicas del material SBA-15, que indican la distribución uniforme de mesoporos cilíndricos abiertos y cerrados [5]. No obstante, el material 0.07-Sn-SBA-15 muestra cambios en su ciclo de histéresis, el cual resulta más alargado que el del resto de los materiales, comportamiento que se relaciona con una distribución de tamaño de poro bimodal. Las micrografías tomadas por el microscopio electrónico de barrido indican que todos los materiales tienen la misma estructura similar al trigo típica de la SBA-15, formada por aglomerados que se asemejan a varillas alargadas [2]. Por su parte, la información cualitativa obtenida de la espectroscopía de energía dispersiva confirma la incorporación de estaño y azufre en el material SBA-15.

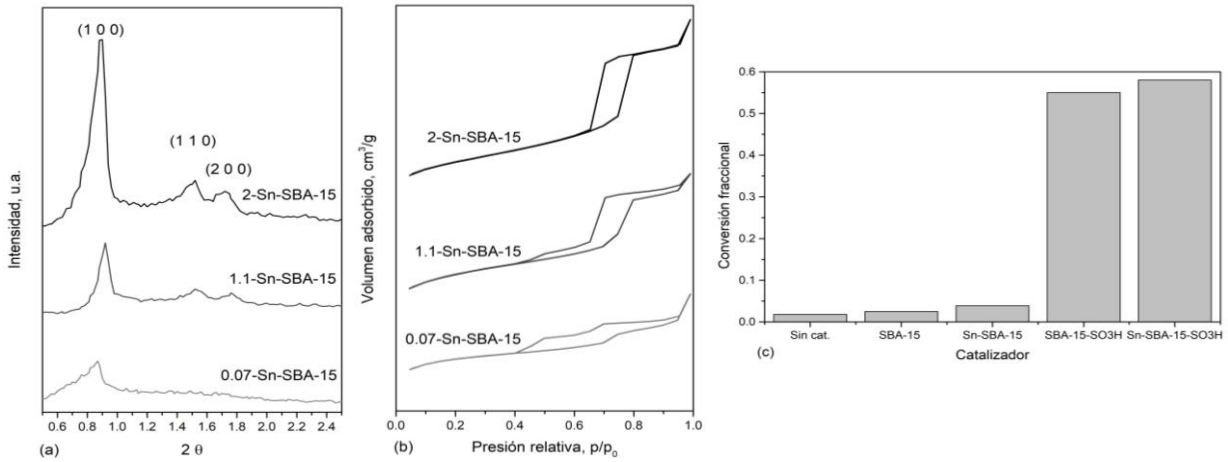


Fig. 1. (a) Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo, (b) Isotermas de fisisorción de N_2, (c) Conversión fraccional del ácido oleico a 80º C y 1 h.

Las reacciones catalizadas por los materiales Sn-SBA-15-SO_3H y SBA-15-SO_3H llegaron a más de 50 % de conversión a 80º C y 1 h, siendo ligeramente superior el material con estaño, por otra parte, las reacciones donde se utilizaron los materiales SBA-15 y n-Sn-SBA-15 muestran menor actividad catalítica con conversiones que pueden deberse únicamente al efecto de la temperatura (figura 1c).

Conclusiones

La incorporación de Sn^{+4} en el material SBA-15 depende fuertemente de la concentración de HCl del medio donde se realiza la síntesis, el material que exhibe mayor cristalinidad y distribución de tamaño de poro uniforme fue el 2-Sn-SBA-15. Por lo tanto, en medios de baja acidez se ve favorecida la aglomeración de SnO_2 en la superficie del material alterando sus propiedades morfológicas y texturales. Los materiales SBA-15-SO_3H y Sn-SBA-15-SO_3H presentan la mayor actividad catalítica, siendo ligeramente mejor el material que contiene estaño y grupos sulfónicos, lo cual indica que los nuevos sitios ácidos producidos por la incorporación de Sn^{+4} y $–(CH_2)_3$-SO_3H favorecen la reacción de esterificación del ácido oleico con metanol.

Referencias

1. I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul & N.M.N. Sulaiman. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 19 (no. 1), 14-26 (2013).
2. D. A. Cabrera-Munguia, H. González, E. Tututi-Ríos, A. Gutiérrez-Alejandre & J. L. Rico. J. Mater. Res. Vol. 33 (no. 21), 3634-3645 (2018).
3. P. Zhang, H. Wu, M. Fan, W. Sun, P. Jiang & Y. Dong. Fuel, Vol 235, 426-432 (2019).
4. P. Shah, A. V. Ramaswamy, K. Lazar & V. Ramaswamy. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 100, 210-226 (2007).
5. D. A. Cabrera Munguia, E. Tututi Ríos, A. Gutiérrez-Alejandre, J. L. Rico & H. González. Energy Procedia. Vol. 142, 590-596 (2017).

Effects of the textural and acidic properties of HY zeolites on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein

Israel Pala Rosas[1], José L. Contreras[2,*], José Salmones Blásquez[1], Beatriz Zeifert[1], Ricardo López Medina[2], Jennipher Pérez Cabrera[2], Juan Navarrete Bolaños[3].

[1] *Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. San Pedro Zacatenco, C.P.07738, Ciudad de México, México.*

[2] *Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Energía, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, C.P. 02200, Ciudad de México, México.*

[3] *Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C.P. 07730, Ciudad de México, México.*

**Corresponding author: jlcl@correo.azc.uam.mx*

Introduction

Glycerol, a by-product of the biodiesel industry, may be catalytically converted to acrolein and acetol, depending on the temperature and the type of acid sites present on the catalyst surface, either Brønsted or Lewis acid sites, respectively; offering a route to their renewable production contrasting to the current processes of synthesis from petroleum derivatives (1,2). In this way, due to its three-dimensional pore system, acidity and ion-exchanged capacity (3), Y-zeolite is a likely catalyst for the dehydration of glycerol to produce acrolein. In this work, HY zeolites with different textural and acid properties were tested as catalysts to produce acrolein from the gas phase glycerol dehydration in a fixed-bed microreactor. The effect of the temperature and the time on stream were also considered. X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy with adsorbed pyridine (IR-Py), and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) were used to characterize the solids.

Experimental methodology

A commercial NH_4-Y zeolite with molar ratio SiO_2/Al_2O_3=3.5 was purchased from Sigma-Aldrich, while HY zeolites with ratios of 12, 30, 60 and 80 were acquired from Zeolyst International. The solids were calcined at 450 °C for 4 h and characterized by XRD, N_2 physisorption, Raman spectroscopy, IR-Py, and SEM-EDXS. The glycerol dehydration reactions were performed at atmospheric pressure and controlled temperature (250-325 °C) in a fixed-bed reactor loaded with 0.3 g of catalyst, using a flow of N_2 at 80 $ml \cdot min^{-1}$ as carrier gas of a 20 wt% glycerol aqueous solution to feed the reactor. The reaction products were analyzed in a Varian 3400 gas chromatograph equipped with a DB-WAX capillary column and a flame ionization detector.

Results and discussion

From the X-ray diffraction patterns, the faujasite-type structure were confirmed for all the solids (JCPDS card 00-043-0168) with average crystallite sizes between 32 and 57 nm. As presented in Table 1, the specific surface areas of the fresh zeolites showed an increase from 387.05 $m^2 \cdot g^{-1}$ to 757.77 $m^2 \cdot g^{-1}$ as the SiO_2/Al_2O_3 ratio augmented from 3.5 to 80, as well as the pore volumes increased from 0.053 $cm^3 \cdot g^{-1}$ to 0.287 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Additionally, the micropore area of the samples decreased with the increase of the SiO_2/Al_2O_3 ratio, contributing with 78.8, 79.1, 71.7, 68.7 and 65.3% of the total area of the solids HY(3.5), HY(12), HY(30), HY(60) and HY(80). The analysis of the pore size distribution by the BJH method revealed that the zeolite HY(3.5) is essentially microporous with a minimum amount of mesopores between 3-11 nm. The rest of the samples presented higher amounts of micropores than the former, besides the presence of small mesopores between 2-3 nm as well as medium and wide mesopores between 10-40 nm in varied proportions.

Table 1. Physicochemical properties of HY zeolites.

Sample	Average crystallite size, L_{111} (nm)	Surface area ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore diameter (nm)	Total acidity ($\mu mol \cdot g^{-1}$)		B/L ratio	
				523 K	598 K	523 K	598 K
HY(3.5)	57.06	387.05	3.33	291	186	2.35	1.50
HY(12)	32.67	634.99	5.94	294	220	2.13	1.63
HY(30)	52.82	736.04	5.27	301	264	0.55	0.42
HY(60)	44.33	749.42	5.03	236	189	1.11	1.15
HY(80)	45.83	757.77	4.71	75	60	1.08	0.65

According to the quantification of acid sites by IR-Py, the HY zeolites showed higher acidity at 250 °C than at 325 °C. At any temperature, the total amount of acid sites increased with the decrease of the aluminum content in the range $3<SiO_2/Al_2O_3<30$, while for the HY(60) and HY(80) samples the total acidity diminished with the increase of the SiO_2/Al_2O_3 ratio. In the reaction temperature range, the zeolites HY(3.5) and HY(12) presented higher Brønsted acidity, while in the zeolite HY(30) predominates the Lewis acid sites. The solids HY(60) and HY(80) presented similar amounts of Brønsted and Lewis acid sites.

As shown in Figure 1(a), for all the catalysts occurs an improvement of the initial glycerol conversion with the increase of the temperature, reaching values of 60.9, 63.0, 62.5, 59.6 and 58.8% for the HY(3.5), HY(12), HY(30), HY(60) and HY(80) zeolites at 325 °C, respectively. In the same order, the increase of temperature favored the initial acrolein selectivity up to 300 °C, reaching 88.2, 88.7, 75.5, 86.8 and 81.4% as the highest values (Figure 1(b)) which is in agreement with thermodynamic calculations (2). The SiO_2/Al_2O_3 ratio enhanced the glycerol conversion in the order HY(30)>HY(12)>HY(3.5)>HY(60)>HY(80) at any temperature, which was related to the increase of the total amount of acid sites of the solids in the same order. The selectivity to acrolein was improved in the order HY(12)>HY(3.5)>HY(60)>HY(80)>HY(30), in agreement with the concentration of Brønsted acid sites of the catalysts (Table 1) (4).

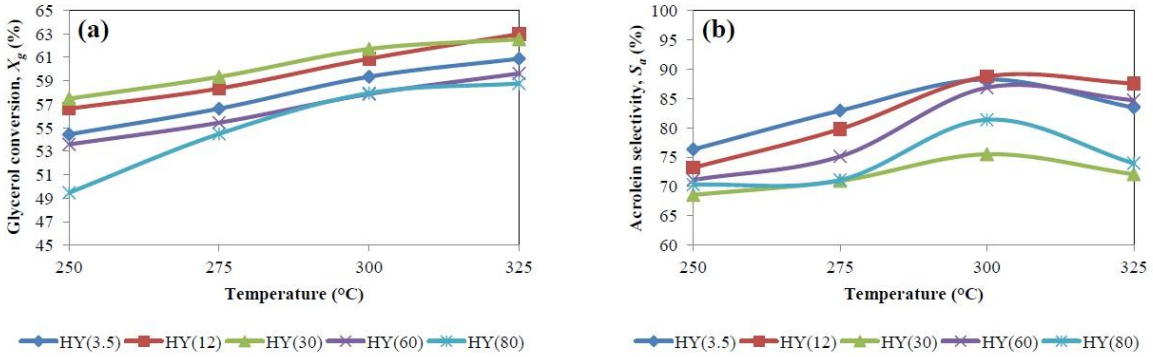


Figure 1. (a) Initial glycerol conversion and (b) initial acrolein selectivity at different temperatures over HY zeolites (20 wt% glycerol, 0.3 g of catalyst and GHSV=7910 h^{-1}).

The deactivation tests at 325 °C showed an improvement of the catalyst lifetime with the increase of the SiO_2/Al_2O_3 ratio from 3.5 to 80, with conversions higher than 80% up to 21, 30, 150, 105 and 200 minutes, while the total deactivation was reached at 90, 135, 315, and 405 minutes. Besides, the total deactivation time depended on the specific surface area of the catalysts up to values of 750 $m^2 \cdot g^{-1}$, increasing the catalyst life time up to 4 times regarding the HY(3.5) zeolite as a result of the presence of mesoporosity and secondary microporosity (5).

Conclusions.

HY zeolites are suitable catalysts for the gaseous phase glycerol dehydration between 250 and 325 °C. The acrolein selectivity was affected by the reaction temperature and the catalyst acidity, being promoted by those solids with major presence of Brønsted acid sites. The catalyst deactivation diminished in the zeolites with larger surface areas and mesopores around 15-35 nm.

References

1. A. Galadima & O. Muraza. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 67, 29-44 (2016).
2. I. Pala Rosas, J.L. Contreras Larios, B. Zeifert & J. Salmones. Catalytic dehydration of glycerine to acrolein. In Marco Frediani (Ed.), Glycerine Production and Transformation. IntechOpen, London, United Kingdom (2019).
3. J. Weitkamp. Solid State Ionics, 131, 175-188 (2000).
4. Y.T. Kim, K.D. Jung, E.D. Park. Applied Catalysis B: Environmental, 107, 177-187 (2011).
5. H. Zhang, Z. Hu, L. Huang, H. Zhang, K. Song, L. Wang, Z. Shi, J. Ma, Y. Zhuang, W. Shen, Y. Zhang, H. Xu & Y. Tang ACS Catalysis, 5, 2548-2558 (2015).

Aminocyclization of acrolein over hierarchical HY zeolites to produce pyridine bases.

Israel Pala Rosas[1], José L. Contreras[2,*], José Salmones Blásquez[1], Beatriz Zeifert[1], Ricardo López Medina[2], Jennipher Pérez Cabrera[2], Juan Navarrete Bolaños[3].

[1] *Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. San Pedro Zacatenco, C.P.07738, Ciudad de México, México.*

[2] *Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Energía, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, C.P. 02200, Ciudad de México, México.*

[3] *Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C.P. 07730, Ciudad de México, México.*

**Corresponding author: jlcl@correo.azc.uam.mx*

Introduction

Pyridine compounds are of importance in several industries since they have utility as solvents and reagents for the synthesis of drugs, polymers, insecticides, herbicides, dyes, adhesives and explosives, being the most important pyridine, the series of methylpyridines, and lutidines. Currently, the industrial production of pyridine is carried out by the reaction between formaldehyde, acetaldehyde and ammonia mainly over ZSM-5 catalysts, yielding 3-methylpyridine as by-product in a ratio 1:2 with respect to pyridine and smaller amounts of 2- and 4-methylpyridine (1). This work deals with the transformation of the acrolein produced from the glycerol dehydration, in the presence of ammonia (NH_3) and HY zeolites with different SiO_2/Al_2O_3 molar ratios to produce 3-methylpyridine and pyridine, as an alternative process of the synthesis developed from petroleum-derivatives. The zeolites were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) and infrared spectroscopy with pyridine adsorption (IR-Py).

Experimental methodology

A commercial NH_4-Y zeolite with molar ratio SiO_2/Al_2O_3=3.5 was purchased from Sigma-Aldrich, while HY zeolites with ratios of 12, 30, 60 and 80 were acquired from Zeolyst International. The solids were calcined at 450 °C for 4 h and characterized by XRD, N_2 physisorption, Raman spectroscopy, IR-Py, and SEM-EDXS. The aminocyclization reactions were performed at atmospheric pressure and controlled temperature (360 °C) in a fixed-bed reactor loaded with 0.3 g of catalyst, using a flow of N_2 at 50 $ml \cdot min^{-1}$ as carrier gas of acrolein vapors produced in a saturator vessel at room temperature to continuously feed the reactor. Dry gaseous NH_3 was fed directly at the reactor entrance with a NH_3/acrolein molar ratio of 2. The reaction products were analyzed in a GOWMAC 750 gas chromatograph equipped with a 15% FFAP Chrom W-A/W 80/100 column (6' x 1/8") and a flame ionization detector (FID).

Results and discussion

From the X-ray diffraction patterns, the faujasite-type structure were confirmed for all the solids (JCPDS card 00-043-0168) with average crystallite sizes between 32 and 57 nm. The relative crystallinity of each sample, regarding the HY(3.5) zeolite, were 100, 62.85, 69.64, 70.39, and 67.52 in the order HY(3.5), HY(12), HY(30), HY(60) and HY(80), which suggests a post-synthesis treatment to modify the SiO_2/Al_2O_3 ratio. Figure 1(a) shows the N_2 physisorption isotherms for the fresh HY zeolites. The solids exhibit isotherms type I, which is characteristic of adsorbent-adsorptive interactions in narrow micropores at low partial pressures (2).

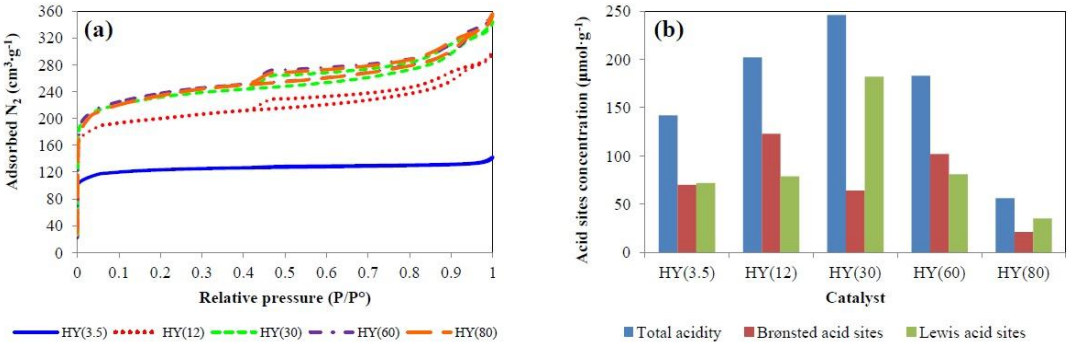


Figure 1. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) acid sites quantification at 350 °C of HY zeolites.

Hysteresis loops of type H4 were displayed with sharp step-downs of the desorption branches, which is often found in aggregated crystals of zeolites, some mesoporous zeolites and micro-mesoporous carbons (2). The specific surface areas of the fresh zeolites inncreased from 387.05 $m^2 \cdot g^{-1}$ to 757.77 $m^2 \cdot g^{-1}$ as the SiO_2/Al_2O_3 ratio augmented from 3.5 to 80.

According to the quantification of acid sites by IR-Py at 350 °C (Figure 1(b)), the total amount of acid sites increased with the decrease of the aluminum content in the zeolites up to SiO_2/Al_2O_3=30, while for the HY(60) and HY(80) samples the total acidity diminished with the increase of the SiO_2/Al_2O_3 ratio. The relative concentrations of Brønsted and Lewis acid sites did not follow a clear trend presenting values of 0.97, 1.56, 0.35, 1.26, and 0.60 for the HY(3.5), HY(12), HY(30), HY(60) and HY(80) zeolites, correspondingly.

As presented in Table 1, the initial acrolein conversions were related with the total amount of acid sites, increasing from 94.1 to 98.8 % with the increase of the total amount of acid sites as the SiO_2/Al_2O_3 changed from 3.5 to 30, while decreased to 95.5 and 92.9% for the HY(60) and HY(80) zeolites. On the other hand, the catalysts suffered rapid deactivation, decreasing the acrolein conversion to 65% at 14, 27, 35, 40 and 40 minutes of time, which agrees with the specific surface areas of the solids. Similar behavior has been reported previously (3).

Table 1. Initial acrolein conversion and deactivation time of HY zeolites.

Catalyst	Acrolein conversion[1], X_a (%)	Deactivation time[1,2], t_d (min)
HY(3.5)	94.14	14
HY(12)	97.60	27
HY(30)	98.84	35
HY(60)	95.51	40
HY(80)	92.89	40

[1]Reaction conditions: 360 °C, molar ratio NH_3/acrolein=2, and 0.3 g of catalyst
[2]Up to X_a=65%

As shown in Figure 2(a), the total amount of acid sites affects inversely the total yield of pyridines resulting in higher yields at acidity concentrations below 100 μmol·g^{-1}. Additionally, for all the catalysts, pyridine was the major aminocyclization product at the reaction conditions, however an improvement in the 3-methylpyridine yield occurred with catalysts exhibiting Brønsted/Lewis acid sites ratios (B/L) close to 1(Figure 2(b)).

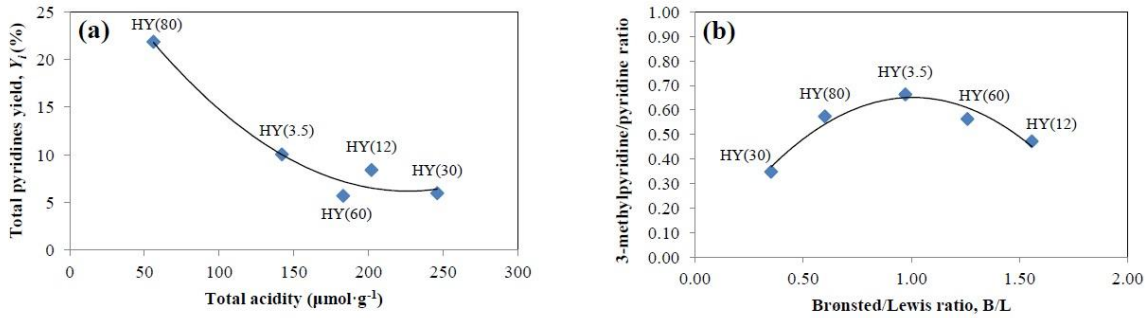


Figure 2. Correlation between (a) the total yield of pyridines and the total amount of acid sites and (b) the 3-methylpyridine/pyridine and the Brønsted/Lewis ratios (360 °C, molar ratio NH_3/acrolein=2, and 0.3 g of catalyst).

Conclusions

HY zeolites were active as catalysts in the production of pyridines from acrolein and ammonia at 360 °C. The total acidity affected negatively the total yield of pyridines, while the selectivity towards 3-methylpyridine was favored when using catalysts with similar amounts of Brønsted and Lewis acid sites (B/L ratios close to 1). The catalyst lifetime was prolonged when using catalysts with large specific surface areas and mesoporosity.

References

1. S. Shimizu, N. Abe, A. Iguchi & H. Sato. Catalysis Surveys from Japan, 2, 71-76 (1998).
2. M. Thommes, K. Kaneko, and A. Neimark. Pure Applied Chemistry. 87, 1051 (2015).
3. S.K.R.K. Reddy, I. Sreedhar, K.V. Raghavan, S.J. Kulkarni & M. Ramakrishna. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 6, 1-22 (2008).

Synthesis of Aluminium Doped Na-Titanate Nanorods and its application as potential CO_2 Hydrogenation catalysts

M.A. Guzmán-Cruz[1,2], Ch. Ramesh-Kumar[2], M. Acosta-Alejandro[3], D.M. Frías-Márquez[3], F.A. De la Rosa Priego[3], D. Domiguez[2], T. A. Zepeda[2], S. Fuentes-Moyado[2], J.N. Díaz de León[2]*

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco Km. 27+000 s/n Ranchería Ribera Alta, C.P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México.*
[2]*Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Carretera Tijuana-Ensenada, Km. 107, 22800 Ensenada B.C., México.*
[3]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.*

Corresponding author: noejd@cnyn.unam.mx

1. Introduction

Recently, CO_2 hydrogenation has attracted significant interest and considered CO_2 as a critical source for future sustainable low carbon economy in chemical industries for the production of high-value platform chemicals. Among the CO_2 hydrogenation products, methanol is considered as an essential product due to its high range of utilization [1]. Generally, CO_2 hydrogenations are mainly focusing on the use of the heterogeneous catalysts at high pressures [2-3]. In recent years, considerable efforts have been spent on the synthesis of nanostructures such as nanorods, nanotubes, nanobelts [4], etc. rather than other nanostructure of TiO_2 materials due to their potential application in semiconductor devices and photo-catalysts [5] solar cell and as catalyst support [6]. On the other hand, recently, we reported the synthesis and characterization of 1D Al_2O_3 nanorods, where it was proved that the morphology of the samples induced changes in the typical surface composition of alumina leading to materials with Al-enriched surface presenting a band gap near to 3 eV [7]. One of the possible ways to modulate the TiO_2 properties makes doping or design a mixture with other materials such as an aluminum oxide to increase thermal stability and its mechanical strength. Motivated by the above, in this work we report the synthesis of aluminum doped TiO_2 rod-like nanostructure and its application as support toward the development of effective catalysts for the carbon dioxide hydrogenation to methanol.

2. Methodology

The preparation of titanate nanostructures was modified according to the method previously reported by Kasuga et al. Typically, 0.5 g of the oxide precursors of (Ti and Al, Sigma Aldrich, 99.5 and 98.5%, respectively) were added to 80 mL of 10 M NaOH solution in a vycor glass. Synthesis details are in the supplementary information.

The information regarding the structure and composition of the synthesized materials is obtained through the use of various physicochemical techniques, such as N_2 adsorption–desorption isotherms, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption of ammonia (TPD–NH_3), diffuse reflectance spectroscopy (DRS UV–vis) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

The materials were evaluated in the CO_2 hydrogenation, using a home-made microflow reactor varying the temperature in 280-340 °C range under atmospheric pressure. Identification of the products was carried out in an Agilent SP1 GC-TCD-FID online equipped with a series of seven columns for special refinery applications.

3. Results and discussion

The XRD patterns of the samples are shown in Figure 1a. For all the samples, the diffraction peaks at 2θ of 25.0°, 29.5°, 33.0°, 44.5°, 48.0°, and 68.0° were observed. These diffraction peaks correlated to the aluminum doped sodium titanium oxide as indicated by the JPCDS 01-080-1014 card assigned to the Al-NaTiO2 compound and the corresponding simulate scan of this crystalline phase (Figure 1a). These XRD results are in agreement with the results reported by Razali et al. [8] for aluminum doped $NaTiO_2$ nanostructures. Higher intensity diffraction peaks were observed for AlTi-nR-1.0 and AlTi-nR-2.0 samples, indicating the highest crystallinity degree, compared with the AlTi-nR-0.5 sample. This indicates that the crystallinity degree increases with an increase in the Al/Ti ratio. Also, it is worth to notice that diffraction peaks related to the pure alumina, titania, and sodium phases were not observed, indicating a successful formation of Al-$NaTiO_2$ phase.

UV-Vis spectra of the samples are shown in Figure 1b. As expected no significant absorption bands were observed for the pure alumina sample confirming its strong insulator character. Ti-containing samples exhibited intense absorption bands in the UV region at 227 and 315 cm^{-1}, corresponding to the charge transfer transition from O^{2-} to Ti^{4+} [9]. The absorption intensities of the samples resulted dependent on the titanium loading and with relative higher intensity than pure titania, following the order: AlTi nR-0.5 > AlTi nR-1.0 > AlTi nR-2.0. At high loading of titania (Al/Ti ratio 0.5), the absorption was relatively more significant and broader compared to lower titania loadings (Al/Ti ratio 1.0 and 2.0). In all the AlTi nR-x samples a small shoulder at 272 nm was also observed, which was attributed to the formation of Al-O-Ti bonds.

Figure 1c shows the differential conversions of CO_2 over AlTi-nR-x samples at different temperatures. The CO_2 hydrogenation reaction favored at low temperatures under high-pressure conditions [10]. From Figure 1c, it can be observed that an increase in reaction temperature, conversion of CO_2 increased and found 1% maximum for all the samples at 340 ºC. For the reactions performed up to 320 ºC among all the samples, a catalyst with low Al content (AlTi-nR-0.5) exhibited relatively high activity than the samples with high aluminum content (Al/Ti ratio 1 and 2). This might be due to the existence of more number of the active sites in the sample with low Al/Ti ratio (high Ti content i.e., AlTi-nR-0.5) and high BET surface area. For the reactions performed at low temperatures (280 and 300 °C) conversion of CO_2 was increasing with reaction time for all the samples. Compared to other catalysts, AlTi-nR-0.5 exhibited high and consistent activity (0.56%) with time. On the other hand, reactions performed at higher temperatures (320 and 340 °C) conversion of CO_2 increased to 1%. However, there was a drastic decrease in the conversion of CO_2 observed with an increase in reaction time. This might be due to the deactivation of the catalyst at higher temperatures and thermodynamic factors. These results indicate that optimum temperature for the consistent CO_2 conversion is 300 °C, as the catalyst exhibited consistent activity with an increase in reaction time.

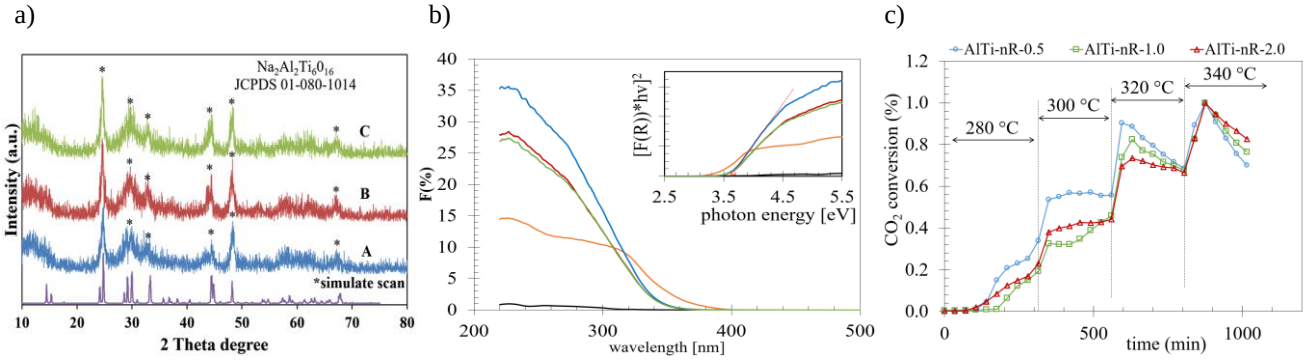


Figure 1. (a) XRD (b) UV-Vis spectra patterns (c) Differential conversions of CO_2 at different temperatures of AlTi nR-0.5, AlTi nR-1.0 and AlTi nR-2.0.

4. Conclusions

In summary, aluminum doped sodium titanium (AlTi-nR-x) nanorods synthesized with varying Al/Ti contents by a simple hydrothermal route in alkaline medium. XRD, Raman, UV-Vis DRS, and XPS analyses confirmed the formation of aluminum doped sodium titanate phase. The surface area of the catalysts decreases with an increase in aluminum content. SEM and TEM analyses confirmed the formation of nanorods in all the catalyst samples. Catalytic activity results for hydrogenation of CO_2 showed that with an increase in reaction temperatures, conversion of CO_2 increased and maximum conversion achieved about 1% at 360 ºC. However, there was drastic catalyst deactivation (low conversion of CO_2) observed at high temperatures in the range of 320-340 ºC. Compared to all the synthesized catalysts, the one with low aluminum content (AlTi-nR-0.5) exhibited consistent activity (0.56% of CO_2 conversion) at low temperatures 300 °C with 82% selectivity towards methanol. Based on the catalyst characterization and activity data reaction scheme also proposed for the production of methanol from CO_2.

5. Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the financial support from CONACyT, with the grant number 227843. Thanks to SENER CONACyT 117373 project and PAPIIT IA101018. We also thank F. Ruiz, I. Gradilla and E. Aparicio for their expert technical assistance.

[1] K. Chang, T. Wang, J.G. Chen, Appl. Catal. B: Environ. 206, (2017) 704-711.
[2] S.G. Jadhav, P.D.Vaidya, B.M. Bhanage, J.B. Joshi, Chem. Eng. Res. Des. 92 (2014) 2557−2567.
[3] S. Kattel, B. Yan, Y. Yang, J.G. Chen, P.J. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 12440−12450.
[4] Z. Zhao, J. Tian, Y. Sang, A. Cabot, H. Liu, H. Adv. Mater. 27 (2015) 2557–2582.
[5] S. Ananthakumar, J. Ramkumar, S.M. Babu, Renew. Sustain. Energy Rev. 57 (2016) 1307–1321.
[6] J.H. Choy, H.C. Lee, H. Jung, S.J. Huang, J. Mater. Chem. 11 (2001) 2232–2234.
[7] J.N. Díaz de León, V. Petranovskii, J.A. de los Reyes, G. Alonso-Nuñez, T.A. Zepeda, S. Fuentes, J.L. García-Fierro, J. L. Appl. Catal. A Gen. 472 (2014) 1–10.
[8] M.H. Razali, A.F. Mohd Noor, A.R. Mohamed, S. Sreekantan, J. Nanomater. 2012 (2012) 1–10.
[9] L.L. Tan, W.J. Ong, S.P. Chai, A.R. Mohamed, Nanoscale Res. Lett. 8 (2013) 465.
[10] H. Bahruji, M. Bowker, G. Hutchings, N. Dimitratos, P. Wells, E. Gibson, W. Jones, C. Brookes, D. Morgan, G. Lalev, J. Catal. 343 (2016) 133–146.

Hidrotratamiento de aceite de higuerilla utilizando catalizadores sulfurados de NiMo para la obtención de combustibles verdes

R. E. Peralta-Robledo[1], A. Villarreal[1], G. Silva-Oliver[1], S. O. Flores-Valle[2], F. Sánchez-Minero[1,*]

*[1] Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, Zacatenco, C. P. 07738, Ciudad de México, México. * jfsmpipen@hotmail.com*
[2] Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química Industrial, Zacatenco, C. P. 07738, Ciudad de México, México.

Introducción

En la actualidad, el transporte representa al sector que consume una mayor cantidad de energía (1). Las fuentes más importantes para satisfacer la demanda de dicho sector son los combustibles fósiles, el carbón y gas natural. En este sentido, la biomasa representa una alternativa de materia prima para la producción de combustible alterno, siempre que esto no genere problemas alimenticios y de deforestación (2). Consecuentemente, es necesario el uso de aceites vegetales no comestibles, como el aceite de higuerilla, el cual puede ser precursor de la producción de combustibles verdes en el intervalo de combustibles convencionales mediante un hidrotratamiento catalítico (3). Previamente, se ha reportado el estudio del hidrotratamiento del aceite de higuerilla con miras a obtener combustibles verdes (4), en donde fue utilizado un reactor semi batch con un catalizador NiMo/Al_2O_3 sulfurado, en un intervalo de temperatura de 300 a 350°C y 90 bar de H_2. Conforme se incrementó la temperatura de reacción se favoreció la reacción de desoxigenación. Además, a 350°C se obtuvo el mayor rendimiento de diésel verde (82.5%). En otro estudio utilizando aceite de higuerilla como materia prima, se analizó la producción del diésel verde utilizando un reactor continuo de lecho fijo con dos etapas en presencia de un catalizador NiMo/Al_2O_3, alcanzando un rendimiento de diésel verde del orden del 98% (5). Esto indica que los catalizadores sulfurados de NiMo soportados en Al_2O_3 presentan una alta actividad para la producción de diésel. Otro aspecto a considerar es la acidez del soporte, el cual puede jugar un rol importante en la selectividad de la reacción, esperando se forme una mayor cantidad de ligeros cuando se utiliza una zeolita como soporte catalítico. Así, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la acidez que presentan los catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3 y H-ZSM-5 (mezcla mecánica) en el hidrotratamiento de aceite de higuerilla.

Metodología experimental

Los catalizadores NiMo/γ-Al_2O_3, NiMo/H-ZSM-5(30) y NiMo/H-ZSM-5(280), de ahora en adelante denominados NiMo/A, NiMo/Z(30) y NiMo/Z(280), respectivamente, se sintetizaron mediante el método de impregnación incipiente con una relación de Ni/(Ni+Mo)=0.3, utilizando como precursores para el Mo al heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ y para el Ni al nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2.6H_2O$. Después de la impregnación, los materiales se secaron a 100°C por 12 h, para finalmente ser calcinados a 500°C por 4 h. Todos los catalizadores fueron sulfurados *ex situ* utilizando una mezcla de H_2S/H_2 (15 %v/v) a 400°C por 2 h. Concluida la sulfuración de los catalizadores, el hidrotratamiento del aceite de higuerilla se llevó a cabo en un reactor intermitente, sobre un intervalo de temperaturas de reacción de 320, 340 y 360 °C bajo una atmosfera de H_2 (4 MPa) a 1000 rpm y 2 h de reacción. Después de la reacción, la fase líquida orgánica fue recuperada mediante filtración y centrifugación (2000 rpm). La fase líquida orgánica fue caracterizada por espectroscopia infrarroja (IR) y titulación potenciometrica, obteniendo los grupos ácidos que están presentes en la fase liquida, así como su grado de acidez (número acido total).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los espectros del aceite de higuerilla y los productos de la evaluación térmica y catalítica a 360ºC. El espectro infrarrojo del aceite de higuerilla (Figura 1(a)) muestra las bandas características de este compuesto. La banda en la región de 3300 a 3500 cm^{-1} característica de la vibración O-H del ácido ricinoleico (principal componente del aceite de higuerilla), otra banda de menor intensidad en la región de 3000 a 3050 cm^{-1} la cual se asigna a la vibración de los enlaces C=C. En los intervalos de 2800 a 3000 cm^{-1} y 1460 a 1380 cm^{-1}, se observaron las bandas provocadas por las vibraciones C-H de los grupos metilo (CH_3-) y metileno (-CH_2-) respectivamente. En la región de 1700 a 1800 cm^{-1} se localizó la banda característica del grupo carbonilo (C=O). Finalmente, en la región de 1100 a 1240 cm^{-1} se observó un pico, el cual confirma la presencia de la vibración C-O que indica la presencia de ésteres en la estructura del triglicérido (6). En el espectro correspondiente al aceite de higuerilla hidrotratado a 360 °C en ausencia de catalizador (Figura 1 (b)) la banda localizada en 1745 cm^{-1}, señal característica del estiramiento C=O en los ésteres desapareció y apareciendo una banda en 1712 cm^{-1}, asignada a la vibración de estiramiento C=O de los ácidos carboxílicos. La presencia de ácidos carboxílicos en la fase líquida orgánica, es consecuencia de que los triglicéridos se degradaron en ácidos grasos, probablemente a través de la β-eliminación (7). No se observaron las bandas correspondientes a los grupos OH (3300 y 3500 cm^{-1}) y C=C (3008 cm^{-1}), probablemente a consecuencia de que se presentaron durante el hidrotramiento reacciones de deshidratación e hidrogenación, respectivamente.

En las Figuras 1 (c), (d) y (e), que corresponden a las evaluaciones catalíticas se observó que se reduce ligeramente la intensidad de la banda del grupo carbonilo (C=O), lo cual puede deberse a que los catalizadores colaboraron en la desoxigenación del aceite de higuerilla.

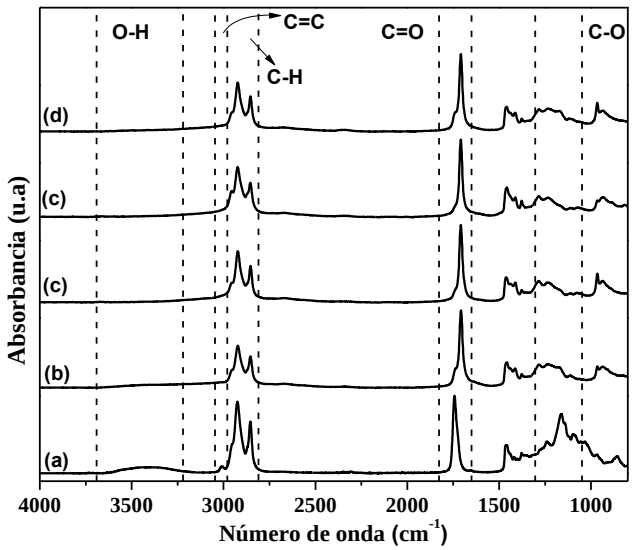


Figura 1 Espectros de IR del aceite de higuerilla (a) y del producto hidrotratado térmicamente a 360 °C (b) y catalíticamente [NiMo/A (c), NiMo/Z(30) (d) y NiMo/Z(280) (e) a 360 °C]

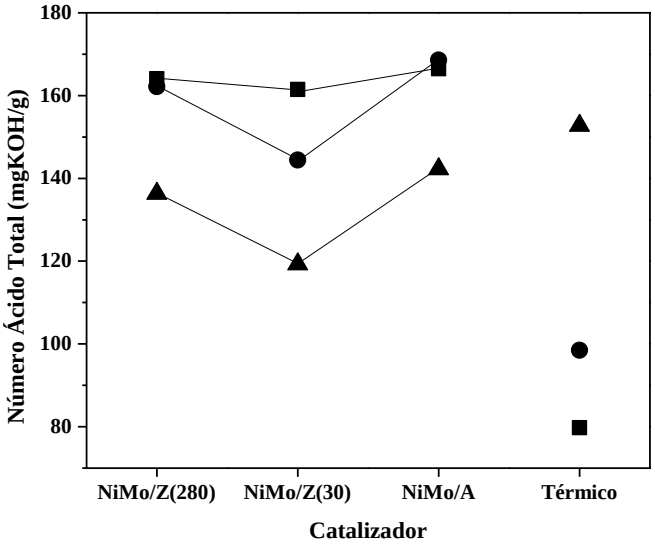


Figura 2 TAN de la fase orgánica obtenida después del hidrotratamiento catalítico y térmico del aceite de higuerilla a diferentes temperaturas de reacción: 320 °C (■), 340 °C (●) y 360 °C (▲)

El efecto térmico favoreció la formación de intermediarios como los ácidos carboxílicos, mientras que el efecto catalítico benefició tanto la formación de ácidos carboxílicos como su desoxigenación, donde el catalizador NiMo/Z(30) presentó la mayor actividad de desoxigenación. Con la finalidad de seguir el grado de desoxigenación del aceite de higuerilla, se evaluó la acidez de los productos líquidos orgánicos formados durante el hidrotratamiento térmico y catalítico del aceite de higuerilla. La Figura 2 muestra el TAN de la fase líquida orgánica obtenida en cada condición de reacción. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de reacción se incrementa la acidez de los productos líquidos. Asimismo, al utilizar catalizador se obtuvo el valor ácido más alto (~ 169 mg KOH/g) en comparación con el efecto térmico. Basándose en los perfiles TAN, se puede deducir que el efecto catalítico en el hidrotratamiento de aceite de higuerilla promovió la formación de ácidos grasos y su consiguiente desoxigenación; siendo el catalizador NiMo/Z(30) el que exhibió la mejor actividad para la formación y desoxigenación de los ácidos carboxílicos.

Conclusiones

El hidrotratamiento de aceite de higuerilla fue estudiado térmica y catalíticamente utilizando catalizadores de NiMo/A, NiMo/Z(30) y NiMO/Z(280). De acuerdo a los resultados, el efecto térmico favoreció la formación de ácidos carboxílicos, mientras que el efecto catalítico benefició la formación de ácidos carboxílicos y su desoxigenación, siendo el catalizador NiMo/Z(30) el que presentó la mayor actividad de desoxigenación durante el hidrotratamiento del aceite de higuerilla.

Agradecimientos

R. Peralta-Robledo agradece al CONACyT por la beca otorgada (N° 274999). A. V. agradece a CONACyT por la beca posdoctoral Fondo SENER-HIDROCARBUROS otorgada para realizar este trabajo.

Referencias

1. S.A. Neves, A.C. Marques, J.A. Fuinhas. Transp. Policy, 59, 64-70 (2017).
2. Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan. Bioresource Technol., 124, 470-477 (2012).
3. N. Arun, R.V. Sharma, A.K. Dalai. Renew. Sust. Energ. Rev., 48, 240-255 (2015).
4. L. Sánchez, B.A. Llano, L.A. Rios. Inf. Tecnol., 28,13-24 (2017).
5. L.M. Orozco, D.A. Echeverri, L. Sánchez, L.A. Rios. Chem. Eng. J., 322, 149-156 (2017).
6. M.V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany. Fuel Process. Technol., 148, 110-116 (2016).
7. R.W. Gosselink, S.A.W. Hollak, S.-W. Chang, J. van Haveren, K.P. de Jong, J.H. Bitter, D.S. van Es,. ChemSusChem 6, 1576-1594 (2013).

Synthesis and characterization of TiO_2-Sn-Eu thin films for photocatalysis.

Jessica Ivone Martínez Peña[1,2], Dora Alicia Solís Casados[1*], Luis Escobar-Alarcón[3], Susana Hernández López[4]

[1]*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM. Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco C.P. 50 200 Toluca Estado de México, México.*
[2]*Maestría en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esquina Paseo Tollocan S/N, Toluca Estado de México, México, C.P. 50000.*
[3]*Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, Edo. de México, Méx.*
[4]*Univerisdad A[1]Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, LIDMA*
**solis_casados@yahoo.com.mx*

Introduction

Environmental pollution has become a critical issue for society. In the case of water pollution, advanced oxidation processes (AOP) have been investigated to remove the pollutants contained in wastewater. Heterogeneous semiconductor photocatalysis is a promising technology for the degradation and also mineralization of organic pollutants by using natural or artificial light source. The most commonly semiconductor used is the titanium oxide TiO_2 due to its high oxidative potential, chemical stability, availability and its relatively low price [1] [2] [3]. However, the wide band gap close to 3.2 eV, only absorbing the UV light of $\lambda < 387$ nm, and the fast recombination of photoinduced electrons and holes result in a low photocatalytic efficiency, which limits the practical application of TiO_2. To reduce recombination of photogenerated electrons and holes, and to extend its light absorption towards the visible region, transition metal cations have been used as a dopant agents of the titania.

In the last few years, there are some research work about doping elements, focusing on transition metal ions [4]. Amongst the most interesting transition metals is the Sn [5]. Besides, it has been proved that Eu ion, as one of the rare earth metals, has the ability to enhance the photocatalytic activity of titania, because of the electrons trap effect [4]. The main aim of the work is the synthesis and characterization of TiO_2 thin films doped with Sn and Eu for photodegradation of the sodic naproxene.

Experimental

The TiO_2-Sn-Eu thin films were prepared by the spin coating technique, depositing a jellified solution obtained by sol-gel technique. A sol was prepared mixing 10mL of 2-propanol with 1mL of titanium isopropoxide, stirred for 1 h. Tin (IV) chloride pentahydrate and europium nitrate hydrate were added slowly under stirring to obtain theoretical amounts of 20 wt.% of SnO_2 and 0, 5, 10, 15, 20 wt. % of Eu_2O_3 respectively. Afterwards, 1mL of nitric acid was added drop to drop for gelling. The precursor solution was deposited layer to layer by the spin coating technique onto glass substrates. The samples were thermally treated at 450°C and maintained isothermally for 2h to form a crystalline thin film.
The pure TiO_2 thin films were prepared by the similar method. Atomic composition was determined by x-ray photoelectron spectroscopy, also the chemical state is being analyzed to understand the interaction between elements. Infrared spectroscopy analysis were performed to corroborate the elimination of organic compounds in the synthesized material and Raman spectroscopy to study the structural characteristics of the thin films. Some test about catalytitc activity are in process to evaluate the photocatalytic degradation of sodic naproxene with this catalysts.

Results and Discussion

Atomic content of Europium was determined by XPS analysis, obtaining 0.72 to 2.27 % at of Eu; infrared spectra reveal the appearance of a band corresponding to the Ti-O bond, there are no bands attributed to the presence of organic compounds due to the precursors used in the synthesis. From analysis of Raman spectra (Figure 1), it was observed that pure TiO_2 films have Raman bands located at 142, 195, 396, 516 and 637 cm^{-1} that correspond to anatase crystalline phase, the addition of Sn results in a sample composed of anatase / rutile crystalline phases with the appearance of two peaks at 436 and 610 cm^{-1}; on the other hand, with the addition of Eu, the spectra suggest the formation of an amorphous lattice, which could be attributed to the difference in sizes of Ti and Eu ions. As Eu is larger than Ti, the incorporation of this rare earth metal into the crystalline lattice of the material is probably that causes a distortion of it. Some complementary characterization and photocatalytic tests are under process.

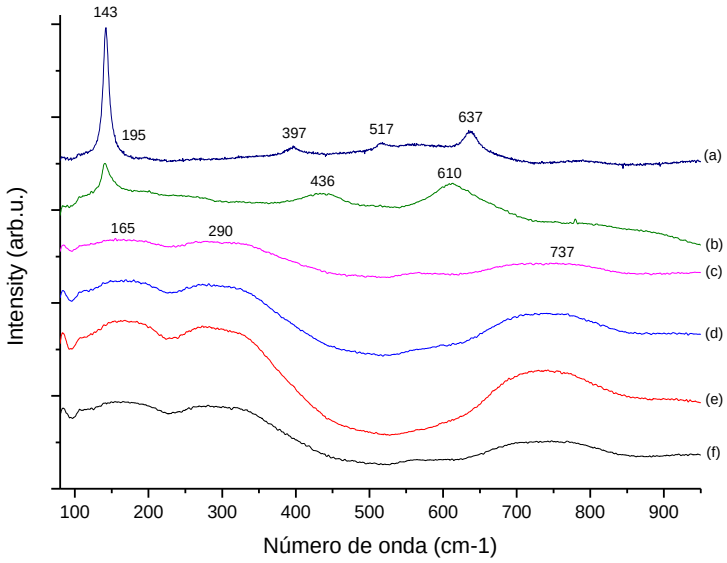


Figure 1. Raman spectra for the (a) TiO_2, (b) Eu/Sn-TiO_2 0%, (c) Eu/Sn-TiO_2 5%, (d) Eu/Sn-TiO_2 10%, (e) Eu/Sn-TiO_2 15%, and (f) Eu/Sn-TiO_2 20% photocatalysts.

Conclusions

TiO_2-Sn-Eu thin films were deposited onto glass substrates. The incorporation of tin into the lattice promotes the change into the proportion of anatase / rutile crystalline phases; while the addition of Eu probably causes a distortion of the atomic lattice by the difference in sizes of Ti and Eu ions, as suggested by the amorphous Raman spectra.

Acknowledgment

D. Solis thanks to the SIEA UAEM for the financial support through the 4488 UAEM Project. Authors thanks for the technical assistance of LIA Citlalit Martinez, M en C Alejandra Nùñez, M en C Lizbeth Triana, Dr Ubaldo Hernandez, Dra. Melina Tapia and M en C Nieves Zavala. J.

References

[1] M. Giarola et al., Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 81 (17),1–7, (2010).
[2] S. Yao, C. Sui, and Z. Shi, Journal of Rare Earths, 29 (10), 929–933, (2011).
[3] C. M. Malengreaux et al., Journal of Alloys and Compounds, 691, 726–738, (2017).
[4] D. Chen, Q. Zhu, Z. Lv, X. Deng, F. Zhou, and Y. Deng, Materials Research Bulletin, 47 (11), 3129–3134, (2012).

Modelado de un reactor tubular de lecho fijo para obtener hidrógeno por reformado de etanol con CO_2 usando un catalizador de Ni-Co-Ex-Hidrotalcita-WOx

Iván Ramos[1], José L. Contreras[1,*], A. Hernandez[1], Israel Pala Rosas[2], Beatriz Zeifert[2], Arturo Pallares[1], Jennipher Perez[1] y José Antonio Colín L.[1]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Energía, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, C.P. 02200, Ciudad de México, México.
[2] Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. San Pedro Zacatenco, C.P.07738, Ciudad de México, México.

**Correspondence author: jlcl@correo.azc.uam.mx*

Introducción

Se han implementado distintos métodos de mitigación para el CO_2, que incluyen la mejora en eficiencia energética de plantas, así como la optimización de los procesos productivos, el desarrollo de biocombustibles, la energía nuclear, las fuentes de energía renovables, la mejora de sumideros biológicos y otros [1].
Por otra parte el hidrógeno es la solución para eliminar los gases de efecto invernadero, para lo cual la reformación catalítica de alcoholes ya sea en presencia de bajas concentraciones de O_2 o el reformado seco con CO_2 es otra opción.
La mayor parte de hidrógeno obtenido a nivel industrial, viene de la reformación catalítica de gas natural, Actualmente se ha despertado un gran interés por obtener H_2 de esta forma, así como del uso de catalizadores que puedan abatir las condiciones tan severas de operación [2].
Entre los metales activos usados para el proceso de reformación de alcoholes o hidrocarburos, se tienen los metales nobles como Rh, Pt, Pd, Os, Ir, Ru. Los cuales son caros, sin embargo metales como: Ni, Co, Cu, Fe, Zn, tienen buena selectividad hacia el H_2. Resulta una opción atractiva el uso del CO_2 como reactivo, para obtener H_2 el cual posee un costo alto a nivel industrial, y es una alternativa prometedora contra el uso de combustibles fósiles.

Metodología

El estudio inicial se llevó a cabo en un reactor catalítico diferencial de lecho fijo. Se usó un catalizador de 10%Ni-4%Co-Exhidrotalcita en polvo (US mesh 100) y se evalúo con un barrido de temperaturas desde 600°C hasta 750°C, con una relación de alimentación CO_2/Etanol de 1.5 [3], a una presión total de 1 atm y un GHSV de 2370 h^{-1}. Se usó un flujo de CO_2 de 60ml/min, y un peso de catalizador de 0.1 g, Esto es un reactor de acero al carbón de 8mm de diámetro y 35cm de longitud. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases (Varian 3380®) y por conductividad térmica (Gow Mac 550®). Para el estudio de reactor integral, se utilizó un reactor como el mostrado en la Figura 1 de acero inoxidable de ¾ pulg. de diámetro interno, con 5 puertos de análisis en dirección axial y un termopar deslizante que se desplazó dentro de un termoposo en dirección axial. Los productos de reacción fueron analizados durante la reacción.

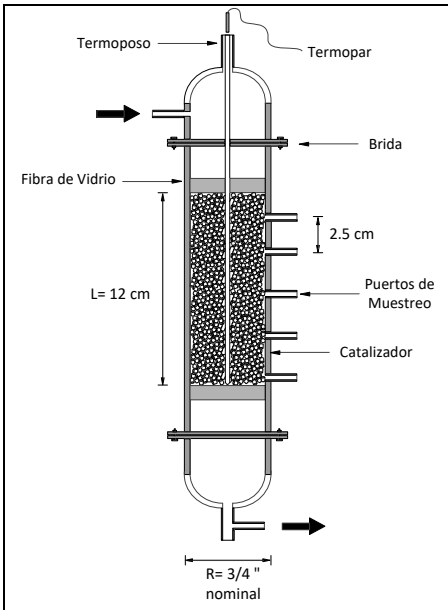


Figura 1. Reactor catalítico con 5 puertos de muestreo y el termopar deslizante en dirección axial.

El reactor se empaco con el mismo catalizador promovido por un binder compuesto por gel de SiO_2 y Al(OH)O en proporciones definidas [3] con lo que se sintetizaron pellets de 1/8 de pulg. con alta resistencia térmica y mecánica.
La ecuación de balance de masa del etanol es la siguiente:

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{\mathcal{D}_e}{u}\left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial x}{\partial r}\right) - \frac{\partial x^2}{\partial z^2} - \frac{\rho_B \boldsymbol{r}_P}{\frac{G}{PM} y_{A0}} = 0 \qquad (1)$$

Condiciones frontera:

$$\frac{\partial x}{\partial r}(0,z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{en} \quad 0 \le z \le L \qquad (2)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r}(R,z) = 0, \quad r = R \quad \boldsymbol{en} \quad 0 \le z \le L \qquad (3)$$

La ecuación de balance de calor del reactor es la siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{G\, C_p}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) - \frac{\partial T^2}{\partial z^2} + \frac{\rho_B\, \Delta H\, \boldsymbol{r}_P}{G\, C_p} = 0 \qquad (4)$$

Condiciones Frontera:

$$T(r,0) = T_0, \quad z = 0 \quad \text{en} \quad 0 \le r \le R \qquad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0,z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{en} \quad 0 \le z \le L \qquad (6)$$

$$U(T_w - T_s) = -K_{eff}\frac{\partial T}{\partial r}\Big]_W \quad r = R_i \quad 0 \le z \le L \qquad (7)$$

Las propiedades de trasporte, tales como la difusividad efectiva y la conductividad térmica efectiva, fueron calculadas [3]. La resolución de las ecuaciones diferenciales se llevo a cabo por el método de diferencias finitas y la solución de las ecuaciones algebraicas fue hecha

Se utilizó una ecuación de ley de potencias para la representación cinética de los datos de reactor diferencial.

$$-r_A = K\, p_{C_2H_6O}^{\alpha} p_{CO_2}^{\beta}$$

Los valores de las constantes fueron determinados experimentalmente desde 500°C hasta 700°C.

Después de discretizar las ecuaciones, se resolvió este pro-blema de valores en la frontera, usando MATLAB® mediante el comando fsolve.

r_P *Velocidad total de reaccion* $\left(\frac{mol}{Kgmol.s}\right)$
$\rho_B =$ *Densidad del lecho catalítico* (kg/m^3)
$u =$ *Flujo superficial en la dirección axial* (ml/s)
$D_e =$ *Difusividad efectiva* (m^2/s)
$G =$ *Gasto másico superficial* $(kg/m^2 s)$
$PM =$ *Masa molar prom. de la mezcla inicial* (kg/mol)
$y_{A0} =$ *Fracción mol del reactivo limitante*
K_eff=Conductividad térmica efectiva (W/m K)
G=Gasto másico superficial (kg/m^2 s)
Cp=Capacidad calorífica de la mezcla alimentada (J/mol K)
ΔH=Calor de reacción (J/mol K)
U=Coeficiente global de transferencia de calor (W/m^2 K)

Resultados.

Las conversiones experimentales como las calculadas demuestran la consistencia del modelo desarrollado (Figura 1), también derivado del balance de calor se observan los perfiles de temperatura en forma axial y radial al reactor para cuando se alimenta la alimentación a 600 °C. Se obtuvieron resultados tanto a 500 °C como a 700 °C y en todos los casos el error obtenido para los perfiles de conversión fue menor al 8%. También se obtuvieron los perfiles de selectividad a H_2, CO_2 y CH_4 en función de la longitud del reactor. Se obtuvieron conversiones de H_2 a la salida del reactor de 82.5%, de CO fue de 17% y de CH_4 fue de 0.5% cuando la temperatura fue de 700 °C.

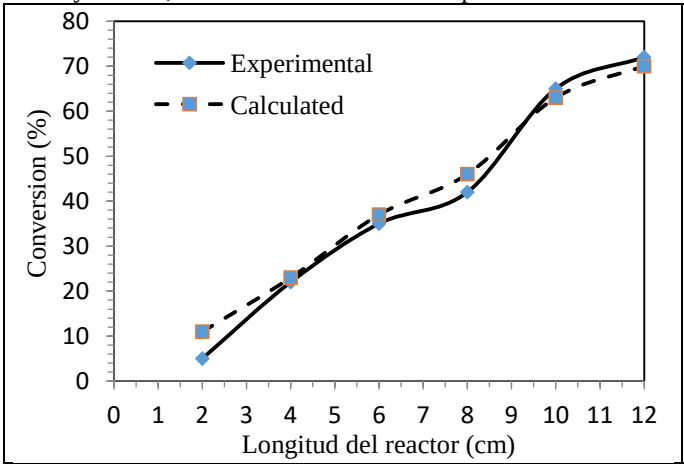


Figura 2. Comparación entre la conversión experimental a la calculada con el modelo a 600 °C.

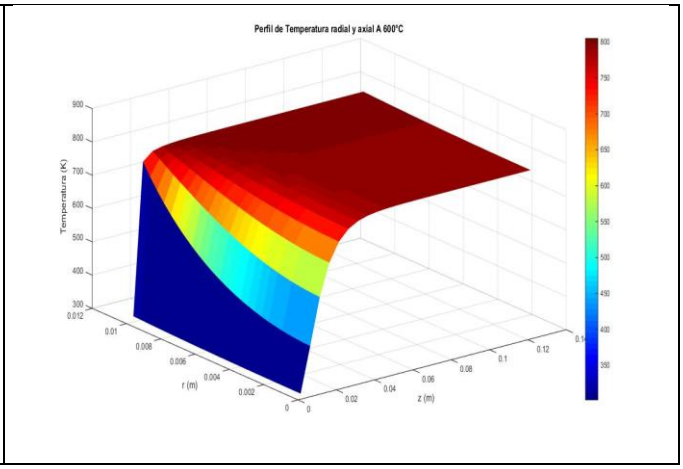


Figura 3. Perfil de temperaturas del reactor cuando la temperatura de la alimentación fue de 600 °C.

Conclusiones

Se evaluó un catalizador de 10%Ni-4%Co-Exhidrotalcita-WOx promovido con SiO_2-Al_2O_3 en su resistencia mecánica y su desempeño en un reactor tubular. Se modelo el reactor integral calculando las propiedades de transporte y se integró la ecuación cinética obtenida experimentalmente, resultando perfiles de conversión con menos de 8% de error. Se determinó la selectividad a H_2, CO y CH_4 en función de la longitud del reactor para 500 °C, 600 °C y 700 °C.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, por el soporte de recursos de investigación y a la beca de estudios de Maestría en Ingeniería de Procesos del CONACYT que recibió Iván Ramos.

Referencias

1. Programa de la ONU del Medio Ambiente (PNUMA), GEO-5, Cap. 2; Atmósfera Edit. Novo México pag. 32 (2011).
2. T. LeValley, Energy p. 261-27(2015).
3.- Iván Ramos Sánchez, Modelado de reactor de lecho fijo para la reformación de etanol con CO_2, Tesis de Maestría, CBI Universidad Autonoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México, México (2018).

Synthesis by sol-gel of SnO_2/TiO_2 semiconductors for photooxidation of arsenic in aqueous solution

Michelle Navarrete[1*], Sandra Cipagauta[2] , Ricardo Gómez[3]

[1] *Depto. de Química, Área de Catálisis, Grupo ECOCATAL, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No 186, 09340 Ciudad de México, México*
[2] *Cátedra CONACYT - Grupo ECOCATAL, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No 186, 09340 Ciudad de México, México*

**e-mail del autor de correspondencia: michellenavarrete@live.com*

Introduction

The contamination of water by arsenic is currently considered a global problem, due to its toxic properties and for being responsible for a disease known as chronic endemic regional hydroarsenicism (HACRE). The predominant species in natural waters are As (III) and As (V). As (V) can be removed efficiently by common methods, however, the removal of As (III) by such processes can be quite variable[1].

This work presents the synthesis of TiO_2 doped with tin oxides (1, 3 and 5 wt.%TSn) and the study of its photocatalytic properties in the oxidation of arsenic in aqueous solution (40 ppm, pH=7). The semiconductors were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen (N_2) adsorption, UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL) analysis.

Experimental

The semiconductors were synthesized from a mixture of titanium n-tetrabutoxide [$Ti(OBu)_4$] with butanol in relation to 1:30 and 0.5 ml of nitric acid, keeping stirring for 2 h, after the solution was hydrolyzed with a mixture of ethanol-water (1: 1), leaving in aging for 24 h. After aging, a solution of tin nitrate [$(Sn(NO_3)_3$] and ammonia was added dropwise to the xerogel, finally the materials were washed, dried at 100 °C and finally calcined at 500 °C /4 h. The photocatalytic oxidation was carry out in a quartz reactor, using 250 mg of the photocatalyst suspended in 250 mL of the arsenic solution. A mercury lamp was used as a light source (I_0=125W). Changes in the concentration of arsenic after photooxidation were measured by UV-visible spectrophotometry using the molybdenum blue technique[2].

Results

The XRD patterns of the prepared TSn nanomaterials are shown in Fig. 1. The pure TiO_2 consists of anatase phase, matching very well with the specification of the peaks at 2θ=25.3°, 37.9°, 48.0°, 54.6° and 62.8°, corresponding to the lattice planes (101), (004), (200), (105 and 211) and (204) of the anatase phase of TiO_2. In the semiconductors of SnO_2/TiO_2, the characteristic peaks of the anatase phase were also observed, however it is not possible to observe any diffraction peak of the SnO_2 probably because this type of oxides tends to form mixtures of crystalline structures

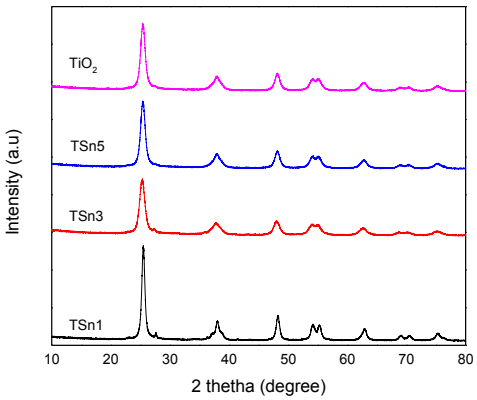


Figure 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of titanium oxide (TiO_2), TSn1, TSn3 y TSn5 photocatalysts.

Table 1. Optical properties of all TiO_2 samples

Material	Band gap (eV)
TiO_2	3.16
1%SnO2/TiO_2	3.06
3%SnO2/TiO_2	3.01
5%SnO2/TiO_2	3.13

Varying pH values between 5.0 and 7 did not show any significant influence on As(III) oxidation, however, the formation of As(V) was the highest at pH 7. The band gap (Table 1) was calculated by Kubelka-Munk equation from the absorbance spectra, obtaining an Eg of 3.06, 3.01 and 3.13 eV for materials 1, 3 and 5% SnO_2/TiO_2. We are in process for the final results of the photocatalytic oxidation As (III) with the different materials.

Conclusions

The results of the present study reveal that oxidation was achieved within the first 30 min in the case SnO_2/TiO_2 materials showing that it has a better efficiency than pure TiO_2.

Acknowledment

Michelle Navarrete acknowledges the financial support of CONACYT through the PhD scholarship, number 590050. Also, the authors would like to thanks to the project CB-2015-01 256410 Synthesis of hybrid Materials granted by CONACyT. Materials for Alternative energies. SEP-Profides 2018, UANL-UAM.

References

1. M.A. Ferguson, M.R. Hoffmann, J.G Hering. Environmental Science & Technology **39**, p.39, 1880-1886 (2005).
2. M. Bissen, M.M. Viellard-Bardon, A.J Schindelin, F.H. Frimmel. *Chemosphere* **44**, p.751±757 (2001).

EFFECTIVE ELECTRON–HOLE SEPARATION OVER N-DOPED TIO_2 MATERIALS FOR IMPROVED PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF 4-NITROPHENOL USING VISIBLE LIGHT.

Luis A. May-Ix[1], Alberto Estrella-González[1], Sandra Cipagauta-Díaz[2]*, Michelle Navarrete[1] and Ricardo Gómez[1].

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Catálisis, Grupo ECOCATAL, Av. San Rafael Atlixco No 186, C.P. 09340, Ciudad de México, México.

[2]Cátedra CONACyT, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Catálisis, Grupo ECOCATAL, Av. San Rafael Atlixco No 186, Ciudad de México 09340, México

Introduction

In the last decades, titanium dioxide (TiO_2) is the most widely used photocatalyst in environmental purification, due to its optical and electronic properties, high stability, low cost and non-toxicity [1]. However, TiO_2 can only be activate by UV irradiation less than 400 nm (Eg =3.2 eV), therefore it is desirable to develop a new materials that efficiently absorbs visible light, which belongs the main part of the solar spectrum.

In this work, synthesis of TiO_2 doping with nitrogen using ethylenediamine as a nitrogen source was carried out through a simple microwave assisted sol-gel method to improve the photocatalytic activity in the visible range. The adopted synthesis route ensures not only the successful fabrication of N-TiO_2 nanostructures but also microwave irradiation can transferring energy and heat the reactant to a high temperature in a short time with little energy cost. UV results indicate the N-doped TiO_2 catalysts exhibit significantly increased absorption of visible light ($\lambda > 400$ nm) and present higher photocatalytic activity than the TiO_2 photocatalyst in the photoreduction process of 4-NP to its corresponding 4-AP using visible light irradiation.

Abstract

In order to effectively utilize visible light in reductions photocatalytic reactions, we have developed N-doped TiO_2 particles, using microwave-assisted sol-gel method at low temperature using titanium butoxide and ethylmethylamine, as precursors. Structural studies show anatase phase in the undoped titania and N-doped titania samples. Transmission electron microscopy reveals that the particle size is in the range of [2]. nm for the undoped TiO_2 but only 19-21 nm for N-doped TiO_2. Under visible light irradiation the undoped TiO_2 do not show significant photocatalytic activity, as expected; however, the samples N-doped TiO_2 show strong absorption for visible light and high activities for reduction of 4-nitrophenol in aqueous solution under irradiation at wavelengths longer than 400 nm. Based on the XPS data, the N atom replacing the oxygen atoms in the TiO_2 crystal lattice to form an N–Ti–N bond.

Experimental

Synthesis of N-doped TiO_2

N-doped TiO_2 samples were prepared with different nitrogen amount by in situ microwave-assisted sol-gel method. In a typical procedure, a specific amount of titanium butoxide (Aldrich 98%) was dissolved in butanol (J.T. Baker 99.4%) and mixed in a glass flask for 1 h at 40 °C. Ethylenediamine ($C_2H_8N_2$ Aldrich 99%) was used as a hydrolysis catalyst and nitrogen precursor. Two different solutions were prepared by varying ethylenediamine content in order to obtain TiO_2 with different nitrogen content (0.5 and 1% wt.). Each of these solutions were maintained at 70 °C under vigorous stirring for 3 h, after this period, a mixture of distilled water and ethanol (20 mL) was added dropwise to the aqueous solutions with vigorous stirring. The obtained sol was transferred into glass reactor and then put into an automated microwave system (Discovery-S, CEM Inc, 300 W, 2.45 GHz) and treated for 60 min at 200 ◦C. The alkoxide: water: alcohol molar ratio was 1:12:40, respectively. After the obtained sample was dried at 80 °C for 12 h. The resulting materials were calcined at 500 °C for 5 h with a heating ramp of 1°C/min. The calcination temperature was obtained from previous study [3]. The catalysts focused were labeled: TiEN*0.5 and TiEN*1, the digit are related with the nitrogen percentages. Sol-gel TiO_2 was synthesized in a similar way without N (reference material).

Results and Discussion

X-Ray diffraction

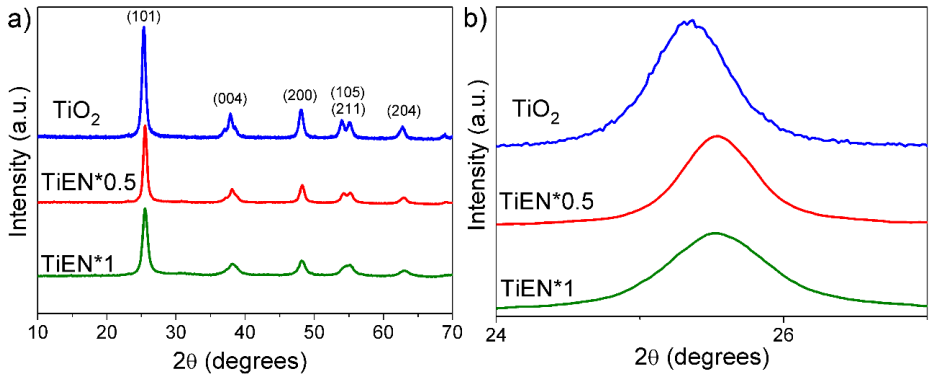


Fig. 1 a) XRD patterns and b) broadening of the (101) diffraction peak of TiO_2, TiEN*0.5, and TiEN*1.

The peak positions in the XRD patterns in Figure 1A identify with the anatase phase of TiO_2, of the samples TiO_2, TiEN*0.5 and TiEN*1. The observed patterns corresponding to the peaks at 2θ angles of 25.4° (101), 37.8° (004), 48.1° (200), 53.9° (105), 55.1° (211) and 62.6° (204) [4].Clearly, the full width at half-maximum (fwhm) for pure TiO_2 is considerably smaller as compared to the peaks for N-doped TiO2. The crystallite size can be estimated using the Scherrer formula. For undoped TiO_2, the crystallite size is ∼14 nm and for the N-doped is ∼12 nm and ∼11 nm after heat treatment at 500 °C in air for 24 h for TiEN*0.5 and TiEN*1 respectively.

Table 1. Textural and optical properties of all TiO_2 samples

Photocatalyst	S_{BET} (m^2/g)	Eg (eV)
TiO_2	51 ± 05	3.2
TiEN*05	102 ± 0.9	2.95
TiEN*1	89 ± 0.7	2.98

As show in the table 1 the specific surface area for TiO_2 is 51 m_2g^{-1}, when nitrogen is incorporated in the samples the specific surface areas of these materials increases to 89 and 102 m2g-1 for TiEN*1 and TiEN*0.5, respectively. The energy band gap (Eg) of all materials was estimated from the tangent line in the plot of the square root of modified Kubelka-Munk function F(R) against photon energy. The estimated band gap energy for TiEN*0.5 and TiEN*1 are 2.95 and 2.91 eV, respectively, which are much smaller than that of TiO2 (3.2 eV).

Conclusions

It is shown that good-quality N-doped titania nanoparticles exhibiting visible light photoreduction can be synthesized at low temperature by microwave-assisted sol-gel method. The XRD and XPS analysis confirmed the presences of N in the N-doped TiO_2 particles. The Ndoped samples showed strong absorption of visible light up to 550 nm as result of the doped N species and doping- induced oxygen vacancies.The obtained N doped samples exhibited improved photocatalytic activity in the reduction of 4-NP under visible light irradiation about 4 times higher compared with bare TiO_2.

References

1. Y.-H. Chiu, Y.-J. HsuNano Energy, 31 (2017) 286-295.
2. C. Castañeda, F. Tzompantzi, R.J.J.o.S.-G.S. Gómez, 80 (2016) 426-435.
3. C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, Chemical Physics, 339 (2007) 44-56.
4. J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, , 120 (2008) 1790-1793.

Efecto del precursor en la actividad fotocatalítica de nanovarillas de dióxido de titanio obtenidas por método químico

José Angel Méndez González[1], Mayra Angélica Alvarez Lemus[1*] , Rosendo López González[1], Cinthia García Mendoza[1], Dora María Frías Márquez[1], Patricia Quintana Owen[2]

[1] Laboratorio de Nanotecnología, Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Km 1 Carr. Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, CP86690, Cunduacán, Tabasco, México.
[2]Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida, AP. 73 Cordemex, 97310, Mérida Yucatán, México

**e-mail del autor de correspondencia: mayra.alvarez@ujat.mx*

Introducción

La Fotocatálisis Heterogénea (FH) es uno de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) que más ha sido explorada en las últimas dos décadas, ya que ha mostrado ser eficiente para la remoción de contaminantes recalcitrantes en agua. El dióxido de titanio sigue siendo el semiconductor más usado debido a su disponibilidad, bajo costo y buena respuesta a la radiación UV; pero a pesar de ello, muestra desventajas como su baja capacidad de adsorción asociada con la relativamente baja área superficial. Debido a esto, se han reportado diversas estrategias para modificar el TiO_2 e incrementar así su eficiencia fotocatalítica.
En años recientes, la obtención de diferentes nanoestructuras de TiO_2, ha llamado la atención para aplicaciones fotocatalíticas (1), ya que al ser fabricados en forma de nanovarillas, nanoalambres o nanotubos, se logra incrementar el área superficial y se disminuye la recombinación del par electrón-hueco. La metodología y los parámetros de síntesis, pueden llegar a influir en las propiedades de las nanoestructuras. En el presente trabajo, se evaluó el efecto del precursor de TiO_2, en la obtención de nanovarillas a partir del método hidrotermal (2), empleando TiO_2 obtenida por el método sol-gel y TiO_2 comercial (P25); adicionalmente, se evaluó su actividad fotocatalítica frente al azul de metileno, anaranjado de metilo y 4-nitrofenol.

Metodología experimental

Síntesis del TiO_2. Se empleó n-butóxido de titanio, butanol y agua**,** las relaciones molares empleadas fueron 1:8 (alcóxido:agua), el gel se obtuvo a temperatura ambiente, y se secó a 73°C durante 12 h. El polvo obtenido se calcinó a 500°C durante 4 h, a 2°C/min.
Tratamiento hidrotermal. En un reactor de teflón, se colocó 1g del TiO_2 (sol-gel o P25), se le adicionaron 50 mL de una solución 10M de NaOH y se mantuvo en una autoclave a 110°C por 24 h, con agitación. Posteriormente se separó el sobrenadante mediante filtración y se realizaron lavados con una solución 0.01 M de HCl hasta que le pH del lavado fuera cercano a 7 y se enjuagó con agua desionizada. Los materiales se secaron a 60°C por 8 h y se etiquetaron como n-TiO_2-SG y n-TiO_2-P25. De cada una de estas muestras se tomó una parte y se calcinó a 400°C durante 4 h (2°C/min). A éstas últimas muestras se les etiquetó como n-TiO_2-SG-400 y n-TiO_2-P25-400.
Caracterización de las nanovarillas. La identificación de las fases cristalinas de los materiales se realizó mediante difracción de Rayos-X, en un equipo DR-8 Advance (Bruker), se empleó la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X para determinar las especies de Titanio presentes en las muestras, empleando un equipo K-Alpha Surface Analysis (Thermo Fisher Scientific), la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se realizó con un espectrofotómetro Nicolet Is-50 FT-IR, el área superficial, tamaño y distribución de poro se determinaron en un equipo Autororb IQ-AG (Quantachrome) usando N_2; la determinación de la morfología y tamaño de partícula se observaron por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM -7600, JEOL) y de transmisión de alta resolución (JSM-2100 Electron Microscope operated at 200 kV). La determinación de la energía de banda prohibida se realizó empleando el método de Kubelka-Munk a partir de los espectros de reflectancia difusa obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis 2600 (Shimadzu) con esfera de integración.
Test Fotocatalítico. Se realizaron pruebas de degradación de azul de metileno, fenol y 4-nitrofenol empleando una lámpara UV (254 nm), 100 mg de catalizador y 100 mL de solución con contaminante. La evolución de la disminución de la concentración del compuesto se monitoreó mediante espectroscopía UV-Visible y las respectivas curvas de calibración.

Resultados y Discusión.

Mediante difracción de Rayos-X, se observe que en la muestra sin calcinar a base del TiO_2 comercial, se obtiene titanato de hidrógeno y se conservan restos de sodio, mientras que la muestra cuyo precursor fue el TiO_2 sol-gel, se detectó la presencia de anatasa. La calcinación indujo a la formación de anatasa en ambas muestras. En los cuatro materiales se observó la formación de nanovarillas, las longitudes aproximadas de 100 nm y diámetros de alrededor de 20 nm se confirmaron para los

materiales sin calcinar, mientras que al calcinar las longitudes se vieron ligeramente disminuidas. Los valores de Eg calculados para los materiales y el área superficial específica se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores calculados de energía de banda prohibida y área superficial específica.

Fotocatalizador	Eg(eV)	$S_{BET}(m^2/g)$
TiO_2-SG	3.10	37
TiO_2-p25	3.20	50
n-TiO_2-SG	3.21	207
n-TiO_2-P25	3.25	277
n-TiO_2-SG-400	3.10	95
n-TiO_2-P25-400	3.10	89

Respecto a la caracterización por infrarrojo, los materiales mostraron ligeras diferencias en función del precursor y de la temperatura de tratamiento (Figura 1).

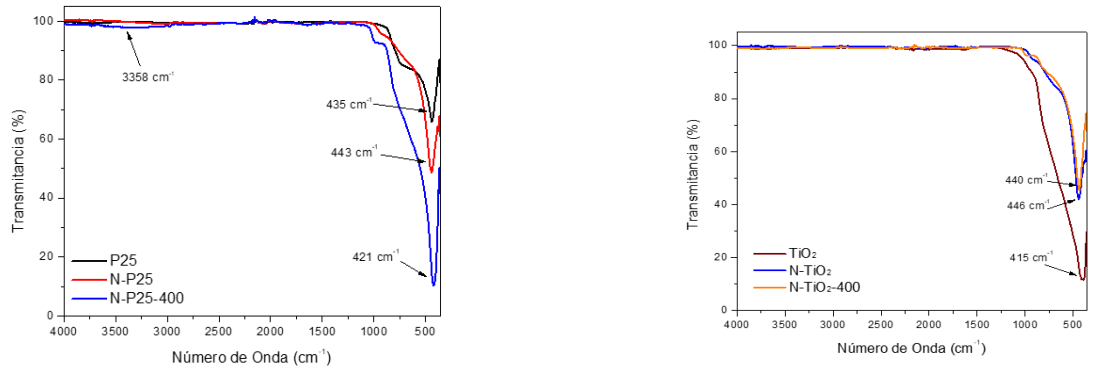


Figura 1. Espectros infrarrojo de los materiales precursores, tratados y tratados-calcinados.

El n-TiO_2-SG mostró una alta capacidad de adsorción para el azul de metileno, tanto para 25 mg (Q=51.8) como para 50 mg de catalizador (Q=35.9), para el caso del fenol, el n-TiO_2-P25 mostró una degradación del 100% después de 3 h mientras que el sol-gel alcanzó a degradar un 60% en el mismo tiempo. En la prueba de nitro fenol, el n-TiO_2-SG-400 mostró actividad reduciendo el contaminante arriba del 30% en 2 h, lo cual es notable, porque este material mostró capacidad de oxidación y reducción.

Conclusiones

Se obtuvieron naoestructuras de TiO_2 homogéneas, y se observó que al emplear como fuente de TiO_2 un material sintetizado por sol-gel, le confiere al fotocatalizador propiedades oxidantes y reductoras bajo la acción de la radiación. Por tanto, estos materiales pueden tener mayor aplicación al tener ese carácter bifuncional.

Agradecimientos

Al laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del CINVESTAV-Unidad Mérida, a la UJAT y al Ing. S.García López por su apoyo en las mediciones del HRTEM.

Referencias

(1) H. Wang,; Z Guo,.; S. Wang,; W. Liu, One-dimensional titania nanostructures: Synthesis and applications in dye-sensitized solar cells. Thin Solid Films. 2014, 558, 1–19.

(2) H. Ou,;, S. Lo Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment : Fabrication , Modification , and Application. 2007, 58, 179–191.

Foto-oxidación de etilentiourea mediante nanotubos de TiO_2

Fabiola Elizabeth Gil Romero[1], Ildefonso Zamudio Torres[1*], Eduardo Baltierra Trejo[2], Erik Ramírez Morales[3], Lizeth Rojas Blanco[3], Germán Pérez Hernández[3], Luis Lartundo Rojas[4].

[1]*Universidad Autónoma de Guadalajara – Campus Tabasco. Km. 3.5, Prolongacion Paseo Usumacinta, Fracc. El Country, 86039 Villahermosa, Tab.*

[2]*CONACyT-Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Remediación, División Académica de Ciencias Biológicas, Carretera Villahermosa-Cárdenas km 0.5, Villahermosa, Tabasco 86150, México.*

[3]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco – Unidad Chontalpa. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Col. Magisterial, C.P 86040 Villahermosa, Tabasco, Mexico*

[4]*Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnica Nacional. Av. Luis Enrique Erro s/n, Nueva Industrial Vallejo, 07738 Ciudad de México, CDMX.*

**zit408@msn.com*

Introducción

Uno de los principales productos de la hidrólisis y fotólisis del etilen-bis-ditiocarbamato (EBDC) o Mancozeb, es la etilentiourea (ETU), compuesto orgánico de azufre, del cual se ha reportado su efecto carcinógeno, teratógeno, inmunotóxico y mutagénico [1,2].

En la bibliografía existen diferentes métodos para la degradación del ETU, entre los que destacan degradación microbiana [3], ozonización [4], oxidación mediante el proceso fenton [5]. En este trabajo se plantea el uso de un fotocatalizador crecido sobre una superficie de Ti, estas superficies tienden a destacar por tres principales aspectos: (1) alta densidad de centros activos para reacciones foto-catalíticas, (2) mejor captación de luz debido a la reflexión de la luz y la dispersión debido a los poros, (3) se facilita su recuperación y reutilización después de cada ciclo de proceso fotocatalítico [6]. Es por ello que se plantea la aplicación de nanotubos de TiO_2 obtenidos por anodizado, los cuales podrían favorecer la oxidación de la molécula de etilentiurea.

Metodología experimental

Para la obtención del fotocatalizador se lleva a cabo el anodizado de Ti en un electrolito orgánico, compuesto de etilenglicol 98% V/V, H2O 2% V/V, y NH4F 0.3 % P/P. Como ánodo y cátodo se utilizaron placas de Ti. Se aplicó una rampa de voltaje de 6 V cada minuto, hasta alcanzar 60 V. El tiempo total empleado fue de 2 h. Durante todo el proceso de anodizado se dosificó agua, a una razón de 0.15 mL/s, para mantener la saturación de O_2 en solución. Lo anterior tuvo como objetivo que la hidrólisis del agua se llevara a cabo y continuar con el proceso de oxidación por más tiempo. Posterior a la obtención del anodizado, las placas son tratadas térmicamente a 480 °C, para alcanzar la fase anatasa del TiO_2. Proceso ya reportado por autores de este trabajo.[7,8]

Las pruebas de degradación se basaron en la preparación de una solución de ETU 20 mg L^{-1}. Posteriormente, se introdujeron 18 cm^2 de superficie anodizada de Ti en la solución de ETU y posteriormente, se iluminó con una lámpara UV con emisión de longitud de onda en el rango de 360 a 420 nm. La concentración del pesticida en el agua contaminada se determinó cuantitativamente por espectrofotometría. Realizando muestreo cada 30 minutos durante 4 horas, el experimento tuvo una duración total de 8 horas

Resultados y discusión

En las Figura 1 es posible observar los espectros de absorbancia para la prueba fotocatalítica (Figura izquierda), en los gráficos es posible observar que la absorbancia, disminuye gradualmente, esto es atribuido a una disminución en la concentración de ETU, lo cual indicaría, que la molécula se oxida. En la misma, es posible deducir que se toman muestras cada 30 minutos durante 4 horas continuas, y después de 4 horas más, es decir, al minuto 480 (8 horas) se realizó una última muestra, donde se observa que la disminución en la concentración de ETU, continúo.
En la Figura 1 (gráfico derecho), se observa el porcentaje de degradación y la concentración del NM, cuyos valores mínimos fueron de 55 % y 9 ppm, respectivamente. Estos valores fueron estimados, de las mediciones de absorbancia de

una solución acuosa de ETU con las siguientes concentraciones: 20, 15, 10, 5, 3 y 1 mg/L, y se tomó la longitud de onda máxima para 20 mg/L, correspondiente a 463 nm.

Para determinar la gráfica de rapidez de decoloración (C/C_0 vs Tiempo) es necesario conocer la concentración de la muestra respecto de la concentración inicial (C y C_0, respectivamente). De acuerdo a la ley de Lambert-Beer se tiene que la concentración es directamente proporcional a la absorbancia, sin embargo, es importante tomar en cuenta que esta ecuación sólo aplica para soluciones diluidas, siendo la solución acuosa de ETU para este caso, la solución diluida cuenta con una concentración de 20 mg/L.

Todos los valores de absorbancia utilizados para la curva de calibración se obtuvieron a una longitud de onda de 432 nm; se eligió ésta porque fue la obtenida en el pico de caracterización del ETU (20 mg/L).

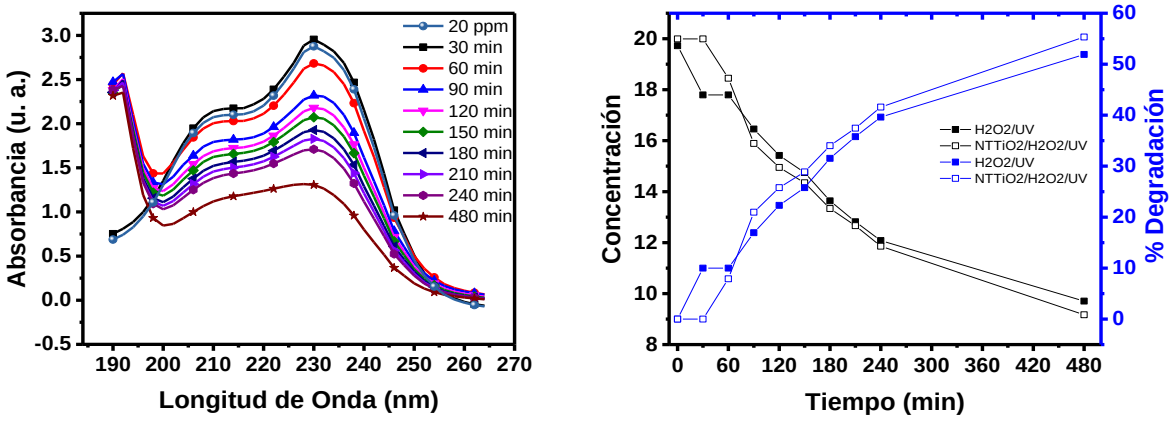


Figura 1 Absorción de UV de la molécula ETU en presencia de NT TiO_2 y luz UV (izquierda); gráfica de porcentaje de concentración y % de degradación de la molécula, después de 8 horas de tratamiento (derecha).

Conclusiones

Mediante le procesos de anodizado de Ti en un medio orgánico, es posible obtener Se logró reproducir el anodizado de Ti para la obtención de nanotubos de TiO2. Utilizando superficies nanotubulares de TiO_2, se demostró que durante 480 min., la molécula de ETU, se degrada hasta en un 55%.

Agradecimientos

Al laboratorio de Remediación de la División Académica de Ciencias Biológicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Referencias

1. López-Fernández, O. *et al.* Voltammetric analysis of mancozeb and its degradation product ethylenethiourea. *J. Electroanal. Chem.* **758**, 54–58 (2015).
2. Autio, K., von Wright, A. & Pyysalo, H. The effect of oxidation of the sulfur atom on the mutagenicity of ethylenethiourea. *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* **106**, 27–31 (1982).
3. Jacobsen, O. Degradation of ethylenethiourea (ETU) in oxic and anoxic sandy aquifers. *FEMS Microbiol. Rev.* **20**, 539–544 (2002).
4. Dong, X. *et al.* Experimental studies on ozonation of ethylenethiourea. *J. Environ. Sci.* **23**, 65–69 (2011).
5. Velazquez-Martínez, S. *et al.* Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. *Int. J. Photoenergy* **2017**, 1–27 (2017).
6. Pan, J. H. *et al.* Porous photocatalysts for advanced water purifications. *J. Mater. Chem.* **20**, 4512 (2010).
7. Torres, I. Z. *et al.* Nanotubes with anatase nanoparticulate walls obtained from NH_4TiOF_3 nanotubes prepared by anodizing Ti. *RSC Adv.* **6**, 41637–41643 (2016).
8. Zamudio Torres, I. *et al.* A phenomenon of degradation of methyl orange observed during the reaction of NH_4TiOF_3 nanotubes with the aqueous medium to produce TiO_2 anatase nanoparticles. *RSC Adv.* **6**, 76167–76173 (2016).

Caracterización y evaluación de catalizadores Ru/TiO_2-CeO_2 5% y $RuAu/TiO_2$-CeO_2 5% para la oxidación catalítica vía húmeda de Metil terc-butil éter.

William de Jesús Jiménez Alcántara [1], Alejandra Espinosa de los Monteros Reyna[1], Ignacio Cuauhtémoc López[1]

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencia Básicas ,Km 1 Carretera Cunduacán – Jalpa de Méndez, CP. 86690, Cunduacán, Tab. México.*

**e-mail: alcantara93william@gmail.com*

Introducción

El metil terc-butil éter (MTBE) es un aditivo de gasolina utilizado ampliamente en el mundo. En México, la gasolina Premium usa aproximadamente 12 (V / V%) de este aditivo, que ha sido prohibido en los Estados Unidos de América por la EPA [1]. Actualmente se utiliza ampliamente una gran variedad de compuestos orgánicos, y muchos de ellos son contaminantes potentes cuando se liberan en el ecosistema de agua dulce. La poca afinidad del MTBE por la matriz del suelo y su alta volatilidad ha provocado que este compuesto químico no cause tantos problemas ambientales al suelo, sin embargo, su tendencia a lixiviarse y su alta solubilidad en agua, hace que llegue a contaminar las aguas subterráneas. Las propiedades físico-químicas del MTBE combinadas con su estructura inerte y su carácter recalcitrante, son las responsables de la contaminación de grandes superficies de aguas subterráneas frente a la contaminación producida por otros componentes de las gasolinas, causando problemas ambientales [2]. Se han propuesto varias técnicas para para su eliminación, incluidas la adsorción, la extracción de aire, la absorción con carbón activado granular, la oxidación química, la ozonolisis, la fotolisis y la oxidación catalítica vía húmeda (CWAO en inglés), siendo este último el que se desarrollara es este trabajo de investigación, la CWAO se ha utilizado en el tratamiento de residuos de aguas industriales para la degradación de una variedad de moléculas peligrosas. Los metales nobles soportados en Al_2O_2, TiO_2, CeO_2 y ZrO_2 ofrecen siempre las ventajas de una alta actividad y estabilidad [3]. En este trabajo se sintetizaron catalizadores bimétalicos de Ru/TiO_2-CeO_2 5% y $RuAu/TiO_2$-CeO_2 5% y se evaluará su actividad catalítica en la descomposición del MTBE.

Metodología.

Los catalizadores se sintetizaron de la siguiente manera: El TiO_2 y los óxidos mixtos de TiO_2 - CeO_2 al 5 % por la técnica de sol-gel. La adición de rutenio fue por el método de impregnación al 1.25% en Ru utilizando la sal precursora de $RuCl_3$. Los catalizadores bimetálicos $RuAu/TiO_2$-CeO_2 5% con diferentes contenidos de Au (1:1, 1:0.6 y 1:0.2) fueron sintetizados por el método de recarga utilizando con sal precursora del segundo metal $HAuCl_4$. Los nuevos catalizadores tienen como finalidad estudiar el efecto de la adición de CeO_2 y Au. La adición de Au a los catalizadores mono metálicos de Ru permitirá aumentar la eficiencia catalítica y modificar la selectividad hacia la formación de CO_2 para oxidar completamente el MTBE. La caracterizaciones a dichos catalizadores se realizaran por DRX, Areas BET, SEM-EDS, UV-vis, TPR de Hidrogeno, TPD de Hidrogeno.

La oxidación catalítica de MTBE se realizará en un reactor Batch, utilizando oxígeno como fuente oxidante a 10 bar de presión con una relación de 4gr de catalizador/L. La concentración de MTBE será de 300 ppm. El seguimiento de la reacción se llevará a cabo mediante cromatografía de gases y COT (carbón orgánico total).

Resultados

En esta sección se presentan las caracterizaciones realizadas hasta el momento a los catalizadores obtenidos, a fin de predecir el comportamiento que tendrán en la reacción de oxidación del MTBE.

En la tabla 1 se muestran las áreas de los catalizadores monometálico y bimetálicos preparados y en la figura 1 se muestran las isotermas de adsorción de dichos catalizadores.

Tabla 1. Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro de los catalizadores monometálico de Ru y bimetálicos de Ru-Au **soportados**

	Área superficial	**Volumen poro**	**Tamaño poro**
Ru/TiO_2-CeO_2 5%*	140.7700 m^2/g	0.5450 cm^3/g	120.680 Å
Ru-Au/TiO_2-CeO_2 5% 1:0.2	131.2456 m^2/g	0.495828 cm^3/g	151.1146 Å
Ru-Au/TiO_2-CeO_2 5% 1:0.6	134.6827 m^2/g	0.5092 cm^3/g	151.2288 Å
Ru-Au/TiO_2-CeO_2 5% 1:1	58.5226 m^2/g	0.333318 cm^3/g	227.8221 Å

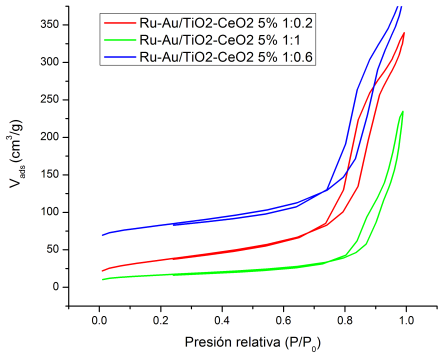


Figura 1. *Isotermas de adsorción de los catalizadores bimetálicos Ru-Au soportados*

Discusión

En los resultados mostrados en la tabla 1, se puede observar el catalizador de Ru/TiO_2-$CeO_2$5% monometálico presenta un área superficial de 140.77 m^2/gr a medida que aumenta el contenido de oro en el catalizador bimetálico esta área comienza a disminuir llegando a un mínimo de 58.52 m^2/gr en Ru-Au/TiO_2-$CeO_2$5%, 1:1 debido a que las partículas de oro pueden estar bloqueando los poros del catalizador.

Las isotermas de adsorción de los catalizadores bimetálicos preparados se muestran en la Figura 1, en esta se puede observar que las isotermas son de tipo IV características de materiales mesoporosos (2-50 nm) observándose poros cilíndricos con lazo de histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

Las caracterizaciones posteriores y las reacciones estan en proceso.

Referencias

[1] Cuauhtémoc-López, I., Del Angel-Montes, G., Torres-Torres, G., & Bertin Mardel, V. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5(2006)

[2] Purswani, J. Desarrollo y estudio biológico de un sistema de bajo costo para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con compuestos oxigenantes de gasolinas: MTBE, ETBE y TAME. Granada, España. (2011).

[3] G. Torres-Torres, I. Cuauhtémoc-López, A. Espinosa de los Monteros, Dora Ma. Frías-Márquez, J. C. Arévalo Pérez and G. del Angel Water Science Technology,Vol 78 (7) 1509-1516 (2018).

.

EFFECT OF THE ADDITION OF $Bi_2O_2(CO_3)$ ON ZrO_2 IN THE PROCESS OF HYDROGEN PRODUCTION THROUGH PHOTOCATALYSIS

Julio Cesar Castillo Rodríguez[1*], Francisco Tzompantzi Morales[1], Clara Tzompantzi Flores[1], Ricardo Gomez Romero[1], Carlos Santolalla Vargas[2], *

[1] *Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Área de ecocatálisis, Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, C.P 09340. Ciudad de México, México.*
[2] *Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD), 30 de Junio de 1520 s/n, La Laguna Ticoman , C.P 07340. Ciudad de México, México*

**jarry-rasec@hotmail.com*

Introduction

Nowadays there is a concern in relation to global warming, the amount of gas emissions such as CO_2, CO, N_2O, etc. (1) from the combustion of fossil fuels are increasing day to day. This has taken to the scientific community to search for alternatives to reduce the emission of these gases, they are agree to clean energy use is the answer.
The consumption of renewable energies grew by 17.7% in 2011, and generated 3.9% of the planet's electricity (2). Despite this, the principal disadvantage of these is they are intermittent and difficult to stock. In this sense, hydrogen could play an important role because it can be used to stock, transport and use the energy when it is convenient (3,4).

The dissociation of water by photocatalysis using semiconductor catalysts is an alternative in which solar energy can be converted into chemical energy, this method is very similar to the process of photosynthesis, so it can be considered as part of an artificial photosynthesis (15).

Zirconium oxide it has not been so studied for the production of hydrogen by photocatalysis (5-9), however, it has been shown that calcined ZrO_2 as a support is highly active to produce H_2 under UV light or visible light. In addition, it has been observed that bismuth oxide used as dopant in materials such as TiO_2, $NaTaO_3$, CdZn, exhibits good results in the production of hydrogen by this technique (7, 10-14). In order to improve the photocatalytic properties this work is focused on the synthesis of composite materials ZrO_2-$(BiO)_2(CO_3)$ (ZrBi) without apply high temperatures treatment to material activation, this work studies the addition effect of $(BiO)_2(CO_3)$ over ZrO_2.

Experimental methodology

The materials were synthesized by the chemical co-precipitation method using thermal hydrolysis of urea. The "white" materials ZrO_2 and $(BiO)_2(CO_3)$ were synthesized, as well as the composite material ZrBi with 3 mol% of $(BiO)_2(CO_3)$ over ZrO_2 (ZrBi-3) and characterized by DRX, FTIR , UV-Vis of diffuse reflectance, N_2 physisorption, SEM, TEM and XPS.

The photocatalytic reactions were carried out in a glass reactor in which 200 mL of a water-methanol (1: 1) solution and 0.05 g of catalyst were added. During the reaction, the mixture of solution and catalyst is kept stirring. The reaction was carried out for 5 h, the production of H_2 was measured in one-hour intervals by gas chromatography.

Results and Discussion,

The XRD patterns and the photocatalytic H_2 production for the evaluated materials is shown in Figure 1.

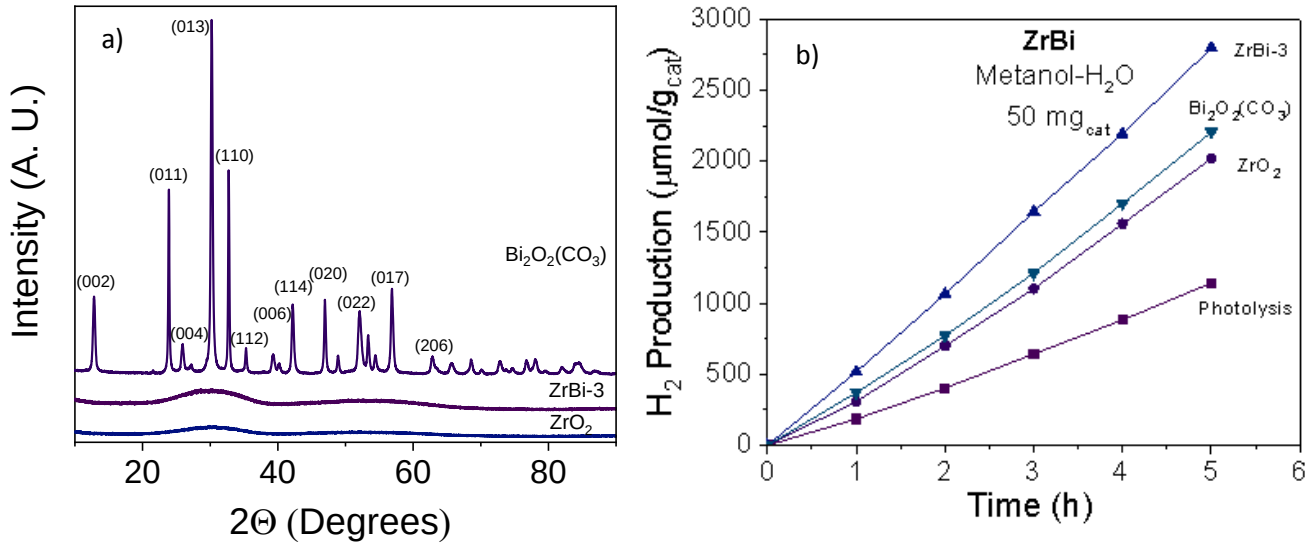


Figure 1. a) XRD patterns and b) H_2 production by photocatalysis of the materials evaluated.

The XRD patterns (See Figure 1a)) were recorded from 10 to 90° in 2θ, as is shown no one defined peak is observed for ZrO_2 and the ZrBi-3 composite, Several authors have already reported a similar result and they are agree that this corresponds to ZrO_2 in amorphous form. $Bi_2O_2(CO_3)$ sample presented reflection peaks which can be indexed to the tetragonal $Bi_2O_2(CO_3)$ and is consistent with the card JCPDS No. 41-1488. The Figure 1b) shows a slight H_2 production of 1250 μmol/g_{cat} in photolysis study, this production is due to water-methanol by the effect of UV light radiation. Subsequently, when the reference materials ZrO_2 and $(BiO)_2(CO_3)$ were studied, the hydrogen production was increased, obtaining 2000 and 2450 μmol/g_{cat} at 5 hours, respectively. When $(BiO)_2(CO_3)$ was added over ZrO_2, 3260 μmol/g_{cat} of hydrogen are produced, generating more than 2 times the production obtained by the photolysis process.

Conclusions

The results shown, indicate that in the synthesis of composite materials the charge transfer is improved, obtaining an effective separation of the pair h^+ -e^-, decreasing the recombination, and therefore, increasing more than 2 times the amount of hydrogen produced despite being an amorphous material. In addition, the employed method of synthesis represents a considerable energy saving, since they were not activated to high temperatures of calcination.

acknowledgment.

Julio Cesar Castillo Rodríguez would like to thank to CONACyT for the scholarship granted No. 432460. The authors would like acknowledge to CONACyT for the projects No.CB-2015-01256410, CONACyT-SENER No. 226151 as well as to the financial support from Instituto Politécnico Nacional (Proyecto SIP 20181105).

References

1. S. Solomon, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences, 106, 2019.
2. A. García & A. Limón.Oficina de Información Científica y Tecnológica Para el Congreso de la Unión, 009, 2018.
3. J. M. Colorado, M. D. Hernández & R. Portela. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Coronado, Springer, London, 2013.
4. C. H. Liao, C. W. Huang, & C. S. Wu. Catalysts, 2, 2012.
5. C, Gómez, et al. Chemistry A., 2, 2012.
6. J. He, et al. Chemical Communication, 50, 2014
7. H. Byrd, et al. Chemistry of materials, 8, 1996.
8. S. H. Liu, & H. P. Wang. International Journal of Hydrogen Energy, 27, 2002.
9. M. P. Kapoor, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 109, 2005.
10. S. Peng, el al. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2012.
11. W. Zhao, et al. Chinese Journal of Chemistry, 31, 2013.
12. D. Xu, el al. Applied Surface Science, 400, 2017.
13. M. Wu, el al. CrystEngComm, 16, 2014.
14. P. Kan here, el al. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2012.

Degradación de una mezcla de plastificantes en agua residual mediante fotocatálisis heterogénea empleando el catalizador Al-TiO_2 bajo radiación solar simulada

Romeo Villarreal-Morales[1], Laura Hinojosa-Reyes[1], Rodolfo Zanella-Specia[2], Juan Carlos Duran-Álvarez[2], Aracely Hernández-Ramírez[1], Jorge Luis Guzmán-Mar[1]*

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L. México, C.P. 66455.*

[2]*Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Ciudad de México. México, C.P. 04510.*

**e-mail jorge.guzmanmr@uanl.edu.mx*

Introducción

El 4-t-butilfenol (4tBP) y el bisfenol A (BPA) son productos ampliamente usados en la industria polimérica. Estos compuestos clasificados como contaminantes emergentes (CE) son altamente tóxicos y son considerados disruptores endócrinos (1). Debido al carácter recalcitrante del BPA y 4tBP, las plantas tratadoras de agua no los eliminan completamente por lo que migran hacia diversos cuerpos de agua (2,3). En este estudio se aplicó la fotocatálisis heterogénea (FH) que genera especies altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilo ($^{\bullet}OH$) a través de la activación de un catalizador mediante radiación de energía igual o superior a su energía de banda prohibida (Eg) para la eliminación estas especies orgánicas. El TiO_2 es el catalizador más empleado en FH debido a su elevada estabilidad química, nula toxicidad y bajo costo; sin embargo, el TiO_2 tiene una alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco lo cual disminuye su actividad fotocatalítica limitando su aplicación. Diversos estudios buscan mejorar sus propiedades, disminuir su Eg y evitar la recombinación del par electrón/hueco, para lograrlo se ha empleado la incorporación de trazas de iones metálicos en su estructura cristalina durante su síntesis. El aluminio es un buen agente dopante debido a que presenta baja toxicidad y alta estabilidad. Algunos reportes indican que la incorporación de 0.04% m m^{-1} de Al^{3+} aumentó la actividad fotocatalítica del TiO_2 al incrementar la difusión y transferencia de los portadores de carga hacia la superficie del catalizador en la degradación de propil-parabeno (4). Por otra parte, la remoción de azul de metileno se vio favorecida al incorporar óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre el TiO_2 generando defectos en la estructura que actúan como receptores de electrones retardando su recombinación (5). El propósito de este trabajo fue la evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado con 0.05 % de Al^{3+} sintetizado vía sol-gel asistido por microondas (MW) en la degradación de BPA y 4tBP bajo radiación solar simulada. Para fines comparativos se evaluó la actividad del TiO_2 sin modificar así como la factibilidad que presenta la FH con el catalizador de Al-TiO_2 0.05 en la eliminación de la mezcla de CE en una matriz de agua residual.

Métodos experimentales

La síntesis de Al-TiO_2 se llevó a cabo mediante el método sol-gel asistido por microondas empleando isopropanol:agua: isopropóxido de titanio en relación molar de 8:3:1, como precursor de Al se utilizó isopropóxido de aluminio (0.05 como p/p %Al). El sol fue obtenido a temperatura ambiente y posteriormente transferido a vasos de microondas para su calentamiento a 150°C por 1 h. El material sólido se lavó con agua desionizada y se secó por 20 h a 80°C en estufa, posteriormente se calcinó en mufla a 550 °C durante 4 h (6). Para fines comparativos se preparó TiO_2 bajo las mismas condiciones sin la adición de isopropóxido de aluminio. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por: difracción de rayos X (XRD, Siemens D500), espectroscopia de emisión atómica acoplado con plasma inducido por microondas (MP-AES, Agilent Technologies, 4200 MP-AES) después de digestión ácida de los materiales (1mL H_2O: 3 mL HNO_3: 1 mL HCl), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (Thermo Fisher Scientific- Evolution 300 PC con esfera de integración Praying Mantis), fisisorción de nitrógeno y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM, microscopio JEOL 2200FS) . La actividad fotocatalítica fue probada en la degradación de BPA y 4tBP (10 mg L^{-1} c/u, pH 4.9, cantidad de catalizador 1 g L^{-1} bajo radiación solar simulada (Sunset XLS+ Atlas) en un reactor tipo batch. El seguimiento de la concentración de BPA y 4tBP durante el proceso de degradación se llevó a cabo por HPLC (SY-8100 HPLC pump, CCD Ocean Optics Inc.) empleando cromatografía de fase reversa (C18, 250 x 4 mm; 5 μm, PerkinElmer) con una fase móvil de acetonitrilo: agua (60:40 v v^{-1}) con un flujo de 1 mL min^{-1}, y detección UV 220 y 225 nm. El seguimiento de la concentración de carbón orgánico total mediante un analizador de TOC (TOC-V_{CSH} Shimadzu).

Resultados y discusión

Los materiales presentan una morfología esférica atribuida al método de síntesis empleado (**¡Error! Marcador no definido.**) y con formación de aglomerados (**Figura 1**). Esta aglomeración se ha reportado que es producida por las interacciones de Van der Waals que se dan a nivel de la superficie del material (7).

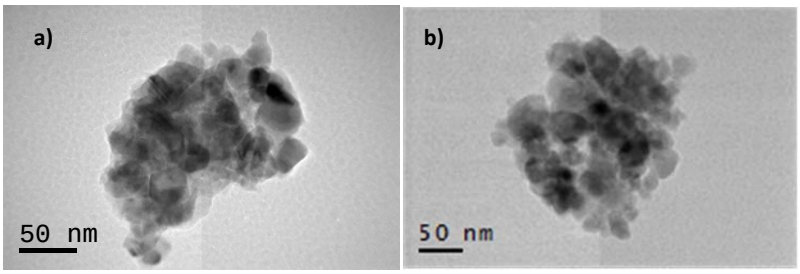


Figura 1. Micrografías TEM de los catalizadores a) TiO_2 y b) Al-TiO_2.

La fase cristalina presente en los materiales sintetizados fue la anatasa (JCPDS 21-1272), no se observa ningún pico correspondiente al ion Al(III) u Al_2O_3. El principal efecto en la incorporación de Al (III) fue la disminución en la intensidad en los difractogramas con respecto al TiO_2 (4), lo cual se ve reflejado en una disminución en el tamaño de cristalito (Tabla 1). En la **Tabla 1** se presentan las Eg de los catalizadores del TiO_2 y Al-TiO_2 0.05 obtenidos mediante la función de Kubelka Munk donde se puede observar que el catalizador de TiO_2 dopado con Al presenta un ligero corrimiento hacia longitudes de onda mayores (región del visible), indicando que la incorporación del metal es responsable del corrimiento hacia el visible (1). Así mismo, se presentan los valores del área superficial observándose un ligero aumento para el material Al-TiO_2 que se relaciona con la disminución del tamaño de cristalito. Aplicando la transformada de Fourier en las micrografías de TEM se obtiene la distancia interplanar de los materiales la cual presenta una disminución para Al-TiO_2, posiblemente atribuido a la sustitución del Ti^{4+} por Al^{3+} en la red cristalina del TiO_2, provocando la deformación de los parámetros de celda, ya que el radio iónico del Al^{3+} es menor al del Ti^{4+} (0.053nm y 0.061nm, respectivamente) (4). Al analizar el porcentaje de Al en el material Al-TiO_2, determinado mediante MP-AES se confirma la incorporación efectiva del aluminio en el catalizador.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO_2, y Al-TiO_2 0.05.

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm) [a]	Distancia interplanar (Å) [b]	Eg (eV) [c]	Área superficial ($m^2 g^{-1}$) [d]	Al incorporado (% m m^{-1}) [e]
TiO_2	27.1	3.63	3.2	76.3	-
Al-TiO_2 0.05	26.2	3.30	3.1	78.7	0.075 ± 0.004

[a] Ecuación de Debye Scherrer, [b] TEM, Transformada de Fourier, [c] Función de Kubelka Munk, [d] Fisisorción de N_2 y método BET, [e] MP-AES (n= 6)

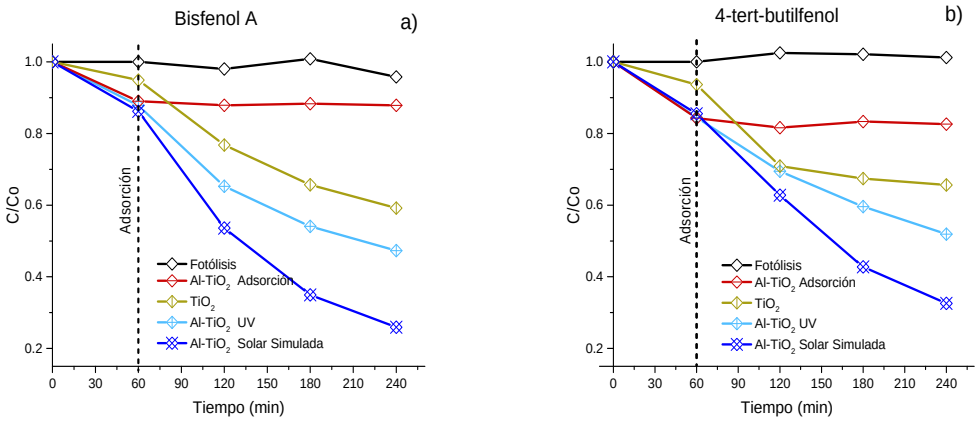


Figura 2. Degradación y pruebas control para a) BPA y b) 4tBP empleando 10 mg L^{-1} de c/u, volumen de 250 mL, 1 g L^{-1} de catalizador y pH 4.9; radiación solar simulada intensidad 30 W m^{-2}.

El material TiO_2-Al (0.05% Al m m^{-1}), presentó mayor actividad fotocatalítica que el TiO_2 sin dopar a pH 4.9 bajo radiación solar simulada en la degradación de BPA y 4tBP en mezcla alcanzando porcentajes de degradación del 65 y 77 % para 4tBP y BPA en180 min (**Figura 2).** Esto se debe a la incorporación del aluminio de manera sustitucional en la fase anatasa del TiO_2 produce un ligero decremento en la Eg del semiconductor, aumento en el área superficial del material y una disminución del tamaño de cristalito lo cual retarda la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ [8, 9]. En cuanto al TOC el catalizador TiO_2 presentó 28% de mineralización mientras que con el material Al-TiO_2 se obtuvo 39 % en 3 h de irradiación.

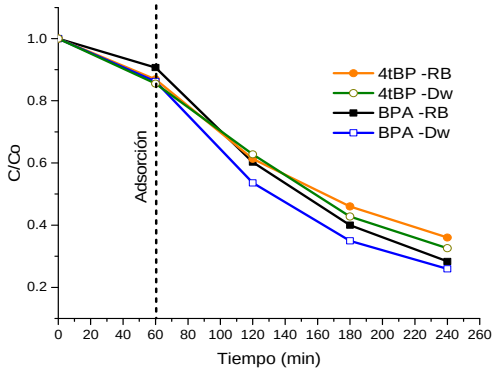


Figura 3. Degradación de BPA y 4tBP en matriz de agua residual de salida del reactor biológico; enriquecido con 10 mg L^{-1} c/u, radiación solar simulada: 30 W/m^2. –RB: reactor biológico, -Dw: agua destilada.

En la **Figura 3**, se presenta la degradación de 4tBP y BPA en la matriz de agua residual de la salida del reactor biológico y se compara contra la realizada en agua destilada. Se observó una ligera disminución en el porcentaje de degradación para BPA del 74.1 a 70 % y para 4tBP del 67.4 a 60 % en la matriz de agua residual. Esta diferencia no resulta significativa considerando que los compuestos de naturaleza orgánica o inorgánica presente en el efluente adsorbidos en la superficie del catalizador pueden actuar como secuestrantes de ●OH y huecos (h^+) durante la fotocatálisis (10), sin embargo, el tipo de radiación empleada incrementa la formación de especies reactivas (●OH, O_2^{2-}) sobre la superficie del catalizador.

Conclusiones

El material Al-TiO_2 0.05%(m m^{-1}) mostró mayor actividad fotocatalítica en la degradación de BPA y 4tBP que el TiO_2 sin dopar bajo radiación solar simulada debido a que la incorporación efectiva y sustitucional de Al^{3+} en la estructura cristalina del TiO_2 que retarda la recombinación del par e^-/h^+. Además de que la incorporación de Al^{3+} en la red cristalina de la anatasa

del TiO_2 disminuye el tamaño de cristalito e incrementa ligeramente el área superficial del material. La matriz de agua residual de la salida del reactor biológico no afectó la actividad fotocatalítica del catalizador bajo radiación solar simulada alcanzando porcentajes de degradación del 70 y 60% para BPA y 4tBP respectivamente en 3 h de reacción, por lo que esta metodología puede aplicarse como un tratamiento terciario en la remoción de este tipo de contaminantes emergentes.

Agradecimientos

R. Villarreal-Morales agradece a CONACYT por la beca otorgada, a la Facultad de Ciencias Químicas (UANL), y al Laboratorio de Nanotecnología Ambiental del ICAT-UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Referencias

1 Miriam, J., Adriana, S., Jorge, U. *Producción + Limpia*, (2012) 7, No.2, 52-73.
2 Nakamura, S., Daishima, S. *Journal of Chromatography A*, (2004) 1038, 291–294.
3 Peña, A., Castillo, A. *Talanta*, (2015) 18(1), 29–42.
4 Kotzamanidi, S., Frontistis, Z., Binas, V., Kiriakidis, G., & Mantzavinos, D. Catalysis Today (2018), 313, 148–154.
5 Li, T., Zhao, Y., Hao, Y., Wang, J., Liu, H., Zhao, S., Chen, M. Journal of Hazardous Materials (2012), 239–240, 118–127.
6 Mendiola-Alvarez, S. Y., Guzmán-Mar, J. L., Turnes-Palomino, G., Maya-Alejandro, F., Hernández-Ramírez, A., & Hinojosa-Reyes, L. Environmental Science and Pollution Research (2017), 24(14), 12673–12682.
7 Areerachakul, N., Sakulkhaemaruethai, S., Johir, M. A. H., Kandasamy, J. *Journal of Water Process Engineering*, *27*(2019), 177–184.
8 Lee, D., Korea, S., Kim, B. *Journal of Nanoscience and nanotechnology* (2017), 16, 5341 - 5344.
9 Shan, M., Yu, J., Pang, S., Qiu, L. *Advanced Materials Research* (2013), *675*, 337–340.
10 Vela, N., Calín, M., Yáñez-gascón, M. J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G. *Chemosphere* (2018), 212, 95-104.

Síntesis de una red polimérica interpenetrada de poliuretano-acetato de celulosa/poliacrilamida utilizando como catalizador el dibutil dilaurato de estaño (DBTDL)

José Luis Cáceres Javier[1], Flor Elena Del Ángel Maya[1], Nora Alicia Purata Pérez[1], Rocío Antonio Cruz[1*], Noé Sosa Domínguez[2]

[1] Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Villahermosa, Departamento de Ingeniería Química, Bioquímica y Ambiental, Carretera Villahermosa-Frontera km 3.5, Ciudad Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.

[2] Universidad del Noreste A.C., Prolongación Av. Hidalgo No. 6315, Col. Nuevo Aeropuerto, C.P. 89337 Tampico, Tamaulipas, México.

**e-mail del autor de correspondencia: rantonio@itvillahermosa.edu.mx*

Introducción

Los requerimientos de la industria y la medicina son cada día más exigentes y esto ha ocasionado la búsqueda de nuevos materiales poliméricos que se basan en polímeros sintéticos y comerciales. La combinación de estos polímeros nos lleva a la obtención de materiales en forma de red presentando propiedades físicas, químicas y mecánicas superiores a la de los polímeros individuales y satisfaciendo los requerimientos para aplicaciones específicas en lugar de sintetizar nuevos tipos de polímeros (Baek y Kim, 2003). Las redes poliméricas interpenetradas (IPN's) son sistemas multifase compuestas de dos polímeros entrecruzados que están en contacto íntimo, pero no químicamente ligados que resultan de la combinación de dos polímeros compatibles o incompatibles. Existen dos métodos para sintetizar una red polimérica interpenetrada (IPN), el método secuencial y el simultáneo, siendo este último el que se utiliza con mayor frecuencia debido a que se realiza en una sola etapa de síntesis.

En este estudio se sintetizaron materiales compuestos por una estructura de poliuretano (PU) formada por un isocianato y dos proveedores de grupos OH: poliol y acetato de celulosa (AC), y una estructura de poliacrilamina (PAAm) entrecruzada con N, N-metilenbisacrilamida (MBAAm). Se variaron las concentraciones en % peso de PU para determinar la influencia de éstas en las propiedades de los materiales obtenidos, manteniendo constante la concentración del catalizador. Las IPN's obtenidas se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para determinar los grupos característicos presentes en la estructura poliméricas, así como estudiar el efecto de la morfología presentada en los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Por otro lado, se realizaron las pruebas de hinchamiento utilizando dos solventes (agua y acetona) y observar su comportamiento durante 50 h a temperatura de 50°C. Los análisis de FTIR corroboraron la presencia de las dos estructuras en las redes y mediante SEM la red que presento un mejor entrecruzamiento fue 60PU/40PAAm con una relación NCO/OH=1.74 y 10% en peso de AC en relación con el poliol.

Metodología experimental

La síntesis de la IPN se realizó por el método simultáneo (Cantero, 2003) usando como solvente acetona, y utilizando un vaso de precipitado para la preparación de las dos redes. La primera red de PU está compuesta por DESMODUR (Isocianato), 10% de AC en relación con el poliol, polietilenglicol (PEG) con Mn de 600 y 0.26% en peso del catalizador (DBTDL), los componentes se agitaron durante 25 min a una temperatura menor de 20°C. Transcurrido ese tiempo se agregaron los compuestos para formar la segunda red de PAAm, compuesta por acrilamida (AAm), MBAAm y AIBN como iniciador, y se dejó agitando 20 min más a la misma temperatura. Posteriormente se vertió en una charola de aluminio y se colocó en un reactor de vidrio tipo batch para iniciar la reacción de la IPN a una temperatura de 56.5°C durante 24 h con un flujo de nitrógeno de 120 ml/min para mantener una atmósfera inerte y evitar la oxidación de la red polimérica.

Resultados y discusiones

En la tabla 1 se muestran los resultados de apariencia de síntesis de IPN´s de PU-AC/PAAm con una concentración constante de 10% de AC en relación con el PEG y 0.26% en peso del catalizador de DBTDL y diferentes concentraciones de PU y PAAm, así como la relación de –NCO/OH.

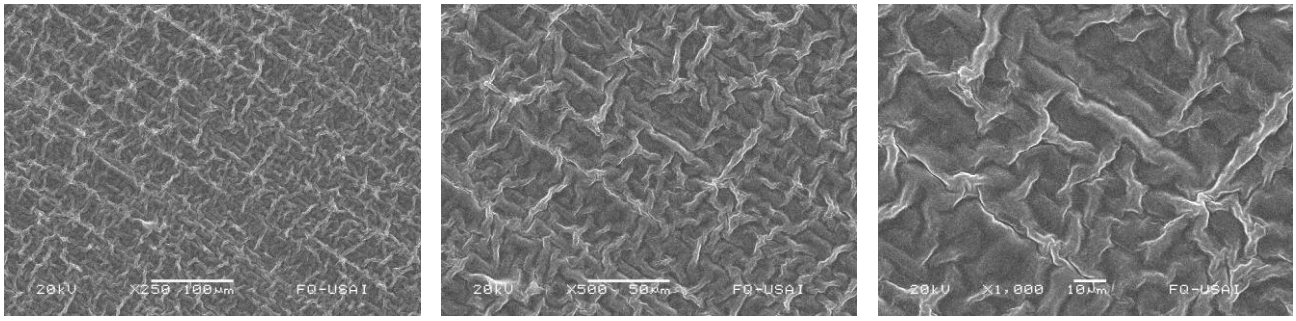
La mayoría de las películas sintetizadas mostraron una apariencia transparente y muy buena resistencia. Sin embargo, la muestra A (ver tabla 1) presentó buena resistencia y buena elasticidad, pero se tornó amarillenta debido a la influencia de la luz del medio ambiente. Por otro lado, las películas que presentaron mayor rigidez son las muestras C y F (ver tabla 1), esto se observó en el modulo de almacenamiento de cada una ya que presentaron valores más bajos con respecto a las otras.

Tabla 1. Condiciones de la síntesis de IPN's de PU-AC/PAAm y su apariencia.

Síntesis	PU/AC (% peso)	PAAm (% peso)	– NCO/OH	Apariencia	Rigidez
A	50	50	1.74	Amarillenta	Flexible y fuerte
B	60	40	1.74	Transparente	Flexible y muy fuerte
C	70	30	1.74	Transparente	Muy fuerte
D	80	20	2.6	Transparente	Fuerte
E	80	20	2.6	Transparente	Muy fuerte

Los análisis de FTIR de las redes sintetizadas presentaron grupos característicos del entrecruzamiento, corroborando la presencia de las dos redes entrecruzadas. Además, se presentó una banda a 1686 cm^{-1} atribuible a la presencia de poliurea dentro de la IPN debido a una reacción secundaria entre los grupos del isocianato y la acrilamida presentes en el sistema. Además, no se observó el grupo NCO que se encuentra en la región de 2250–2300 cm^{-1}, por lo cual se puede concluir que todos los grupos del isocianato dentro del sistema han reaccionado y no se encuentra residuo de este. Por lo tanto, la cantidad de catalizador utilizado en la reacción fue el adecuado para sintetizar la IPN de PU-AC/PAAm.

En la figura 1 se presentan los resultados de la microscopía electrónica de barrido de una red polimérica, utilizando las condiciones de síntesis de la muestra B de la tabla 1, observándose una superficie morfológica homogénea en diferentes aumentos, y es posible notar la presencia de las dos fases, indicando un buen entrecruzamiento del material y se corrobora con los análisis de FTIR una interpenetración química, lo cual se le atribuye al catalizador de DBTDL. Por lo tanto, la concentración utilizada del catalizador fue el adecuado ya que no se observan residuos en la micrografía mediante le análisis de SEM y no se aprecian fragmentos de monómeros sin reaccionar lo que indica una reacción de polimerización óptima.



(a) (b) (c)

Figura 1. Micrografía de una IPN de PU-AC/PAAm a diferentes aumentos (a) 250 X, (b) 500 X y (c) 1000 X

Conclusiones

Es posible sintetizar IPN de PU-AC/PAAm utilizando como catalizador el DBTDL mediante el método simultáneo y mediante FTIR se comprobaron los grupos característicos de las dos redes. Así mismo, la morfología mediante SEM mostró una estructura homogénea y se observó claramente las dos fases presentes en la estructura del material.

Referencias

1. Baek, S.H. y Kim, B.K. Synthesis of polyacrylamide/polyurethane hydrogels by latex IPN and AB crosslinked polymers. Department of Polymer Science and Engineering, (2003).
2. Brandrup, J. y Immergut, E.H. Polymer Handbook. Third Edition, Tomo VI, pp. 210-211 (1999).

Síntesis de un gel de carboximetilcelulosa para la absorción de hidrocarburos en suelo contaminado utilizando como catalizador el HCl

Carol Sthephanie Burnett Pérez[1], María Berzabé Vázquez González[1], Nora Alicia Purata Pérez[1], Rocío Antonio Cruz[1]*, Noé Sosa Domínguez[2]

[1] *Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Villahermosa, Departamento de Ingeniería Química, Bioquímica y Ambiental, Carretera Villahermosa-Frontera km 3.5, Ciudad Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.*

[2] *Universidad del Noreste A.C., Prolongación Av. Hidalgo No. 6315, Col. Nuevo Aeropuerto, C.P. 89337 Tampico, Tamaulipas, México.*

**e-mail del autor de correspondencia: rantonio@itvillahermosa.edu.mx*

Introducción

En química el término hidrocarburo se define como una sustancia o compuesto de origen químico que resulta de la combinación o la mezcla del carbono con el hidrógeno, de este compuesto se obtiene las principales fuentes de energía, sin embargo, también son la principal fuente de contaminación debido a los derrames petroleros. En los últimos años se ha incrementado la taza de contaminación provocada por el derrame de hidrocarburos, incentivar a la realización de investigaciones que permitan mitigar el deterioro provocado al medio ambiente.

En esta investigación se elaboró un gel de carboximetilcelulosa (CMC) con la finalidad de utilizarlo como medio de extracción para un suelo contaminado con hidrocarburo. Se sintetizo el gel de carboximetilcelulosa para integrarla como tratamiento de remediación. Posteriormente se recolecta una muestra de suelo contaminado con hidrocarburo proveniente del pozo Terra 123, y en el laboratorio la muestra se sometió a procesos para efectividad, primeramente, se disminuyó la partícula de suelo mediante el tamizado, posteriormente se determinó el contenido de humedad y finalmente se realizaron los análisis previos al tratamiento.

Se determinó que el suelo utilizado para el análisis inicialmente contenía 0.99037 mg/kg de hidrocarburo, 9.6% de grasa analizado mediante el método Soxhlet, y la obtención del gel se realizó con la carboximetilcelulosa con un grado de sustitución de 0.7, glutaraldehído como agente entrecruzante y ácido clorhídrico como catalizador.

Metodología experimental

El área donde se llevó acabo el muestreo se encuentra ubicada en el poblado Oxiacaque en el municipio de Nacajuca, Tabasco en las instalaciones del pozo Terra 123. El muestreo del suelo se realizó utilizando la Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 y, se seleccionaron dos puntos de muestreo. La muestra se tomó con una pala a una profundidad de 30 cm y se colocaron en bolsas de plásticos transparentes para su transportación al Laboratorio de Investigación II del Instituto Tecnológico de Villahermosa.

La síntesis del gel se realizó utilizando 10 g de CMC y 190 g de agua destilada para obtener una concentración del 5% en peso y se agitó con un agitador magnético mediante una parrilla eléctrica con agitación constante y temperatura controlada, una vez diluida la solución se colocó en un reactor de vidrio de capacidad de 500 ml a 80°C durante 30 min con agitación constante. Posteriormente, se le agregó 4 ml de glutaraldehído al 0.0025 M como agente de entrecruzamiento y 4 ml de ácido clorhídrico al 0.01M como catalizador de la reacción, y se mantuvo en agitación constante durante 1 h a la misma temperatura. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se colocó en moldes y se secaron en una estufa a 60°C durante 12 h, para obtener la película del gel de CMC y luego utilizarla como tratamiento en el suelo contaminado.

Resultados y discusiones

Se realizó un análisis al suelo previo al tratamiento con la finalidad de conocer la cantidad de hidrocarburos contenida en la muestra, los resultados obtenidos los dio el equipo INFRACAL. Para obtener un resultado valido la muestra se corrió en el equipo cinco veces posteriormente se obtuvo un promedio para obtener la cantidad de hidrocarburos. La determinación de grasas se determinó mediante las diferencias de pesos entre el matraz antes y después del análisis al llevarlos a peso constante utilizando la ecuación 1 proporcionada por la norma.

$$MED = \frac{(Pf - Pi)}{kg\ base\ húmeda} x\ 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots Ec.1$$

Se realizó nuevamente el análisis al suelo al retirarle la película con la finalidad de conocer la cantidad de hidrocarburos que fuera absorbida por el gel de CMC, los resultados que se muestran en la tabla 1 fueron arrojados por el equipo INFRACAL y para obtener un resultado valido la muestra se corrió nuevamente en el equipo cinco veces y posteriormente se obtuvo un promedio siendo este la cantidad de hidrocarburo retenido.

Tabla 1. Hidrocarburo retenido en el gel de CMC

Prueba	Cantidad (mg/ml)
A	13
B	14
C	13
D	15
E	13
Promedio	13.6

En la figura 1 se muestra el FTIR del gel de CMC y presentaron grupos característicos del entrecruzamiento, corroborando la presencia de una sola red entrecruzada. Además, se presentó una banda a 3200 cm^{-1} atribuible a la presencia de grupos OH de la carboximetilcelulosa. Por otro lado, la reacción de entrecruzamiento es químico y no se encuentran residuos del glutaraldehído y la cantidad de catalizador utilizado en la reacción fue el adecuado para sintetizar un gel de CMC.

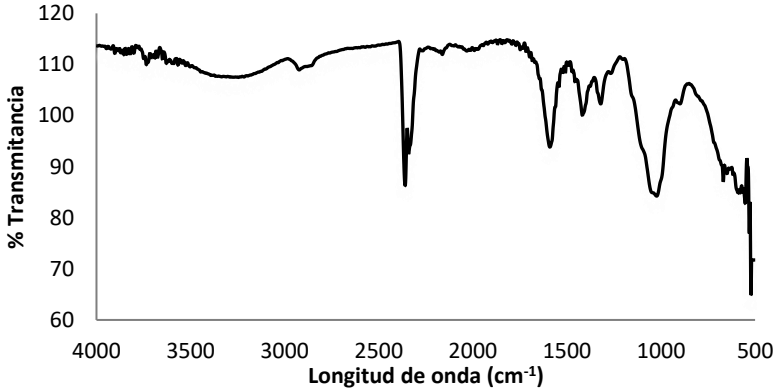


Figura 1. Espectro FTIR del gel de CMC utilizado para absorber el hidrocarburo del suelo contaminado

Conclusiones

Es posible sintetizar un gel de carboximetilcelulosa utilizando como catalizador el HCl al 0.01M mediante el método simultáneo y mediante FTIR se comprobaron los grupos característicos de las dos redes. Cabe mencionar que los resultados obtenidos no lograron eliminar el hidrocarburo del suelo contaminado, por lo que se recomienda prolongar el tiempo de contacto hasta 6 meses y de ser posible monitorearlo hasta 1 año.

Referencias

1. Hildebrando Buendía R. Rev. del Instituto de Investigación (RIIGEO). Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos mediante el compost de aserrín y estiércol, (2012).
2. Omar E. Cartaya., Inés Reynaldo, Carlos Peniche Y María. L. Garrido. Empleo de polímeros naturales como alternativa para la remediación de suelos contaminados por metales pesados, (2010).
3. Raquel Alonzo Riesco. Universidad Autónoma de Barcelona, Proyecto de recuperación de suelos contaminados por hidrocarburos, (2012).

Uniformly sized Pt nanoparticles dispersed at high loading on Titania nanotubes

J.A. Toledo-Antonio[1] C. Encarnación Gómez[2*], M.A. Cortes-Jacome[1], A.K. Medina-Mendoza[3], E. López Salinas[1], J. G. Hernandez-Cortez[1], C. Ángeles Chavez[1], M. G. Hernández Cruz, J.R. Vargas[4]

[1]*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas # 152, Ciudad de México, 07730 México.*

[2]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez. Carretera estatal libre Villahermosa-Comalcalco Km 27+000 s/n Rancheria Ribera Alta, CP 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México.*

[3]*UAM-Azc, Química de Materiales, Av. San Pablo 180, Reynosa, Tamps., 02200, Cd. De México, México.*

[4]*Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales ESIQIE-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. Lindavista, C.P. 07300, Del. Gustavo A. Madero, Ciudad de México, CDMX*

**cecilia.encarnacion@ujat.mx*

Introduction

Metal-semiconductor composite nanostructures combine unique structural features and outstanding functionality and promise wide applications in heterogeneous catalysis, photocatalysis, charge-transfer process, energy conversion, optoelectronics, molecular sensors and medicine (1-3). Among such nanocomposite structures, the Pt nanoparticles on TiO_2 nanotubes (Pt-TNT) have attracted significant attention because of their superior properties. In one hand, nanosized titanium dioxide has been extensively investigated as support due to excellent photocatalytic activity, strong catalyst-support interaction, stability in fuel cell operation atmosphere, low cost, commercial availability and non toxicity (4). On the other hand, the addition of platinum to these nanotubes is expected to lead to improvement in their properties. A considerable effort has been devoted to develop supported titania catalysis offering high active surface area, while at the same time having high catalytic activity and selectivity in several reactions of industrial interesting (4). Therefore, In this work, we explore a new and straightforward method to homogeneously disperse Pt nanoparticles into TiO_2-NT: the vapor phase impregnation method, that is, by thoroughly mixing a proper powdered Pt precursor with a powdered support. This material was used as catalyst in the naphthalene hydrogenation and its chemical, structural and morphological properties were characterized by x-ray absorption atomic spectroscopy (AAS), photoelectronic spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), HAADF-STEM and HRTEM techniques.

Experimental

Titania with nanotubular morphology was synthesized by hydrothermal treatment of an anatase precursor with crystallite size of 8.0 nm, in 3L of an aqueous 10 M NaOH solution and the resulting suspension was placed in a 4L autoclave. The hydrothermal reaction was conducted at 373 K, during 18 h under stirring at 200 rpm. the white slurry was filtered and neutralized with a 1M HCl solution until the pH was lowered to 3.0. The resulting suspension was maintained at this pH overnight under continuous stirring. The material was repeatedly washed with abundant deionized water and calcined at 673 K under dynamic nitrogen flow in a tubular oven for 4 h. The metal incorporation on TiO_2 nanotubes was carried out by vapor-phase impregnation technique in a CVD reactor at 673 K at different Pt content (1, 3, 6, 10, 14 y 20 %wt). The Pt-TiO_2-NT catalyst obtained, was used in the naphthalene hydrogenation in a 316 stainless steel batch reactor, using n-hexadecane (99%) as solvent. Operating conditions were carefully chosen to avoid external and/or internal diffusional limitations, hydrogen pressure (PH_2) was fixed at 7.1 x 10^6 Pa, reaction temperature at 290 °C and the stirring rate at 1030 rpm. Reaction products taken periodically were analyzed in a gas chromatograph from Agilent Technologies 6890N (flame ionization detector and Alltech Econo-cap EC-5 capillary column, crosslinked 5% Ph y 95 % Me Silicone phase).

Results and Discussion

Pt content determined by AAS (Table 1.), were very close to the nominal amount placed on each sample, suggesting that vapor phase impregnation method is a very efficient method to impregnate Pt, and that there was not Pt lost during precursor decomposition at 180 °C. X-ray diffraction patterns showed that Pt-TiO_2-NT catalyst with different Pt content, present characteristic reflections of tetragonal anatase phase and only at highest Pt concentration of 21.2 wt%, a low intensity broad peak around 39° in the two theta scale, corresponding to the (111) reflexion line of fcc cubic structure of Pt nanoparticles appears.

The HAADF-STEM images (Figure 1a), revealed that Pt nanoparticles are distributed homogenously on TiO_2-NT surface, even at high Pt content. The mean size Pt nanoparticle was in a range of 1.4 - 2.2 nm, for 1, 3, 6, 10, 14 and 20 %wt. Pt.

Table 1. AAS results of Pt-TNT at different Pt content.

Catalyst (%wt)	AAS Pt content
1.0Pt/TNT	0.9
3.0Pt/TNT	2.9
6.0Pt/TNT	5.95
10Pt/TNT	10.2
14Pt/TNT	14.5
20Pt/TNT	21.2

The Fourier transform (FTT) of HRTEM images (Figure 1b) revealed that metal particles obtained of vapor-phase impregnation shows interplanar distances of 0.21 nm, 0.21 nm y 0.19 nm, corresponding to (1 1 1), (-1 -1 1) y (0 0 2) planes, of the cubic phase of Pt (JCPDS 04-0802). The XPS results showed that Pt-TiO_2 catalysts at high metal load (6, 10, 14 y 20 %wt. Pt), are constituted by Pt in two oxidation states, Pt^{2+} and Pt^0. Nevertheless, a large amount of Pt^0 was obtained directly from the synthesis process. The atomic ratio $Pt^0/Pt^0 + Pt^{2+}$ was 0.65, 0.76, 0.79 and 0.87 for 6, 10, 14 and 20 %wt. Pt, this means that total of atoms produced, around 65%, 76%, 79% and 87 %wt. are in the Pt^0 state.

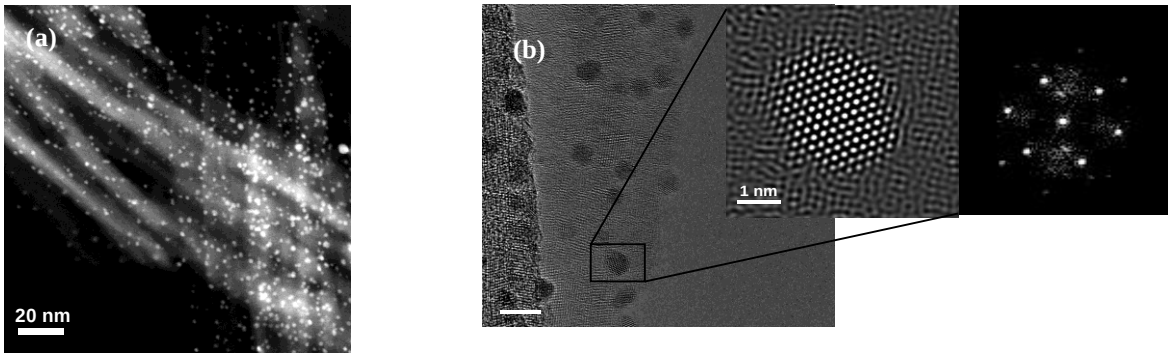


Figure 1a. HAADF-STEM; b. HRTEM and FTT images Pt of 14 %wt.

The FTIR of the CO adsorption (FTIR-CO) spectrum, show four adsorption bands, three of wich are observed in the amplification of Figure 2. The vibration bands assignation corresponding to CO adsorbed for different Pt sites. The catalyst with high Pt content (3, 6, 10, 14 and 20 %wt.), revealed that more Pt are in border sites of the lineal vibration of CO.

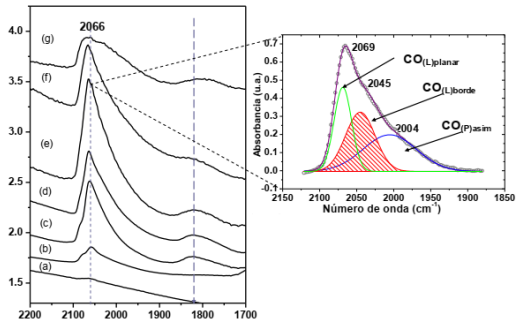


Figure 2. FTIR-CO of Pt-TNT catalysts (a) 0.5, (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 10, (f) 14, (g) 20 % wt. Pt

The Pt in border sites present a major exposed surface, wich can realted with the high activity observed in the Pt-TiO_2-NT catalysts prepared by vapor-phase impregnation evaluated in naphthalene degradation.

References

1. S. Roy, M.S. Hegde, S. Sharma, N.P. Lalla, A. Marimuthu, G. Madras, Applied Catalysis B: Environmental 84, 341, (2008),
2. V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot, B. L. Su, Applied Catalysis A: General, Vol. 243, Issue 1, 25, (2003).
3. P. Weerachawanasak, O. Mekasuwandumrong, M. Arai, S. Fujita, P. Praserthdam, J. Panpranot, Journal of Catalysis 262, 199, (2009).
4. E. Morgado, J. L. Zotin, M. de Abreu, D. Oliveira, P. Jardim, B. A. Marinkovic Applied Catalysis A: General, Vol. 357, Issue 2, (2009), 142.

Highly dispersed Au nanoparticles on TiO_2 nanotubes and its potential application in cyclohexene hydrogenation

C. Encarnación Gómez[1*], J. A. Toledo-Antonio[2], M. G. Hernández Cruz[1], M.A. Cortés-Jácome[2], C. Ángeles Chávez[2], J.R. Vargas[3]

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez. Carretera estatal libre Villahermosa-Comalcalco Km 27+000 s/n Rancheria Ribera Alta, CP 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México*
[2]*Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas # 152, Ciudad de México, 07730 México.*
[3]*Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales ESIQIE-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. Lindavista, C.P. 07300, Del. Gustavo A. Madero, Ciudad de México, CDMX.*
cecilia.egomez08@gmail.com

Introduction

The vapor phase impregantion method is a simple methodology that allows to obtain supported materials with suitable properties for its application in diverse processes of heterogeneous catalysis, such as: small particle size, dispersion of the active phase and high surface area (1). In addition, it is possible to obtain the activated catalyst without the need for a subsequent heat treatment. In relation to the support, thanks to nanotechnology it has been possible to obtain oxides of transition metals with different geometries, each of which has high surface areas, such as of TiO_2 nanotubes (TiO_2-NT) suitable to disperse any active phase. In this sense, Au is an inert noble metal, however, in the nanometric scale it has a certain reactivity that increases when the particle size decreases. This fact allows to obtain supported nanostructured materials with novel catalytic properties that have been evaluated in different chemical reactions of interest (2). Therefore, the present work describes the synthesis and characterization of Au nanoparticles on TiO_2-NT, which will be evaluated for the hydrogenation reaction of cyclohexene.

Experimental Methodology

TiO_2-NT were prepared by the hydrothermal treatment in a NaOH solution previously reported (3), TiO_2 powder in anatase phase was used as the raw material for the nanotube (NT) preparation. Gold nanoparticles were prepared on TiO_2-NT by vapor phase impregnation method using gold acetylacetonate [$Au(CH_3\text{-}COCHCO\text{-}CH_3)_2$] as precursor (1, 3, 6 y 15 % wt Au nominal loading). The process consisted of the two step: First, to impregnate the TiO_2-NT with the precursor vapors, the mixed powders were heated at 180 °C. In the second step, the tube were moved to a higher temperature zone (400 °C) inside the tube reactor to achieve the precursor decomposition. The Au/ TiO_2-NT were characterized by X-ray diffraction (XRD), and electron microscopy HAADF-STEM and HRTEM.

Results and Discussion

The crystal structure of the Au/ TiO_2-NT was investigated by X-ray diffraction (XRD). Fig. 1 shows the typical XRD patterns of TiO_2-NT and the Au/TiO_2-NT materials. The XRD pattern of the nanotubular support as reference presents TiO_2 reflections before the incorporation of the metal in the positions 2θ = 25.11º, 28.6º and 48.3º.

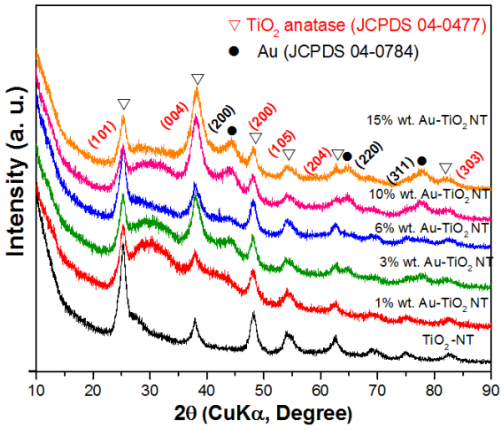


Fig. 1. Typical XRD patterns of (a) the TNTs obtained by the hydrothermal treatment and (b) the Au/TNTs material.

Various reflections from the Au/TiO_2-NT material (Fig. 1e-f) correspond to those of anatase phase suggesting a collapse of the nanotubes structure resulting from the incorporation of Au at 400 °C. However, it should be noted that the characteristic small angle reflection of NTs remains even after the Au deposition at 400 °C, implying the coexistence of the anatase phase and NTs structures. This fact is asociated to the particles are highly dispersed on the surface of the support. It is important to note that, increases according to Au amount, the reflection corresponding to anatase increases its intensity and becomes wider. Also, when Au Amount increases to (15% wt), were observed three broad and low intensity reflections corresponding to the planes (200), (220) and (311) of Au with structure fcc (JCPDS 07-0784).
Transmission electron microscopy analysis performed under HAADF-STEM mode revealed the presence of small white dots uniformly distributed on the titania nanotube. High density of white dots can be observed in HAADF image of Fig. 2. In this case, the white contrast was generated by the high intensity of the scattered electrons collected of the heavy atoms by the high angle annular detector where the intensity of the scattering electrons is directly proportional to the square of atomic number of the sample. Then, the small white dots were produced by Au atom presence while the gray contrast was generated for the Ti and O atoms of the nanotube. Statistical analysis indicated that Au nanoparticles have a size of about 2 nm.
HRTEM analysis revealed that Au nanoparticles were grown as small crystallites with a faceted morphology such as cubic or truncated octahedron (Fig. 2c).

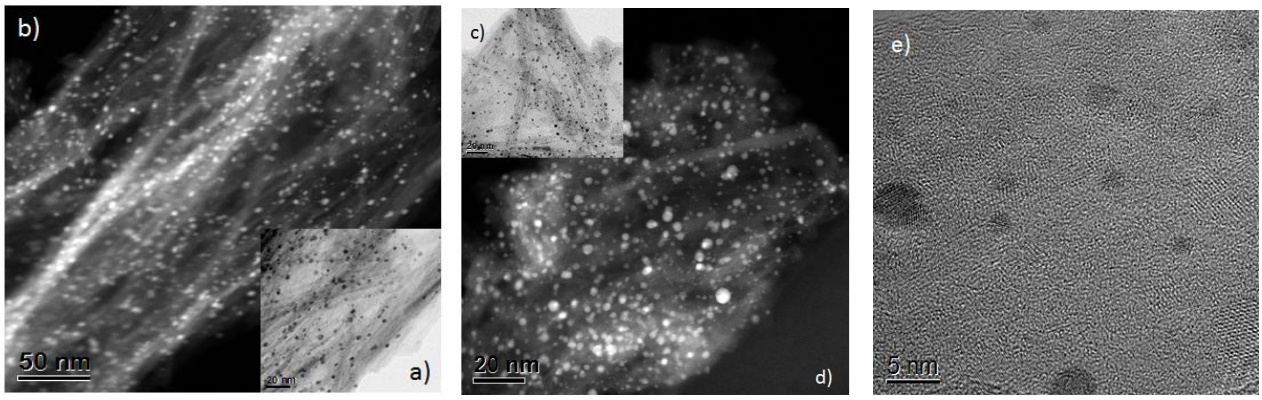


Fig. 2. (a,c) TEM image of Au/TiO_2-NT (1,15% wt Au loading) prepared by vapor phase impregnation method, (b,d) HAADF image of Au nanoparticles distributed on the TiO_2-NT, and (c) HRTEM image showing the crystalline arrangement of the small Au nanoparticles.

Conclusiones

Au nanoparticles were prepared on TiO_2-NT by the vapor phase impregnation method. This method proved to be successful to incorporate homogeneously and highly distributed Au nanoparticles on the surface of NTs with a narrow distribution of particle size (approximately 2 nm mean particle size). Au nanoparticles remain mainly as Pt0 oxidation state. In this sense, the structural and electronic characteristics of the systems obtained make them feasible to be used as catalysts for hydrotreatment processes such as the hydrogenation of cyclohexene.

Referencias

1. a) A. Morançais, B. Caussat, Y. Kihn, P. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp Carbon, 45(3), 624-635 (2007).
b) J.C. Hierso, P. Serp, R. Feurer, P. Kalck Appl. Organomet. Chem., (12), 161-172 (1998).
2. T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura K. , Okazaki, M. Haruta. Advances in Catalysis, 1–126. (2012).
3. T.Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Langmuir, 14 (12), 3160-3163 (1998).

Actividad catalítica de Fe-MCM-41 para el mejoramiento de los productos de pirólisis de bagazo de *Agave Salmiana*

Leoncio Santiago-Martínez[1], Jaime Reyes Hernández[2], Miguel José-Yacamán[3], Angel Gabriel Rodríguez Vázquez[4], Brent E. Handy[1], María Guadalupe Cárdenas-Galindo[1*]

[1]*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México*
[2]*Facultad de Enfermería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Niño Artillero No. 130, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México*
[3]*Department of Physics and Astronomy, The University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, 78249, San Antonio Texas, USA*
[4]*Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona No. 550, Col. Lomas 2ª. Sección, C.P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México*
**cardenas@uaslp.mx*

Introducción

Un reto actual es lograr la disminución del CO_2 emitido a la atmósfera, responsable en gran medida del cambio climático. Para ello, se debe reducir el petróleo como principal fuente de producción de combustibles y otros productos químicos. Una alteernativa es el uso de fuentes renovables de energía como son las biomasas lignocelulósicas. El bagazo de *Agave Salmiana*, es un residuo agroindustrial proveniente de la producción de mezcal (1), común en una extensa región semiárida de México, que tiene potencial de ser usado en la producción de biocombustibles. Mediante la pirólisis catalítica de biomasas se obtiene una mezcla compleja de productos, que no se pueden utilizar directamente debido a su elevada acidez y alto contenido de oxígeno, y requieren ser procesados para mejorar sus propiedades para su uso como combustibles. El uso de un catalizador abre la posibilidad de reducir la acidez y la formacción de compuestos oxigenados. Los catalizadores mesoporosos con acidez moderada, pueden favorecer el proceso de desoxigenación sin presentar barreras a la transferencia de masa interna de las biomoléculas grandes involucradas en estas reacciones (2). En este trabajo, se analizó el efecto de la cantidad de Fe contenido en una MCM-41, para relaciones Si/Fe de 100, 50 y 25, modificando con ello la acidez del material y su efecto en la reacción de desoxigenación de metanol, así como sobre los productos de la pirólisis de bagazo de *Agave Salmiana* (BAS).

Materiales y métodos

Los catalizadores MCM-Fe(100), MCM-Fe(50) y MCM-Fe(25) con proporciones Si/Fe de 100, 50 y 25 respectivamente, así como la MCM-41, se sintetizaron siguiendo el método hidrotérmico. Se empleó Aerosil 380 como fuente de silicio y el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Sigma-Aldrich) como director de estructura, utilizando la relación molar 1 SiO_2 / 0.65 CTAB / 0.5 NaOH / 62 H_2O / *x* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. El gel obtenido se añejó en autoclave por 24 horas a 115°C, después se le dio un tratamiento hidrotérmico en autoclave a 110°C por 16 horas, utilizando una relación de 1g/50 mL de catalizador y agua desionizada. Posterior, la mezcla se centrifugó, se lavó con una mezcla de agua-etanol y finalmente se calcinó a 550°C por 8 horas en flujo de nitrógeno y 6 horas en flujo de aire. Todos los catalizadores se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), difracción de rayos X en ángulos bajos (SAXS), espectroscopía Raman, FT-IR de adsorción de piridina y fisisorción de nitrógeno.
El bagazo de agave se recolectó en una planta local de producción de mezcal, se secó, molió y tamizó, para obtener tamaños de partícula menores a 0.297 mm. El bagazo se caracterizó mediante SEM (Jeol 6610LV), y se estudió su descomposición térmica en un analizador termogravimétrico (TA Instruments Q500). Las reacciones de pirólisis de BAS se efectuaron en un microreactor tubular de acero inoxidable con calentamiento de 10°C/min y flujo de N_2 de 100 mL/min como gas de arrastre. Las reacciones con metanol se efectuaron en el mismo microreactor tubular a 300°C, inyectando metanol a 1 mL/h. Se utilizó un lecho de catalizador de 80 mg y los productos se monitorearon con un espectrómetro de masas (QMG220 Prisma Plus).

Resultados y discusión de resultados

Los catalizadores sintetizados poseen una estructura hexagonal bien definida, de acuerdo a los resultados de TEM, con un diámetro de poro de ≈3 nm. El patrón de difracción de rayos X mostró reflexiones en 2.25° y 4.5° de 2θ, que corresponden a una estructura hexagonal bidimensional bien ordenada. Así mismo, los espectros FT-IR de adsorción de piridina (figura 1) mostraron bandas en 1445 y 1595 cm^{-1} característicos de sitios ácidos tipo Lewis. El espectro Raman de la MCM-Fe (100)

mostró una banda en 1098 cm^{-1} que confirma la formación de enlaces Si–O–Fe. Por otro lado, los resultados (tabla 1) de fisisorción de nitrógeno, muestran un incremento en el área superficial, diámetro de poro y volumen de mesoporos, para los materiales con Fe, respecto a la MCM-41.

Tabla 1. Propiedades texturales obtenidos por fisisorción de nitrógeno.

	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	D_p (nm)	V_{meso} (cm^3/g)
MCM-41	720.7	704.0	2.9	0.5
MCM-Fe (100)	1040.0	1054.3	3.5	0.9
MCM-Fe (50)	1073.1	1150.9	3.4	0.7
MCM-Fe (25)	907.0	929.5	3.4	0.8

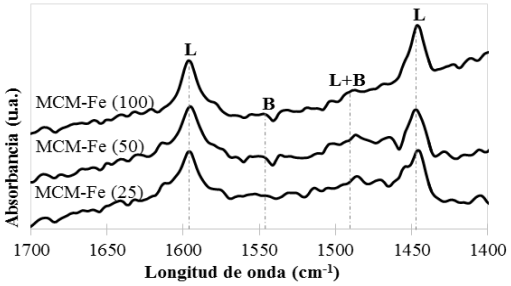


Figura 1. Espectros FT-IR de adsorción de piridina a 100°C

Durante la pirólisis térmica de BAS se identificaron un total de 29 compuestos, de los cuales se muestran algunos oxigenados y olefinas ligeras en la figura 2, donde se puede observar que el uso del catalizador MCM-Fe (100), produce cambios significativos en las intensidades de algunos de ellos. En el caso del metanol, puede notarse que existe una disminución de su intensidad a temperaturas entre 250 y 300°C aproximadamente, lo que no se observa a temperaturas mayores; así mismo, puede observarse que el ácido acético tiende a disminuir cuando se realiza la pirólisis catalítica, lo que indicaría que el catalizador es activo para la desoxigenación de compuestos ácidos. Por otro lado, se observaron incrementos en compuestos como 2-metilbutanol, ciclohexanona, eteno y 2-buteno principalmente, así como tolueno y benceno.

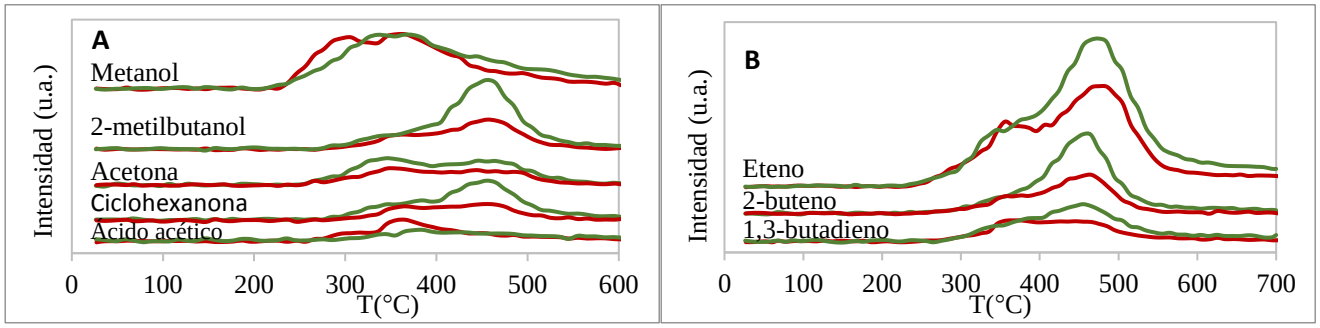


Figura 2. Productos de pirólisis térmica de BAS (—) y de pirólisis catalítica (—) utilizando MCM-Fe (100). A) compuestos oxigenados y B) olefinas ligeras.

En las pruebas de descomposición térmica de metanol como compuesto de prueba para desoxigenación, la conversión de consumo de metanol y consecuentemente una mayor producción de CO_2 a mayor cantidad de hierro, lo que parece estar relacionado con la actividad redox del hierro y una autoreducción parcial debido a la desgasificación a alta temperatura (3). Por lo que se abre la posibilidad de estudiar el mecanismo de reacción implicado en los procesos de desoxigenación de los productos de la pirólisis de biomasas.

Conclusiones

Se determinó que los catalizadores a base de MCM-41 modificados con Fe, tienen actividad catalítica para la desoxigenación de compuestos oxigenados como el metanol y el ácido acético, esta actividad está relacionado con sitios ácidos tipo Lewis y con la actividad redox del Fe, que favorecen la formación de hidrocarburos ligeros como las olefinas y compuestos monoaromáticos, por lo que tienen gran potencial para su uso en el mejoramiento de los productos de pirólisis de biomasas.

Agradecimientos

Se agradece a CONACYT por el apoyo otorgado con la beca número 442317 y a través del proyecto CB-255527-2016 y a la UASLP por fondos concurrentes C17-FRC-04-08.08.

Referencias

1. L. Chávez-Guerrero & M. Hinojosa. Fuel, 89, 4049-4052 (2010).
2. S. De, S. Dutta, & B. Saha. Catal. Sci. Technol., 6 (20), 7364-7385 (2016).
3. A. Szegedi, G. Pál-Borbély & K. Lázár. React. Kinet. Catal. Lett., 74 (2), 277-287 (2001).

SÍNTESIS DE ZEOLITA P-SPP COMO CATALIZADOR PARA MOLÉCULAS PROVENIENTES DE BIOMASA Y CARACTERIZADA POR DRX Y HRTEM PARA DETERMINAR EL ARREGLO EN FORMA DE CASTILLO DE NAIPES

Evelin Ruiz Zamora[1], Javier Rivera de la Rosa[1*], Carlos Javier Lucio Ortiz[1] David Alejandro de Haro del Rio[1], Carolina Solis Maldonado[2], Francisco José Morales Leal[1] Diana Bustos Martínez[1], Daryel Alejandro López Torres[1]

[1]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L. México, C.P. 66455.*
[2]*Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Prologación Av. Venustiano Carranza s/n Poza Rica, Veracruz, México, C.P. 93390*

**Javier.riverad@uanl.edu.mx*

Introducción

Debido a la disminución y al agotamiento de los recursos fósiles, ha aumentado la necesidad de obtener productos a partir de fuentes renovables. La biomasa se puede utilizar como materia prima en la producción de diferentes compuestos. El tetrahidrofurano (THF), es una plataforma que promueve la producción de varios compuestos como el 1,3-butadieno, un producto químico importante con gran interés para la industria, ya que se utiliza principalmente para obtener caucho sintético, el cual se usa para la fabricación de neumáticos, pero también se utiliza para fabricar diversos plásticos (1). Por lo tanto, ha surgido un gran interés en estudiar nuevos métodos para su obtención, puede obtenerse a través de diversas reacciones químicas que pueden ser modificadas por catalizadores específicos, como las zeolitas jerárquicas con dos tipos de poros, entre las que se encuentran las zeolitas P-SPP, que son catalizadores que, debido a la combinación de las propiedades catalíticas de un material meso y microporoso, permiten el transporte fácil de reactivos (2).

Metodología experimental

La síntesis del catalizador se llevó a cabo de acuerdo con la literatura (3) por el método hidrotérmico, usando hidróxido de tetrabutilfosfonio como agente director de estructura (TBPOH, 40% en peso, Sigma-Aldrich), que se agregó gota a gota al tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) y se mantuvo en agitación durante media hora, inmediatamente después se agregó agua desionizada y la mezcla se mantuvo en agitación durante 12 horas hasta formar un sol claro. Luego se colocó en un autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón y se calentó a 115° C por 40 horas. El producto se lavó con agua desionizada mediante centrifugación repetida y decantando hasta obtener un pH menor a 9. El precipitado final se secó a 70° C durante 12 h y finalmente se calcinó a 550° C durante 12 h. El DRX se realizó escala 2θ, empezando en 5° y finalizando en 60°, tamaño de paso 0.023° y tiempo de paso 4 segundos, temperatura 25 °C. Para determinar la morfología del catalizador se utilizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Resultados y discusión

Las fases del catalizador (figura 1) fueron identificadas utilizando la base Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), se identificó la fase SiO_2, cuyo arreglo es tetragonal centrado en el cuerpo y las fases SiP_2O_7 y P_4O_7.

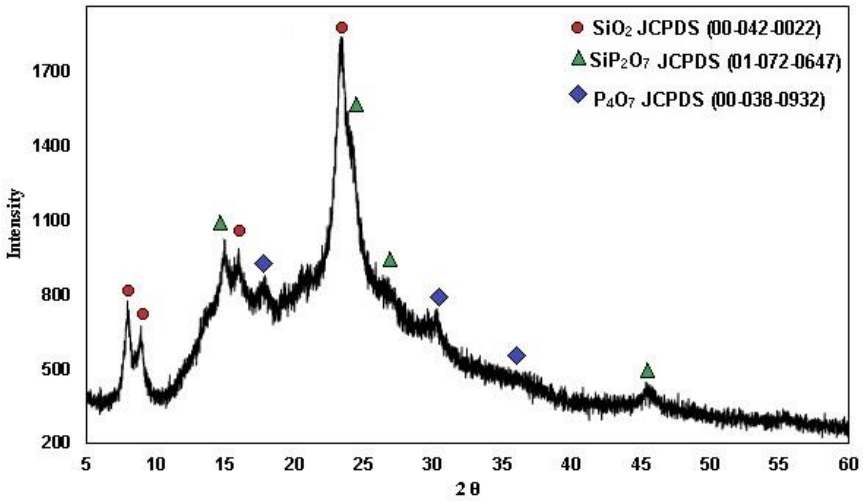


Figura 1. Patrón de Rayos X de la zeolita P- SPP.

En la imagen se puede observar que se presentan picos con intensidad centrada en 6.2°, 8.8°, 15.8°, 23.1°, 27.3° y 30.1°, característicos del SiO_2, Para el caso del SiP_2O_7 se presentan picos con intensidad en 15.2°, 24.2 °, 26.4° y 45.5°, característicos de esta fase y finalmente la fase P_4O_7 presenta picos centrados en 17.7°, 30.8° y 36°. Estos resultados son los primeros indicios de que es posible obtener la fase de la zeolita SPP y que además contenga fósforo, al determinar fases características del fósforo.

La Figura 2a muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), que confirma que las partículas son placas MFI con una longitud de ~ 0.9 nm, por su parte en la imagen 2b es posible apreciar los primeros indicios de la formación de un arreglo en forma de castillo de naipes, lo cual sugiere de acuerdo a lo reportado que, si se logra tener un control de las condiciones de la síntesis, será posible alcanzar el 100% de este arreglo.

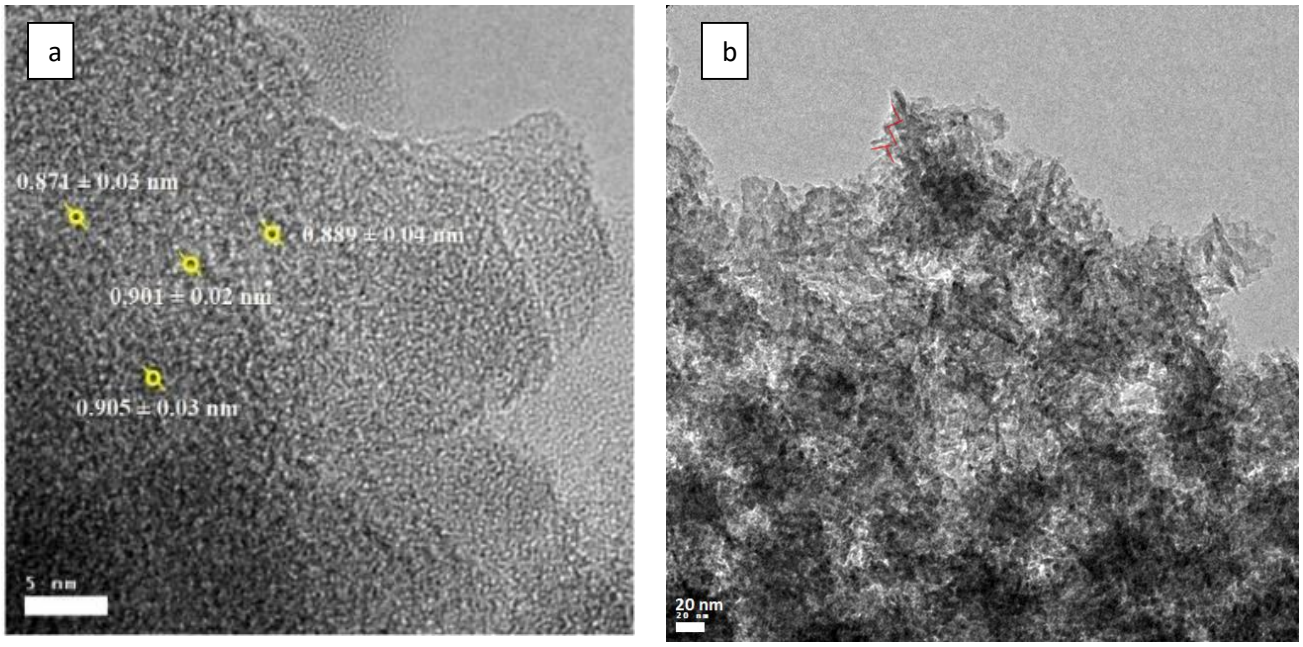


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de zeolita P-SPP calcinada a 550° C y con un tratamiento hidrotermal a 115°C por 40 horas.

Conclusiones

Es posible sintetizar zeolita jerárquica P-SPP que además contenga fosforo usando TBPOH como agente director de la estructura. Gracias a la imagen obtenida por HRTEM se aprecian indicios de un crecimiento del arreglo en forma de castillo de naipes, es posible aumentar el porcentaje de formación de ese arreglo si se realizan variaciones en los parámetros de la síntesis como son tiempo y temperatura del tratamiento hidrotermal, a fin de lograr un arreglo mejor definido.

Agradecimientos

Referencias

1. O. A. Deorukhkar, B. S. Deogharkar, and Y. S. Mahajan. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 105, 79–91, (2016).
2. A. Feliczak-Guzik. *Microporous Mesoporous Mater*., 259, 33–45, (2018).
3. X. Zhang, D. Liu, D. Xu. S*ciencemag*,1684, 1684–1688, (2013).

Transesterificación de aceite de reuso con un catalizador de Fe_2O_3/CaO

Montserrat Cerón[1], Rubi Romero[1*], Reyna Natividad[1], Rosa Ma. Gómez-Espinosa[1], Armando Ramírez[2]

[1] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México 50200, México
[2] Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120 Toluca, Estado de México, Mexico

**e-mail del autor de correspondencia: rromeror@uaemex.mx*

Introducción

Actualmente, más del 80% de la energía consumida en el mundo, proviene del uso de combustibles fósiles, esto ha incrementado la búsqueda de alternativas más viables a la problemática medio ambiental actual. Una de ellas, es el uso de biodiesel, ya que sus propiedades le permiten funcionar con un motor diesel, sin la necesidad de modificaciones adicionales[1]. Una de las principales problemáticas que se presenta en la síntesis y comercialización de biodiesel, proviene del alto costo de producción del mismo, ya que las materias primas suelen tener aproximadamente entre un 70%-95% del mismo[2]. Lo que lleva a la necesidad de utilizar materias primas de bajo costo, lo que ha provocado la búsqueda de catalizadores más eficientes que reduzcan tiempos y costos de proceso. Por lo anterior, se propone el uso de aceite de cocina usado (WCO), lo que reduciría el costo de producción en un 60-70%[3].
El aceite de reuso tiene un alto contenido de ácidos grasos libres (FFA), lo que favorecería la formación de jabones, por lo que es necesario llevar a cabo una esterificación previa a la reacción de transesterificación. Por lo anterior, en este trabajo se propone el empleo de catalizadores bifuncionales de sal de Fe soportado en CaO, obtenido de concha de almeja americana. Éstos tienen la particularidad de contar con un sitio activo básico y uno ácido, de esta manera pueden llevar a cabo simultáneamente la reacción de esterificación de los FFA y transesterificación de los triglicéridos en una misma etapa.

Metodología Experimental

Materiales.
-Aceite de cocina de reuso.
La viscosidad y el índice de acidez del aceite de reuso se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del aceite

Propiedad	WCO
Viscosidad a 40°C (mm^2/s)	41.23
Índice de acidez (mg KOH/g)	0.05205

-Metanol ACS y $Fe(NO_3)_3.9\ H_2O$ ACS adquiridos de Fermont.
-Concha de almeja americana (*mercenaria mercenaria*), como fuente de CaO

Preparación del catalizador.
La concha fue lavada hasta retirar todas las sales, posteriormente se molió y tamizó (0.42 mm), se sometió a un tratamiento térmico en un horno para la obtención de CaO a partir del $CaCO_3$ presente en la concha de mar. Con ayuda de un análisis TGA-DSC previamente realizado, se determinó que la temperatura ideal para este proceso es de 900°C. El tiempo de calcinación se mantuvo constante (6h). Posteriormente, se realizó una impregnación húmeda $Fe(NO_3)_3.9\ H_2O$ con la finalidad de brindarle los sitios ácidos que otorgarán la bifuncionalidad al catalizador. Para finalizar, el catalizador se sometió nuevamente a un tratamiento térmico a 500°C por 6h.
Caracterización del catalizador.
Se realizó un análisis de Difracción de Rayos X para identificar las fases cristalinas de los componentes de la concha sin calcinar, calcinada y del catalizador bifuncional.
Transesterificación.
Se utilizó un reactor tipo batch para llevar a cabo la reacción. Se calentó hasta la temperatura de reacción (55ºC), se mezclaron por separado el alcohol y el catalizador bifuncional y se añadió al aceite, con una agitación de 600 rpm. Se utilizó una relación molar metanol:aceite 12:1, la cantidad de catalizador con respecto a la masa de aceite fue del 10% y el tiempo de reacción de 5h. Finalmente, se separan los productos de reacción (glicerina y ésteres metílicos) por medio de centrifugación. El metanol residual se separó mediante evaporación al vacío.
Caracterización del biodiesel.
La determinación de la cantidad de ésteres metílicos (FAMEs) se llevó a cabo siguiendo la Norma UNE-EN14103, utilizando un cromatógrafo de gases Scion 456-GC. La viscosidad cinemática se midió siguiendo la Norma EN ISO 3104, con un viscosímetro capilar Canon-Fenske sumergido en un baño a temperatura constante (40°C). Por su parte, el índice de acidez se

midió siguiendo la metodología expresada en la norma UNE-EN 14104, utilizando un titrador potenciométrico 877 Titrino Plus-Metrohm empleando biftalato de potasio como estándar primario para evaluar la concentración de la solución de titulación (KOH).

Resultados y Discusión.

Caracterización del catalizador

Se utilizó difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas en el catalizador. El componente principal de la concha es CaO. Los picos de CaO característicos se obtuvieron a 32.2, 37.5, 53.9, 64.1 y 67.2°.

Reacción de transesterificación.

La bifuncionalidad fue evaluada al comparar el contenido final de FAMEs en la reacción de transesterificación del aceite de reuso con catalizador de CaO y Fe_2O_3/CaO. El contenido de FAMEs se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de las reacciones de transesterificación

Número de prueba	Catalizador	%FAMEs
1	CaO	67.20
2	Fe_2O_3/CaO	100.00

Las diferencias en el rendimiento de reacción que se presenta, son atribuibles a que el aceite de reuso presenta ácidos grasos libres, razón por la cual, con el catalizador Fe_2O_3/CaO se obtienen mayores rendimientos, ya que el hierro, otorga sitios activos ácidos y el calcio sitios activos básicos, requeridos para llevar a cabo simultáneamente la reacción de esterificación y transesterificación.

Para investigar la influencia de la carga de sal precursora en la síntesis del catalizador, se probaron los porcentajes en peso del 5%, 7%. A continuación, en la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2. Efecto en la carga de sal precursora

Número de prueba	%wt sal	Catalizador	%FAMEs
1	7%	Fe_2O_3/CaO	100.00
2	5%	Fe_2O_3/CaO	67.65

Como se puede observar, se obtienen mayores rendimientos con un 7%wt, lo que se puede atribuir a una mayor presencia de sitios activos ácidos. Por su parte, al usar un 5%wt se puede observar porcentajes de ésteres metílicos muy parecidos al utilizar solamente CaO como catalizador; además se presenta una mayor dificultad para la separación del catalizador y los productos, ya que se forman suspensoides.

Conclusiones.

La producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado, puede ser catalizada por un material de bajo costo (cocha de almeja de mar), con alto contenido de CaO y una sal metálica de Fe. La bifuncionalidad de este catalizador permite trabajar con aceites con alto contenido de ácidos grasos libres, y realiza simultáneamente la reacción de esterificación-transesterificación.

Después de llevar a cabo la reacción de transesterificación por 5h, se observó que el catalizador Fe_2O_3/CaO y 7%wt de carga inicial de $Fe(NO_3)_3.9\ H_2O$ presenta un contenido de ésteres metílicos del 100%, mientras que el catalizador de CaO presenta rendimientos ligeramente superiores al 60%.

Agradecimientos.

Los autores agradecen la ayuda brindada con la caracterización al Dr. Uvaldo Hernández Balderas, a la Dra. Rosa María Gómez Espinosa del Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM.-UNAM y a la Dra. Susana Hernández López de la Facultad de Química UAEM.

Referencias

1. S. Zinoviev, F. Müller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, ChemSusChem3 (2010).

2. Molina C. *Estudio de la composición y estabilidad de biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales limpios y procedentes de aceites de fritura*. (Tesis doctoral) Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España (2013).

3. Math, M.C., Kumar, S.P., Chetty, S.V., 2010. "Technologies for biodiesel production from used cooking oil e a review. Energy Sustain". 14, 339-345.

4. Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, Yoosuk B, Chollacoop N, Faungnawakij K. Bioresour Technol. 101:3765–7 (2010).

ESTUDIO Y SIMULACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EMPLEANDO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS ÁCIDO-BASE

Mayra Agustina Pantoja Castro[1], Luis Fernando García Montaño[1], Ebelia del Ángel Meraz[1], Horacio González Rodríguez[2], Micael Gerardo Bravo Sánchez[3], Francisco López Villarreal[4,*]

[1] *División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco, México*
[2] *División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán, México.*
[3] *Departamento de Ingeniería Bioquímica, Instituto Tecnológico de Celaya, Guanajuato, México.*
[4] *Departamento de Ingeniería Química, Bioquímica y Ambiental, Instituto Tecnológico de Villahermosa, Tabasco, México.*

**iq.pacolopez@hotmail.com*

Introducción

El biodiésel es un biocombustible cuyo uso ha ganado un impulso creciente en los últimos años, ya sea como aditivo en el diésel de petróleo para vehículos y lámparas o como producto intermedio en la elaboración de algunos plastificantes (1). Este biocombustible consiste principalmente de metil ésteres de ácidos grasos y es comúnmente sintetizado a partir de reacciones de esterificación y transesterificación con un alcohol de bajo peso molecular y en presencia de catalizadores homogéneos de naturaleza ácida o básica. Sin embargo, la recuperación de estos tipos de catalizadores es difícil, aunado a la necesidad de una etapa de neutralización y purificación posterior que incrementa los costos de producción, limitando así su aplicación industrial (2). Debido a lo anterior, se han desarrollado catalizadores heterogéneos de naturaleza ácida o básica, ya que a pesar de requerir de condiciones moderadas de temperatura y presión, su empleo presenta la ventaja de su fácil remoción de la mezcla de reacción por filtración, dando lugar a productos con alta pureza (3). En este trabajo se propone una alternativa para analizar el grado de conversión de aceite de soya a biodiésel empleando como catalizador ácido el material mesoporoso SBA-15-SO_3H para la reacción de esterificación a 373 K, y como catalizador básico la hidrotalcita ZnAl-Zr para la reacción de transesterificación a 473 K.

Metodología

Para la simulación se propusó utilizar 100 kg/h de aceite de soya enriquecido con 20% en peso de ácido oleico y 80% en peso de trioleína de tal manera que simulará un aceite rico en ácidos grasos. Para la reacción de esterificación se empleó una relación molar metanol/ácido oleico 15:1 con 5% en peso de SBA-15-SO_3H a 373 K y una presión de 12 bares. Mientras que, para la reacción de transesterificación se empleó una relación molar metanol/trioleína menor considerando un 3% en peso de ZnAl-Zr usando diferente temperatura y presión. Debido al exceso de metanol empleado fue posible simplificar los mecanismos de reacción, a reacciones irreversibles de cinéticas de primer orden, independientes de las concentraciones del metanol (4-5). La simulación dinámica se desarrolló en Aspen Plus® usando un reactor batch y comparando los resultados con un reactor de mezcla perfecta (CSTR).

Resultados y discusión

Los resultados de la simulación muestran que la conversión es directamente proporcional al tiempo de reacción, un aumento en el tiempo de reacción favorece la producción de biodiésel. Es preferible llevar a cabo las reacciones en un rector batch, debido a que se obtiene una mayor conversión que el obtenido en un reactor CSTR como se muestran en las Figuras 1 y 2. La reacción de esterificación se lleva a cabo en un mayor tiempo de reacción en comparación con la reacción de transesterificación, esto está relacionado directamente con la velocidad de reacción que se ve afectado en presencia de los catalizadores heterogéneos SBA-15-SO_3H y ZnAl-Zr. En la reacción de esterificación se requiere un tiempo de 5 horas para alcanzar una conversión del 90% en un reactor batch y del 70% en un CSTR, mientras que, en la reacción de transesterificación se requiere un tiempo de 40 minutos para alcanzar una conversión del 99% en un reactor batch y del 86% en un CSTR. Como es de esperarse, el flujo del biodiésel aumenta conforme transcurre el tiempo de reacción, siendo este mayor en la reacción de transesterificación como se muestran en las Figuras 3 y 4.

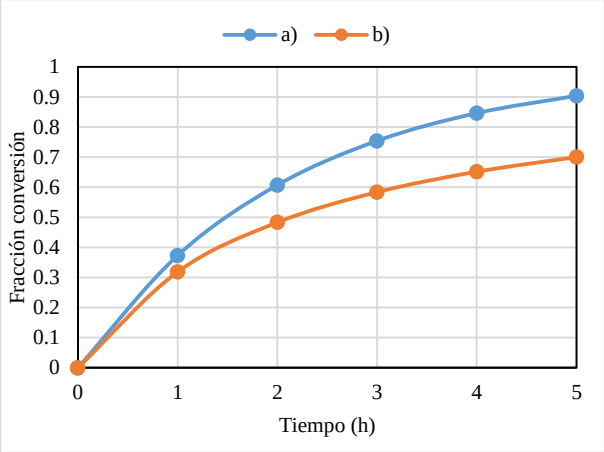


Figura 1. Perfiles de conversión obtenidos a partir del catalizador SBA-15-SO_3H y empleando un reactor a) batch y b) CSTR para la reacción de esterificación

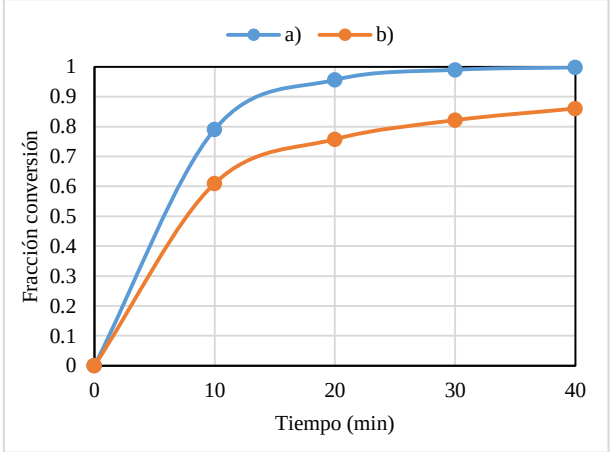


Figura 2. Perfiles de conversión obtenidos a partir del catalizador ZnAl-Zr y empleando un reactor a) batch y b) CSTR para la reacción de transesterificación

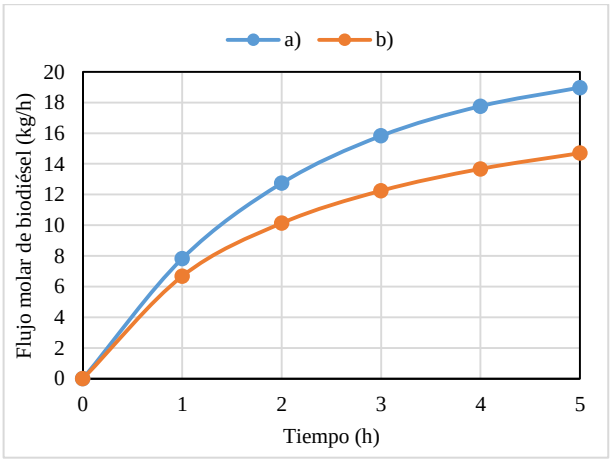


Figura 3. Perfiles del flujo molar de biodiésel para un reactor a) batch y b) CSTR para la reacción de esterificación

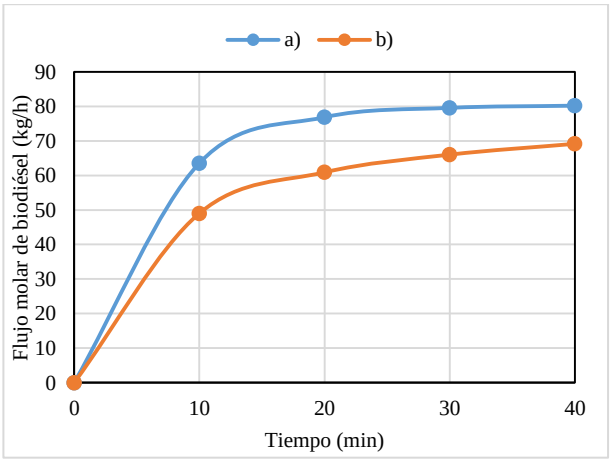


Figura 4. Perfiles del flujo molar de biodiésel para un reactor a) batch y b) CSTR para la reacción de transesterificación

Conclusiones

La actividad catalítica de los catalizadores heterogéneos simulados en este trabajo representa una alternativa novedosa para el proceso de producción de biodiésel a partir de un aceite rico en ácidos grasos y considerando reacciones de esterificación y transesterificación. Se recomienda llevar a cabo las reacciones empleando un reactor batch ya que se obtiene una conversión del 90% para la reacción de esterificación en un tiempo de 5 horas y una conversión del 99% para la reacción de transesterificación en un tiempo de 40 minutos, considerando las condiciones simuladas en este trabajo (relación molar metanol/aceite, porcentaje de catalizador, temperatura, presión) y los catalizadores heterogéneos SBA-15-SO_3H y ZnAl-Zr.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa de fomento a la investigación con el proyecto UJAT-PTC-273 por el apoyo económico otorgado en la elaboración de este trabajo.

Referencias

1 A. Evangelista, F.S. Alcántar, N. Ramírez, A. Cohen, J.M. Robledo, M.J. Cruz, Revista Mexicana de Ingeniería Química 13, 483-491 (2014).
2 Q. Shu, J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang, J. Wang J, Applied Energy 87, 2589–2596 (2010).
3 I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul, N.M. Sulaiman, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 14-26 (2013).
4 D.A. Cabrera, F. Tzompantzi, A. Gutiérrez, J.L. Rico, H. González, Energy Procedia 142, 582-589 (2017).
5 D.A. Cabrera, E. Tututi, A. Gutiérrez, J.L. Rico, H. González, Energy Procedia 142, 590-596 (2017).

STUDY AND SIMULATION OF BIODIESEL PRODUTION USING ACID-BASIC HETEROGENEOUS CATALYST

Mayra Agustina Pantoja Castro[1], Luis Fernando García Montaño[1], Ebelia del Ángel Meraz[1], Horacio González Rodríguez[2], Micael Gerardo Bravo Sánchez[3], Francisco López Villarreal[4,*]

[1] *División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco, México*
[2] *División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán, México.*
[3] *Departamento de Ingeniería Bioquímica, Instituto Tecnológico de Celaya, Guanajuato, México.*
[4] *Departamento de Ingeniería Química, Bioquímica y Ambiental, Instituto Tecnológico de Villahermosa, Tabasco, México.*

**iq.pacolopez@hotmail.com*

Introduction

Biodiesel is an interesting and some researches are interested in it, nowadays its importance is as alternative fuel that can be used in cars, lamps, or as middle component in the production of some plasticizers (1). This biofuel is formed mainly of methyl esters of fatty acids and is commonly synthesized from esterification and transesterification reactions using a low molecular weight alcohol, including a basic or acid homogeneous catalyst that sometimes this route requiring a later process separation and purification. These last entails an increase production costs being a limitation (2). Despite, heterogeneous catalysts of acidic or basic nature have been developed and studied in order to mitigate treatment costs and look for to account with products easily removal of the reaction mixture by unit operations, giving rise to products with high purity (3). In this sense this work was focused to study and simulated alternative is proposed to analyze the conversion degree of soybean oil to obtain biodiesel using acid catalyst (SBA-15-SO_3H) for the esterification reaction, and a basic catalyst (ZnAl-Zr) for the transesterification reaction.

Metodology

Simulation study was done using 100 kg/h of soybean oil considering enriched with 20%wt of oleic acid and 80%wt of triolein in order to analyze a sample representative of an oil rich in fatty acids. For esterification reaction was used a methanol/oleic acid ratio of 15:1 considering 5%wt of SBA-15-SO_3H and a temperature above 350 K and a pressure around 10. Whereas, transesterification reaction was simulated with a low methanol/triolein molar ratio considering 3%wt of ZnAl-Zr, and using different temperature and pressure. In order to simplify the model it was proposed as irreversible reaction considering an excess of methanol (4-5). This study was done using a batch and CSTR reactor in Aspen Plus®.

Results and discussion

Results show that the conversion is directly proportional to the reaction time; an increase in the reaction time favors the production of biodiesel. Figures 1 and 2 show is better to carry out the reactions in a batch reactor, because a greater conversion is obtained compared with result of CSTR reactor.

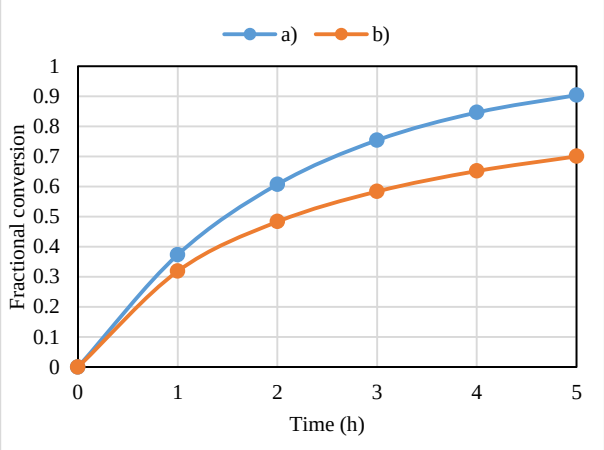
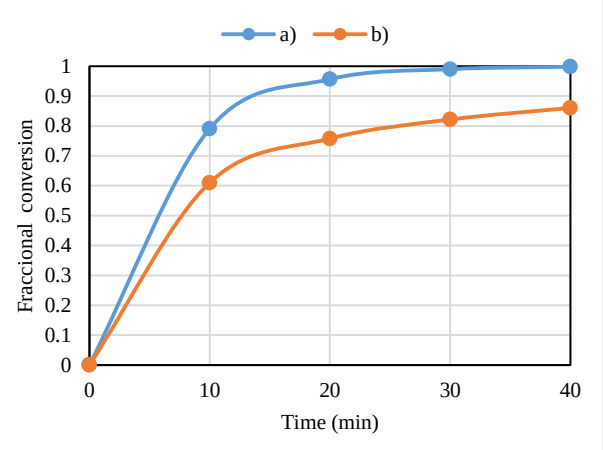


Figure 1. Conversion profiles of esterification reaction using SBA-15-SO_3H catalyst in: a) batch y b) CSTR reactor



Figur3 2. Conversion profiles of transesterification reaction using ZnAl-Zr catalyst in: a) batch and b) CSTR reactor

Esterification reaction is carried out in a longer reaction time compared to the transesterification reaction; this result is directly related to the reaction rate that is affected with the catalysts used. On the another hand esterification reaction required a time of 5 hours to achieve a conversion of 90% in a batch reactor and 70% in a CSTR, while for transesterification reaction is required 40 minutes to reach a conversion of 99% in a batch reactor and 86% in a CSTR. As expected, flow of biodiesel increase with reaction time being big in transesterification reaction as is shown Figures 3 and 4.

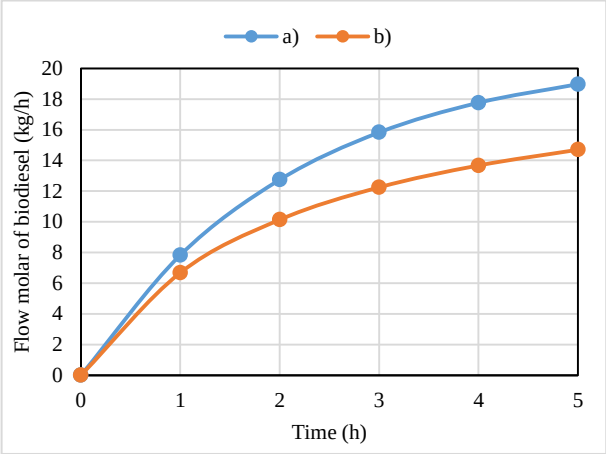


Figure 3. Flow molar biodiesel profiles of a reactor a) batch y b) CSTR (esterification reactor)

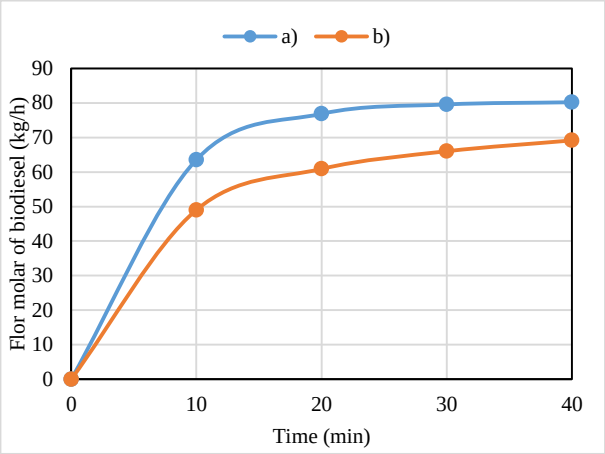


Figure 4. Flow molar biodiesel profiles of a reactor a) batch y b) CSTR (transesterification reactor)

Conclusions

Catalytic activity of the heterogeneous catalysts simulated in this work represents a novel alternative for the production of biodiesel using an oil rich in fatty acids and considering esterification and transesterification reactions. Considering conditions such as methanol/oil molar ratio, percentage of catalyst, temperature, pressure and the heterogeneous catalysts SBA-15-SO_3H and ZnAl-Zr it was found conversion of 90% to esterification reaction at 5 hours and 99% for the transesterification reaction at 40 minutes.

Acknowledgment

Authors are grateful with Universidad Autónoma Juárez de Tabasco for the financial support given thorough UJAT-PTC-273 proyect.

References

1 A. Evangelista, F.S. Alcántar, N. Ramírez, A. Cohen, J.M. Robledo, M.J. Cruz, Revista Mexicana de Ingeniería Química 13, 483-491 (2014).
2 Q. Shu, J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang, J. Wang J, Applied Energy 87, 2589–2596 (2010).
3 I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul, N.M. Sulaiman, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 14-26 (2013).
4 D.A. Cabrera, F. Tzompantzi, A. Gutiérrez, J.L. Rico, H. González, Energy Procedia 142, 582-589 (2017).
5 D.A. Cabrera, E. Tututi, A. Gutiérrez, J.L. Rico, H. González, Energy Procedia 142, 590-596 (2017).

HIDROGENACIÓN DE CO_2 SOBRE MATERIALES MIXTOS DE Fe_2O_3–Al_2O_3

Francisco Alejandro De la Rosapriego[1,3], Mario Alberto Guzmán Cruz[2], Manuel Acosta Alejandro[1], José Guadalupe Pacheco Sosa[1], Trino A. Zepeda[3], Sergio Fuentes-Moyado[3], Jorge Noé Díaz de León[3]*

[1] *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas, Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, C.P. 86690, A.P. 24, Cunduacán, Tabasco, México*
[2] *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco Km. 27, s/n Ranchería Ribera Alta, C.P.86205 Jalpa de Méndez, Tabasco, México*
[3] *Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Carretera Tijuana- Ensenada km 107, C.P. 22800 Ensenada, Baja California., México*

**noejd@cnyn.unam.mx*

Introducción

El calentamiento global y la escasez de combustibles fósiles provocan la investigación de mecanismos de producción de hidrocarburos a partir de diversas vías, una de ellas es la hidrogenación de CO y CO_2. Las emisiones de este gas son una de las principales causas del denominado efecto invernadero por lo que su aprovechamiento es además un incentivo adicional. En este trabajo se sintetizaron óxidos binarios de Al_2O_3-Fe_2O_3, que se denominaron como series AlFe, por el método sol-gel, variando los porcentajes de hierro (expresados como Fe_2O_3) en 5, 10 y 20 % en peso. Las muestras fueron evaluadas en la reacción de hidrogenación de CO_2 (20 bar y flujo H_2/CO_2 1:3) y caracterizadas mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía Raman, Fisisorción de N_2, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Metodología experimental

Se disolvió 1 g de Pluronic P123 en isopropanol a 60 °C con agitación constante. Posteriormente, se adicionó el precursor (butóxido de aluminio) con una solución de hierro (nitrato de hierro e isopropanol). Transcurrido un tiempo se adicionó una solución de hidrólisis y se mantuvo a temperatura constante y con agitación vigorosa. La nueva mezcla se dejó en reposo por 24 h a temperatura ambiente, seguidamente se secó a 75 ° C y finalmente se le proporcionó tratamiento térmico de 500 °C, con una rampa de 1 °C/min durante 4 h. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de CO_2, la cual se llevó a efecto una vez activados los catalizadores en un reactor de flujo continuo de cama empacada. El análisis de los productos de reacción se realizó por medio de cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies modelo 7890A GC system con detector de gases de refinería (GC-SP1 7890-107). Las condiciones de operación fueron: alimentación de H_2/CO_2=3, con presión de 2 MPa, y temperatura de 280 °C a 340 °C.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados de la caracterización y rendimientos catalíticos de la serie AlFe-x. La Fig. 1a muestra los difractogramas de la serie AlFe-x, observándose señales de baja intensidad que indican poca cristalinidad, atribuida a la fase amorfa de la γ-Al_2O_3. Por otro lado, el óxido binario AlFe-5 presentó reducción de las intensidades de la alúmina dentro del intervalo señalado. En el caso de la muestra AlFe-10 y AlFe-20 estas presentaron el mismo comportamiento aunque en la muestra AlFe20 se pudo observar la presencia de un pico característico de la fase hematita del Fe_2O_3. Los resultados anteriores indican la formación de fases de Fe_2O_3, en coexistencia con la matriz de Al_2O_3, es decir la formación del óxido mixto Fe_2O_3-Al_2O_3. Al comparar la serie Raman (Figura 1b) con el espectro Raman del Al_2O_3 (Adar, 2014) en su forma cristalina, no se aprecian señales que coincidan. En cuanto a los óxidos binarios se puede apreciar que el AlFe-5 muestra la presencia de bandas Raman (345, 425 cm^{-1}) asociados a la fase hematita con desplazamientos hacia el rojo, posiblemente debido a la formación de enlaces con la alúmina. Sin embargo, las muestras AlFe-10 y AlFe-20 presentan una banda de Raman que podrían estar relacionados con la formación de compuestos de Fe y Al, tal como $Al_{1-x}Fe_xO_3$, entre otros. En la Figura 1c, la serie presenta isotermas tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos. El tipo de histéresis es de tipo H1, que confirma la mesoporocidad de estos sólidos y las isotermas presentan poros cilíndricos abiertos. Con valores de área de 78, 95 y 47 para AlFe-5, AlFe-10 y AlFe-20 respectivamente. La Figura 1d, presenta una micrografía correspondiente al óxido mixto AlFe-5 que mostro una distancia interplanar de 0.28 Å, mientras que para la muestra AlFe-10 se observó una distancia interplanar de 0.43 Å y la muestra AlFe-20 cuenta con una distancia interplanar de 34.14 Å.

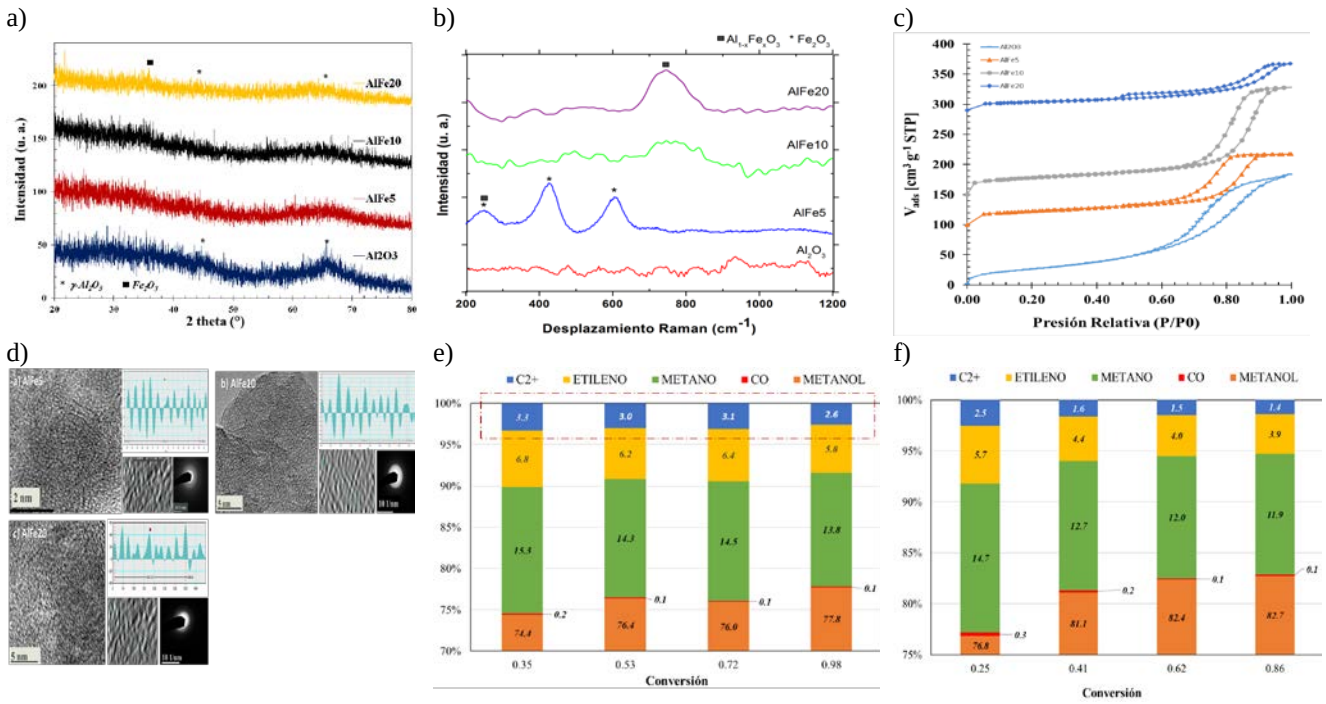


Figura 1. a) DRX b) Raman c) Fisisorción de N_2 d) MET e) Resultados de la evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2 del material AlFe5 f) Resultados de la evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2 del material AlFe20

En cuanto a la actividad catalítica, los productos detectados bajo las condiciones de reacción fueron algunos C2+ etileno, metano y metanol. En la Figura 1e se pueden apreciar el rendimiento obtenido en la reacción de hidrogenación de CO_2 del Al_2O_3 donde el metanol es uno de los productos principales. Conforme incrementa la temperatura de reacción la conversión a metanol disminuye 10%. Al analizar el metano, se observa claramente el aumento a través del tiempo y de la temperatura, pasando de 1.7 a 9.9%. El CO y el etileno también disminuyen, caso contrario a metano y productos C_{2+}. Para los casos de las muestras AlFe-5 y AlFe-20 (Fig. 1f), las tendencias son similares entre ellas, observándose que el metanol incrementa conforme transcurre la reacción de hidrogenación con pequeños descensos para CO, metano, etileno y las cadenas C_{2+}. De esta serie, el material que presentó mayores conversiones a C_{2+}, metano y etileno es el AlFe5 probablemente a la alta dispersión observada por MEB, que dio como resultado un tamaño de partícula más pequeña de hierro, lo que posiblemente contribuyó a la formación de partículas de carburo de hierro más pequeñas que exhiben mayor actividad en la conversión del CO_2 (Ding, 2014).

Conclusiones

Las series de materiales sintetizados por vía sol gel, después de sus caracterizaciones fisicoquímicas mostraron que la serie AlFe-x presentaba mayormente fase gamma alúmina con cristalinidad de corto alcance y la coexistencia de fases de Fe_2O_3 y posiblemente algunas de las fases de $Al_{1-x}Fe_xO_3$. Para el caso de la serie AlFe, la muestra AlFe10 proporcionó mejores resultados hacia metanol, y AlFe5 hacia monóxido de carbono, metano, etileno y productos C_{2+}. Los óxidos mixtos con hierro presentan mejor actividad que los óxidos puros. Todas las muestras presentaron baja producción de CO. Los principales productos obtenidos fueron metanol, etileno, metano y compuestos C_{2+}.

Agradecimientos

Al CONACyT México por el financiamiento otorgado para estudiar el posgrado mediante la beca No. 422316.Este trabajo fue apoyado por CONACyT México a través de las subvenciones No. 183564 e INFRA-252989. Para el proyecto SENER CONACyT 117373, el proyecto CB-CONACyT 2010-152012-F y los proyectos PAPIIT IA101018 e IA200914.

Referencias.

1. F. Ding & C. Song. Ind. Eng. Chem. Res., 53, 17563-17569 (2014)

ÓXIDOS BINARIOS DE Fe_2O_3 – ZrO_2 PARA LA OBTENCIÓN DE METANO Y METANOL

Francisco Alejandro De la Rosapriego[1,3], Mario Alberto Guzmán Cruz[2], Manuel Acosta Alejandro[1], José Guadalupe Pacheco Sosa[1], Trino A. Zepeda[3], Sergio Fuentes-Moyado[3], Jorge Noé Díaz de León[3]*

[1] *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas, Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, C.P. 86690, A.P. 24, Cunduacán, Tabasco, México*
[2] *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco Km. 27, s/n Ranchería Ribera Alta, C.P.86205 Jalpa de Méndez, Tabasco, México*
[3] *Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Carretera Tijuana- Ensenada km 107, C.P. 22800 Ensenada, Baja California., México*

**noejd@cnyn.unam.mx*

Introducción

El deterioro ambiental y la escasez de combustibles fósiles incentivan a los investigadores a estudiar diversos mecanismos de producción de hidrocarburos, tales como la síntesis de Fischer-Tropsch y la hidrogenación de CO_2. Las emisiones de este gas a la atmósfera se suman al conocido problema del efecto invernadero, por lo que su captura, almacenamiento y uso es un gran incentivo. En este trabajo se sintetizaron óxidos binarios de ZrO_2-Fe_2O_3, que se denominaron como ZrFe, por el método sol-gel, variando los porcentajes de hierro (expresados como Fe_2O_3) en 5, 10 y 20 % en peso. Las muestras fueron evaluadas en la reacción de hidrogenación de CO_2 (20 bar y flujo H_2/CO_2 1:3) y caracterizadas mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía Raman, fisisorción de N_2, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Metodología experimental

Se disolvió una cantidad de Pluronic P123 en isopropanol de acuerdo a cada muestra a 60 °C y con agitación constante. Posteriormente, se adicionó el precursor (butóxido de aluminio o butóxido de circonio) con una solución de hierro (nitrato de hierro e isopropanol). Transcurrido un tiempo se adicionó una solución de hidrólisis y se mantuvo a temperatura constante y con agitación vigorosa. La nueva mezcla se dejó en reposo por 24 h a temperatura ambiente, seguidamente se secó a 75 ° C y finalmente se le proporcionó tratamiento térmico de 500 °C, con una rampa de 1 °C/min durante 4 h. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de CO_2, llevada a efecto con los catalizadores activados en un reactor de flujo continuo de lecho empacado. El análisis de los productos de reacción se realizó por medio de cromatografía de gases, utilizando el equipo Agilent Technologies modelo 7890A GC system con detector de gases de refinería (GC-SP1 7890-107). Las condiciones de operación fueron: alimentación de H_2/CO_2=3, con presión de 2 MPa, y temperatura de 280 °C a 340 °C.

Resultados y discusión

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores comprende DRX, Raman, Fisisorción de N_2, SEM y TEM. La figura 1, muestra los porcentajes de conversión de CO_2 obtenidos durante la reacción de hidrogenación de CO_2 para la serie de catalizadores mixtos ZrFe5, ZrFe10 y ZrFe20, siendo este último el que presenta mayor conversión. El sistema ZrO_2 (Figura 2a) presenta una alta conversión a metanol que, durante la reacción de hidrogenación, se mantiene casi constante. De las muestras mixtas de la serie ZrFe se puede apreciar que el material que presentó mayores conversiones a C_{2+} durante el tiempo de reacción fue la muestra ZrFe10 (Figura 2b), excepto cuando ésta se desarrolló a 340 °C que mostró un desempeño menor que para el material ZrFe20 a la misma temperatura. La mayor conversión a metanol la obtuvo el material ZrFe5. Algo notorio es que el material ZrFe10 a diferencia del resto de la serie e incluso del ZrO_2, su conversión a metanol incrementa conforme se desarrolla la reacción, caso contrario de los demás materiales, además de ser el material que presentó menores porcentajes de CO, esto posiblemente a que las propiedades físicoquímicas del hierro y la actividad catalítica en la síntesis de metanol está estrechamente influenciada por la fase de zirconia como lo demostró Witoon (Witoon & Chareonpanich, 2016).

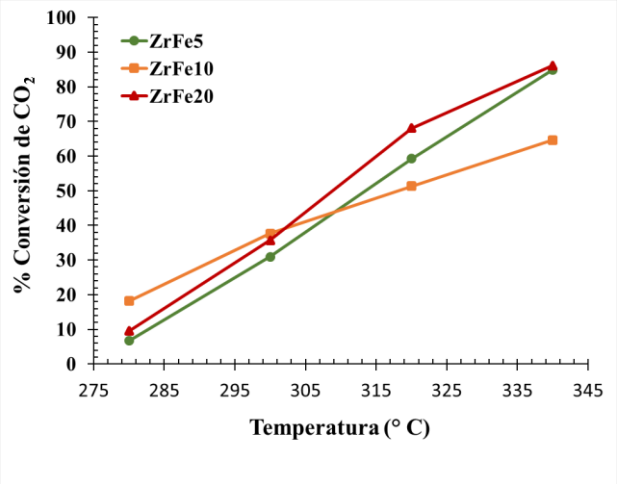


Figura 1. Conversión de CO_2 durante la reacción de hidrogenación de CO_2 de los catalizadores mixtos

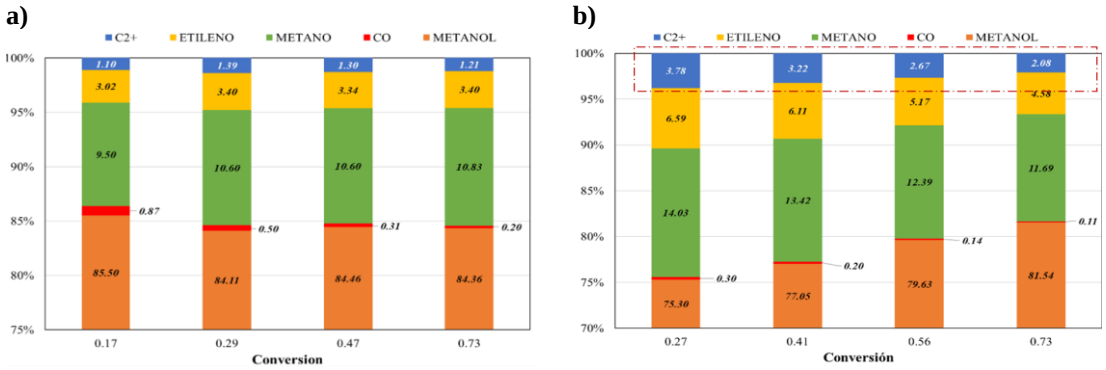


Figura 1. Resultados de la evaluación catalítica en la reacción de hidrogenación de CO_2 de la serie ZrFe, a) ZrO_2 b) ZrFe10

Conclusiones

La serie ZrFe presentó mayormente fase tetragonal a baja concentración de Fe y a medida que se incrementaba la concentración de Fe se observaba la fase cúbica de la zirconia. De la reacción de hidrogenación de los óxidos binarios se logró determinar que para la serie ZrFe, el óxido mixto ZrFe5 es quien presentó mayor conversión a metanol. El material ZrFe20 presentó mejor conversión a metano en el transcurso de la reacción, mostrando siempre una tendencia de aumento y el material ZrFe10 es quien obtuvo mejores resultados a CO, etileno y C_{2+}.

Agradecimientos

Al CONACyT México por el financiamiento otorgado para estudiar el posgrado mediante la beca No. 422316.

Este trabajo fue apoyado por CONACyT México a través de las subvenciones No. 183564 e INFRA-252989. Para el proyecto SENER CONACyT 117373, el proyecto CB-CONACyT 2010-152012-F y los proyectos PAPIIT IA101018 e IA200914.

Referencias

1. T. Witoon & M. Chareonpanich. Chemical Engineering Journal, 293, 327-336 (2016).

SINTESIS DE SBA-15 FUNCIONALIZDAS CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE CO_2

Eduardo O. Ruiz González, José A. Colín-Luna[b], Ana K. Medina-Mendoza[b], Ana María Rueda[a], Hugo Pérez-Pastenes[a], Sara Núñez-Correa[a,*]

[a] *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos, 96538, Veracruz, México.*
[b]*Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, 02200, CDMX, México.*
sarnunez@uv.mx

Introducción

En los últimos años, el diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un gran auge debido a la concientización en temas medioambientales. En el desarrollo de nuevos y mejores catalizadores con propiedades potenciales en los diversos procesos industriales, todas las etapas en la preparación deben ser tomadas en cuenta [1].
Así, se ha reconocido que, en los catalizadores soportados, el soporte puede no actuar solo como portador inerte sobre el cual se dispersa la fase activa o que incrementa la estabilidad térmica del catalizador, sino que además las propiedades de la superficie, intrínsecas o inducidas por el método de preparación, determinan la extensión de las interacciones metal-soporte, las cuales están relacionadas con la actividad catalítica del catalizador. Por ello, se ha puesto gran atención al desarrollo de nuevos soportes que presenten propiedades fisicoquímicas superiores a los soportes tradicionales. El empleo de materiales porosos, entre los que destacan, los materiales es justificado por su elevado ordenamiento poroso monodimensionales y uniformes. Además, poseen paredes porosas gruesas que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables frente a otros materiales mesoporosos. El empleo de materiales porosos, entre los que destacan, los materiales del tipo SBA-15 es justificado por su elevado ordenamiento poroso monodimensionales y uniformes. Además, poseen paredes porosas gruesas que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables frente a otros materiales mesoporosos. Las SBA-15 son un tipo de aluminosilicato que presenta gran potencial como soporte catalítico susceptible de funcionalización con grupos derivados de silanoles, en la Figura 1 se presenta una representación de las superficie de una SBA funcionalizada mediante anclaje químico con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). El grado de funcionalización depende de muchos factores entre ellos, el tamaño del poro, el procedimiento y el solvente utilizado [2].

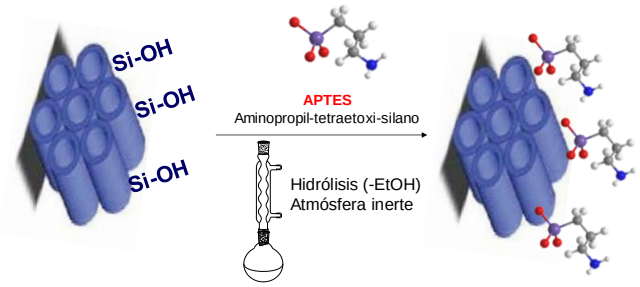


Figura 1. *Aminación de la superficie de la SBA-15*

Una de las aplicaciones potenciales de la SBA-funcionalizada, es la solución a la problemática de la eliminación del CO_2, ya que es bien conocido que la presencia de gases del tipo CO_x y SO_x en la atmósfera, tiene efectos nocivos en la salud humana, afectaciones a las especies animales (irritante respiratorio) y alteraciones del clima. De acuerdo a diversos estudios, una de las alterativas exitosas para mitigar este problema es la adsorción mediante el empleo de diversos materiales adsorbentes [3]. El objetivo de este proyecto es el desarrollo de soportes SBA- funcionalizados y su potencial aplicación en la adsorción del CO_2.

Metodología

Se sintetizó una SBA-15 empleando P-123 (PM=5800 g/mol, Aldrich) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) como fuente de Si. La incorporación del Al se llevó a cabo mediante el método de injerto químico post-síntesis a una relación másica de SiO_2/Al_2O_3 = 10, ambas síntesis según procedimiento ya descrito en trabajos precedentes [4].

Funcionalización por el método de filming [5]: la SBA-15 fue secada a 200 °C durante 3 h. La solución funcional fue preparada añadiendo 3- aminopropiltrietoxisilano (APTES, Aldrich, 99,0 wt.%) y agua sobre etanol, hasta obtener una disolución al 2 % wt de organosilano y 5 % wt de agua. La solución se mantiene en agitación por 3 h a T_{amb}. La SBA-15 seca fue añadida a la solución (1 g soporte por 20 mL de solución) y mantenido bajo sonicacion durante 30 min. Posteriormente, la suspensión coloidal se agita durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, la suspensión coloidal se centrifuga durante 10 min a 1000 rpm, para eliminar el exceso de solvente y organosilano. El sólido se seca a 120 °C durante 30 min.

Resultados

La isoterma correspondiente de la SBA-15 (no mostrada) es de tipo IV y lazo de histéresis tipo H1, característico de materiales mesoporosos, con un área específica obtenida de 682 m^2/g. El patrón de DRX de este material presenta las reflexiones basales 100, 110 y 200 en las posiciones 2θ igual a 0.9, 1.6 y 1.8, respectivamente, propias de estos materiales.La Figura 1 muestra el gráfico de TGA para la SBA-15, SBA-F1 (funcionalizada con un ciclo) y SBA-F2 (funcionalizada en dos un ciclos). La primera pérdida de peso (25 a 120 ºC) es debida a la desorción del agua fisisorbida, la segunda (220 y 330 ºC) se debió a la combustión de las moléculas orgánicas de la amina. La tercera pérdida de peso (400-600 °C) puede ser asociada a la deshidroxilacion del material, sugiriendo la descomposición del grupo amino en dos etapas sucesivas, seguidas de la oxidación de la cadena hidrocarbonada del grupo silano.

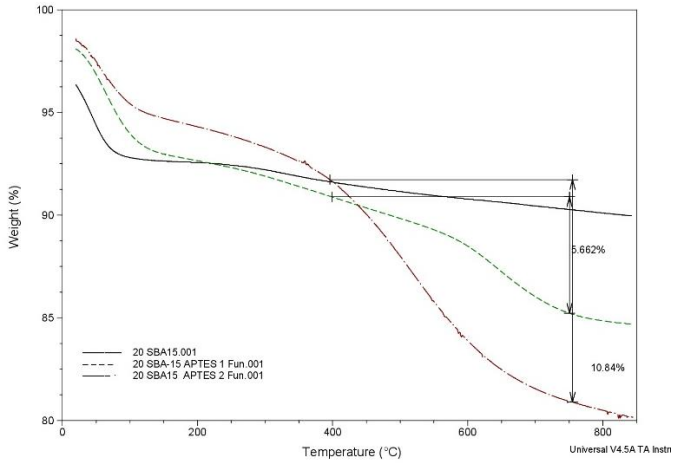


Figura 1. Termograma de SBA-15, SBA-F1 y SBA-F2

También se realizaron análisis de espectroscopia de IR y TG después de la adsorción de CO_2 en las muestras preparadas. De los resultados preliminares se observa un incremento importante en la adsorción de CO_2 en las muestras funcionalizadas SBA-F con respecto al SBA-15 sin el grupo amina. El método analítico de termogravimetría fue utilizado para determinar el grado de adsorción de CO_2 en los materiales mesoporosos. El porcentaje adsorbido por gramo del material funcionalizado en dos etapas en un factor de 2.8 mayor al funcionalizado en una sola etapa, así el grado de absorción es incrementado con forme aumenta el número de sitios activos en el soporte funcionalizado. Se están realizando los análisis de resultados para elucidar, además, la contribución de la adsorción en la superficie libre del grupo amina.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales tipo SBA-15 con la morfología característica de estos materiales. Mediante el método *filming* de funcionalización, fueron incorporados grupos amino. Las SBA-F obtenidas son térmica y estructuralmente estables.

Referencias

1. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, A. A. Romero, R. Luque, Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted. *Catalysis Communications* 33, 1-6, 2013.
2. Taguchi, F.Schüth. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 77, 1-45.
3. Spigarelli, B. P., Kawatra, S. K., Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. Journal of CO_2 Utilization. **1,** 69-87, 2013.
4. L. Usón,, J. L. Hueso, V. Sebastián, F. Balas, M. Arruebo, J. Santamaría. VOCs abatement using thick eggshell Pt/SBA-15 pellets with hierarchical porosity, *Catalysis Today* 227, 179–186, 2014.
5. Medina-Mendoza A.K., Cortés-Jácome M.A., Toledo-Antonio J.A. Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation, *Applied Catal. B: Environmental* 106 (1-2), 14-25, 2011

Obtención de Heterounion a partir del sistema Bi_2S_3/ Óxidos Mixtos para su aplicación en la producción fotocatalítica de hidrógeno

Cinthia García-Mendoza [1*], M.A. Álvarez-Lemus [1], Gabriela Jácome Acatitla [2] y Rosendo López

[1]Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa KM 1, Col. La Esmeralda. C. P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.

[2]Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez. Carretera estatal libre Villahermosa-Comalcalco Km. 27+000 s/n, Ranchería Ribera Alta. C. P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México.

**e-mail del autor de correspondencia: cinthia.garcia@ujat.mx*

Introducción

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y puede contribuir a satisfacer las necesidades energéticas, en un proceso fotocatalítico para la producción de H_2 [1], el fotocatalizador es parte fundamental e importante; Un aspecto importante es el acoplamiento de semiconductores [2] que proviene de la formación de una interface de hetero-union que mejora la separación de pares electrón/hueco. Investigaciones recientes de sulfuros metálicos ha adquirido gran relevancia ya que pueden ser utilizados, en reacciones fotocatalíticas [3] debido a que su energía de banda prohibida (< 3.0 eV). El sulfuro de bismuto podría considerarse como un candidato ideal para su aplicación como fotocatalizador, ya que además de presentar una banda de valencia con valores de energía negativa adecuada para conducir reacciones de reducción. En este trabajo, se presenta la evaluación de la actividad fotocatalítica de TiO_2 modificado por nanopartículas Bi_2S_3 donde el borde de su banda de conducción (CB) es favorable y mejora la separación del electrón-hueco, viendo una mejora en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo irradiación UV.

Metodología experimental

Preparación de Bi_2S_3/TiO_2. En un procedimiento típico se pusieron 0, 4, 0, 2 y 0, 1 mmol de Bi $(NO_3)_3$•$5H_2O$ y cantidades apropiadas de tiourea para mantener una relación estequiometria molar 1:3, se disolvieron en 200 ml de etanol, después el TiO_2 se añade y se agita constantemente a temperatura ambiente durante 1h hasta que se obtuvo una suspensión bien mezclada. Después, la mezcla se transfirió a un reactor de PAAR y se calentó a 120°C durante 8h. El precipitado resultante se filtró, se lavó y se secó a 80°C durante 3h. Los fotocatalizadores fueron etiquetados como 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi el número denota el contenido de % en peso de Bi_2S_3.

Resultados y discusión

Los materiales 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi, se observan señales de difracción de la fase anatasa de TiO_2.También se pueden observar señales de difracción correspondientes a la fase ortorrómbica de Bi_2S_3 que se denotan con el símbolo (*).De igual manera se puede observar que las intensidades en las difracciones de los materiales 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi disminuyen con el aumento del contenido en peso de Bi_2S_3, lo que sugiere que la cristalinidad de los materiales se ve limitada.

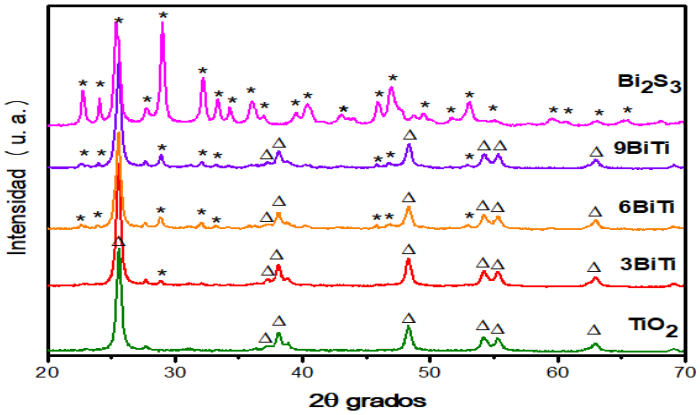


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los materiales TiO_2, Bi_2S_3, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi

La morfología y distribución del fotocatalizador 6BiTi se revelan mediante microscopía de transmisión electrónica (Fig. 2(a)). La microscopía de transmisión electrónica de alta resolución muestra, a nivel atómico, la hetero-unión en sus diferentes fases en la (Fig 2 (b)); apreciándose que las intensidades más brillantes corresponden a los elementos más pesados (Bi_2S_3). Las distancias reticulares medidas corresponden bien con el plano (103) del TiO_2 anatasa [JCPDS no. 86-1157]. En cuanto a la fase ortorrómbica de Bi_2S_3, la imagen muestra dos distancias interplanares de 0.36 y 0.25 nm correspondientes a los espaciamientos de la red de los planos cristalográficos (101) y (240). Por otro lado, estos resultados muestran que la dirección de crecimiento de los nanorods de Bi_2S_3 es paralelo a la dirección [240] de la estructura cristalina ortorrómbica. La flecha indica que los planos de Bi_2S_3 y de TiO_2 se ven intervenidos y no se aprecian claramente, dando paso a la formación de la hetero-unión

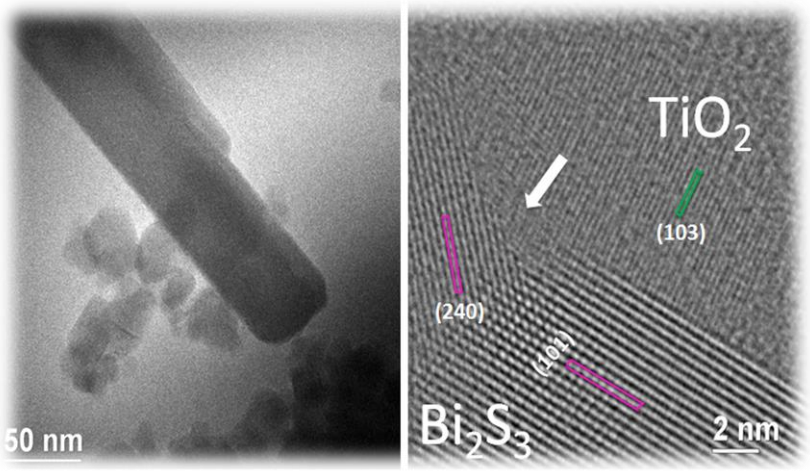


Figura 2 (a) Imágenes MET del fotocatalizador 6BiTi; (b) heterounión en la muestra 6BiTi.

Conclusiones

El método de síntesis de los fotocatalizadores influye en gran medida en las propiedades ópticas, estructurales y texturales que resultan óptimas para su empleo en la generación fotocatalítica de H_2. El método de síntesis asegura la formación de una hetero-unión entre las nanobarras de Bi_2S_3 y nanopartículas de TiO_2, existiendo un contacto íntimo entre los semiconductores, que contribuye a la producción fotocatalítica de hidrógeno, ya que la diferencia en la estructura de bandas de los semiconductores favorece los procesos de separación de cargas.

Referencias

[1] Arora MK, Sinha ASK, Upadhyay SN. Effect of Dispersion and Distribution on Activity of Alumina-Supported Cadmium Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Production from Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 1998;37:1310-6.

[2] Parida KM, Biswal N, Das DP, Martha S. Visible light response photocatalytic water splitting over CdS-pillared zirconium–titanium phosphate (ZTP). International Journal of Hydrogen Energy 2010;35:5262-9.

[3] Kim JY, Do JY, Park NK, Lee SJ, Hong JP, Kang MS. Photoreduction of CO2 into CH4 using Bi2S3-TiO2 double-layered dense films. Korean Journal of Chemical Engineering 2018;35:1089-98.

PRODUCCIÓN DE MOLÉCULAS DE PLATAFORMA A TRAVÉS DE LA CONVERSIÓN DE MONOSACÁRIDOS DE ÓXIDOS MIXTOS Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2

Jorge Cortez Elizalde[1], José Gilberto Torres Torres[1], Adib Abiu Silahua Pavon[1], Gerardo E. Córdova Pérez, Claudia Guadaliupe Espinosa Gonzalez[1], Filiberto Ortiz Chi[1], Srinivas Godavarthi[1], Alejandra E. Espinosa de Los Monteros Reyna[1]

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, UJAT- DACB , Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada (CICTAT), Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, Km.1 carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, C.P. 86690, Cunduacán (Tabasco), México Cunduacán Tabasco.*

e-mail del autor de correspondencia: Jorge_cortez@outlook.com

Introducción|

Los combustibles derivados del petróleo son fuentes de energía actualmente muy utilizados para distintas actividades, el gran impacto de los mismos afecta el medio ambiente por esto surge un gran interés de aprovechar las fuentes de energía renovable como son los biocombustibles generados a partir de la biomasa lignocelulósica que tienen propiedades similares a las de un combustible comercial, estos biocombustibles tienen la particularidad de mitigar y reducir el impacto ambiental causado por las emisiones de gases de efecto invernadero. Aprovechando la biomasa de segunda generación se pueden producir biocombustibles Dimetilfurano (DMF), Gama-valerolactona (gVL) y productos químicos de alto valor agregado que pueden sustituir los combustibles fósiles y sus derivados. La biomasa lignocelulósica puede encontrarse muy fácilmente en la naturaleza está constituida principalmente por celulosa (40-50%) que es un tipo de polisacárido macromolecular y con mayor contenido en la biomasa [1], hemicelulosa (20- 30%) y lignina (20-25%) . [2]. Debido a estos componentes se lleva a cabo un proceso de separación mediante una hidrolisis de hemicelulosa y celulosa que permiten la obtención de azucares de 5 y 6 carbonos [3] produciendo moléculas plataforma química como el 5-hidroximetilfurfural (HMF) obtenida de biomasa lignocelulósica y se encuentra entre diez mejores moléculas de plataformas más valiosas. El desarrollo de catalizadores heterogéneos ácidos han sido importantes materiales para la transformación de la biomasa debido a las distintas ventajas favorables tales actividad eficiente, alta selectividad, sitios ácidos (Lewis y Bronsted),una fácil separación del producto, recuperación y los ciclos de reusó del catalizador . Estos catalizadores con propiedades mencionadas pueden producir a 5-hidroximetilfurfural a partir de la conversión de monosacáridos[4]

Metodología

Preparación de los catalizadores Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2

En este trabajo, se sintetizaron 5 g óxidos mixtos Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2 por el método sol-gel a temperatura ambiente variando su composición en peso (33/33/33 = ATZ1, 40/40/20= ATZ2, 20/40/40= ATZ3 y 30/30/40= ATZ4 %p/p respectivamente). Se usaron las siguientes relaciones molares con el fin de obtener materiales porosos: alcóxido/butanol=1/8 en volumen y alcóxido/agua=1/16 en volumen, se mantuvo con agitación durante 24 horas para obtener el gel. Posteriormente se obtuvo un gel que se sometió a un proceso de secado en una estufa a 120 ºC durante 48 horas. Estos materiales se sometieron a un proceso térmico de calcinación a 550°C durante 12 horas con una rampa de temperatura de 2°C/min. Estos catalizadores se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TG-DSC), adsorción de nitrógeno (N_2), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía RAMAN, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, FTIR y RMN H_1

Pruebas de la conversión de monosacáridos a la producción de HMF: La evaluación catalítica para la producción de HMF fue a partir de monosacáridos en un reactor de autoclave de acero inoxidable para alta presión y temperatura de 50 ml con calentador y agitador magnético con 0.6 g de D-glucosa y fructosa en una solución bifásica de 30 ml (75/25 THF/H_2O), con una relación másica glucosa/catalizador de 2.5 mmol / 0.25 g. Se añadió una cantidad de 1.2 g de NaCl. La reacción se efectuó en condiciones inertes presurizado con 30 bares de Ar y una temperatura de 175°C con una agitación constante de 1000 rpm. Las muestras fueron filtradas con un filtro de jeringa de 0.22 mm antes de ser analizadas en el HPLC.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos por TGA-DSC demostraron que estos óxidos mixtos tienen una buena estabilidad térmica a 500 ° C, logrando que las interacciones Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2 sean características de los materiales amorfos, esta propiedad de morfología también se muestra en los DRX materiales completamente amorfos, en el intervalo de [θ=17.8°, 38.9°] interacción entre TiO_2-ZrO_2 [5] igual se generara algunas interacciones Ti-O-Al cómo se reporta en θ=30° [6], la gamma alúmina θ= 40°, 46.13° y 66.61° se confirmaron en el programa JADE 6 con JCPDS 75-0921[7]. En Raman los sólidos amorfos suelen mostrar una gran amplitud bandas en lugar de picos estrechos, la titania presenta bandas de baja actividad los intervalos 200 a 600 cm^{-1} pertenecen al TiO_2 amorfo[8], la alúmina amorfa presenta bandas muy débiles debido a la baja polarización de los átomos de luz y el carácter iónico de los enlaces Al-O[9], la zirconia muestra banda ancha que comienza en los 700 cm^{-1} y termina en

1000 cm^{-1} amorfa .Los espectros FT-IR mostraron bandas de los oxidos metálicos en 1000 a 500 cm^{-1} de O-M-O interacciones (M = Al, Ti y Zr) que dominan las interacciones fuertes entre TiO_2-ZrO_2, estas interacciones también mostraron bandas de absorción a 350 nm por análisis de UV-Vis. Las áreas de áreas BET mostraron valores en torno a 278.32 m^2/g, isotermas tipo IV de materiales amorfos de poros de 2 a 50 nm y tipos de lazos de histéresis, H1 y H2, los cuales corresponden a formas de poro en forma tubular, así como también de esferas uniformes y de cuello de botella generando.

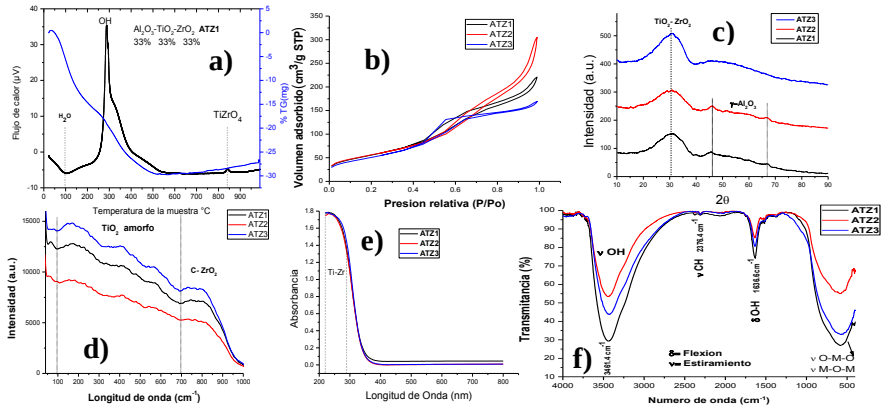


Figura 1. a) TGA/DSC, b) áreas BET, c) Drx, d) RAMAN, e) Uv-Vis, f) FT-IR de los soportes ATZ calcinados a 500°C

Las reacciones se llevaron a cabo a 175 ° C y 30 bar de presión de Ar en un sistema de dos fases (THF / H_2O) durante 3 h. La conversión de monosacáridos a HMF y el rendimiento de HMF se calcularon por HPLC, se generó un rendimiento máximo de 78% de HMF a partir de glucosa y un rendimiento de 63% a partir de fructosa. La vía de reacción se logró mediante la deshidratación directa de los monosacáridos a HMF en 30 minutos de la reacción. Los productos de reacción tales como HMF, ácido levulínico (AL) y ácido fórmico (FA) se analizaron en resonancia magnética nuclear de RMN H^1 utilizando metanol deuterado (MeOD, 25 ° C). El espectro de RMN ^1H (600 MHz, MeOD) mostró los siguientes desplazamientos: los protones HMF se calcularon a partir de los valores integrados de (CHO, δ 9,54 ppm), (CH, δ 7,42 ppm y CH, 6,61 ppm), (CH_2 δ 4,64 ppm), en el caso de AL (CH_2 δ 2.78 ppm y CH_2 δ 2.55 ppm), (CH_3 δ 2.19 ppm) y finalmente para AF (COOH δ 8.12 ppm).

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que se pueden obtener catalizadores heterogéneos ácidos sin modificar sus propiedades acidas para la conversión de monosacáridos a moléculas de alto valor agregado. Los catalizadores Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2 sintetizados por el método sol-gel tiene propiedades acidas adecuadas y son buenos materiales para la rápida conversión de monosacáridos en HMF en sistemas bifásicos a THF/H_2O. Obteniendo rendimientos buenos solo en la fase orgánica, el catalizador obtuvo un 78.5% de rendimiento de HMF a partir de glucosa, en la fructosa se obtuvieron en 15min buenos rendimientos de 60% para el catalizador ATZ3 y en 60 min un 63.5 % de rendimiento a partir del catalizador ATZ1 donde este catalizador se mantuvo estable y produciendo HMF. Los subproductos cuando como acido fórmico (FA) y ácido levulínico (LA) fueron elucidados por RMN H^1.

Referencias.

(1) Wang, S.; Dai, G.; Ru, B.; Zhao, Y.; Wang, X.; Xiao, G.; Luo, Z. *Energy* **2017**, *120*, 864–871.
(2) Radziuk, D.; Möhwald, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (1), 21–46.
(3) Srivastava, S.; Jadeja, G. C.; Parikh, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, *426*, 244–256.
(4) Zhang, T.; Fan, W.; Li, W.; Xu, Z.; Xin, H.; Su, M.; Lu, Y.; Ma, L. *Energy Technology* **2017**, *5* (5), 747–755. .
(5) Chaudhary, M.; Shen, P.; Chang, S. *Applied Surface Science* **2018**, *440*, 369–377.
(6) Ismail, A. A.; Abdelfattah, I.; Atitar, M. F.; Robben, L.; Bouzid, H.; Al-Sayari, S. A.; Bahnemann, D. W. *Separation and Purification Technology* **2015**, *145*, 147–153.
(7) El Doukkali, M.; Iriondo, A.; Arias, P. L.; Requies, J.; Gandarías, I.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F. A *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 516–529.
(8) Anitha, V. C.; Banerjee, A. N.; Joo, S. W. *Journal of Materials Science* **2015**, *50* (23), 7495–7536.
(9) Radi, P. A.; Testoni, G. E.; Pessoa, R. S.; Maciel, H. S.; Rocha, L. A.; Vieira, L. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *349*, 1077–1082.

Study of the double promotion on HDS CoNiMo/Al_2O_3 catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene

L. Pérez-Cabrera [1,*], C. Suresh[2], J. N. Díaz de León [1], T. A. Zepeda [1], S. Fuentes-Moyado [1], G. Alonso-Núñez [1*]

[1] *Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología Ensenada, B. C., 22860 (México)*
[2] *Electrodics and Electrocatalysis Division, CSIR-Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, India*
*pcluis@cnyn.unam.mx, *galonso@cnyn.unam.mx

1. Introduction

There is a great challenge in the hydrodesulfurization (HDS) of fuels that consists in the development of active catalysts to reach the stringent environmental regulations (S content in fuels are now 10 to 50 ppm for gasoline and diesel). The traditional catalysts are $CoMoS_2$, supported on alumina (1). The effect of Ni and Co as simultaneous promoters in MoS_2 sulfides in the preparation of trimetallic CoNiMo catalysts is not yet extensively described in literature (2, 3). The overall target in this proposal is to investigate the influence of Ni and Co as simultaneous promoters on the catalytic performance of trimetallic CoxNiyMo/Al_2O_3 catalysts.

2. Experimental

A series of Co*x*Ni*y*Mo/Al_2O_3 catalysts where x and y refers to the molar ratio of Co/(Co+Ni) and Ni/(Ni+Co) respectively (*x*=Co/(Co+Ni)= 0, 0.65, 0.75, 0.85, 0.95 and 1.0 and *x*+*y*=1) is presented. The alumina based supports were co-impregnated with citric acid (CA), Co, Ni and Mo (the metal content was MoO_3 13wt%, CoO+NiO = 3wt% per gram of support). After calcination and sulfidation, the Co*x*Ni*y*Mo/Al_2O_3 catalysts were obtained and evaluated in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene (HDS of DBT) as in (4). The Co-Ni-Mo aqueous impregnations solutions were characterized by Raman, UV-Vis and TGA analysis. Catalysts were also characterized by N_2 physisorption, XRD, TEM and afterwards tested in the HDS of DBT.

3. Results and discussion

The catalytic activity is shown in Figure 1 and as the Co content increases and Ni decreases, the activity increases up to an optimal nominal value is reached in Co/(Co+Mo) = 0.4. The results of the catalytic activity are in accordance with the effect of citric acid towards favouring the Co chelation over the Ni complex formation (3). The microscopy analysis exhibited a considerable increase in the length of the MoS_2 sheets as the amount of Co decreases, consequently the number of corner and edge sites decreases, and in addition, the number of promoted sites is less.

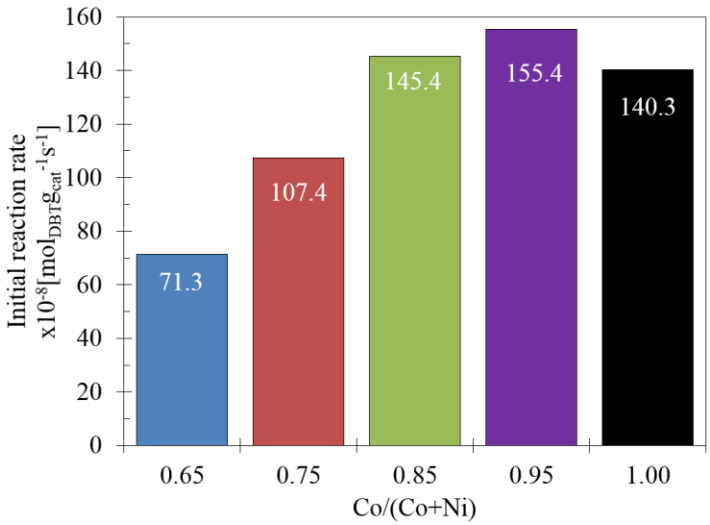


Fig. 1. Catalytic activity of CoxNiyMo/Al_2O_3 catalysts.

4. Conclusions

The simultaneous incorporation of Co and Ni promoters to the aqueous impregnation solution exhibited preference toward Co to form bimetallic complexes, then Ni incorporation could have a preference interaction with the support. Consequently, it might be enhanced the catalytic activity with further reducibility to the Co-Mo-S than Ni-Mo-S active sites. The better promotion effect was associated with the high cobalt content due to a slab length decrease of the MoS_2 particle size, resulting in a clear synergy effect on MoS_2 active sites promotion by increasing the catalytic activity in the trimetallic $CoxNiyMo/Al_2O_3$ catalysts.

Acknowledgements

The authors would like to thank CONACyT 117373 for the financial support, also thanks to F. Ruiz, and E. Aparicio for their technical assistance.

References

1. J.N. Díaz de León, C. Ramesh Kumar, J. Antúnez-García, S. Fuentes-Moyado. Catalysts, 9 (2019) 87.
2. S.L. González-Cortés, Y. Qian, H.A. Almegren, T. Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards. Applied Petrochemical Research, 5 (2015) 181-197.
3. G. Torres-Otáñez, J.N. Díaz de León, T. A. Zepeda, B. Pawelec, J. L. Fierro, S. Fuentes-Moyado. Revista Mexicana De Ingeniería Química, 17 (2018) 215-228.
4. C. Suresh, L. Pérez-Cabrera, J.N. Díaz de León, T.A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, S. Fuentes-Moyado. Catalysis Today, 296 (2017) 214-218.

Revalorización de productos de pirólisis de bagazo de Agave *Salmiana* con catalizadores jerárquicos ácidos para la producción de biocombustibles y compuestos plataforma

Eva E. Rivera-Cedillo[1], Jaime-Reyes[2], Brent E. Handy[1] and María-Guadalupe Cárdenas-Galindo[1*]
[1]*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava #6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P. 78210 México*
[2]*Facultad de Enfermería y Nutrición, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Niño Artillero No.130, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P. 78210 México*
*cardenas@uaslp.mx

Introducción

Actualmente el crecimiento demográfico a nivel mundial y el desarrollo tecnológico han generado un aumento de la demanda energética y de materias primas para cubrir las necesidades básicas del ser humano. En la búsqueda de alternativas energéticas se ha estudiado el potencial de usar biomasas para producción de compuestos de valor agregado sustitutos de hidrocarburos derivados del petróleo (1). Las biomasas lignocelulósicas (caracterizada por su composición de hemicelulosa, celulosa y lignina) es abundante en varias regiones del centro del país, entre ellas se encuentran desechos de procesos agroindustriales como el bagazo de Agave *Salmiana* (2) en la producción de mezcal. Entre los medios de transformación de biomasas se encuentra la pirolisis, un método de descomposición térmica característico por realizarse en la ausencia de oxígeno, donde al pirolizar la biomasa se generan tres productos principalmente: biogás, bioaceite y biocarbón (3). Sin embargo, el bioaceite producido se caracteriza por su alta acidez, el contenido de agua y de compuestos oxigenados (4 y 5) que hacen difícil su uso como biocombustible por su corrosividad y bajo calor de combustión comparado con combustibles derivados del petróleo. Para mejorar estas características se han investigado catalizadores a base de óxidos de aluminio, silicio y metales, que promueven las reacciones de desoxigenación e hidrogenación. En este trabajo se reporta el estudio del efecto de tamaño de poro, acidez y presencia de metales como níquel y magnesio en los productos de pirólisis de biomasa de agave *Salmiana*.

Metodología experimental

El bagazo de agave *Salmiana* (BAS) fue secado a 60ºC por 24 hrs, posteriormente se pulverizó en una licuadora, se tamizó y se utilizó el que pasó por la malla 50 (tamaño de partícula ≤ 0.297 mm) y se caracterizó con análisis termogravimétrico en un SDT 2960 TGA, así como por FTIR (Bruker Vector 22), además se determinaron las cenizas totales.

El catalizador jerárquico (ZJ) empleado en este trabajo se sintetizó siguiendo la metodología reportada por López León (6) a partir de zeolita comercial HZSM-5 (CVB5020). El método consistió en una despolimerización del material precursor, seguido de una recristalización y una calcinación (por 6 hrs. en flujo de 80cc·min^{-1} de oxígeno seco) para eliminar los residuos orgánicos. Estos materiales se impregnaron con magnesio y níquel (1% en peso en cada caso NiZJ, MgZJ y MgNiZJ) con el método de impregnación húmeda incipiente. Las propiedades texturales de los materiales se determinaron por adsorción de N_2 a 77 K. La estructura cristalina se estudió con DRX y el tamaño de partícula con microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL MODELO JSM-6610LV). La acidez del material se analizó con adsorción/desorción de piridina seguida con FTIR.

La pirólisis con y sin catalizador se llevó a cabo en un micro-reactor donde se colocó el lecho de reacción en relación 1:5 de catalizador:biomasa, en presencia de un flujo de 100 cc·min^{-1} de nitrógeno, los productos se monitorearon con un espectrómetro de masas. En este mismo sistema se determinaron los rendimientos hacia biocarbón, biogás y bioaceite por medio de condensación de productos y diferencia de pesos.

Resultados

Los perfiles de descomposición térmica obtenidos con TGA de BAS (**Figura 1**) muestran los picos característicos de descomposición de biomasa lignocelulósica, mostrando un hombro alrededor de 230ºC que puede ser atribuido a la fragmentación de hemicelulosa. Se observó también un máximo a 334ºC que otros investigadores han atribuido a la descomposición de celulosa traslapada con la de hemicelulosa. Alrededor de 473ºC se observó un pico correspondiente a la descomposición de lignina. Por otro lado los catalizadores se caracterizaron por fisisorción de N_2 y la isoterma de adsorción muestra una isoterma tipo IV con histéresis (no mostrada aquí) característica de materiales mesoporosos. El diámetro de poro es de alrededor de 3 nm, ya en el rango de mesoporos. Con la información de propiedades texturales se determinó que el factor jerárquico de todos los materiales es de alrededor de 0.2 como se muestra en la **Tabla 1**.

Material	Área BET [m^2/g]	Área externa [m^2/g]	Volumen total de poro [m^3/g]	Volumen total de poro [m^3/g]	HF
CVB5020	417	69	0.26	0.13	0.09
ZJ	410	190	0.30	0.13	0.20
NiZJ	378	154	0.27	0.13	0.20
MgZJ	353	144	0.25	0.11	0.18
NiMgZJ	296	140	0.23	0.09	0.19

Tabla 1. Propiedades texturales de zeolitas jerárquicas.

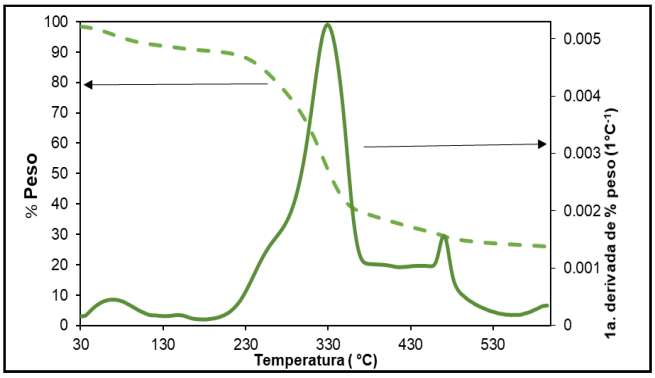


Figura 2. Perfiles de descomposición de biomasa BAS con rampa de calentamiento de 10 °C·min^{-1}.

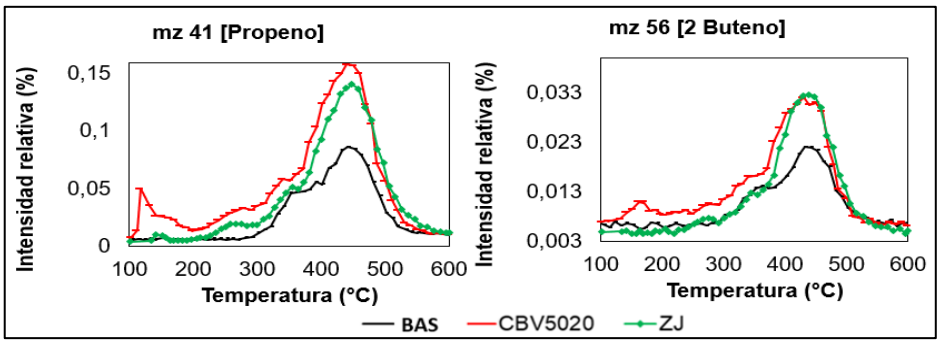


Figura 1. Producción de olefinas ligeras durante la descomposición térmica y catalítica de BAS.

Los patrones de DRX encontrados (no mostrados) muestran que las zeolitas jerárquicas tienen las mismas reflexiones de la estructura HZSM-5, incluso después de la impregnación. El análisis de la acidez mostró un incremento en los sitios de Lewis con la introducción de los cationes metálicos. En la pirólisis catalítica la acidez tipo Brönsted que se conservó en el material ZJ es responsable de un incremento en la producción de gases como el propeno y el buteno (**Figura 2.**), compuestos con un alto poder calorífico; se observó también un incremento en la producción de compuestos monoaromáticos que se atribuye al efecto de tamiz molecular en el catalizador jerárquico. Respecto a los catalizadores impregnados con níquel y magnesio, se observaron efectos que favorecen la producción de compuestos cetónicos y desoxigenación de productos por vía de formación de CO y CO_2.

Conclusiones

El uso de zeolitas jerárquicas en la pirólisis de BAS permitió incrementar la producción de hidrocarburos alto poder calorífico como el propeno, buteno y compuestos aromáticos. La presencia de Ni y Mg resultó en un incremento en la formación de CO y CO_2.

Agradecimientos

Este proyecto se realizó con apoyo de CONACyT a través de los proyectos CB-2014-241045 y CB-255527-2016 y con fondos concurrentes de la UASLP-Fondos C15-FRC-04-18.18 y C17-FRC-04-08.08. Se agradece el apoyo técnico de la I.Q. Araceli Juárez Martínez y de L.Q. Yadira Elena Marín Proa.

Referencias

1. S. Wang & Z. Luo. Progress in Energy and Combustion Science, 62, 2017.
2. H. Nolasco. Consejo regulador de mezcal, 20, 2017.
3. S. Czernik & A. V. Bridgwater. Overview of Applications of Biomass, 38, 2014.
4. S. D. Stefanidis & K. S. Triantafyllidis. Applied Catalysis B: Environmental, 196, 2016.
5. E. F Iliopoulou & K. S. Triantafyllidis, Applied Catalysis B: Environmental, 127, 2012.
6. C.M. López-León & B. E. Handy. Hierarchical MFI nanostructures obtained from glycerol organogel and precristallization synthesis techniques. En 23rd North American Catalysis Society Meeting, Louisville, Kentucky, USA, 2013.

Propiedades ópticas y estructurales en nanopartículas de ZnO y ZnO: Eu^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} .

M.A. Hernández-Carrillo[1*], J.G. Torres-Torres[1], C. Ricardez-Jimenez[2], E. Ramírez-Morales[2], L Rojas-Blanco[2], N. C. Castillo-Gallegos[2], J. C. Arévalo Pérez[2], G. Pérez-Hernández[1].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Villahermosa, Centro, Tabasco 86040, México.

mahc.8988@hotmail.com

1. Introducción

La contaminación ambiental es una consecuencia generada por el ser humano y que ha aumentado con respecto al crecimiento de la población. Las plantas industriales generan aproximadamente de 300-400 millones de toneladas de contaminantes anualmente. Esta cifra incluye contaminantes como pesticidas, fertilizantes, lodos tóxicos productos farmacéuticos, cosméticos, pinturas y detergentes por mencionar algunos (1). Para la fabricación de estos productos se utilizan surfactantes como el dodecilbencensulfunato de sodio siendo una molécula empleada en las industrias debido a sus excelentes propiedades de detergencia, se caracteriza por tener un grupo hidrofobico e hidrofilico altamente soluble en agua. Debido a las características de la molécula no biodegradable puede permanecer durante largos periodos de tiempo, permitiendo la producción de nutrientes principalmente nitrógeno y fosforo y por consiguiente el crecimiento excesivo de algas. Esto conlleva a un problema de eutrofización provocando que el agua se torne turbia siendo este un color verde que impide el paso de la luz que permite el proceso natural de la fotosíntesis por el cual se produce oxígeno. La falta de oxígeno provoca la muerte de la vida acuática (2). Además de ser un problema ambiental y afectar a la salud del ser humano también afecta a la economía (3). Para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por surfactantes se emplean métodos físicos de precipitación, adsorción, floculación; métodos químicos de oxidación utilizando oxígeno, ozono NaOCl o H_2O_2, como oxidante y métodos biológicos mediante la degradación aeróbica y anaeróbica. Estos método son de alto costo de operación y se requiere mucho tiempo de reacción y generan residuos sólidos considerándose un nuevo contaminante (4). Es por ello que recientemente se han empleado nuevas tecnologías para la descontaminación de aguas residuales tales como la fotocatálisis, es un proceso avanzados de oxidación (PAO) que inicia cuando el material semiconductor absorbe fotones una energía igual o superior a la brecha de banda, promoviendo la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo así un par electrón-hueco que reacciona con las moléculas de agua y oxígeno. Generando grupos OH y O_2 que son potentes oxidantes que degradan moléculas orgánicas. Es una técnica que permite la completa mineralización o degradación de los contaminantes de complejos sin causar cambios fisicoquímicos que pueda alterar el agua tratada (5). En el presente trabajo de investigación se sintetizo fotocatalizadores basados en ZnO por la técnica de hidrolisis forzada ante descrita para la degradación de dodecilbencensulfunato de sodio (6).

2. Metodología experimental

Las nanoparticulas de ZnO y ZnO impurificado con Eu, Gd y Sm en porcentajes de 1,3 y 5 % se realizó aplicando el método de hidrólisis forzada partiendo ZnAc2 (Zn(OOC-CH3)2.2H2O; 99%, Sigma–Aldrich) usando NaOH (99%, J. T. Baker), Etanol (99.5%, J. T. Baker) como solvente y H_2O desionizada (18MΩ cm). como agente de nucleación. La caracterización estructural se realizó utilizando un difractometro de rayos X de la marca Brucker AXS, modelo D2 phaser. Se empleó radiación de Cu Kα con longitud de onda λ=1.5406 Å. Con 2θ= 20-80°. La banda de energía se determinó mediante los espectros de adsorción obtenidos de un UV-VIS SHIMADZU UV-2600

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos x

Los patrones de difracción obtenidos en el análisis de difracción de rayos X observados en la Fig 1a, Corresponden a una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita con planos característicos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), no hay señales que indiquen la formación de otra fase cristalina se le puede atribuir a la cantidad de impureza agregada, el aumento en la intensidad de los picos de difracción observados en el plano (101) se debe a una mejor cristalinidad al impurificar el ZnO, en la Fig. 2b, se puede notar un ligero desplazamiento a la izquierda de los planos con respecto al ZnO lo que posiblemente indica la sustitución de Zn^{2+} con los iones impurificados en la red cristalina, esto se ve relacionado con el tamaño de los radios iónicos del ion Eu^{3+} (0.94 Å) , Gd^{3+} (0.93 Å), Sm^{3+} (1.098 Å), es mayor que el radio del ion Zn^{2+} (0.74 Å) lo que provoca una ligera expansión en el volumen de la celda unitaria (7-8). El tamaño promedio de grano fue determinado usando la ecuación de Scherrer (9) para el plano (101) encontrando valores de 12.9 nm para el ZnO, ZnO: Eu de 11.9-13.8 nm, ZnO: Gd de 10.5-16 nm y ZnO: Sm con valores de 12.8-53 nm. La disminución en el tamaño de partícula favorece a las vacancias de oxigeno sobre la superficie, las vacancias de oxigeno pueden interactuar con el oxígeno absorbido sobre la superficie de ZnO para atrapar los fotoelectrones dando lugar a la formación simultanea de los grupos OH Y O_2 mejorando la actividad fotocatalitica.

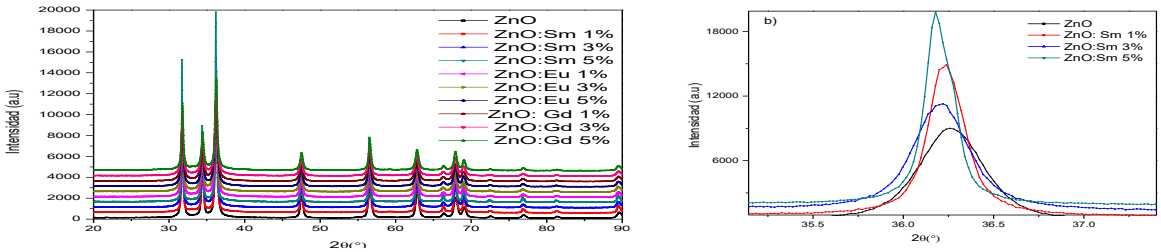


Figura 1. a) difracción de rayos X de ZnO y ZnO: Sm, Eu, Gd 1,3 y 5%, b) ZnO y ZnO:Sm 1,3 y

3.2 Propiedades ópticas

Para determinar los valores de intervalo de banda de los catalizadores de ZnO y ZnO:Sm 1,3,5% se realizaron mediciones de absorbancia en equipo UV-vis se analizó en la región de 200-800 nm, utilizando BaSo4 como blanco. En la Fig 2. Los valores de la banda prohibida de ZnO y ZnO impurificado con Eu, Gd y Sm en porcentajes de 1,3 y 5 % estaban en el rango de 3.12-3. 22 eV. Se notó un ligero aumento con el incremento la concentración de Eu^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}.

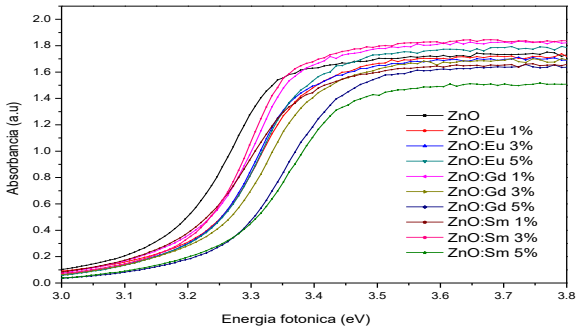


Fig 2. a) Absorbancia de ZnO y ZnO: Sm, Eu, Gd 1,3 y 5%,

4. Conclusión

Las nanopartículas de ZnO y ZnO: Eu, Gd y Sm al 1,3 y 5 % se sintetizaron por el método de hidrolisis forzada, se obtuvieron tamaños de nanopartículas entre 12.9-53 nm. Los análisis de difracción de rayos X revelaron que al impurificar el ZnO mantiene la estructura hexagonal tipo tipo wurtzita. Los valores de la banda prohibida se determinaron utilizando los espectros de absorbancia, esto valores se encontraron en el rango de 3.12-3. 22 eV. La degradación fotocatalítica no solo depende del valor del banda prohibida sino de la aglomeración de las nanopartículas en la superficie.

Agradecimientos

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Referencias

1. Morasae Samadi, Mohammad Zirak , Amene Naseri , Elham Khorashadizade , Alireza Z. Moshfegh. Thin Solid Films, (605), 2016.
2. Utkan Özdemir, Bilge Özbaya, Sevil Veli , Sibel Zor. 2011, Chemical Engineering Journal,(178), 2011.
3. Morgane Le Moal, Chantal Gascuel-Odoux,Alain Ménesguen,Yves Souchon,Claire Étrillard,Alix Levain,Florentina Moatar,Alexandrine Pannard,Philippe Souchu,Alain Lefebvre, Gilles Pinay. 2019, Science of the Total Environment,(651),2019
4. Daghrir, K. Jardak .P. Drogui. R. Environmental Science and Pollution Research,(4), 2016.
5. Hadi Ahmari, Saeed Zeinali Heris , Mohammad Hassanzadeh Khayyat. 2018, journal of molecular, (264),2018
6.M.A. Hernández-Carrillo, R. Torres-Ricárdez, M.F. García-Mendoza, E. Ramírez-Morales,L. Rojas-Blanco, L.L Díaz-Flores, G.E. Sepúlveda-Palacios, F. Paraguay-Delgado,G. Pérez-Hernández. Catalysis today, 2018.
7. Miaoling Huang, Shenwei Wang, Yanwei Zhang, Guangmiao Wan, Kai Ou, Lixin Yi. Journal of Luminescence, (205), 2019.
8.Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. Yanqing Zong, ZheLi, XingminWang, JiantaoMa, YiMen. 2014, Ceramics International, (40), 2014.
9. Victor Y. Zenou, Snejana Bakardjieva. Materials Characterization,(144), 2018.

Obtención de Biocombustible a partir de la Hidrodesoxigenación de guayacol con catalizadores Pt/Ti SBA-15

*Gloribel Morales Hernández[1], José Escobar Aguilar[2], José Guadalupe Pacheco Sosa[1], José Gilberto Torres Torres[1], Hermicenda Pérez Vidal[1], María Antonia Lunagómez Rocha[1], Durvel De la Cruz Romero[1]

[1]División Académica de Ciencias Básicas (DACB), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), Km. 1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, Cunduacán, Tabasco, México, [2]Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Eje Central L. Cárdenas 152, Alcaldía G. A. Madero, Cd. de México.

E-mail: gloribel_mh04@hotmail.com

Introducción

En México, en el año 2017 el consumo de energía nacional aumento un 1.2 % con respecto al año anterior, en el cual el sector transporte representó el 44.0 % de consumo, el sector industrial el 35.0 % y finalmente los sectores residenciales y comercial el 17.6% del consumo final energéticos [1]. Los combustibles fósiles todavía representan un 77 % del uso de energía a nivel mundial, sin embargo, el consumo de los mismos está cayendo debido a los precios del petróleo que aumentan constantemente llevando a muchos usuarios de energías a adoptar tecnologías energéticamente más eficientes y limpias. Como lo son las energías renovables, las cuales emiten poco o una nula cantidad de gases de efecto invernadero y su uso disminuye la demanda de combustibles fósiles. En México, en 2017 las energías renovables aumentaron significativamente siendo la energía de biomasa la que más abunda dentro de las energías renovables que se producen a nivel nacional [2]. Después del carbón y el petróleo, la biomasa es una de las mayores fuentes de energía renovable que se extrae de los materiales orgánicos y los recursos naturales. Sin importar cuál sea la fuente de obtención de la biomasa ésta se considera como recurso renovable para la producción de combustible [3]. En las últimas dos décadas, la producción de biocombustible líquido se ha promovido ampliamente en los países desarrollados como una fuente de energía limpia, ya que se consideran como una forma viable y prometedora de reducir las emisiones de CO_2 del sector transporte [4]. En el proceso de transformación de la biomasa los biocombustibles obtienen propiedades indeseables como alto contenido de agua, viscosidad, contenido de oxígeno y corrosividad. Debido a estas propiedades indeseables, los biocombustibles no se pueden usar directamente como combustible para el transporte. Estas propiedades pueden mejorarse adoptando estrategias como el hidrotratamiento [5]. Con base en esto, la hidrodesoxigenación es una opción prometedora, con la ventaja atractiva de obtener combustibles renovables que puedan sustituir o combinarse totalmente con los combustibles fósiles. Sin embargo, para que la reacción de HDO sea eficiente se necesita de catalizadores selectivos para facilitar la formación de los productos de reacción deseados. Por lo tanto, es de vital importancia que el diseño experimental y la síntesis de catalizadores sea cuidadosa, ya que estos son los factores claves para la mejora de la calidad del aceite por reacción de HDO [6].

Métodos experimentales

La síntesis de los soportes con base en la sílice mesoporosa tipo SBA-15 se llevó a cabo con el método previamente reportado por Flodström [7]. El agente estructurante Pluronic P123, el cual es un tensoactivo, tetraetilortosilicato como fuente de silicio y ácido nítrico. En una solución se disolvieron estos reactivos hasta obtener una solución acuosa transparente, la cual se mantuvo a 35 °C por 4 h. Posteriormente, se añadieron 40 mL de Tetraetilortosilicato (TEOS). La mezcla se dejó en agitación durante 24 h. Se le realizó un tratamiento térmico a 80°C por 72 h, el producto sólido obtenido se filtró y lavo con agua desionizada para finalmente dejar secar a temperatura ambiente. Para la síntesis de los materiales modificados con titanio se utiliza el mismo procedimiento que la SBA-15 pura, solo que en este caso se agregó como precursor el butóxido de titanio IV (Sigma-Aldrich, 97%) de manera simultánea al TEOS. Las cantidades agregadas son con la finalidad de lograr las concentraciones metálicas deseadas (3, 5, 10 y 20 %). Para los catalizadores se adicionó diferentes contenidos (0.5, 1.0 y 1.5 % peso) de ácido hexacloroplatinico (H_2Cl_6Pt) a los soportes sintetizados. La incorporación del platino se realizó de acuerdo al método de impregnación húmeda incipiente. Se impregnó la cantidad correspondiente para cada porcentaje de Pt deseado (0.5, 1 y 1.5 %). Una vez impregnados se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h y calcinados a 500 °C durante 6 h. Para conocer las propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) alto ángulo, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

Evaluación catalítica

La actividad catalítica se llevó a cabo con la reacción de Hidrodesoxigenación (HDO). Esta evaluación se realizó empleando el guayacol como molécula modelo. Se utilizó un reactor por lotes (tipo Parr), usando *n*-decano como disolvente y *n*-hexadecano como estándar interno. Se cargarón 0.2 g de catalizador reducido y 0.4 mL de guayacol (0.3339 g). Se operó a temperatura de reacción de 215 °C y presión de hidrógeno de 450 psi, con velocidad de agitación de 1030 rpm. Las reacciones de HDO se efectuaron por un periodo de 4 horas realizando muestreos de manera periódica, con intervalos de 15 minutos durante la primera hora de reacción y cada 30 minutos las tres horas restantes.

Resultados y discusión

La SBA-15 presenta área específica (S_{BET}) 818 m^2/g, volumen de poro es de 1.05 cm^3/g y con diámetro de poro de 5.15 nm, estos valores se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura para material mesoporoso de buena calidad [8]. Para los materiales modificado con Ti (3, 5, 10 y 20%) se observa que la incorporación del metal afectó las propiedades texturales de la sílice. Todos los soportes modificados mostraron áreas específicas más bajas en comparación al SBA-15 puro. El aumento en la adición de nanocristales de Ti en la matriz de SBA-15 dio como resultado una reducción en el área, volumen y tamaño de poro [9] [10]. Para los catalizadores el área disminuyó después de la carga del metal entre 15 y 20% con respecto al SBA-15 puro. El motivo puede deberse al cubrimiento de poros parciales como resultado de las carga de Pt y Ti[11]. Los patrones de DRX en polvo mostraron un pico amplio de 15° a 35° que corresponde al soporte SBA-15. También se observa el difractograma de Ti-SBA-15 con reflexiones sugieren que la incorporación de Ti en la matriz de sílice condujo a la formación de la fase de anatasa. En los catalizadores de Pt/SBA-15 presenta cuatro picos de difracción de Pt característicos que al aumentar la carga del metal se condujo a un aumento en las intensidades de los picos de difracción reflejando mayor contenido de partículas de Pt [12,13]. Aquellos que fueron modificados con Ti y Pt presentan picos característicos de ambos metales.

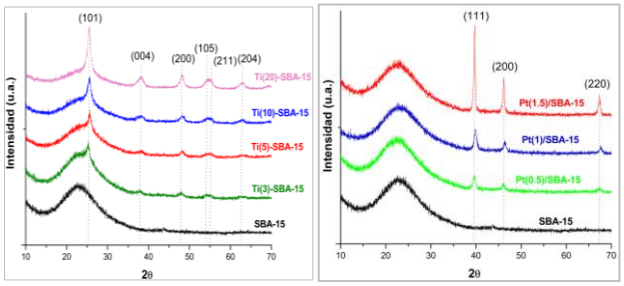


Figura 1. DRX de soportes y catalizadores.

En las micrografías de MEB la morfología que presenta la SBA-15 corresponde a esféricas, bastón, o varillas, así como también partículas amorfas con longitud promedio de las barras de 1.9760 µm, lo cual ha sido reportado en la literatura [14]. Para notar una diferencia significativa en la sílice SBA-15 al incorporar el Ti solo se analizó el soporte con mayor contenido, en este caso Ti(20)-SBA-15 el cual se muestra en la figura 3.7. Se observa que tanto SBA-15 como Ti(20)-SBA-15 contienen morfologías similares a barras o bastones, lo que indica que la forma original de SBA-15 puro se conserva en Ti(20)-SBA-15.

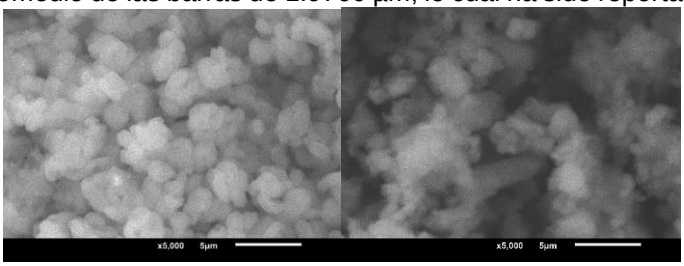


Figura 2. MEB del SBA-15 y Ti(20)-SBA-15.

En las micrografías MET se comprobó que tanto los soportes como catalizadores se presenta la estructura característica de los materiales mesoporosos. LA SBA-15 presenta estructura hexagonal ordenada, canales mesoporoso cilíndricos uniformes, lo cual confirma la existencia de una estructura hexagonal 2D de simetría espacial *p6mm.*

En la evaluación catalítica solo se analizaron cinco catalizadores los cuales son Pt(1%)-SBA-15 Ti 10%, Pt(1.5%)-SBA-15 Ti 3%, Pt(1%)-SBA-15 Ti 5%, Pt(1.5%)-SBA-15 Ti 10% y Pt(1.5%)-SBA-15 Ti 5%. De los cuales son los primeros tres fueron lo que mejor conversión alcanzaron como se muestra en la gráfica de la figura 4.

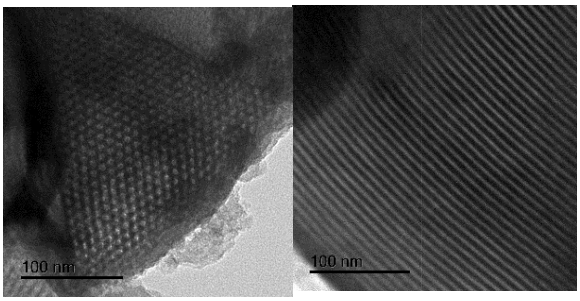


Figura 3. MET del SBA-15.

Agradecimientos

Quiero agradecer al CONACYT por el apoyo que nos ha brindado para llevar a cabo este proyecto. De igual manera a la universidad Juárez Autónoma de Tabasco y al Instituto Mexicano del Petróleo que nos abrieron sus puertas y nos proporcionaron las herramientas para realizar este proyecto de investigación.

Referencias

[1]. Pedro Joaquín Coldwell, Leonardo Beltrán Rodríguez, Aldo Ricardo Flores Quiroga. (2017). Balance nacional de energía 2017. Fecha de acceso 22 enero 2019, de Secretaria de Energía Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energ_a_2017.pdf

[2] Syed Ali Ashter. Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass, capítulo 2, páginas 11-36.

[3]. M.V. Rodionova a, R.S. Poudyal b,c, I. Tiwari d, R.A. Voloshin a, S.K. Zharmukhamedov. (2016). Biofuel production: Challenges and opportunities. i n t e r n a t i o n a l journal of hydrogen energy, xxx, 1-12.

[4]. Sindhu, R., Binod, P., Pandey, A., Ankaram, S., Duan, Y., & Awasthi, M. K. (2019). *Biofuel Production From Biomass. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, 79–92.*

[5]. Shuang Chena, Guilin Zhoua,b,∗, Caixia Miaoa. (2019). Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 101, 568–589.

[6]. K. Flodström; V. Alfredsson. (2003) Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica, Microporous and Mesoporous Materials 59, 167-176.

[7] Parmila Devi, Umashankar Das, Ajay K. Dalai. (2018). Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst. Chemical Engineering Journal, 346, 477-488.

[8] M.M.Ara´ujo, L.K.R.Silva, J.C.Sczancoski, M.O.Orlandi, E.Longo, A.G.D.Santos, J.L.S.S´a, R.S.Santos, G.E.Luz Jr., L.S.Cavalcante, Anatase TiO_2 nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior, Applied Surface Science http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.018.

[9] M. Santhosh Kumar, De Chen, John C. Walmsley, Anders Holmen. (2008). Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. Catalysis communications, 9, 747–750.

[10]. Junjiang Zhu, Tao Wang, Xuelian Xu. (2013). Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis. Applied Catalysis B: Environmental, 130-131, 197–217.

[11]. Hung-Chi Wu, Tse-Ching Chen, Nien-Chu Lai. (2013). Synthesis of sub-nanosized Pt particles on mesoporous SBA-15 material and its application to the CO oxidation reaction. Nanoscale, 00, 1-3.

[12]. Shih-Yuan Chen,a Chih-Yuan Tang,b Jyh-Fu Lee,. (2010). Effect of calcination on the structure and catalytic activities of titanium incorporated SBA-15. Journal of Materials Chemistry, 21, 2255–2265

Hidrodesoxigenación del vanillin para producir biocombustibles utilizando catalizadores Pt/SBA-15 modificados con galio

*Romeo Hernández Morales[1], José Escobar Aguilar[2], José G. Pacheco Sosa[1], Jose Gilberto Torres Torres[1], Hermicenda Pérez Vidal[1], María Antonieta Lunagomez Rocha[1]

[1]División Académica de Ciencias Básicas (DACB), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), Carretera Cunduacán – Jalpa de Méndez, Col la esmeralda, Cunduacán, Tabasco, México, [2]Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Eje Central L. Cárdenas 152 deleg. G. A. Madero, México, D.F.

E-mail: rohemo_06@hotmail.com Tel: 9934251782

Introducción

La energía es la fuente principal de desarrollo para el mundo entero. No obstante, parece ser que la alta demanda de energía no va en armonía con su producción. Tan solo en México la producción de energía a partir del petróleo disminuyó de 6,923.38 PJ a 4,354.89 PJ en un intervalo de tiempo de 10 años. Caso contrario experimentan las energías renovables en México y en varios países del mundo, ya que han mostrado un panorama positivo en los últimos años con un crecimiento tan solo en México de 633.34 a 665.16 PJ de 2007 hasta 2017. Dentro de todos los tipos de energía renovable que existen la biomasa es la que mayor producción ha tenido en México en los últimos años, por ejemplo, tan solo en el año 2017 la energía obtenida por fuentes renovables más del 50 % corresponde a energía obtenida por biomasa. Es por eso que en el presente trabajo de investigación tiene como objetivo diseñar catalizadores de platino soportados en SBA-15 y modificados con galio que puedan ser utilizados en reacciones de Hidrodesoxigenación (HDO) de vanillin para la obtención de biocombustibles líquidos [1].

Métodos experimentales

Síntesis de soporte

La síntesis de los soportes se llevó a cabo por el método reportado por Flodström [2]. Se utilizó como agente estructurante el tensoactivo no iónico Pluronic P123, que químicamente se compone de poli (óxido de etileno) (PEO) y poli (óxido de propileno) (PPO). Como fuente de silicio se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS).

Síntesis del SBA-15 modificada con galio

Para la síntesis del material SBA-15 modificado con galio se realizó de manera similar a la del SBA-15 puro, con la única diferencia que la sal metálica precursora $Ga(NO_3)_3$ se agregó de manera simultánea junto al TEOS.

Síntesis de catalizadores

Los catalizadores de platino se obtuvieron por el método de impregnación a humedad incipiente, un procedimiento que se llevó a cabo post-síntesis. El precursor de platino es el ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6).

Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por: fisisorción de nitrógeno, DRX, SEM y TEM.

Resultados y discusión

Se obtuvieron las propiedades texturales de los soportes sintetizados. El sólido de sílice SBA-15 presenta propiedades texturales característico de materiales mesoporosos, teniendo un área específica mayor a los 800 m^2/g, volumen de poro de 1.05 cm^3/g y diámetro de poro de 5.55 nm. Los soportes modificados con galio presentaron pérdida del área superficial específica, debido al posicionamiento del metal en el soporte. Para los catalizadores la incorporación del platino en la estructura del soporte dio lugar a la disminución del volumen de N_2 adsorbido, en consecuencia, generó disminución del área superficial. El mismo comportamiento se puede visualizar con el volumen de poro y diámetro de poro. Este decrecimiento puede atribuirse al bloqueo de los poros por deposición dentro de los poros. La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción de soportes y catalizadores, que corresponde a isotermas tipo IV de acuerdo a la clasificación que proporciona la IUPAC, los cuales son característicos de materiales mesoporosos con una estrecha distribución de diámetros de poros con un ciclo de histéresis tipo H1 [3].

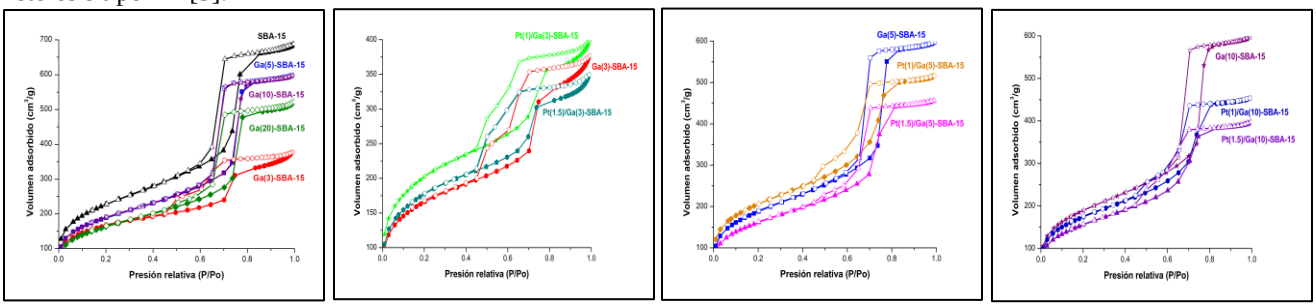


Figura 1: Isotermas de adsorción de soportes y catalizadores.

Por DRX se obtuvieron todos los patrones de difracción y se pudo evidenciar la presencia de un pico amplio que se extiende desde los 15° hasta los 37° resaltando la intensidad a los 23°, lo cual se atribuye al ordenamiento estructural característico de los materiales mesoporosos. El pico ancho a 2θ de 23° indexado en el plano [100] se atribuye a la sílice mesoporosa SBA-15. Para los soportes modificados con galio no se observaron picos característicos de este elemento. En lo que respecta a los catalizadores se pudo observar 3 picos característicos del óxido de platino a valores de 2θ de 39.67°, 46.28° y 67.30, que se asignan a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (220) con una estructura cubica centrada en la cara y que resaltan a medida que la concentración de platino es mayor [4]. La Figura 2 muestra los difractogramas de soportes y catalizadores.

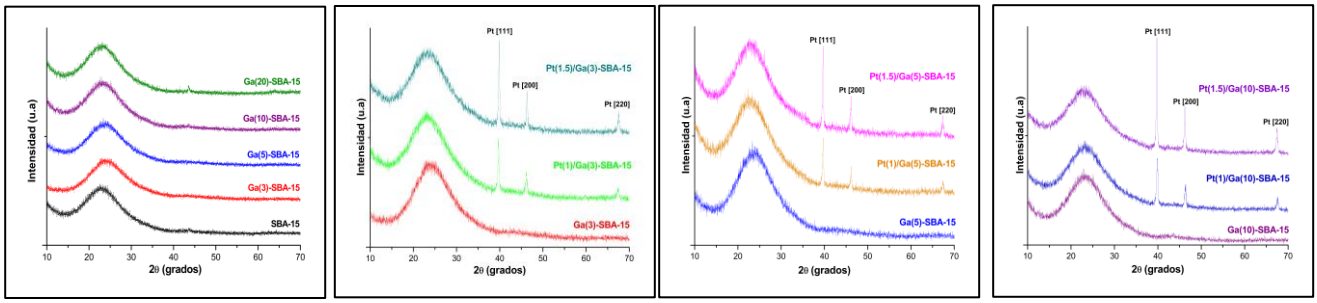


Figura 2: Difractogramas de los soportes y catalizadores

Por SEM y TEM se analizaron las propiedades estructurales de los materiales. Por SEM se pudo apreciar la morfología del SBA-15 en formas de esfera y de bastón, así como también partículas amorfas, lo cual ya ha sido reportado por otros autores en la literatura [5]. Para los soportes modificados con Ga se pudo observar una morfología similar a la del SBA-15. De manera similar fueron las micrografías de los catalizadores donde no se logró observar una modificación superficial de la estructura del soporte. Por TEM se logró apreciar que la estructura del SBA-15 presenta una estructura hexagonal ordenada, además de observarse canales mesoporosos cilíndricos uniformes, lo cual demuestra la existencia de una estructura hexagonal 2D de simetría espacial *p6mm*. La Figura 3 presenta las micrografías de los soportes y catalizadores. En relación a las partículas de platino se puede apreciar que dichas partículas (Figura 3.d) no se encuentran bien acomodadas en las cavidades mesoporosas, provocando poca dispersión del metal en el soporte. Esta conglomeración de partículas de platino en el soporte es atribuida al método de síntesis de catalizadores utilizado (método de impregnación), ya que dicho método, se caracteriza por permitir una mayor distribución externa de las partículas de platino sobre la superficie de los soportes, obteniéndose cristalitos de gran tamaño.

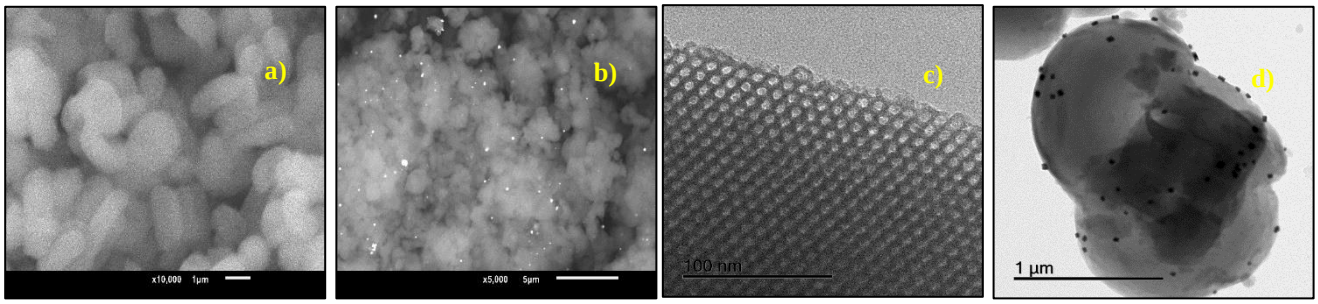


Figura 3: Micrografías a) SEM SBA-15, b) SEM-Catalizador, c) TEM-SBA-15 y d) TEM-catalizador.

En lo que respecta a la evaluación catalítica, Se evaluaron en la reacción HDO del vanillin los catalizadores Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15, Pt(1)/Ga(5)-SBA-15, Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15, Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15, y Pt(1)/Ga(10)-SBA-15. Los primeros tres catalizadores mencionados presentaron conversión mientras que los últimos dos restantes solo mostraron adsorción física, lo que indica que la vanillina probablemente se adsorbe fuertemente al contacto con el catalizador y después de cierto tiempo la vanillina se desorbe del catalizador sin reaccionar.

Conclusión

Se lograron sintetizar soportes y catalizadores, así como también se caracterizaron en diversas técnicas analíticas. La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lote y ciertos catalizadores presentaron conversión hacia determinados productos.

Agradecimientos

Primeramente, a los asesores de este proyecto, los cuales se mencionan al inicio de este documento. A la UJAT por proporcionarnos los reactivos y equipos necesarios para la síntesis y caracterización de soportes y catalizadores y al IMP por prestar sus laboratorios para poder llevar a cabo las reacciones.

Referencias

[1] Balance Nacional de Energía 2017. 82, 2017.
[2] K. Flodström, V. Alfredsson, Microporous and Mesoporous Materials 59, 167 (2003).
[3] Rivoira LP, Cussa J, Mart´ınez ML, Beltramone AR, Experimental design optimization of the ODS of DBT using vanadium oxide supported on mesoporous Ga-SBA-15, Catalysis Today (2018),
[4] Li, X., Zhang, J., Liu, B., Liu, J., Wang, C., & Chen, G. (2019). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to produce hydrocarbons over Ni/Al-SBA-15 prepared with different impregnants. Fuel, 243, 314–321.
[5] Chiang, H.-L., Wu, T.-N., & Zeng, L.-X. (2018). Carbon material formation and residue characteristics of SBA-15 and nickel impregnated SBA-15 as exemplified by acetone decomposition. Microporous and Mesoporous Materials.

Efecto de aluminosilicatos mesoporosos en la producción de compuestos aromáticos en pirólisis catalítica de poliolefinas

Luis Enrique Ramos Alonso[1], Araceli Juárez Martínez, María Guadalupe Cárdenas Galino[2*]

[1,2] Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Dr. Manuel Nava No.6, Zona Universitaria, 78210, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

*cardenas@uaslp.mx

Introducción

La producción de materiales plásticos se ha incrementado durante los últimos años, generando un problema mundial como resultado de la acumulación de residuos sólidos plásticos (RSP) (1). Entre las diferentes metodologías de reciclaje de RSP se encuentra la pirólisis catalítica (1), la cual es el proceso de degradación térmica de material orgánico en atmósferas inertes y en presencia de un catalizador. Esta investigación se centra en la descomposición de polipropileno (PP) y polietileno (PE) que representan alrededor del 50% en peso de RSP (2). La pirólisis catalítica utilizando un solo catalizador para la descomposición de poliolefinas (3,4), produce mezclas obtenidas que no cumplen con todas las especificaciones necesarias para un combustible como octanaje, índice de cetano, volatilidad, viscosidad, entre otras (5,6). De manera análoga a la refinación del petróleo, la obtención de biocombustibles puede requerir el uso de más de un proceso catalítico. Para el incremento de la selectividad hacia compuestos monoaromáticos se utilizan en este trabajo zeolitas jerárquicas basadas en ZSM-5 impregnadas con óxido de níquel (ZSM5J/10Ni), que tienen características ácidas que permiten incrementar la producción de esos compuestos. Adicionalmente, estos resultados se comparan con los de una esponja celular mesoestructurada modificada con aluminio (AlMCF), con la que se busca atenuar el efecto de desactivación que puede ocurrir en materiales microporos (3,4).

Metodología experimental

Síntesis de AlMCF. La síntesis de AlMCF consiste en disolver polietilen-polipropilen glicol en una solución acuosa de ácido clorhídrico, posteriormente agregar 1,3,5-trimetil benceno, tetraetilo ortosilicato e isopropóxido de aluminio. El método de síntesis de MCF se tomó de Schmidt (7) y la adición de aluminio de Kumaran (8).
Jerarquización zeolita ZSM-5. La jerarquización de la ZSM5 se realizó de acuerdo al método reportado por Rivera (9) y consisitió en una despolimerización parcial de una ZSM-5 microporosa (CBV5020) en glicerol, para posteriormente llevar a cabo una recristalización con hidróxido de tetrapropilamonio y 3-(fenilamina)propiltrimetoxysilano.
Impregnación de Níquel. Se utilizó el método de deposición-precipitación (DP) con el que se depositó una fase de níquel (II) sobre el soporte a partir de una solución de nitrato de níquel hexahidratado en medio básico en presencia de urea.
Caracterización de catalizadores. Se usó fisisorción de nitrógeno para caracterizar propiedades texturales, TEM y SEM para la morfología, difracción de rayos X para identificar cristalinidad y adsorción de piridina acoplada con FTIR para estudiar acidez.
Pirólisis catalítica. Se realizó en un microreactor de lecho fijo y los productos de pirólisis fueron analizados con espectroscopía de masas.

Resultados y discusión

AlMCF. En los difractogramas a ángulos bajos de las muestras MCF (Figura 1), las reflexiones observadas coinciden con las reportadas previamente para este material (7), corroborando la porosidad esférica que se buscaba. Mientras que para la AlMCF y la AlMCF/10%Ni se puede ver una disminución en la intensidad de lass reflexiones secundarias, que puede ser atribuida a una alteración en la esfericidad de los mesoporos del material (10).
En la Tabla 1 se puede notar que el área superficial de la AlMCF aumenta a consta de una disminución en la mesoporosidad, comparada con los resultados para la MCF. Esto puede indicar que la incorporación del aluminio en la estructura de la MCF (8) disminuye el tamaño de poro, lo que resulta de tener una mayor cantidad de Si y Al en relación a la de TMB (7). Las pruebas de acidez muestran la existencia de sitios de tipo Lewis al aparecer bandas en 1450 cm^{-1} y en 1590 cm^{-1} en el espectro de FTIR, aunque de naturaleza débil al ser desorbidos a 150°C.

ZSM5J/10Ni. En los tres casos ZSM5 (base), ZSM5J (jerárquica) y ZSM5J/10%Ni (jerárquica e impregnada) se obtuvo una isoterma tipo II con histéresis tipo H4. En la ZSM5J respecto a la ZSM5, se produce un incremento tanto de área superficial como de volumen de mesoporos, además de una disminución en el volumen de microporos (Tabla 2). Esto nos indica que se llevó de forma exitosa la creación de mesoporosidad inter cristalina, resultados respaldados con un incremento en el factor jerárquico (Tabla 2). Tras la impregnación del níquel (ZSM5J/10%Ni) se aprecia una pérdida en el área

superficial, así como de volumen de mesoporos. Esto se puede atribuir a la deposición de partículas de NiO. En la Figura 2 (difractograma de rayos X de ZSM5/10%Ni) se identifica que los picos de difracción principales de la muestra (ángulos 2θ: 7.90, 8.82, 23.01 y 23.87) coinciden con los de la zeolita ZSM5 (PDF 00-057-0145) corroborando la presencia y conservación de esta fase cristalina. Sin embargo, no es posible identificar los picos característicos del NiO (ángulos 2θ: 37.28, 43.25 y 62.73) ni tampoco fue posible confirmar la acidez del material mediante adorción de piridina/FTIR.

Pirólisis catalítica. Los catalizadores impregnados con Ni mostraron una mayor conversión a compuestos aromáticos.

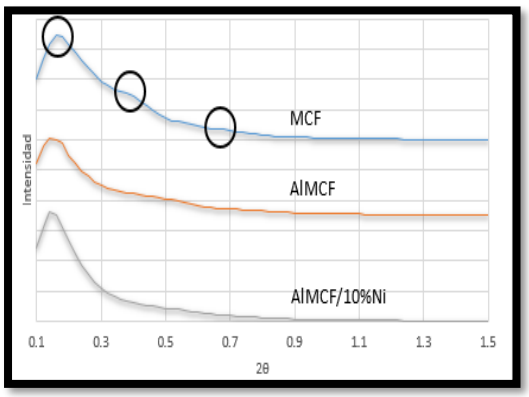


Figura 1. Difracción de rayos X a ángulos bajos materiales MCF

Propiedades Texturales	MCF	AlMCF	AlMCF/10%Ni
SBET m2/g	735.00	879.20	601.68
St m2/g	732.00	859.50	562.60
Vmicro cm3/g	0.00	0.01	0.01
Vtotal cm3/g	1.99	1.23	0.57
Vmeso cm3/g	1.99	1.22	0.56
DPDes nm	12.47	6.66	3.42

Tabla 1. Propiedades texturales materiales MCF

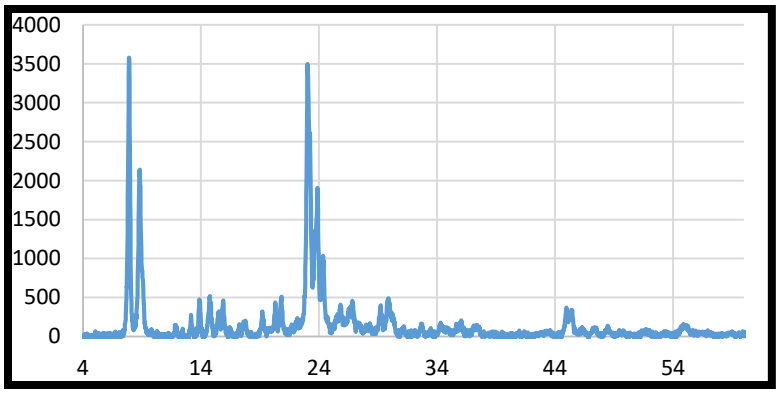


Figura 2. Difracción de rayos X a ángulos bajos materiales ZSM5

Propiedades Texturales	CBV5020 Base	CBV5020 Jerárquica	CBV5020 Jerárquica 10%Ni
SBET m2/g	374.37	563.45	504.21
St m2/g	66.28	402.99	259.38
Vmicro cm3/g	0.16	0.09	0.11
Vtotal cm3/g	0.22	0.36	0.30
Vmeso cm3/g	0.06	0.28	0.19
DPDes nm	1.34	1.61	1.65
HF:	0.128	0.171	0.182

Tabla 2. Propiedades texturales materiales ZSM5

Conclusiones

La incorporación de aluminio en la MCF modifica la esfericidad de los mesoporos, resulta en baja acidez tipo Lewis y en una mayor área superficial. En la zeolita jerárquica se mantiene la estructura de una ZM5 y con DRX no es posible detectar óxido de níquel sobre la superficie del material, lo que indica una dispersión elevada del mismo. La producción de aromático se incrementó con los materiales con Ni soportado.

Agradecimientos

Este proyecto se realizó con apoyo de CONACyT a través de los proyectos CB-2014-241045 y CB-255527-2016 y con fondos concurrentes de de la UASLP-Fondos C15-FRC-04-18.18 y C17-FRC-04-08.08.

Referencias

1 A. Al –Salem & S.M. Antel ava. J. Envi ronmental Manag., vol. 197, no. 1408, 2017.
2 G. Lopez & M. Artetxe. Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 73, no. October 2016, 2017.
3 K. Akubo, M. A. Nahil, & P. T. Williams. J. Energy Inst., pp. 1–8, 2017.
4 Nishino & M. Itoh. Fuel, vol. 87, no. 17–18, 2008.
5 Chevron, “Motor Gasolines Technical Review,”, 2009
6 Chevron, “Diesel Fuels Technical Review,” vol. FTR-2, 1998
7 P. Schmidt-winkel & W.W. Lukens. J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, no. 1, 1999
8 G. M. Kumaran & S. Garg. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 114, pp. 103–109, 2008
9 E. E. Rivera. Estudio de degradación térmica de biomasa lignocelulósica con catalizadores jerárquicos (Tesis de maestría). Posgrado en Ingeniería Química, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 2018.
10 Y. Liu & W. Feng. Journal of Catalysis, vol. 239, 2006.

NANOESTRUCTURAS DE DIÓXIDO DE TITANIO SOPORTADAS EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS

Yareli Naythel Bolaina Lorenzo[1]*, Mayra Angélica Alvarez Lemus[1], Rosendo López González[1], Patricia Quintana Owen[2], María Carmen Hidalgo Lopez[3], José Antonio Navío Santos[3].

[1] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1. Col. La Esmeralda, CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.
[2] CINVESTAV Mérida, Laboratorio nacional de nano y biomateriales, Km. 6 Antigua carretera a Progreso Apdo. Postal 73, Cordemex, CP. 97310, Mérida, Yucatán., México.
[3] Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla, Laboratorio de Fotocatálisis Heterogénea, Américo Vespucio no. 49, CP. 41092, Sevilla, España.

**yarelinaythel@gmail.com*

Introducción

Entre los principales contaminantes del agua están los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP´s), considerados como potenciales precursores de cáncer (1). En los últimos años se ha hecho eco de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), que mediante la generación de radicales hidroxilos pueden alcanzar alta eficiencia en la eliminación de microcontaminantes orgánicos recalcitrantes, tóxicos y no biodegradables, sin generar productos no deseados (2–4). El dióxido de titanio (TiO_2) es un fotocatalizador comercial popular por sus características de estabilidad térmica y físicas, así como por sus excelentes propiedades fotocatalíticas, antibacteriales y antiincrustantes de sales, alto poder oxidativo, seguro, alta resistencia a la corrosión en medios acuosos y su bajo costo (5, 6). Es importante destacar que la fotoeficiencia de un reactor se ve mejorada de manera significativa con el empleo de catalizadores nanoestructurados (7, 8).

Metodología experimental

La síntesis de las membranas se hizo mediante una mezcla al 15% en peso de acetato de celulosa en acetona, con agitación vigorosa a temperatura ambiente. Luego se agregó TiO_2 de dos maneras: a) TiO2 en polvo, b) TiO_2 diluido por sonicado durante un minuto en agua desionizada. La concentración de TiO_2 fue 0.10, 0.25, 0.50 y 1% en peso y la concentración de agua desionizada fue del 20% en peso en el caso de las membranas con TiO_2 diluido. Esta mezcla se sometió a sonicación durante 10 minutos y se depositó en forma de lámina sobre una placa de vidrio utilizando un tubo de vidrio. Finalmente, se colocó en un baño de agua desionizada durante una hora y luego se secó a temperatura ambiente en papel de filtro.

Resultados y discusión

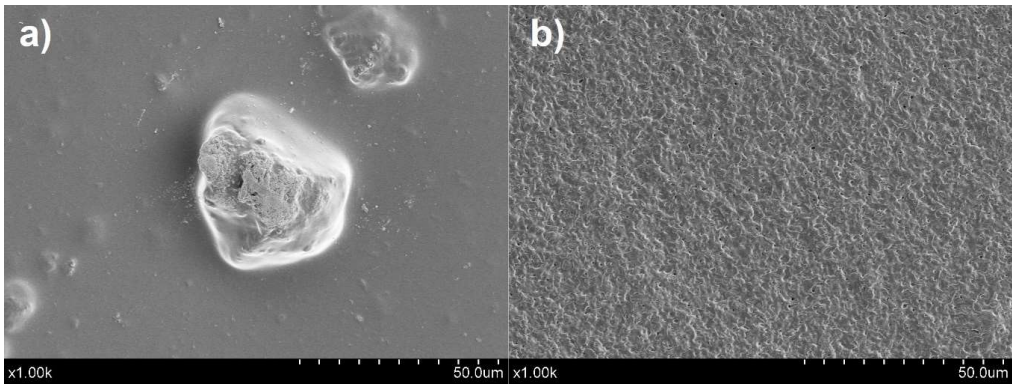


Figura 1. Imágenes SEM de membranas con 0.5% wt TiO_2 obtenidas por las síntesis a) sin agua y con b) 20% wt de agua

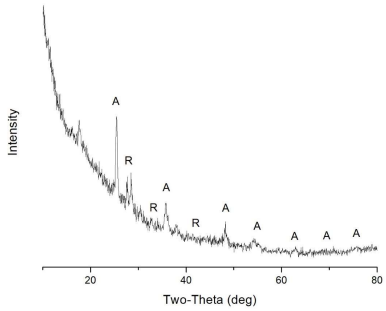


Figura 2. Difractograma de membranas con 1% wt de TiO_2

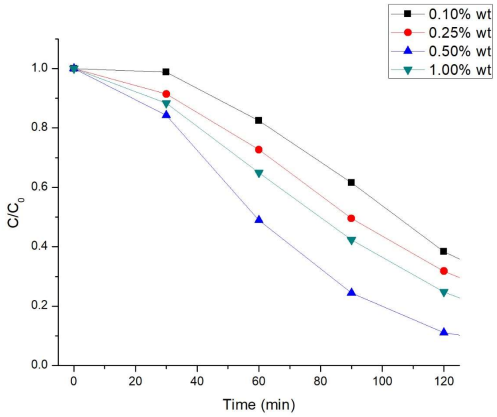


Figura 3. Fotocatálisis con Rodamina B con membrana de 0.5% wt de TiO_2 y 20% wt de agua en 2 horas

Conclusiones

La dilución del fotocatalizador en agua desionizada permitió su buena distribución en la membrana y en consecuencia una buena actividad fotocatalítica, ya que no afectó la cristalinidad del TiO_2 y se pudieron mantener las propiedades del material. Por su alta estabilidad térmica, puede reaccionar durante el tiempo establecido, ya que no excede esa temperatura, alcanzando una degradación de alrededor el 90% de Rodamina B en una reacción de 2 horas.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y la Beca en el Extranjero (291250). Los autores desean agradecer a UJAT, a CINVESTAV Mérida y al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España por las facilidades.

Referencias

1. P. Nyamukamba, O. Okoh, L. Tichagwa & C. Greyling. Int. J. Photoenergy, (2016), (2016).
2. D. R. Manenti, P. A. Soares, T. F. C. V. Silva, A. N. Módenes, F. R. Espinoza-Quiñones, R. Bergamasco, R. A. R. Boaventura & V. J. P. Vilar. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 22 (2), 833–845 (2015).
3. C. S. Ong, W. J. Lau, P. S. Goh, B. C. Ng & A. F. Ismail. Desalination, (353), 48–56 (2014).
4. S. Leong, A. Razmjou, K. Wang, K. Hapgood, X. Zhang & H. J. Wang. Memb. Sci., 472, 167–184 (2014).
5. Tayeb, A. M.; Hussein, D. S. Am. J. Nanomater. 2015, 3 (2), 57–63.
6. Moreno, A. L.; Castro, C. A.; Centeno, A.; Giraldo, S. A. Inf. Tecnol. 2011, 22 (3), 69–78
7. A. Tolosana-Moranchel, J. A. Casas, J. Carbajo, M. Faraldos & A. Bahamonde. Appl. Catal. B Environ., 200, 164–173 (2017).
8. C. Supha, Y. Boonto, M. Jindakaraked, J. Ananpattarachai & P. Kajitvichyanukul. Sci. Technol. Adv. Mater., 16 (3), 34609 (2016).

DUAL-FUCTIONAL PHOTOCATALYST FOR SIMULTANEOUS HYDROGEN EVOLUTION AND DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANT

[a] Getsemani Morales-Mendoza (GETMOME)*, [b,c] Victor Suares, [a] Ricardo Gómez

[a] *Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. De Química, Área de Catálisis, Grupo ECOCATAL, Av. San Rafael Atlixco No. 189, México 09340 D.F., México*
[b] *CONACyT ─Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, ECOCATAL. Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340. Ciudad de México, México.*
[c] *Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Legaria, Av. Legaria No. 694, D.F. 11500, Mexico*

**Corresponding author e-mail: getmome@xanum.uam.mx*

Introduction

Photocatalytic H_2 constitutes a field of significant importance since it is regarded as an alternative replacement for fossil fuels. Another field in photocatalysis includes the light-driven oxidation of organic substances. Light-induced oxidation can be used to either achieve full degradation of hazardous organic contaminants. By taking advantage of the oxidative energy of the holes and by replacing the expensive and often toxic sacrificial electron donors with either organic pollutants (targeting their degradation) or organic substances H_2 production can be a process of added-value **[1]**. Layered double hydroxides have been studied in oxidation of pollutant organic compounds and recently in the hydrogen production from water **[2]**. The coupled of both processes, H_2 generation and pollutants degradation simultaneously is a great challenge which is doing investigated since some years ago **[3]**. In this work is reported the results of simultaneous hydrogen generation assisted by the 2,4 -dichlorophenoxyacetic acid degradation acting as sacrificial molecule.

Synthesis of the Sample

The layered double hydroxides containing zinc and aluminiun were prepared by coprecipitation method. The employed precursors were Zn(NO3)2 6H2O, and Al(NO3)3 9H2O (99 %, purity, acquired from Reasol) with a M2+/M3+ molar ration of 2.In typical procedure, nitrate salts were dissolved in distilled water then urea was added and dissolved under vigorous stirring. The dissolved precursors were heated at 80°C and maintained during 72 h. The resultant suspension was then filtered on a Büchner and washed with hot deionized water. Subsequently, the obtained material was calcines using a linear ramp (1 °C/min) from room temperature up to 400 °C and maintained during 10 h at this one.

Photocatalytic hydrogen production

Photocatalytic activity of LDH ZnAl was evaluated taking into account both production of hydrogen and degradation of 2,4 -dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The organic pollutant concentration was 10 ppm in 200 ml of solution and the catalyst content (10, 25, 50, 75 and 100 mg) was varied. The reaction was carried out in a closed glass reactor, connected by tubing to a gas chromatograph GC-8A Shimandzu to measure the generated hydrogen every 30 minutes. As excitation source was used a UV Pen Ray lamp (254 nm, 4.4 mW·cm-2), protected by a quartz tube and enclosed in the reactor. Before starting irradiation, the reaction system was bubbled with nitrogen to remove the dissolved oxygen, and maintained in the dark for 30 min to reach adsorption-desorption equilibrium

Results and Discussion

The photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of H2 was studied and the optimal content of catalysts was investigated. Fig 1 shows the production of H2 employing 2,4-D as sacrificial reagent after 4 h under irradiation. The photocatalytic H2 production accompanied of 2,4-D degradation increased with the catalysts content from 10 to 50 mg. The decreased of the photoactivity is due to turbidity in the suspension reducing light penetration and its scattering. In this study, the amount of 50mg of ZnAL was considered as the optimal catalyst content. On this regard, the concentration of the dispersion of 0.05 g/L produced major amount of hydrogen reaching 211.34 μmol g/h.

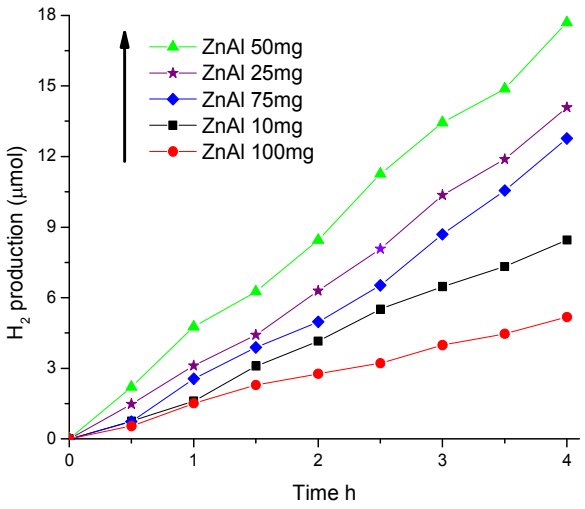


Fig. 1 Production of hydrogen using different content of ZnAl calcined at 400°C with 2,4 -D (10ppm)

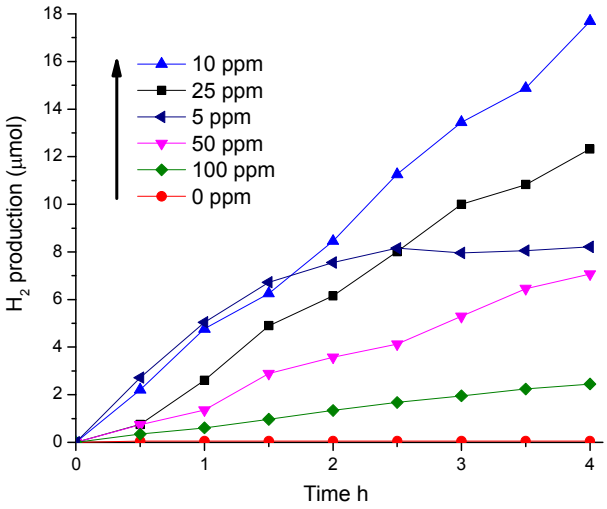


Fig. 2. Production of hydrogen using different amounts of sacrificial agent (2,4-D) with 10mg of calcined ZnAl

The effect of initial concentration of the sacrificial agent in solution on the rate of hydrogen production and the degradation of pollutant was investigated with the use of aqueous ZnAl suspensions containing different concentrations of 2,4 D.
The Concentration of 2,4 D is an important factor which was over the range of 0 to 100 ppm, Fig 2. Both production of H_2 and degradation increased with the increase in 2,4-D concentration up to 10 ppm. With the amount of 5 ppm, it was seen that after two hours of irradiation the produced hydrogen was maintained constant. Further increase of 2,4 D concentration to 25 ppm, resulted in a remarkable decrease in the rate of degradation of organic pollutant as well as the production of H_2. This suggest a relation with the high organic substrate amount which induce the formation of large content of intermediates that could be adsorbed onto the catalyst surface and deactivate the photocatalyst **[4]**.

Conclusion

The present study has demonstrated the simultaneous photocatalytic production of hydrogen and degradation of 2,4 - dichlorophenoxyacetic acid present in aqueous medium. The use of Layered double hydroxides containing Zn/Al calcined at 400 °C can performance both simultaneous process; oxidation and reduction. This technique can be applied to a water treatment process and generate energy also this method is environmentally friendly and cost effective. Organic compounds in solutions act as electron donors, the process of production of H_2 continues for as long as the organic compound or reaction intermediates are present in solution. The oxidation of the organic pollutant, as sacrificial agents, can be approach to produce compound of added-value.

Reference

1.- Stavroula Kampouri, Kyriakos C. Stylianous, ACS Catal 9 (2019) 4247-4270

2.- Lagnamayee Mohapatra, Kulamani Parida, J. Mater. Chem A, 4 (2016) 10744-10766

3.- Tae Hwa Jeon, Min Seok Koo, Hyejin Kim, Wonyong Choi, ACS Catal, 8 (2018) 11542-11563

4.- Xi Wang, Wen-Chao Peng, Xiao-yan Li, Int. J Hydrogen Energy, 39 (2014) 13454-13461

Eficiencia en la fotodegradación de benceno utilizando óxido de bismuto modificado con grafeno

Rosendo López González[1]*, José M. Osorio Jiménez[1,] Cinthia García Mendoza[1], Mayra Angélica Álvarez Lemus[1]

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División académica de ciencias en Ingeniería y arquitectura. CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México*

**rosendo.lopez@ujat.mx*

Introducción

El benceno es un compuesto orgánico contaminante derivado de fugas y derrames de hidrocarburos, su presencia ha sido detectada en aguas subterráneas [1]. En la búsqueda de métodos eficientes para degradación de estos compuestos, la fotocatálisis presenta una alternativa con grandes perspectivas. Las características de transporte de electrones del óxido de grafeno presentan una oportunidad para mejor las propiedades eléctricas de otros materiales que ha demostrado ser eficientes para determinados proceso. En este trabajo el grafeno fue incorporado al óxido de bismuto quien ha mostrado ser eficiente por sí mismo para la degradación de moléculas orgánicas. La síntesis de grafeno fue por el método hummers modificado mientras que la síntesis de bismuto fue empleando el método hidrotérmico. Los materiales fueron caracterizados por espectroscopia Raman e infrarroja, difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión; la reacción fotocatalítica se realizó en un reactor tipo batch e irradiado con luz ultravioleta y visible, la concentración fue monitoreada por espectroscopia UV-Vis y los posibles intermediarios seguidos por cromatografía. Los resultados indican que la molécula fue degradada eficientemente, sin embargo aun dando la posibilidad de mejor los resultados variando la relación grafeno/óxido de bismuto.

Metodología experimental

El óxido de grafeno (GO) se obtuvo por el método Hummers, a continuación se resume el procedimiento. Como precursor se empleó grafito (<150 µm, 99.99% Sigma- Aldrich) al cual se le adiciona ácido sulfúrico al 10% para posteriormente agregar permanganato de potasio bajo agitación continua por 2 horas, seguido se agrega agua destilada controlando la temperatura a 90°C, finalmente se adiciona H_2O_2 al 30%, se deja en reposo durante 30 minutos y se lava con agua destilada [2].

Para la obtención del óxido de bismuto (Bi_2O_3) se preparó una solución de nitrato de bismuto (Bi $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) 30 mM utilizando 80 ml de solución de etilenglicol. La solución se agitó durante 1 hora, se colocó en una autoclave revestido de teflón, el proceso hidrotérmico se mantiene por 12 horas a una temperatura de 180 °C. Finalmente, los precipitados se centrifugaron y lavraon tres veces con agua destilada, la muestra se secó a una temperatura de 60 °C durante 12 h en un horno de vacío.

Para la obtención del Bi_2O_3/GO, el óxido de grafeno obtenido por el método de Hummers es exfoliado durante 2 h por el método de ultrasonicado. La dispersión GO se sometió a centrifugación durante 30 minutos a 6000 rpm para eliminar el óxido de grafeno no exfoliado. A esta dispersión acuosa de GOse agregaron aproximadamente 3 g de (Bi $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) y se colocaron en un baño de ultrasonicado a la frecuencia de 40 kHz durante 2 horas. Después, el sedimento que contiene Bi_2O_3/GO se separó, se lavó con agua y etanol y luego se metió al horno de secado a una temperatura de 60 °C por 24 horas.

Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier, en la figura 1A) el GO muestra varias señales relacionados con los grupos funcionales que contienen oxígeno. Las bandas a 1034 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de C-O del grupo epóxido. Los picos a 1218 y 1403 cm^{-1} están relacionados con la vibración de estiramiento de los grupos carboxilo en C-OH y C-O, respectivamente, mientras que la banda en 1606 cm^{-1} se eleva desde la vibración de estiramiento C=C. El pico de absorción a 1714 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos carboxilo en C=O. La banda ancha a aproximadamente 3161 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento y flexión de grupos OH de moléculas de agua absorbidas. Por difracción de rayos X, figura 1B) las señales predominantes corresponden a Bi_2O_3 con estructura tetragonal (JCDPS 27-0050) no observándose las típica señal de grafeno situadas en 12.6°[2].

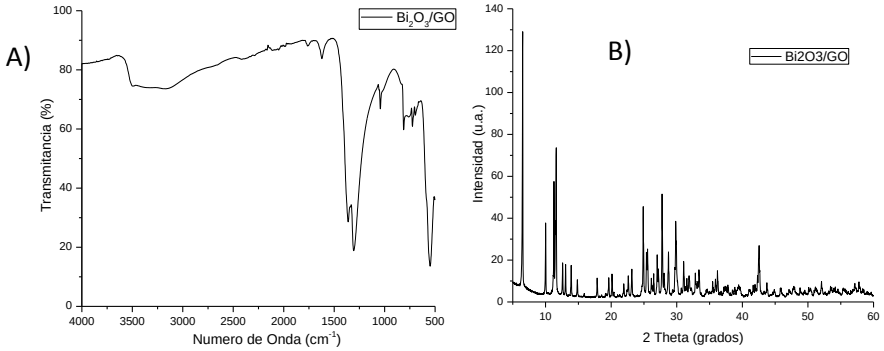


Figura 1.A) Espectro FTIR de Bi_2O_3/GO, B) difractograma de Bi_2O_3/GO.

El análisis Raman si es posible identificar la intensidad relativa entre el pico a ~1350 cm^{-1} (banda D) y ~1580 cm^{-1} (banda G) proporciona información significativa para evaluar el GO. Los dos picos en la Fig. 3 son bandas D y G. La banda D a 1341 cm^{-1} se debe a la presencia de desorden en sistemas de carbono hibridados sp2. Se puede utilizar para estimar el nivel de defectos y el contenido de impurezas en las hojas de grafeno. La banda G a 1578 cm^{-1} se deriva del estiramiento de los enlaces carbonizados híbridos con sp2 y es altamente sensible a los efectos de tensión en el sistema sp2 dentro de las láminas de grafeno [3]. Los resultados de microscopia electrónica demuestran un crecimiento de forma de placas, principalmente por efecto del tratamiento hidrotérmico, esta característica aumenta el área expuesta lo cual es una determinante para actividad fotocatalitica.

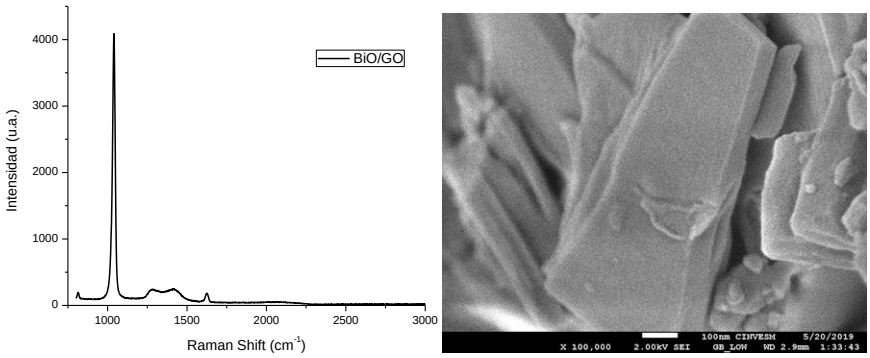


Figura 2. A) Espectro Raman, B) FESEM.

Respecto a la fotodegradación, los resultados indican un efecto favorable en la oxidación de benceno, si bien se notó la aparición de intermediarios estos son eliminados casi en su totalidad al final de la reacción. El porcentaje máximo de eliminación que se logró es de aproximadamente 80% en un lapso de 180 minutos bajo radiación ultravioleta y 280 para luz visible, lo cual son resultados prometedores.

Conclusiones, **Agradecimientos** y **Referencias**.

Para mejorar los procesos de transporte de electrones en el óxido de bismuto se incorporó óxido de grafeno sintetizado por el método Hummers, los resultados de caracterización indican que la interacción con el grafeno fue homogénea ya que es posible identificar claras señales de grafeno en la matriz de óxido de bismuto, la morfología obtenida permite un mayor número de sitios para realizar los transportes electrónicos que llevan a la formación de radicales hidroxilo encargados de la degradación de benceno, lo cual demuestra el potencial de los materiales obtenidos.

Referencias

1. M.J. García-Martínez, ,I. Da Riva, L. Canoira, J.F. Llamas, R. Alcántara, J.L. Gallego,. Appl. Catal. B Environ. 67, 279–289 (2006).
2. M. Aleksandrzak, W. Kukulka, E. Mijowska, Appl. Surf. Science, 398, 56–62 (2017).
3. L. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, J. Guo, H. Lyu, Y. Li, Z. Guo, Appl. Catal. B: Environmental, 201, 470–478 (2017).

Síntesis y caracterización de nanomateriales catalíticos monometalicos de Ni/Al_2O_3-TiO_2-WO_x

Gerardo E. Cordova Perez[1*], José Gilberto Torres Torres[1] , Adib Abiu Silahua Pavon[1] , Jorge Cortez Elizalde[1], Claudia Guadaliupe Espinosa Gonzalez[1] , Filiberto Ortiz Chi[1] , Srinivas Godavarthi[1]

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada (CICTAT), DACB, Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, Km.1 carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, C.P. 86690, Cunduacán (Tabasco), México Cunduacán Tabasco.*

**e-mail del autor de correspondencia: enrique_cordova90@hotmail.com*

Introducción

El uso de catalizadores heterogéneos como son los óxidos tales; Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 y WO_3 son más versátiles debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, texturales y acido-base en la producción de moléculas plataforma de alto valor agregado como HMF, DMF, Acido levulinico y Gamma-Valerolactona que son las base para la producción de diversos productos químicos derivados de los combustibles fósiles. Además estos óxidos se pueden favorecer al adicionar promotores metálicos como Rutenio (Ru), Platino (Pt), Oro (Au) y Níquel (Ni) lo que da lugar a un material con propiedades adecuadas para la producción de moléculas plataforma de alto valor agregado o biocombustibles[1-3].

Metodología de los materiales Al_2O_3-TiO_2-WO_x

En este trabajo se propone la síntesis de oxidos mixtos basados en Al_2O_3-TiO_2-WO_3 variando en 5, 3 y 1% en peso de Tungsteno (W), con relación Al_2O_3-TiO_2 (50/50) % w/w, por el método Sol-Gel a pH básico y acido, utilizando ácido acético (pH=3) e hidróxido de amonio (pH=9) como aditivo de síntesis.
Una vez lograda la mezcla de los precursores y alcoholes, se adicionó metatungstanato de amonio en la solución de ácido acético o hidróxido de amonio hasta que se disolvió completamente. Posteriormente se adiciono de mediante un goteo lento, durante aproximadamente 3 h proceso en el cual ocurre el fenómeno de hidrolisis y condensación. Terminada la adición, se dejó en reflujo con una agitación constante hasta alcanzar una temperatura 70°C, durante 24 h para obtener el gel. Una vez conseguido el gel se sometió a la extracción de los solventes y secado a 120°C por 12 horas. Posteriormente fueron calcinados a 500°C y se doparon con Níquel (Ni) a una temperatura de 450°C con el método surface redox a una relación de 10% en peso con respecto al soporte.

Caracterizacion: La caracterización es una parte muy importante para conocer la naturaleza de los materiales, por lo que las técnicas que se utilizaron para lograr los objetivos planteados son las siguientes TGA-DSC, Fisisorcion de N_2, DRX y Uv-Vis.

Resultados y Discusiones: Con el objetivo de conocer la estabilidad térmica en función de la temperatura de los soportes Al_2O_3-TiO_2-W (ATW) que fueron preparados a pH ácido y alcalino se realizó el análisis termo gravimétrico y calorimetría diferencial de barrido TGA-DSC. En la figura 1 se presenta los resultados de los soportes preparados a pH ácido y básico, todos los materiales presentaron un pico endotérmico a 100 ºC relacionado con evaporación de agua fisisorbida en el soporte. La mayor pérdida de materia se da en un intervalo de 200 a 480 °C que corresponde cerca del 30% en peso, está perdida se relaciona principalmente con la descomposición de materia orgánica proveniente de los alcoxidos y alcoholes[4].

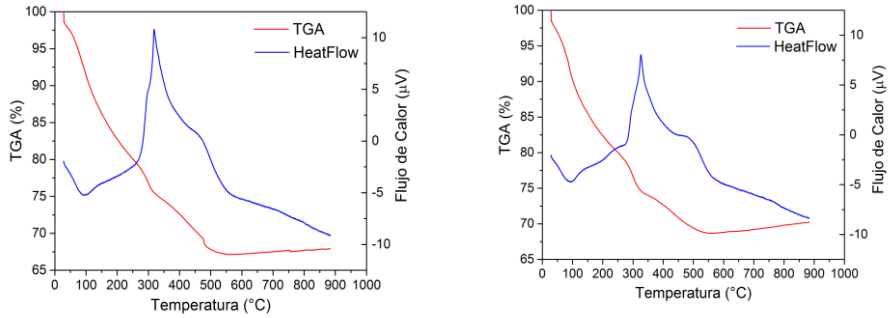


Figura 1. Curva TGA-DSC del soporte preparados a pH ácido a) ATW1 A y básico b) ATW1B

Las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno se muestran en la Figura 2a, en ellas podemos ver los catalizadores de Ni/Al_2O_3-TiO_2-WO_x (Ni/ATW) preparadas por el método Sol-Gel a pH 3; presentan la misma isoterma que los soportes, tipo IV típicas de materiales mesoporosos y un lazo de histéresis según la IUPAC es del tipo H2, representativo de sólidos con poros cilíndricos no uniformes interconectados. El área superficial fue 386 m^2/g con solo 1% de W con diámetro de poro 5 nm. Con incorporación de Ni el área superficial disminuyo hasta 285 m^2/g este debido a la obstrucción de poros sobre el soporte ATW[5].

Con el fin de conocer la estructura cristalina de los soportes y los catalizadores se realizó el análisis de difracción de rayos X. Para los soportes Al_2O_3-TiO_2-WO_x (ATW) con 1, 3 y 5% solo se identificó la fase de γ-Al_2O_3 con señales muy débiles a 2θ de 45.9°, 67° pero sin mostrar señales a la fase anatasa o tungsteno Figura 2b. Por otro lado cuando se incorporó el Ni se pudo apreciar la fase metálica de acuerdo a la ficha técnica JCPDS 040850[6]. El cual se corroboro por la técnica UV-Vis donde se observó el plasmon resonante superficial del Ni metálico[7] Figura 2c.

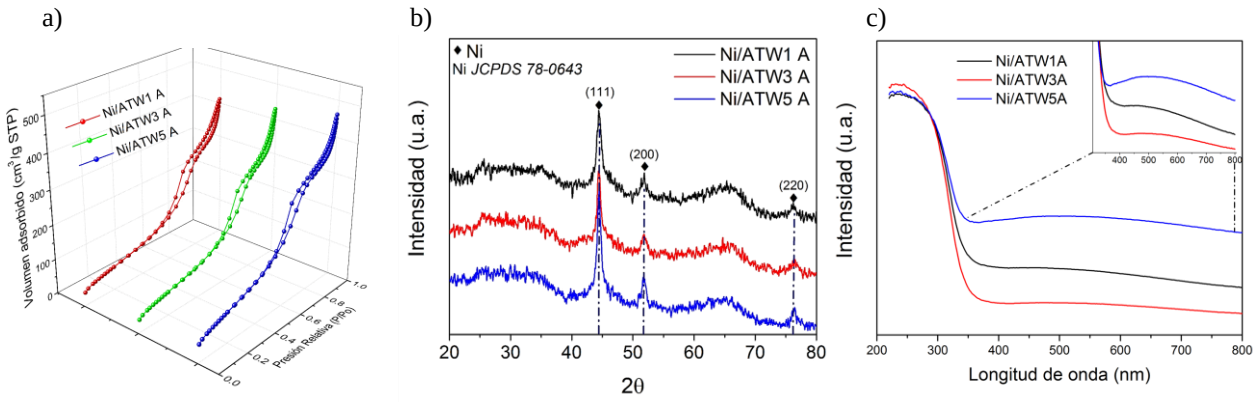


Figura 2. a) Fisorsion de N_2 Ni/Al_2O_3-TiO_2-WO_x, b) DRX Ni/Al_2O_3-TiO_2-WO_x y c) Uv-Vis Ni/Al_2O_3-TiO_2-WO_x

Conclusiones: En resumen por medio del análisis TGA-DSC se muestro el comportamiento térmico de los soportes no se mostró un pico exotérmico lo que se le atribuye a un reacomodo en la estructura del material por lo que hasta 500°C el material no presento una estructura cristalina. Este dato por medio del análisis por difracción de rayos X se comprobó al no obtener evidencia alguna de las señales correspondientes a las fases cristalinas de gamma alúmina o anatasa. Por otro lado cuando se incorporó el Ni, se encontró en fase metálica. Los catalizadores monometálicos de Ni tuvieron una absorción en la región visible, esto está relacionado con la resonancia del plasman superficial de las partículas metálicas de Ni lo que corrobora que el Ni se encuentra en estado metálico.

Bibliografía

1. A. M. Ruppert, M. Jędrzejczyk, O. Sneka-Płatek, N. Keller, A. S. Dumon, C. Michel, P. Sautet and J. Grams, *Green Chemistry*, 2016, **18**, 2014-2028.
2. Y. Gao, H. Zhang, A. Han, J. Wang, H.-R. Tan, E.-S. Tok, S. Jaenicke and G.-K. Chuah, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 1343-1351.
3. Rodiansono, M. D. Astuti, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu, *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**, 2955-2961.
4. E. Pabón Gelves, S. M. Borja Ordóñez, J. Ordóñez Loza and A. Ramírez Vélez, *2014*, 2014, **10**, 10.
5. N. A. A. Fatah, A. A. Jalil, N. F. M. Salleh, M. Y. S. Hamid, Z. H. Hassan and M. G. M. Nawawi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.119.
6. M. Hemalatha, N. Suriyanarayanan and S. Prabahar, *Optik*, 2014, **125**, 1962-1966.
7. K. P. O. Mahesh and D.-H. Kuo, *Applied Surface Science*, 2015, **357**, 433-438.

SBA-15 as support of NiW catalysts for hydrodesulfurization of 3-Methyl Thiophene

G. Torres-Otáñez, C. Soto, S. fuentes, J. N. Díaz de León.

Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM. Carretera Tijuana-Ensenada Km 107 Col. Pedregal Playitas, C.P. 22860, Ensenada, Baja California, México.

Abstract

In the present work, NiW catalysts supported on SBA-15 were prepared using citric acid (CA), Ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) and nitrile tri-acetic acid (NTA) during the synthesis to hydrodesulfurization (HDS) of 3-Methyl Thiophene (3MT). Catalysts were prepared by simultaneous impregnation of Ni and W species and CA, EDTA and NTA (Ni/EDTA = 2, Ni/CA = 2 and Ni/NTA = 2). The aim of this study was to study on the possibility of preparation of highly active supported bimetallic catalysts for HDS. SBA-15 support and prepared catalysts were characterized by nitrogen physisorption, powder XRD, Raman and HRTEM, and tested in the HDS of 3-Methyl Thiophene (3MT) in a continuous reactor at different temperatures. Catalyst prepared with complexing agent CA (NiW- CA/SBA-15) were more active.

Support and catalysts preparation

SBA-15 mesoporous silica was prepared according to published procedure [1, 2] using the triblock copolymer P123 as the structure directing agent and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica source. In a typical preparation of SBA-15 was used 4g of P123 copolymer which was dissolved in 30 g of water and 120 g of 2 M HCl aqueous solution at 35 ºC in a Teflon-lined container under vigorous stirring usually overnight. Then, 8.5 g of TEOS was added into the solution and the mixture was stirred 15 min and then the mixture was kept under static conditions for 20 h at 35 ºC. The solution was transferred to a furnace to thermic treatment at 100 ºC for 24 h. The solid product was recovered by filtration, washed with deionized water, and dried at 120 ºC for 12 h. Calcination was carried out in static air at 550 ºC for 5 h with one rate of 1 ºC/min.

NiW/SBA-15 catalysts were prepared by incipient wetness co-impregnation of aqueous solutions of precursor salts: nickel nitrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), ammonium heptamolybdate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Aldrich), and ammonium metatungstate, $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot 18H_2O$ (Aldrich), Ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA), citric acid (CA) and nitrile acetic acid (NTA) were used as organic additives. The Ni/EDTA, Ni/CA and Ni/NTA mole ratios tried were 2. All the impregnation materials were dried at 120 ºC overnight and then the samples were calcined at 450 ºC for 4 h with a heating rate of 1 ºC/min. The nomenclature used to designate the materials prepared was x- NiW/SBA-15 where x = E (EDTA), C (CA) and N (NTA).

Support characterization

The textural properties of the supports calcined at 550 ºC characterized by N_2 physisorption is shown in the table 1.. All the catalyst samples exhibit type IV isotherms with a H1 type hysteresis loop, which correspond to hexagonal pore system of SBA-15. The decrease in the height of hysteresis loops indicates the loss of pore volume, due to the filling of pores by Ni, W and chelant agent species. Spesific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_t) calculated at 0.97 of relative pressure, desorption average pore diameter for BJH (d_{BJH}).

Table 1. Textural properties of support and catalysts

Sample	S_{Mes}	S_{Mic}	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	d_{BJH} (nm)
Support	830	120	950	1.23	5.4
E-NiW/SBA-15	330	36	366	0.46	4.8
CA-NiW/SBA-15	368	47	415	0.52	4.9
N-NiW/SBA-15	347	48	395	0.47	4.9

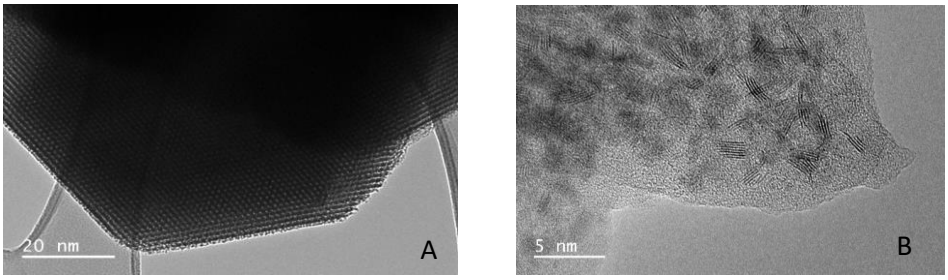


Fig. 1.- HRTEM micrographs for the calcined SBA-15 support (A) and sulfided catalyst (B).

Catalytic evaluation

The 3MT HDS reactions were performed at atmospheric pressure in a continuous flow reactor. 50-100 cm^3 min^{-1} of H_2 flow were used on the reaction. The catalytic reaction was tested at 280 °C using around 50–100 mg of catalyst. The products were analyzed by GC Agilent 7890. The table 2 shows the results of the catalytic evaluation of 3 Methyl Thiophene.

Table 2. 3MT reaction rates and selectivity.

Catalysts	Reaction Rate at 280 °C $x10^{-8}$ mol_{3MT} g_{CAT}^{-1} S^{-1}	Selectivity at 280 °C HYD	DDS
NiW/SBA-15	166.6	35	65
CA-NiW/SBA-15	240.5	34	66
E-NiW/SBA-15	166.4	37	63
N-NiW/SBA-15	-----	-----	-----

Conclusions

The TEM image showed direct evidence that the channel share hexagonally packed and shows the presence of typical structures of the layered WS2 phase distributed over different areas of the samples. Catalytic activity test showed that this material has a good viability in the HDS research field and the material with high activity was the catalyst prepared with complexing agent CA (NiW- CA/SBA-15).

Acknowledgements The

The author thanks the CONACyT- 117373 project is gratefully acknowledged for financial support. F. Ruiz and M. Estrada contributed with their technical assistance.

References

[1] A. Sayari, B. Han, and Y. Yang. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 14348-14349.

[2] Y. Wang, F. Zhang, Y. Wang et al. Mat. Chem. and Phys.115 (2009) 649–655.

Core-shell (Fe_3O_4-ZrO_2) nanoparticles as support of NiMo hydrodesulfurization catalysts

J. Alejandro Medina-Martínez[1]; Yasmín Esqueda-Barrón[2]; J. Manuel Romo-Herrera[2], Julián Hernández-Torres[1]; Teresa Hernández-Quiroz[1], Sergio Fuentes-Moyado[2], J. Noé Díaz de León[2*];

1 Centro de Investigación y Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana; Boca del Río, Veracruz.

2 Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México. Ensenada B.C.

**Corresponding Author e-mail address noejd@cnyn.unam.mx*

Introduction

Currently, the catalysts for hydrodesulfurization reactions (HDS) have been made using several metal oxides as support, alumina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), silica (SiO_2) and titania (TiO_2) among others [1]. From them, Al_2O_3 is the more often used oxide due to its electronic, morphological and textural properties. However, many works have been published on the preparation of mixed oxides, trying to overcome the limitations of pure oxides. In our research group, we have reported substantive improvements in the dispersion and activity of active phases (NiW, NiMo), when we supported it in mixed oxide materials such as Al_2O_3-TiO_2, ZrO_2-TiO_2 or Al_2O_3-Ga_2O_3 [1, 2, 3,4]. Nevertheless, the search for nano-sized materials that could serve as supports, has led us to the preparation of Al_2O_3 or TiO_2 rod shape nanostructures, which have worked satisfactorily as supports for HDS catalysts. In this work, we propose the synthesis of a Ni-Mo catalyst supported in a core (Fe_3O_4)-shell (ZrO_2) nanostructure. The zirconia shell could provide suitable textural properties to the intended application (gasoline sulfur compounds removal). The materials were widely characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), ICP-OES spectrometry, nitrogen physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), RAMAN spectroscopy and FTIR-ATR spectroscopy. Catalysts were tested on the hydrodesulfurization reaction of 3-methyl thiophene in a continuous flow reactor under differential conditions.

Experimental

The magnetic core was synthesized by a modified coprecipitation method assisted with an ultrasonic homogenizer, using a solution prepared with ferrous (II) sulfate, sodium hydroxide, and deionized water. The samples were ultrasonically agitated for 2 hours, washed with deionized water and dried at 80°C for 12 hours. Then the magnetic core was characterized. The magnetic core was functionalized with citric acid before being used to prepare the core-shell nanoparticles (1:5, 1:5, and 2:1) from $ZrCl_4$ and deionized water under ultrasonic agitation for 1 hour. Varying the pH of the synthesis solution between 3-11 adding different quantities of ammonium hydroxide. These samples after calcination at 500°C for three hours with a ramp of 1°C.min^{-1} were labeled as MZ-3, MZ-6, and MZ-11.

The supports were impregnated by the pore-filling method to prepare NiMo catalysts. The loading of Ni was set it as 3.0 wt.% while Mo was 10 wt.%. The catalysts were obtained by simultaneous impregnation of ammonium heptamolybdate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$), and nickel nitrate Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, keeping the same load of Ni and Mo on all materials. The impregnated samples were calcined at 450°C for four hours with a ramp of 1°C.min^{-1}. Catalysts were labeled as NiMo-MZ-3, NiMo-MZ-6, and NiMo-MZ-11. The catalyst was sulfurized with H_2S/H_2 15 % v/v for 2 hour and then the catalytic test was carried out, under differential conditions in a continuous flow microreactor using a saturator with chromatographic 3-methyl thiophene at 20°C, the reaction temperatures were 280°C, 300°C, and 320°C. The reactions products were analyzed by online GC.

Results and discussion

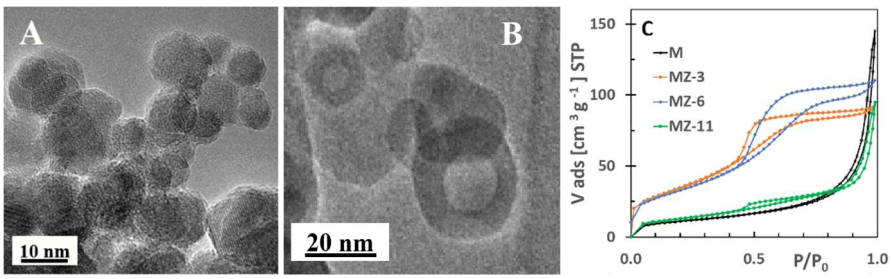


Fig. 1 HRTEM for A) magnetic core, B) core-shell nanoparticles, C) N_2 physisorption isotherms

HRTEM micrographs from Fig.1A shows bare magnetite nanoparticles with a spherical morphology and average diameter 11+/- 1 nm, due to their magnetic behavior, they are prone to form agglomerates and it is necessary to make some surface treatment with carboxylic acids, polymers, amines, thiols among others; in this work we used citric acid as a first coating agent to prepare the surface before de ZrO_2 shell synthesis. Fig. 1B shows nanoparticles with the core-shell structure. Interplanar distance of 0.26 nm from the shell was measured, corresponding to (002) plane of monoclinical ZrO_2.

XRD pattern of the core nanoparticles exhibits high intensity peaks at 30.39°, 35.81°, 43.53°, 57.58°, 63.25°, corresponding to the magnetite phase. Accordingly, to the calculated synthesis value of iron content in magnetite core by ICP-OES, it was expected to have 70% in this material, the measured value was of 53% average. Regards to the core-shell material, Fe content expected values were 20% for MZ-3 and MZ-6, and 57% for MZ-11 and the ICP-determined Fe content were 12% (MZ-3 and MZ-6) and 39% (MZ-11); on the other hand, the ICP-measured-Zr-shell material content is agree with the expected value 54% for MZ-3 and MZ-6, and 16% for MZ-11.

The specific surface area (S_{BET}) show an increase from 40 [m^2-g^{-1}] for magnetite nanoparticles to 132.7 [m^2-g^{-1}] when the zirconia shell was synthesized at pH 3, and 123.05 [m^2-g^{-1}] at pH 6 with 1:5 [mol/mol]; on the other hand for 2:1 [mol/mol] magnetite/zirconia, and pH 11, S_{BET} was 47.7 [m^2-g^{-1}], with this data, the loads of Ni and Mo precursors were determined, and finally obtain the catalysts.

Catalytic test results from the sulfurized NiMo-MZ-6 sample are shown in **Table 1.** The direct desulfurization (DDS) path is preferred under atmospheric pressure condition.

Table 1. Steady state conversion, reaction rates, and selectivity at $7.36x10^{-7}$ [mol $_{3MT}$ s^{-1}].

T [°C]	Conversion %	r_{3MT} x 10^{-7} [mol_{3MT} $g_{cat}^{-1}s^{-1}$]	S_{HYD}	S_{DDS}
280	2.37	1.72	26	74
300	3.34	2.41	18	82
320	3.37	2.43	18	82

After reaction, the sample catalyst was magnetically recaptured.

Conclusions

The textural properties of magnetite nanoparticles are improved by the coating of a zirconia shell. Based on the catalytic activity evaluation, this core-shell nanostructure can be used as a catalyst support of NiMo active phase for 3MT HDS, However, more tests are necessary to know the effects of the nanostructure composition. The core of this material allowed to magnetically recover the sample after finished the HDS reaction.

Acknowledgements

The authors acknowledge the expert technical assistance of D. Dominguez, F. Ruiz, and G. Otañez. We recognized the financial support of the SENER-CONACyT-117373 project and PAPIIT-IA101018

References

1 J.N. Díaz de León, R. Kumar C, J. Antúnez-García, S. Fuentes-Moyado. *Catalysts* 9, no. 1: 87 (2019)
2 J.N. Díaz de León. Applied Catalyst B: Environmental. no. 181:524-533 (2016)
3 J.N. Díaz de León, L.A. Zavala-Sánchez, V.A. Suarez Toriello, G. Alonso-Nuñez, T.A. Zepeda, R.I, Yocupicio, J.A. de los Reyes, S. Fuentes. Applied Catalyst B: Environmental, no. 213:167-176 (2017)
4 J.N. Díaz de León, J. Antúnez-García, G. Alonso-Nuñez, T.A. Zepeda, D.H.Galvan, J.A. de los Reyes, S.Fuentes. Applied Catalysis B: Environmental, no. 238:480-490 (2018).

Producción de Cumeno a Partir de la Alquilación de Benceno con Isopropanol Empleando Como Catalizador Al-SBA-15

Ricardo Eduardo Martínez Serrato, Dania Itzel Gaona Acosta, Miguel Torres Rodríguez, Lidia López Pérez*

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, 02200, Alcaldía Azcapotzalco, CDMX, México.

**llp@azc.uam.mx*

Introducción

En el presente trabajo de investigación, se propuso sintetizar un catalizador a base de sílice mesoporosa, Al-SBA-15, en la reacción de alquilación de benceno con isopropanol para la producción de cumeno. Esto con la finalidad de proponer un proceso más amigable al medio ambiente al utilizar un catalizador sólido ácido y ahorrar energía, en comparación con los procesos industriales. El cumeno se produce comercialmente por dos procesos. Uno de ellos es un sistema catalítico de ácido fosfórico soportado por Kieselguhur (diatomita silícea) en un lecho fijo, desarrollado por la compañía UOP (Universal Oil Products). El segundo proceso es un sistema catalítico homogéneo que emplea $AlCl_3$ y HCl y fue desarrollado por Monsanto. El interés en la producción de cumeno ha ido en aumento debido a que es un intermediario en la producción de fenol y también es empleado como aditivo para aumentar el octanaje en las gasolinas. (1)

Metodología experimental

Síntesis y acondicionamiento de la Al-SBA-15. La sílice mesoporosa Al-SBA-15, fue sintetizado con base en el trabajo de Ungureanu et al. (2) La composición del gel se ajustó a las siguientes relaciones molares: 1 TEOS: 0.016 PLURONIC P123: 0.2421 Al $(NO_3)_3$*$9H_2O$: 16.55 HCl: 142.96 H_2O. Se fijó una relación molar Si/Al=5. En el protocolo de síntesis, la fuente de aluminio se incorporó al mismo tiempo con la solución precursora de sílice y su posterior tratamiento hidrotérmico con un paso intermedio del ajuste de pH=7.5. El sólido así obtenido, Al-SBA-15, se caracterizó por medio de Fisisorción de Nitrógeno, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Termodesorción Programada de Amoniaco (TPD-NH_3) y Análisis Elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

Evaluación de la actividad catalítica. Las pruebas se realizaron en una microplanta diseñada y construida en nuestro laboratorio. Se empleó un reactor de lecho fijo y las condiciones de reacción fueron las siguientes: 270 °C; alimentación de reactivos benceno e isopropanol con una relación molar 8:1; se exploraron tres cantidades de masa de catalizador (100, 50 y 25 mg); flujo másico de 1.9516 g/h. Tanto los reactivos como productos se analizaron por cromatografía de gases.

Resultados y discusión

Caracterización Fisicoquímica del Material. En la figura 1 se presenta una micrografía del material sintetizado, Al-SAB-15, en dónde se puede apreciar que dicho material está conformado por filamentos y algunas esferas. Por medio del análisis elemental se corroboró la incorporación del aluminio a la mesoestructura de la SBA-15 como se muestra en la figura 2.

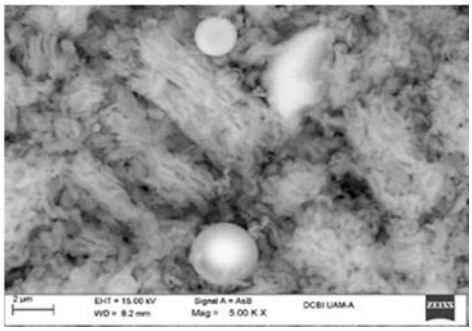


Figura 1. Micrografía de Al-SBA-15 con una magnificación de 5000 X.

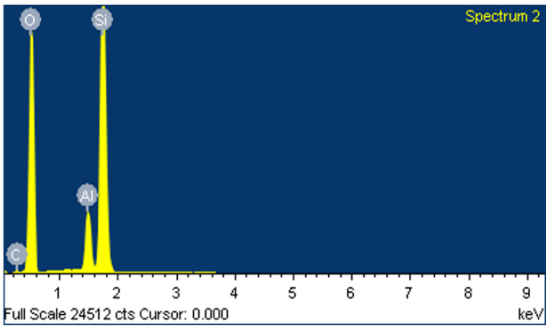


Figura 2. Análisis elemental EDS del material Al-SBA-15.

Tomando en cuenta los resultados de los porcentajes obtenidos por el análisis elemental, se calculó una relación molar Si/Al = 3.6137, existiendo una diferencia con respecto al cálculo teórico que fue de 5. Por lo que podemos observar que se incorporó mayor cantidad de aluminio a la sílica mesoporosa que sintetizamos en comparación con el material reportado por Ungureanu y colaboradores. Los resultados obtenidos del análisis de quimisorción de amoniaco realizado a la muestra de Al-SBA-15, reportan una acidez total de 1.397342 mmol NH_3/g mat. Como se observa en el gráfico de la figura 3, se dividió en cuatro zonas con base a la temperatura la fuerza ácida: Fisisorción (50-155°C) = 1.11121 mmol NH_3/g mat; débil (155– 236°C)= 0.03305 mmol NH_3/g mat.; media (236 – 350°C)= 0.07718 mmol NH_3/g mat. y fuerte (350 – 550°C)= 0.17598 mmol NH_3/g mat.

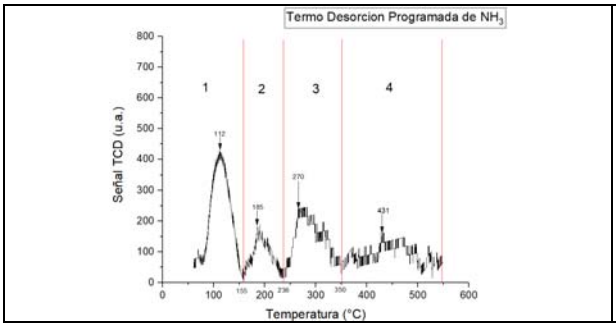


Figura 3. Gráfico TPD del material Al-SBA-15

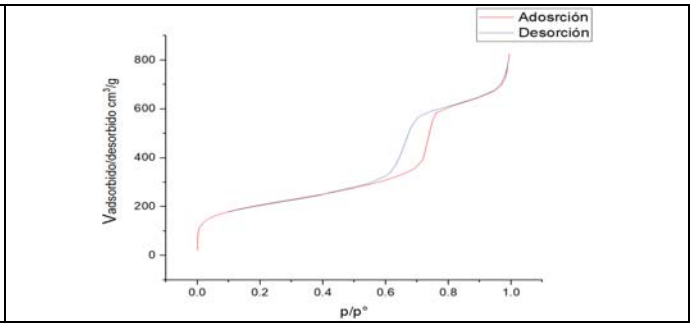


Figura 4. Isoterma de adsorción - desorción de Al-SBA-15.

En la figura 4 se puede observar que el sólido Al-SBA-15 muestra una isoterma tipo IV con ciclos de histéresis H1, el cual es característico de los sólidos mesoporosos ordenados con geometría de poros cilíndricos. (3) La tabla 1 resume los datos de las propiedades texturales del material sintetizado comparadas con el material de Ungureanu et. al. (2) El área específica calculada por el método BET del material sintetizado así como el volumen total de poro son mucho mayores que los obtenidos para el material de referencia. El diámetro de poro (D_p) del sólido Al-SAB-15 sintetizado fue menor debido probablemente a la mayor cantidad de aluminio incorporado a la mesoestructura del sólido.

Tabla 1. Comparativa de las propiedades texturales de Al-SBA-15 sintetizado vs Ungureanu y col.

Muestra	Relación Si/Al	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	$D_{p\ (nm)}$	$d_{100\ (nm)}$	Espesor de pared (nm)
A. Ungureanu	5.2	420	0.90	9.4	8.9	8.7
Al-SBA-15	3.6*	726	1.21	6.18	9.9	6.1

*Valor obtenido por medio del análisis elemental EDS.

Evaluación Catalítica. En la primera etapa de actividad catalítica se trabajó con 100 mg de catalizador durante 8 horas observándose la rápida desactivación del catalizador, ya que se inicia con una conversión hacia cumeno del 97 % y después de 10 horas se desactivó por completo. Este resultado lo atribuimos al gran espesor del lecho catalítico y lo más probable es que haya provocado problemas de difusión. En la segunda prueba se utilizaron 50 mg de catalizador y se obtuvo un rendimiento similar a la prueba con 100 mg de catalizador; sin embargo, en esta ocasión, el catalizador permaneció 54 horas activo hasta llegar al 18 % de conversión. La tercera prueba se realizó con 25 mg de catalizador y se observó que al inicio se obtenía una conversión hacia cumeno del 92 %. Para este caso, el catalizador permaneció activo hasta 43 horas llegando al 18 % de conversión. (4)

Conclusiones

Se sintetizó sílica mesoprosa Al-SBA-15 con una mayor incorporación de aluminio, una alta área específica así como buena acidez comparada con el material preparado por Ungureanu et al. Dichas propiedades fisicoquímicas hicieron de este material un buen catalizador para la producción de cumeno a partir de la reacción de alquilación de benceno con isopropanol; demostrándose que es muy factible transformar este proceso a una tecnología más limpia comparada con los procesos industriales que utilizan como catalizadores ácidos inorgánicos; empleando una menor cantidad de catalizador sólido amigable al medio ambiente, lo que se traduce en un ahorro energético y económico.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Área de Química de Materiales, UAM-Azc., por la realización de los análisis de fisisorción de nitrógeno y al Laboratorio de Microscopia Electrónica de la División de CBI de la UAM-Azcapotzalco, por las microscopías y análisis elemental.

Referencias.

1. R. J. Schmidt. Industrial catalytic processes - phenol production, Applied Catalysis A: General 280, 89–103 (2005).
2. A. Ungureanu, B. Dragoi, V. Hulea, T. Cacciaguerra, D. Meloni, V. Solinas, E. Dumitriu. Microporous and Mesoporous Materials, 163, 51-64 (2012).
3. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reynoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry,* 87(9-10): 1051-1069 (2015).
4. D. I. Gaona Acosta, R. E. Martínez Serrato. Sintésis y Acondicionamiento de Sílica Mesoporosa Al/SBA-15 para su Aplicación en la Producción de Cumeno. División de Ciencias Básicas e Ingenierías, UAM-Azc., CDMX, México (2018).

Degradación fotocatalítica de p-cresol y tolueno utilizando Bi_2O_3/TiO_2-N bajo radiación visible

Héctor Vigil-Castillo[1], Aracely Hernández-Ramírez[1], Roberto Candal[2], Marcos Tascón[2], Norma Ramos-Delgado[3], Jorge Guzmán-Mar[1], Minerva Villanueva-Rodríguez[1]*

[1] Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, C.P. 64570. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.
[2] Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Campus Miguelete, 25 de mayo y Francia, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
[3] Instituto Tecnológico de Nuevo León (ITNL), Av. Eloy Cavazos # 2001, Colonia Tolteca, C.P. 67170, Guadalupe, Nuevo León, México.

** e-mail: minerva.villanuevardr@uanl.edu.mx*

Introducción

Los hidrocarburos aromáticos como p-cresol y tolueno presentes en el medio ambiente, son emitidos principalmente por actividades antropogénicas, causando alteraciones serias en la biósfera y representando un riesgo a la salud de los seres vivos [1]. Una alternativa para tratar este tipo de compuestos son los procesos avanzados de oxidación (PAO) fundamentados en la producción del radical hidroxilo (HO•), el cual tiene la capacidad de degradar contaminantes orgánicos hasta CO_2 y H_2O. La fotocatálisis heterogénea pertenece a los PAO y ha demostrado ser eficiente en la eliminación de diversos contaminantes. El catalizador más usado en fotocatálisis heterogénea es TiO_2; sin embargo, su principal limitación recae en su activación con radiación UV, por lo cual, se ha propuesto la incorporación de óxidos metálicos y no metales con el fin de lograr la activación de este catalizador bajo radiación visible. En este trabajo se sintetizó el catalizador Bi_2O_3/TiO_2-N para llevar a cabo la degradación de p-cresol en fase acuosa y del tolueno en fase gaseosa bajo radiación visible.

Metodología experimental

Los fotocatalizadores se sintetizaron mediante la técnica sol gel utilizando como precursor de TiO_2 butóxido de titanio y como fuente de bismuto y nitrógeno se usaron nitrato de bismuto pentahidratado y nitrato de amonio respectivamente con el fin de obtener Bi_2O_3/TiO_2-N (TBN). Además se sintetizaron como materiales de referencia TiO_2, TiO_2-N (TN30), Bi_2O_3/TiO_2 (TB20) y Bi_2O_3. En el caso del Bi_2O_3, fue sintetizado por precipitación asistida por ultrasonido. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de emisión atómica (MP-OES), análisis elemental, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis), fisisorción de nitrógeno y espectroscopia de fotoelectrón emitido por rayos X (XPS). La actividad fotocatalítica de los sólidos se evaluó en la degradación y mineralización de p-cresol (30 mg/L) en fase acuosa bajo radiación visible con una lámpara LED en un reactor batch de 200 mL, utilizando 1.5 g/L de catalizador. La cuantificación de p-cresol fue realizada mediante cromatografía de líquidos (HPLC) en fase reversa, utilizando una columna difenílica, y como fase móvil se empleó una mezcla de acetonitrilo:agua (ACN:H_2O, 50:50), con una longitud de onda (λ) de detección de 223 nm. El grado de mineralización se determinó mediante la reducción del carbono orgánico total (COT) en un analizador de COT. Por otro lado, la degradación fotocatalítica de tolueno (20 mg/m^3) fue evaluada en batch en un reactor de 50 mL donde se controló la humedad relativa (60%) y la temperatura (35 °C), únicamente evaluando TBN y TiO_2 soportado en esferas de vidrio e irradiando también con una lámpara de luz visible. La concentración de tolueno fue medida por cromatografía de gases (GC) con una columna HP-5 y un detector de ionización de llama (FID). La identificación de los intermediarios de tolueno se realizó mediante GC acoplado a espectrometría de masas (MS) por adquisición SIM.

Resultados y discusión

En la Tabla 1, se resumen las principales características de los fotocatalizadores. Se observa que la incorporación de Bi_2O_3 fue cercana al 70% del valor teórico, mientras que únicamente se incorporó 0.09 % de N. Todos los materiales presentaron el polimorfo anatasa de TiO_2, mientras que Bi_2O_3 presentó la fase α. La incorporación N en TiO_2 ocasionó un incremento en el tamaño de cristalito (τ). Por el contrario, la incorporación de Bi_2O_3 causó una disminución de τ y un incremento en el área superficial en comparación con TiO_2 sin modificar. El valor de la banda de energía prohibida (Eg) disminuyó hasta 2.99 eV incorporando N, a 2.70 eV con Bi_2O_3 y hasta 2.29 eV en TBN, en comparación con TiO_2 sin modificar (3.12 eV), lo que podría favorecer su activación bajo radiación visible. Mediante el análisis XPS, se confirmó la incorporación de Bi como Bi_2O_3 de manera superficial [2], lo cual era de esperarse debido a la diferencia en los radios iónicos (68 y 96 pm para Ti^{4+} y Bi^{3+} respectivamente). Con esta misma técnica se infirió la incorporación de N de manera intersticial [3], considerando también el radio iónico (132 y 126 pm para N^{3-} y O^{2-} respectivamente).

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados.

Material	N (%)	Bi_2O_3 (%)	Fase cristalina	τ (nm)	Eg (eV)	λ (nm)	Área superficial (m^2/g)
Bi_2O_3	N.A.	N.A.	α	150.35	2.77	452	------
TiO_2	N.D.	N.D.	Anatasa	12.32	3.12	397	97.9
TN30	0.09	N.A.	Anatasa	14.40	2.99	414	73.9
TB20	N.A.	14.45	Anatasa	8.58	2.70	459	108.4
TBN	0.09	14.20	Anatasa	10.40	2.29	541	105.4

N.A. no aplica, N.D. no detectado.

La actividad fotocatalítica bajo radiación visible de los materiales sintetizados fueron evaluados en función de los porcentajes de degradación, mineralización y constante de velocidad de degradación de pseudo-primer orden del p-cresol (Tabla 2) [4]. En estos resultados, se observó que el material TN30 presentó el mayor porcentaje de degradación después de 3 h de irradiación; sin embargo, TBN logró la mayor mineralización, lo cual es atribuido al efecto simultáneo de la incorporación de N y Bi_2O_3 en TiO_2, que inhibe el proceso de recombinación de los pares e^-/h^+ y una mejor separación de cargas.

Tabla 2. Actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación de p-cresol.

Material	Degradación (%) en 180 min	Mineralización (%) en 180 min	k_{ap}-deg (min^{-1})
Bi_2O_3	25	14	1.2×10^{-3}
TiO_2	37	19	3.4×10^{-3}
TB20	55	41	4.1×10^{-3}
TBN	60	55	5.1×10^{-3}
TN30	67	38	8.0×10^{-3}

En el caso de la degradación de tolueno en fase gas, TBN también mostró mayor actividad fotocatalítica que TiO_2, degradando 36 % de tolueno en 3 h y se identificaron como subproductos de reacción benzaldehído, cresol, benceno y ácido benzoico; mientras que con TiO_2 se logró 10 % de degradación en el mismo tiempo de reacción, identificando únicamente benzaldehído como producto de reacción.

Conclusiones

El método de síntesis permitió la incorporación de Bi_2O_3 y N en TiO_2 de manera superficial e intersticial respectivamente. Esta modificación ocasionó una reducción en el valor de Eg e incrementó la actividad fotocatalítica de TiO_2, lo cual se atribuye a la disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ por la transferencia de cargas en Bi_2O_3 y al solapamiento de los niveles energéticos con N. Estos resultados confirman el efecto positivo de la incorporación de un óxido metálico y un no metal para incrementar la actividad fotocatalítica de TiO_2 bajo radiación visible en la degradación y mineralización de p-cresol y un incremento en la formación de compuestos de menor toxicidad en el caso de tolueno.

Agradecimientos

H. Vigil agradece por la beca CONACyT otorgada.

Referencias

1. C.N. Hewitt. Reactive hydrocarbons in the atmosphere, Academic Press. Lancaster, Reino Unido (1999).
2. J. Yang, J. Dai & J. Li. Environmental Science and Pollution Research. 20: 2435 – 2447 (2013).
3. C. Di-Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini & E. Giamello. Chemical Physics. 339: 44 – 56 (2007).
4. U.L. Rochetto & E. Tomaz. Journal of the Air & Waste Management Association. 65: 810 – 817 (2015).

Photocatalytic degradation of p-cresol and toluene using Bi_2O_3/TiO_2-N under visible radiation

Héctor Vigil-Castillo[1], Aracely Hernández-Ramírez[1], Roberto Candal[2], Marcos Tascón[2], Norma Ramos-Delgado[3], Jorge Guzmán-Mar[1], Minerva Villanueva-Rodríguez[1]*

[1] Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, C.P. 64570. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.
[2] Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Campus Miguelete, 25 de mayo y Francia, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
[3] Instituto Tecnológico de Nuevo León (ITNL), Av. Eloy Cavazos # 2001, Colonia Tolteca, C.P. 67170, Guadalupe, Nuevo León, México.

** e-mail: minerva.villanuevardr@uanl.edu.mx*

Introduction

The aromatic hydrocarbons such as p-cresol and toluene present in the environment, are emitted mainly by anthropogenic activities causing serious alterations in the biosphere and they also represent a risk to the health of living beings [1]. An alternative to eliminate this type of compounds are the advanced oxidation processes (AOP) based on the production of hydroxyl radical (HO •), which has the capacity to degrade organic pollutants up to CO_2 and H_2O. The heterogeneous photocatalysis treatment, belongs to the AOP and has proved to be efficient in degradation of several pollutants. The most used catalyst in heterogeneous photocatalysis is TiO_2; however, its main limitation is the activation with UV radiation, therefore the incorporation of non-metal and metal oxides has been proposed in order to achieve its activation under visible radiation. In this work Bi_2O_3/TiO_2-N was prepared to carry out the removal of p-cresol in aqueous phase and toluene in the gas phase under visible radiation.

Methods

Photocatalysts were synthesized by the conventional sol gel technique, using titanium butoxide as precursors of titanium, and bismuth nitrate pentahydrate and ammonium nitrate, for bismuth and nitrogen respectively in order to obtain Bi_2O_3/TiO_2-N (TBN). In addition, TiO_2, TiO_2-N (TN30) and Bi_2O_3/TiO_2 (TB20) were also synthesized as reference materials. In the case of Bi_2O_3, it was synthesized by ultrasound-assisted precipitation. The obtained materials were characterized by atomic emission spectroscopy (MP-OES), elemental analysis, X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS UV-Vis), nitrogen physisorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity of the solids was evaluated in the degradation and mineralization of p-cresol (30 mg/L) in aqueous phase under visible radiation with an LED lamp in a batch reactor of 200 mL, using 1.5 g / L of catalyst. The quantification of p-cresol was carried out by means of liquid chromatography (HPLC) in reverse phase, using a diphenyl column, and as mobile phase a mixture of acetonitrile:water (ACN:H_2O, 50:50) was used, with a length wave of detection (λ) of 223 nm. The mineralization degree was determined by the total organic carbon (TOC) abatement in a TOC analyzer. On the other hand, the photocatalytic degradation of toluene (20 mg/m^3) was evaluated in batch in a 50 mL reactor, where relative humidity (60%) and temperature (35 °C) were controlled, only by evaluating TBN and TiO_2 supported in glass spheres and also irradiating with a lamp of visible light. The toluene concentration was measured by gas chromatography (GC) with an HP-5 column and a flame ionization detector (FID). The identification of the toluene intermediates was analyzed by GC coupled to mass spectrometry (MS) by SIM acquisition.

Results and Discussion

In Table 1, the main properties of photocatalysts are summarized. It is observed that the incorporation of Bi_2O_3 was close to 70% of the theoretical value, while only 0.09% of N was incorporated. All the materials presented the anatase polymorph of TiO_2, while Bi_2O_3 presented the α phase. The incorporation N into TiO_2 caused an increase in the crystallite size (τ). On the contrary, the incorporation of Bi_2O_3 causes a decrease of τ and allowed surface area enhancing compared to unmodified TiO_2. The value of the banned energy band (Eg) decreased to 2.99 eV incorporating N, to 2.70 eV with Bi_2O_3 and up to 2.29 eV in TBN, compared to TiO_2 (3.12 eV), which could favor its activation under visible radiation. By XPS analysis, the superficial incorporation of Bi as Bi_2O_3 was confirmed [2], which was expected due to the difference in ion radii (68 y 96 pm for Ti^{4+} and Bi^{3+}respectively). With this same technique, the incorporation of N was inferred interstitially [3], considering also the ionic radius (132 and 126 pm for N^{3-} and O^{2-} respectively).

Table 1. Physicochemical characterization of the synthesized materials.

Material	N (%)	Bi_2O_3 (%)	Polymorph	τ (nm)	Eg (eV)	λ (nm)	Surface area (m^2/g)
Bi_2O_3	N.A.	N.A.	α	150.35	2.77	452	------
TiO_2	N.D.	N.D.	Anatasa	12.32	3.12	397	97.9
TN30	0.09	N.A.	Anatasa	14.40	2.99	414	73.9
TB20	N.A.	14.45	Anatasa	8.58	2.70	459	108.4
TBN	0.09	14.20	Anatasa	10.40	2.29	541	105.4

N.A. does not apply, N.D. not detected.

The photocatalytic activity of the synthesized materials under visible radiation was evaluated according by percentages of degradation, mineralization and pseudo-first order degradation rate constant of p-cresol [4]. In Table 2, it was observed that the TN30 showed the highest percentage of degradation after 3 h of irradiation; however, TBN achieved the highest mineralization degree, which is attributed to the simultaneous effect of the incorporation of N and Bi_2O_3 in TiO_2, which inhibit the recombination process of the pair e^-/h^+ and promote a better separation of charges.

Table 2. Photocatalytic activity of the synthesized materials in the degradation of p-cresol.

Material	Degradation (%) in 180 min	Mineralization (%) in 180 min	k_{ap}-deg (min^{-1})
Bi_2O_3	25	14	1.2×10^{-3}
TiO_2	37	19	3.4×10^{-3}
TB20	55	41	4.1×10^{-3}
TBN	60	55	5.1×10^{-3}
TN30	67	38	8.0×10^{-3}

In the case of the degradation of toluene in the gas phase, TBN also showed greater photocatalytic activity than TiO_2, degrading 36% of toluene in 3 h where some by-products were identified: benzaldehyde, cresol, benzene and benzoic acid; while using TiO_2, 10% degradation was achieved in the same reaction time, identifying only benzaldehyde as reaction product.

Conclusions

The synthesis method allowed the incorporation of Bi_2O_3 and N into TiO_2 in a superficial and interstitial manner, respectively. This modification caused a reduction in the value of Eg and increased the photocatalytic activity of TiO_2, which is attributed to the decrease in the recombination of the pairs e^-/h^+ by the transfer of charges in Bi_2O_3, and the overlap of the energy levels with N. These results confirm the positive effect of the incorporation of a metal oxide and a non-metal to increase the photocatalytic activity of TiO_2 under visible radiation on the degradation and mineralization of p-cresol and an increase in the formation of less toxic compounds in the case of toluene degradation.

Acknowledges

H. Vigil wants to thank CONACyT for the granted fellowship.

References

1. C.N. Hewitt. Reactive hydrocarbons in the atmosphere, Academic Press. Lancaster, Reino Unido (1999).
2. J. Yang, J. Dai & J. Li. Environmental Science and Pollution Research. 20: 2435 – 2447 (2013).
3. C. Di-Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini & E. Giamello. Chemical Physics. 339: 44 – 56 (2007).
4. U.L. Rochetto & E. Tomaz. Journal of the Air & Waste Management Association. 65: 810 – 817 (2015).

Efecto del Y en catalizadores NiW/Al_2O_3 para reacciones de HDS

C.E. Soto-Arteaga*, G. Torres-Otañez, Y. Esqueda-Barrón, S. Fuentes-Moyado, J. N. Díaz de León*
Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, Baja California México
*soto_26_14@hotmail.com, noejd@cnyn.unam.mx

Introducción

Los principales contaminantes del aire (SO_2, NO_X y CO_X) son generados en su mayoría como consecuencia de la combustión de gasolinas y diésel. Específicamente, la eliminación del azufre en los combustibles se realiza por el proceso de hidrodesulfuración (HDS) en las refinerías. El contenido de azufre en los distintos cortes a tratar determina la complejidad del proceso, las condiciones de reacción, así como el tipo de catalizador a usar. En procesos a bajas presión de H_2 es necesario utilizar catalizadores con selectividad hacia rutas de desulfuración directa y poca hidrogenación. Los materiales NiW soportados en Al_2O_3 son utilizados comúnmente para este tipo de reacciones. En este trabajo se estudiará el efecto del Y como aditivo en catalizadores NiW/Al_2O_3 y su actividad catalítica en la reacción de HDS de la molécula 3-metil tiofeno (3MT) a condiciones atmosféricas de presión.

Metodología

Se utilizó $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ como precursor de Y y Al_2O_3 comercial previamente tamizada con tamaño de grano 80-120 µm. Distintos porcentajes de Y (0.6%, 1.2%,1.8%, 2.4%, 3.0%. 4.5% y 6.0%) fueron incorporados en los polvos de Al_2O_3 por el método de impregnación por llenado de poro. Los materiales fueron calcinados a 500°C por 4 h con una rampa de 1°C min^{-1}. Se calculó la concentración de metatungstato de amonio (MTA) para obtener 2.8 átomos de $W \cdot nm^{-2}$ y para el Ni una relación atómica nominal de Ni/(Ni+W)=0.41. A esta solución se le adicionaron 2 g de soporte preparado en el paso anterior Y(x%)-Al_2O_3 con tamaño de partícula entre 80 y 125 µm. Finalmente, los catalizadores se calcinaron a 450°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 1°C min^{-1}. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: análisis químico elemental por espectroscopía de plasma por acoplamiento inductivo (ICP), fisisorción de N_2, espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM). La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo de cama empacada haciéndole pasar una corriente de H_2 saturada con 3-metil tiofeno a 20°C. Se colocaron 50 mg de catalizador y se realizó su activación in-situ por 4 h a una temperatura de 400°C bajo un flujo de 15% H_2S balance H_2 a 40 cm^3 min^{-1}. Durante la reacción se utilizó un flujo de 100 cm^3/min de H_2. Se tomaron muestras mediante un cromatógrafo de gases a distintas temperaturas (280, 290, 300, 310 y 320°C). Finalmente, el catalizador gastado es recuperado y pesado para el cálculo de la velocidad de reacción.

Resultados

Los resultados de fisisorción para los soportes Y(x%)-Al_2O_3 mostraron un cambio gradual al aumentar el contenido de Y, la muestra con mayor porcentaje (6% en peso) reportó una disminución en el área superficial de 19% con respecto a la Al_2O_3 comercial que tenía con 241 $m^2.g^{-1}$. Todas las isotermas obtenidas corresponden al tipo IV características de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H2 lo cual indica que los poros no son uniformes. Los espectros de UV-Vis DRS de los soportes se muestran en la figura 1. La banda centrada en 225 nm corresponde a la transición $O^{-2} \rightarrow Al^{3+}$, además se puede observar la variación en la coordinación de los materiales cambiando a medida que se integra el itrio en la superficie. Observamos en la Fig.1A que la alúmina presentó bandas relacionadas con especies tetraédricas y octaédricas, aunque la presencia de especies tetraédricas fue claramente mayor de acuerdo a la literatura. Conforme se va añadiendo el itrio el espectro primero decrece se define en la zona de las especies tetraédricas por debajo de 240. Mientras que las especies octaédricas disminuyen drásticamente conforme aumenta el contenido de Y. Además, las especies de Y recorren su borde de absorción hacia menores longitudes de onda lo que indica la posible formación de espinelas superficiales con coordinación tetraédrica. En el caso del material Y(6%)-Al_2O_3 las especies tetraédricas son notoriamente más abundantes que las octaédricas aunque estas últimas se detectaron en muy baja intensidad. Las micrografías obtenidas por TEM se muestran en la Figura 1, se aprecian laminillas características de los sulfuros de W. También puede observarse pequeñas partículas que podrían corresponder al Y_2O_3, en las cuales se distingue un aumento de tamaño al incrementar el contenido metálico.

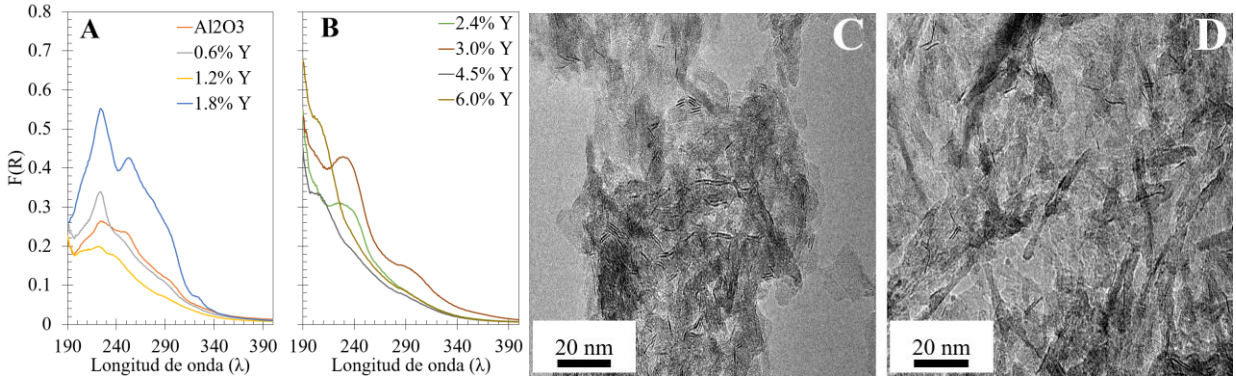


Fig. 1 Espectros obtenidos por UV-Vis DRS para las muestras A) Al_2O_3, Y (0.6, 1.2 y 1.8%)-Al_2O_3, B) Y (2.4, 3.0, 4.5 y 6.0%)-Al_2O_3. Micrografías por TEM de los materiales sulfurados C) Y (0.6%)-Al_2O_3 y D) Y (3.0%)-Al_2O_3.

Los espectros Raman de los catalizadores NiW en estado óxido se encuentran en la Figura 2a, donde se observan 3 distintas bandas centradas en 745, 945 y 972, las cuales están asociadas con la presencia de especies de W. En la figura 2b se presentan los resultados de actividad catalítica al estado estacionario calculadas a 280°C. Se puede observar una ligera disminución de la actividad catalítica conforme aumenta el contenido de Y. En la Tabla 1 se presentan los resultados de velocidad de reacción y selectividad a partir de la reacción de HDS del 3MT. Existe una preferencia de todas las muestras hacia la ruta de DDS, el valor más alto se presentó en la muestra con contenido del 3.0%.

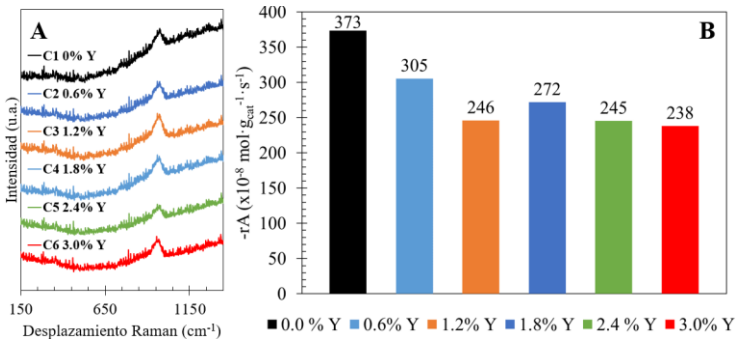


Fig. 2 A) Espectros Raman de los catalizadores NiW/ Y(x%)-Al_2O_3 , B) Velocidades de reacción obtenidas a 280°C.

Tabla 1. Datos obtenidos de selectividad de durante la reacción de HDS del 3MT a 280°C.

Muestra	**Selectividad a 280 C (%)**				
	HID	**DDS**	**Isopreno**	**1ra HID**	**2da HID**
0.0% Y	5.9	94.1	20.7	78.9	0.4
0.6% Y	7.8	92.2	21.2	78.2	0.6
1.2% Y	9.4	90.6	20.6	78.9	0.5
1.8% Y	8.1	91.9	20.4	79.3	0.3
2.4% Y	8.8	91.2	20.2	79.7	0.1
3.0% Y	7.5	92.5	20.7	79.3	0.0

Conclusiones

Los resultados de fisisorción muestran que los distintos porcentajes de Y impregnados sobre el Al_2O_3 no afectan la estructura porosa del material ya que no se ve alterado el tipo de isoterma. Los resultados de reacción muestran que los catalizadores tienen una preferencia hacía la ruta DDS, aunque el cambio de selectividad no es notorio en las distintas muestras si lo es para los valores de velocidad de reacción al modificar el contenido de Y.

Agradecimientos

F. Ruiz, Y. Esqueda y M. Estrada por su apoyo técnico, así como al proyecto SENER-CONACyT 117373.

Referencias

1.Díaz de León, J. N., Antunes-García, J., Alonso-Nuñez, G., Zepeda, T. A., Galvan, D. H., de los Reyes, J. A., & Fuentes, S. (2018). Support effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations. *Applied Catalysis B: Environmental, 238*, 480-490. doi:10.1016/j.apcatb.2018.07.059

Synthesis and characterization of composites of mixed phase of CeO_2/Ce_2O_3 for phenol photodegradation in wastewater.

S. Méndez-Salazar[1*], F. Tzompantzi[1], C. Tzompantzi-Flores[1], J. C. Castillo-Rodríguez[1], R. Gómez[1], C.E. Santolalla-Vargas[2]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química. Área de Catálisis. Av. San Rafael Atlixco 186, C.P. 09340, CDMX, México.
[2] Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD), Instituto Politécnico Nacional, C.P. 07340, Ciudad de México, México.

Introduction

Environmental remediation is a worldwide concern. Due to the expanding industrial activity, the amount of waste from chemical processes continues to increase, while the scientific community searches for feasible alternatives for their removal. Several contaminants are of particular interest. For instance, phenol and phenolic compounds are very commonly found in industrial wastewater effluvia (1). Particularly, removal of phenol presents serious challenges, as this molecule is not biodegradable; it does not undergo direct photolysis by sunlight and is not easily removed by conventional water treatment processes. Therefore, a process alternative is Advanced Oxidative Process (POAs), especially heterogeneous photocatalysis that is each more studied due its high efficiency becoming a very promising option in phenol degradation. (2, 3) To date, several active inorganic semiconductor photocatalysts, such as TiO_2, ZnO, CuS, Ag_3PO_4, ZnS, and CeO_2, with superior photocatalytic degradation abilities have been widely exploited. Among these materials, semiconductor material CeO_2, known as ceria, has attracted increasing interest due to its variety of applications, availability in nature, low cost, and high oxidizing capabilities as a promising photocatalyst (4).

Experimental

The composites of $Ce^{4+}Ce^{3+}$-X% was synthesized by chemical co-precipitation. For samples preparation, first 1 mL of HNO_3 was added to 150 mL of bidistilled water then the precursors Ce $(NH_4)_2$ $(NO_3)_6$ and Ce $(NO_3)_3$ $_6H_2O$ were added to the acidified water in a Ce^{3+} content of 0.0, 6.0 and 100 mol%. The urea was used as precipitating agent. Once the solutions were prepared these were kept under stirring (150 rpm) and reflux at 150°C during 72 h. The resulting solid was filtered and washed with 6 L of bi-distilled water at 90 °C. Finally, the materials were dried at 100 °C during 12 h. The solids were labeled as Ce^{4+}, $Ce^{4+}Ce^{3+}$-6.0% and Ce^{3+} for Ce^{3+} content of 0.0, 6.0 y 100.0 mol% respectively. For the photodegradation studies was prepared a phenol aqueous solution of 40 ppm which was previously kept under airflow at 1 mL s^{-1} for 12 h. The photoactivity of samples was evaluated in a Batch type glass reactor and were employed 200 mL of aerated solution and 200 mg of the corresponding sample. Before exposure to light the suspension was maintained in dark for 60 min and stirred (800 rpm) to achieve the adsorption desorption equilibrium of the pollutant, after 1h was taken an aliquot. Finally, the reaction was started trough the irradiation of UV-light (Pen-Ray UV power lamp, λ=254 nm, I0=4.4 $mWcm^{-2}$), the reaction was carried out during 6 h and were taken aliquots in interval of 60 min.

Results and discussion

The materials were characterized by XRD and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The evolution of the concentration of phenol as a function of time under irradiation was followed by UV–Vis spectroscopy and the mineralization degree by TOC analysis. As shown in Table 1, the activity of Ce^{4+} improved with the addition of Ce^{3+}, considerably increasing the percentage of mineralization. on the other hand, the band gap energy in composites did not show significant variations. The Figure 1 shows a comparative scheme of pseudo first order kinetics, comparing titanium dioxide (TiO_2) P25 with the studied composites.

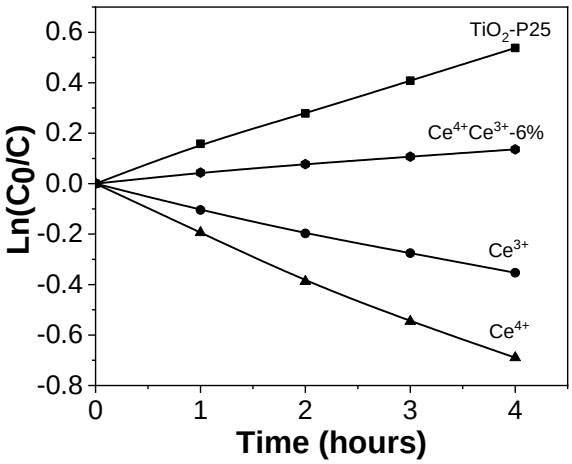


Figure 1. Comparative scheme to a pseudo-first order kinetic

Table 1. Photocatalytic properties of synthesized materials at 100 °C.[1]

Material	$K*10^5$ (min^{-1})	Mineralization TOC (%)	Crystallite size (nm)	Eg (eV)
Photolysis	--	15	--	--
Ce^{4+}	--	01	6.69	2.98
$Ce^{4+}Ce^{3+}$-6.0%	50	23	5.67	2.94
Ce^{3+}	--	06	84.29	4.02
TiO_2-P25	239	60	--	3.25

[1] The mineralization percentage and rate constant were determined after a time reaction of 4h.

The results show indications of possibility of modifying the photodegradation capacity of Ce^{4+}, adding certain amount of Ce^{3+} impurities to the crystalline lattice of Ce^{4+}. Opening a possible research line for the study of the effect of charge transfer between Ce^{4+} and Ce^{3+}, to improve the photo-oxidation properties of Ce^{4+}.

Acknowledgements

Acknowledgements to the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT for its financial support by the proyect CB-2015-01256410.

References

(1) S.S. Priya, M. Premalatha, N. Anantharaman ARPN J. Eng. Appl. Sci., 3 (6) (2008).
(2) LF Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V.J. Hazard. Mater., 162(2009).
(3) C.P. Huang, Chengdi Dong, Zhonghung Tang. Waste Management., 13 (1993).
(4) Rory Ma, M.Jahurul Islam, D. Amaranatha Reddy, Tae Kyu Kim. Ceramics Internacional.,42 (16).

VII CONGRESO INTERNACIONAL &

XVI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS, CMC 2019

Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide by Ammonia over Cu/SAPO-11: a Theoretical Study.

Beulah Griffe*[1,2], Joaquín Luis Brito[1,3], Aníbal Sierraalta[2]

[1]Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, [2]Laboratorio de Química-física y Catálisis Computacional, Centro de Química, IVIC, Apdo. Postal 20632 Caracas 1020-A, Venezuela. [3]Yachay Tech University, 100119 Urcuqui, Ecuador.
**Email: beulah.griffe@gmail.com*

Introduction

The lessening of NOx compounds dangerous to the environment, responsible for the photochemical smog and acid rain, haze, ozone depletion, represents an important task for conservational science and catalysis (1-3). To control NOx emissions, several technologies have been developed, the selective catalytic reduction of NOx (SCR) with NH_3, being one of the most promising techniques (1-4).
The easiness of reducibility and reversibility of Cu valence states makes it an attractive metal in catalytic reactions. Also the structures of silico-aluminophosphates (SAPO) are interesting materials in catalysis, for being flexible and porous substrates that can accommodate atoms, due to their medium acidic properties and their selectivity (5-6).
In general the SCR reaction mechanism of NOx by NH_3 over H-form zeolites consists of the oxidation of NO to NO_2 (or NO_2^-) and the subsequent decomposition of NH_4NO_2 formed by the reaction of adsorbed NH_4^+ and NO_2 (or NO_2^-) (7-9).
We have reported preliminary theoretical results on Cu/SAPO-11 (10). In this work we present a theoretical study of Cu/SAPO-11 in the selective catalytic reduction of NO with NH_3 (NO SCR-NH_3).

Computational Details

All geometry optimizations and energy calculations were performed using the Gaussian-03 program (11) employing the two-layer ONIOM2 methodology. For the high level, (represented by spheres in the Figures), DFT approach (B3LYP) with the full-electron 3-21G* basis set for H, C and O and LANL2DZ with its pseudo potentials for the rest of atoms of the SAPO 11 ring, i.e. Si, Al, P and Cu. All adsorbed and reactive molecules were included in the high level. Universal force field approach (UFF) was employed for the low level (represented by sticks). H atoms were used as boundary atoms in the ONIOM2 calculations. The silicoalumino-phospates molecular sieves (SAPO) model comprises a total of 506 atoms and was already described in previous works (10).
Net charges were determined in accord to the Mülliken approach and bond indexes (BI) were calculated using Wiberg BI in the natural atomic orbital basis approximation. Vibrational frequencies were also calculated. Frequencies, charges and BI values were calculated using only the high level model.

Results and discussion

The optimized lowest energy structure resulting from the interaction of NH_3 with Cu/SAPO-11 cluster is shown in Figure 1.

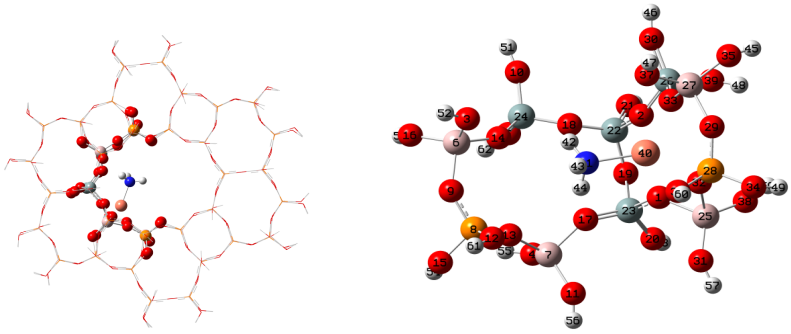


Figure 1 Left is the optimized minimum energy structure of the interaction of NH_3 with Cu/SAPO-11 cluster. Right is a detail of the high level labeled Atoms.

The NH_3 adsorption presents an energy difference of ΔE_{ads} -55.11 kcal/mol The ΔE_{ads} is the energy change, calculated according to the following equation:

$$Cu/SAPO\text{-}11 + NH_3 \longrightarrow NH_3\text{-}Cu/SAPO\text{-}11 \quad (1)$$

The Cu-N bond distance (BD) is 2.0 Å and the N-H BD's are 1.02; 1.04 and 1.02 Å. The interaction of NH_3 with Cu/SAPO-11 has a slight influence on the geometrical properties of Cu/SAPO-11 cluster, only the Al-O1-Si angle is widened.
The total charge of NH_3 molecule goes from 0.00 in the free specie to +0.39 in the NH_3-Cu/SAPO-11 cluster. Cu atom is reduced from +0.88 to +0.76 when passing from Cu/SAPO-11 to NH_3-Cu/SAPO-11, inferring that there is a charge transfer from NH_3 to Cu. Cu-O1 and Cu-O33 BI values diminish to 0.17 and 0.11au due to the interaction Cu-N of 0.27 au.
In Figure 2, the optimized lowest energy structure resulting of the selective catalytic reduction of nitrogen monoxide NO with NH_3-Cu/SAPO-11 aggregate is presented. In this figure the Nitrosamide species, NH_2NO, can be observed. NH_2NO-Cu/SAPO-11-H is obtained with a formation energy of ΔE_F = -130.0 kcal/mol in concurrence with equation 2.

$$NH_3\text{-}Cu/SAPO\text{-}11 + NO \longrightarrow NH_2NO\text{-}Cu/SAPO\text{-}11\text{-}H \quad (2)$$

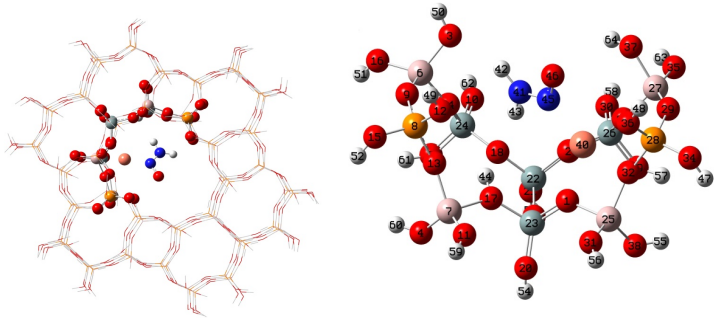


Figure 2 Left is the optimized minimum energy structure of the interaction of NH_3 with Cu/SAPO-11 cluster. Right is a detail of the high level labeled Atoms.

In our calculation the NH_2NO species is obtained straightly through the reduction of NO by the NH_3-Cu/SAPO-11cluster, where one of the H from NH_3 interacts with an O atom of the substrate. This fact could suggest that an extraordinary activation of the NH_3 is produced by its interaction with the substrate of Cu/SAPO-11, therefore promoting the NO reduction by NH_3. Li (12) proposed a mechanism of 4 steps, Richter et al (13) suggested an overall reaction pathway of 6 steps. Our model endorses only two overall steps.

Conclusions

The mechanism of SCR-NH3 of NO proposed in this study via NH_2NO specie consists of two steps, vis a vis previous mechanisms of four and six steps in SCR NOx mechanisms on H-zeolites. In the first step NH_2NO composite is obtained straightforward by the reduction of NO by the NH_3-Cu/SAPO-11cluster. In the second step the complete reduction of NH_2NO to N_2 and H_2O is achieved.

References

1. Y. Mao, H-F. Wang & P. Hu, Int. J. Quantum Chem. 115,618–630 (2015).
2. F. Can, Z. Courtois, S. Royer, G. Blanchard, S. Rousseau & D. Duprez, Catal. Today, 197, 144-154 (2012).
3. M. Fu, C. Li, P. Lu, L. Qu, M. Zhang, Y. Zhou, M. Yu &Y. Fang, Catal. Sci. Technol. 4, 14-25 (2014).
4. P. Forzatti, Appl. Catal. A: Gen. 222, 221–236 (2001).
5. J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen & W. Li, J. Catal. 297, 56-64 (2013).
6. K. Mathisien, M. Stockenhuber & D. G. Nicholson, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 5476 (2009).
7. J. Li & S. Li, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 3304-3311 (2007).
8. M. Richter, R. Eckelt, B. Parlitz & R. Fricke, Appl. Catal. B: Environ. 15, 129-146 (1998).
9. Q. Sun, Z.-X. Gao, H.-Y. Chen & W. M. H. Sachtler, J. Catal. 201, 89-99 (2001).
10. B. Griffe, A. Sierraalta K. Fuentes & J. L. Brito, Estudio teórico de Cu_2/SAPO-11 y su reactividad en la reducción catalítica del NO, XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, CICAT Montevideo, Uruguay No 627 (2016).
11. Gaussian 03, Revisión B.04, Gaussian Inc., Pittsburg, PA (2003).
12. J. Li, S. Li, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 3304-3311 (2007).
13. M. Richter, R. Eckelt, B. Parlitz & R. Fricke, Appl. Catal. B: Environ. 15, 129-146 (1998).

Photocatalytic degradation of diclofenac. Intermediates and total reaction mechanism

Carmen Lara[1], Edgar Moctezuma[1], Saúl Noriega[1], Antonio Martínez-Richa[2] and Elisa Leyva[1] *

[1]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava # 6, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78290, México; [2]Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., C.P. 36000, México
edgar@uaslp.mx

1. Introduction

Pharmaceutical compounds are considered emerging contaminants. Some of these compounds could actually cause ecologically harmful effects, such as endocrine disruption and antimicrobial resistance **[1].** Due to their extensive use and inadequate disposal and removal procedures, several non-steroidal anti-inflammatory drugs such as aspirin, ketoprofen, naproxen and diclofenac (DCF) have been detected in several water resources **[2]**.

Advanced oxidation processes (AOPs) have received considerable attention for their high efficiency to degrade several recalcitrant organic compounds **[1-2].** Such treatment methods include several processes involving UV irradiation, combining UV light with hydrogen peroxide or mixing hydrogen peroxide with Fe^{2+} ions and photocatalysis with TiO_2 **[3]**. DCF removal from water resources by photocatalysis has been investigated in order to determine the experimental conditions to perform this process with efficiency **[4].** Several operational parameters investigated include photocatalyst load, initial concentration of pharmaceutical compound, type of photocatalyst, solution pH, wavelength and light intensity. Only a couple of articles discuss the mechanisms and intermediates generated in the photocatalytic degradation of DCF **[5-6].**

In this study, photochemical degradation of DCF with TiO_2 was investigated utilizing several analytical techniques to identify the most stable intermediate organic reaction products in order to elucidate the total reaction mechanism. This fundamental study is required for future applications of this photochemical process in the degradation of DCF and other structurally related pharmaceutical compounds.

2. Materials and Methods

High purity diclofenac sodium salt, 2-aminophenol, catechol, pyrogallol, 2,6-dichloroaniline hexa-deuterated benzene deuterochloroform and water-d_2 were also purchased from Sigma-Aldrich. Chromatographic grade solvents, methanol and acetonitrile, were purchased from Fermont and trifluoro acetic acid from Mallinckrodt. General purpose organic solvents, inorganic acids and salts were purchased from Fermont or J. T Baker. Titanium dioxide Evonik-P25 was used as catalyst.

Photocatalytic degradation experiments were carried out in a homemade reactor system illuminated with four UV light lamps (15 W and λ_{max} = 365 nm. For each experiment, 250 mL of DCF aqueous solutions were placed inside the glass reactor and mixed with 0.5 g of TiO_2. Oxygen was bubbled through the system at a constant rate of 100 mL min^{-1}. Samples were taken from time to time to monitor the progress of the reaction by UV–vis spectroscopy (Shimadzu UV-2600 spectrometer), HPLC (Thermo Scientific Surveyor apparatus equipped with a Zorbax C18 column) and TOC (Shimadzu 5000 A carbon analyzer). The pH of all reaction samples was also measured.

The unreacted DCF and the intermediate organic products in the reaction mixture were extracted with ethyl acetate. The solvent was removed by evaporation at 50 °C under vacuum. The resulting organic samples were analyzed by FT-IR (Nicolet model iS10 Thermo Scientific FT-IR spectrometer), ^{1}H NMR (Bruker 400 MHz NMR spectrometer) and GC-MS (Agilent apparatus equipped with a HED-EM detector and a 19091s-436 HP-5MS column).

3. Results and Discussion

HPLC **(Figure 1)** analysis of the reaction samples indicate that DCF is totally converted into other chemical species in four hours of reaction. Whereas the results of the chemical analysis by UV-Vis spectroscopy indicate that DCF is degraded via formation of other aromatic organic species that are eventually transformed into other non-aromatic organic compounds. As expected, most of the organic molecules present in the reaction mixture are eventually mineralized to CO_2 and 90 % of the total organic carbon is mineralized after six hours of irradiation.

To identify some of the intermediates, the organic extract of the reaction mixture was analyzed in a GC-MS instrument. An unequivocal assignment of each intermediate was achieved by means of its fragmentation pattern **[7].** Two lactams were identified, namely 1-(2,6-dichlorophenyl)-1,3-dihydro-2H-indol-2-ona and 1,3-dihydro-2H-indol-2-ona. Several aromatic compounds were also identified, essentially 2,6-dichloroaniline 2,6-dichlorophenol and 4-amino-3,5-dichlorophenol. The formation of a cyclic lactam from DCF under acidic conditions has been previously reported in the literature **[8].**

Since GC/MS analysis of reaction samples clearly indicate the formation of some aromatic compounds, standard solutions of some aromatic compounds and carboxylic acids were prepared and analyzed by HPLC in order to determine their retention times and to plot calibration curves. Then, the following reaction products were identified by the technique of co-injection of standards: fumaric acid, 2-aminophenol, pyrocatechol, pyrogallol and 2,6-dichloroaniline**.**

FT-IR studies confirmed that DCF is first converted into an aromatic lactam, which is further oxidized into several anilines and phenols. These latter aromatic compounds are subsequently degraded into low molecular weight saturated and unsaturated amines and carboxylic acids.

Simple measurements of the pH of the reaction samples indicated that a slightly acid reaction slurry (pH=5.9) becomes more acidic (pH=3.6) upon 3 hours of irradiation. Then, the solution becomes less acidic with the pH increasing to a pH=4.4. These results suggest that DCF is converted into highly acidic carboxylic acids and weakly basic anilines, which in turn are degraded into low molecular weight amines that under further oxidation may release ammonia into the solution.

The organic extracts of several reaction samples were analyzed in detail by ^{1}H NMR. After one hour of irradiation, some DCF is still present in the reaction mixture, since all its characteristic signals are still observed in the sample. In addition, all the signals due to 2-hydroxyphenyl acetic acid (2HPA) are also present in the same reaction mixture. Upon extended irradiation, the signals due to DCF become very small while the signals due to 2HPA still persist in the reaction mixture. In all ^{1}H NMR spectra several signals were also observed in the region from 1 to 2 ppm indicating the presence of aliphatic (H_3C- and RH_2C-) fragments in the reaction mixture.

4. Conclusions

Based on the several intermediates detected, the total degradation reaction mechanism for DCF is presented. Hydroxyl radicals easily cleave DCF and lactams into several anilines and phenols with the simultaneous formation of acid 2HPA. This acid undergoes benzylic oxidation in a several steps process and eventually generates 2-hydroxybenzoic acid, which in turn generates pyrocatechol upon further oxidation. This mechanism also supports the idea that DCF undergoes de-chlorination and de-amination with a consequent replacement of Cl and NH_2 substituents by hydroxyl radicals (HO•) to generate pyrocatechol, pyrogallol and 1,2,3,5-tetrahydroxy benzene. These polyhydroxylated aromatic intermediates are actually oxidized very fast by an electron transfer mechanism since they are strongly absorbed into TiO_2 surface. Further oxidation of these intermediate organic compounds generates low molecular weight carboxylic acids and induces the eventual mineralization of organic compounds.

Acknowledgements

This work was supported by CONACYT [Grants PDCPN-2014-01-248692 and CB-256795-2015] and UASLP [Grant C17-FRC-04-06.06].

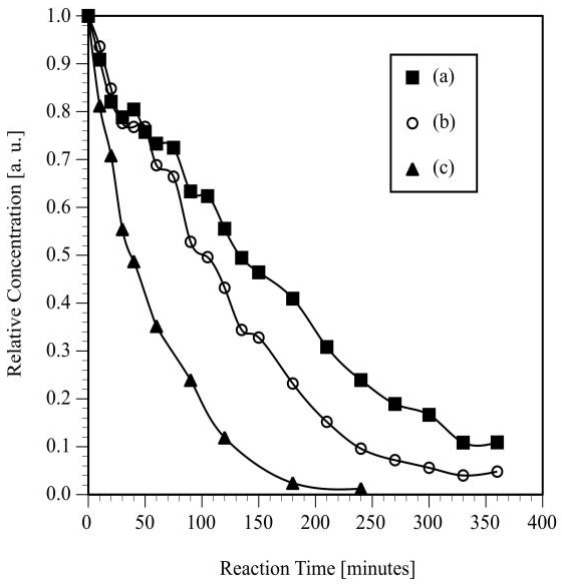


Fig1. Photocatalytic degradation of a 100-ppm aqueous solution of Diclofenac, analysis of samples by: (a) TOC, (b) UV-vis spectroscopy and (c) HPLC.

References

[1] S.Y. Dong, J.L. Feng, M.H. Fan, Y.Q. Pi, L.M. Hu, X. Han, M.L. Liu, J.Y. Sun, J.H. Sun, RSC Adv. 5, 14610-14630 (2015).

[2] C.M. Lee, P. Palaniandy, I. Dahlan, PEnviron. Earth Sci. 76 611-620 (2017)

[3] A.Y.C. Tong, R. Braund, D.S. Warren, B.M. Peake, Cent. Eur. J. Chem. 10 989-1027 (2012).

[4] D.J. Perisic, V. Gilja, M.N. Stankov, Z. Katancic, H. Kusic, U.L. Stangar, D.D. Dionysiou, A.L. Bozic, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 32, 1 238-247 (2016).

[5] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S.W. Yan, W.J. Cooper, W.H. Song, Water Res. 47, 1909-1918 (2013).

[6] P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Appl. Catal. B: Environ. 67, 197-205 (2006).

[7] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, Introduction To Spectroscopy, fifth ed., USA, 2013.

[8] M.E. Palomo, M.P. Ballesteros, P. Frutos, J. Pharm. Biomed., Anal. 21, 83-94 (1999).

Catalizadores a base de óxidos de Fe y W para la Desulfuración Oxidativa de dibenzotiofenos.

Diego Guillén Aguilar, Alan Alberto Pacheco Ramírez, Manuel Alejandro Taboada Ortega, Luis Cedeño Caero*

Dpto. de Ing. Química, Fac. de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.
**caero@unam.mx*

Introducción.

Actualmente existen regulaciones muy estrictas que establecen que los combustibles deben de contener un ultra bajo contenido de azufre (<10 ppm) (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). Debido a estas exigencias, es necesario contar con procedimientos eficaces en la remoción de estos compuestos. Tradicionalmente los procesos de desulfuración se han llevado a cabo mediante hidrodesulfuración (HDS), con las limitaciones de no poder remover totalmente a los compuestos dibenzotiofénicos (denominados DBTs). Se puede aumentar la efectividad del proceso realizando modificaciones considerables a las condiciones de operación del proceso, sin embargo, estas implican una fuerte inversión económica, lo que incentiva a buscar otras alternativas con las que se consiga la eliminación de los DBTs. En los últimos años se han implementado otros procesos, como la desulfuración oxidativa (ODS) que es un proceso complementario a la HDS [1] y donde se alcanzan altas remociones de DBTs operando bajo condiciones suaves de reacción (<100°C y presión atmosférica). El proceso ODS consiste en la oxidación de los DBTs (mediante agentes oxidantes como H_2O_2) para obtener sus respectivas sulfonas, compuestos de naturaleza polar que pueden removerse mediante un proceso de extracción con disolventes orgánicos como el acetonitrilo. Los catalizadores para ODS son a base de óxidos de metales de transición como fase activa, principalmente Mo, V, Fe y W [2, 3], los cuales son dispersados sobre un soporte tradicional como Al_2O_3.
El presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar la actividad que presentan catalizadores bimetálicos (de óxidos de Fe y W), en pruebas que simulen la ODS con mezclas reactivas de los DBTs que deben ser removidos en este proceso.

Metodología experimental.

Se prepararon catalizadores bimetálicos de óxidos de Fe (2%) y W (8%), mediante la impregnación de sus sales precursoras (metatungstato de amonio y sulfato ferroso en solución acuosa) sobre alúmina (Catapal B). Se prepararon tres catalizadores por impregnación sucesiva o simultánea: W/Fe-Al_2O_3 (con W impregnado al final), Fe/W-Al_2O_3 (con hierro impregnado al final) y Fe-W/Al_2O_3 (por impregnación simultánea). Después de impregnar, se secó a 100°C por 16 h y se calcinó en atmósfera de aire por 5 h a 500°C; este procedimiento se repitió para la segunda impregnación sucesiva.
Los catalizadores calcinados fueron caracterizados y parcialmente reducidos por reducción a temperatura programada (TPR), con el fin de obtener diferentes especies de óxidos metálicos en los catalizadores. Una vez realizados los TPR se obtuvieron nueve catalizadores, cada catalizador preparado por diferente método de impregnación tenía su versión calcinada (sin reducir), y dos parcialmente reducidas a 500 y 900 °C.
Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un reactor por lotes isotérmico (60 °C) a presión atmosférica con agitación mecánica (750 rpm). La mezcla reactiva consistió en 610 ppm de DBTs (220 ppm DBT, 201 ppm 4-DMBT y 189 ppm 4,6-DMDBT) disueltos en 1 L de acetonitrilo. Para llevar a cabo la prueba de actividad se requieren 50 mL de la mezcla reactiva, 100 mg de catalizador y 0.5 mL de H_2O_2 (30% V/V). La relación molar inicial de agente oxidante a DBTs (O/S) fue de 6:1, esta relación fue monitoreada en el transcurso de la prueba de actividad mediante yodometrías. Los componentes de la reacción, se cuantificaron en un cromatógrafo de gases HP5890 Series II con una columna capilar PONA.

Resultados y discusión.

Los termogramas de TPR de cada uno de los catalizadores calcinados presentan perfiles diferentes como se puede observar en la Figura 1. Esto implica que el orden en el que fueron impregnados los precursores de tungsteno y el hierro, modifica apreciablemente la distribución de especies superficiales de Fe y W. Estas diferencias entre los TPR de los catalizadores, también indica que las especies (presentes al final de las reducciones) serán diferentes entre los catalizadores calcinados y parcialmente reducidos. La mayoría de las especies de hierro se reducen entre los 250 y 450 °C [4], mientras que las especies de tungsteno empiezan a reducirse a partir de los 550 °C [5]. Para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, el metal que fue impregnado al final presenta picos de mayor tamaño, mientras que el que fue impregnado primero muestra picos menores cuando se compara con los otros dos catalizadores. Esto indica que el último metal impregnado tiene una interacción menor con el soporte, por lo que se reducirá más fácilmente.

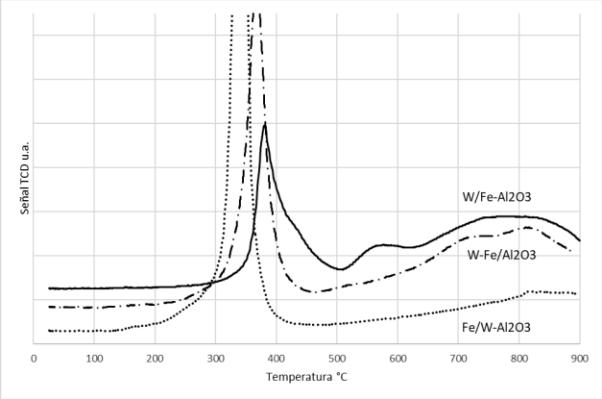


Figura 1 TPR de los catalizadores calcinados.

De las pruebas de actividad catalítica, se obtuvieron las constantes de rapidez de pseudo primer orden (k) para cada una de las reacciones de ODS de los DBTs; los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Constantes cinéticas de pseudo primer orden (min^{-1}) para los catalizadores calcinados y parcialmente reducidos a 500 o 900°C.

	W/Fe-Al2O3			Fe-W/Al2O3			Fe/W-Al2O3		
Compuesto	Calc.	500	900	Calc.	500	900	Calc.	500	900
DBT	0.041	0.061	0.069	0.024	0.062	0.023	0.01	0.046	0.011
4-MDBT	0.023	0.034	0.032	0.015	0.033	0.014	0.006	0.019	0.005
4,6-DMDBT	0.013	0.026	0.018	0.008	0.02	0.008	0.004	0.009	0.003

Comparando los resultados obtenidos en la Tabla 1, en general se puede observar que los catalizadores más activos resultaron ser aquellos donde el tungsteno fue impregnado al final, mientras que en los menos activos cuando el hierro fue impregnado al final. Estos comportamientos sugieren que de los metales utilizados, resultan ser más activas las especies de tungsteno, y que es conveniente que éste sea el último en ser impregnado en el soporte de alúmina. Por otra parte, considerando los DBT alquil substituidos, se obtiene que los catalizadores reducidos a 500 °C son los más activos respecto a los reducidos a 900 °C y los calcinados (sin reducir); lo que indica que las especies de Fe y W presentes en los catalizadores son más activas cuando son parcialmente reducidas hasta una temperatura de 500 °C. El catalizador más activo resultó ser W/Fe-Al_2O_3(500), obteniéndose 99% de conversión para DBT, 97% para 4-MDBT y 91% para 4,6-DMDBT a los noventa minutos de reacción.

Conclusiones.

Catalizadores a base de óxidos de tungsteno y hierro fueron preparados por diferentes secuencias de impregnación y se obtuvieron con especies en su mayor estado de oxidación y reducidos parcialmente mediante TPR a 500 y 900 °C. Los resultados de la caracterización por TPR indican que el orden de impregnación afecta la interacción de las especies activas con el soporte y que éstas promueven diferencias significativas en la ODS de DBTs. Los resultados de actividad catalítica muestran que la impregnación sucesiva de Fe y finalmente W, además de la reducción parcial a 500 °C, aumenta la efectividad de los catalizadores de óxidos de Fe y W. Con el catalizador más activo [W/Fe-Al_2O_3(500)] se consigue una remoción total del 96% de DBTs, con lo que se consigue reducir a 26 ppm el contenido de S en el diésel modelo.

Agradecimientos.

Este trabajo fue financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la DGAPA-UNAM (proyecto IN-115317).

Referencias.

1. M. N. Hossain., H. Park., H. Choi. Catalysts, 9 (3), 229- 241 (2019).
2. J. García., I. Lozano., F. Hernández. Recent Patents on chemical engineering, 5 (3), 174- 196 (2012).
3. A. Aguiar., S. Ribeiro., A. Silva. Applied catalysis A: General, 478, 267- 274 (2014).
4. J. Zielinsky., I. Zglinicka., L. Znak., Kaszkur Z. Applied catalysis A: General, 381 (1-2), 191-196 (2010).
5. M. López., L. Cedeño L. Journal of Applied Research and Technology, 6 (6), 455- 465 (2018).

Production of fuel-range hydrocarbons and fine chemicals by *in-situ* catalytic co-pyrolysis of agroindustrial residues from Veracruz state with LLDPE using a modified clinoptilolite

María Elena Rebolledo-Molina[1], Ladislao Sandoval-Rangel[2], Daniela Xulú Martínez-Vargas[2], Javier Rivera de la Rosa[3], Carlos J. Lucio-Ortiz[3], Raúl A. Luna-Sánchez[1], Alberto Mendoza[2], Carolina Solis Maldonado[1]*

[1] *Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, 93390, Poza Rica, Veracruz, México*
[2] *Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, 64849, Monterrey, Nuevo León, México.*
[3] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 64451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México*

*casolis@uv.mx

Introduction

Sustainability in energy production has been a recent topic worldwide, due to a global increase in energy demand directly proportional to human population. Biomass is an abundant renewable source, which through thermochemical processes may produce added-value compounds, such as fuels and fine chemicals. From the three different thermochemical routes, pyrolysis is one of the most applied methods for fuel and fine chemicals production [1]. Due to the serious problematic of pollution by plastics [2], and recent advances on catalytic co-pyrolysis of biomass model molecules with polymers, it which has been reported to increase aromatic hydrocarbons production due to the higher H/C ratio of plastics [3]. In this work, three different biomasses from Veracruz state, Mexico, were evaluated as potential materials for fuel and chemicals production, performing co-pyrolysis of these agroindustrial residues with linear low density polyethylene (LLDPE), which is a common urban plastic, using a cheap, local natural mineral (clinoptilolite), previously modified to increase its acidity.

Experimental methodology

All biomasses were obtained from a local provider in Veracruz state. The three different residues used for the study were Persian lemon peel (*Citrus* × *latifolia*), bitter orange peel (*Citrus* × *aurantium*) and coconut shell (*Cocos* × *nucifera*). Natural clinoptilolite was also collected from a local provider, while reactant-grade LLDPE and white quartz were purchased from Sigma-Aldrich for the pyrolysis tests. Biomass and zeolite samples were grinded and sieved to a particle size ≤ 250 μm, then dried at 60 °C for at least 24 h and stored at room temperature in a dissicator before further use. Clinoptilolite was protonated using a wet ion-exchange method [4], which consisted on placing a 0.5 M NH_4Cl solution in contact with the natural zeolite, agitation-free, at room temperature for 8 h, afterwards washing the solid with deionized water until the filtrates stop showing presence of chloride ions; the zeolite was then calcinated at 500 °C for 24 h. Proximate analysis of the biomasses was conducted using ASTM standard methods E871, E1755 and E872. The LLDPE was obtained as small pellets, which were grinded with a freezer mill. Phyiscal mixtures of biomass:catalyst and biomass:plastic:catalyst were prepared in mass ratios 2:1 and 1:1:1, respectively. A mixture of biomass with quartz sand was used as non-catalytic test. Therefore, 12 solid mixtures were obtained: biomass-sand (lemon, L-S; orange, O-S; coconut, C-S), biomass-zeolite (L-Z, O-Z, C-Z), biomass-polyethylene-sand (L-PE-S, O-PE-S, C-PE-S) and biomass-polyethylene-zeolite (L-PE-Z, O-PE-Z, C-PE-Z). The pyrolysis conditions consisted in heating from room temperature to 500 °C using a heating rate of 5 °C/min; when reaching the maximum temperature, the system was maintained at isothermal conditions for 1 h. All obtained products (carbon, condensates, gas) were collected and stored for further characterization.

Results and discussion

The results from the mineral content and proximate analysis of the biomasses are summarized in Table 1.

Table 1. Proximate analysis (wet basis) and mineral content of the different biomasses used.

Biomass	Proximate analysis (% wt.)				Mineral content (mg/kg)			
	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	Ca	K	Mg	P
Lemon peel	70.4	1.3	26.2	2.1	10,730	9,449	365	671
Orange peel	64.1	2.1	31.2	2.6	8,649	10,680	401	639
Coconut shell	10.4	1.6	67.9	20.1	1,351	9,444	678	396

As observed from the table, coconut shell appears to show better properties for pyrolysis, with lower moisture and ash contents, and high volatile matter percentage, which are all positive for pyrolytic applications [5]. On the other hand, for the mineral content, coconut shells again apparently have the most desirable characteristics, with the lowest contents of Ca, K and P; a relatively low natural mineral content is desirable due to the increase in decomposition temperatures when the mineral content is high [6]. Table 2 shows the results of carbon yield after non-catalytic and catalytic pyrolysis of Mexican seaweed.

Table 2 shows the results for hydrocarbon distribution for the condensate products collected after each pyrolysis test, analyzed by GC-MS. The total relative area of hydrocarbons (TRH) shows that while the natural zeolite itself only slightly increased selectivity to hydrocarbons (an increase between 10 and 27%, especially focusing in the kerosene range, C_{11}-C_{14}), the mere presence of LLDPE drastically increased the same parameter (between 90 and 460%), even for non-catalytic tests. For all biomasses, addition of LLDPE promoted formation of liquid hydrocarbons in the fuel range (C_7-C_{18}), while decreasing the content of waxes (C_{18+}). For all cases (except C-PE-Z), the presence of polyethylene promoted higher formation of hydrocarbons in the kerosene range. The acidified zeolite promoted a further shift to generation of hydrocarbons in the gasoline range (C_7-C_{10}), with as little as only a 17% increase (coconut shell), but also a 390% increase (orange peel) observed. Therefore, it can be observed that LLDPE had the strongest effect on improving fuel quality on the generated bio-oils, although it was also noted to decrease the general yield of the condensate products.

Table 2. Hydrocarbon distribution for bio-oils obtained with pyrolysis and co-pyrolysis of different Mexican biomasses.

Sample	% Relative area					$yield_{condensate}$,
	C_7-C_{10}	C_{11}-C_{14}	C_{15}-C_{18}	C_{18+}	TRH	%wt.
L-S	---	---	---	32.8	32.8	42.9
L-Z	---	---	---	36.1	36.1	34.9
L-PE-S	11.0	44.7	10.6	2.6	69.0	17.9
L-PE-Z	22.2	33.0	5.0	8.6	68.8	27.6
O-S	---	0.2	---	16.8	17.0	37.8
O-Z	1.9	6.2	1.3	10.1	19.5	41.8
O-PE-S	6.7	40.6	12.2	2.3	61.8	28.1
O-PE-Z	26.0	31.3	4.4	6.7	68.3	22.7
C-S	---	0.2	0.2	10.2	10.6	39.9
C-Z	---	3.3	1.9	8.4	13.5	41.6
C-PE-S	20.1	27.9	7.6	4.1	59.8	23.9
C-PE-Z	23.6	21.9	7.7	4.4	57.6	25.8

Conclusions

This results show added-value gaseous compounds are generated even from the non-catalytic pyrolysis of Mexican seaweed. The presence of a modified natural zeolite as catalyst is expected to show benefitial effects in this process, from an increase in bio-oil and gas yield, to a shift in composition on the condensates (promoting deoxygenation and generation of higher-valued liquid compounds) and finally a higher selectivity to gaseous hydrocarbons, which may be generated at lower temperatures. The addition of hydrogen-rich polymers such as HDPE and PP will likely also shift the bio-oil composition, decreasing the amount of waxes in the condensates and increasing fuel-range hydrocarbons.

References

1. S. Ceylan, Y. Topçu. Bioresource Technology, 156, 182-188 (2014).
2. M Haward. Nature Communications, 9 (667), 1-3 (2018).
3. Y. M. Kim, H. W. Lee, J. Jae, K. B. Jung, S. C. Jung, A. Watanabe, Y. K. Park. Catalysis Today, 298, 46-52 (2017).
4. L. I. Gurevich, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman. Fuel Processing Technology, 159, 160-167 (2017).
5. M. M. Parascanu, F. Sandoval-Salas, G. Soreanu, J. L. Valverde, L. Sanchez-Silva. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 71, 509-522 (2017).
6. S. Li, X. Ma. Applied Thermal Engineering, 106, 865-874 (2016).

Bimetallic catalysts Ni-Cu, Ni-Co and Ni-Fe supported on biochar and their activity in furfural conversion

Daniela Xulú Martínez-Vargas[1], Ladislao Sandoval-Rangel[1], Carolina Solis Maldonado[2], Gloria L. Dimas-Rivera[3], Javier Rivera de la Rosa[3], Carlos J. Lucio-Ortiz[3], Alberto Mendoza[1]*

[1] *Tecnologico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, 64849, Monterrey, N.L., México.*
[2]*Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas. Ave. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, CP 93390, Poza Rica, Veracruz, México.*
[3]*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 64450, Mexico.*

*mendoza.alberto@tec.mx

Introduction

Biochar possesses potential to be used as catalyst or support for catalyst synthesis by functional group modification or insertion of active metals (1,2). An increasing interest exists for the valorization of biochar trough the development of more advanced materials rather than soil remediation (1,2). The use of biochar in catalytic applications to biofuels production intend a more sustainable and more integrated biorefinery scheme. A recent study has started to explore the use of activated wood-based char for furfural conversion into 2-methylfuran (3) as support for Ni, Pt and Ru metals. In this work, bimetallic catalysts Ni-Cu, Ni-Co and Ni-Fe supported on biochar (from coconut shells pyrolysis) were synthesized and characterized. The catalytic performance was evaluated in the furfural conversion under mild conditions using 2-pentanol as solvent and as hydrogen source instead of high hydrogen pressure.

Materials and methods

Biochar was obtained from pyrolysis of coconut shells, which was performed from room temperature up to 500 °C in an inert environment. Biochar was collected, grinded and sieved (44-105µm), and later dried at 60 °C overnight; previous to characterization, treatments and catalysts synthesis in order to know the initial properties of its material. The original biochar was chemical (7M KOH and concentrated HNO_3) and physical treated (700°C in a tube furnace with nitrogen flow) to develop textural properties and acidity. The biochar and catalysts were characterized with FTIR, EDX, SEM, elemental analysis (CHNS/O), nitrogen physisorption, ICP/OES and NH_3-TPD. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method (IWI) and tested in furfural conversion in a batch reactor of 2ml capacity (Reacti-VialTM, Thermo Fisher Scientific) at 150° C during 2 h. For the activity test, 200 mg of furfural were added with 2 ml of 2- pentanol and 50 mg of catalyst.

Results and discussion

The textural properties were successfully developed, the original biochar showed 3 m^2/g of specific surface area while the treated biochar between 300-400 m^2/g. Table 1 shows the proximal analysis from the original biochar, where the presence of carbon was mainly observed, whit low content of humidity and ash and medium content of volatile matter. The catalysts showed between 85.1-86.7% and 83.8-85.4% of copper and nickel loading respectively from the initial wt. % added by IWI (Table 2).

Table 1. Proximal analysis of biochar

Sample	Humidity [wt %]	Volatile matter [wt %]	Fixed carbon [wt %]	Ash [wt %]
Biochar	5.29	22.76	64.21	7.74

Table 2. ICP/OES analysis

Sample	Biochar	NiCu/ TF	NiCu/ TFA
Cu [wt. %]	0.0010	8.67	8.51
Ni [wt. %]	<0.0001	8.54	8.38

Figure 1 shows the infrared spectra of the biochar support (Fig. 1a) and catalysts NiCu supported on biochar after chemical and physical treatments (Fig.1b) and also after acid treatment (Fig. 1c). The bands 1680-1690 cm^{-1} are attributed to C=O stretching vibrations in carboxyl groups, the bands at 1580 cm^{-1} are related to C=C stretching of alkenyl moieties derived from the original aromatic rings of the lignin of the biochar sample. Bands around 1155-1170 cm^{-1} can be attributed to C-O stretching from an ether group or alcohol group (4).

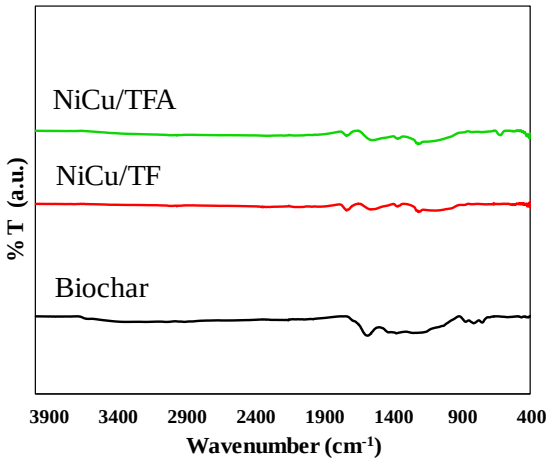


Figure 1. Infrared spectra of biochar and catalysts NiCu

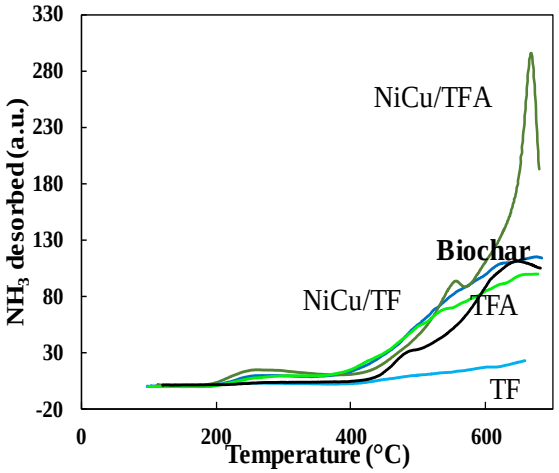


Figure 2. NH_3-TPD of biochar and catalysts NiCu

The NH_3-TPD analysis showed that the biochar possess medium and strong acidity which decrease after the thermal treatment but it increases again after the acid treatment. Furthermore, for the catalysts an increase is also observed which can be related to the formation of Lewis acid sites due to the presence of Ni-Cu alloys (5).

Conclusion

The coconut shell is a potential raw material for the production of biochar and advanced materials due to the high availability and the high yield (44%) in the pyrolysis process. Textural properties were successfully developed with the treatment proposed, the acid treatment improved not only the acidity of the biochar, also the textural properties; important characteristics for catalytic applications. The preliminary activity test showed that the catalysts NiCu/TF and NiCu/TFA are active in furfural conversion and not the supports.

Acknowledgments

This research is a product of the Project 266632 “Laboratorio Binacional para la Gestión Inteligente de la Sustentabilidad Energética y la Formación Tecnológica” [“Bi-National Laboratory on Smart Sustainable Energy Management and Technology Training”], funded by the CONACYT SENER Fund for Energy Sustainability (Agreement: S0019 201401).

We thank to Centro del Agua para America Latina y el Caribe for the facilities with the GC-MS analysis.

References

1. W. Liu, X. Wang, W. Liu, D. Wei, B. Wang & Y. Shen. Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015)
2. A. Kumar, S. Joseph, L. Tsechansky, K. Privat, I.J. Schreiter, C. Schüth & E.R. Graber. Sci. Total Environ. 626 (2018)
3. V. Ramasamy, P. Anand, & G. Suresh. Adv. Powder Technol. 29 (2018)
4. M. Caban, A. Folentarska, H. Lis, P. Kobylis, J. Kumirska, P. Stepnowski,& W. Ciesielski. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 561 (2019)
5. Z. Yang, Y. Liu, Y. Li, L. Zeng, Z. Liu, X. Liu & C. Liu. Journal of Energy Chemistry, 28 (2019)

VII CONGRESO INTERNACIONAL &
XVI CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS, CMC 2019

Zinc Oxide Nanoparticles for the Degradation of 2,4-Dichlorophenol: Effect of the Synthesis Method and pH

A.P. Luna Sepúlveda[1], A. Pérez Larios[2], M.E. Cervantes Gaxiola[1]*
[1] *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa.*
[2] *División de Ciencias Agropecuarias e Ingenierías, Centro Universitario de los Altos, Universidad de Guadalajara*
**email: mecg@uas.edu.mx*

Introduction

Phenol and phenolic derivatives are recognized as highly toxic and weakly biodegradable, and accumulate in the natural environment. They also impart an unpleasant smell and taste to water, and pose a threat to human health [1]. 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP) is widely used in the manufacture of insecticides, herbicides, preservatives, antiseptics, disinfectants and, therefore, it is a persistent pollutant that is often found in many industrial effluents [2].

Faced with these problems, researchers have been working for the elimination of some organic pollutants, such as 2,4-DCP, the firsts investigations done through photodegradationincludes the use of semiconductor oxides. In this sense, it was found that Zinc oxide (ZnO) has excellent properties for the photoelimination of contaminants. ZnO nanomaterials are widely preferred due to their fascinating optical and physicochemical properties, such as the direct broadband gap (~ 3.37 eV), high exciton binding energy (~ 60 eV); in addition to an easy and lower cost of synthesis [3]. It is characterized by exchanging electrons from the complete valence bands of a compound, when sufficient energy is supplied, for example, by heating. As a consequence of this electronic transparency, the semiconductor becomes a conductor. However, the optical, morphological and structural behavior of ZnO nanostructures depend on the protective agent, reducing agent, temperature, time, pH, doping, solvent and synthesis method. For instance, Vernardou et al reported that the pH of the medium strongly affects the morphology of ZnO nanostructures [3]. In this work, the effect of the synthesis method and pH of solution on the structural, superficial and morphological properties of ZnO nanoparticles was studied; as well as their photocatalytic activity in the degradation of 2,4-Dichlorophenol.

Methodology

According to the synthesis method, the procedure was as follows:

- Synthesis of ZnO by Sol-gel method

100 mL of a mixture of distilled water and ethanol with relation 8:1 were heated at 70 °C with agitation. Subsequently, 13.485 grams of Zinc Acetate dihydrate ($ZnC_4H_6O_4 * 2H_2O$) were added to the solution and maintained at constant temperature and agitation for 24 hours with a reflux system. Later, the material was dried at 100 °C and calcined at 500 °C for 5 hours. This synthesis was for pH = 7 (distilled water). In the case of pH = 3.5 and 9, the same steps were followed except for the initial 8:1 mixture. For acidic pH the ratio 8:1 was nitric acid and ethanol, and for basic pH the ratio 8:1 was sodium hydroxide and ethanol.

- Synthesis of ZnO by hydrothermal method

50 mL of an 8:1 mixture of distilled water and ethanol with 10.78 grams Zinc Acetate Dihydrate ($ZnC_4H_6O_4 * 2H_2O$) were placed in a Teflon autoclave and heated until 240 °C with agitation. Once the desired temperature and agitation were reached, the solution remained at the same conditions for 24 hours. Later, the material was dried at 100 °C and calcined at 500 °C for 5 hours. This synthesis was for pH = 7 (distilled water). In the case of pH = 3.5 and 9, the same steps were followed except for the initial 8:1 mixture. For acid pH the ratio 8:1 was nitric acid and ethanol, and for basic pH the ratio 8:1 was sodium hydroxide and ethanol.

- Synthesis of ZnO by Microwave method

2.5 mL of a 4:1 mixture of ethanol and distilled water with 1.5 grams of Zinc Acetate dihydrate ($ZnC_4H_6O_4 * 2H_2O$) were added to a reactor (tube type) and inserted into the Monowave 50 Anton Paar at 20 psia and 120 °C. Subsequently, the material was dried at 100 °C and calcined at 500 °C for 5 hours. This synthesis was for pH = 7 (distilled water). In the case of pH = 3.5 and 9, the same steps were followed except for the initial 4:1 mixture. For acid pH the ratio 4:1 was ethanol and nitric acid, and for basic pH the ratio 4:1 was ethanol and sodium hydroxide.

The ZnO samples were labeled as follow SN, SA, SB, HN, HA, HB, MN, MA and MB; where S = sol-gel, H = hydrothermal, M = microwave, N = neutral pH, A = acidic pH and B = basic pH.

Results and discussion

The powder XRD patterns of the synthesized ZnO samples are shown in Figure 1. The XRD patterns revealed nine reflection peaks main defined at 2θ = 31.80°, 34.41°, 36.21°, 47.52°, 56.53°, 62.74°, 67.80°, 69.11° and 77.46° corresponding to (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) and (202) planes of ZnO wurtzite [4]. These results clearly show that pure and well-crystallized ZnO nanomaterials were formed in most of the samples. However, the XRD patterns of the samples synthesized with basic pH (SB, HB and MB) show some weak peaks indicated the presence of impurities.

Figure 2 shows the FT-IR spectra for the ZnO sample. The absorption bands in the range 1600-1400 cm^{-1} represent the asymmetric and symmetric stretching modes of the carboxyl group (C = O) [5]. Specifically, the peak located at 1419 cm^{-1} represents the symmetric stretching vibration of the COO- mode of the acetate complex [6]. Zinc mono-acetate is an intermediate product produced during the reaction of zinc acetate in ethanol [5] and its production was inhibited with neutral and acidic solutions, in agreement with XRD results. The band at 875 cm^{-1} is due to the formation of tetrahedral coordination of Zn. The characteristic absorption band of ZnO with Zn-O stretching mode in the 500 cm^{-1} - 590 cm^{-1} range was observed [7]. These bands are more evident on the spectra of ZnO synthesized by the hydrothermal method using a basic solution. The band at 3483 cm^{-1} due to O–H stretching vibrations of adsorbed water at the surface of particles was only observed on the ZnO synthesized by the microwave method.

Figure 3 shows the SEM images of the synthesized ZnO samples, spherical particles were obtained by the sol-gel and hydrothermal method with neutral pH; however, with acidic and basic pH plate-like particles were observed forming agglomerates. On the other hand, nanorods and spherical particles were observed by the microwave method regardless of the pH.

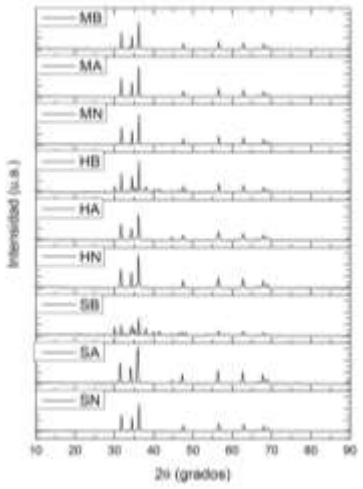


Figure 1. XRD patterns of SN, SA, SB, HN, HA, HB, MN, MA and MB ZnO samples.

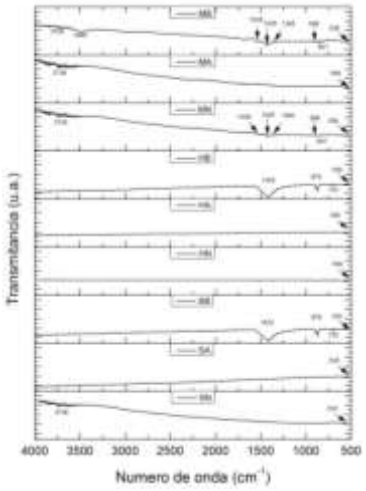


Figure 2. FTIR spectra of SN, SA, SB, HN, HA, HB, MN, MA and MB ZnO samples.

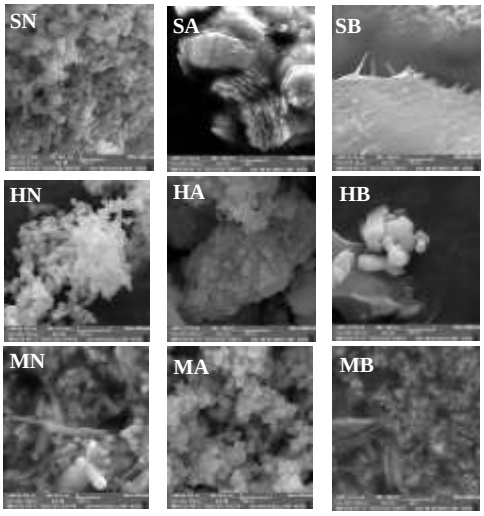


Figure 3. SEM images of SN, SA, SB, HN, HA, HB, MN, MA and MB ZnO samples.

Conclusions

ZnO nanoparticles were successfully synthesized by different synthesis methods and pH of the solution. All the samples were well-crystallized regardless of the synthesis method; however with a basic pH some impurities were detected. ZnO nanoparticles were formed with different sizes and morphologies depending of the synthesis method and pH. The main morphologies observed are nanorods, plate-like and spherical particles. The synthesis method and pH of solution have an effect on the properties of ZnO nanoparticles.

Acknowledgement

Authors thank the PROFAPI UAS 2015/072 for financial support.

Bibliographic references

[1] B. Zhang, W. Liu, D. Sun, Y. Li & T. Wu. Colloids and Surfaces A, Vol. 561, 2019.
[2] Barik A. J., Gogate P.R. Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 36, 2017.
[3] K. Sahu, S. Choudhary, J. Singh, S. Kuriakose, R. Singhal & S. Mohapatra. Ceramics International, Elsevier, Vol.44, no.18, 2018.
[4] H. Mahajan, J.Bae & K. Yun. Journal of Alloys and Compounds, Elservier, Vol. 758, 2018.
[5] C. Sánchez, J. Doria, C. Paucar , M. Hernandez , A. Mósquera, J. E. Rodríguez, A. Gómez, E. Baca & O. Morán. Physica B, Elsevier, Vol. 405, 2010.
[6] P. Nandi, D. Das. Applied Surface Science, Elservier. Vol. 465, 2019.
[7] S. Ahmad Khan, F. Noreen, S. Kanwal, A. Iqbal & G. Hussain. Materials Science & Engineering C, Elservier, Vol.82, 2018.

In-situ catalytic pyrolysis of pecan nut shells with natural minerals: A kinetic study using thermogravimetric analysis and isoconversional models

Ladislao Sandoval-Rangel[1], María Elena Rebolledo-Molina[2], Daniela Xulú Martínez-Vargas[1], Gloria L. Dimas-Rivera[3], Alejandro Montesinos-Castellanos[1], Carolina Solis Maldonado[2], Alberto Mendoza[1*]

[1] *Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, 64849, Monterrey, Nuevo León, México.*
[2] *Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, 93390, Poza Rica, Veracruz, México*
[3] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 64451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México*

**mendoza.alberto@tec.mx*

Introduction

Due to environmental concerns about fossil fuel use, renewable energy sources have received increasing attention in the last decade, with agroindustrial wastes showing several advantages such as low cost due to their prominent generation rates [1]. One of the most abundant residual biomass in Mexico is pecan nut shell, due to the country being the second largest producer of pecan nuts worldwide [2]. One of the most important technologies for biomass conversion into useful products are thermochemical routes, with pyrolysis being one of the most applied of these methods [3]. Catalytic pyrolysis has been widely studied in recent years; however, few works have focused on the use of natural minerals as catalysts. Kinetic analysis is essential for process design, being considered as a key step for accurate prediction of biomass consumption rates and product yields. While several thermokinetic studies on biomass pyrolysis have been reported, very few literature is available on the effect of catalysts in thermal decomposition and kinetic parameters; this information is vital for several evaluations which eventually lead to scaling from laboratory to industrial level [4]. In this work, the effect of natural catalysts for in-situ catalytic pyrolysis of pecan nut shell on the kinetic parameters of the process was studied.

Experimental methodology

Pecan nut shells were obtained from a local provider. Dolomite, natural zeolite (Clinoptilolite) and calcium carbonate (representing limestone) were used as catalysts, both calcined (800 °C for 4 h) and non-calcined, while quartz sand (Sigma-Aldrich) was used for the non-catalytic tests. Therefore, samples were identified according to the modification status (NC = non-calcined, C = calcined) and the type of mineral used (D = dolomite, Z = clinoptilolite); calcium carbonate and its calcination product (CaO) were identified with their chemical formulas. Thermogravimetric analysis (Linseis STA PT1600) was carried out at five different heating rates (2, 5, 10, 15, and 20 K/min); approximately 25 mg of solid mixtures (biomass:catalyst/sand 1:1) were placed on alumina crucibles and heated from 30 to 750 °C under a constant nitrogen flow of 100 mL/min. Four different iso-conversional (non-isothermal) methods were used for the kinetic study: Kissinger, Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akira-Sunose (KAS). All models were fitted to a linear equation; in every case, the apparent activation energy (E_A) was calculated from the slope value. Considering a reaction order of 1 reduced the $g(\alpha)$ function in the equations to $-ln(1-\alpha)$; this allowed the calculation of the pre-exponential factor (A). From these values, the reaction rate constant (k) was finally calculated using the Arrhenius equation.

Results and discussion

Figure 1 is representative of the DTG plots obtained for pyrolysis pecan nut shells with natural minerals. As observed, with increasing heating rates, the maximum DTG peak shifts to higher temperatures, which is expected due to energy transfer issues. This expected behavior was especially reflected on the Kissinger method, which only takes into account the maximum decomposition event. From the TG plot derivatives, two main decomposition events were identified, with the strongest DTG peak occurring at an average temperature of 342 °C. This was the signal used for kinetic treatment with the Kissinger method. The other two used methods (KAS and FWO), are more complex since depend on the decomposition degree (α), which in turn changes with temperature. From Table 1, it can be observed that although KAS and FWO should be more reliable and accurate, in our application the best results were obtained with the Kissinger method (based on the correlation coefficient values, which in almost all cases were superior to 0.95). From the results with the Kissinger method, it is observed that for most cases (except for the mixture with $CaCO_3$), the presence of a natural mineral promoted a decrease on the apparent activation energy, which indicates a higher reaction rate with enhanced energy efficiency. For all cases, the calcination

treatment further reduced the value of E_A, showing a decrease of 10% for C-D and 26% for CaO, which denotes these minerals as the most effective catalysts for increasing energy efficiency of pecan nut shell pyrolysis.

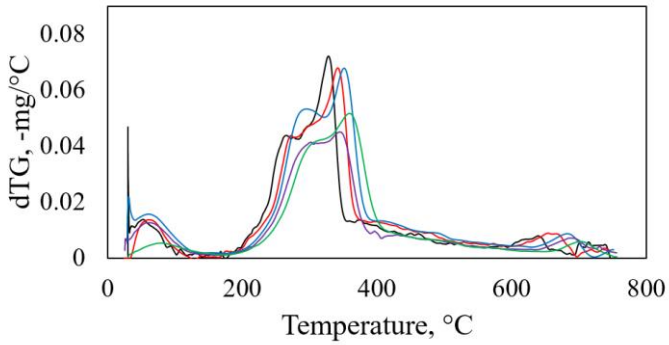


Figure 1. Differential thermal analysis plot for the pyrolysis of pecan nut shell mixed with calcined clinoptilolite. Black = 2 °C/min, red = 5 °C/min, blue = 10 °C/min, purple = 15 °C/min, green = 20 °C/min.

The high pre-exponential factor values (all above 10^{17} min^{-1}) imply complex reactions take place with biomass decomposition; the decrease on A when the catalyst was modified may indicate a calcinated catalyst promotes a higher degree of reactant rotation.

Table 1. Kinetic parameters calculated with the Kissinger, KAS and FWO methods.

Mineral in mixture	Kissinger				Kissinger-Akahira-Sunose				Flynn-Wall-Ozawa			
	E_A, kJ/mol	A, min^{-1}	k, min^{-1}	r^2	E_A, kJ/mol	A, min^{-1}	k, min^{-1}	r^2	E_A, kJ/mol	A, min^{-1}	k, min^{-1}	r^2
Sand	276.1	1.5×10^{23}	0.6890	0.9519	402.9	1.8×10^{25}	0.5361	0.9603	324.0	6.6×10^{25}	0.5998	0.9608
NC-D	233.4	2.6×10^{19}	0.3484	0.9948	514.1	8.6×10^{22}	0.4012	0.8913	295.4	4.2×10^{27}	0.4134	0.9738
C-D	210.7	2.5×10^{17}	0.3137	0.9755	282.3	2.8×10^{27}	0.3891	0.8827	242.0	8.2×10^{26}	0.7054	0.8915
NC-Z	253.6	1.5×10^{21}	0.5401	0.9595	276.6	3.1×10^{31}	0.3807	0.9773	247.3	4.7×10^{24}	0.4068	0.9802
C-Z	220.0	1.9×10^{18}	0.4701	0.9930	316.3	2.5×10^{30}	0.4221	0.9278	304.6	7.4×10^{29}	0.5575	0.9549
$CaCO_3$	281.0	4.3×10^{23}	0.4215	0.9544	491.6	2.2×10^{31}	0.2100	0.9824	406.4	3.7×10^{30}	0.1897	0.9828
CaO	207.8	1.5×10^{17}	0.3119	0.9995	470.3	1.4×10^{21}	0.4593	0.9738	315.7	1.6×10^{25}	0.1336	0.9714

Conclusions

This results show isoconversional methods are highly useful in order to evaluate the kinetic parameters of catalytic pyrolysis. Although some problems were encountered with KAS and FWO methods, it is suspected the supposition of a reaction order of 1 may affect the models; calculation of the precise value of reaction order may improve the results obtained by these methods. From the Kissinger method, it was also found that, as expected, the presence of a natural mineral as catalyst decreases the apparent activation energy, implying an increase in the energy efficiency of the process.

References

1. A. Pandey, C. Soccol, P. Nigam. Bioresource Technology, 74 (1), 69-80 (2000).
2. H. Aldana, F. Lozano, A. Acevedo. Bioresource Technology, 198, 634-641 (2015).
3. S. Ceylan, Y. Topçu. Bioresource Technology, 156, 182-188 (2014).
4. A. Loy, D. Gan, S. Yusup, B. Chin, M. Lam, M. Shabbaz, P. Unrean, M. Acda, E. Rianawati. Bioresource Technology, 261, 213-222 (2018).

Síntesis y caracterización de g-C_3N_4-TiO_2 para producción de hidrógeno por fotocatálisis

M. A. Alcudia[a], J. G. Torres[a], C. G. Espinosa[b], F. Ortiz[b], O. Fuentez[a], V. Collins[c], S. Godavarthi[b]*,

[a] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Cunduacán-Jalpa Km 1 Col. La Esmeralda, CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.
[b] Cátedras CONACYT- Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carretera Cunduacán-Jalpa Km 1 Col. La Esmeralda, CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.
[c] Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., 31136, México.
*Correo: *(godavarthi.srinivas@gmail.com).*

Resumen.
Durante los últimos años ha ido en aumento las investigaciones en torno a energías alternas que sustituyan el uso de combustibles fósiles. Particularmente se han estado buscando materiales fotocatalíticos que sean activos en la luz visible (400 – 780 nm) que ocupen gran parte del espectro solar para utilizarlos en la producción de hidrógeno (water splitting). En este trabajo se sintetizo un material compuesto por g-C_3N_4-TiO_2 formando una heterounión entre ambos con una banda ancha estrecha, activo en la luz visible y además con una vida útil prolongada de los portadores de carga (e^-/h^+). Los materiales fueron caracterizados por (DRX), UV-vis, XPS, HRTEMy Fisisorción de nitrógeno (BET). Uno de compuesto demostró alta actividad fotocatalica en evolución de H_2 (1,041 µmol/h g), la reacción se llevó a cabo durante 8 h utilizando una solución acuosa de 75 ml con 10 % de Trietanolamina como agente de sacrificio y 75 mg de catalizador.

Introducción.
El hidrogeno se ha convertido en un combustible muy atractivo debido a que no produce gases de efecto invernadero, tiene alta eficiencia de conversión y además es reciclable. Este combustible renovable y amigable con el medio ambiente se puede obtener directamente del agua en un proceso conocido como división del agua (Water Splitting) y para llevarlo a cabo se necesita tener un fotocatalizador que tenga alta capacidad de absorber la radiación de la luz visible, alta estabilidad química, sea fácil de sintetizar, que no sea toxico y además económico. En la actualidad existe mucha atención sobre el acoplamiento de TiO_2 con g-C_3N_4; cuando el TiO_2 establece un fuerte contacto con g-C_3N_4, se establece una heterounión tipo π. En consecuencia de la excitación en la interbanda, los electrones fotogenerados pueden transferirse a la banda de conducción (BC) del TiO_2 y los huecos fotogenerados pueden transferirse a la banda de valencia (BV) del g-C_3N_4, lo que conduce a una separación eficiente del transportador de carga en la heterounión [1], [2], [3]. Recientemente, los compuestos de g-C_3N_4-TiO_2 han sido sintetizados por investigadores utilizando melamina como precursor para utilizarlo en la degradación de contaminantes orgánicos y observaron que el g-C_3N_4-TiO_2 exhibió una actividad fotocatalítica mejorada [4].

Experimental.
El g-C_3N_4 se preparó utilizando Urea como precursor mediante policondensación a 550 °C, posteriormente en un reactor autoclave de 100 ml con teflón se llevó a cabo una síntesis hidrotermal colocando en el mismo una solución acuosa de g-C_3N_4 y $TiOSO_4$ como precursor del TiO_2, en seguida se sometió a 180 °C durante 5 h en una mufla [5], [6], [7]. Previamente los materiales fueron dispersados con agitación magnética durante 15 min y 30 min en baño

ultrasónico. Materiales con diferentes concentraciones en % masa fueron preparados por el método hidrotermal siguiendo la metodología descrita anteriormente. La actividad fotocatalitica de los materiales preparados fue evaluada mediante la división del agua para la evolución de hidrógeno por fotocatálisis utilizando luz visible, donde el seguimiento de la reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases utilizando un Clarus 500 Perkin Elmer GC equipado con un TCD [8].

Resultados:

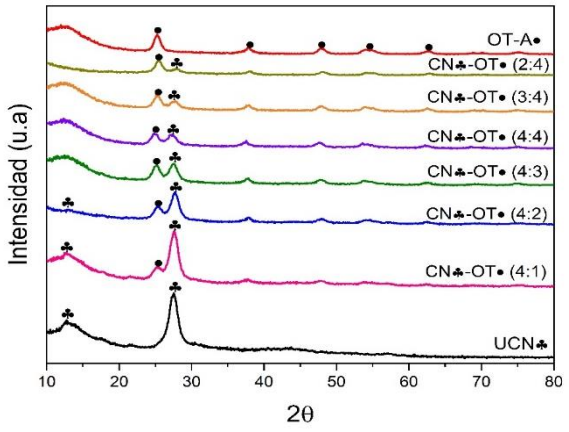


Figura . 1. Figura 4.4. Patrones DRX de UCN, OT-A y CN-OT (x:x).

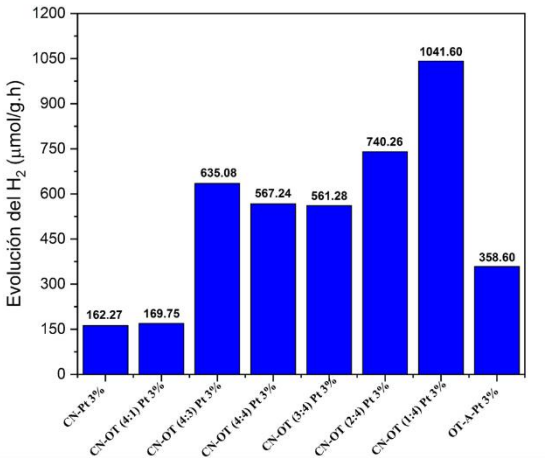


Figura 2. Evaluación fotocatalitica hacia la evolución del hidrógeno, utilizando 3 % de Pt como Co-catalizador.

Bibliografía.

[1] D. J. Martin *et al.*, "Highly efficient photocatalytic H2 evolution from water using visible light and structure-controlled graphitic carbon nitride," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 35, pp. 9240–9245, 2014.

[2] L. Lin, H. Ou, Y. Zhang, and X. Wang, "Tri-s-triazine-Based Crystalline Graphitic Carbon Nitrides for Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalysis," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 6, pp. 3921–3931, 2016.

[3] Y. Li *et al.*, "Efficient and Stable Photoelectrochemical Seawater Splitting with TiO 2 @ *g* -C 3 N 4 Nanorod Arrays Decorated by Co-Pi," *J. Phys. Chem. C*, p. 150819152122001, 2015.

[4] C. Miranda, H. Mansilla, J. Yǎnez, S. Obregón, and G. Colón, "Improved photocatalytic activity of g-C3N4/TiO 2 composites prepared by a simple impregnation method," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 253, pp. 16–21, 2013.

[5] F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, and S. C. Lee, ," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 39, p. 15171, 2011.

[6] R. A. Senthil, J. Theerthagiri, A. Selvi, and J. Madhavan, *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 64, pp. 533–539, 2017.

[7] K. Mohan Kumar *et al.*, *Mater. Lett.*, vol. 183, pp. 211–214, 2016.

[8] J. A. Jiménez-Miramontes, J. L. Domínguez-Arvizu, J. M. Salinas-Gutiérrez, M. J. Meléndez-Zaragoza, A. López-Ortiz, and V. Collins-Martínez, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 42, no. 51, pp. 30257–30266, 2017.

Conversión de etanol a olefinas de cadena corta sobre catalizadores de zeolita ZSM-5 mejorados con P, Fe y Ni

Ricardo H. Gil-Horán[1], Juan C. Chavarría-Hernández [1]*, Patricia Quintana-Owen [2], Aida Gutiérrez-Alejandre[3]

[1] Unidad de Energía Renovable. CICY. Parque Científico Tecnológico de Yucatán. Carretera Sierra Papacal - Chuburná Puerto, Km 5, 97302. Sierra Papacal. Mérida, Yucatán, México.
[2] Departamento de física aplicada, CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, A.P. 73, Cordemex, 97310. Mérida, Yucatán, México.
[3] UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510, México, DF, Mexico.

**e-mail del autor de correspondencia: jc.ch@cicy.mx*

Introducción

El etanol puede ser transformado hacia etileno y otros hidrocarburos de cadena corta (i.e. olefinas en el rango de C_3 a C_8, parafinas, aromáticos y naftenos) utilizando zeolita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - 5), la cual es un catalizador cristalino y microporoso [1], cuyas propiedades ácidas y estructurales promueven reacciones simultáneas de deshidratación, oligomerización, isomerización, ciclación, aromatización, transferencia de hidrógeno y craqueo. En ese sentido, estudios recientes [2-8] han evaluado la conversión catalítica de etanol hacia olefinas (principalmente etileno y propileno) y otros hidrocarburos, utilizando zeolitas ZSM-5 modificadas con diferentes metales. Específicamente, se ha reportado la mejora del desempeño catalítico de la zeolita ZSM-5 con la adición por impregnación de fósforo (P), hierro (Fe), y níquel (Ni) [2, 4, 5, 9], logrando incrementar el rendimiento y la selectividad hacia olefinas, particularmente etileno y propileno, así como se mejora la estabilidad hidrotérmica, en comparación con los catalizadores no modificados o donde se utilizaron otros metales. Sin embargo, las diferencias entre los catalizadores y en las condiciones de reacción, hacen que los resultados reportados por diferentes autores sean difíciles de comparar, así como las selectividades hacia olefinas C_{3+} suelen ser bajas. Por tal motivo, en este trabajo se investiga el efecto en la actividad catalítica y selectividad hacia olefinas C_{3+} en la reacción de deshidratación de etanol, al impregnar P, Fe, y Ni sobre zeolitas ZSM-5 con dos relaciones molares SiO_2/Al_2O_3.

Experimental

Zeolitas comerciales en estado amoniacal NH_4-ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 50 y 80 mol/mol) fueron transformadas a su modo ácido (H-ZSM-5) mediante calcinación. Posteriormente, se impregnaron por humedad incipiente con 1% peso de P, Fe, y Ni, para luego secarlos y calcinarlos siguiendo rampas de calentamiento con flujo de O_2. En total se obtuvieron ocho catalizadores: dos sin impregnar y seis impregnados, Los cuales fueron caracterizados mediante las técnicas de adsorción-desorción de N_2, DRX, SEM-EDX, FTIR con adsorción de piridina, XPS y TEM. Por último, la actividad catalítica fue evaluada en un reactor isotérmico de lecho fijo montado en un sistema MICROACTIVITY-REFERENCE con control automático. Para ello, se llevaron a cabo reacciones a 35 bar, 350 °C, WHSV = 10 [$g_{EtOH}g_{cat}^{-1}h^{-1}$] y TOS = 0 a 5 h, alimentando una mezcla etanol/agua al 95% vol. y N_2 como gas de acarreo. Se tomaron muestras de los productos de reacción cada hora (gases y líquidos), las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases-masas.

Resultados y discusiones

La impregnación de P, Fe, y Ni, produjo una ligera disminución del área superficial BET y del volumen de los microporos respecto a los catalizadores H-ZSM-5 sin impregnar. En el análisis SEM-EDX no se observaron cambios en la estructura y morfología de las zeolitas después de las impregnaciones, obteniéndose una buena dispersión de las partículas de P, Fe, y Ni sobre la superficie de los catalizadores, aunque menor a 1 %peso. Por el análisis DRX se obtuvo que la impregnación no ocasionó cambios significativos sobre la cristalinidad de las zeolitas. Con el estudio XPS se determinaron los estados de oxidación del P, Fe, y Ni, detectándose picos característicos que corresponden a los espectros de Fe_2O_3 con estado de oxidación Fe^{+3}, NiO con estado de oxidación Ni^{+2}, y P_2O_5 con estado de oxidación P^{+5}, respectivamente. Por último, el estudio FTIR permitió identificar las bandas características de la zeolita ZSM-5, y la adsorción de piridina permitió cuantificar los sitios ácidos de Brönsted y Lewis, obteniéndose que la impregnación modificó la acidez de las zeolitas.

El catalizador sin impregnar H-ZSM-5-(50) presentó el mayor rendimiento másico de hidrocarburos líquidos acumulados durante 5 horas de reacción (Fig. 1), donde por cada gramo de etanol reaccionado, alrededor de ~28.9% se convirtió en hidrocarburos líquidos, ~32% en gases y ~39.1% en agua. Sin embargo, esto no significa que sea el mejor catalizador. Los catalizadores sin impregnar H-ZSM-5-(50) y H-ZSM-5-(80) mostraron ser poco estables, debido a que inicialmente, las selectividades de olefinas C_{3+} y etileno fueron pobres y aumentaron progresivamente con el tiempo. Por el contrario, los catalizadores impregnados fueron más estables a lo largo del tiempo al presentar menor variación y mayor selectividad hacia

los productos de interés, principalmente olefinas totales (etileno + C_{3+}). El catalizador P-ZSM-5-(50) mostró muy buena estabilidad, así como la mejor selectividad hacia olefinas C_{3+} y menor selectividad hacia etileno, comparado con el resto de los catalizadores impregnados. El catalizador Fe-ZSM-5-(50) obtuvo igualmente una buena selectividad hacia olefinas totales, aunque produjo más etileno que P-ZSM-5-(50). En contraste, entre los materiales impregnados, el catalizador P-ZSM-5-(80) obtuvo la menor selectividad hacia olefinas. En cuanto a la formación de subproductos, el catalizador con fósforo P-ZSM-5-(50) fue el que produjo menos parafinas, mientras que el catalizador con níquel Ni-ZSM-5-(50) produjo más aromáticos. Con todos los catalizadores se obtuvo baja selectividad de naftenos (menor a 7%). Por otra parte, los catalizadores sin impregnar H-ZSM-5-(50) y H-ZSM-5-(80) produjeron en todos los casos mayor cantidad de subproductos.

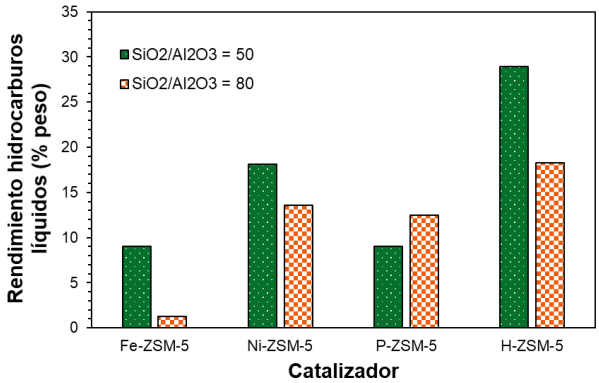


Fig. 1. Rendimiento de hidrocarburos líquidos, acumulados durante 5 horas de reacción. P = 35 bar, T = 350 °C, WHSV = 10 [$g_{EtOH}g_{cat}^{-1}h^{-1}$].

Conclusiones

La impregnación de P, Fe, y Ni, no modificó la morfología ni las propiedades cristalográficas de la zeolita ZSM-5, quedando las partículas adheridas y bien dispersas únicamente a nivel superficial, provocando una ligera disminución del área BET y el volumen de los microporos. A pesar de su baja concentración, se logró determinar que las partículas de Fe corresponden a Fe_2O_3, las de Ni corresponden a NiO, y las de fósforo a P_2O_5, sin haberse encontrado evidencia de una posible incorporación del fósforo a la estructura de la zeolita ZSM-5. Por otra parte, los catalizadores fueron capaces de deshidratar el etanol hacia hidrocarburos + agua, donde los hidrocarburos obtenidos fueron: n-olefinas (n-alquenos), iso-olefinas (alquenos ramificados), n-parafinas (n-alcanos), iso-parafinas (alcanos ramificados), naftenos (cicloalcanos), y aromáticos alquilados. Asimismo, la selectividad hacia olefinas en los catalizadores impregnados superó a la obtenida con los catalizadores no impregnados, lo que demuestra que la adición de P, Fe, y Ni a la zeolita ZSM-5 mejoró sustancialmente la actividad y estabilidad de los catalizadores. Particularmente, los catalizadores con relación SiO_2/Al_2O_4 = 50 mol/mol fueron mejores que los de 80 debido a su mayor acidez, obteniéndose la mayor selectividad hacia olefinas C_{3+} en el siguiente orden: P-ZSM-5-(50) > Fe-ZSM-5-(50) > Ni-ZSM-5-(50).

Agradecimientos

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) del CINVESTAV-Mérida, bajo el patrocinio de los proyectos FOMIX Yucatán 2008-108160 CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, por las facilidades prestadas para realizar diversos análisis de caracterización. Así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al cluster de BIOTURBOSINA, por los recursos otorgados para la realización de esta investigación.

Referencias

1. Z.S.B. Sousa, C.O. Veloso, C.A. Henriques, V. Teixeira da Silva. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 422, 266-274 (2016).
2. J. Lu, Y. Liu, N. Li. Journal of Natural Gas Chemistry, 20, 423-427 (2011).
3. D. Goto, Y. Harada, Y. Furumoto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano. Applied Catalysis A: General, 383, 89-95 (2010).
4. A. Takahashi, W. Xia, I. Nakamura, H. Shimada, T. Fujitani. Applied Catalysis A: General, 423, 162-167 (2012).
5. M. Inaba, K. Murata, I. Takahara, K.-i. Inoue. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86, 95-104 (2011).
6. M. Inaba, K. Murata, I. Takahara, K.-i. Inoue. Advances in Materials Science and Engineering, 2012, 7 pages (2012).
7. J. Ouyang, F. Kong, G. Su, Y. Hu, Q. Song. Catalysis Letters, 132, 64-74 (2009).
8. V.F. Tret'yakov, Y.I. Makarfi, K.V. Tret'yakov, N.A. Frantsuzova, R.M. Talyshinskii. Catalysis in Industry, 2, 402-420 (2010).
9. K. Van der Borght, V.V. Galvita, G.B. Marin. Applied Catalysis A: General, 492, 117-126 (2015).

Ethanol conversion to short-chain olefins over ZSM-5 zeolite catalysts enhanced with P, Fe, and Ni

Ricardo H. Gil-Horán[1], Juan C. Chavarría-Hernández [1]*, Patricia Quintana-Owen [2], Aida Gutiérrez-Alejandre[3]

[1] Renewable Energy Dept., CICY. Parque Científico Tecnológico de Yucatán. Carretera Sierra Papacal - Chuburná Puerto, Km 5, 97302. Sierra Papacal. Mérida, Yucatán, México.
[2] Applied Physics Dept., CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, A.P. 73, Cordemex, 97310. Mérida, Yucatán, México.
[3] UNICAT, Chemical Engineering Dept., School of chemistry,, UNAM, Cd. Universitaria, 04510, México, DF, México.
**e-mail del autor de correspondencia: jc.ch@cicy.mx*

Introduction

Ethanol can be transformed into ethylene and other short chain hydrocarbons (i.e. C_3 to C_8 olefins, paraffins, aromatics and naphthenes) using ZSM-5 zeolite (Zeolite Socony Mobil-5), which is a crystalline and microporous catalyst [1], whose acidic and structural properties promote simultaneous reactions of dehydration, oligomerization, isomerization, cyclization, aromatization, hydrogen transfer and cracking. In this regard, Recent studies [2-8] have evaluated the catalytic conversion of ethanol to olefins (mainly ethylene and propylene) and other hydrocarbons, using ZSM-5 zeolites modified with different metals. Specifically, the enhancement of the catalytic-performance of ZSM-5 zeolite has been reported with the addition by impregnation of phosphorus (P), iron (Fe), and nickel (Ni) [2, 4, 5, 9], achieving enhancements on yield and selectivity to olefins, particularly ethylene and propylene, as well as improving hydrothermal stability, in comparison with unmodified catalysts or where other metals were used. However, the differences between studied catalysts and reaction conditions make the reported results difficult to compare, as well as selectivities to C_{3+} olefins are usually low. For this reason, this work investigates the effect on the catalytic activity and selectivity to C_{3+} olefins in the ethanol dehydration reaction, by impregnating P, Fe, and Ni on ZSM-5 zeolites with two SiO_2/Al_2O_3 molar ratios.

Experimental

Ammoniacal NH_4-ZSM-5 commercial zeolites (SiO_2/Al_2O_3 = 50 and 80 mol/mol) were transformed into their acid mode (H-ZSM-5) by calcination. Subsequently, they were impregnated by incipient wetness with 1 wt% of P, Fe, and Ni, and then dried and calcined following heating ramps with O_2 flow. In total, eight catalysts were obtained: two non-impregnated and six impregnated, which were characterized by adsorption-desorption of N_2, XRD, SEM-EDX, FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine, XPS and TEM. Finally, the catalytic activity was evaluated in an isothermal fixed-bed reactor mounted in a MICROACTIVITY-REFERENCE system with automatic control. For this, reactions were carried out at 35 bar, 350 °C, WHSV = 10 [$g_{EtOH}g_{cat}^{-1}h^{-1}$] and TOS = 0 to 5 h, feeding an ethanol/water mixture at 95 vol% and N_2 as carrier gas. Samples of the reaction products were taken every hour (gases and liquids), which were analyzed by GC-mass chromatography.

Results and discussions

P, Fe, and Ni impregnation produced a slight decrease in the BET surface area and the volume of the micropores, compared to the non-impregnated H-ZSM-5 catalysts. In the SEM-EDX analysis, no changes were observed in the structure and morphology of the zeolites after impregnations, obtaining a good dispersion of P, Fe, and Ni particles on the surface of the catalysts, although less than 1 wt%. By the XRD analysis, it was found that impregnation did not cause significant changes on the crystallinity of the zeolites. With the XPS study, the oxidation states of P, Fe, and Ni were determined, detecting characteristic peaks corresponding to the Fe_2O_3 spectra with Fe^{+3} oxidation state, NiO with Ni^{+2} oxidation state, and P_2O_5 with P^{+5} oxidation state, respectively. Finally, the FTIR study allowed to identify the characteristic bands of ZSM-5 zeolite, and the pyridine adsorption allowed to quantify the Brönsted and Lewis acid sites, obtaining that the impregnation modified the acidity of the zeolites.

The H-ZSM-5-(50) non-impregnated catalyst had the highest mass yield of liquid hydrocarbons accumulated for 5 hours of reaction (Fig. 1), where for each gram of reacted ethanol, about ~28.9% was converted into liquid hydrocarbons, ~32% in gases and ~39.1% in water. However, this does not mean that it is the best catalyst. The non-impregnated H-ZSM-5-(50) and H-ZSM-5-(80) catalysts showed to be unstable because selectivities of C_{3+} olefins and ethylene were poor and increased progressively over time. On the other hand, the impregnated catalysts were more stable over time because they showed less variation and greater selectivity to the products of interest, mainly total olefins (ethylene + C_{3+}). The P-ZSM-5-(50) catalyst showed to have very good stability, as well as the best selectivity to olefins, mainly C_{3+} olefins, and lower selectivity to ethylene, compared with the rest of the impregnated catalysts. The Fe-ZSM-5-(50) catalyst also obtained a good selectivity to total olefins, although it produced more ethylene than P-ZSM-5-(50). In contrast, among the impregnated materials, the P-ZSM-5-(80) catalyst obtained the lowest selectivity to olefins. Regarding the formation of by-products, the phosphorus

catalyst P-ZSM-5-(50) was the one that produced the lowest amount of paraffins, while the nickel catalyst Ni-ZSM-5-(50) produced more aromatics. With all the catalysts, low selectivity of naphthenes (less than 7%) was obtained. On the other hand, the non-impregnated catalysts H-ZSM-5-(50) and H-ZSM-5-(80) produced in all cases a greater quantity of by-products.

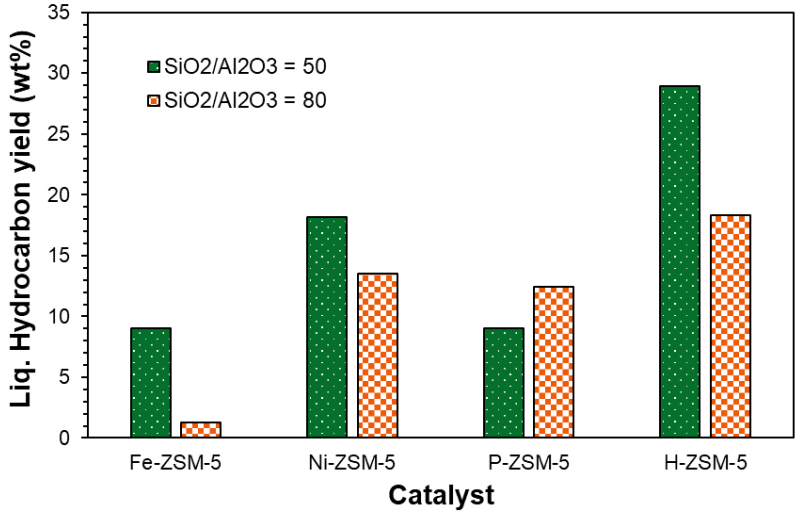


Fig. 1. Liquid hydrocarbons yield, accumulated for 5 hours of reaction. P = 35 bar, T = 350 °C, WHSV = 10 [$g_{EtOH}g_{cat}^{-1}h^{-1}$].

Conclusions

P, Fe, and Ni impregnation did not modify the morphology or the crystallographic properties of the ZSM-5 zeolite, leaving the particles adhered and well dispersed on the surface, producing a slight decrease in the BET area and the micropores volume. Despite its low concentration, it was determined that the Fe particles correspond to Fe_2O_3, those of Ni correspond to NiO, and those of phosphorus to P_2O5, without having found evidence of possible incorporation of phosphorus to the structure of the ZSM- 5 zeolite. On the other hand, the catalysts were able to dehydrate the ethanol to hydrocarbons + water, where the hydrocarbons obtained were: n-olefins (n-alkenes), iso-olefins (branched alkenes), n-paraffins (n-alkanes), iso-paraffins (branched alkanes), naphthenes (cycloalkanes), and alkylated aromatics. In addition, the selectivity to olefins in the impregnated catalysts exceeded that obtained with the non-impregnated catalysts, which shows that the addition of P, Fe, and Ni to ZSM-5 zeolite substantially improved the activity and stability of the catalysts. In particular, the materials with SiO_2/Al_2O_4 ratio = 50 mol/mol were better than those of 80 due to their greater acidity, obtaining the highest selectivity to C_{3+} olefins in the following order: P-ZSM-5-(50) > Fe-ZSM-5-(50) > Ni-ZSM-5-(50).

Acknowledgments

To National Laboratory of Nano and Biomaterials (LANNBIO), CINVESTAV-Mérida, under support from projects FOMIX Yucatán 2008-108160 CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, for the support to perform various characterization analyzes. As well as the National Council of Science and Technology (CONACYT) and the BIOTURBOSINA cluster, for the resources granted to carry out this research.

References

1. Z.S.B. Sousa, C.O. Veloso, C.A. Henriques, V. Teixeira da Silva. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 422, 266-274 (2016).
2. J. Lu, Y. Liu, N. Li. Journal of Natural Gas Chemistry, 20, 423-427 (2011).
3. D. Goto, Y. Harada, Y. Furumoto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano. Applied Catalysis A: General, 383, 89-95 (2010).
4. A. Takahashi, W. Xia, I. Nakamura, H. Shimada, T. Fujitani. Applied Catalysis A: General, 423, 162-167 (2012).
5. M. Inaba, K. Murata, I. Takahara, K.-i. Inoue. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86, 95-104 (2011).
6. M. Inaba, K. Murata, I. Takahara, K.-i. Inoue. Advances in Materials Science and Engineering, 2012, 7 pages (2012).
7. J. Ouyang, F. Kong, G. Su, Y. Hu, Q. Song. Catalysis Letters, 132, 64-74 (2009).
8. V.F. Tret'yakov, Y.I. Makarfi, K.V. Tret'yakov, N.A. Frantsuzova, R.M. Talyshinskii. Catalysis in Industry, 2, 402-420 (2010).
9. K. Van der Borght, V.V. Galvita, G.B. Marin. Applied Catalysis A: General, 492, 117-126 (2015).

Malachite green photocatalytic degradation route using scavengers and ZnO modified with TiO_2 thin films as photocatalysts

F. Gonzalez-Zavala[1,*], D. A. Solis-Casados[2,¥], L. Escobar-Alarcón[3], E. Haro-Poniatowski[1]

[1]*Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Física, Apdo. Postal 55-534, CDMX, México*
[2]*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colon esq. Paseo Tollocan S/N, CP 50120, Toluca, Estado de México, México.* ¥*Academic Staff of CCIQS, UAEM-UNAM*
[3]*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Física, Apdo. Postal 18-1027, CDMX 11801, México*
**ferngoz@hotmail.com*

Introduction

Advanced oxidation processes are a promising green assessment to wastewater purification. In general, photocatalysis by semiconductors results from the interaction between photo-formed electron and hole pairs on semiconductor surfaces, the generated electrons (e^-) are able to reduce oxygen molecules (O_2) to superoxide (O_2^-), or to hydrogen peroxide (H_2O_2), while some of the holes (h^+) react with H_2O to produce hydroxyl radicals (OH^-). Depending on the actual conditions, the h^+, OH^- and O_2^- radicals, H_2O_2 and O_2 can all play important roles in photocatalytic reactions (1). ZnO and TiO_2 are the most widely employed photocatalysts and both of them could be activated using solar irradiation since present a band gap around of 3.2 eV, an excellent chemical and photochemical stability, non-toxicity and high reactivity (2, 3, 4). In this work, we present the photocatalytic degradation of malachite green dye using thin films with both ZnO:TiO_2 and the degradation route employing scavengers for the reactive species. The thin films were prepared by the combination of two physical deposition techniques in which a plasma plume of TiO_2 produced by a pulsed laser interacts with a Zn vapor and forming the thin film on a glass and silicon substrates.

Experimental

The thin film deposition process was carried out by combining simultaneously the pulsed laser deposition and thermal evaporation techniques. The deposits were performed inside a vacuum chamber at a working pressure close to $5x10^{-5}$ Torr on glass and silicon substrates. A titanium dioxide target (99.9 % purity) was ablated using a Nd:YAG laser with emission at the third harmonic (355 nm), pulse duration of 5 ns working at a repetition rate of 10 Hz keeping the laser fluence at 3 J/cm^2 for all experiments. Zn pellets (99.99% purity) were thermally evaporated varying the deposition rate from 0.5 Å/s to 4.0 Å/s in order to obtain deposited thin films with different thickness. Subsequently the obtained films were thermally treated at a temperature of 500°C for 2 hours to oxidize the remaining metallic zinc and titanium and to increase the crystalline quality of the films. Analysis of the chemical environment was done by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the crystalline structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), the crystalline microstructure was characterized by Raman spectroscopy (RS), the morphological surface was observed by scanning electron microscopy (SEM), the elemental composition was calculated by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and the optical properties were studied by UV-Vis and Photoluminescence spectroscopies (PL). Photocatalytic performance of the thin films (1 cm^2) was evaluated in the photodegradation reaction using the malachite green dye (MG) as a model molecule (25ml, 10 and 5µmol/lt) under simulated sun light (60 mW/cm^2). In order to gain insight about the degradation reaction routes scavengers such as triethanolamine, 2-propanol and p-benzoquinone were employed. Reaction was followed through the time acquiring an aliquot each 15 min and analyzed in an UV-vis spectrophotometer, following the absorption band located at 619 nm approximately. This absorption intensity was correlated through a calibration curve to concentration of MG, with this data conversion percent was determined and also kinetic constant assuming a first order model for the MG concentration using the integral method (initial rates).

Results and discussion

The deposited films were semi-transparent showing very smooth surface morphologies with only some submicron particles scattered along the surface as SEM images reveal. Compositional results showed that the Zn content can be varied from 52, 44, 35, 30, 28, 24, 0 at % as can be seen in table 1. UV-Vis spectra showed that at higher atomic Zn content, the absorption edge shifts to higher wavelengths, indicating a band gap narrowing from 3.2 (362 nm) for the TiO_2 to 3.03 (409 nm) eV with the increase in ZnO content in the thin film. This is an interesting result since it demonstrates that a ZnO matrix can become a variable band gap material through the variation of the Ti content. PL results reveal that Ti incorporation promotes a lower recombination rate.

Table 1. Elemental composition in Thin films

Zn deposition thickness kÅ	Zn at %	Ti at %	O at %
0	0	35	65
2	24	10	66
2.2	27	8	65
2.6	29	7	64
3.1	35	6	59
3.5	44	2	54
4	52	0	48

Photocatalytic results showed that the thin film containing (35% at Zn) has a 55% of MG photodegradation (5µmol/lt MG solution), this higher conversion was attributed most probably due to a synergic effect of crystalline $ZnTiO_3$ and the ZnO which is probably act as a coupled semiconductors in this case. The pure ZnO and TiO_2 has a low photocatalytic activity. A similar tendency was observed when a concentrated solution was used (10µmol/lt MG solution) the most active was the same thin film. Catalytic degradation was carried out using some molecules as a scavengers to determine how is changing the reaction rate by the change in their kinetic constants, isopropyl alcohol (IPA), benzoquinone (BZQ) and trietanolamine (TEOA) were used to trap hydroxyl radicals (OH^-), superoxide radical (O_2^-) and the holes (h^+) respectively. From the kinetic constants (table 2), a main reaction route for MG catalytic degradation was observed via the e^- that give the superoxide radicals (O_2^-); there is an important contribution of the h^+ when are trapped by the TEOA scavenger, the reaction rate increases through the increase in kinetic constant in a 75% respect to the kinetic constant without scavengers, this is indicative of the recombination of the pair e^-/h^+. It is also important to emphasize that OH^- radicals plays an important role in the degradation reaction due to the decrease in 36% of the kinetic constant when these active sites are inhibited by the IPA scavenger.

Table 2. kinetic constants

	Kapp (min^{-1})	TEOA, Kapp (min^{-1})	IPA, Kapp (min^{-1})	BZQ, Kapp (min^{-1})
Photolysis	0.0017			
0 at % Zn	0.0019	0.0118	0.0012	0
24 at % Zn	0.0026	0.0133	0.0020	0
27 at % Zn	0.0023	0.0161	0.0019	0
29 at % Zn	0.0022	0.0126	0.0019	0
35 at % Zn	0.0028	0.011	0.0018	0
44 at % Zn	0.0021	0.0089	0.0021	0
52 at % Zn	0.0026	0.0137	0.0021	0

Conclusions

Results suggest that photodegradation preferred route is via the reduction, in which the O_2-reactive species plays a dominant role in the MG photocatalytic degradation and also mineralization.

Acknowledgements

F. González-Zavala thanks to SEP-PROMEP for the postdoctoral fellowship. Authors thank to the CB-240998 CONACyT project and to the 4488-CHT UAEM-Project, to laboratorio de Difracción de Rayos X de Polvos CCIQS and Uvaldo Hernández B. for the XRD analysis.

References

1. Kaneko, M.; Okura, I. Photocatalysis Science and Technology; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2002.
2. A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Nano-Micro Letters 7 (3), 219–242 (2015).
3. A. B. Djurisic, X. Chen, Y. H. Leung and A. M. C. Ng, Journal of Materials Chemistry, 22, 6526-6535 (2012).
4. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, Chemical Reviews, (114), 9919-9986 (2014).

Synthesis of carbon nanotubes from renewable feedstocks and their application as support for bimetallic catalysts to be used in liquid hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch

Ladislao Sandoval-Rangel[1], Daniela Xulú Martínez-Vargas[1], C. Bautista-Flores[1], Sergio O. Martínez-Chapa[1], A. García-García[2], Alejandro Montesinos-Castellanos[1], Eileen Carrillo Pedraza[3], Alberto Mendoza[1*]

[1] *Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, 64849, Monterrey, Nuevo León, México.*
[2] *Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Laboratorio de síntesis y modificación de nanoestructuras y materiales bidimensionales, Parque PIIT, 66628, Apodaca, Nuevo León, México*
[3] *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 64451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México*

**mendoza.alberto@tec.mx*

Introduction

The widespread consumption of energy and chemicals from fossil fuels has been identified as a strong source of atmospheric pollution [1]. In order to avoid disruption of economic development, renewable sources have gained recent attention as alternatives for the replacement of energy generation. One of the most promising alternatives is residual biomass derived from agricultural waste, due to its low cost and relatively high abundance [2]. Biomass-to-liquid (BTL) processes promote the synthesis of highly valuable liquid hydrocarbons, which show a superior energy density when compared with the raw material. From the different BTL technologies available, Fischer-Tropsch (reaction of H_2/CO mixture into fuel-range hydrocarbons) represents a well-established method, although presently coal and natural gas are the most prevalent carbon sources [3]. While zeolitic supports have been widely studied and regarded as highly effective in hydrocarbon chain growth, carbonaceous supports have also been proposed, from which carbon nanotubes (CNTs) are currently the most used, due to the acceptable CO conversions and enhanced selectivity to valuable hydrocarbons [4]. Synthesis of CNTs using renewable precursors represent an important advantage over zeolites, filling the emerging demand for sustainable materials due to their smaller carbon footprint [5]. Different methods have been proposed for the synthesis of CNTs from renewable feedstocks, for example: chemical vapor deposition (CVD), spray pyrolysis and thermal pyrolysis. In this work, two of these methods (CVD and thermal pyrolysis) were applied to renewable feedstocks (Coconut shells and waste vegetable oil) in order to synthesize desirable CNTs. Afterwards, an acid treatment was performed in order to functionalize the obtained CNTs, which were then treated by an impregnation method with selected metals in order to produce bimetallic catalysts, which were then applied in Fischer-Tropsch reaction using a fixed-bed tubular reactor.

Experimental methodology

Coconut shells and waste vegetable oil were obtained from local providers. Reagent-grade $Fe(NO_3)_3$ and camphor were purchased from Sigma-Aldrich. For the CVD method, Fe nanoparticles were synthesized by dispersing $Fe(NO_3)_3$ in methanol during 1 h in ultrasonic bath. Afterwards, this dispersion was added to the feedstock and introduced in sonic bath during 20 min. Methanol was removed with heating, until obtaining a solid mixture which was dried at 60 °C for 6 hours. The biomass-nanoparticles mixture was placed in an alumina crucible and placed inside a tubular furnace (Thermo Scientific, Lindberg Blue M); camphor was added in a cooler zone of the furnace and acted as an extra solid carbon source. The system was heated up to 900 °C with a rate of 15 °C/min in an inert gas atmosphere (N_2, 220 mL/min), and the pyrolysis environment was held for 2 h in the biomass zone, while the camphor zone was heated at 200 °C for 1.5 h. At the end of the experiment, the system was cooled to room temperature, and the resulting carbon was collected and stored in a dissicator for further use. Scanning-electron microscopy (SEM, Zeiss EVO MA25) coupled with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX, Bruker XFlash 6110) was used to characterize the synthesized carbon, in order to analyze the formation of CNTs and evaluate its mineral content. CNTs were also synthesized with CVD method but using only the traditional petroleum-based camphor in order to compare their characteristics to those obtained with renewable feedstocks. When only camphor was used as carbon source, Fe nanoparticles were dispersed over Si substrates using spin coating at 10 rps; the heating process used was the same as described before.

Results and discussion

The SEM micrograph obtained for the synthesized carbon using coconut shell as renewable feedstock is observed in Figure 1. A layered, flat phase morphology can be detected, which is consistent with other works where coconut shell biomass is submitted to high temperatures of pyrolysis [6]. However, while the presence of small particles is observed, for this particular test the presence of CNTs was not evident.

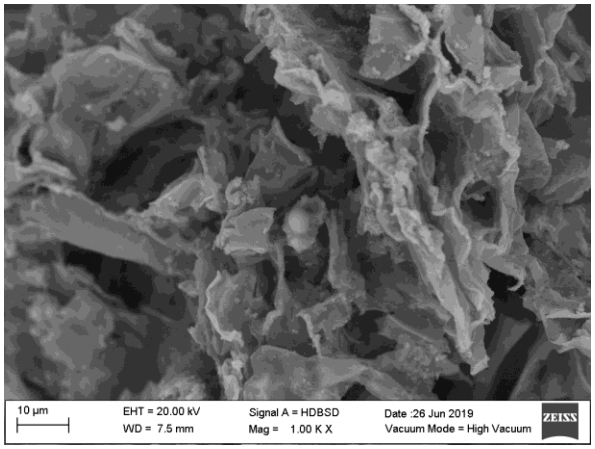


Figure 1. SEM micrograph of carbon sample obtained with coconut shell – Fe nanoparticles mixture.

Table 1 presents the results of surface elemental analysis in the carbon samples using EDX. The carbonization process was successful, since more than 87% of the mass percentage is represented by carbon, which agrees with the results obtained when coconut shells are heated at temperatures above 800 °C in inert atmosphere [6]. A 7.4% mass of iron is observed due to the Fe nanoparticles originally dispersed in the solid biomass.

Table 1. Surface elemental distribution obtained by EDX, for the carbon sample obtained with coconut shell – Fe nanoparticles mixture.

Element	Mass, %	Atomic, %
Carbon	87.3	94.8
Iron	7.4	1.7
Oxygen	3.2	2.6
Potassium	1.4	0.5
Sodium	0.5	0.3
Magnesium	0.2	0.1

Conclusions

Carbonization of the coconut shell biomass was observed with the thermal treatment where Fe nanoparticles were dispersed in the solid feedstock. However, no CNTs were evident from the preliminary SEM micrographs. Further characterization will be performed on the carbon samples, using HR-TEM, in order to find or rule out the formation of CNTs, while regular carbon material will be produced with simple pyrolysis to compare both obtained materials. Different thermal treatments will also be performed on the solid biomass in order to synthesize CNTs, while liquid feedstocks (waste vegetable oil) will be used for CVD with Fe nanoparticles. Further treatment of the produced CNTs will be accomplished to functionalize the support, and synthesize bimetallic catalysts for Fischer-Tropsch application.

References

1. S. S. Ail, S. Dasappa. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 58, 267-286 (2016).
2. L. R. A. Ferreira, R. B. Otto, F. P. Silva, S. N. M. De Souza, S. S. De Souza, O. H. Ando Junior. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 94, 440-455 (2018).
3. X. Zhang, W. Qian, H. Zhang, Q. Sun, W. Ying. Chinese Journal of Chemical Engineering, 26 (2), 245-251 (2018).
4. T. Fu, Y. Jiang, J. Lv, Z. Li. Fuel Processing Technology, 110, 141-149 (2013).
5. M. M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. del Monte, J. H. Clark, M. J. MacLachlan. Chemical Society Reviews, 44, 250-290 (2015).
6. F. M. Wachid, A. Y. Perkasa, F. A Prasetya, N. Rosyidah. AIP Conference Proceedings, 1586, 202-206 (2014).

Degradation of acetaminophen with Bi_2O_3 in a SUNTEST CPS+ solar

Fidelio Sánchez López[1]*, Durvel de la Cruz Romero[1]*, Hernicenda Pérez Vidal[1], Jose G. Pacheco Sosa[1]

[1] *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de ciencias Básicas, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez Kilómetro 1, La Esmeralda, 86690 Cunduacán, Tab. México.*

**delacruzdurvel@gmail.com*

Introduction

The presence of drugs in the aquatic environment is known, these include a wide range of products such as antibiotics, hormones, analgesics, anti-inflammatories and regulators of blood lipids mainly [1]. 4-Acetamidophenol, better known as acetaminophen or paracetamol is the most administered over the counter analgesic [2], in very high doses it can have toxic effects causing liver failure, renal tubular acidosis and hypoglycaemia [3]. Photocatalysis has been implemented for the degradation of acetaminophen, various materials have been used in which titanium dioxide is the most used mixed with other compounds, TiO_2/ZSM-5, TiO_2-graphite and TiO_2 /Fe_2O_3 [4-6]. Bismuth oxide has polymorphs [7] and has shown a good photocatalytic activity for organic compounds such as rhodamine B [8], a study with β-Bi_2O_3 with nano sphere morphology under visible light radiation, proved to be more active than TiO_2 and a good alternative for the degradation of acetaminophen [9]. In this work the degradation of acetaminophen was carried out in a solar simulator SUNTEST CPS+ with Bi_2O_3 modifying the concentration of the photocatalyst and the drug solution. The physico-chemical properties of the material were determined by characterization techniques (X-ray diffraction, nitrogen fisisorción, UV-Vis spectrometry with diffuse reflectance, scanning electron microscopy, XPS spectra). In addition, the calculation of the kinetic constants is performed adjusting a pseudo-first order reaction, the best results were obtained at a photocatalyst concentration of 1g/L and a drug concentration of 5 ppm.

Experimental section

To obtain Bi_2O_3 by hydrotermal method, the precursors used were: Bismuth nitrate pentahydrate ($Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$), Pluronic 123 and Nitric acid (HNO_3) were obtained from Sigma-Aldrich. The water used in all experiment was double distilled. Using Pluronic 123 as a tempering agent dissolved in 0.5 M nitric acid, a solution of the bismuth precursor dissolved in 2 M nitric acid was added, the heat treatment was carried out in an oven at 80 °C for 72 hours, subsequently, the material obtained was calcined at different temperatures with sample B1 calcined at 300 °C, sample B2 at 350 °C and sample B3 at 600 °C. The fabricated materials were characterized by standard analytical techniques such as UV–vis/DRS, XRD, SEM, BET and XPS. The photodegradation was carried out using the SUNTEST CPS+ solar simulator (Atlas), taking liquid samples and analyzed in a Varian Cary spectrophotometer.

Results and discussion

Figure 1 shows the diffraction patterns for the synthesized material. The crystal structures were identified with the JCPDS library and corroborated with the Jade6 program. Sample B1 corresponds to phase β-Bi_2O_3 (JCPDS No. 27-0050), sample B2 corresponds to a mixture of phases β/α-Bi_2O_3 (JCPDS No. 27-0050 and No. 71-0465) in which in addition, the presence of bismuth oxide nitrate was detected (JCPDS 51-0525) and for sample B3 the α-Bi_2O_3 phase was identified (JCPDS No. 71-0465). The value of band gap energy for the photocatalyst was calculated by plotting the slope of the data treated with the modified kubelka-munk equation ($F(R)\ hv^{1/2}$) as shown in Figure 2. Sample B1 has a double band gap energy of 2.14 and 2.72, sample B2 has a value of 2.73 eV and sample B3 has a value of 2.67 eV. The band gap energies are in a range from 2.14-2.73 eV that agree with the reported range for bismuth oxide 2.0-3.9 eV [10], in addition that all photocatalysts are in active energies of the visible spectrum.

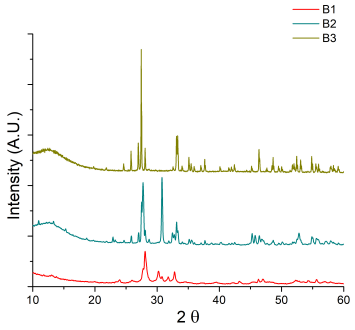


Figure 1. XRD pattern of Bi_2O_3 photocatalyst

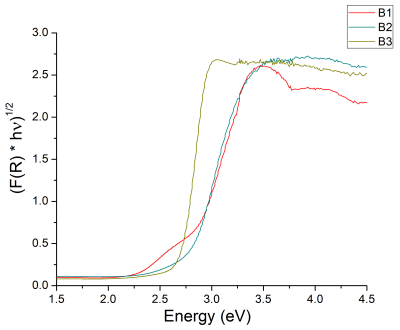


Figure 2. UV-Vis of Bi_2O_3 photocatalyst

Figure 3 shows the percentage of degradation by varying the mass of photocatalyst, it is observed that the photocatalyst B1-200mg is the most active with 67.7% degradation. The calculation of the kinetic constants for it, the decomposition of acetaminophen, was adjusted to a pseudo-first-order kinetic reaction of Langmuir-Hinshelwood as described in the following equation: $In\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$. In Figure 4 the kinetic constants are presented. Reactions were subsequently made with sample B1-200mg varying the concentration of the acetaminophen solution. Figure 5 shows the percentages of degradation, it is observed that at 5 ppm and 10 ppm the photocatalytic activity has a similar performance (70.2 and 67.7% respectively) and at 15 ppm it decays (45.2%). The kinetic constants for the variation of acetaminophen concentration are presented in Figure 6.

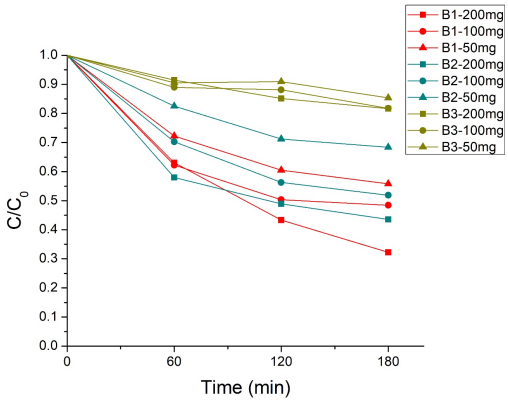


Figure 3. Percentage of degradation with photocatalyst

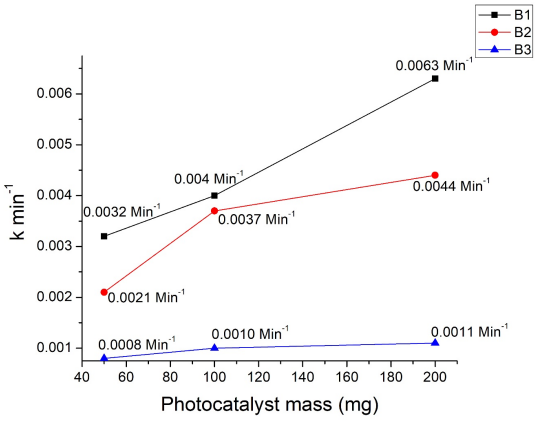


Figure 4. Kinetic constants

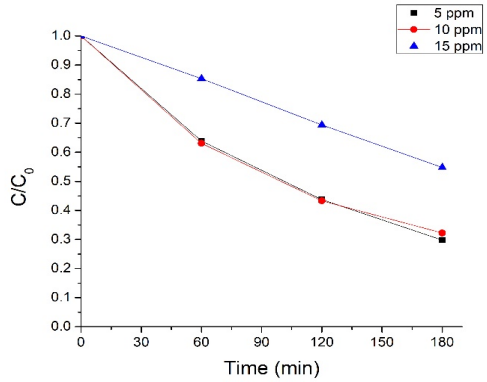


Figure 5. Degradation varying the acetaminophen concentration

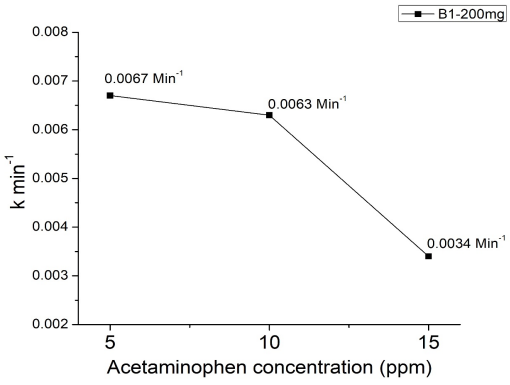


Figure 6. Kinetic constants B1 photocatalysis

Conclusions

The synthesis method is functional to obtain Bi_2O_3 with an active band gap energy value in the visible region. The photocatalyst concentration of 1g/L provides the greatest degradation and constant kinetic. The best photocatalyst is the B1 corresponding to a phase β-Bi_2O_3, the photocatalytic activity is attributed to the lowest band gap energy with 2.14 eV.

Acknowledgements

To the Dr. Durvel de la Cruz Romero for his suggestions in the manuscript and the CIMAV-Chihuahua for the support in the physico-chemical characterizations.

References

[1] Y. Yang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, Science of The Total Environment, 596-597 (2017) 303-320.

[2] H.S. Smith, Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs; Acetaminophen, in: Encyclopedia of the Neurological Sciences (Second Edition), Academic Press, Oxford, 2014, pp. 610-613.

[3] K.D. Candido, O.J. Perozo, N.N. Knezevic, Pharmacology of Acetaminophen, Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs, and Steroid Medications: Implications for Anesthesia or Unique Associated Risks, Anesthesiology Clinics, 35 (2017) e145-e162.

[4] C.-T. Chang, J.-J. Wang, T. Ouyang, Q. Zhang, Y.-H. Jing, Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO_2/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation, Materials Science and Engineering: B, 196 (2015) 53-60.

[5] A.-M. Abdel-Wahab, A.-S. Al-Shirbini, O. Mohamed, O. Nasr, Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO_2/Fe_2O_3 core-shell nanostructures, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 347 (2017) 186-198.

[6] V. Vaiano, O. Sacco, M. Matarangolo, Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO_2-graphite composites, Catalysis Today, (2018).

[7] H. Cheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, B. Xu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs, Physical Chemistry Chemical Physics, 12 (2010) 15468-15475.

[8] J. Zhang, Q. Han, X. Wang, J. Zhu, G. Duan, Synthesis of δ-Bi_2O_3 microflowers and nanosheets using $CH_3COO(BiO)$ self-sacrifice precursor, Materials Letters, 162 (2016) 218-221.

[9] X. Xiao, R. Hu, C. Liu, C. Xing, C. Qian, X. Zuo, J. Nan, L. Wang, Facile large-scale synthesis of β-Bi_2O_3 nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 140-141 (2013) 433-443.

[10] H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, F.T. Al Wadaani, K.J. Al-ghamdi, A. Omer, M. Messali, M. Abboudi, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α-Bi_2O_3 nanoparticles, Journal of Taibah University for Science, 9 (2015) 508-512.

TIO_2 CODOPADO CON N-S SINTETIZADO POR EL MÉTODO PRECIPITACIÓN EN MICROONDAS: EVALUACIÒN EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGANOARSENICALES

D. Delgado Díaz[1], M. A. Hernández-Ramírez[1], J.L. Guzmán-Mar[1], Minerva Villanueva-Rodríguez[1],

Edgar Ruiz Ruiz[1] y L. Hinojosa-Reyes[1]*

[1] Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Pedro de Alba s/n, Cd Universitaria, San Nicolás de los Garza, C.P. 66455, N.L., México. * laura.hinojosary@uanl.edu.mx

Resumen. En este estudio se llevó a cabo la síntesis de TiO_2 codopado con N-S (NST) por el método precipitación asistida por microondas empleando como precursor oxisulfato de titanio y urea en isopropanol: agua (40:60, v/v) a 100 °C durante 45 min. El material fue caracterizado por DRX, espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, FT-IR, SEM, fisisorción de N_2 y análisis químico elemental. La actividad fotocatalítica del NST fue evaluado en la remoción de ácido p-arsanílico (p-ASA) y roxarsona (ROX) bajo radiación UV (365 nm). Con fines comparativos también se evaluó el material comercial TiO_2 P25. El seguimiento de la concentración de p-ASA y ROX durante la degradación y mineralización fue por HPLC y analizador del carbono orgánico total, respectivamente. El NST presentó la fase cristalina anatasa, tamaño de cristalito 4.8 nm, estructura mesoporosa, área superficial de 14.8 m^2/g e impurezas de N y S incorporadas de manera sustitucional provenientes de la urea (0.54 y 6.74%, respectivamente). Este material superó al catalizador comercial P25 en la remoción de especies de arsénico a pH 9 bajo radiación UV. Mediante la prueba de toxicidad *in vitro* con *V. fisheri* se observó una disminución de la toxicidad del efluente en 240 min de reacción (13%) comparado con el valor inicial (25%), mostrando potencial aplicación en la remoción de compuestos orgánicos de arsénico.

Palabras clave: *precipitación en microondas, ácido p-arsanílico, roxarsona, fotocatálisis, TiO_2 codopado con N-S*

CODOPED N, S TIO_2 SYNTHESIZED BY MICROWAVE PRECIPITATION METHOD: EVALUATION IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ORGANOARSENICAL COMPOUNDS

D. Delgado Díaz[1], M. A. Hernández-Ramírez[1], J.L. Guzmán-Mar[1], Minerva Villanueva-Rodríguez[1],

Edgar Ruiz Ruiz [1] y L. Hinojosa-Reyes[1]*

[1] Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Pedro de Alba s/n, Cd Universitaria, San Nicolás de los Garza, C.P. 66455, N.L., México. * laura.hinojosary@uanl.edu.mx

Abstract. N–S-codoped anatase nanosized TiO_2 photocatalyst (NST) was successfully prepared by microwave assisted precipitation using as precursor titanium oxysulfate and urea in isopropanol: water (40:60, v/v) at 100 ° C for 45 min. The material was characterized by XRD, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, FT-IR, SEM, N_2 physisorption and elemental analysis. The photocatalytic activity of NST was evaluated in the removal of p-arsanilic acid (p-ASA) and roxarsone (ROX) under UV radiation (365 nm). For comparative purpose, the commercial P25 TiO_2 was also evaluated. The monitoring of p-ASA and ROX concentration during degradation and mineralization was followed by HPLC and total organic carbon analyzer, respectively. The NST showed the anatase crystalline phase, average crystallite size of 4.8 nm, mesoporous structure, and surface area of 14.8 m^2/g. The impurities of N and S were incorporated in a substitutional way from the urea source (0.54 and 6.74%, respectively). The NST catalyst showed enhanced photocatalytic activity compared with P25 in the removal of organoarsenic species at pH 9 under UV radiation. A decrease in the toxicity of the effluent was observed by the *in vitro* toxicity test with *V. fisheri*, after 240 min of reaction (13%) compared with its initial value (25%), evidencing the potential application of the photocatalytic treatment using TSO in the removal of organoarsenical pollutants.

Keywords: *microwave precipitation method, p-arsanilic acid, roxarsone, photocatalysis*, codoped N, S TiO_2

TIO_2 CODOPADO CON N-S SINTETIZADO POR EL MÉTODO PRECIPITACIÓN EN MICROONDAS: EVALUACIÒN EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGANOARSENICALES

D. Delgado Díaz[1], M. A. Hernández-Ramírez[1], J.L. Guzmán-Mar[1], Minerva Villanueva-Rodríguez[1], Edgar Ruiz Ruiz [1] y L. Hinojosa-Reyes[1]*

[1] Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Pedro de Alba s/n, Cd Universitaria, San Nicolás de los Garza, C.P. 66455, N.L., México. * laura.hinojosary@uanl.edu.mx

Introducción.

Los compuestos organoarsenicales roxarsona (ROX) y ácido p-arsanílico (p-ASA) son antibacterianos de uso veterinario de amplio espectro y se emplean además como promotores de crecimiento en piensos para aves [1]. Estos compuestos de arsénico no son metabolizados y son eliminados en las heces de aves sin sufrir cambios en su estructura química, por lo tanto, debido a su biodisponibilidad y toxicidad tienden a acumularse en el suelo y parte de ellos puede ingresar a cuerpos de agua y contaminar los mantos acuíferos. La fotocatálisis heterogénea es un procesos avanzados de oxidación (PAO) basado en la generación de radical hidroxilo ($^{\bullet}OH$) ha sido propuesto como alternativa para la remoción de compuestos de arsénico como arsenito y roxarsona [2-4] bajo radiación UV empleando TiO_2 describiendo como subproducto de la reacción AsO_4^{3-} (As V). El TiO_2 es el semiconductor más utilizado en fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes, debido a su alta actividad fotocatalítica bajo radiación UV, baja toxicidad, alta estabilidad química y bajo costo [3,5]. Entre los aspectos a superar para incrementar la actividad catalítica del TiO_2 están la alta recombinación de los pares electrón-hueco generados en el proceso y la utilización de luz visible para un mejor aprovechamiento de la radiación solar. En este sentido, durante los últimos años se han hecho muchos estudios acerca del dopaje del TiO_2 con especies aniónicas como el dopaje de TiO_2 con nitrógeno, y azufre que ha resultado en una mejora en la actividad fotocatalítica [6]. En este trabajo se describe la preparación de TiO_2 codopado con nitrógeno y azufre (NST) a través del método de precipitación asistida por microondas, que es un procedimiento sencillo, rápido, de bajo costo y que emplea bajos volúmenes de disolventes orgánicos. Este proceso de síntesis parte de la disolución de una sal inorgánica de titanio al que se adiciona el agente precipitante urea que en medio ácido (ácido sulfúrico), se hidroliza produciendo ion amonio (NH_4^+) que liberan gradualmente los iones hidróxido (OH^-) al medio de reacción favoreciendo la precipitación lenta y homogénea del TiO_2 [5] y la incorporación en su estructura cristalina de impurezas de N y S obteniendo nanopartículas de mayor cristalinidad con morfología uniforme [6]. La actividad fotocatalítica del material NST fue evaluada bajo radiación UV en la degradación de los compuestos organoarsenicales en mezcla (p-ASA y ROX). Además, se determinó la toxicidad del efluente durante la reacción mediante pruebas de toxicidad *in vitro* con la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri*.

Métodos experimentales

La síntesis de NST se realizó por precipitación usando como precursor oxisulfato de titanio y urea en una relación molar de $TiOSO_4$:$CO(NH_2)_2$ (1:5) empleando como disolvente isopropanol:agua (40:60) y adicionando 250 µL de ácido sulfúrico concentrado. La disolución se llevó a calentamiento asistido por microondas (MARS 6, CEM) a 100 °C durante 45 min. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua bidestilada y posteriormente se secó a 60 °C por 20 h en estufa. El material se calcinó a temperatura de 450 °C por 4 h. El material se caracterizó por difracción de rayos X (XRD, Siemens D500), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), fisisorción de nitrógeno (TriStar II 3020 Micromeritics Instrument Corporation), espectroscopia de infrarrojo (Perkin Elmer modelo Spectrum One serie 74301 con dispositivo de reflectancia total atenuada ATR) y espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (Thermo Fisher Scientific- Evolution 300 PC con esfera de integración Praying Mantis). La función Kubelka-Munk se empleó para calcular el ancho de banda. El análisis químico elemental se llevó acabó en un analizador elemental LECO TC-436 mediante la combustión con oxígeno a 1150 °C. La actividad fotocatalítica del material se evaluó en un reactor en batch que contiene 450 mL de la disolución de p-ASA y ROX (10 mg/L) en mezcla a pH 9 bajo luz UV (lámpara de mercurio, 35 W/m^2, λ= 365 nm) durante 240 min. Antes de la irradiación, la disolución se mantuvo en la oscuridad bajo agitación durante 60 min para asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. A intervalos de tiempo determinado (60 min), las muestras de reacción fueron filtradas y la concentración de p-ASA y ROX determinada por HPLC (Serie 200, Perkin Elmer). La separación cromatográfica se realizó en una columna de fase reversa Persuit 5 Diphenyl 250 x 4.6 mm, 5 µm (Phenomenex) empleando como fase móvil 2% ácido acético:metanol (96:4, v/v), con una caudal de 1 mL/min y detección UV (252 nm) [7]. El contenido de carbono orgánico total (COT) en la disolución acuosa durante la reacción de degradación se determinó mediante un analizador de Shimadzu TOH-V CSH. La toxicidad en el efluente se midió en las muestras recolectadas a tiempos determinados durante

la reacción de. La inhibición de bioluminiscencia en la bacteria *Vibrio fischeri* se determinó en un analizador de toxicidad DeltaTox® II, Modern Water.

Resultados y discusión

El método de síntesis permitió la obtención de un material homogéneo con tamaño de partícula entre 23 y 52 nm, formando aglomerados con partículas esféricas mientras que el material P25 mostró morfología amorfa, el cual también se encuentra formando aglomerados y presenta un tamaño de partícula promedio de 24 nm (Figura 1a). La fase cristalina para el material sintetizado NST corresponde a la fase anatasa (JCPDS 21-1272) mientras que el catalizador comercial presentó la fase anatasa y rutilo (JCPDS 21-1276). El material sintetizado presentó un tamaño de cristalito aproximadamente 4.5 veces menor en comparación con el material de referencia TiO2 Degussa P25 (25 nm, Tabla 1). El valor de Eg para el material NST fue ligeramente menor (3.1 eV) con respecto al P25 (3.2 eV). La incorporación de impurezas no metálicas favorecidas por el uso de urea como agente precipitante induce estados electrónicos localizados por debajo de la banda de conducción (BC) del TiO_2, lo que conduce a la absorción de radiación visible [8]. La Figura 1b muestra los espectros FTIR del NST y P25 donde se observaron para el NST las bandas características asociados a grupos hidroxilo que corresponden a las vibraciones de estiramiento y las vibraciones de flexión del enlace O-H a 3050 cm^{-1} y a 1630 cm^{-1}, respectivamente [9]. La señal en 1390 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace N-H del NH_3 adsorbido en la superficie del material mientras que el pico a 1220 cm^{-1} se atribuye a la vibración del enlace N-Ti [6,9]. La presencia de la banda en 1156 cm^{-1} fue atribuido a la vibración S-O que se encuentra coordinado con el ion Ti^{4+} [10].Las señales observadas para los enlaces N-Ti y S-Ti-O sugiere la incorporación de impurezas no metálicas en la red cristalina del material [9]. El análisis químico elemental se realizó para determinar el contenido total de nitrógeno y azufre en el material NST. La incorporación de impurezas no metálicas de nitrógeno (0.54 ± 0.06) y azufre (6.74 ± 0.57) fue confirmada mediante esta técnica.

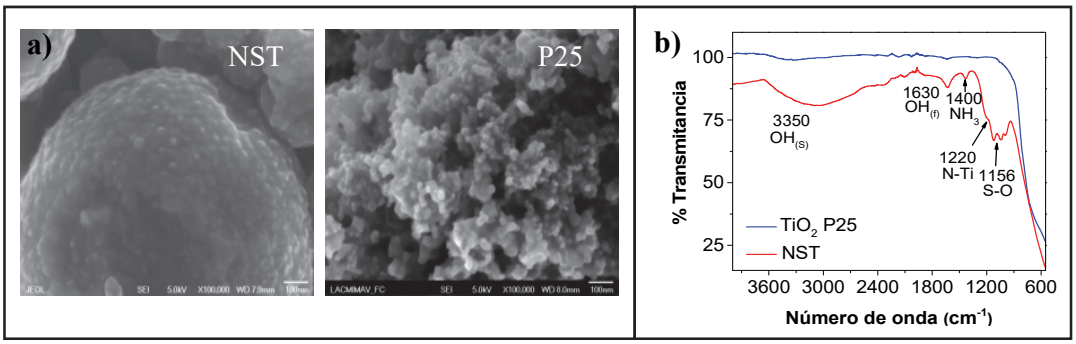


Figura 1. a) SEM 100,000x, y b) espectros de FTIR del material sintetizado NST y P25.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores evaluados

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)[a]	Tamaño de poro (nm)[b]	Área superficial (m^2/g)[b]	Eg (eV)[c]
NST	4.5	5.4	14.8	3.1
Degussa P25	25	22.7	51.4	3.2

[a]DRX, [b]Fisisorción de Nitrógeno, [c]espectroscopia UV-Vis con DRS

Se comparó la actividad fotocatalítica del catalizador NST y TiO2 P25 durante la adsorción y degradación de p-ASA y ROX. Se observó la degradación completa para ambos contaminantes en mezcla en 240 min empleando el catalizador NST, mientras que con el material P25 se obtuvo la degradación completa para p-ASA y 60 % para ROX en el mismo tiempo de reacción (Figura 2b). Por otro lado, el proceso de adsorción llevado a cabo a pH 9 confirmó la gran afinidad que presentó el catalizador NST por las especies organoarsenicales comparado con los resultados obtenidos con el material P25. Los porcentajes de adsorción en 240 min empleando el catalizador sintetizado fueron 80 y 90 % para p-ASA y ROX, respectivamente. Mientras que con P25 únicamente se logró 36 y 3 % de adsorción para estas dos especies, respectivamente (Figura 2a). Así mismo, se determinó durante los procesos de degradación y adsorción de los contaminantes de As, el contenido de COT (Figura 2c). El mayor porcentaje de reducción de materia orgánica durante el proceso fotocatalítico con el material sintetizado fue de 67 %, mientras que con P25 fue de 30%. Por otro lado, el porcentaje de remoción de COT durante el proceso de adsorción fue 43 % con el material sintetizado y 9 % con P25. Esta mejora en la capacidad de

adsorción y actividad fotocatalítica que presentó el material sintetizado podría atribuirse a la presencia de la fase cristalina anatasa, a un menor tamaño de cristalito y un menor tamaño de poro promedio de 5.4 nm con respecto al P25, así como la presencia de impurezas no metálicas de nitrógeno y azufre que pueden reducir la velocidad de recombinación de los pares e^- / h^+ durante el proceso fotocatalítico. Durante la degradación fotocatalítica con el material NST se observó una disminución de la toxicidad del efluente después de 240 min de reacción (13%) con respecto al valor inicial (25%) mediante la prueba de toxicidad *in vitro* con *V. fisheri*.

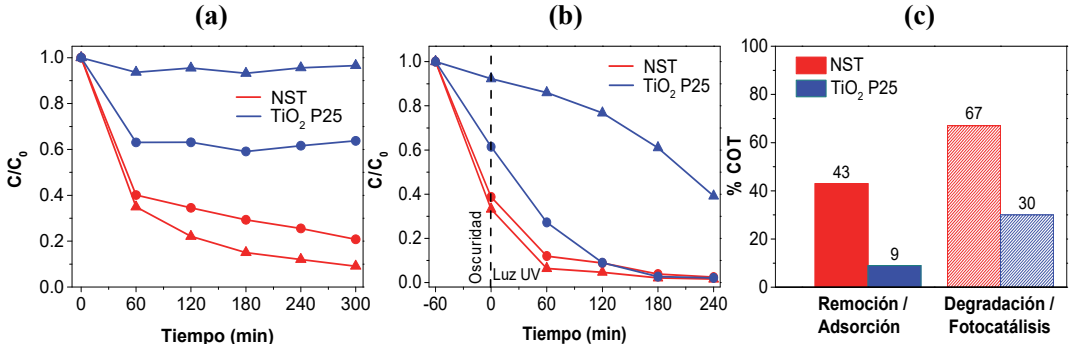


Figura 2. Pruebas de a) adsorción, b) degradación, y c) porcentaje de COT en la remoción de p-ASA (●) y de ROX (▲).

Conclusiones

El uso de urea en la síntesis del material TiO_2 codopado con N-S por precipitación asistida por microondas empleando como precursor oxisulfato de titanio permitió la incorporación de impurezas aniónicas de nitrógeno y azufre que mejoraron las propiedades texturales y ópticas del material. La capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica del TiO_2 codopado con N-S fue mayor con respecto al material comercial TiO_2 Degussa P25 obteniendo mejores resultados en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos de arsénico y reduciendo la toxicidad del efluente tratado.

Agradecimientos

D. Delgado agradece a CONACYT por la beca otorgada y a la Facultad de Ciencias Químicas (UANL) por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de investigación.

Referencias

[1] Jones, F. T. (2007). *Poult Sci*, 86(1), 2-14.
[2] Miranda, C., Santander, P., Matschullat, J., Daus, B., Yáñez, J., & Mansilla, H. D. (2016). *J Adv Oxid Technol*, 19(2), 276-283.
[3] Lu, D., Ji, F., Wang, W., Yuan, S., Hu, Z. H., & Chen, T. (2014). *Environ Sci Pollut R*, 21(13), 8025-8035.
[4] Zhao, L., Ma, J., & Zhai, X. (2010). *Ultrason Sonochem*, 17(1), 84-91.
[5] Herrmann, J. M. (1999). *Cat Today*, 53(1), 115-129.
[6] Parida, K. M., & Naik, B. (2009). *J Colloid Interface Sci,* 333(1), 269-276.
[7] Chen, D., Zhang, H., Tao, Y., Wang, Y., Huang, L., Liu, Z., & Yuan, Z. (2011). *J Chromatogr B*, 879(11), 716-720.
[8] Ho, W., Jimmy, C. Y., & Lee, S. (2006). *J Solid State Chem*, 179(4), 1171-1176.
[9] Huo, Y., Jin, Y., Zhu, J., & Li, H. (2009). *Appl Catal B*, 89(3-4), 543-550.
[10] Devi, L. G., & Kavitha, R. (2014). *Mater Chem Phys*, 143(3), 1300-1308.

Síntesis de Benzoxazinas Mediante una Reacción Tandem Catalizada por Paladio

*Q. Juan Manuel Campos Cerón, Dr. Manuel Amézquita Valencia**
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México
manuel.amezquita@iquimica.unam.mx

Introducción

Los Metal-Organic Frameworks (MOF's) son polímeros de coordinación formados por cúmulos metálicos y enlazadores orgánicos que dan origen a estructuras cristalinas con esqueletos definidos. Los MOF's se clasifican dentro de los polímeros inorgánicos porosos, tales como el carbón activado, la sílice (MCM), las zeolitas y las mallas moleculares. Los MOF's y sus aplicaciones se han estudiado para diversos sistemas como la electroquímica, catálisis heterogénea, liberación controlada de fármacos, separación y almacenamiento de gases y separación de mezclas.[1]
El siguiente trabajo muestra los avances del proyecto de nuestro grupo de investigación en la modificación del MOF UiO-67-bpdc (bpdc: dipiridin dicarboxílato) mediante la metalación con paladio, y la búsqueda de un catalizador heterogéneo eficiente frente a una reacción tándem.

Sección Experimental

Síntesis de 1-(2-nitrofenoxi)acetona **1:** En un matraz se agrega 2-nitrofenol (0.938 g, 6.6 mmol) y se disuelve en 10 mL de acetona, posteriormente se agrega K_2CO_3 (1.384 g, 6.6 mmol) y cloroacetona (0.5 mL, 6.6 mmol). La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente por 16 horas bajo agitación.[2] Rendimiento: 37%
Síntesis del precursor de paladio $Pd(H_2dpdc)Cl_2$ **2**: En un matraz Schlenck se deja en agitación $PdCl_2$ en MeCN (6.5 mL) por 24 h bajo atmósfera de nitrógeno. Al finalizar la reacción se evapora el disolvente con vacío y se obtiene un sólido naranja. Se agrega benceno (6.5 mL) y se agrega ácido 2,2'-dipiridin-5,5'-dicarboxílico (H_2dpdc) (30 mg, 0.123 mmol), la reacción se deja en agitación por 24 h bajo atmósfera de nitrógeno.[3] Rendimiento: 87 %
Síntesis general del MOF UiO-67: En un tubo sellado se disuelve **2** (x mmol) en DMF, posteriormente se adiciona a la mezcla de reacción $ZrCl_4$ (46.6 mg, 0.2 mmol), H_2dpdc (y mmol, x+y=0.2 mmol) y H_2O (10 µL, 1 mmol). Se coloca el tubo sellado en un baño de aceite a 100 °C y por 40 h.[3] Al finalizar la reacción, se almacena bajo atmósfera de nitrógeno y en refrigeración.

Resultados y discusión

La estructura de UiO-67 consta de un hueco octaédrico delimitado por 6 cúmulos de zirconio, cada uno enlazado a 6 ligantes orgánicos análogos al ácido 1,1'-difenil 4,4'-dicarboxílico.[4] Se sintetizaron tres diferentes MOF's basados en UiO-67, con diferentes cantidades de paladio por hueco octaédrico del MOF (**Tabla 1**).

Tabla 1. Relaciones estequiometricas entre H_2dpdc y $Pd(H_2dpdc)Cl_2$ en la síntesis de los diferentes MOF's obtenidos y cantidades de metalolinkers por cúmulo de zirconio.

	$Pd(H_2dpdc)Cl_2$ [mmol]	H_2dpdc [mmol]	Metalolinkers/Cúmulo de Zr
MOF-1	0.033	0.167	1
MOF-2	0.017	0.183	0.5
MOF-3	0.05	0.15	1.5

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X de polvos (PXRD), comparando contra el reportado en la CCDC (**Imagen 1**):

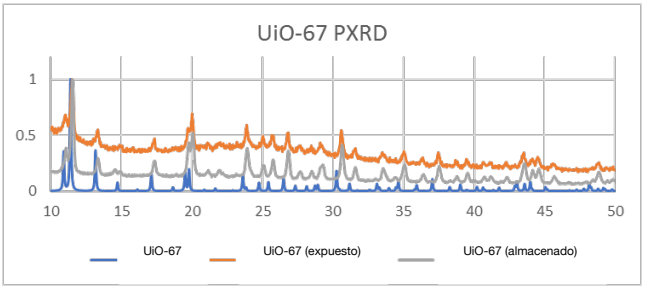
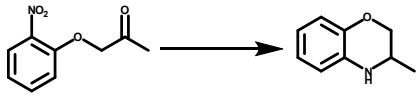


Imagen 1. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los sólidos obtenidos. Azul: UiO-67 reportado en CCDC. Naranja: UiO-67 expuesto a las condiciones ambientales. Gris: UiO-67 almacenado bajo nitrógeno y en refrigeración.

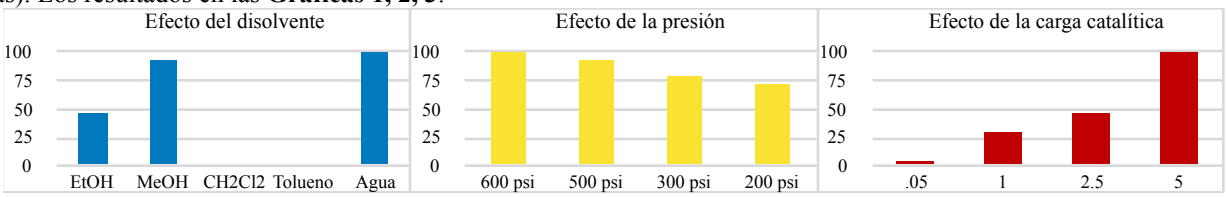
MOF-1 se utilizó como catalizador en la conversión del compuesto **1** a una 1,4-benzoxazina **3**, de acuerdo con la siguiente reacción (**Imagen 2**):



1 **3**

Imagen 2. Conversión de **1** en una 1,4-benzoxazina, **3**

La reacción catalítica fue optimizada, modificando el disolvente, la presión, la temperatura, el tiempo de reacción y la carga catalítica. Las condiciones iniciales de reacción fueron 500 psi de H_2, 80 °C, 24 h, 5% m/m de **MOF-1** de carga catalítica en EtOH. Las mezclas de reacción fueron analizadas mediante CG-EM (cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas). Los resultados en las **Graficas 1, 2, 3**.



Gráfica 1. Pruebas con disolventes para la conversión de **1** a **3**. **Gráfica 2.** Efecto de la presión en la conversión de **1** a **3**. **Gráfica 3**. Efecto de la carga catalítica en la conversión de **1** a **3**.

De igual manera se ha probado **MOF-2** en la conversión de **1** a **3**. Los resultados se enuncian a continuación, con las condiciones de reacción:

- **5% m/m de MOF-2**, MeOH, 600 psi, 12 h, 80 °C: 2.5% de conversión a **3**.
- **10% m/m de MOF-2**, MeOH, 600 psi, 12 h, 80 °C: 95% de conversión a **3**.

Los estudios de CG-EM revelaron que en la mezcla de reacción se encontraba un intermediario de 147 m/z, correspondiente a un intermediario de tipo imina. Dicho intermediario sugiere que existe una condensación intramolecular entre una amina y un grupo carbonilo; dado que el sustrato posee un grupo nitro, se sugiere que inicialmente ocurre una reducción del grupo nitro a amina, posteriormente se da una condensación para formar una imina, y al finalizar se da una hidrogenación de la doble ligadura N=C, lo que da el producto de la reacción, **3**.

Conclusiones

Se logró la síntesis de catalizadores basados en UiO-67, funcionalizados con paladio. Se optimizó la conversión de **1** a **3**, bajo 600 psi de H_2, 80 °C, 12 h, en **MeOH** y al 5% m/m de **MOF-1** y además a 500 psi de H_2, 80°C, 12 h en **agua** y al 5% m/m de **MOF-1**. Se encontró que con **MOF-2**, al 10% m/m de carga catalítica se logra el 95% de conversión, y además se logró identificar un intermediario en la conversión que es clave para entender la ruta mecanística.

Agradecimientos

Queremos agradecer a M. En C. Mayra León del LANCIQ por los experimentos de CG-EM, así como a M. En C. Lucero Ríos y M. En C. Carmen Márquez por los experimentos de CLAE. De igual manera al CONACyT por la beca otorgada (856083)

Bibliografía

1. Pascanu V., González Miera G., Inge A., Martín-Matute B. J. Am. Chem. Soc. 141 (18), 7223-7234 (2019).
2. López-Iglesias M., Busto E., Gotor V., Gotor-Fernández V. J. Org. Chem.80, 83815-3824 (2015).
3. Platero-Prats A, Bermejo Gómez A, Samain L, Zou X, Martín-Matute B. Chem.: Eur. J. 21 (2), 861-866 (2015).
4. Fei H, Cohen S. Chem. Commun. 50 (37), 4810-4812 (2014).

Extracts from Mexican plants for the synthesis of gold nanoparticles

Julia Aguilar-Pliego[1,2,*], Ramón Zárraga Nuñez[3], Javier Agundez[1], Hugo A. Lara-García[4], Ramón de la Serna Valés[1], Joaquín Pérez-Pariente[1,*]

1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Marie Curie, 2, 28049 Cantoblanco, Madrid, España
2UAM-Azcapotzalco, Área de Química Aplicada, San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México, México.
3 Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato,
4Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación científica s/n, CU, Del. Coyoacán, Ciudad de México, México

[*]***e-mail del autor de correspondencia: apj@azc.uam.mx, jperez@icp.csic.es***

Introduction

The importance of knowing how to make gold nanoparticles (AuNPs) with different sizes and shapes is their application in the science of materials, in medicine, biological processes and catalysis (1-3). In the case of heterogeneous catalysis, the catalytic activity and selectivity of these nanoparticles depend on their size and shape, the chemical medium to which they are exposed during reaction and, if they are immobilized or supported on a support, interaction with that stand. Plant extracts can act as reducing agents and stabilizing agents in the synthesis of nanoparticles (4). The origin of the plant extract is known to influence the characteristics of nanoparticles. This is because different extracts contain different concentrations and combinations of organic reducing agents (5). Typically, a bioreduction by plant extract involves mixing the extract with an aqueous solution of the relevant metallic salt. The reaction occurs at room temperature and is usually completed in a few minutes. In view of the number of chemicals involved, the bioreduction process is relatively complex. Therefore, the challenge is to prepare stable gold nanoparticles with controlled sizes and shapes. This work shows the synthesis of AuNPs from a solution of metallic gold, dissolved water irrigation (aqua irrigation made with ammonium chloride/nitric acid) with Mexican plants extracts, Toad Leaf (Eryngium carlinae, SF) and Cuachalalate (Amphipterygium adstringens, CF). Subsequently the formed AuNPs were supported in the mesoporous material SBA-15 functionalized with mercaptopropyl groups SH-SBA-15, which will act as a catalyst in the oxidation reaction of cyclohexene in liquid phase with molecular oxygen as oxidizing that is not present the results in this work (6,7).

Experimental

The material SH-SBA-15 was synthesized as in (3). Gold lump (0.967 g Johnson-Matthey, 99.99%) were dissolved in gentle agitation at 150 g of royal water. The latter was prepared following an ancient formulation of nitric acid (Panreac, 65 wt%) and ammonium chloride (Sigma-Aldrich, > 98 wt%), this mixture was made in a ratio of (4:1 p/p) and heated in silicone bath at 50 ^{o}C. This solution has a ratio of 1:115 of golden-royal water . This gold solution was then divided into two parts (71 g each) and the toad leaf extract (40 g) and the second gold solution was added to the second gold solution the cuachalalate extract (40 g), denoted as SF-SH-S and CF-SH-S, respectively. Reaction solutions were left for 4 days. Resulting in two samples impregnated with the solution with the gold nanoparticles, with each extract SF-SH-S and CF-SH-S (8). The oxidation reaction of cyclohexene with oxygen was also performed in liquid phase (6), in a three-mouth flask in a silicone bath to maintain the reaction temperature at 65 °C, at atmospheric pressure. O_2 was injected inside the reaction mixture. The catalyst was previously activated at 100 °C inside the reaction flask. From the reaction products two of them come from the addition of oxygen to the double binding of cyclohexene; cyclohexene epoxide and cyclohexanediol, and three come from alilic oxidation of cyclohexene; 2-cyclohexen-1-ol, 2-ciclohexen-1-one and 2-cyclohexil hydroperoxide. The conversion to cyclohexene was calculated from the selectivity of the five products. The catalysts were characterized by DRX at small and large angles, adsorption/desorption of N_2, TGA, UV-Vis, SEM (STEM and TEM) and to separate reagents and products a Varian CP-300 gas chromatograph with Varian-VF-1 capillary column was used.

Results and discussion

The gold content determined by ICP-OES was 1.13% wt for the SF-SH-S sample, and 0.7% wt for the CF-SH-S sample. With the diffraction patterns of the samples obtained, it is verified that the SBA-15 (SH-S) phase remains after impregnation of the AuNPs. Also, the characteristic diffraction peaks (100), (110) and (200) were observed showing well-ordered solids.

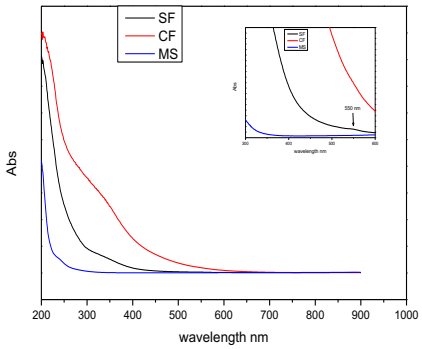


Figure 1. UV-V absorption spectra of the samples studied. The box shows a band close to the characteristic plasmon of Au nanoparticles around 520 nm.

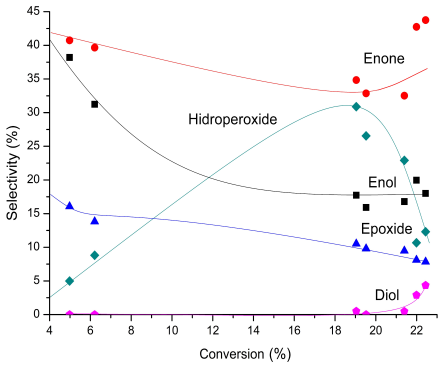


Figure 2. Conversion vs selectivity of the products of CF-SH-S catalyst at 65ºC.

Figure 1 shows the UV-V absorption spectra of the catalysts, where it can be observed, that in the SF-SH-S sample (box) a band at 547 nm, value somewhat close to the characteristic plasmon value of AuNPs (520 nm) (6). This indicates that could be gold particles larger than 2 nm. In the CF-SH-S sample a band around 350 nm is observed, suggesting the presence of gold clusters stabilized by thiol groups and with a diameter of approximately 0.8 nm (8). A STEM image of CF-SH-S sample corresponds to a typical SBA-15 image which showed a hexagonal arrangement of pores in a honeycomb-like structure. An approach of the image allows the observation of a strong contrast particularly on the walls of the channels attributed to the presence of gold due to its dispersion in SBA-15 mesoporous (7-8). The TGA analysis of the samples shows a first weight loss at a temperature of less than 150 ºC corresponding to water loss, a second and pronounced weight loss centered at 360 ºC corresponding to the functional groups of the support SH-SBA-15. Comparing these results with those of synthesized samples, it is observed that the thiol groups initially present in the material have been partially oxidized to sulfonic groups (6). However, the total number of functional groups remains doesn´t present variation after impregnation with gold. The conversion to cyclohexene is rapidly increased to values of more than 20%, then slowly increases maybe that clusters are quickly added in the reaction medium to form nanoparticles, which are not very active. Figure 2 shows the selectivity of the five reaction products.

Conclusions

The gold nanoparticles were immobilized in SH-SBA-15 mesoporous hybrid materials functionalized with mercaptopropyl groups. The structural characteristics of SBA-15 material are not affected by the immobilization procedure of the gold particles; however, some thiol groups may partially oxidize in the impregnation process depending on the specific synthesis parameters. The CF-SH-S sample shows catalytic activity and selectivity to the five reaction products, which are due to alilic oxidation (three products) and double bond oxidation (two products).

Aknowledgements

To the GTM of ICP-CSIC in Madrid for the stay made in my sabatic period. Especially Dr. Joaquín Pérez Pariente and Dr. Enrique Sastre for the tutorials and support in this research stay.

Referencias

1. A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Intl.* Ed. 45, 7896–7936, (2006).
2. A. Corma, H. García, *Chem. Soc. Rev*. 37, 2096–2126, (2008).
3. Y. Zang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng, *Chem. Rev.* 112, 2467–2505, (2012).
4. V. Kumar, SK. Yadav. *J Chem Technol Biotechnol* 84, 151–7, (2009).
5. K. Mukunthan, S. Balaji, *Int J Green Nanotechnol* 4, 71–9,(2012).
6. J. Agúndez, L. Martin ,A. Mayoral, ,J. Pérez-Pariente, *Catalysis Today*, 304, 172-180, (2018).
7. A. Mayoral, J. Agúndez, I.M. Pascual-Valderrama, J. Pérez-Pariente, *Gold Bull*. 47,161–165, (2014).
8. J. Aguilar-Pliego, R. Zárraga Nuñez, J. Agúndez, A. Mayoral, J. Pérez-Pariente, Livro de atas XXVI Congresso Iberoamericano de Catálise, Vol. 1, 1743-1746, (2018).

Improvement of Mo-based catalyst for hydroisomerization: New insights into the role of alumina as binder

José Luis García-Gutiérrez [1*], Federico Jiménez-Cruz [2], Beatriz Zapata-Rendón [3], Laura Olivia Alemán-Vázquez [4]

[1] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Separación de Hidrocarburos. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México. [2] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Separación de Hidrocarburos. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México. [3] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Refinación de Hidrocarburos. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX., México. [4] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Productos Para la Transformación de Crudo. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México.

**e-mail del autor de correspondencia: garciajl@imp.mx*

Introduction

FCC naphtha is one of the major components of the gasoline pool, this stream includes C_7-C_9 hydrocarbons that may be converted to their corresponding branched isomers thereby increasing the octane number of gasoline. Moreover, enhancing this stream provides an opportunity to meet environmental restrictions on gasoline, which limit the content of olefins and aromatic compounds (1).

Typical hydroisomerization (HI) processes of short-chain paraffins up to C_6 are performed by dual-function catalysts. These catalysts are based on both a noble metal (generally platinum) and the acidity provided by the support (fluorided or chlorided alumina, sulfated metal oxide, zeolite, and so on). The disadvantages of these catalysts are: a) Difficult regeneration. b) High purity feed paraffins is required (preferably without water, sulphur and oxygen compounds). c) High hydrogen consumption. d) Poor activity to process C_7^+ compounds (1).

Several research groups have attempted to develop catalysts that can process C_7^+ streams. Although their efforts have been at lab scale, there are interesting results as in the case of molybdenum based catalysts. In this type of catalyst, the catalytically active phase appears to be neither MoO_3 nor MoO_2 but rather a molybdenum suboxide (2, 3). The present work is focused on the characterization study of H_2-reduced MoO_3 system, both powder and bulk (using 30 wt.% of alumina as binder) forms, as catalyst for hydroisomerization of n-heptane.

Experimental methodology

The bulk catalyst containing about 70 wt.% of molybdenum trioxide and alumina as binder was prepared by a gel method. Thus, molybdenum trioxide was mixed with peptized boehmite with aqueous solution of formic acid, the excess water was evaporated until the mixture became too stiff, then the paste was extruded, dried and calcined.

In a typical experiment, one gram of sieved catalyst was introduced into the fixed bed continuous flow microreactor and then reduced by a stream of hydrogen. After, in order to activate the catalyst, a stream of *n*-heptane was passed through the catalyst bed at 17.5 kg/cm^2 and 623 K. The hydroisomerization of *n*-heptane was performed at 18.5 kg/cm^2 and 643 K. Reaction products were analyzed on-line by a gas chromatograph with a flame ionization detector. The catalyst was recovered under nitrogen flow and characterized. The MoO_3 bulk catalyst was evaluated in the same conditions but using 1.43 gram of sample in order to maintain the relation of molybdenum trioxide. Both catalysts were characterized, before and after reaction, by ^{27}Al MAS NMR, XPS, TGA and XRD.

A Cahn TG-151 thermogravimetric analyzer was used to observe the mass changes of the catalysts during the oxidative regeneration. Thus, one gram of used catalyst was introduced into the reactor under nitrogen atmosphere, then a stream of nitrogen (20 mL/min) was passed through the sample at atmospheric pressure and the temperature was increased from 293 to 383 K at rate of 10 K/min; the system was kept under these conditions for 24 h, after which it was cooled down to 293 K at rate of 10 K/min. Subsequently, the nitrogen was changed to extra dry air (20 mL/min) at the required pressure and the temperature was increased at rate of 0.5 K/min, again the system was kept under these conditions for several hours. Finally the thermogravimetric analyzer was cooled to room temperature at rate of 10 K/min.

The molybdenum catalysts were denoted as: F-Mo-P, S-Mo-P, R-Mo-P, F-Mo-B, S-Mo-B and R-Mo-B to fresh MoO_3 powder, used MoO_3 powder, regenerated MoO_3 powder, fresh MoO_3 bulk, used MoO_3 bulk and regenerated MoO_3 bulk catalyst.

Results and discussion

^{27}Al MAS NMR spectrum of γ-alumina shows three typical signals at 6.5, 37.5, 63.5 ppm corresponding to six- five- and four-coordinated Al^{3+} ions, respectively. F-Mo-B sample (Figure 1b) shows significant changes in comparison with that of the γ-alumina; the signal of octahedral and tetrahedral aluminum were shifted at 7.1 and 77.7 ppm and have a long tail toward

up- and down-field, respectively; and the signal at 37.5 ppm disappeared. Finally, Al (IV), Al (VI) and a higher population of Al(V) species are observed in the ^{27}Al NMR spectrum of the S-Mo-B sample.

In the XPS spectrum of Mo3d electrons for F-Mo-P sample shows the presence of two doublets, which should be assigned to MoO_3 and Mo_2O_5. For S-Mo-P sample, three types of molybdenum ions are observed, which correspond to MoO_3 MoO_2 and Mo_2O_3. The R-Mo-P sample shows two doublets; the first doublet is assigned to Mo^{6+} ions in MoO_3; the second doublet at high chemical shifts, indicating the existence of Mo^{6+} ions with a relative high positive potential. On the other hand, the XPS spectrum for F-Mo-B sample show three types of molybdenum ions, the two first ions correspond to MoO_3 and Mo_2O_5, whose values of chemical shift are slightly greater than those observed for the F-Mo-P sample, the third ion corresponds also to MoO_3 with high values of chemical shift, which indicate that Mo^{6+} has a high positive potential. In the case of S-Mo-B sample, similar to S-Mo-P sample, three types of molybdenum ions are observed, which correspond to MoO_3 MoO_2 and Mo_2O_3.

The TGA of MoO_2 in air shows three stages of weight gain: (i) An increase of 0.61 wt.% at 373-560 K due to adsorption of oxygen. (ii) An increase of 0.80 wt.% at 560-594 K due to $Mo_{18}O_{52}$ formation. (iii) A rapid increase of 10.90 wt.% at 594-800 K attributed to MoO_3 formation. The total weight gain of 12.30 % is in agreement with the calculated value for the oxidation of MoO_2 to MoO_3. TGA of used samples show three stages similar to those of MoO_2.

The *n*-heptane conversion using F-Mo-P catalyst was 57.09 % after 8 h of time on stream, while the F-Mo-B showed a conversion slowly more high at all time, 61.91 % at 8 h. The *n*-heptane conversion using F-Mo-P catalyst was 57.09 % after 8 h of time on stream, while the F-Mo-B showed a conversion slowly more high at all time, 61.91 % at 8 h.

The S-Mo-P catalyst was regenerated at about 873 K in order to understand the behavior of the metal during oxidation, only MoO_3 was observed by XRD, the X-ray peaks intensity are very similar to those of F-Mo-P. On the other hand, when the S-Mo-B catalyst was regenerated at low temperatures (< 673 K) only MoO_3 was formed, while at high temperature (> 748 K) the MoO_3 specie beings to convert to orthorhombic phase $Al_2(MoO_4)_3$, see Figure 1. More detailed results and discussion will be presented in the full paper.

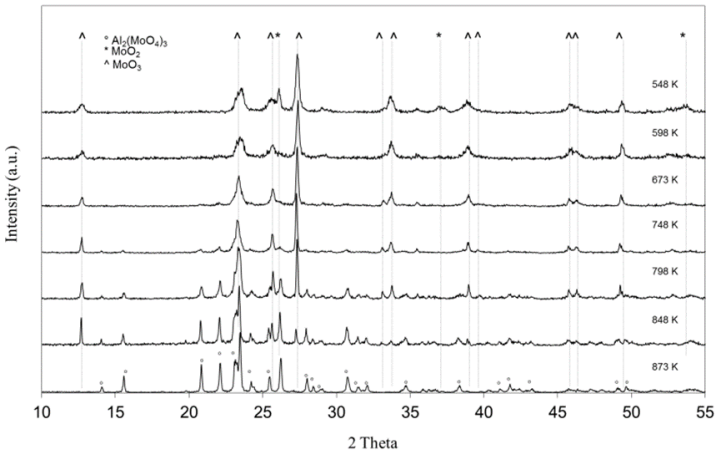


Figure 1. Evolution of the molybdenum species in function of temperature by XRD during thermal and oxidative regeneration of S-Mo-B catalyst.

Conclusions

The MoO_3 bulk catalyst resulted more active than MoO_3 powder, which may due to the acid-base properties of the alumina use as binder. The characterization suggests that insertion of hydrogen atoms into the lattice of MoO_3 leads to the formation of MoO_xH_y, which is the key step to generate the hydroisomerization activity. Also, it is concluded that change the nature and the amount of the binder used to prepare MoO_3 bulk catalyst offers a promising possibility to adjust the morphology of MoO_3 crystals in the alumina and, to some extent, its catalytic properties. Finally, the results of regeneration of the used catalysts by thermal oxidation enable to recuperate up to about 100 and 80 % of the catalytic activity to powder and bulk catalyst, respectively..

Acknowledgments

This work was supported by the Instituto Mexicano del Petróleo (D.00421).

References

1. V.M. Akhmedov & S.H. Al-Khowaiter. Catalysis Reviews, 49, 33-139 (2007).
2. M.J. Ledoux, P. Del Gallo, C. Pham-Huu & A.P.E. York. Catalysis Today, 27, 145-150 (1996).
3. E.A. Blekkan, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux & J. Guille. Industrial & Engineering Chemistry Research, 33, 1657-1664 (1994).

Nuevos y altamente eficientes catalizadores heterogéneos basados en LiAl para la producción de biodiesel.

José Luis García-Gutiérrez [1]*, Celia Marín Rosas [2], Rogelio Hernández-Suárez, [3] Luis Carlos Castañeda-López, [4] Federico Jiménez-Cruz [1]

[1] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Separación de Hidrocarburos. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México. [2] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Separación de Hidrocarburos. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México. [2] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Productos Químcos y Materiales. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México. [3] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Refinación de Hidrocarburos. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México. [4] Instituto Mexicano del Petróleo. Gerencia de Productos para la Transformación de Crudo Dirección de Tecnología de Producto. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730, CDMX, México.

**e-mail del autor de correspondencia: garciajl@imp.mx*

Introducción

El biodiesel es un combustible renovable, biodegradable y de combustión limpia que se puede usar en lugar de diésel de petróleo, el cual se puede producir mediante varios procesos, a saber: pirólisis, microemulsión, ozonización, ultrasonidos y transesterificación. Entre estos, la transesterificación de cualquier aceite vegetal o grasa animal, es decir, triglicéridos, ha sido ampliamente aceptada para aplicaciones industriales. En este contexto, la transesterificación a veces llamada alcoholisis es una reacción entre los triglicéridos y un alcohol en presencia de un catalizador químico o enzimático para producir glicerol y ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados (biodiesel).

El proceso de transesterificación del biodiesel puede ser catalizado por un catalizador homogéneo o heterogéneo con propiedades ácidas o básicas. El hidróxido de sodio y potasio se usa generalmente como catalizador básico homogéneo en la industria del biodiesel debido a su bajo costo y alta conversión en cortos tiempos. Sin embargo, para este tipo de catalizador, el proceso tiene algunos inconvenientes: a) Es intensivo en energía. b) El jabón se forma por neutralización de ácidos grasos libres y por saponificación de triglicéridos, que es un subproducto indeseable porque consume parcialmente el catalizador, disminuye el rendimiento de biodiesel y aumenta la viscosidad por formación de geles que complica las etapas de separación y purificación. c) Las aguas residuales alcalinas requieren tratamiento. Por lo tanto, estos inconvenientes afectan la economía del proceso. Además, hay varios factores que afectan la transesterificación: proporción molar de glicéridos a alcohol; temperatura y tiempo de reacción; contenido y tipo de triglicéridos; y agua. Los alcoholes que se pueden usar en la producción de biodiesel por transesterificación son metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico. Entre estos alcoholes, a menudo se usan metanol y etanol, mientras que el metanol es preferido en lugar del etanol debido a su bajo costo, polaridad y longitud de cadena más corta. Además, el metanol puede reaccionar rápidamente con los triglicéridos y solubilizar fácilmente el hidróxido de sodio y el metóxido de sodio.

Con el fin de reducir las desventajas de los catalizadores básicos homogéneos mencionados anteriormente, el presente trabajo describe los resultados obtenidos en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nuevos catalizadores heterogéneos basados en litio y aluminio, que muestran una alta actividad y selectividad para la producción de biodiesel a partir de la transesterificación de triglicéridos.

Metodologia experimental

Hidrólisis del hidruro de litio y aluminio (HLAH). Se colocan 70 mL de tetrahidrofurano anhidro en un matraz redondo equipado con agitador magnético, embudo de goteo con presión igualada, tubo de entrada de N_2 y condensador de Liebig. El matraz, con flujo de N_2 seco y agitación suave, se sumerge en un baño de agua con hielo. Por la parte superior del condensador y con ayuda de embudo de polvo, se agregan lentamente 14.7 g de $LiAlH_4$ manteniendo la temperatura por debajo de 5 °C. El $LiAlH_4$ adherido a las paredes del embudo y el condensador se lavaron en el matraz con 50 mL de tetrahidrofurano anhidro. Posteriormente, en un embudo de adición se cargó con 70 mL de una solución de agua desionizada-tetrahidrofurano (4: 3 vol.), la cual se agrega lentamente a la mezcla de reacción; similarmente, se agregan tres alícuotas de 50 mL de agua desionizada a la mezcla de reacción. Finalmente, se agrega una parte alícuota de 10 mL de agua desionizada a la mezcla. La adición de agua genera una suspensión blanca, que se usa para la síntesis de catalizadores basados en LiAl.

Síntesis de catalizador a base de LiAl. En un vaso de precipitados de 100 mL equipado con agitador magnético se adiciona 20 mL de suspensión HLAH y la cantidad requerida de ácido fosfórico (o sulfúrico) para obtener un 0,55% en peso de fósforo (o azufre) en base húmeda. A esta solución se agregan 4 g de gel de almidón y 8,5 g de montmorillonita K10 y se agita con una espátula; asimismo el material catalítico se modificó por incorporación de cationes de Ti y Mg. La pasta se extruye en

cilindros de 2 mm de diámetro, los cuales se secan a temperatura ambiente, a 120 ºC durante 3 h, y se calcinan a 350 ºC durante 4 h. Finalmente, los extruidos se trituran y tamizan a un rango de tamaño de partícula de 0.42-0.59 mm. El contenido de elementos en los catalizadores se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Evaluaciones de transesterificación. La transesterificación catalítica continua de aceite de palma a biodiesel se llevó a cabo en un microrreactor de lecho fijo en modo de flujo ascendente utilizando 30 mL de catalizador. Con el fin de favorecer las condiciones isotérmicas y mejorar el patrón de flujo, el catalizador se diluye con un volumen igual de alfa-alúmina. Así, una mezcla de metanol y aceite de palma en la relación molar de 18:1 se inyecta en el reactor, a 200 o 215 °C, LHSV de 0.5 h^{-1} y presión de 40 o 50 kg/cm^2. La primera evaluación se realiza a 200 °C y 40 Kg/cm2 durante 24 h, para obtener la estabilización; posteriormente, la temperatura y la presión se cambian a 215 °C y 50 Kg/cm^2 durante 12 h. El biodiesel se separa del glicerol por centrifugación a 1500 rpm durante 10 min. El biodiesel obtenido se destila a presión atmosférica, la fracción destilada en el rango de 60-120 °C se analizó mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para determinar el rendimiento de biodiesel, y el contenido de ésteres y la especiación de FAMES, respectivamente.

Resultados and discusión

En la Figura 1 se presentan los rendimientos obtenidos para la transesterificación de aceite de palma con metanol en reactor autoclave usando los catalizadores preparados. El catalizador HLPA-16 (Figura 2), por ejemplo, presentó en microreacción en continuo un rendimiento de biodiesel para la transesterificación de aceite de palma con metanol de 80-90 % a 200 °C para las primeras 20-30 h, el cual disminuyó a 70 % después de 60 h; a este tiempo de reacción un incremento de temperatura a 215 °C generó un rendimiento de 80 %, el cual nuevamente nuevamente disminuyó a aproximadamente 70 % después de 100 h de operación. Este comportamiento indica que la actividad del catalizador es bastante aceptable, sin embargo, su estabilidad debe ser mejorada. Similares resultados de actividad catalítica y caracterización de los materiales preparados, además de su discusión serán presentados en el congreso.

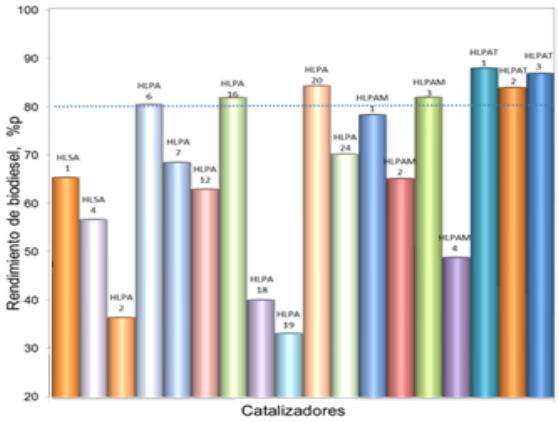


Figura 1. Rendimiento de biodiesel a partir de aceite de palma/metanol (18 rel. mol) en reactor autoclave a 200 °C, 40 Kg/cm^2 y 6 h, Con diferentes catalizadores.

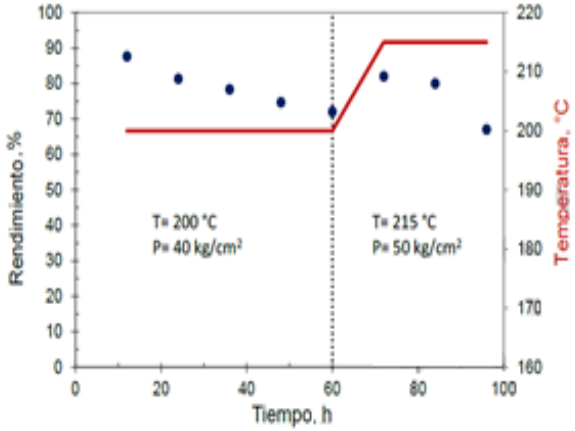


Figura 2. Rendimiento de biodiesel a partir de aceite de palma/metanol (18 rel. mol), con el catalizador HLPA-16, reactor en continuo y LHSV de 0.5 h^{-1}.

Conclusiones

Los resultados experimentales indican que es factible preparar catalizadores a partir de Al(OH)3-Li(OH) y ácido fosfórico para formular con cationes tales como Ti con los requerimientos de acidez, porosidad y morfología apropiadas para la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol. La caracterización de los catalizadores evidencia la importancia de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis en la actividad de tranesterificación.

Agradecimientos

Esta investigación fue soportada por el proyecto CONACYT-Instituto Mexicano del Petróleo: .Y-02001 (151834)

Referencias

1. T. Stedile, L. Ender, H.F. Meier, E.L. Simionatto & V.R. Wiggers. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 50, 92-108 (2015).
2. J. Xu, J. Jiang & J. Zhao. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 58, 331-340 (2016).
3. Y.M. Sani, W.M.A.W. Daud & A.R.A. Aziz. Applied Catalysis A: General. 470, 140-161 (2014).

Efecto de la relación C/N en la H_2-C_3H_8-RCS sobre catalizadores de Ag/γ-Al_2O_3 para los sistemas de control de las emisiones de motores diésel.

María E. Hernández-Terán[1], Gustavo A. Fuentes[1]*

[1] *Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, CDMX, México.*

**e-mail: gfuentes@xanum.uam.mx*

Introducción

Debido al calentamiento global generado por el incremento de las emisiones de CO_2 a la atmósfera se ha promovido el desarrollo de motores más eficientes que operan en exceso de oxígeno, tales como el diésel y de quemado pobre. Estos continúan produciendo NOx en concentraciones más bajas los cuales son responsables de la lluvia ácida y smog fotoquímico, además de problemas a la salud, por lo cual su transformación a N_2 es uno de los principales problemas a resolver [1]. Para reducir las emisiones de los motores estequiométricos a gasolina son utilizados los catalizadores (CCTV) los cuales son capaces de oxidar CO e HCs y reducir los NOx simultáneamente. Sin embargo en exceso de oxigeno su habilidad para reducir los NOx disminuye. Una de las técnicas para reducir los NOx bajo condiciones pobres es la reducción catalítica usando hidrocarburos (HC-RCS), donde los HCs no quemados son usados como reductores, lo cual disminuye el costo del sistema [1, 2]. En la última década se ha propuesto los catalizadores de Ag/alúmina para la RCS de NO debido a su alta actividad y estabilidad en presencia de SO_2 y H_2O [3]. Sin embargo estos catalizadores operan en una ventana de temperatura muy estrecha y no son activos a baja temperatura (150-400 °C). Una alternativa para reducir los NOx a baja temperatura es la adición de H_2 en la alimentación [4]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al evaluar el efecto de la relación C/N (0-26.5) y la actividad del catalizador de Ag/γ-Al_2O_3 en la H_2-C_3H_8-RCS en un amplio rango de temperatura y velocidad espacial típicos de los sistemas de control de motores diésel.

Metodología experimental

Se preparó un catalizador con 2 % p. de Ag por el método de impregnación. El catalizador fue secado a 110 °C por 12 h y fue calcinado a 600 °C por 3 h. La actividad del catalizador fue medida mediante un reactor tubular de cuarzo. La mezcla de alimentación a la entrada del reactor contenía 200 ppm NO, 0-1750 ppm C_3H_8, 1 % H_2, 3 % O_2, 6 % H_2O balance N_2. La velocidad espacial fue de 120,000 $cm^3 . g^{-1} . h^{-1}$. La temperatura del reactor fue incrementada desde 25 °C hasta 500 °C a 4 °C/min. La composición del gas de alimentación y de los productos fueron analizados por GC (Shimadzu GC-12A), en línea con un FTIR (Bruker Tensor 27) y un analizador de quimiluminiscencia NO-NOx (ECO PHYSICS CLD 70 S). El catalizador y el soporte fueron caracterizados por AA, DRX, BET, UV-Vis ex-situ, STEM y HRTEM.

Resultados and discusión

La Figura 1 y 2 (a y b) muestra el efecto del H_2 sobre la actividad y la selectividad del catalizador con 2 % p. de Ag/ γ-Al_2O_3 con diferentes relaciones C/N durante la H_2-C_3H_8-RCS. Al adicionar 1 % de H_2 disminuyó la temperatura de encendido por debajo de 100 °C. Con una relación C/N=0 se observó conversión en dos zonas. La primera a baja temperatura entre 80 y 180 °C (H_2-RCS) con alta selectividad a N_2 y la segunda por arriba de 180 °C donde el NO es convertido a NO_2. Cuando la relación C/N incrementó de 3.2 a 26.5 la conversión a temperaturas mayores de 180°C incrementa alcanzando hasta un máximo de 99 %, la formación de NO_2 decreció como resultado de un incremento en la disponibilidad del reductor. Fueron detectadas bajas concentraciones de N_2O (≤ 2 ppm) entre 120 y 300 °C. El área superficial específica fue de 173 y 179 m^2/g para 2 % p. de Ag/γ-Al_2O_3 and γ- Al_2O_3. Por DRX solo la reflexión de la γ-Al_2O_3 fue detectada en el catalizador calcinado. Los espectros de UV-Vis del catalizador calcinado muestran cuatro bandas de absorción a 240, 300, 356 and 450 nm correspondientes a la transición de los Ag^+, $Ag_n^{\delta+}$ y Ag_n^0 clústeres and Ag^0 nanopartículas. By STEM/HAADF fueron observadas partículas con tamaño promedio de 2.9 nm. Por HRTEM y la transformada de Fourier fueron identificados los planos del AgO, Ag_2O y Ag^0 nanopartículas.

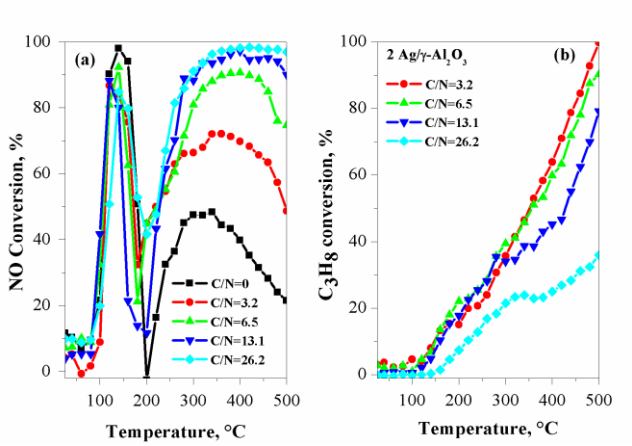


Figura 1. Efecto de la relación C/N en la H_2-C_3H_8-SCR sobre 2 % p. de Ag/γ-Al_2O_3. Conversión de (a) NO; (b) C_3H_8.

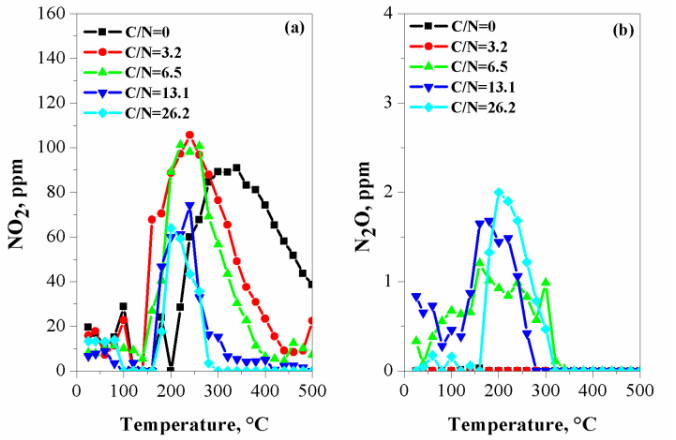


Figura 2. Formación of NO_2 (a) and N_2O (b) variando la relación C/N.

Conclusiones

El H_2 incrementa la actividad del catalizador de Ag-Alúmina en la RCS a baja temperatura (< 300 °C), el cual es el rango típico que se requiere para el control de los gases del escape de motores diésel. La temperatura de encendido fue menor a 100 °C. El incremento de la relación C/N mejoró el desempeño del catalizador esto como resultado de la disponibilidad del reductor para la reacción de reducción. El N_2 y el NO_2 fueron los principales productos de reacción, obteniendo alta selectividad a N_2 entre 140 y por arriba de los 380°C. La distribución de productos observados como función de la temperatura sugiere que la conversión de NO procede a través de la formación de especies superficiales que pueden formar NO_2 y son reducidos a N_2.

Agradecimientos

M. E. Hernández-Terán thanks CONACYT for a graduate scholarship. We acknowledge the financial support of CONACYT –through project CB-166363. We acknowledge the Central Laboratory of Electron Microscopy, UAMI, and the XRD Laboratory at the Chemistry Department, UAMI.

Referencias

1. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno, Catalyst, Shokubai, 32, 430 (1990).
2. W. Held, A. König, T. Richter, L. Pupper, SAE Paper 900496, 1990.
3. R. Burch, J. P. Breen and F. C. Meunier, Appl. Catal. B 39, 283 (2002).
4. S. Satokawa, Chem. Lett. 294 (2000).
5. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, and F. Berti, Appl. Catal. B: Environ. 18, 1 (1998).

Effect of the C/N ratio on the H_2-C_3H_8-RCS over Ag/γ-Al_2O_3 catalyst for diesel engine emissions.

María E. Hernández-Terán[1], Gustavo A. Fuentes[1]*

[1] *Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, CDMX, México.*

**e-mail: gfuentes@xanum.uam.mx*

Introduction

Concerns of global climate changes due to increasing anthropogenic CO_2 emissions, promote the development of fuel efficient combustion engines operated in excess oxygen, such as diesel and lean burn engines. These engines continue to produce NOx in lower concentrations which are responsible of acid rain and the town smog. These are the most serious world ecological problems [1]. For gasoline engines running under stoichiometric conditions, the three-way catalyst (TWC) is able to simultaneously oxidize CO and hydrocarbons (HC), and reduce nitrogen oxides (NOx). In presence of excess oxygen, however, its ability to reduce NOx is severely deteriorated. One available technique to reduce NOx under lean conditions is selective catalytic reduction using hydrocarbons (HC-SCR), where the (conventional or alternative) fuel is used as the reducing agent, which gives advantages in form of cost, implementation and user-friendliness [1, 2]. Over the last decade Ag/alumina has been considered to be promising catalyst for the SCR of NO because of their relatively high and durable activity in the presence of SO_2 and water [3]. However, the temperature window for NO reduction is narrow and they are not active at low temperature region (150-400°C). An alternative to reduce the NOx to low temperature is the addition of hydrogen in the feed [4]. In this work we present the results obtained with Ag/γ-Al_2O_3 catalysts tested with several C/N ratio (0-26) during the H_2-C_3H_8-RCS in ranges of temperatures and gas hourly space velocities typical of diesel engines.

Methodology

Ag/γ-Al_2O_3 catalysts containing 2 wt % Ag was prepared by impregnation method. The catalyst was dried at 110°C for 12 h and then calcined at 600°C for 3 h. The activity of synthesized catalyst was measured in a tubular quartz reactor. A feed gas mixture containing 200 ppm NO, 0-1750 ppm C_3H_8, 1% H_2, 3% O_2, 6% H_2O diluted in nitrogen as a balance gas. The space velocity was 120,000 $cm^3 . g^{-1} . h^{-1}$. The reactor temperature was raised from 25ºC to 500ºC at 4ºC/min. The compositions of the feed gas and product gas were analyzed by GC (Shimadzu GC-12A), on line with an FTIR (Bruker Tensor 27) and a chemiluminescence NO-NOx analyzer (ECO PHYSICS CLD 70 S). The catalyst and support calcined were characterized by AA, XRD, BET, UV-Vis ex-situ, STEM and HRTEM.

Results and discussion

The Figures 1 y 2 (a y b) shows the effect of H_2 addition on NO activity and selectivity over 2 wt % Ag/γ-Al_2O_3 with different C/N ratio during H_2-C_3H_8-RCS With 1 % of H_2 we observed lowers NO light-off to below 100°C. With C/N=0 there was conversion in two zones. The first at low temperature between 80 and 180°C (H_2-SCR) with highest selectivity to N_2, and a second one above 180ºC where NO is converted to NO_2. When the ratio C/N increased from 3.2 to 26.5 the NO_2 formation decreases reaching high selectivity to N_2 being obtained around 140ºC and above 300ºC. This is due to the availability of the reductant. N_2O is detected in only small amounts (≤2 ppm) between 120 and 300°C. The specific surface area was 173 and 179 m^2/g for 2 wt.% Ag/γ-Al_2O_3 and γ- Al_2O_3, respectively. Only the reflections of Al_2O_3 were detected on 2 wt.% Ag/γ-Al_2O_3 after calcination by XRD. The UV-Vis spectra of calcined Ag/γ-Al_2O_3 showed four absorption bands at 240 nm, 300 nm, 356 nm and 450 nm corresponding at Ag^+ transition, $Ag_n^{\delta+}$ clusters, Ag_n^0 clusters and metallic silver nanoparticles. By STEM/HAADF was observed particles with average diameter of 2.9 nm. AgO, Ag_2O and Ag^0 nanoparticles was observed by HRTEM.

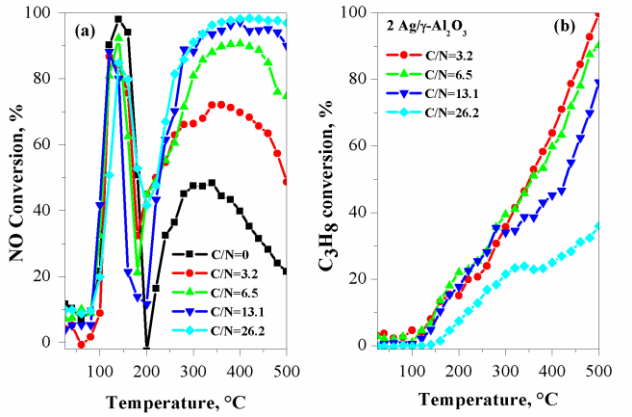


Figure 1. Effect of C/N ratio on H_2-C_3H_8-SCR over 2 wt. % Ag/γ-Al_2O_3. (a) NO conversion; (b) C_3H_8 conversion.

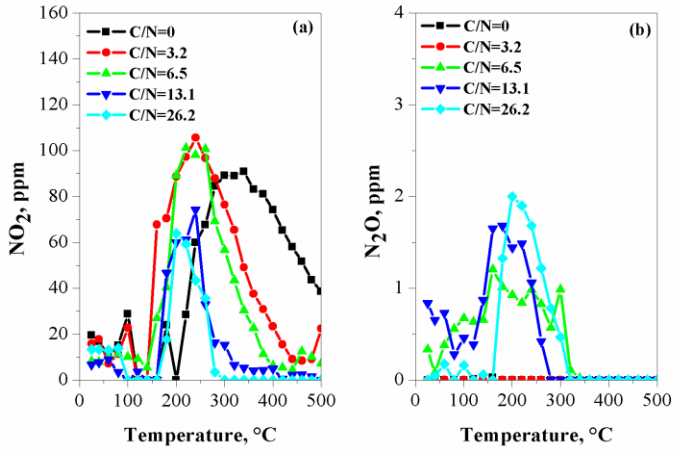


Figure 2. Formation of NO_2 (a) and N_2O (b) varying C/N ratio.

Conclusions

Hydrogen increases the activity of Ag-alumina catalysts at low temperature (< 300°C) typical of exhaust gases from diesel and other lean burn. The light-off temperature was below 100°C under high SV conditions. The increase in the C/N ratio improves the performance of the catalyst. N_2 and NO_2 are the main competing products, with the highest selectivity to N_2 being obtained around 140ºC and above 380ºC. The product distribution observed as a function of temperature suggests that the conversion of NO proceeds through the formation of surface species that may form NO_2 or be reduced to N_2.

Aknowledgements

M. E. Hernández-Terán thanks CONACYT for a graduate scholarship. We acknowledge the financial support of CONACYT –through project CB-166363. We acknowledge the Central Laboratory of Electron Microscopy, UAMI, and the XRD Laboratory at the Chemistry Department, UAMI.

References

1. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno, Catalyst, Shokubai, 32, 430 (1990).
2. W. Held, A. König, T. Richter, L. Pupper, SAE Paper 900496, 1990.
3. R. Burch, J. P. Breen and F. C. Meunier, Appl. Catal. B 39, 283 (2002).
4. S. Satokawa, Chem. Lett. 294 (2000).
5. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, and F. Berti, Appl. Catal. B: Environ. 18, 1 (1998).

Estudio de la actividad y selectividad de catalizadores Pt/Al_2O_3-CeO_2 y $PtSn/Al_2O_3$-CeO_2 en la hidrogenación del citral.

Marisol Domínguez-Cruz[1], Hugo Pérez-Pastenes[1*], Juan Carlos Piña-Victoria[2], Ignacio René Galindo-Esquivel[3], Tomás Viveros-García[2*]

[1] Facultad de ciencias químicas, Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos, Av. Universidad Km 7.5, Coatzacoalcos, Veracruz, 96538, MÉXICO. [2] Área de Ingeniería Química, IPH, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa; Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, D.F., 09340, MÉXICO. [3] Universidad de Guanajuato. División de Ciencias Naturales y Exactas. Noria alta S/N, Col. Noria Alta 36050. Guanajuato, Guanjuato. México

** huperez@uv.mx; tvig@xanum.uam.mx*

Introducción

El citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal), uno de los químicos finos más estudiados en la actualidad, posee tres sitios posibles de hidrogenación: un grupo carbonilo, un enlace C=C conjugado con el grupo carbonilo y un enlace aislado C=C [1]. En la red de hidrogenación del citral se producen varios componentes, los alcoholes insaturados de valor para el sector industrial (e.g. geraniol, nerol, citronelol) y los llamados productos no deseados (e.g. citronelal, 3-7-dimetil-octanol). La hidrogenación del C=O es termodinámicamente menos favorecida que la hidrogenación de los enlaces C=C, por lo que una línea de investigación ha estado enfocada a la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo para producir los alcoholes insaturados [1] con la minimización de productos no deseados. La probabilidad de hidrogenar el enlace C=C o C=O de los aldehídos α, β-insaturados, el cual gobierna la selectividad final hacia los alcoholes insaturados, depende críticamente del modo de adsorción de la molécula en los sitios activos y en la estructura electrónica de la superficie [2]. Existe una clasificación de algunos metales según su selectividad hacia alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos α, β- insaturados: Ir > Pt > Ru > Rh > Ni [3]. La alúmina tiene dos propiedades muy importantes: la alta área superficial y la porosidad abierta, los cuales permiten una alta dispersión de la fase metálica en los catalizadores [4]. Por otra parte, se ha utilizado Mg y Ce como promotores en la hidrogenación de citral. El aumento observado en la actividad catalítica se atribuyó a la inhibición de reacciones laterales, que se traducen en una disminución en la competencia de sitios activos entre el reactivo y los productos; la selectividad fue atribuida a la creación de defectos superficiales y especies reducidas de CeO_2 después de un tratamiento de reducción. Dichos sitios se asocian a la existencia de estados de polarización en la superficie del catalizador [5]. Muchas investigaciones de hidrogenación hacia este tipo de moléculas trabajan con sistemas catalíticos donde se agrega un segundo metal a la fase activa, modificando propiedades electrónicas y morfológicas de las partículas metálicas. Por ejemplo, Scelza y col. mostraron una alta selectividad hacia alcoholes insaturados, con una formación de isopulegol y mentol utilizando catalizadores bimetálicos PtSn/C [6]. En este trabajo se estudia un doble efecto sobre la actividad y selectividad del Pt, agregando ceria en la alúmina como soporte, y uitlizando Sn como promotor catalítico.

Metodología

Se sintetizaron los soportes catalíticos: A, AC2, AC5, AC10 y AC20 (Al_2O_3 con 0, 2, 5, 10 y 20 wt% CeO_2), por el método sol gel a partir de un precursor de tri-sec-butoxido de aluminio. El Pt y las aleaciones Pt/Sn en fase activa se obtuvieron a partir de precursores de ácido hexacloroplatínico, el llenado de poro en los soportes se efectuó a partir de impregnación húmeda incipiente y co-impregnación. Los catalizadores se caracterizaron por DRX, TPR, y XPS. Para realizar las reacciones de hidrogenación del citral los sistemas se sometieron a una reducción en presencia de H_2 a una temperatura de 500°C durante 240 minutos. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr modelo 4943 de 450 ml con inyección de 1.4 MPa de H_2, a 100 °C de temperatura de reacción y agitación de 1000 rpm con una duración total de reacción de 180 minutos. El análisis de las reacciones se realizó en un cromatógrafo de masas Agilent Technologies modelo 68901N.

Resultados y discusión

Primero, se estudió la influencia de la variación del porcentaje de ceria en la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación del citral y se comparó con el sistema catalítico base: Pt/Al_2O_3. Los soportes con alto contenido de ceria presentaron una mayor actividad catalítica: Pt/AC5 (48%), Pt/AC10 (77%), Pt/AC20 (68%), lo cual se puede atribuir al fenómeno de cubrimiento de las partículas de metal por óxido de cerio parcialmente reducido [7] y la consiguiente creación de nuevos sitios activos en la interfase metal-soporte efectivos para la activación del enlace carbonilo (C=O), ya que en general estos soportes cuentan con el efecto SMSI (Interacción fuerte metal-soporte), modificando la estructura del metal y aumentando la selectividad hacia los alcoholes insaturados hasta un 30% más que el sistema mono-metálico. Posteriormente, se realizó la modificación de la fase activa al sistema, añadiendo Sn para evaluar su contribución como promotor en la actividad y selectividad hacia la producción de los alcoholes insaturados. Se estudiaron tres relaciones molares de Pt-Sn: 0.5:1, 1:1, 1.5:1, las cuales fueron soportadas en Al_2O_3-CeO_2 (0,2,5,10 y 20%wt cerio). La hidrogenación del enlace C=O aumentó produciendo hasta un 60 % más de alcoholes con el sistema PtSn1:1/AC10 al compararla con el sistema de referencia Pt/Al_2O_3.

En la Figura 1 se muestra la comparación de la actividad catalítica con carga de ceria 10%wt y PtSn1:1. Se observa que los sistemas catalíticos presentan el siguiente orden en la conversión de citral: Pt/ Al_2O_3-CeO_2 >Pt-Sn/Al_2O_3-CeO_2 >Pt-Sn/Al_2O_3 > Pt/Al_2O_3. La adición de ceria aumenta la conversión de citral de 44% con Pt/Al_2O_3 a 77% con Pt/Al_2O_3-CeO_2 y de 55% con Pt-Sn/Al_2O_3 a 69 % con Pt-Sn/Al_2O_3-CeO_2. La adición de Sn en la relación 1:1 incrementa la conversión de citral usando como soporte alúmina de 44 a 55 %; sin embargo, en los soportes con ceria, la adición de estaño presenta un ligero decremento con respecto al Pt-Sn pasando de 77 a 69 %. Así, el catalizador más activo en la hidrogenación del citral fue el Pt/AC10 (10%wt).

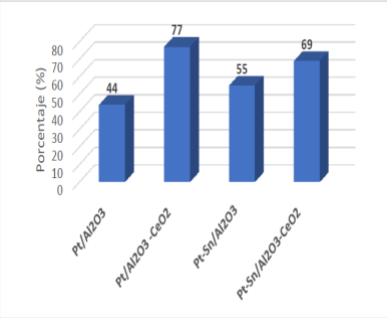


Figura 1. Actividad catalítica en sistemas con 10%wt CeO2 y PtSn1.0.

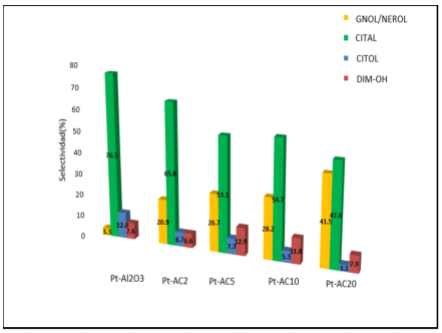


Figura 2. Selectividad con los sistemas monometálicos(Pt) al min 180.

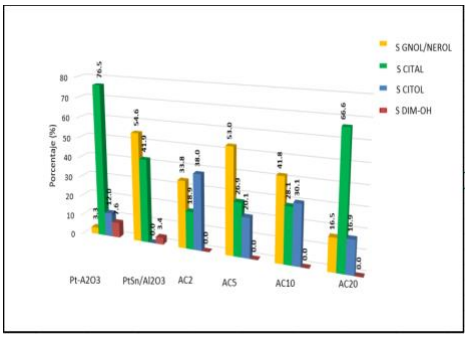


Figura 3. Selectividad con los sistemas bimetálicos (relación PtSn 1.0) al min 180.

En la Figura 2 y 3 se observa que el sistema Pt/Al_2O_3 es altamente selectivo hacia el enlace C=C obteniendo un 77% de citronelal. En la Figura 2 se observa que al incrementar la cantidad de ceria la selectividad hacia el citronelal disminuye hasta un 30%, aumentando la obtención de alcoholes insaturados; explicado por los posibles efectos que el óxido mixto realiza en el soporte como se observa en los resultados de TPR, donde se muestra que conforme se aumenta la concentración de ceria también lo hacen las temperaturas de reducción y los picos de consumo de H_2 por la posible reducción conjunta entre el Pt y Ce. En ese sentido, algunos reportes de microscopía electrónica [7,8,9], han demostrado que las partículas de óxidos parcialmente reducidas son capaces de migrar desde el soporte a la superficie metálica cubriéndola, promoviendo la formación de sitios Pt-CeOx, lo que puede generar una perturbación electrónica en el metal afectando la interacción del Pt con el enlace de la molécula del citral C=C, favoreciendo la selectividad hacia los alcoholes insaturados. La Figura 3 muestra que al adicionar estaño, los sistemas se comportaron en el siguiente orden respecto a la formación de los alcoholes insaturados ($S_{GNOL/NEROL}$ + S_{CITOL}): PtSn1:1/AC2 ≅ PtSn1:1/AC5 ≅ PtSn1:1/AC10 > PtSn1:1/AC20. La hidrogenación del enlace C=O aumentó produciendo hasta un 60 % más de alcoholes con los sistemas PtSn1:1/AC(2,5,10) en comparación con el sistema de referencia Pt/Al_2O_3, además que, en los sistemas Pt-Sn/Al_2O_3-CeO_2 no se observa la formación del alcohol saturado 3-7-dimetil-octanol, el cuál es un producto no deseado que se produce en los otros sistemas. Estos resultados favorables se atribuyen a la interacción que se dio entre las especies, tal como se indica en los resultados obtenidos por XPS, en donde se observó que cuando los catalizadores son sometidos a un tratamiento térmico en H_2, provoca la posible generación de aleaciones entre el platino y el estaño metálico. Además, la presencia de cerio modifica la interacción Sn-Al_2O_3 ejerciendo un efecto adicional de estabilización de las especies oxidadas de estaño, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [10].

Conclusiones

El sistema catalítico Pt/Al_2O_3 muestra actividad hacia el enlace C=C favoreciendo la formación del citronelal. En cambio, para los sistemas Pt/Al_2O_3-CeO_2 se encontró que al aumentar la cantidad de ceria en el soporte provoca un cambio en las características del platino, aumentando la actividad catalítica y la selectividad hacia los alcoholes insaturados. Así, la influencia conjunta de Ce y Sn que se obtiene el sistema catalítico (PtSn1.0/AC10) potencializa los resultados hacia una conversión del 69% y una selectividad total hacia los alcoholes insaturados del 72%, incrementado significativamente la productividad de los alcoholes insaturados deseados, respecto al sistema Pt/Al_2O_3.

Bibliografía

1. F. Delbecq & P.Sautet. Journal of Catalysis,152, 1995.
2. P. Gallezot & D. Richard, Catalysis Review, science and engineering ,40, 1998.
3. V. Ponec. Applied Catalysis A: General,149, 1992.
4. S.B. Garofalini. Catalysis letters, 25, 1994.
5. B.B. Bachiller, I.R. Rodríguez. & A.G. Ruíz. Applied Catalysis A: General, 2015, 2001.
6. M.J. Irene, S. R. de Miguel, C. S. M. de Lecea, A. L. Solano. & O.A. Scelza. Applied Catalysis A: General, 281, 2005.
7. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A Pérez & J.M. Pintado, Catalysis Today, 50. 1999.
8. S. Bernai, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. López Cartes, J. A. Pérez & J. M. Pintado, Catalysis Today, 77, 2003.
9. A. K. Datye, D. S. Kalakkad, M. H. Yao & D. J. Smith, Journal of Catalysis, 155, 1995.
10. G.A. Montes, A.B. Bonilla, Y.M. Peña, J.I. Barbosa, J.L. García & D.R. Acosta, Journal of Catalysis, 219, 2003.

Catalizadores soportados (Co/SBA-15 y Co-Ru/SBA-15) modificados con K para la Síntesis de Fisher-Tropsch

Julieta Magdalena Soto Vázquez[1], Hermicenda Pérez Vidal[1], María Antonia Lunagómez Rocha[1], Trino Armando Zepeda Partida[2]

[1]*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB, Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Carr. Cunduacán-Jalpa Km. 1 Col. La Esmeralda, CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.*

[2]*Centro de Nanociencias y Nanotecnología CNyN-UNAM, Departamento de Nanocatálisis, Km. 107 Carr. Tijuana-Ensenada C.P. 22860 Ensenada, Baja California México.*

**e-mail del autor de correspondencia:* iq.jm.sv@hotmail.com

Introducción

La creciente demanda de energía, el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles aunado a las exigentes regulaciones ambientales que cada vez son más estrictas, ha llevado a la búsqueda y desarrollo de nuevas tecnologías, y la optimización de los procesos actuales para producir combustibles limpios. La Síntesis Fisher-Tropsch (SFT) es un proceso catalítico en el que se hace reaccionar un gas de síntesis (mezcla de CO y H_2) en presencia de un catalizador para obtener una amplia gama de hidrocarburos o productos químicos. Los productos de hidrocarburos SFT son combustibles de alta calidad libres de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos, que pueden cumplir fácilmente con los requisitos de regulación ambiental (1). El control de selectividad es uno de los desafíos clave en la investigación sobre la SFT, no es sencillo obtener una fracción de hidrocarburos de un peso molecular determinado, sino un intervalo de hidrocarburos del metano a ceras con diferentes pesos moleculares, el proceso se puede ajustar para obtener una mayor selectividad hacia ciertos hidrocarburos de interés, mientras se reduce la distribución del punto de ebullición (2). El objetivo del trabajo fue sintetizar un catalizador con alta actividad y selectividad hacia la formación de compuestos más pesados utilizando Co y Ru soportados en SBA-15 modificada con K en 3, 6 y 9% en peso, que permita regular el control de ciertas propiedades estructurales de los sólidos con el propósito de focalizar la producción hacia determinados hidrocarburos, la adición de K al soporte junto con los activos metálicos combinados se espera aumente la selectividad y actividad catalítica del proceso, mejore la estabilidad, la dispersión del metal activo, se generen más sitios activos al aportar basicidad a la superficie ácida del soporte para la hidrogenación del carbono.

Metodología Experimental

La síntesis de SBA-15 se realizó variando lo reportado previamente en la literatura [3]: se mezcló Pluronic 123 ($C_3H_6O.C_2H_4O$), agua destilada, HNO_3 (0.5M), Tetraetil-Ortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$) y KNO_3 como sal precursora de K. Los soportes obtenidos se calcinaron a 500°C durante 6 horas usando una rampa de 2°C/min (soporte de referencia) y 10°C/min para los soportes modificados con K. Se procedió a impregnar a volumen de poro las sales precursoras de los metales activos: $Co(NO_3)_2.6H_2O$ y $RuCl_3.H_2O$. Los catalizadores se calcinaron a 400°C en una rampa de 2 °C/min durante 2 horas a flujo de aire. La reacción de SFT se llevó a cabo a 220 °C y 2 MPa de presión en un reactor de microflujo con una relación molar H_2/CO 2:1. Los catalizadores se redujeron in-situ a 400 °C por 2 horas con una rampa de 10 °C/min en 60 mL/min de H_2. El análisis de cromatografía de gases en línea se realizó durante la reacción para determinar la actividad y selectividad (fracción molar) hacia los hidrocarburos C_1 (metano) y C_{5+}. El análisis morfológico y estructural se realizó por Fisisorción de N_2, DRX, SEM, TEM, UV-vis y FTIR, el contenido de K se calculó mediante AAS.

Resultados y Discusión

El área específica (S_{BET}) de los soportes y catalizadores, se determinó a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 junto con diámetro medio de poro (Dp), los resultados se muestran en la Tabla 1. Se obtiene isotermas Tipo IV con un ciclo de histéresis H1 característicos de los materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación IUPAC (3).

Tabla 1. Propiedades texturales las muestras.

Muestra	S_{BET}	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
SBA-15	866	0.832	8.5
Co20/SBA-15	438	0.445	8.4
Co20-Ru1/SBA-15	427	0.446	8.4
Soportes modificados con K			
SBA-15K3	66	0.12	23
SBA-15K6	69	0.183	24
SBA-15K9	23	0.023	6

Se observó en DRX (Figura 1) como única fase cristalina el óxido de cobalto (O= Co_3O_4) en los catalizadores, con picos representativos a 31.1°, 36.7°,44.6°, 59.2° y 65.2° en el ángulo 2θ (4).

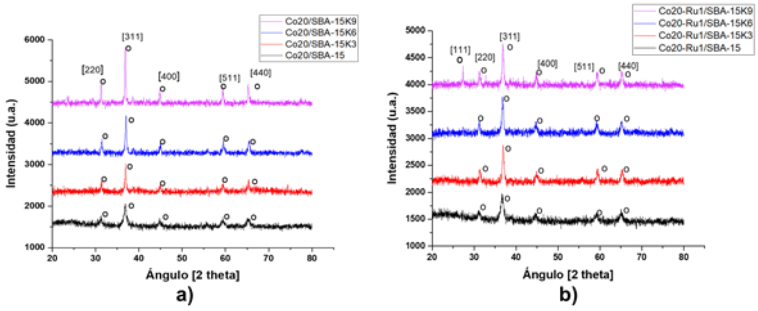


Figura 1. DRXs de: a) Co20/SBA-15 y b) Co20-Ru1/SBA-15 pura y modificada con K.

Por medio de MEB y MET se confirma la morfología del soporte y catalizadores modificados con K típica de la sílice mesoporosa ordenada SBA-15. El comportamiento de los catalizadores durante la reacción se muestra en la Figura 2. La selectividad se tomó a 60 horas de reacción, ya que lo catalizadores alcanzaron la estabilidad en la conversión.

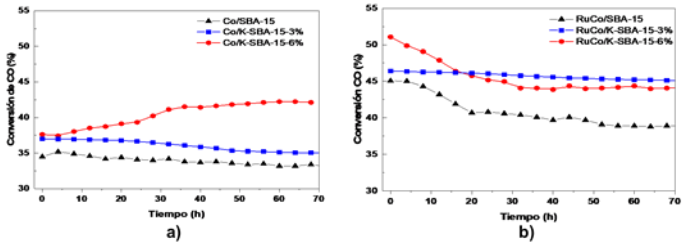


Figura 2. Actividad catalítica de: a) Co20/SBA-15 y b) Co20-Ru1/SBA-15, pura y modificada con K.

Conclusiones

El catalizador con mayor grado de conversión de CO fue el Co20-Ru1/SBA-15K3. Los catalizadores modificados con K dieron mayor conversión de CO, mayor selectividad a C_{5+} y menor selectividad al CH_4, al tiempo que mejoran la selectividad a hidrocarburos de mayor peso molecular.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) y CONACYT. Número de proyecto: 496066.

Referencias

1. Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang. Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. ChemCatChem. 2(9):1030–58. 2010.

2. M. Coronel-García, A.I. Reyes de la Torre, J.A. Melo-Banda, A.L. Martínez-Salazar, R. Silva Rodrigo, N. P. Díaz Zavala et al. Study of Co, Ru/SBA-15 type materials for Fischer-Tropsch synthesis in fixed bed tubular reactor: I. Effect of the high Ru content on the catalytic activity. Int J Hydrogen Energy. 40(48):17264–71. 2015.

3. M. Muttakin, S. Mitra, K. Thu, K. Ito, B.B.Saha. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. Int J Heat Mass Transf [Internet]. 122:795–805.2018. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107.

4. V.Vosoughi, A.K. Dalai, N.Abatzoglou, Y. Hu. Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer-Tropsch synthesis. Appl Catal A Gen [Internet]. 547:155–63. 2017. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.032.

Actividad catalítica de las nanopartículas de Paladio y Rutenio soportadas en SBA-15 en proceso de hidrotratamiento

Serafín García Hernández[1*], Hermicenda Pérez Vidal[2], María A. Lunagómez R.[3], Trino A. Zepeda Partida[4]

[1, 2, 3] *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, DACB, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.*
[4]*ININ-UNAM, Carr Tijuana-Ensenada km107, C.I.C.E.S.E., 22860 Ensenada, B.C.*
**seragarciahz@gmail.com*

Introducción

En el área de la catálisis heterogénea, se han llevado a cabo en los últimos años investigaciones y aportaciones que han dejado a los investigadores con amplias expectativas. Dentro de esta área se encuentran los catalizadores, que permiten modificar las velocidades de reacción en procesos catalíticos, además, sus aplicaciones van desde la degradación de ciertos compuestos aromáticos hasta la conversación de biomasas. Estas propiedades catalíticas dependen de los tipos de soportes que se utilicen para los catalizadores, ya sean modificados o puros y de los metales que se utilicen para la impregnación. En este trabajo se reporta el comportamiento de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de rutenio (Ru) y paladio (Pd) soportado en SBA-15. Se caracterizaron los catalizadores mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno (Área BET), TPR-H2, TPD-H2, DRXs, MEB y HR-MET. Se determinó la actividad catalítica de los catalizadores en la conversión de naftaleno para la obtención de Cis y Trans decalina mediante el proceso de hidrotratamiento.

Metodología experimental

Para la síntesis del soporte mesoporoso tipo SBA-15 se utilizó el método Sol-Gel, descrito por Dongyuan Zhao, et al. [1] Para sintetizar el soporte se utilizó el agente director de estructura, conocido como Pluronic 123, ácido nítrico 0.5M, agua destilada y TEOS (Tetraetileno ortosilicato) como fuente de sílice. Se colocó en una parrilla un vaso de polipropileno en baño maría y con ayuda de un agitador magnético se mezcló el pluronic 123, el ácido nítrico y el agua destilada por aproximadamente cuatro horas a 600 rpm a una temperatura de 37 °C hasta disolver el pluronic, para posteriormente agregar el TEOS y dejar en agitación por 24 horas. Transcurrido las 24 horas se llevó a proceso hidrotérmico en una estufa a 80 °C por 72 horas; se llevó a cabo el lavado, filtrado y secado de la muestra para después ser llevado a calcinado utilizando una rampa de 2 °C/min por 6 horas a 500 °C.

Los catalizadores monometálicos, así como los bimetálicos se obtuvieron usando el método de impregnación a volumen de poro, el cual consiste en diluir las sales precursoras de los metales en 5 ml de agua destilada para después, con ayuda de un gotero ir humedeciendo el soporte de la manera más uniformemente posible. Posteriormente se llevó a secado en una estufa a 120 °C por aproximadamente 18 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente para luego ser llevado a proceso de calcinación, y posteriormente hacer la oxidación con flujo de aire utilizando una rampa de 2 °C/ min por 4 horas a 500 °C y finalmente la reducción con flujo de hidrógeno utilizando una rampa de 1 °C/min por 4 horas a 400 °C para así poder obtener los catalizadores activados. Las sales precursoras a utilizar fueron: $RuCl_3.H_2O$ y $Pd(NO_3).2H_2O$.

Resultados y discusión

La caracterización por DRX´s a bajo ángulo de la SBA-15 (Fig. 1) indica picos a 0.63°, 1.12° y 1. 29º que corresponden a los planos (100), (110), (200) respectivamente, características de una estructura hexagonal en 2D (*p6mm)* propia de materiales mesoporosos [2-5] y, la Figura 2 muestra la DRX a alto ángulo donde vemos un pico los 23° característico de la SBA-15.

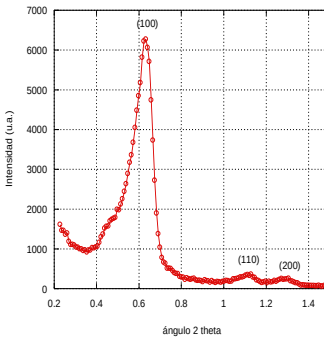


Figura 1. DRXs de SBA-15 a bajo ángulo.

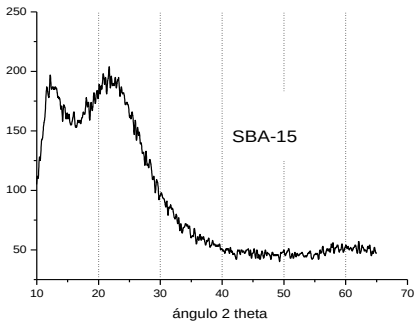


Figura 2. DRXs de SBA-15 a alto ángulo.

En la Figura 3, se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del material Ru1/SBA-15. El área específica S_{BET} de Ru1/SBA-15 fue de 835.32 m^2/g, el diámetro de poro 5.7 nm y el volumen de poro de 0.97 cm^3/g. Se observa una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, presentando un ciclo de histéresis H1 característico de sólidos mesoporosos y una distribución unimodal estrecha de tamaño de poro. Los resultados de Pd (0.5, 1 y 1.5 % en peso) muestran (Figura no mostrada) que el área S_{BET} disminuye ligeramente al aumentar el porcentaje del metal.

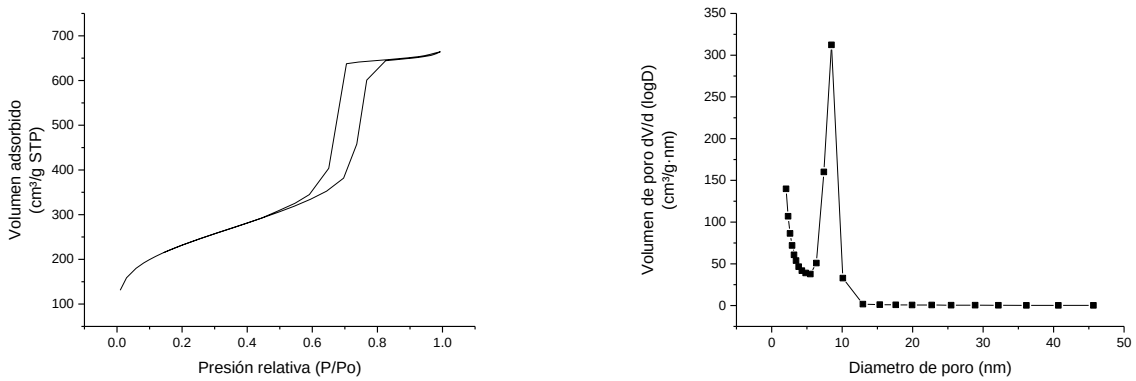


Figura 3. Isoterma adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de Ru1/SBA-15.

Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) indican una morfología de conos y bastones típicas de la SBA-15 y al incorporar el metal (Pd, Ru) no se observan cambios macroscópicos y, por microscopia electrónica de trasmisión (HR-MET) el Pd se observa en general fuera de la boca de los poros lo que coincide con lo reportado con otros autores [6-9].

Conclusiones

Por Difracción de Rayos X a bajo ángulo se comprobó que se tiene un material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 con ordenamiento estructural en dos dimensiones (*p6mm*), con elevada área específica y distribución estrecha de poros. La incorporación de Ru (15) y Pd (0.5, 1.0, 1.5 %) en la red del silicato mesoporoso no afectó sus propiedades texturales, conservándose la estructura hexagonal y morfología característica del material. Estos son materiales son prometedores en la conversión de naftaleno para la obtención de Cis y Trans decalina mediante el proceso de hidrotratamiento.

Referencias

1. D. Zhao, Q. Huo, G. D. Stucky. Science, 279, 548 (1998).
2. H. Wang, C. Liu, Applied Catalysis B: Environmental 106, 672 (2011).
3. B. Sun, L, Li, Z. Fei, S. Gu, P. Lu, W. Ji, Microporous and Mesoporous Materials 186, 14 (2014).
4. P. Kaminski, M. Ziolek, Journal of Catalysis 312, 249 (2014).
5. S. Lestari, P. Mäki, K. Eränen, J. Beltramini, G.Q. Max, D.Y. Murzin, Catalysis Letters 134, 250 (2010).
6. M. Mesa, L. Sierra, J. L. Guth, Microporous and Mesoporous Materials 112, 338 (2008).
7. L. Chen, Y. Meng Wang, Ming-Yuan He, J. Porous Mater 18, 211 (2011).
8. J. Liu, C. Li, Q. Yang, J. Yang, C. Li, Langmuir 23, 7255 (2007).
9. H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A.K. Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Schlögl. J. Am. Chem. Soc. 126, 7440 (2004).

Estudio de hidróxidos de doble capa como catalizadores en la reacción de electro-oxidación del agua

D. Yong[1], R. Valdez[1], A. Olivas[1]*

[1] *UNAM, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, km. 107 Carr. Tijuana-Ensenada, C.P. 22860, Ensenada, B.C., México.*

**aolivas@cnyn.unam.mx*

Introducción

A partir de 1972, con el trabajo pionero sobre la disociación del agua por Fujishima y Honda[1], un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica ha sido realizado para obtener catalizadores para las principales reacciones de la fotosíntesis artificial (oxidación del agua y reducción de CO_2), especialmente para la reacción de oxidación del agua (WOR). [2] Los hidróxidos de doble capa (LDH) también denominados arcillas aniónicas, las cuales tienen una estructura laminar basada en el mineral brucita [$Mg(OH)_2$] son compuestos por capas dobles de metales di- y tri-valentes, cada uno de estos metales es coordinado de manera octaédrica por 6 aniones hidroxilo. Al sustituir parcial e isomórficamente iones Mg^{2+} por Al^{3+} se genera un residuo de carga eléctrica positiva y para contrarrestar dicha carga se intercalan entre laminas contraiones (CO_3^{2-}, NO^{3-}, Cl^-, entre otros) dando lugar al mineral hidrotalcita. Los hidróxidos de doble capa también son llamados compuestos tipo hidrotalcita, y su fórmula química general es: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{(x)}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{(x/n)}\cdot mH_2O$ donde "A^{n-}" es el contraión de carga "n", "M^{3+}" es el catión que sustituye parcialmente al catión divalente por una cantidad "x" y "m" es la cantidad de moléculas de agua adsorbidas en la parte interlaminar del hidróxido de doble capa[3]. Estos materiales son particularmente activos en condiciones alcalinas en comparación con los medios neutros y ácidos. La dificultad de llevar a cabo la oxidación del agua es debido a que es una reacción que involucra la transferencia de 4 electrones según la reacción: $2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$, lo cual se ve reflejado como un alto sobrepotencial para realizar dicha reacción. En este estudio se diseñaron una serie de LDHs trimetálicos a base de metales de transición, se caracterizó química, morfológica y estructuralmente, y se evaluaron las propiedades electrocatalíticas para la WOR.

Metodología experimental

En general, la síntesis de los LDHs se llevó a cabo mediante el método de co-precipitación asistida por urea, en un matraz de dos bocas, equipado con un condensador de reflujo. Se disolvieron 100 mmol de urea, 10 mmol de metales divalentes y 4.28 mmol de metal trivalente, en 100 mL de H_2O destilada formando una solución homogénea, la cual fue sometida a calentamiento durante 8 h con agitación moderada a 90 °C. Al final de la reacción las soluciones presentaron un pH=9 y se dejaron añejar durante 13 h a una temperatura de 65 °C, posteriormente se recuperaron los productos para después ser lavados 3 veces con agua ultra pura y centrifugados a 5000 rpm durante 30 min. Por último, los materiales fueron secados en un horno desde 25 hasta 100 °C con una rampa de temperatura de ~1.2 °C·min^{-1}, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvieron durante 16 h para posterior su almacenamiento.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una solución acuosa de KOH 1 M como electrolito (pH=14) y se utilizó un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. Se prepararon tintas catalíticas con los LDHs para depositarse sobre el electrodo de trabajo y así realizarse las pruebas electroquímicas. La preparación de la tinta consistió en mezclar 3 mg de catalizador, 300 μL de isopropanol, 90 μL de Nafión® y 1.5 mg de carbón vulcan que se sonicaron durante 30 min. Al final se añadía 1.84 μL de la tinta al electrodo y se dejaba secar por al menos 2 h a condiciones normales. La carga del catalizador resultante fue de aproximadamente 0.2 mg de catalizador por cm^2.

Resultados y discusión

En la Figura 1a) se observa que los materiales presentan los planos característicos de los hidróxidos de doble capa a 11.5° (003), 23.5° (006), 34.0° (101), 34.9° (012), 39.6° (015), 46.7° (018) y 60.0° (110) aproximadamente. Los difractogramas de estos materiales concuerdan con la estructura de la hidrotalcita (ICDD: 70-2151). Se aprecia en la Figura 1b) que la actividad electrocatalítica (cuando la corriente cambia abruptamente) aumenta en el siguiente orden: M7>M2>M5>M1>M4, cuyas composiciones y sobrepotenciales se enlistan en la Tabla 1. De esta tabla se observa que los materiales que contienen Zn tienen un efecto negativo (baja el sobrepotencial) en la electro-catálisis de esta reacción. Por otra parte, es importante resaltar que el material que presenta mayor actividad electrocatalítica es el M7, el cual contiene Ga en su estructura, dicho aumento en la actividad electrocatalítica podría deberse a la generación de puentes M–O–M (metal–oxígeno–metal) entre centros metálicos los cuales se ha demostrado ser retardadores de la recombinación electrón-hueco[4].

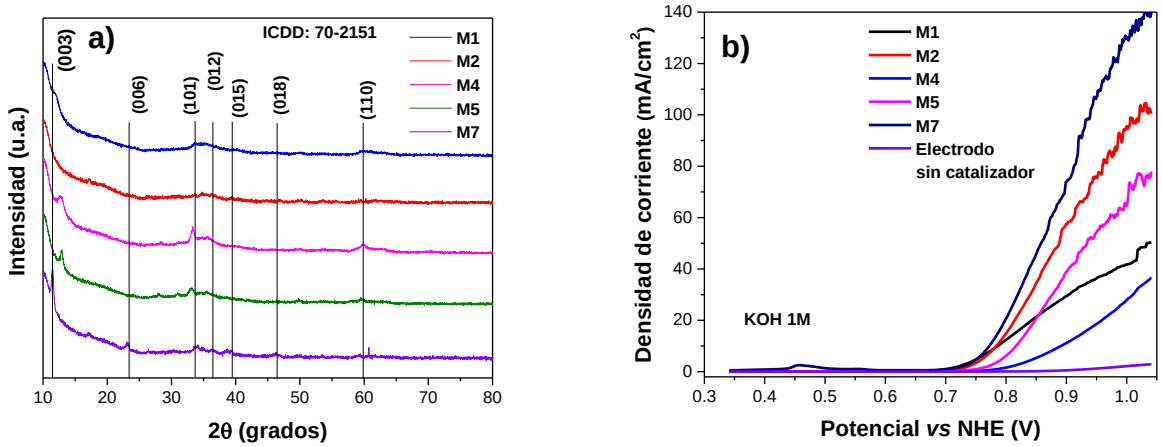


Figura 1. a) Difractogramas de los hidróxidos de doble capa. b) Voltamperogramas lineales de barrido de los materiales sintetizados a una velocidad de barrido de 5 $mV \cdot s^{-1}$ en la oxidación del agua.

Tabla 1.-Composición química, potencial en *Onset* y sobrepotencial de los LDHs sintetizados.

Muestra	Iones metálicos presentes	Potencial *Onset vs.* NHE (mV)	Sobrepotencial (mV)
M1	Mg, Ni y Fe	659.1	378.4
M2	Mg, Co y Fe	679.0	380.4
M4	Zn, Ni y Fe	716.1	488.0
M5	Zn, Co y Fe	698.1	413.2
M7	Co, Ga y Fe	666.5	369.3

Conclusiones

- Se estableció una metodología de síntesis de hidróxidos de doble capa trimetálicos.
- Se determinaron los materiales más activos para la reacción de oxidación del agua, siendo el que tuvo menor sobrepotencial el material compuesto por Ga, Fe y Co.
- Se encontró que el Zn reduce la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados.
- Se observó que el Ga hace que el sobrepotencial disminuya en la reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen a E. Flores, J. Mendoza, F. Ruiz e I. Gradilla del Centro de Nanociencias y Nanotecnología–UNAM, a L. Gradilla del CICESE y a E. Vargas de la UABC-Ensenada.

Referencias

1. A. Fujushima and K. Honda, Nature, 238, 1972.
2. C. Bozal-Ginesta and J. R. Durrant, Faraday Discuss., 215, 2019.
3. Y. Zhang, *et. al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 2013.
4. R. Nakamura, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc., 129, 2007.

Degradación de Triésteres de Fosfato Catalizada por Complejos Metálicos

Juan Armando Lopez Izquierdo, Rafael Omar Saavedra Díaz, Irma Sánchez Lombardo*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas. Carretera Cunduacán - Jalpa de Méndez km 1, Cunduacán, Tabasco, México. A.P. 24, C.P. 86690.
**irma.sanchez@ujat.mx*

Introducción

La necesidad de erradicar plagas ha promovido el uso de plaguicidas químicos sintetizados por el hombre y debido a su alto consumo ha provocado su acumulación a nivel mundial que no sólo afecta al hombre sino también al ecosistema (1).
Los plaguicidas organofosforados tienen una alta toxicidad a muy bajas concentraciones, son ésteres orgánicos del ácido fosfórico, es decir son compuestos con estructuras similares a las del ácido fosfórico en el cual los grupos hidroxilo han sido sustituidos por los grupos alcóxidos. Los plaguicidas son triésteres de fosfato y algunos como el paraoxón y paratión (Figura 1A y 1B) son altamente apolares por lo que su compatibilidad con el agua es casi nula, debido a esto la hidrólisis como mecanismo de destrucción es muy difícil y lenta (2). Es por ello que en la actualidad se buscan procesos que favorezcan la destrucción de los plaguicidas, dichos procesos deben darse en condiciones suaves de reacción es decir pH neutro y temperatura ambiente.
En el contexto de la destrucción de los triésteres de fosfato los métodos empleados son: hidrólisis, fotoxidación, combustión y degradación bacteriana. Entre estos, la hidrólisis resulta una de los procesos más suaves, pero los fosfotriésteres son moléculas difíciles de activar. Es por ello que la búsqueda de sistemas nucleofílicos capaces de hidrolizar a los organofosfatos ha sido extensa: aparte de los derivados de iodosil y el iodilcarboxilato (3), otros sistemas incluyen a los alcóxidos, a las oximas, a los peróxidos y a diversos complejos metálicos (4). Por ello en este trabajo se pretende utilizar a complejos metálicos mono y binucleares de Co, Ni y Zn con ligantes nitrogenados como catalizadores para comparar la velocidad en la ruptura de dos sustratos el etilparaoxón Figura 1A y el etilparatión Figura 1B en diferentes medios de reacción, como agua y metanol en medio básico.

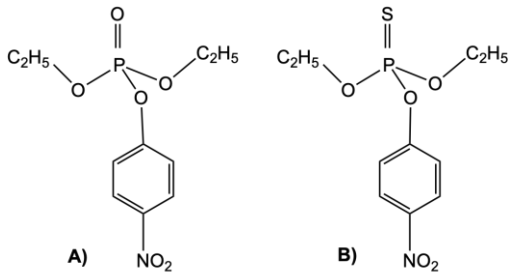


Figura 1. Estructuras de los triésteres de fosfato empleados como sustratos a) *2*-etilparaoxón b) *2*-etilparatión

Metodología:

La reacción general de hidrólisis se muestra en la Figura 2.

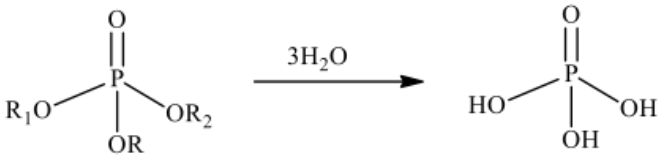


Figura 2. Reacción general de hidrólisis de los triésteres de fosfato

En este estudio se siguieron las cinéticas de reacción por medio de espectroscopía Uv-vis a 400 nm. Se utilizaron condiciones de pseudo primer orden en donde el catalizador Figura 3 se encuentra en exceso (al menos cien veces) y se utilizó hidróxido de sodio para realizar las reacciones en medio básico en agua a 25 °C.

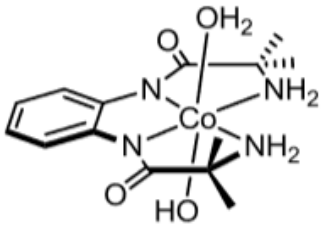


Figura 3. Estructura del catalizador mononuclear de cobalto

Resultados:

Se monitoreo por espectroscopia UV-Vis la cínética de la hidrólisis del etilparation en presencia de hidróxido de sodio y el catalizador de cobalto, el espectro de UV- Vis del nitrofenol muestra una banda de absorción con λ_{max} = 270 nm, mientras que el nitrofenolato muestra 2 bandas una de λ_{max} = 270nm y otra en λ_{max} = 400nm, por lo que la concentración de la base resulta esencial no solo para favorecer la catálisis, también es importante para desprotonar el nitrofenol (producto de la hidrolisis) y permitir el monitoreo de la concentración de nitrofenolato en una λ_{max} = 400nm

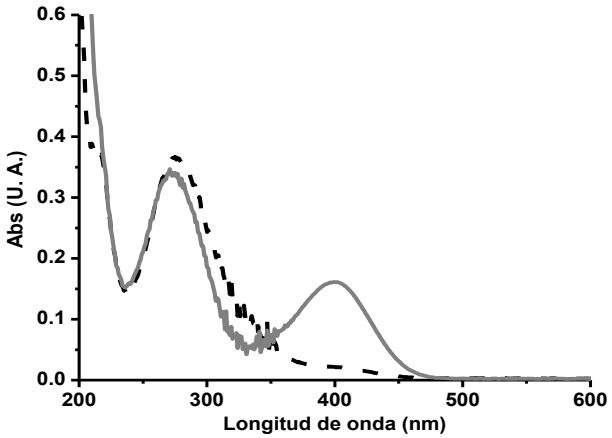


Figura 4. Espectro UV-Vis de nitrofenol (línea intercortada) y nitrofenolato (línea solida)

En la tabla se muestran los valores de constante de hidrolisis del etilparation en presencia de catalizador a 2 concentraciones de base

[Complejo]	[NaOH]	[Paration]	k_{obs} (s^{-1})
$1x10^{-5}$M	0.001M	$5x10^{-6}$M	4.2×10^{-6}
$1x10^{-5}$M	0.01M	$5x10^{-6}$M	6.6×10^{-5}

Se han informado valores similares para constantes de hidrolisis utilizando otros catalizadores de metales de transición dando tiempos de vida media a razón de horas o días, mucho menor que la hidrolisis en asencia de catalizadores, por lo que es factible usar estos complejos para catalizar la hidrolisis de triesteres de fosfatos.

Agradecimientos:

Al Laboratorio de catálisis del CICTAT por el uso del equipo de Uv-vis. Al financiamiento otorgado por el proyecto PRODEP con registro UJAT-PTC-277. A la Dr. Irma Sanchez Lomardo y al Dr. Rafael Omar Saavedra Diaz por su tiempo, paciencia y su entrega a la investigación.

Referencias

1. Laines Canepa, J.R., Hernández Acosta, L., Ramos, F.J., Piña Guzman, A.B. (2013). Uso de plaguicidas en zonas cañeras del municipio de Cárdenas Tabasco: posible impacto ambiental a la salud. Revista AIDIS. 6(2), 1–11.
2. Jeong Jang, Y., Kim, K., Tsay, O.G., Atwood, D.A., Churchill, D. G. (2015). Destruction and detection of chemical warfare agents. Chemical Reviews. 115. PR1- PR76.
3. Morales Rojas, H., Moss, R.A. (2002). Phosphorolytic reactivity of o-iodosylcarboxylates and related nucleophiles. Chemical Reviews. 102. 2497-2521.
4. Sanchez-Lombardo, I., Yatsimirsky, A. K. (2008). Simplified Speciation and Improved Phosphodiesterolytic Activity of Hydroxo Complexes of Trivalent Lanthanides in Aqueous DMSO. Inorganic Chemistry. 47(7), 2514-2525.

ÍNDICE DE AUTORES

AUTOR	TRABAJOS
A. García García	153
A. Hernández	98
A. Jaqueline Padilla Zúñiga	48
Acela López Benítez	22
Adib Abiu Silahua Pavón	72, 121, 131
Adrián Cervantes Uribe	28
Adriana Isabel Reyes de la Torre	29, 71
Agileo Hernández Gordillo	68
Aída Gutiérrez Alejandre	57, 84, 92, 149
Alan Alberto Pacheco Ramírez	8, 143
Alberto Estrella	100
Alberto Mendoza	52, 144, 145, 147,153
Albina Gutiérrez Martínez	53, 55
Aldo Vazquez Rosales	47
Alejandra Espinosa De Los Monteros R.	103, 121
Alejandro López Gaona	70
Alejandro López Guadarrama	68
Alejandro Montesinos Castellanos	52, 147, 153
Alejandro Pérez Larios	146
Alfredo Cristóbal Salas	15, 20
Alfredo Guevara Lara	22
Alfredo Solís García	21
Alida Elizabeth Cruz Pérez	63
Aline Villareal	57, 59, 96
Alma Hortensia Serafín Muñoz	26
Amado López López	61
Amelia Olivas Sarabia	19, 22, 166
Ana Alejandra Vargas Tah	84
Ana Gutiérrez	43

Ana Karina Medina Mendoza 110, 119
Ana Lidia Martínez Salazar 18, 67
Ana María Rueda 119
Ana Patricia Luna Sepúlveda 146
Anayeli Yazmín Gallegos Hernández 7
Andrés González Millán 50
Anel Ivón Castillo Escobedo 89
Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez 112
Aníbal Sierraalta 139
Antonio Gómez Cortés 87
Antonio Martínez Richa 141
Araceli Hernández Ramírez 155
Araceli Juárez Martínez 127
Aracely Hernández Ramírez 107, 135
Armando Ramírez 115
Arquímedes Cruz López 23
Arturo Alejandro Rojas Punzo 84
Arturo Barrera Rodríguez 51, 70
Arturo Pallares García 98
Ashley K. Amaya B. 54
Astrid I. Sánchez Vázquez 23
Aurora E Galicia Badillo 15
Beatriz Zeifert 93, 94, 98
Benjamín Portales Martínez 19, 22, 29
Beulah Griffe 139
Brenda Berenice Zermeño Reséndiz 33, 77
Brent Edward Handy 10, 91, 112, 123
C. Bautista Flores 153
Carlos Ángeles Chávez 43, 78, 110
Carlos Antonio Jacobo García 75
Carlos D. García 27
Carlos Eduardo Santolalla Vargas 88, 105, 138
Carlos Javier Lucio Ortiz 14, 20, 27, 32, 47, 52, 113, 144, 145

Carlos Márquez Álvarez 4, 5
Carlos Soto 132, 137
Carmen Lara Pérez 141
Carmen M. Alfonseca Gómez 60
Carol Burnett 109
Carolina Solís Maldonado 13, 15, 20, 33, 47, 52, 113, 144, 145, 147
Cecilia Encarnación Gómez 110, 111
Celestino García Gómez 23
Celia Marín-Rosas 161
Ch. Ramesh Kumar 95
Chinnathambi Suresh 122
Christian Ángeles Chávez 111
Cinthia García Mendoza 101, 120, 130
Clara Tzompantzi Flores 51, 88, 105, 138
Claudia Guadalupe Espinosa 121, 131, 148
D. Domínguez 95
Dania Itzel Gaona Acosta 134
Daniel Alejandro Valdivieso Vera 91
Daniel Sánchez Martínez 24, 37
Daniela González Pereyra 150
Daniela Xulú Martínez Vargas 13, 20, 47, 52, 144, 145, 147, 153
Daniella Esperanza Pacheco 31
Daryel Alejandro López Torres 113
David Alberto Prado Chay 78
David Alejandro De Haro del Rio 14, 23, 27, 30, 32, 113, 156
David Atahualpa Contreras Cruz 62, 69
David Macías-Ferrer 19
Denis Aideé Cabrera Munguía 92
Diana Berenice Hernández Uresti 24, 37
Diana Bustos Martínez 14, 27, 113
Diana Delgado Díaz 155
Diana G. Arcos 87
Diana Sanjurjo Tartalo 4, 5

Diego Alejandro García Ramos 19, 22
Diego Alexander González Casamachin 27
Diego Guillén Aguilar 143
Diego H. Quiñones M. 54
Dolores Silvia Solís Mendiola 48
Dolores Solís 49
Dora A. Solís Casados 4, 5, 73, 97, 151
Dora María Frías Márquez 63, 95, 101
Dulce Yazmín López Chico 45
Durvel De la Cruz Romero 61, 152, 154
Ebelia Del Ángel Meraz 61, 63, 116
Eddy Ivanhoe Jiménez Gutiérrez 114
Eddy Jonatan Moreno Román 23
Edgar Jocsan Ruiz Ruiz 155
Edgar Moctezuma 33, 77, 141
Edgar Tututi Ríos 92
Edith Guadalupe Luna Reséndiz 85
Eduardo Baltierra Trejo 102
Eileen Carrillo Pedraza 153
Elisa Leyva 141
Elizabeth Hernández Mendoza 18
Emmanuel Haro Poniatowski 73, 151
Enrique Becerril Rodríguez 62
Enrique Escobedo 31
Enrique Sastre de Andrés 4, 5
Erik Ramírez Morales 102
Erika Viviana Miranda Mandujano 102
Esteban López Salinas 66, 110
Estefanía Rodríguez Carrasco 83
Esthela Ramos Ramírez 26, 35, 51
Eva Estela Rivera Cedillo 123
Evelin Ruiz Zamora 113
F. González Zavala 151

Fabiola Elizabeth Gil Romero 102
Fco. Alejandro De la Rosa Priego 95, 117, 118
Federico Jiménez Cruz 160, 161
Felipe Rodríguez Gómez 75
Felipe Sánchez Minero 57, 59, 96
Fernando Arcenio Zubieta López 41
Fernando Fresno 9
Fernando Morales Anzures 53, 55, 80, 142
Fidelio Sánchez López 154
Filiberto Ortiz Chi 41, 121, 131, 148
Flor Del Ángel 108
Francisca Sandoval Reyes 20
Francisco Javier Trejo Martínez 71
Francisco Javier Tzompantzi Morales 26, 35, 51, 53, 55, 70, 80, 88, 105, 138, 142
Francisco José Morales Leal 14, 113
Francisco López Villarreal 116
Francisco Paraguay Delgado 7
Franklin J. Méndez 50
Gabriela Díaz 87
Gabriela Itzel Hernández Salgado 34, 42
Gabriela Jácome Acatitla 120
Génesis Andrea Cadenas Santiago 72
Gerardo Antonio Flores Escamilla 10, 30, 91
Gerardo Enrique Córdova Pérez 121, 131
Germán Pérez Hernández 102, 124
Getsemaní Morales Mendoza 86, 129
Gildardo Torres Otanez 132, 137
Gloria L. Dimas-Rivera 52, 145, 147
Gloribel Morales Hernández 125
Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga 70
Guadalupe Silva 96
Gustavo A. Fuentes Zurita 34, 40, 42, 162
H. Chris Greenwell 32

Héctor Martínez García 61
Héctor Vigil Castillo 135
Hermicenda Pérez Vidal 28, 45, 72, 154, 164, 165
Horacio González Rodríguez 79, 84, 92, 116
Hugo A. Lara García 87, 159
Hugo Pérez Pastenes 60, 119, 163
Humberto Jiménez Jiménez 63
Ignacio Cuauhtémoc López 103, 152
Ignacio René Galindo Esquivel 163
Ildefonso Zamudio Torres 102
Ileana Bravo Florez 35
Irma Sánchez Lombardo 167
Isaac Pineda Carbajal 7, 9
Ismael Soto Escalante 29
Israel Pala Rosas 93, 94, 98
Iván Alonso Santos López 30, 91
Iván Ramos 98
Ivonne Alonso Lemus 31
Jaime Espino Valencia 56
Jaime Reyes 112, 123
Jaime Sánchez Valente 66
Javier Agundez 159
Javier Eliel Morales Mendoza 7
Javier Rivera De la Rosa 14, 20, 27, 30, 32, 47, 52, 144, 145
Jennipher Pérez Cabrera 93, 94, 98
Jessica Guadalupe Piedra López 156
Jessica Ivone Martínez Peña 97
Jesús D. Pérez P. 54
Jesús Hernández Ventura 80, 142
Jesus Yong 166
Jin An Wang 48
Joaquín Brito 139
Joaquín Pérez Pariente 159

Jonathan Jesús Malpica Maldonado 67, 71, 74, 75
Jorge A. García Macedo 50
Jorge Altamirano Cortés 55
Jorge Cortez Elizalde 121, 131
Jorge Eduardo García Petronilo 58
Jorge García Dávila 89
Jorge Luis Guzmán Mar 85, 107, 135, 155
Jorge Noé Díaz de León 39, 95, 117, 118, 122, 132, 133, 137, 158
Jorge Ramírez 43
Jorge Roberto Vargas 110, 111
José Aarón Melo Banda 18, 19, 22, 29, 67, 71, 74, 75
José Alejandro Medina 133
José Alfonso Pinedo Escobar 156
José Ángel Méndez González 101
José Antonio Colín Luna 98, 119
José Antonio de Los Reyes 12
José Antonio Toledo Antonio 66, 78, 110, 111
José Cáceres 108
José Eduardo Casillas García 70
José Efraín Herrera 14
José Escobar Aguilar 43, 44, 125, 126
José G. Hernández Cortez 66
José Gabriel Flores Aguilar 36
José Gilberto Torres Torres 28, 72, 121, 124, 131, 148
José Guadalupe Pacheco Sosa 28, 45, 61, 117, 118, 125, 126, 154
José L. Contreras 64, 93, 94, 98
José Luis Altamirano Corona 79
José Luis Arias Téllez 58
José Luis García Gutiérrez 161
José Luis Iturbe García 73
José Luis Rico Cerda 84, 92
José Luis Xochihua Juan 13
José Manuel Domínguez Esquivel 29 , 74, 75

José Manuel Romo Herrera 133
José Mardonio Osorio Jiménez 130
José Navío 128
José Ricardo Gómez Romero 65, 86, 88, 99, 100, 105, 129, 138
José Salmones 93, 94
José Santiago Arellano Cortaza 28
Juan Andrés Díaz Celaya 41
Juan Armando López Izquierdo 167
Juan Carlos Arévalo Pérez 72
Juan Carlos Chavarría Hernández 89, 104, 149
Juan Carlos Medina 76
Juan Carlos Piña Victoria 163
Juan Durán Álvarez 107
Juan Fierro González 21
Juan Francisco Luna Martínez 37
Juan Manuel Aceves Hernández 58
Juan Manuel Campos Cerón 157
Juan Navarrete Bolaños 93, 94
Julia Aguilar Pliego 4, 5, 36, 159
Julián Hernández Torres 133
Julieta Magdalena Soto Vázquez 164
Julio Cesar Castillo Rodríguez 88, 105, 138
Julio Cesar López Curiel 40, 42
Julio César Morales Ortuño 104
Julio César Vallejo Márquez 24
Julio Méndez 48, 49
Ladislao Sandoval Rangel 20, 27, 47, 52, 144, 145, 147, 153
Larissa Cisneros Carbajal 7
Laura Alejandra Rivera Montenegro 90
Laura Hinojosa Reyes 107, 155
Leda C. Pernett B. 54
Leoncio Santiago Martínez 112
Leticia Valencia Argüelles 60

Lidia López Pérez 134
Lizbeth Yanelly García Morales 20
Lizeth Karina Hernández Vega 74
Lizeth Rojas Blanco 102
Luis Aguilar González 83
Luis Ángel Matus Robles 60
Luis Carlos Castañeda López 161
Luis Carlos Ordóñez López 31, 104
Luis Cedeño Caero 8, 143
Luis Demetrio Miranda 62, 69
Luis Enrique Bule Hernández 33
Luis Enrique Ramos Alonso 127
Luis Escobar-Alarcón 73, 97, 151
Luis Faith Aguilar González 90
Luis Fernando García Montaño 116
Luis Fernando Vázquez Fuentes 66
Luis Lartundo 102
Luis Mario González Rodríguez 150, 156
Luis May Ix 100
Luis Pérez Cabrera 122, 158
Luis Rodríguez 25
M. A. Alcudia 148
M. A. Guzmán Cruz 95
Manuel Acosta Alejandro 41, 95, 117, 118
Manuel Alejandro Ortega Morales 42
Manuel Alejandro Taboada Ortega 143
Manuel Amézquita Valencia 157
Manuel Robles Melgarejo 56
Manuel Sánchez 36
Marco Antonio Garza Navarro 14
Marcos Hernández Rodríguez 114
Marcos Iván Bravo Vallejo 33
Marcos Tascón 135

Margarita Cantú Reyes 69, 114
Margarita Viniegra 6
María Aída Béjar Ubaldo 79
María Antonia Cortés Jácome 66, 78, 110, 111
María Antonia Lunagómez Rocha 28, 45, 164, 165
María Carmen Hidalgo 38, 128
María Concepción Barrera Domínguez 43, 44
María de Lourdes Maya Treviño 85
María De Lourdes Rodríguez 6
María Del Carmen Chávez Parga 79
María Del Pilar Guevara Hornedo 51
María Elena Rebolledo Molina 20, 144, 147
María Eugenia Hernández Terán 40, 42
María Guadalupe Cárdenas Galindo 112, 123, 127
María Guadalupe Hernández Cruz 110, 111
María Lara Pérez 21
María Rebeca Rojas Ronquillo 13
María Vázquez 109
Mario Alberto Guzmán Cruz 117, 118
Mario Castañón-García 62
Mario Edwin Tlalacalco Núñez 33
Marisela Alejandra Hernández Carrillo 124
Marisol Domínguez Cruz 163
Marisol Grande Casas 4, 5
Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola 146
Maritza Garay-Rodríguez 81
Martha Isis Abud Ziga 80, 142
Mauricio López Luna 8
Maximiliano Asomoza Palacios 48, 49
Mayda Lam Maldonado 74, 75
Mayra Agustina Pantoja Castro 61, 63, 116
Mayra Angélica Álvarez Lemus 38, 101
Meeyrah Méndez Bravo 15

Melina Uribe 38
Micael Gerardo Bravo Sánchez 116
Michelle Navarrete 99, 100
Miguel José Yacamán 29, 112
Miguel Torres Rodríguez 81, 83, 90, 134
Mildred Quintana 65
Minerva Villanueva-Rodríguez 135, 150, 155
Mirella Gutiérrez Arzaluz 81, 83, 90
Misael García Ruiz 4, 5
Monserrat Castro Gutiérrez 53
Montserrat Cerón 115
Nayely Pineda Aguilar 13
Nancy Martin 6
Nancy Patricia Díaz Zavala 71, 74
Nasser Mohamed Noriega 37
Nathalia Ramírez Bocanegra 32
Nayeli Ortiz Silos 15, 20, 33
Nidia Libia Torres García 7, 9
Noé Sosa 108, 109
Nora Purata 108, 109
Norma L. Gutiérrez Ortega 26, 51
Norma Ramos-Delgado 135, 150
O. Fuentez 148
O. U. Valdés-Martínez 12
Omar Miguel López 76
Omar Vázquez 64
Orlando Haciel González Pichardo 156
Oscar Daniel Cárdenas 10
Oscar Morelos Santos 29
Oscar Quiroz-Cardoso 65
Oswaldo Javier Enciso Díaz 13
Pablo Cubillas González 32
Pastora Salinas Hernández 53, 55, 80, 142

Patricia Quintana Owen 38, 101, 128, 149
Persi Schacht Hernández 29
Rafael Huirache Acuña 7, 9
Rafael Omar Saavedra Díaz 167
Ramesh Kumar Chowdari 39
Ramón de la Serna Valés 159
Ramón Zárraga Núñez 159
Raquel Sainz Vaque 4, 5
Raúl Alejandro Luna Sánchez 13, 15, 20, 33, 144
Raúl Miranda Avilés 26
Raúl Pérez Hernández 53, 55, 73, 80, 142
Rebeca Silva Rodrigo 19, 22, 67, 75
Rene Sanjuan Galindo 150
Reyna Natividad 56, 115
Reyna Ríos Escobedo 12
Ricardo Eduardo Martínez Serrato 134
Ricardo Gómez 65, 86, 88, 99, 100, 105, 129,138
Ricardo H. Gil Horán 149
Ricardo López Medina 64, 93, 94
Ricardo Peralta 57, 96
Ricardo Valdez 166
Roberto Camposeco 76
Roberto Candal 135
Roberto Torres Hernández 79
Rocío Antonio 108, 109
Rodolfo Zanella Specia 107
Rodrigo Villarreal 59
Rogelio Cuevas García 43, 57, 79
Rogelio Hernández-Suárez 161
Romeo Hernández Morales 126
Romeo Villarreal Morales 107
Rosa Ma. Gómez Espinosa 115
Rosa Neri Cruz Herbert 30

Rosendo López González 38, 101, 120, 128, 130
Rossy Feria Reyes 26
Rubí Romero 115
Samantha Villarreal 77
Sandra Cipagauta 99, 100
Sandra Elizabeth Rodil Posada 68
Sandra Méndez Salazar 138
Sandra Ramírez Rave 65
Santiago Iván Suárez Vázquez 23, 30
Santiago Morales Hernández 63
Sara Argote 26
Sara Núñez Correa 60, 119, 145
Saúl Noriega 141
Saúl Romero 73
Serafín García Hernández 165
Sergio Fuentes Moyado 39, 95, 117, 118, 132, 133, 137, 158
Sergio O. Martínez Chapa 153
Sergio Valle 96
Sheila Uribe 38
Socorro Oros Ruiz 65
Sofía González Jiménez 63
Sorelis Nieto Zambrano 35, 51
Srinivas Godavarthi 41, 121, 131, 148, 152
Susana Hernández López 97
Tatiana Klimova 25
Teresa Hernández Quiroz 133
Tomás Viveros García 163
Trino Armando Zepeda Partida 45, 95, 117, 118, 164, 165
Ulises Arellano Sánchez 48, 49
V. Collins 148
Verónica Elizabeth Badillo Almaraz 30, 32
Víctor de la Peña O'Shea 9
Víctor Hugo Lara Corona 48

Víctor Manuel Suárez Quezada 86, 129
Victorino Lucas González 15
Violeta Múgica Álvarez 81, 83, 90
William De Jesús Jiménez Alcántara 103
Yahaira Jehanet Méndez Hernández 60
Yareli Bolaina 128
Yasmín Esqueda Barrón 133, 137
Yolanda Marina Vargas Rodríguez 58
Zenaida Guerra 72