

Catalizadores de alúminas modificadas mediante la incorporación de Fe por el método sol-gel e impregnación y su desempeño catalítico en la combustión del tricloroetileno

Carolina Solís Maldonado¹, Javier Rivera De la Rosa^{1,2*}, Felipe F. Castellón Barraza³, Jaime Sánchez Valente⁴, Domingo I. García Gutiérrez² y Carlos J. Lucio Ortiz¹

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico, CP 64451, tel +52-8183294000 ext 6281 or 6357, Fax ext 6282.

²Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), Km 10 de la nueva carretera al Aeropuerto Internacional de Monterrey, PIIT Monterrey, Apodaca, Nuevo León, México, CP 66600.

³Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, Baja California, CP 22800, México.

⁴Instituto Mexicano del Petroleo, Eje central L. Cárdenas 152, AP 14-805, 07730 México, D.F., México ^bAfiliación, Dirección, Ciudad, País.

*E-mail: javier.riverad@uanl.edu.mx

Recibido 11 de abril de 2013, Aceptado 16 de mayo de 2013

Resumen

En el presente estudio se prepararon catalizadores de alúmina (A) y alúmina dopada con Fe (AFSG) por el método de Sol-Gel y se compararon contra un catalizador de alúmina dopada con Fe por el método de impregnación (AF-I). El porcentaje de óxido de hierro fue determinado por espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX). Para la caracterización de los catalizadores, se determinó el comportamiento térmico mediante TGA/DTA, donde se destacó la formación de la Al_2O_3 y Fe_2O_3 para los catalizadores dopados (AFSG y AFI). Mediante DRX se confirmó la fase la Al_2O_3 . La morfología de la superficie de los catalizadores fue estudiada por microscopía electrónica de barridos (MEB) donde se observó la forma y tamaño de los aglomerados. Mediante fisisorción de nitrógenos se determinó las isotermas de adsorción y el área de superficie de los tres catalizadores. La identificación de los elementos presentes y la estructura de los orbitales de enlace se determinó por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). La combustión catalítica del TCE se realizó en un rango de 50 °C a 600 °C. Los catalizadores se compararon en términos de actividad y selectividad para los diferentes productos de reacción: CO_2 , CO, Cl_2 y HCl.

Palabras clave: Fe, alúmina, sol-gel, impregnación, tricloroetileno.

1. Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son importantes desde el punto de vista de medio ambiente, ya que son destructores y/o pueden influir en la degradación de la capa de ozono y como precursores del ozono troposférico. Los COV clorados son los más persistentes de todos los hidrocarburos halogenados. El tricloroetileno (TCE) es usado ampliamente en la industria como disolvente, desengrasante, aditivo y diluyente. Uno de los métodos para eliminar las emisiones de los COV es la combustión catalítica, que es una tecnología sustentable algunas ventajas que presenta es una alta eficiencia a concentraciones de contaminantes muy bajas, consumo de energía bajo, tamaños menores de equipo de depuración y permite llevar la combustión hasta los productos finales de oxidación completa CO_2 y H_2O [1]. Un catalizador permite la modificación de los gases contaminantes, que son liberados a la atmósfera. Los catalizadores de óxido de aluminio han

mostrado buena actividad y son más económicos que los metales nobles [2]. La buena actividad del catalizador la define sus propiedades físicas y químicas, estas cualidades están relacionadas con el método de preparación. Una de las mejores técnicas que ha mostrado mejorar las propiedades físicas, estructurales y químicas de los catalizadores es la técnica de sol-gel y por otro lado la técnica de impregnación. Para definir las propiedades físicas y químicas de los catalizadores, la caracterización fue realizada con la finalidad de determinar el comportamiento térmico, composición, identificar su fase cristalina y sus propiedades de textura. Para esto se emplearon las técnicas de análisis térmicos (TGA/DTA), difracción de rayos x (DRX), espectrometría de fluorescencia de rayos X (EFRX), fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB). El objetivo de este trabajo fue evaluar el desempeño de los catalizadores dopados con hierro por sol-gel (AFSG) e impregnación (AFI) en la degradación del TCE y la selectividad hacia los productos



finales de CO_2 , CO , Cl_2 y HCl a temperaturas de 50°C a 600°C con intervalos de 50°C .

2. Parte experimental

Síntesis de la alúmina pura (A) mediante el método de sol-gel. Para el catalizador A, los precursores utilizados fueron el nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amonio (NH_4OH). Para la hidrólisis se utilizaron 48.08 g de cada uno de los precursores ya mencionados, se colocaron dentro de un matraz de 3 bocas el cual, previamente tenía 600 ml de agua (H_2O), posteriormente se agregó un exceso de hidróxido de amonio (NH_4OH) para ajustar el medio a $\text{pH} = 9$, una vez realizada la polimerización, se dejó durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética para la formación del gel. Una vez obtenido el gel, siguió la etapa de secado, el cual fue realizado a 80°C en una manta de calentamiento para formar el xerogel, que luego fue calcinado a 600°C durante en un periodo de 6 horas en una mufla de temperatura programada.

Síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe_2O_3 por el método de sol-gel (AFSG). En el catalizador AFSG, los precursores utilizados fueron el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH . Para la hidrólisis se utilizaron 48.08 g de cada uno de los precursores ya mencionados, se colocaron dentro de un matraz de 3 bocas el cual, previamente tenía 600 ml de H_2O . Se agregó 0.080 g de acetato de hierro ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) y 400 ml de H_2O , posteriormente un exceso de NH_4OH para ajustar el medio a $\text{pH} = 9$, una vez realizado la polimerización, se dejó durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética para la formación del gel, el cual luego se secó a 80°C en una manta de calentamiento para obtener el xerogel, el cual finalmente se calcinó 600°C durante en un periodo de 6 horas en un mufla de temperatura.

Síntesis de alúmina dopada con 0.5 % Fe_2O_3 por el método de impregnación (AFI). Para el catalizador AFI, se impregna durante 1 hora la alúmina pura que se sintetizó por el método de sol-gel en una solución de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ con una concentración conocida disuelto en H_2O para obtener un porcentaje final en peso de 0.5 % de óxido de hierro (Fe_2O_3), después fue secado a 80°C en una plancha de calentamiento y calcinado a 600°C durante en un periodo de 6 horas en una mufla de temperatura programada.

Caracterización de catalizadores. Para el análisis térmico de los xerogel de A, AF-SG y AF-I se utilizó un TGA/DTA, marca TA instruments, modelo SDT 2960, serie 2960-172, bajo las condiciones de rampa $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1000°C , atm

de aire extraseco $100\text{ ml}/\text{min}$. La concentración de Fe de los catalizadores AFSG y AFI fue determinada mediante la técnica de EFRX, en un equipo de tipo secuencial con tubo de rayos X de ánodo de rodio, marca RIGAKU, modelo: 3270. Para la caracterización por DRX, se empleó un equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012; las condiciones a las que se corrieron las pruebas fueron escala 2 Teta, empezando en 5° y finalizando en 110° , tipo de paso 0.020° y tiempo de paso 4 segundos, temperatura 25°C . La morfología en la superficie de las diferentes muestras fue estudiada por medio de un MEB marca FEI Nova Nano SEM200, a un voltaje de aceleración de hasta 20 kV con una resolución de $1\ \mu\text{m}$. Los estudios de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer), fueron llevados a cabo en un equipo acoplado marca EDAX GENESIS XM4 con el fin de obtener la composición elemental de los catalizadores. El análisis de textura fueron analizadas en un equipo AUTOSORB-1 de Quantachrome Automated Gas Sorption System Report, previo al procedimiento experimental, se limpió la superficie del sólido desgasificándola a 153°C . Las pruebas de XPS fueron realizadas en un equipo Camac-3 utilizando como fuente de excitación un ánodo de Al con una $\lambda = 1486.6$, no monocromática, el voltaje de aceleración fue de 15 KeV, con una corriente de filamento de 20 mA. Los espectros de baja resolución (survey) se hicieron en el rango de 1200 a 0 eV de energía de amarre, con una resolución de 3.0 eV. Los espectros de alta resolución de Al 2p, O1s y Fe 2p se corrieron con una resolución máxima de 0.8 eV, los resultados fueron analizados con el programa CAMAC-3 desarrollado en el CNyN.

Pruebas de combustión catalítica. La oxidación del TCE fue llevada a cabo en un microreactor de lecho empacado de $\frac{1}{2}$ in de diámetro y 10 cm de largo, a presión atmosférica. El reactor cuenta con un serpentín de calentamiento a su alrededor, además de estar encaquetado en un horno eléctrico hecho de fibra cerámica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). En la entrada y salida del reactor, hay termopares tipo K que están acoplados con un lector multicanal, para medir la temperatura. La línea de tubería es de $\frac{1}{4}$ de pulgada de acero inoxidable. El procedimiento experimental consistió en colocar 1 g del catalizador (sílice en caso de la combustión térmica) en el reactor, posteriormente se hizo pasar una corriente de aire con un flujo de $100\text{ ml}/\text{min}$ por el serpentín de enfriamiento y por el saturador de burbujeó que

contiene el TCE. La alimentación del vapor del TCE usada fue de 1500 ppmv, en el reactor se llevó a cabo la combustión a temperatura de 50 a 600 °C con intervalos de 50 °C. Las muestras de aire fueron tomadas en la entrada y salida del reactor para cuantificar la concentración del TCE, mediante el uso de un cromatógrafo de gases modelo HP5890 serie II con detector de ionización de flama (FID) equipado con una columna capilar HP modelo DB-624, diámetro interior de 0.32 mm. Las selectividades hacia CO y CO₂, fueron determinadas mediante un analizador de CO y CO₂ modelo 20, marca california analytical, instruments, inc., que fue colocado a la salida del reactor para la medición de éstos. Para la selectividad de Cl₂ y HCl, el efluente del gas se burbujeó en una solución de NaOH 0.0125 N. La concentración de Cl₂ fue determinada por el método colorimétrico del *N,N*-dietil-*p*-fenildiamina (DPD), usando un equipo DR-890 marca HACH, método 8167. La concentración de cloruros en solución fue cuantificada por titulación con AgNO₃ usando el K₂CrO₄ como indicador (Método de Mohr).

3. Resultados y discusión

TGA/DTA: En la figura 1 se muestra el termograma de los catalizadores A, AFGS y AFI. En el xerogel de alúmina se presentaron 2 zonas de pérdida de peso importante. La primera (70 a 162 °C) muestra un efecto endotérmico debido a la pérdida en peso de agua físicoabsorbida en el

xerogel (4 %). La segunda (162 a 287 °C), la mayor pérdida de peso (71 %) es debido a la descomposición del NH₄NO₃ en forma de nitratos, la cual ocurre alrededor de los 210 °C y a la conversión de Al(OH)₃ (bayerita) a AlO(OH) (boehmita) y de boehmita a Al₂O₃ (alúmina) [3, 4]. La formación de la γ -alúmina finaliza a los 478 °C. Para AFGS se observó un comportamiento similar en los eventos de pérdida de pesos que el catalizador A, ya que los precursores son los mismos, con excepción del acetato de hierro agregado durante la etapa de hidrólisis. La diferencia que presentó fue el evento relacionado con la formación de la γ -alúmina, el cual fue 25 °C menos que en el catalizador A. La derivada de la curva DTA (no mostrado) permitió la identificación de la eliminación de los nitratos en 264 °C y la conversión de la boehmita a γ -alúmina a 291 °C. Un evento endotérmico a 242 °C fue relacionado con la deshidroxilación de Fe(OH)₃ a γ -Fe₂O₃ (maghemita) [5,6]. Por ello, podría decirse que la formación de especies de óxido de hierro permitió la creación de la fase γ -alúmina a menor temperatura. Un evento exotérmico a 495 °C se atribuye al cambio de fase de γ -Fe₂O₃ (maghemita) a α -Fe₂O₃ (hematita). El catalizador AFI presentó un evento entre 25 a 220°C con una pérdida de peso del 11% relacionada con la pérdida de agua físico absorbida. Posteriormente se observó un evento endotérmico a 242 °C y uno exotérmico a 445 °C, relacionado con la descomposición del acetato de hierro [7] y con el cambio de fase a maghemita [8] respectivamente.

Tabla 1. Caracterización de catalizadores de alúmina.

Catalizador	Composición	Tamaño de Cristalito (nm)	Fe wt. %	A _{BET} ^a m ² /g	Tamaño promedio de poro ^b (Å)	O/Al Cl wt. %			T _{50%} ^c (°C)
						Muestra Fresco	Muestra usada		
A	Alúmina pura por el método de sol-gel	9.8	-	248	61.3	1.54	1.24	0.72	349
AFGS	Alúmina con Fe incorporado por el método de sol-gel	7.4	0.37	242	61.4	1.66	1.18	1.78	315
AFI	Alúmina con Fe incorporado por el impregnación	11.4	0.39	195	88.1	1.73	1.33	1.01	285
C	Alúmina comercial Ketjen	9.3	-	191	61.4	1.50	1.51	1.28	378

^aBET área de superficie, ^bBJH Método desorción diámetro de poro, ^cT_{50%} Temperatura al 50% de conversión de TC

EFRX: La concentración de hierro presente en los catalizadores sintetizados fue de 0.53 % para AFSG y 0.57 % expresado como Fe_2O_3 .

DRX: Las señales de los patrones de difracción de los 3 catalizadores (Figura 2) se identificaron con el patrón que corresponde la γ -alúmina (JCPDS-ICDD, No. 00-050-0741), con arreglo cúbico centrado en las caras, esta misma fase se ha observado en trabajos donde se calcinó hidróxido de aluminio a 600 °C [9]. El tamaño de cristalito (Tabla 1) fue calculado mediante la ecuación de Scherrer [6], donde se observó que el tamaño de cristalito en la muestra AFSG disminuyó y AFI

aumento en comparación del catalizador A, lo que se pueden atribuir a la presencia de hierro. La inclusión de hierro durante el proceso de sol-gel retardo el crecimiento de los cristalitas de la γ -alúmina. La diferencia de mayor tamaño de cristalito del AFI comparado con A, puede ser debido a la calcinación del catalizador a 600 °C seguido de la impregnación con la solución de acetato de hierro y la re-calcinación a 600 °C, lo que condujo a la segregación. Por otro lado, las especies de Fe fueron altamente dispersas en la matriz de la γ -alúmina en AFSG.

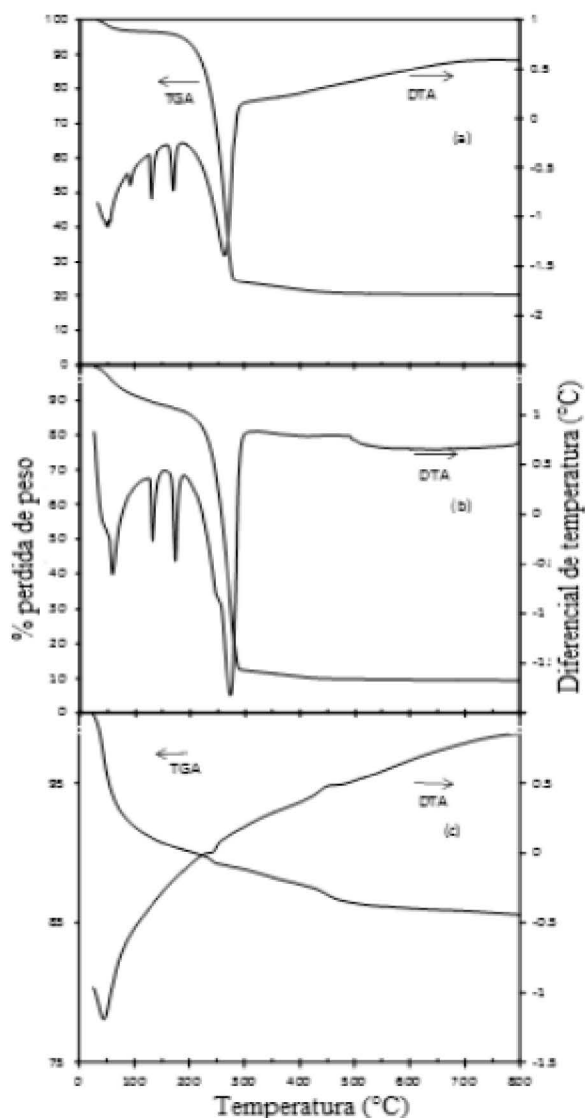


Figura 1. TGA y DTA de a) A, b) AFSG y c) AFI.

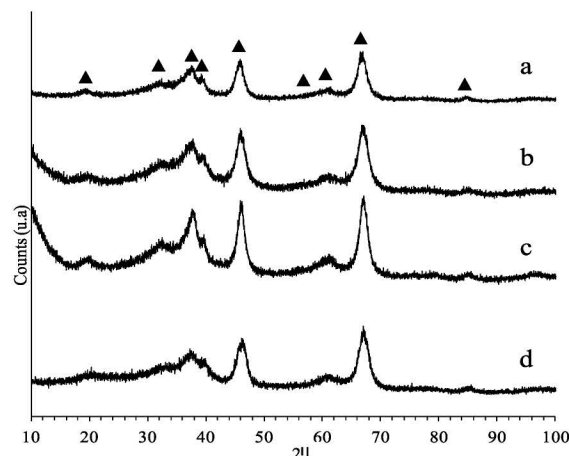


Figura 2. Patrón de DRX: a) A, b) AFSG, c) AFI y d) CA. La γ - Al_2O_3 es identificada como (▲).

MEB: La morfología de A, mostró partículas de forma irregular distribuidos de manera uniforme, donde los granos se formando a partir de escamas superpuestas, morfología clásica de la alúmina [10] con distribución uniforme, de forma alargada y con presencia de poros en la superficie del catalizador. En la figura 3 se muestran las micrografías de AFSG y AFI. El catalizador AFSG mostró partículas de forma irregular y los aglomerados tienen de forma esférica y más nítidas en las fronteras, debido a un efecto de contracción, ya que al parecer la presencia del agente dopante Fe en la síntesis de alúmina por sol-gel es de ayuda para obtener una mayor coherencia y unidireccionalidad en el crecimiento de los granos [10]. La formación de una red continua de cristalitas es evidente, y una gran cantidad de poros vacíos distribuidos en la probablemente debido a los escapes de gases que se liberan durante la calcinación [11]. La partícula de AFI está conformada por granos aglomerados de forma irregular y no muestra alguna diferencia en la forma comparada contra el catalizador A.

Después de las pruebas de combustión con el TCE, los catalizadores no mostraron cambios en su morfología de acuerdo al análisis de MEB, pero si se favoreció la adsorción del cloro en la superficie [12] de acuerdo al EDS que además de aluminio y oxígeno se detectó cloro para A, AFSG y AFI (Tabla 1) lo que pudiera ser debido a la interacción del cloro con el metal en presencia de halocarbonos o la adsorción del cloro en el soporte de γ -Al₂O₃, así como a las condiciones ambientales húmedas [13].

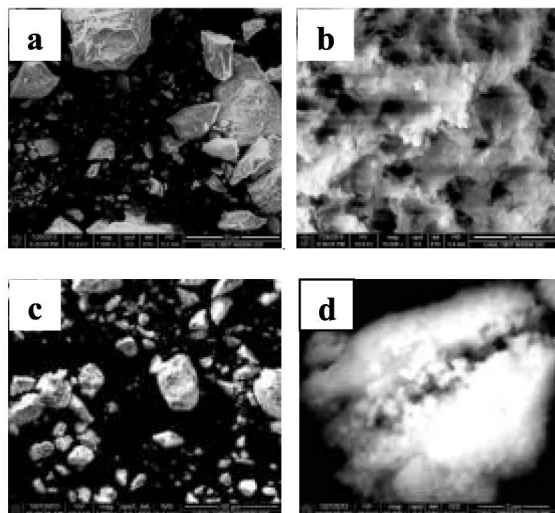


Figure 3. Micrografía de MEB usando dos magnificaciones de: AFSG (a, b) and AFI (c, d).

Fisorción de N₂: Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores calcinados a 600 °C, fueron identificados de acuerdo a la clasificación admitida por la IUPAC [14]. Los catalizadores A, AFSG y AFI presentan isothermas de tipo IV [15] el cual se asocia con el fenómeno de la condensación capilar y nos sugiere un material mesoporoso, además de la presencia de ciclos de histéresis. El ciclo de histéresis para A y AFSG es de tipo H1, característico de la γ -Al₂O₃ sintetizada por sol-gel [16], asociado a las geometrías de capilares de cilindros abiertos por los dos extremos y capilares en forma de tintero con cuello corto y estrecho. Sin embargo para el catalizador AFI hay un ciclo de histéresis tipo H3, el cual tiene geometrías de capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas o capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos. Se observó que la técnica de sol-gel le confiere una mayor área de superficie al catalizador, sin embargo la incorporación de hierro causa una disminución relativamente pequeña del área superficial de A (Tabla 1), lo que puede deberse a que el Fe, durante la etapa de gelación, causara algunas modificaciones en las propiedades de la alúmina, tales como la acidez, teniendo como resultado un área de superficie específica menor.

AFI mostró menor área que A y AFSG, que se puede atribuir esta disminución a la formación de una capa uniforme debido a la deposición del hierro sobre la superficie de la alúmina, cubriendo los poros del soporte.

XPS: En figura 4 se presenta los espectros de XPS de alta resolución de Al 2p y O 1s de los catalizadores de alúmina y en la tabla 2 se presentan los cationes a los que fueron asignados los pico deconvolucionados. El espectro de XPS de alta resolución de Al 2p para los dos catalizadores sintéticos, A y AFSG presentar un pico deconvolucionado a 76.7 eV que se pueden atribuir a cationes de aluminio asociados con el nitrato adsorbido en la superficie y los aniones de carbonato adsorbidos cuando las muestras de alúmina sol-gel son calcinadas a temperaturas más altas (500 °C) [17]. En cuanto a la otra deconvolución a 74.3 eV de Al 2p en A y AFI, estas se pueden relacionar con alguna especie de hidróxido de aluminio Al(OH)_n. Para AFSG el mismo pico de deconvolución mostró un valor menor de BE de 74.0 eV. Se puede decir que la inserción de Fe durante la síntesis de sol-gel está influyendo en las especies de hidróxido de aluminio. En cuanto a los espectro de XPS de alta resolución del O 1s para los catalizadores. Cuatro tipo de picos fueron asignados y todos sus valores BE se comporta de forma muy similar. El primer pico a 531.96 eV se asigna al oxígeno atómico en la matriz de γ -alúmina [17, 18], un segundo pico a 530.83 eV se ha asignado al oxígeno adsorbido disociativamente; que implica una unión más fuerte entre los átomos de oxígeno adsorbidos y los átomos de Al [18]. El pico exactamente en 530.10 eV (para A y AFSG) se pueden asignar al oxígeno del hidroxilo (representado como O²⁻/hydroxyl), de hecho es el área más grande de los cuatro picos de deconvolución, solamente el pico de la muestra de la AFI mostró un cambio a menor valor de BE 531.0 eV [17].

Pruebas de combustión catalítica. El desempeño catalítico se llevó a cabo con los catalizadores sintetizados (A, AFSG y AFI), la alúmina comercial (CA) y se comparó con un blanco, sin catalizador (combustión térmica). En la figura 5, se presentan la conversión del TCE en función de la temperatura (curvas de light-off). A 150 °C los catalizadores A, AFSG y AFI ya presentaba conversión catalítica, mientras que CA y la térmica no mostraron actividad. En la figura 6 se presenta los porcentajes de selectividad de CO₂ y CO, donde se observa que a 150 °C solo los catalizadores sintetizados que contiene Fe producen CO₂ y CO.

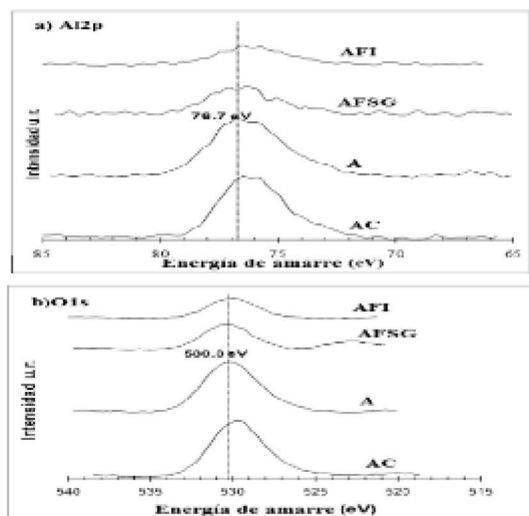


Figura 4. Espectros alta resolución de XPS, a) Al2p y b) O1s

Tabla 2. Parámetros de deconvolución de los catalizadores.

Muestra	Asignación de pico	Posición (eV)	FWHM (eV)	Área relativa (%)
A	Al 2p			
	Al- AlO_3	76.70	2.7	79
	Al(OH) _n	74.30	3.0	21
				100
	O 1s			
	O/ γ - Al_2O_3	531.96	2.0	19
	O _{ads}	530.83	2.1	5
	O ² /hidroxyl	530.10	2.3	56
	O-Al	527.70	2.5	21
				100
AFSG	Al 2p			
	Al- AlO_3	76.10	2.4	87
	Al(OH) _n	74.00	2.5	13
				100
	O 1s			
	O/ γ - Al_2O_3	531.96	2.0	21
	O _{ads}	530.83	2.1	7
	O ² /hidroxyl	530.10	2.3	63
	O-Al	527.70	2.5	10
				100
AFI	Al 2p			
	Al- AlO_3	76.70	2.9	78
	Al(OH) _n	74.00	3.2	22
				100
	O 1s			
	O/ γ - Al_2O_3	531.96	1.9	15
	O _{ads}	530.83	2.1	4
	O ² /hidroxyl	530.00	2.3	67
	O-Al	527.70	2.5	13
				100

A temperatura de 250 °C todos los catalizadores (A, AFSG, AFI y CA) producen CO₂ y CO, sin embargo AFSG a esta temperatura presentan el mejor desempeño catalítico y un 80% de selectividad hacia CO₂, cuando el resto de los catalizadores no presentaban selectividad mayor de 47% de CO₂. En la caracterización de los catalizadores, AFSG presentó algunas ventajas como es un tamaño de distribución de poro estrecho, lo que pudo favorecer y promover la percolación y permeabilidad; Además de que presentó un menor tamaño de cristalito lo que resulta en un mayor número de reunión de planos en el límite de grano y mayor defectos que favorecen sitios físicos para la absorción de TCE y oxígeno; Y un mayor porcentaje de oxígeno disociativo adsorbido en la superficie.

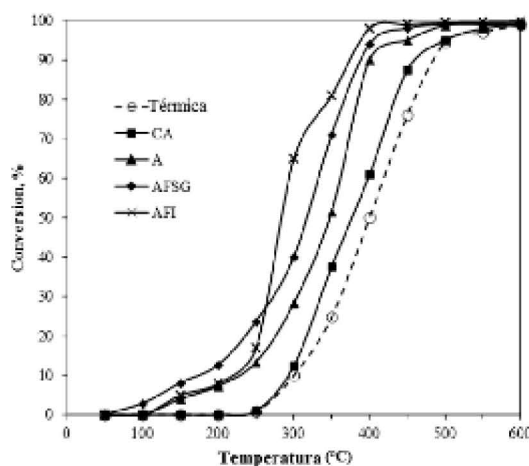


Figura 5. Combustión catalítica del TCE: Combustión térmica (Térmica), alúmina comercial Ketjen (CA), alúmina pura (A), alúmina con Fe incorporado por sol-gel (AFSG) y alúmina con Fe incorporado por impregnación (AFI).

A temperaturas superiores a los 250 °C el catalizador AFI presentó la mayor conversión, sin embargo la producción de CO₂ y CO fue casi idéntica a los otros catalizadores. Parece ser que las nano partículas de óxido de hierro que se encuentran en la superficie del catalizador AFI contribuye de manera diferente en la conversión del TCE comparado con el óxido de hierro que se encuentra distribuido en la matriz de la γ -alúmina. Probablemente el óxido de hierro (hematita) identificados TGA/DTA, podrían adsorber O₂ o O, pudiera ser que el mecanismo de adsorción de oxígeno cambie entre 250 y 350 °C, aunque la producción de productos fuera similar a los otros catalizadores.

Después de los 350 °C, todos los catalizadores aumentaron la conversión siguiendo la misma tendencia. El catalizador AFI alcanzó el 100 % de

conversión de TCE a 400 °C, mientras que la térmica alcanza el 100 % a los 600 °C. La tabla 1 muestra los valores de temperatura al 50 % de conversión $T_{50\%}$ de todos los catalizadores. La selectividad hacia Cl_2 para todos los cuatro catalizadores fue menor a 3 %. Los átomos de cloro del TCE reaccionan y producen HCl, esto debido a la humedad presente en la reacción. Por lo que el envenenamiento de los catalizadores por cloro fue bajo.

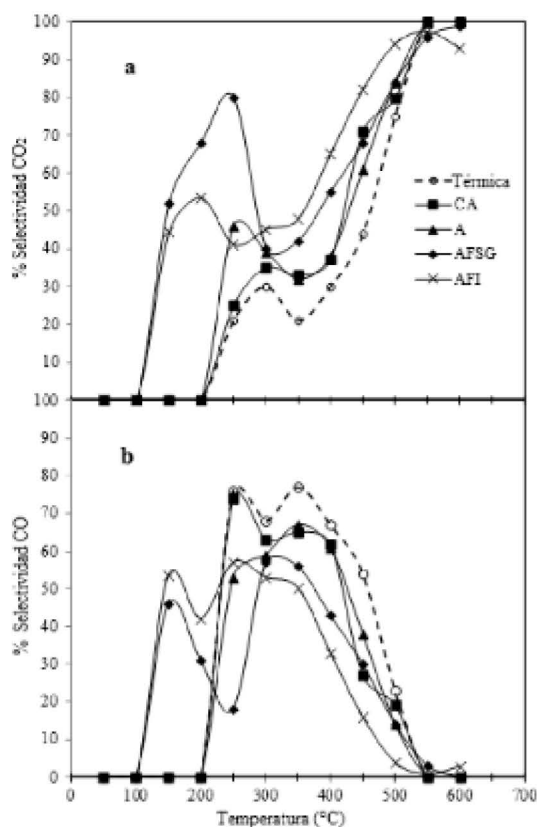


Figura 6. Selectividad hacia CO_2 (a) y CO (b) en la combustión del TCE: combustión térmica (Térmica), alúmina comercial Ketjen (CA), alúmina pura (A), alúmina con Fe incorporado por sol-gel (AFSG) y alúmina con Fe incorporado por impregnación (AFI).

4. Conclusiones

Se sintetizó catalizador modificado de alúmina con el hierro en dos modos diferentes; incorporando Fe durante el proceso sol-gel y por impregnación con una solución de acetato de hierro sobre la alúmina pura sintetizada por sol-gel. La fase de alúmina identificada fue γ -alúmina. La inclusión de Fe durante la síntesis de alúmina por sol-gel causa un retardo en el crecimiento y tamaño de cristalito, incorporándose en la red de alúmina, creciendo en forma epitaxial, además se favoreció las especies de hidróxido de aluminio en la superficie del catalizador. La fase de óxido de

hierro fue hematita. Mientras que la incorporación de Fe por el método de impregnación se favoreció el crecimiento en segregación, los cationes de hierro se introdujeron en la γ -alúmina por difusión de hierro, favoreciendo una buena dispersión. AFSG presenta algunas características mejores que el catalizador AFI; como un área específica mayor, una microestructura más mesoporosa y mayor número de defectos. La alúmina dopada con Fe mostró un mejor desempeño en la degradación del TCE, en comparación con la alúmina sin dopar. Siendo mejor el catalizador AFSG a temperaturas menores de 250 °C que el catalizador AFI. Después de esta temperatura (250 a 350 °C) el catalizador AFI presentó mejor desempeño. Se puede decir que las nanopartículas de óxido de hierro, como hematita, están en la superficie de γ -alúmina modifican el mecanismo a temperaturas arriba de 350 °C para desarrollar una mejor adsorción de moléculas de oxígeno o átomos de oxígeno para promover la selectividad de CO_2 . En general, el catalizador sintetizado resistió el envenenamiento por cloruro y el material AFI es un catalizador competitivo para la combustión del TCE.

5. Referencias

- O. Demoulin; G. Rupprechter; I. Seunier; B. L. Clef; M. Navez; P. Ruiz. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 20454-20462.
- L.Qian; A. Wang; X. Wang; P. Gao; X. Wang; T. Zhang. *Microporous & Mesoporous Materials* 111, 1-3, **2008**, 323-333.
- G. Feick; D. Arthur. Little Inc. June 14, **1954**.
- Carlos Lucio Ortiz, \square Nanocatalizadores de óxido de hierro para la combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados \square Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza Nuevo León, Agosto **2010**.
- S. Laurent; D. Forge; M. Port; A. Roch; C. Robic; L. Vander; R. Muller. *Chem. Rev.* 108, **2008**, 2064-2110.
- A. Said; K. Abd El-Salaam; E. Hassan; A. El-Awad; M. Mohamed. *J. Therm. Anal. Calorim* 39, **1993**, 309-321.
- S. Basak; K. Rane; P. Biswas. *Chem. Mater* 20, **2008**, 4906-4914.
- K. Kluchova; R. Zboril; J. Tucek; M. Pecova; L. Zajoncova; I. Safarik; M. Mashlan; I. Markova; D. Jancik; M. Sebel; H. Bartonkova; V. Bellesi; P. Novak; D. Petridis. *Biomaterials* 30, **2009**, 2855-2863.
- Y. Zhang. *J. Mater Sci.* 44, **2009**, 931-938.
- C.J. Lucio Ortiz; J. Rivera de la Rosa; A. Hernández Ramírez; J. A. de los Reyes Heredia; P. del Ángel; S. Muñoz Aguirre; L.M. de León Covian. *J.Sol-gel Sci. Technol* 58, **2011**, 374-384.
- N. Dubnikova; E. Garskaite; J. Pinkas; P. Bezdiccka; A. Beganskiene; A. Kareiva; *J. Sol-Gel Sci Technol* 55, **2010**, 213-219.
- B. Miranda; E. Díaz; S. Ordoñez; A. Vega; F. Díez, *Applied catalysis B: Environmental* 64, **2006**, 262-271.
- B. Miranda; E. Díaz; S. Ordoñez; A. Vega; F. Díez, *Chemosphere* 66, **2007**, 1706-1715.
- K.S.W. Sing; D.H. Everett; R.A.W. Haul; L. Moscou; R.A.Pierotti; J.Rouquerol; T. Siemieniewska. *Pure & Appl.Chem.* 57, 4, **1986**, 603-619.

15. M. Akia; S. M. Alavi; Z. F. Yan. *Petroleum & Coal* 52, 4, **2010**, 280-289.
16. M. Akia. *J. Porous Mater* 17, **2010**, 85-90.
17. J. T. Sampanthar; H. C. Zeng, *Chem. Mater.* 13, **2001**, 4722-4730.
18. C. Ma; Y. Chang; W. Ye. *Journal of Colloid and Interface Science* 317, **2008**, 148-154.