



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA**

**MATERIALES MESOPOROSOS DE (Ni)-W_MO SOPORTADOS
EN ÓXIDOS DE Ti-Si Y SU USO EN DISTINTOS MEDIOS DE
REACCIÓN**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. MARINA OROZCO CARABANTES

A LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JAIME ESPINO VALENCIA

CO-DIRECTORA DE TESIS:

DRA. BRENDA TORRES ESCOBAR

MORELIA, MICHOACÁN, AGOSTO DE 2024

Con dedicatoria a mis padres y a Dios, que me hace llegar su amor y fortaleza a través de ellos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a mi familia, por haber sido mi abrigo, soporte y motivación durante estos dos años de maestría.

A mi asesor, el Dr. Jaime Espino Valencia, por su paciencia, su confianza y por estar siempre en la disposición de guiar mis pasos para culminar con éxito el presente proyecto.

A mi co-asesora, la Dra. Brenda Torres, por sus sabios consejos en cada avance presentado y por prestar su valioso tiempo en el apoyo de la caracterización de mis materiales.

Al resto de mi mesa sinodal, los Drs. Rafael Huirache Acuña, José Luis Rico Cerda, José Gilberto Torres Torres y a la Dra. Ma. Del Carmen Chávez Parga, por sus valiosos consejos y aportaciones para la mejora de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio, el M.C. Jorge Luis Sánchez (UMSNH), el Dr. Alexis (UAEH) y Dr. Ricardo Guasco (UAEH), porque sin su guía, consejos y apoyo en los laboratorios, hubiera sido triplemente complicado culminar con éxito esta etapa de mi vida académica. Infinitas gracias.

A todos mis profesores del posgrado, en especial a la Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros, por ser la guía en el establecimiento del modelo fotocatalítico de una de mis reacciones.

A todos los profesores y compañeros del laboratorio número 1 del Área Académica de Química del ICBI (UAEH), por recibirme en su área de trabajo con gran cordialidad y amabilidad, en especial al Dr. Alfredo Guevara Lara, por su apoyo, exigencia, por su guía y, sobre todo, por la prestación de sus equipos de laboratorio a pesar de las dificultades que en ese momento atravesaba la UAEH.

A la Dra. Reyna Ojeda López (UAMI), por su gran apoyo, guía y consejos en la caracterización de fisisorción de mis materiales.

A los profesores e instituciones que nos colaboraron en la caracterización de mis soportes y catalizadores.

A los profesores, directivos, coordinadores y jefes de la división de estudios de posgrado de la UMSNH, porque con su arduo trabajo hacen que esta institución sea una fuente rica e inagotable de oportunidades para nosotros los estudiantes.

A todos los trabajadores del área administrativa y manual de este posgrado, por su valeroso trabajo, en especial a Mary y a Rosi, por estar siempre en disposición de ayudar a todos quienes en algún momento las necesitamos.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por brindarme la confianza junto con el sustento económico para realizar mis estudios de maestría.

Y finalmente, a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por ser mi alma máter, mi fuente de inspiración y la cuna de todos mis sueños y logros académicos hasta el día de hoy.

ÍNDICE GENERAL

Lista de Tablas	III
Lista de Figuras.....	IV
Lista de Imágenes.....	VI
Siglas y Acrónimos.....	VII
Resumen.....	IX
Abstract	XI

Capítulo I INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades.....	1
1.2 Antecedentes.....	4
1.3 Justificación	11
1.4 Hipótesis.....	13
1.5 Objetivos.....	14
1.5.1 Objetivo General	14
1.5.2 Objetivos Particulares.....	14

Capítulo II MARCO TEÓRICO

2.1 Principios y Fundamentos de la Catálisis.....	15
2.1.1 Catalizadores Heterogéneos.....	16
Catalizadores Heterogéneos Soportados.....	17
2.1.2 Métodos de Preparación de los Catalizadores Heterogéneos.....	17
Método de Impregnación	17
Método Sol-Gel.....	18
Método Eisa (Evaporation Induced Self Assembly).....	19
2.1.3 Acidéz Superficial de los Catalizadores Heterogéneos	19
2.1.4 Pasos en una Reacción Catalítica Heterogénea	22
2.2 Fotocatálisis Heterogénea.....	23
2.2.1 Factores que Intervienen en la Fotocatálisis	25
2.2.2 Reducción del Band Gap de un Semiconductor.....	27
2.3 Características y Propiedades del SiO ₂	28
2.3.1 Estructura Cristalina del SiO ₂	28
2.3.2 Aplicaciones del SiO ₂	30
2.4 Características y Propiedades del TiO ₂	30
2.4.1 Estructura Cristalina del TiO ₂	30
2.4.2 Aplicaciones del TiO ₂	32
2.4.3 El TiO ₂ como Fotocatalizador	32
2.4.4 El TiO ₂ dopado con Metales de Transición y otros Cationes	34
2.5 Medios de Aplicación para los Materiales de (Ni)-WMo/Ti-Si.....	35
2.5.1 Hidrotratamiento y HDS.....	35
Hidrodesulfuración	36
2.5.2 Degradación Fotocatalítica de Colorantes	38
Rodamina como Contaminante.....	39
2.5.3 Reducción Fotocatalítica Selectiva (Foto-RCS) de NO _x y SO _x	40
Reducción Fotocatalítica Selectiva de NO _x	40

Reducción Fotocatalítica Selectiva de SO _x	42
---	----

Capítulo III METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de los Soportes Ti-Si.....	44
3.2 Síntesis de los Catalizadores Metálicos WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si.....	45
3.3 Tratamiento Térmico de los Materiales.....	48
3.4 Caracterización de los Materiales.....	49
3.5 Reacción 1: Hidrodesulfuración de DBT.....	51
3.6 Reacción 2: Degradación Fotocatalítica de la Rodamina-B.....	54
3.7 Reacción 3: Reducción Fotocatalítica Selectiva de NO _x y SO _x (Planteamiento Teórico).....	57

Capítulo IV RESULTADOS

4.1 Síntesis de los Soportes Ti-Si.....	61
4.2 Síntesis de los Catalizadores Metálicos WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si.....	62
4.3 Tratamiento Térmico de los Materiales.....	65
4.3.1 Tratamiento Térmico de los Soportes Ti-Si.....	65
4.3.2 Tratamiento Térmico de los Catalizadores (Ni)-WMo/Ti-Si.....	66
4.4 Caracterización de los Materiales.....	68
4.4.1 Análisis Termogravimétrico, TGA.....	68
4.4.2 Difracción de Rayos X, DRX.....	74
4.4.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis, ERD-UV-Vis.....	77
Cálculo de las Energías de Banda Prohibida (E _{BG}).....	80
4.4.4 Espectroscopía Raman.....	83
4.4.5 Fisisorción De N ₂	89
4.4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM.....	94
4.5 Reacción 1: Hidrodesulfuración de DBT.....	97
4.6 Reacción 2: Degradación Fotocatalítica de la Rodamina-B.....	99
4.7 Reacción 3: Reducción Fotocatalítica Selectiva de NO _x y SO _x (Planteamiento Teórico)...	106

Capítulo VI DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Discusión de Resultados.....	114
5.2 Conclusión.....	116
5.3 Perspectivas Futuras.....	117

Referencias Bibliográficas.....	119
---------------------------------	-----

APÉNDICES

Apéndice A. Métodos de Caracterización de los Materiales.....	140
AA-1 Análisis Termogravimétrico, TGA.....	140
AA-2 Difracción de Rayos X, DRX.....	141
AA-3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis, ERD-UV-Vis.....	142
AA-4 Espectroscopía Raman.....	144
AA-5 Fisisorción de Nitrógeno.....	146
AA-6 Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM.....	151

Apéndice B. Gráficas de Distribución de Tamaño de Poro de los Materiales, con los Métodos BJH y DFT.....	154
--	-----

AB-1 Distribución de Tamaño de Poro de los Soportes TiSi.....	154
AB-2 Distribución de Tamaño de Poro de los Catalizadores Bimetálicos WMo.....	155
AB-3 Distribución de Tamaño de Poro de los Catalizadores Trimetálicos NiWMo.....	156
Apéndice C. Balances de Masa del Modelo Cinético para la Foto-RCS de NO _x y SO _x	157
Apéndice D. Datos para el Cálculo de La Energía Acumulada E _{ac}	159
AD-1 Análisis Dimensional de la Ecuación (4.7-3).....	159
AD-2 Fracción Normalizada Espectral de la Lámpara (F _λ) y Transmitancia de la Pared del Reactor (T _λ) para cada Longitud de Onda.....	160

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Operaciones unitarias en la preparación de catalizadores heterogéneos.....	17
Tabla 2. Características del reactor de laboratorio y de las lámparas propuestas para la Foto-RCS de NO _x y SO _x	58
Tabla 3. Datos relevantes durante la síntesis de los soportes Ti-Si.....	62
Tabla 4. Datos relevantes durante la síntesis de los catalizadores WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si.....	64
Tabla 5. Comparación de la variación de pH durante los procesos de síntesis entre los soportes Ti-Si y sus catalizadores homólogos WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si.....	64
Tabla 6. Datos del tratamiento térmico de los soportes Ti-Si.....	66
Tabla 7. Datos del tratamiento térmico de los catalizadores (Ni)-WMo/Ti-Si.....	68
Tabla 8. Características de los solventes y del agente director de estructura.....	72
Tabla 9. Porcentaje de peso perdido de cada soporte catalítico durante el análisis TGA.....	73
Tabla 10. Comparación de las energías de banda prohibida (eV) de los soportes y catalizadores de acuerdo a su método de síntesis.....	82
Tabla 11. Señales Raman de los soportes Ti-Si.....	85
Tabla 12. Señales Raman de los catalizadores bimetalicos WMo/Ti-Si.....	85
Tabla 13. Señales Raman de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si.....	87
Tabla 14. Comparación de las señales Raman de los soportes y catalizadores.....	88
Tabla 15. Propiedades de fisisorción de los soportes Ti-Si.....	91
Tabla 16. Propiedades de fisisorción de los catalizadores bimetalicos WMo/Ti-Si.....	92
Tabla 17. Propiedades de fisisorción de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si.....	92
Tabla 18. Área superficial específica (ASE) de soportes y catalizadores.....	93
Tabla 19. Resumen de la evaluación catalítica de los materiales NiWMo-A-H y NiWMo-B-H en la hidrodesulfuración de DBT.....	97
Tabla 20. Resumen de la evaluación catalítica del material NiWMo-A-H en la fotodegradación de Rodamina-B.....	101
Tabla 21. Resumen de la evaluación catalítica de los soportes, catalizadores bimetalicos y catalizadores trimetálicos en la fotodegradación de Rodamina-B.....	105
Tabla 22. Semi-reacciones propuestas para la reducción fotocatalítica de NO y SO ₂	106
Tabla 23. Parámetros calculados para cada longitud de onda, desde λ ₁ =245 nm (2.45×10 ⁻⁰⁷ m) hasta λ ₂ =260 nm (2.60×10 ⁻⁰⁷ m).....	110
Tabla 24. Energía acumulada desde los 0 hasta los 300 min de operación del reactor.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los catalizadores	16
Figura 2. Pasos de una reacción catalítica heterogénea.....	23
Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de catalizador.....	24
Figura 4. Representación esquemática de los niveles de energía de un semiconductor, a) nivel de aceptor tipo p con impurificación metálica, b) nivel de donante tipo n con impurificación metálica y c) nueva formación de banda de valencia por impurificación no metálica	27
Figura 5. Arreglo del dióxido de silicio	28
Figura 6. Molécula tetraédrica SiO_4 , unidad estructural de los silicatos	29
Figura 7. Estructura tridimensional del SiO_2 amorfo	29
Figura 8. Estructuras cristalinas del TiO_2 : rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal), y brookita (ortorrómbica).....	31
Figura 9. Mecanismos de reacción del dibenzotiofeno: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD).....	37
Figura 10. Estructura molecular de la Rodamina-B lactónica	39
Figura 11. Diagrama de flujo del proceso de síntesis, caracterización y aplicación de los materiales catalíticos (Ni)-W _{Mo} /Ti-Si	43
Figura 12. Variables de síntesis de los soportes Ti-Si.....	45
Figura 13. Ruta de análisis y aplicación de los soportes Ti-Si.....	45
Figura 14. Variables de síntesis de los catalizadores W _{Mo} /Ti-Si y Ni-W _{Mo} /Ti-Si.....	47
Figura 15. Ruta de análisis y aplicación de los catalizadores (Ni)-W _{Mo} /Ti-Si.....	47
Figura 16. Etapas del tratamiento térmico de los soportes Ti-Si y de los catalizadores (Ni)-W _{Mo} /Ti-Si.....	48
Figura 17. Etapas de calentamiento en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	52
Figura 18. Representación gráfica del reactor propuesto para la Foto-RCS de NO _x y SO _x	58
Figura 19. Proceso de síntesis de los soportes Ti-Si. Adición de: 1) solvente, 2) agente director de estructura, 3) precursor de sílice, 4) precursor de titania, 5) catalizador ácido o básico, 6) agua desionizada y 7) secado en rotavapor o en horno.....	61
Figura 20. Proceso de síntesis de los catalizadores W _{Mo} /Ti-Si y Ni-W _{Mo} /Ti-Si. Adición de: 1) solvente, 2) agente director de estructura, 3) precursor de sílice, 4) precursor de titania, 5) catalizador ácido o básico, 6) solución de hidrólisis que contiene las sales precursoras de W y Mo, o bien, de Ni, W y Mo, y 7) secado en rotavapor o en horno	63
Figura 21. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-AW-R.....	69
Figura 22. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-ANW-R.....	69
Figura 23. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BW-R.....	69
Figura 24. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BNW-R.....	70
Figura 25. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-AW-H	70
Figura 26. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-ANW-H.....	70
Figura 27. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BW-H	71
Figura 28. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BNW-H.....	71
Figura 29. Difractograma conjunto de rayos X de los soportes TiSi-W	74
Figura 30. Difractograma conjunto de rayos X de los soportes TiSi-NW.....	75
Figura 31. Difractograma conjunto de rayos X de los catalizadores bimetálicos W _{Mo} /Ti-Si....	76
Figura 32. Difractograma conjunto de rayos X de los catalizadores trimetálicos Ni-W _{Mo} /Ti-Si76	76
Figura 33. Espectros RD-UV-Vis de los soportes Ti-Si	78
Figura 34. Espectros RD-UV-Vis de los catalizadores bimetálicos W _{Mo} /Ti-Si.....	79
Figura 35. Espectros RD-UV-Vis de los catalizadores trimetálicos Ni-W _{Mo} /Ti-Si	79
Figura 36. Energía de banda prohibida (E_{BG}) de los soportes Ti-Si.....	81

Figura 37. Energía de banda prohibida (E_{BG}) de los catalizadores WMo/Ti-Si.....	81
Figura 38. Energía de banda prohibida (E_{BG}) de los catalizadores Ni-WMo/Ti-Si	82
Figura 39. Espectros Raman de los soportes Ti-Si.....	83
Figura 40. Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos WMo/Ti-Si.....	84
Figura 41. Espectros Raman de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si.....	84
Figura 42. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes Ti-Si.....	90
Figura 43. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores bimetálicos WMo/Ti-Si	90
Figura 44. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si	91
Figura 45. Micrografías TEM del catalizador NiWMo-A-H en su estado de óxido a escala de (a) 50, (b) 40 y (c) 10 nm	94
Figura 46. Micrografías TEM del catalizador NiWMo-A-H en su estado sulfurado a escala de (a) 20, (b) 10 y (c) 5 nm.....	95
Figura 47. Micrografías TEM del catalizador NiWMo-B-R en su estado de óxido a escala de (a) 50, (b) 20 y (c) 10 nm	96
Figura 48. Cromatogramas de la HDS de DBT a 300, 320 y 340°C con NiWMo-A-H	98
Figura 49. Cromatogramas de la HDS de DBT a 300, 320 y 340°C con NiWMo-B-H	98
Figura 50. Cromatogramas de las soluciones estándar n-heptano y n-heptano-DBT	98
Figura 51. Espectros UV-Vis de soluciones de Rodamina-B a diferentes concentraciones.....	99
Figura 52. Curva de calibración de la Rodamina-B desde 2 hasta 30 ppm a una longitud de onda de 554 nm.....	100
Figura 53. Curva de calibración fraccionada de la Rodamina-B, de 2 a 20 ppm y de 20 a 30 ppm a una longitud de onda de 554 nm	100
Figura 54. Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B con 10, 30 y 40 mg del catalizador NiWMo A-H.....	101
Figura 55. Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B con 30 mg de los soportes TiSi-B-H y TiSi-B-R y de los catalizadores WMo-B-H y WMo-B-R.....	102
Figura 56. Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B con 30 mg de los catalizadores NiWMo-A-H, NiWMo-B-H, NiWMo-A-R y NiWMo-B-R.....	103
Figura 57. Energía que llega al sistema reaccionante con cada longitud de onda, desde 245 nm (2.45×10^{-7} m) hasta 260 nm (2.60×10^{-7} m).....	111
Figura 58. Energía acumulada desde los 0 hasta los 300 min de operación del reactor	113

LISTA DE FIGURAS DE APÉNDICES

Figura A-1. Reflexión Especular (a), Irregular (b) y Particulada (c) de la luz en una muestra.....	142
Figura A-2. Esquema de reflectancia y transmitancia difusas en una muestra particulada.	143
Figura A-3. Clasificación de isotermas de fisorción.....	147
Figura A-4. Clasificación de ciclos de histéresis.....	150
Figura A-5. Diagrama esquemático del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	152
Figura A-6. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi A-H.....	154
Figura A-7. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi B-H.....	154
Figura A-8. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi A-R.....	154
Figura A-9. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi B-R.....	155

Figura A-10. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador WMo B-H.....	155
Figura A-11. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador WMo B-R.....	155
Figura A-12. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo A-H.....	156
Figura A-13. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo B-H.....	156
Figura A-14. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo A-R.....	156
Figura A-15. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo B-R.....	156
Figura A-16. Fracción normalizada espectral de la lámpara a utilizar, desde 240 hasta 280 nm.	160
Figura A-17. Fracción normalizada espectral de la lámpara a utilizar, desde 245 hasta 260 nm.	160
Figura A-18. Transmitancia de la pared del reactor a utilizar, desde 180 hasta 700 nm.....	160
Figura A-19. Transmitancia de la pared del reactor a utilizar, desde 245 hasta 260 nm.....	160

LISTA DE IMÁGENES

Imagen 1. Horno mufla JELRUS, Two Stage Temp-Master-M	48
Imagen 2. Equipo termogravimétrico, Perkin Elmer, STA 6000.	49
Imagen 3. Espectrofotómetro Perkin-Elmer, Lamda 35 y esfera de integración.....	49
Imagen 4. Microscopio Raman BWTEK-iplus.....	50
Imagen 5. Equipo de fisisorción de N ₂ , Quantachrome Autosorb iQ.....	50
Imagen 6. Cromatógrafo de gases Perkin Elmer, AutoSystem XL y columna capilar HP-ULTRA2.	52
Imagen 7. Espectrofotómetro UV-Vis ThermoScientific, EVOLUTION 300.	55
Imagen 8. Sistema de reacción de degradación fotocatalítica de la Rodamina-B.....	55
Imagen 9. Soportes que adquirieron coloración negra después de su tratamiento térmico. (A) TiSi-ANW-R, (B) TiSi-BNW-R y (C) TiSi-BNW-H.....	65
Imagen 10. Catalizador WMo-A-R antes y después de su tratamiento térmico.	66
Imagen 11. Catalizador WMo-B-R antes y después de su tratamiento térmico.	66
Imagen 12. Catalizador WMo-B-H antes y después de su tratamiento térmico.....	67
Imagen 13. Catalizador WMo-A-H antes y después de su tratamiento térmico.....	67
Imagen 14. Catalizador NiWMo-B-R antes y después de su tratamiento térmico.	67
Imagen 15. Catalizador NiWMo-A-R antes y después de su tratamiento térmico.	67
Imagen 16. Catalizador NiWMo-B-H antes y después de su tratamiento térmico.....	67
Imagen 17. Catalizador NiWMo-A-H antes y después de su tratamiento térmico.....	67
Imagen 18. Catalizadores trimetálicos NiWMo-A-H, NiWMo-B-H, NiWMo-A-R y NiWMo-B-R con su respectivo porcentaje de conversión.	104
Imagen 19. Catalizadores bimetálicos WMo-A-H, WMo-B-H, WMo-A-R y WMo-B-R.....	104
Imagen 20. Soportes TiSi-A-H, TiSi-B-H, TiSi-A-R y TiSi-B-R.....	105

SIGLAS Y ACRÓNIMOS

AC	Voltaje de Aceleración
AN	Número Atómico Promedio
ASE	Área Superficial Específica
BCH	Biciclohexil
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
BG	Band Gap
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BT	Benzotiofeno
CB	Banda de Conducción
CHB	Ciclohexilbenceno
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
CTAB	Bromuro de Cetiltrimetilamonio
CyDTA	Ácido 1,2-Ciclohexanodiaminotetraacético
DBT	Dibenzotiofeno
DFT	Teoría Funcional de la Densidad
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DRX	Difracción de Rayos X
DSD	Desulfuración Directa
ED	Engauge Digitizer
EDTA	Ácido Etilendiaminotetraacético
EISA	Evaporation Induced Self Assembly
ERD-UV-Vis	Esepectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis
FKM	Función de reemisión de Kubelka Munk
Foto-RCS	Reducción Fotocatalítica Selectiva
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HC	Hidrocarburos
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesimalización
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDT	Hidrotratamiento
HID	Hidrogenación
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	International Centre for Diffraction Data

KIT	Korean Institute of Technology
LHHW	Langmuir–Hinselwood–Hougen–Watson
LMCT	Transferencia de Carga Ligando Metal
LVREA	Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Energía
MCM	Material Cristalino Móvil
MDBT	Metildibenzotiofeno
MMT	Montmorillonita
NEBULA	New Bulk Activity
NLDFT	Teoría Funcional de la Densidad No Local
NO _x	Óxidos de Nitrógeno
PEG	Polietilenglicol
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
PPG	Polipropilenglicol
RB	Rodamina-B
RCNS	Reducción Catalítica No Selectiva
RCS	Reducción Catalítica selectiva
RFP	Reactor de Flujo Pistón
SBA	Santa Barbara Amorphous
SEM	Scanning Electron Microscopy
SO _x	Óxidos de Azufre
STA	Simultaneous Thermal analyzer
TDMA	Titanium Dioxide Manufacturers Association
TDP	Desorción a Temperatura Programada
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetría
TGA	Análisis Termogravimétrico
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TOF	Turnover Frequency
UV	Ultravioleta
VB	Banda de Valencia

RESUMEN

Materiales mesoporosos a base de (Ni)-W₂Mo/TiSi fueron sintetizados mediante el método de Autoensamblaje Inducido por Evaporación (EISA), analizados con distintas técnicas de caracterización como TGA, DRX, ERD-UV-Vis, Espectroscopía Raman, Fisisorción de N₂ y microscopía TEM, y probados de forma experimental en dos diferentes medios de reacción, además de ser considerados teóricamente como catalizadores de un tercer proceso reaccionante.

La adición de agua, el pH, el tipo de secado, la forma de incorporación de los metales (*in situ*) y la adición del promotor (Ni) durante la síntesis de los sólidos, fueron las variables de estudio que en el presente proyecto resultaron ser parámetros clave para el establecimiento de las propiedades morfológicas, fisicoquímicas y fotoquímicas de los catalizadores.

La parte metálica de los sólidos conformó el 15% en peso de su estructura, cumpliendo con las relaciones atómicas W:Mo = 1:1 y Ni/(W + Mo) = 0.5, soportada en óxidos de TiO₂-SiO₂ a relación molar 50% de cada uno.

Los resultados TGA de los soportes mostraron pérdidas entre el 26.14% y el 37.05% del peso de los materiales, así como una estabilización del mismo cercana a los 450°C. Por otro lado, con los difractogramas DRX de los soportes y catalizadores se demostró que la estructura de la mayor parte de éstos es de naturaleza amorfa. Gracias a la caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis se encontró que el catalizador trimetálico NiW₂Mo-A-H presentó la menor energía de banda prohibida E_{BG}, con un valor de 2.311 eV, mientras que con espectroscopía Raman fue posible identificar los enlaces químicos de las especies presentes en la superficie de los soportes y catalizadores, además de demostrarse que la mayor parte de ellos presentan una alta fluorescencia. Los resultados de fisisorción de N₂ mostraron que el soporte y catalizador con una mayor área superficial específica fueron el TiSi-A-R y el NiW₂Mo-B-R, con valores de 460.107 y 273.831 m²/g respectivamente. Y finalmente, gracias a las micrografías TEM se comprobó la falta de formación de las especies activas Mo(W)S₂ en los materiales sulfurados.

Los medios de reacción en los que se estudiaron los materiales se eligieron por ser procesos dirigidos a la remediación de la contaminación ambiental. El primero de ellos fue la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, en donde los resultados cromatográficos mostraron conversiones de DBT de 1.03% y 1.96% con los sólidos sulfurados NiW₂Mo-A-H y NiW₂Mo-B-H respectivamente, a las 6 horas de reacción y con una temperatura de 300°C; los resultados anteriores se consideran conversiones muy bajas comparadas con las logradas gracias a otros sólidos catalíticos reportados en la literatura. En la segunda reacción, que fue la degradación fotocatalítica de la Rodamina-B, se utilizaron 30 mg de

catalizador y se obtuvieron conversiones de colorante del 81.00% y 85.07% con los materiales en estado oxidado NiWMo-A-H y NiWMo-B-R respectivamente, a las 7 horas de reacción y en condiciones ambientales de temperatura y presión (25°C y 1.3 atm). Finalmente, con el estudio teórico del tercer proceso reaccionante, que fue la reducción fotocatalítica selectiva de NO_x y SO_x, se lograron establecer las tres ecuaciones que conforman el modelo cinético y el valor de la energía acumulada en cada una de ellas.

Palabras clave: Catalizadores trimetálicos, Titania-Sílice, Tungsteno, Molibdeno, Níquel, Catálisis, Fotocatálisis.

ABSTRACT

Mesoporous materials based on (Ni)-W₂Mo/TiSi were synthesized using the Evaporation Induced Self Assembly (EISA) method, they were analyzed with different characterization techniques such as TGA, XRD, DRS-UV-Vis, Raman Spectroscopy, Physisorption of N₂ and TEM. The materials were evaluated experimentally in two different reaction media, additionally they were considered theoretically as catalysts of a third reaction process.

The addition of water, the pH, the type of drying, the way of incorporation of the metals (*in situ*) and the addition of the promoter (Ni) during the synthesis of the solids, were the study variables in this project and turned out to be key parameters for establishing the morphological, physicochemical and photochemical properties of the catalysts.

The metallic part of the solids made up 15% by weight of its structure, complying with the atomic ratios W:Mo = 1:1 and Ni/(W + Mo) = 0.5, and were supported in TiO₂-SiO₂ oxides at a molar ratio of 50% each.

The TGA results of the supports showed losses between 26.14% and 37.05% of the weight of the materials, as well as showed a weight stabilization close to 450°C. On the other hand, the XRD diffractograms of the supports and catalysts showed that the structure of most of them has an amorphous shape. Thanks to the characterization by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, it was found that the trimetallic NiW₂Mo-A-H catalyst presented the lowest bandgap energy E_{BG}, with a value of 2.311 eV; meanwhile with Raman spectroscopy it was possible to identify the chemical bonds of the species found on the surface of the supports and catalysts, in addition to showing that most of them had a high fluorescence. The N₂ physisorption results showed that the support and catalyst with the highest specific surface area were TiSi-A-R and NiW₂Mo-B-R, with values of 460.107 and 273.831 m²/g respectively. And finally, thanks to the TEM micrographs, the absence of the active species Mo(W)₂S₂ in the sulfide materials was verified.

The reaction media in which the materials were studied were chosen because they are processes aimed at remediating environmental contamination. The first of them was the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, in which the chromatographic results showed DBT conversions of 1.03% and 1.96% with the sulfide solids NiW₂Mo-A-H and NiW₂Mo-B-H respectively, after 6 hours of reaction and with a temperature of 300°C; the previous results are considered very low conversions compared to those achieved thanks to other catalytic solids reported in literature. In the second reaction, which was the photocatalytic degradation of Rhodamine-B, 30 mg of catalyst were used and dye conversions of 81.00% and 85.07% were obtained with the materials (in the oxide state) NiW₂Mo-A-H and NiW₂Mo-B-R respectively, at 7 hours of reaction and under ambient conditions of temperature and pressure (25°C and 1.3 atm). Finally, with the theoretical study of the

third reaction process, which was the selective photocatalytic reduction of NO_x and SO_x, it was possible to establish the three equations that make up the kinetic model and it was also possible to calculate the value of the energy accumulated in each of them.

Keywords: Trimetallic catalysts, Titania-Silica, Tungsten, Molybdenum, Nickel, Catalysis, Photocatalysis.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

El uso de la catálisis heterogénea en la industria química y más específicamente en el tratamiento de emisiones contaminantes, se presenta como una gran opción frente a los problemas de la contaminación ambiental, y muestra sus bondades como un medio eficiente para la *descontaminación, remediación y reducción* de productos contaminantes y desechos peligrosos (Suárez, 2022).

Desde sus inicios, la catálisis ha ido cobrando tal relevancia que actualmente es considerada como uno de los pilares fundamentales en la química industrial. Es tal su impacto, que los productos que se obtienen mediante su aplicación alcanzan precios en el mercado que superan en gran medida el producto interno bruto de muchos países del mundo.

Fue en 1836 cuando Berzelius utilizó por primera vez el término *catálisis* para describir algunas reacciones de conversión y descomposición causadas por ciertas sustancias. En esa época, este efecto fue descrito como una nueva manifestación de la afinidad electroquímica de la materia.

Sin embargo y pese a todo el trabajo de investigación y experimentación que se ha realizado durante las últimas décadas, aún no existe una teoría científica que permita explicar de manera exacta el fenómeno catalítico.

A pesar de lo anterior, se ha encontrado que existen ciertos comportamientos que los catalizadores siguen de manera general, por ejemplo (Suárez, 2002):

- Aceleran solamente las reacciones termodinámicamente posibles.
- No alteran la posición del equilibrio en el caso de las reacciones reversibles; la acción catalítica acelera tanto la reacción directa como la inversa.
- Un material dado puede no catalizar con la misma eficiencia las reacciones sobre las cuales actúa.
- Mediante la selección adecuada del catalizador, es posible mejorar la selectividad hacia una reacción deseada.

En el entendido de que un solo material puede ser apto para utilizarse en diversos medios de reacción, y buscando catalizadores que sean capaces de eficientar reacciones químicas

que ayuden a mejorar las condiciones ambientales, el presente proyecto ha puesto su interés sobre materiales a base de óxidos mixtos de *titanía* y *sílice* ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), puesto que en la actualidad la utilización del TiO_2 ha cobrado gran relevancia debido a sus atractivas características fisicoquímicas.

Debido a su estabilidad química, alta fotoestabilidad, actividad fotocatalítica, no toxicidad y bajo costo, el TiO_2 ha sido ampliamente utilizado para la generación de diversos productos que van desde protectores solares hasta dispositivos complejos como celdas fotovoltaicas. Sus aplicaciones incluyen la degradación fotocatalítica de contaminantes, purificación del agua, biosensores, distribución controlada de fármacos, entre otras (Daghrir *et al.*, 2013).

Por otro lado, el interés en la creación de un óxido mixto, surge con la necesidad de mejorar las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de la titanía, la cual suele presentar áreas superficiales bastante pequeñas para el ámbito catalítico [$\cong 50 \text{ m}^2/\text{g}$ para el dióxido de titanio comercial Degussa P-25 (Gonçalves *et al.*, 2001)]. Es así como la incorporación del dióxido de silicio aparece como una buena opción, puesto que, dependiendo del método de síntesis, el gel de sílice puede llegar a presentar áreas superficiales específicas que van desde los 100 hasta los $700 \text{ m}^2/\text{g}$ (Peña *et al.*, 2008), lo cual lo hace bastante útil en distintas áreas de aplicación, por ejemplo: como agente desecante, soporte catalítico, adsorbente cromatográfico, etc.

En cualquiera de sus formas cristalográficas, el SiO_2 tiene una baja reactividad, se presenta como un óxido ácido y suele ser estable bajo condiciones ambientales normales, todo esto lo convierte en uno de los materiales más adecuados para ser utilizado como soporte catalítico.

Los óxidos mixtos han sido ampliamente utilizados para catalizar distintos medios de reacción, entre ellos se encuentran las reacciones fotocatalíticas en donde, por años, el dióxido de titanio ha sido uno de los materiales más eficientes y por lo tanto, más estudiados.

La fotocatalisis ha surgido como una de las mejores alternativas para la remediación ambiental, debido a que con su aplicación es posible la eliminación de contaminantes tanto del aire como del agua. Sin embargo, uno de los principales retos en la aplicación de fotocatalizadores es lograr su adecuada activación, la cual se lleva a cabo mediante la irradiación del material con una fuente de luz conformada de la(s) longitud(es) de onda apropiada(s) para lograr tal proceso.

La energía de banda prohibida de un fotocatalizador, mejor conocida como *band-gap* (E_{BG}), es quien determina el tipo de radiación que se puede utilizar para activar el material.

Entre más pequeña sea esta energía, se requerirá de radiación con menos energía (longitud de onda más grande) para poder convertir al sólido en fotoactivo.

El TiO_2 cuenta con una energía de banda prohibida de 3.2 y 3.0 eV para sus formas cristalinas anatasa y rutilo respectivamente. Para poder vencer esta brecha energética y provocar su fotoexcitación es necesario incidir fotones del rango de luz ultravioleta UV, cuyas longitudes de onda sean menores a los 390 nm (Banerjee *et al.*, 2014).

Se han estudiado distintas alternativas para la reducción de la energía de banda prohibida del TiO_2 , una de ellas ha sido el dopaje o modificación estructural de su superficie mediante la incorporación de distintos metales de transición. Esto ha sido efectivo con metales como el Pt (Colón *et al.*, 2010), Au (Deng *et al.*, 2016), Ag (Zielińska-Jurek & Zaleska, 2014), Pd (Zhong *et al.*, 2009), Ni (Răileanu *et al.*, 2013), Co (Yue *et al.*, 2014) y Cu (Xin *et al.*, 2008), o bien, con materiales no metálicos como el N (Jo & Shin, 2010), S (Nishijima *et al.*, 2007), C (Kuo *et al.*, 2007) y la combinación entre ellos (Wei *et al.*, 2008).

En el presente proyecto se propone la incorporación de los metales de transición Ni, W y Mo en la estructura del óxido mixto de *titania* y *sílice* ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), para mejorar con esto las propiedades fisicoquímicas, morfológicas y por lo tanto, la actividad catalítica del sólido. Se plantea llevar a cabo la síntesis de los catalizadores mediante el método de Autoensamblaje Inducido por Evaporación, mejor conocido por sus siglas en inglés como método EISA, con el cual se busca crear materiales mesoporosos de alta área superficial que sean capaces de catalizar distintos medios de reacción dirigidos a la remediación de la contaminación ambiental.

Las aplicaciones propuestas para nuestros sólidos de (Ni)-WMo/Ti-Si son las siguientes:

- Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (planteamiento teórico y experimental).
- Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B en un medio acuoso (planteamiento teórico y experimental).
- Reducción fotocatalítica selectiva de NO_x y SO_x (planteamiento teórico).

Durante las últimas décadas, los esfuerzos científicos se han enfocado en desarrollar diversas técnicas para la prevención de la formación y la remoción de los contaminantes ambientales. Se han estudiado dos vías para lograr lo anterior: los procesos primarios, que se encargan de prevenir la generación de los contaminantes a través de la corrección de las variables que los producen y los procesos secundarios, que se encargan de transformar las emisiones ya generadas en sustancias lo más posiblemente inocuas para el ambiente y el ser humano.

Dentro de los procesos primarios encontramos a la Hidrodesulfuración (HDS), que es una de las técnicas más adecuadas para la eliminación del azufre contenido en los crudos y que da origen a combustibles con menor cantidad de este elemento. Al disminuir la cantidad de azufre de los combustibles se disminuye también la cantidad de los SO_x generados por la combustión de los mismos.

Por otro lado, dentro de los procesos secundarios encontramos la degradación fotocatalítica de colorantes en medios acuosos que, aunque en la actualidad sigue estudiándose a escala laboratorio y/o preindustrial, se considera como una de las mejores y más prometedoras vías para mejorar la calidad de las aguas residuales de la industria textil.

Finalmente, dentro de los procesos secundarios encontramos también a la Reducción Fotocatalítica Selectiva (foto-RCS), que en la actualidad se sigue explorando y que es considerada como una de las alternativas más promisorias en el tratamiento y la transformación de los NO_x y SO_x, para su conversión a sustancias menos perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana.

Tanto la HDS como la foto-degradación de colorantes y la foto-RCS de NO_x y SO_x, requieren de materiales catalíticos con características fisicoquímicas específicas que les ayuden a incrementar sus eficiencias. Debido a la importancia de lo anterior, en este proyecto se plantea realizar la síntesis, el análisis y la aplicación de catalizadores trimetálicos mesoporosos a base de tungsteno, molibdeno y/o níquel soportados en un óxido mixto de titania y sílice, que contribuyan a la mejora de estas reacciones.

1.2 ANTECEDENTES

A continuación se muestran algunos de los antecedentes más relevantes en la aplicación de óxidos mixtos de TiO₂-SiO₂, así como algunos más en la aplicación de catalizadores trimetálicos a base de Ni, W y Mo.

- **En 1997, Anderson, C. y Bard, A. J.** describieron la preparación, caracterización y aplicación en distintos medios de reacción de los óxidos mixtos de **TiO₂/SiO₂** y **TiO₂/Al₂O₃**. La aplicación del material **TiO₂/Al₂O₃** para la descomposición fotocatalítica del ácido salicílico proporcionó una actividad mejorada en relación con los materiales de TiO₂ puro. Por otro lado, la aplicación del **TiO₂/SiO₂**, **TiO₂/Al₂O₃** y **TiO₂** en la descomposición fotocatalítica del fenol demostró una mejora de los sitios locales de TiO₂ en los materiales de **TiO₂/SiO₂** en relación con el resto de los sólidos. Los métodos de caracterización demostraron que los óxidos

mixtos a base de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ consisten en partículas cuánticas de TiO_2 aisladas en la matriz, lo cual no sucede en los materiales de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

- **En el año 1999, Restrepo, G.** empleó la reacción de oxidación fotocatalítica del 3-nitrofenol en agua líquida, como medio de prueba para estudiar las propiedades fotocatalíticas del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, el cual preparó vía hidrólisis basada en el método de precipitación alcalina sol-gel. Este material fue activado mediante calcinación a diferentes temperaturas, lo que ocasionó un leve desplazamiento hacia el visible de sus valores de E_{BG} respecto a la energía de activación del óxido simple TiO_2 ; sin embargo, y de acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de fotoactividad, se concluyó que este hecho no necesariamente garantiza una mejora en la eficiencia fotocatalítica del sistema.
- **En 2007, Marín, J. y sus colaboradores** sintetizaron óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mediante el método sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice y evaluando diferentes alcóxidos como precursores de titanio. Así mismo, estudiaron el efecto de diferentes solventes en la síntesis para finalmente poner a prueba estos materiales en la degradación fotocatalítica del metanol. En sus resultados se obtuvo que el óxido mixto con mayor área superficial resultó ser también el más activo en las pruebas de degradación fotocatalítica; este material fue el proveniente de la síntesis realizada a partir de butóxido de titanio como precursor y butanol como solvente, alcanzando con él un porcentaje de degradación del 29% en 2 h de reacción, utilizando 100 mg del catalizador.
- **En el año 2008, López, G.** estudió los efectos de la adición del 1%, 3% y 10% peso de Al_2O_3 y del 1%, 3% y 10% peso de SiO_2 en la actividad catalítica de hidrogenación y deshidrogenación, de catalizadores de 2% peso de Ni y 1% peso de Pt soportados en óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel. Los resultados encontrados en esta investigación señalaron que: (1) la adición de cationes Al^{3+} o Si^{4+} al TiO_2 disminuye la capacidad de adsorción reversible de H_2 por sitio activo de Pt soportado, en función del contenido de Al^{3+} o Si^{4+} , (2) la adición de promotores Al^{3+} o Si^{4+} al TiO_2 incrementa la actividad catalítica en la deshidrociclización de n-heptano para el Pt soportado en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, siempre hacia la formación de tolueno como producto principal, indicando que el desempeño bifuncional metal-acidez de estos catalizadores se incrementa en función del contenido de Al^{3+} o Si^{4+} , (3) la adición de cationes Al^{3+} o Si^{4+} al TiO_2 modifica la velocidad de hidrogenación catalítica de aromáticos por sitio activo (TOF) en catalizadores de Pt soportado, observándose un efecto promotor o inhibidor de la actividad de hidrogenación de acuerdo al tipo y contenido de catión adicionado y a la temperatura de reacción.
- **En el año 2012, Li, J. y colaboradores** sintetizaron óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ modificados con Cu mediante el método sol-gel, para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de la Rodamina-B. Los investigadores encontraron

que el nanocompuesto Cu-TiO₂-SiO₂ exhibe una actividad fotocatalítica mucho mayor bajo irradiación con luz ultravioleta y luz visible en comparación con la titania comercial (Degusa P25). El porcentaje de fotodegradación de la Rodamina-B (5 mg/L) resultó mayor al 95% bajo la irradiación de luz solar después de 3 horas de reacción. Y se comprobó que la adición del SiO₂ no solo inhibió el crecimiento de cristales y la transformación de anatasa a rutilo en el TiO₂, sino que también mejoró la adsorción de los compuestos orgánicos. Por su parte, el Cu extendió la respuesta luminosa del material a la región de luz visible.

- **En el año 2013, Galeano, L. y colaboradores** crearon sistemas de TiO₂/SiO₂ mediante anclaje de TiO₂ en SiO₂. El fotocatalizador TiO₂ se obtuvo por alcoholisis del TiCl₄ con 2-propanol y posterior cristalización a presión autógena a 200 °C, excluyendo etapas de calcinación a altas temperaturas. Los investigadores emplearon diferentes relaciones SiO₂/TiCl₄ para determinar su influencia en la estabilidad, en las propiedades y en la fotoactividad de los sistemas TiO₂/SiO₂. La actividad fotocatalítica fue evaluada con la fotodegradación de metanol en fase gaseosa, con la cual se demostró que los sistemas más activos presentan alta cristalinidad de TiO₂, gran área superficial y absorciones de radiación UV similares a las de TiO₂ comercial.
- **Durante el mismo año (2013), Gelves, E. y colaboradores** sintetizaron nuevos óxidos mixtos de TiO₂-SiO₂ de diferente composición, usando como agente director de estructura el tensoactivo no iónico Tritón X₁₀₀ por el método sol-gel combinado con síntesis hidrotérmica; después de la remoción del tensoactivo obtuvieron materiales predominantemente mesoporosos con diámetro de poro de hasta 6 nm y área superficial específica entre 190 y 805 m²/g. Los investigadores encontraron una fuerte interacción entre la sílice y la titania en los óxidos mixtos, demostrando la presencia del enlace Si-O-Ti. La aplicación del tratamiento hidrotérmico les permitió obtener materiales con fase anatasa, lo que prometió su potencial aplicación en sistemas fotocatalíticos.
- **En el año 2016, Sánchez, M.** reportó la síntesis de catalizadores de molibdeno y níquel, soportados sobre óxidos mixtos homogéneos de TiO₂-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y ZrO₂-SiO₂, cuya síntesis se realizó en un solo paso mediante el método hidrotérmico (sol-gel) asistido por un agente estructurante o por una técnica de injerto post-síntesis. Los cationes precursores de las fases metálicas activas, fueron depositados sobre los óxidos mixtos por vía húmeda y posteriormente reducidos en atmósfera de hidrógeno y activados por sulfuración con ácido sulfhídrico. Los sulfuros metálicos soportados sintetizados, exhibieron una alta actividad en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en fase gaseosa y mostraron diferentes grados de resistencia a la desactivación.
- **En el año 2018, Zhen, K. y sus colaboradores** sintetizaron nanotubos de TiO₂-SiO₂ con alta área superficial específica mediante métodos hidrotermales empleando

tetraetil ortosilicato y titanato de tetrabutilo como precursores. Utilizaron estos nanotubos como portadores para preparar catalizadores de $V_2O_5-WO_3/TiO_2-SiO_2$ mediante el método de impregnación y examinaron su actividad catalítica en la eliminación de NO_x durante la Reducción Catalítica Selectiva (RCS) utilizando amoníaco como agente reductor (RCS- NH_3). Las variables que estos investigadores estudiaron fueron la relación molar de sílice-titania, la carga de vanadio y la temperatura de calcinación de los sólidos. Además, probaron el rendimiento de los catalizadores en presencia de azufre y agua, y sus resultados experimentales mostraron que el catalizador de nanotubos cargado con un 3% en peso de vanadio y una relación molar de $SiO_2:TiO_2$ de 2:8 exhibió la mejor actividad después de una calcinación a $650^\circ C$. La eficiencia de conversión de NO alcanzó el 100% a una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de $100\ 000\ h^{-1}$ en un rango de temperatura de reacción de 300 a $500^\circ C$. Demostrando que el dopaje con SiO_2 aumentó la cantidad de sitios ácidos en la superficie del catalizador al tiempo que inhibió la transformación de fase de anatasa en rutilo, lo que resultó en un rango de temperatura más amplio para la actividad catalítica y una mayor eficiencia en la conversión de NO_x .

- **En 2019, Rasheed, T. y sus colaboradores** evaluaron la aplicación de materiales de carbono nanoestructurados y funcionalizados con TiO_2/SiO_2 como posibles candidatos ambientales para la remediación y la eliminación de una variedad de contaminantes de gran preocupación como lo son: los desechos de tintes sintéticos en los efluentes de la industria textil, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los compuestos farmacéuticos activos, los pesticidas, algunos elementos pesados, contaminantes orgánicos, etc. Finalmente, los investigadores concluyen su trabajo brindando información sobre los desafíos actuales y las pautas recomendadas para investigaciones futuras en la aplicación de estos materiales.
- **Durante el mismo año (2019), Li, H. y sus colaboradores** reportaron la síntesis y aplicación de catalizadores de $F-TiO_2/SiO_2$ modificados con Ag mediante el método sol-gel, investigando los efectos de la cantidad de dopaje con Ag y la temperatura de calcinación de los materiales sobre su actividad fotocatalítica en la remoción de acrilonitrilo presente en medios acuosos. Las proporciones óptimas de preparación de los catalizadores fueron las siguientes: una relación molar de Ag/Ti de 0.001:1 con una temperatura de calcinación de $550^\circ C$, con lo cual lograron un porcentaje de eliminación de acrilonitrilo del 64.4% después de irradiarlo bajo luz solar simulada durante 6 minutos. Con lo anterior, los investigadores demostraron que el dopaje con Ag inhibe eficazmente la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en la estructura del fotocatalizador.
- **En el año 2021, Robles, M.** utilizó el método de Autoensamblaje Inducido por Evaporación, mejor conocido por sus siglas en inglés como método EISA, para sintetizar materiales mesoporosos de TiO_2-SiO_2 en forma de monolitos y probarlos

en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol. Los perfiles de degradación fotocatalítica que el investigador obtuvo demostraron una clara influencia del método de incorporación del precursor de Ti y de la concentración de éste en la cinética y en la conversión final de su reacción. Robles encontró que lo anterior está asociado con las propiedades morfológicas y estructurales del material, así como con la concentración de la fase activa. El sólido con el 14% en peso de Ti, adicionado en forma de sol logró degradar la totalidad de materia orgánica en 150 minutos de reacción.

- **Durante el mismo año (2021), Van, N. y sus colaboradores** reportaron la síntesis de compuestos a base de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modificados con W y su actividad en la región de luz visible para la degradación fotocatalítica de distintos colorantes. Sus estudios de reciclado demostraron que los catalizadores conservaron su actividad original después de tres ciclo de uso, logrando conversiones del 97%, 80%, 67% y 45% para el azul de metileno, rodamina-B, naranja de metilo y rojo congo, respectivamente.
- **En el año 2022, Mahanta, U. y sus colaboradores** desarrollaron un sistema eficiente de nanopartículas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para la degradación fotocatalítica mejorada del azul de metileno bajo luz solar y luz UV de baja potencia. Los autores modificaron las proporciones molares de SiO_2 a TiO_2 durante la síntesis de los materiales para evaluar el efecto de éstas en las características morfológicas, fisicoquímicas y en la fotoactividad de los sólidos. Las nanopartículas con una proporción molar de 2:1 de $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ mostraron la eficiencia más alta en la remoción del azul de metileno debido a la presencia de nanopartículas de TiO_2 anatasa altamente cristalinas. Por otro lado, la muestra con una relación molar 5:1 de $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ mostró la mayor capacidad de adsorción, la cual fue de 88.6% después de 30 minutos en condiciones de oscuridad. Con sus materiales, Khandelwal y colaboradores lograron una degradación fotocatalítica del 90% y 85% después de 30 minutos bajo la luz solar y ultravioleta, respectivamente; además, alcanzaron una degradación casi total (98%) después de 2 horas de reacción.

En cuanto a sólidos catalíticos para HDS, a principios del presente siglo, Soled y sus colaboradores (2001) comenzaron con la búsqueda de desarrollar catalizadores más activos para la hidrodeshulfuración; iniciaron con la síntesis de catalizadores trimetálicos, siendo el primero un catalizador a base de NiMoW no soportado conocido como NEBULA (New Bulk Activity), el cual logró ser más activo que los convencionalmente utilizados en la industria. Sin embargo, al ser un catalizador másico, este material presentó las desventajas de tener un costo elevado y muy poco aprovechamiento de sus componentes activos. A partir de ese momento se continuó con la investigación de catalizadores soportados que permitieran mantener, o bien, incrementar la actividad de este tipo de materiales en reacciones como la HDS, a un menor costo y con un mejor aprovechamiento de las fases activas.

Algunos de los antecedentes más relevantes en la síntesis de catalizadores trimetálicos de NiMoW para el hidrotratamiento son los siguientes:

- **En el año 2004, Gochi, Y.** reportó la síntesis de catalizadores trimetálicos **NiMoW** tipo nébula soportados en Al_2O_3 para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (HDS de DBT). Evaluando el efecto de diferentes porcentajes de contenido de Al_2O_3 en el catalizador (5, 25 y 50%), obteniendo la mejor conversión de DBT (52.77%) con el 25% de alúmina.
- **En el año 2006, Huirache y sus colaboradores** sintetizaron y caracterizaron catalizadores trimetálicos no soportados de sulfuro de **Níquel-Molibdeno-Tungsteno** para la HDS de DBT. Evaluaron el efecto de dos métodos diferentes de preparación del catalizador: método de reacción y método de impregnación. Uno de los catalizadores NiMoW preparado por el método de reacción presentó una actividad catalítica del doble ($k = 25 \times 10^{-7}$ mol/g·s) con respecto a la actividad catalítica del catalizador industrial NiMo/ Al_2O_3 ($k = 12 \times 10^{-7}$ mol/g·s), bajo las mismas condiciones de reacción.
- **En el año 2007, Huirache, R.** sintetizó catalizadores másicos no soportados a base de **Ni, Mo y W** para la HDS de DBT. Los catalizadores se prepararon mediante el método de descomposición de tiosales (evaluando el efecto de las diferentes rutas de síntesis) y mediante el método de aleado mecánico (evaluando el efecto del tiempo de molienda y las condiciones de lixiviación). En la primer serie, el catalizador que siguió el método de precipitación-hidrotérmica fue el que obtuvo los mejores resultados de conversión de DBT (91.71% y $k = 25.4 \times 10^{-7}$ mol/g·s). En la segunda serie, el catalizador preparado con las condiciones 9h 2h (caliente), fue el que presentó una mejor conversión de DBT (21.15% y $k = 3.7 \times 10^{-7}$ mol/g·s).
- **En el año 2008, Geldis, M.** sintetizó catalizadores másicos trimetálicos no soportados de **NiMoW** para la reacción conjunta de HDS-HDN (Hidrodesulfuración-Hidrodesnitrogenación). Los catalizadores se prepararon a partir de óxidos y a partir de tiosales, variando la composición de W:Mo para evaluar la influencia de esta relación en la actividad de los materiales. A partir de óxidos, el catalizador NiMoW que presentó la mejor actividad catalítica para HDS-HDN fue el que tuvo la relación 1W:1Mo ($k = 1.7 \times 10^{-7}$ mol/g·s). A partir de tiosales, el catalizador que presentó la mejor actividad catalítica tanto para la HDS-HDN como para la HDS fue el que tuvo la relación 1.25W:0.75Mo ($k = 7.2 \times 10^{-7}$ mol/g·s en la HDS-HDN y $k = 10 \times 10^{-7}$ mol/g·s para la HDS).
- **En el año 2013, Cervantes, M. y sus colaboradores** desarrollaron catalizadores **NiMoW**, NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti-Mg destinados a la HDS de DBT y evaluaron el efecto del diferente contenido de MgO en los soportes (5, 10 y 20% en peso) sobre la actividad catalítica de los materiales. Cervantes y compañía obtuvieron los mejores resultados con el catalizador trimetálico NiMoW que

contuvo el 5% en peso de MgO en el soporte. Los resultados fueron 70% de conversión de DBT y una $k = 16.7 \times 10^{-7}$ mol/g·s.

- **En el año 2014, Vázquez, P.** desarrolló catalizadores trimetálicos **NiMoW** soportados en sílice mesoporosa HMS modificada con titanio, para la HDS de DBT. En este trabajo, Vázquez evaluó el efecto de la proporción molar Si/Ti en el soporte (Si/Ti = 20, 40 y 60) sobre la actividad catalítica de los materiales. Los resultados con el catalizador NiMoW/HMS con una relación Si/Ti = 60 fueron los siguientes: 100% de conversión de DBT y una velocidad global de reacción $k = 75.3 \times 10^{-8}$ mol/g·s.
- **Otro trabajo de 2014 fue el de Gómez, S.**, quien sintetizó y caracterizó catalizadores trimetálicos **NiMoW** soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti para evaluar su actividad catalítica en la HDS de DBT. Gómez analizó el efecto de la proporción molar de Si/Ti = 20, 40 y 60 del soporte en la actividad catalítica de los materiales. Fue con el catalizador NiMoW/Ti-SBA-15 de una proporción molar Si/Ti = 60 con el que obtuvo los mejores resultados, presentando una conversión en peso de DBT del 96.86% y una velocidad global de reacción de 9.85×10^{-7} mol/g·s.
- **En el año 2015, Vizueth, A.** desarrolló catalizadores trimetálicos **NiMoW** y **CoMoW** soportados en Ti-SBA-15 destinados a la HDS de DBT y de 4,6-DMDBT (Dimetildibenzotiofeno). Sus resultados arrojaron que los catalizadores promovidos con níquel siguen siendo mejor opción que los promovidos con cobalto y que la adición de titanio en los soportes mejora el porcentaje de conversión en la reacción. Los datos de conversión del DBT fueron los siguientes: 99% con NiMoW/Ti-SBA15 y 86% con CoMoW/Ti-SBA15. Mientras que los datos de conversión del 4,6-DMDBT fueron: 97% con NiMoW/Ti-SBA15 y 68% con CoMoW/Ti-SBA15.
- **Durante el mismo año (2015), Gutiérrez, M.** reportó el desarrollo de catalizadores trimetálicos de **NiMoW** soportados en Al-Ti-Mg y calcinados a cinco diferentes condiciones de tiempo y temperatura. Además, sintetizó sus materiales mediante dos rutas distintas: co-impregnación e *in situ*. Con el catalizador NiMoW sintetizado por co-impregnación sobre el soporte calcinado 8 horas a 180°C obtuvo la mejor conversión de DBT (78% y $k = 1.22 \times 10^{-6}$ mol/g·s).
- **En el año 2019, Meng y sus colaboradores** sintetizaron materiales catalíticos para la HDS de DBT y de 4,6-DMDBT. Los soportes modificados Zr-KIT-5 fueron elaborados *in situ* y apoyaron a las fases activas **Ni, Mo y W**. Entre todos los catalizadores trimetálicos modificados, el NiMoW/ZrKT-60 mostró los mejores resultados de hidrodesulfuración de DBT (99.5%) y de 4,6-DMDBT (91%).
- **En el año 2020, Liu y sus colaboradores** diseñaron y sintetizaron materiales híbridos de **NiMoW**-arcilla utilizando montmorillonita de arcilla modificada con cationes orgánicos (órgano-MMT) como soporte. El catalizador híbrido mostró una

actividad sustancialmente mejorada para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con una eliminación de azufre del 99.8%.

- **En el año 2020, Gallegos, A.** desarrolló catalizadores **NiMoW** soportados en SiO_2 , TiO_2 y un óxido mixto Si-Ti para la HDS de DBT, utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente director de estructura. En este trabajo Gallegos evaluó la influencia del CTAB sobre las propiedades de la titania, la sílice y el óxido mixto Si-Ti, obteniendo una conversión del 94% de DBT y una velocidad de reacción de $k = 26 \times 10^{-8} \text{ mol/g}\cdot\text{s}$ con el catalizador cuyo soporte fue: CSTC (CTAB-SiO₂-TiO₂-CTAB).

1.3 JUSTIFICACIÓN

Una de las principales causas por las que en la actualidad se continúa con la síntesis e investigación de materiales catalíticos como los óxidos mixtos de $\text{TO}_2\text{-SiO}_2$ modificados con metales como Ni, W y Mo, es debido a que se desea encontrar la relación óptima de metales, las condiciones de preparación adecuadas y las condiciones de aplicación más favorables para que este tipo de catalizadores presenten eficiencias cada vez mayores en distintos medios de reacción dirigidos al saneamiento ambiental.

Existen ya diferentes reportes que evidencian que el método de síntesis es capaz de modificar no solamente la estructura y propiedades morfológicas de los materiales, sino también su alcance catalítico. Es por esto que el propósito fundamental del presente proyecto es modificar distintas **variables del método de síntesis** de los sólidos (Ni)-WMo/Ti-Si, para evaluar de qué manera influye cada una de ellas en las propiedades estructurales, fisicoquímicas y por lo tanto, en las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de los materiales.

Justificación de las variables de estudio:

Con el objetivo de obtener materiales mesoporosos que presenten una alta área superficial, se propone la síntesis de los catalizadores mediante el método de Autoensamblaje Inducido por Evaporación, mejor conocido por sus siglas en inglés como método EISA, utilizando el polímero neutro Pluronic P-123 como agente director de estructura.

Las variables de estudio que se proponen durante la síntesis de estos sólidos son: el tipo de medio en el que se lleve a cabo la reacción de formación (medio ácido o básico), la generación o no generación del gel (agregando o absteniendo la adición de agua) y la adición o no adición de la sal precursora de níquel. Asimismo, se

proponen dos rutas para el proceso de secado de los materiales: mediante rotavapor, o bien, en horno con control de temperatura y humedad.

Al realizar la síntesis de los materiales en valores bajos de pH (medio ácido) se pretende que la reacción de hidrólisis sea más rápida que la reacción de condensación, favoreciendo la formación de una red polimérica poco ramificada en el material. Por otro lado, a valores altos de pH (medio básico) se espera que la reacción de condensación sea más rápida que la reacción de hidrólisis, favoreciendo la formación de estructuras altamente ramificadas con anillos internos en el material (Ying *et al.*, 1993; Huaman, 2021). Como consecuencia de la ubicación de los grupos hidroxilos, se espera que el gel formado en medio básico capte menos cantidad de agua que el gel formado en medio ácido (Ying *et al.*, 1993) y con lo anterior, que el material sintetizado en condiciones ácidas sea más denso que el sintetizado en condiciones básicas.

Ahora bien, se prevé que en aquellos materiales en los que no se esté adicionando agua para la formación del gel, el poro se forme con ayuda exclusiva del agente director de estructura en el momento en que éste sea retirado por el tratamiento térmico. Al utilizar un polímero grande como estructurante, como lo es el Pluronic P-123, se busca incidir en la porosidad de la sílice, llevándola al orden de los mesoporos (Guerrero *et al.*, 2019). Se sabe que al ser un polímero neutro (dos cabezas neutras), el P-123 no tendrá la propiedad de adherirse a las paredes internas del material y, por lo tanto, no modificará la estructura del mismo al ser retirado (Pizarro de Oro, 2005).

Para lograr obtener la estructura y tamaño de poro de manera adecuada será necesario realizar el secado en horno con control de temperatura y humedad, o bien, mediante rotavapor.

Justificación de los metales utilizados y su proceso de incorporación al soporte:

Se decidió incorporar a los catalizadores en estudio los metales de transición Mo y W debido a que, de acuerdo a los antecedentes reportados, estos metales actúan como fase activa en la HDS de DBT, pero además, para las reacciones fotocatalíticas se espera que tengan la capacidad de reducir la energía de banda prohibida del TiO_2 desplazando su región de activación (UV) a una región más cercana al espectro de luz visible (Rodríguez, 2017).

Por otro lado, la selección del promotor se hace de acuerdo a la experiencia en investigaciones previas, de donde se sabe que el Ni promueve la HDS de manera más eficiente que el Co (Vizueth, 2015) u otros metales.

Existen diversos estudios acerca de la síntesis de este tipo de materiales utilizando el método de impregnación para la adición de los metales sobre la superficie del soporte. Sin embargo, en el presente proyecto se propone una *incorporación química*, que básicamente consiste en adicionar las sales precursoras de los metales directamente en la reacción de síntesis del soporte (*in situ*) para generar con esto una interacción interna entre las fases activas y el óxido mixto, y a su vez, una mejor dispersión de los metales, una mayor área superficial específica, poros más regulares, mejor distribución de tamaño de poro y por lo tanto, una mejor actividad catalítica y fotocatalítica de los sólidos (Lok, 2009; Gutiérrez, 2015).

Para las reacciones fotocatalíticas de degradación de colorante y reducción de gases contaminantes, se espera que la fase activa del sólido (Ni)-W₂Mo/Ti-Si sea la titania, promovida por el conjunto trimetálico (Ni)-W₂Mo y que la sílice sea quien aporte propiedades estructurales como una buena estabilidad térmica y una alta área superficial. En el caso de la HDS y al utilizar el mismo material como catalizador, se prevé que las fases activas sean proporcionadas por los metales W y Mo, promovidas por el Ni y soportadas por el óxido mixto Ti-Si.

Además de lo anterior, con el estudio de estos materiales se busca crear antecedentes para que en trabajos posteriores (de fotocátalisis) sea posible utilizar estos sólidos de tal manera que se activen con longitudes de onda cada vez más cercanas al espectro de luz visible, puesto que en la actualidad, los fotocatalizadores más eficientes como el TiO₂, se activan con longitudes de onda que están dentro del rango de luz ultravioleta (Ibáñez *et al.*, 2004). Lograr recorrer la región electromagnética de activación permitiría llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, como las de degradación de contaminantes, bajo la irradiación proveniente de fuentes de luz natural, lo cual representaría grandes ahorros energéticos, grandes beneficios ambientales y mejores eficiencias en la actividad de los materiales.

1.4 HIPÓTESIS

Si para la síntesis de los catalizadores se incorporan las sales precursoras de los metales durante el proceso de formación de los soportes (*in situ*), se esperaría que cambien las fuerzas de interacción entre los óxidos de sílice y titania con los metales Ni, Mo y W, modificando con esto la dispersión y homogeneidad de las fases soportadas; su morfología, estructura, propiedades texturales, electrónicas y en consecuencia las propiedades catalíticas de los materiales, favoreciendo con esto su aplicación en distintos medios de reacción como en la hidrosulfuración y en la degradación fotocatalítica de contaminantes ambientales.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar materiales mesoporosos a base de (Ni)-W₂Mo₃ soportados en óxidos mixtos de Ti-Si a partir del método EISA, para evaluar de qué manera influyen las variaciones del método de síntesis en sus propiedades estructurales, fisicoquímicas y (foto)catalíticas.

1.5.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar soportes de Ti-Si mediante el método EISA, modificando el pH, la formación del gel y el método de secado, para determinar cómo influyen estas variables en las propiedades estructurales, fisicoquímicas y fotocatalíticas de los materiales.
- Sintetizar catalizadores de (Ni)-W₂Mo₃/Ti-Si mediante el método EISA, modificando el pH, el método de secado y la adición de níquel, para determinar de qué manera influyen estas variables en las propiedades morfológicas, fisicoquímicas y (foto)catalíticas de los sólidos.
- Determinar las propiedades estructurales y de estabilidad térmica de los materiales mediante las técnicas de Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (ERD-UV-Vis), Espectroscopía Raman, Fisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Realizar la sulfuración de los sólidos de (Ni)-W₂Mo₃/Ti-Si para evaluar su actividad catalítica en la HDS de DBT.
- Evaluar la actividad catalítica de los soportes Ti-Si y de los catalizadores (Ni)-W₂Mo₃/Ti-Si en la fotodegradación de la Rodamina-B en un medio acuoso, para establecer de qué manera influye la adición de los metales en la efectividad fotocatalítica de los materiales.
- Establecer la relación entre las propiedades fisicoquímicas, morfológicas y las propiedades (foto)catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización y de las reacciones efectuadas.
- Establecer de manera teórica la aplicación de los materiales de (Ni)-W₂Mo₃/Ti-Si en la reducción fotocatalítica selectiva de NO_x y SO_x.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 PRINCIPIOS Y FUNDAMENTOS DE LA CATÁLISIS

Debido a que en la actualidad los catalizadores se utilizan en más del 80% de los procesos de la industria química, el desarrollo y la caracterización de **catalizadores** han sido un tema de gran interés durante las últimas décadas.

La catálisis puede ser definida como el campo del conocimiento que estudia los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un material extraño (catalizador) actúa sobre ciertas sustancias (reactantes) que se aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando su velocidad (actividad) y dirección (selectividad) de transformación, para crear productos termodinámicamente viables (Berzelius, & Och, 1835).

La acción de los catalizadores se puede explicar en base a la teoría del estado de transición: los reactantes se combinan para formar complejos activados que son productos intermedios inestables, posteriormente estos se descomponen espontáneamente dando lugar a los productos finales (Levenspiel, 2010).

El catalizador reduce la energía potencial que los reactantes necesitan vencer para formar los productos, lo cual constituye la disminución en la energía de activación de la reacción y, en consecuencia, el aumento de la velocidad de la misma (Coria & Romero, 2013).

Una reacción química se lleva a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, una de estas etapas suele ser más lenta que las otras y es la que determina la velocidad global de la transformación; al catalizar la reacción se reemplaza esta etapa por varias más rápidas que se llevan a cabo solamente en presencia del catalizador (Le Page, 1988).

Como se observa en la Figura 1, existen diferentes tipos de catalizadores: los homogéneos, que se encuentran en la misma fase de agregación que las especies en reacción; los heterogéneos, que se encuentran en una fase distinta a la de los reactivos y los catalizadores enzimáticos, que también son conocidos como biocatalizadores.

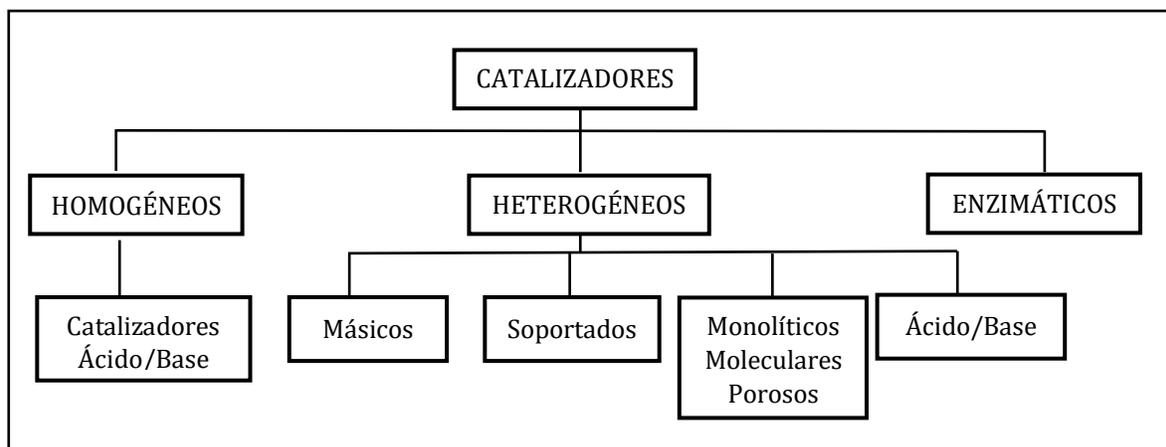


Figura 1. Clasificación de los catalizadores (Coria & Romero, 2013).

2.1.1 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

En la actualidad los catalizadores heterogéneos son los más utilizados debido a sus características de actividad, selectividad y durabilidad, las cuales favorecen su aplicación en medios con diversas condiciones de temperatura y presión (Trimm, 1980); además, éstos no suelen requerir de etapas complejas de separación del producto, como es el caso de los catalizadores homogéneos (Coria & Romero, 2013).

Dentro de los catalizadores heterogéneos se pueden encontrar los catalizadores másicos y los soportados. Los primeros son aquellos en los que la fase activa constituye a la partícula de catalizador completa, mientras que los segundos son aquellos en los que pequeñas cantidades de material catalíticamente activo (en su mayoría metales) se depositan en la superficie de otro material (normalmente un sólido inerte poroso) denominado soporte (Geldis, 2008).

Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que generan un mayor impacto económico (Geldis, 2008). Las propiedades más importantes de estos catalizadores son las texturales, es decir, el área superficial, volumen de poro, promedio de radio de poro, etc. Debido a que de ellas depende el grado de actividad y selectividad que presenten los materiales. Un aspecto importante a considerar con este tipo de catalizadores es que presentan un lapso de vida limitado (Carballo, 2002). Además, estos sólidos que normalmente suelen ser porosos, son clasificados por la IUPAC como: materiales microporosos (con diámetro de poro menor a los 2 nm), mesoporosos (con diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporosos (con un diámetro de poro mayor a los 50 nm) (McNaught, 1997).

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS SOPORTADOS

Los componentes que suelen conformar a los catalizadores heterogéneos soportados son los siguientes (Vázquez, 2014; Alonso, 2014):

- *Agente activo*: es la sustancia catalítica que produce la aceleración de la reacción, puede ser aislante, semiconductor o conductor metálico.
- *Soporte*: Como ya se mencionó, el soporte suele ser un material inerte a la reacción, de gran superficie específica y una vasta porosidad, cuyo objetivo es extender el área superficial donde se aloja el agente activo. Otras aportaciones de los soportes pueden ser:
 - Mejorar la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura.
 - Facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de los materiales porosos, situaciones que pueden poner en peligro la estabilidad del sólido.
 - Mejorar las características mecánicas del catalizador.
- *Promotor*: son todas aquellas sustancias adicionales que incrementan las funciones físicas y químicas de los catalizadores. Aunque la adición del promotor es en cantidades relativamente pequeñas, su elección es decisiva para las propiedades del material catalítico. Puede ser adicionado durante la síntesis del catalizador, o bien, durante el curso de la reacción.

2.1.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

La mayoría de los catalizadores heterogéneos se sintetizan mediante la combinación de algunas o todas las operaciones unitarias mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Operaciones unitarias en la preparación de catalizadores heterogéneos (Nava, 2005).

1. Precipitación	2. Calcinación
3. Gelación	4. Formación
5. Transformaciones hidrotérmicas	6. Impregnación
7. Decantación, filtración, centrifugación	8. Molienda y pulverizado
9. Lavado	10. Mezclado
11. Secado	12. Activación

MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

Tradicionalmente, los catalizadores soportados se han sintetizado mediante el método de impregnación (Zdražil, 1988; Wei *et al.*, 1998; Brito *et al.*, 1998). Este método consiste en poner los componentes metálicos disueltos en una solución, en contacto con el soporte. La

solución, bajo los efectos de la capilaridad, se introduce dentro de los poros del soporte. Posteriormente, el producto se somete a un proceso de secado y calcinación en donde se eliminan los solventes y los metales precipitan sobre el soporte.

La impregnación puede realizarse de dos formas (Zdražil, 1988; Wei *et al.*, 1998; Brito *et al.*, 1998; Vázquez, 2014):

- Impregnación a inundación (con exceso de solución). Se lleva a cabo cuando el soporte es sumergido en una solución cuya cantidad supera la cantidad de adsorción del soporte.
- Impregnación incipiente. Se lleva a cabo cuando el soporte se pone en contacto únicamente con la cantidad de solución que es capaz de adsorber.

MÉTODO SOL-GEL

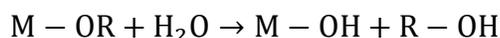
Este método se originó desde mediados del siglo XIX gracias a los ingenieros Jacques-Joseph (1850's) y el químico inglés Thomas Graham (1860's), y ha sido un parte aguas en las investigaciones sobre la fabricación de vidrio, cerámicos, coloides, híbridos, etc.

El método sol-gel consiste básicamente en la hidrólisis de un sol con la finalidad de formar un gel, seguida del envejecimiento, secado y la estabilización térmica del producto. Los pasos de este método son los siguientes (Hench & West, 1990):

- Se prepara una solución a partir de alcóxidos metálicos o de alguna sal metálica en un medio alcohólico o acuoso.
- Se sigue con una hidrólisis controlada para desarrollar un gel sin llegar a la precipitación.
- Posteriormente el gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica para formar un xerogel, o a condiciones críticas del solvente, por lo general bajo vacío, para dar lugar a la formación de un aerogel.

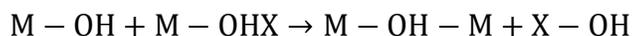
Las reacciones que se llevan a cabo durante el método sol-gel son las siguientes (Alonso, 2014):

Hidrólisis de los alcóxidos metálicos.



Donde: M = metal y R = radical alquilo.

Condensación con la formación de puentes hidroxilo:



Donde: X = H ó R.

Condensación con la formación de enlaces oxígeno:

Donde: X = H ó R.

La hidrólisis y la condensación son muy sensibles al pH de reacción, a la temperatura de gelación, al tiempo de reacción, a la naturaleza del solvente y al orden de adición de los reactivos. La gelación puede ser llevada a cabo en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se ayuda a la polimerización y condensación mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retrasando la condensación (Ying *et al.*, 1993).

En el proceso sol-gel se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interactúan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de Van der Waals.

MÉTODO EISA (EVAPORATION INDUCED SELF ASSEMBLY)

El método EISA comienza con la preparación de una solución homogénea, adicionando un precursor y un surfactante en un solvente volátil (comúnmente etanol o agua). En este sistema la evaporación del solvente va concentrando al surfactante y a las especies del precursor, de tal manera que el progresivo aumento en la concentración del primero conduce al autoensamblaje de micelas precursor-surfactante que llevan al sistema a una organización en mesofases cristalinas líquidas. Después de un proceso de condensación, el surfactante puede ser removido por lavado del solvente, o bien, por calcinación, para dejar los poros libres (Ogawa, 1994; 1996).

Algunas variables que pueden influenciar la mesoestructura al utilizar el método EISA son las siguientes (Robles, 2021):

1. La velocidad de evaporación del solvente.
2. La estructura del surfactante y su relación molar inicial con las especies inorgánicas (condiciones de humedad).
3. El tiempo de envejecimiento de la solución antes de la gelificación.
4. La temperatura.

2.1.3 ACIDÉZ SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Una de las propiedades superficiales más importantes de los catalizadores sólidos es su carácter ácido-base, puesto que éste determina la efectividad que el material puede llegar a tener en reacciones específicas (García *et al.*, 2010).

Algunas de las ventajas que los catalizadores sólidos de carácter ácido presentan son las siguientes: se logra una separación sencilla de éstos con los productos de la reacción, presentan una baja pérdida de su actividad con la reutilización, efectúan reacciones

limpias (sin envenenamiento de los productos) y generan reacciones generalmente selectivas (Estrada, 2017).

Los sitios ácidos de un catalizador sólido pueden ser del tipo Brønsted o Lewis. Los ácidos de Brønsted, definidos por la teoría Brønsted-Lowry, se caracterizan por ser especies donadoras de protones; en esta teoría el término protón se refiere al ión hidrógeno, H^+ , el cual es cedido por la especie donadora dejando atrás a su base conjugada. Por otro lado, los ácidos de Lewis hacen referencia a las especies que son capaces de aceptar un par de electrones, los cuales son cedidos a su vez por una base de Lewis, formando así un enlace dativo ácido-base (Allinger & Cava, 1984; Chang, 2002; Estrada, 2017).

En un catalizador sólido pueden existir los dos tipos de sitios ácidos, e incluso, pueden coexistir sitios tanto ácidos como básicos; sin embargo, en este último caso, los materiales suelen ser mayoritariamente de un solo tipo (García *et al.*, 2010).

La acidez total de un material se calcula sumando los sitios ácidos de Brønsted más los sitios ácidos de Lewis. Y para catalizadores sólidos, estos parámetros suelen presentarse a una temperatura específica en unidades de micromol por gramo ($\mu\text{mol/g}$) (De la Fuente *et al.*, 2016).

Las técnicas mayormente empleadas para la determinación de la acidez son: FTIR de moléculas sonda básicas que permite cualificar los sitios Brønsted y Lewis (Babou *et al.*, 1995; Platero *et al.*, 1996), TPD de amoníaco o piridina para la determinación de la cantidad y fuerza de sitios ácidos (Katada *et al.*, 1997; Berteau & Delmon, 1989) y la Microcalorimetría, que brinda información similar a la TPD (Shen *et al.*, 1994; Jozefowicz *et al.*, 1994).

Para los medios de reacción en los que se desea poner a prueba nuestros materiales de (Ni)-W₂Mo/TiSi se ha demostrado que los sitios que favorecen la conversión de reactivos son los siguientes:

En la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se ha encontrado que un catalizador ácido fuerte puede ser susceptible a su desactivación por formación de coque, y que los materiales más eficientes en esta reacción presentan un carácter ácido débil (Geldis, 2008). En el año 2013, Cervantes, M. encontró en los soportes de sus catalizadores (NiMoW/Al-Ti-Mg) dirigidos hacia la HDS-HDN, sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis; sin embargo, sus resultados finales mostraron que los sitios ácidos débiles de Lewis fueron los predominantes en su material más activo. Por otro lado, en el año 2014, Vázquez, P. encontró que al disminuir la acidez en sus catalizadores (NiMoW/Ti-HMS) la velocidad global en la HDS de DBT aumentaba y observó una mayor cantidad de sitios ácidos débiles de Brønsted en sus soportes catalíticos. En el mismo año (2014), Gómez, S.

estudió catalizadores a base de NiWMo soportados en SBA-15 pura y modificada con Ti para la HDS de DBT, y la deconvolución de sus datos de desorción de amoníaco exhibió una dominación de sitios ácidos débiles en sus materiales más activos, lo cual se sugiere es causa de la incorporación de titanio en los soportes y de la deposición de los metales en la superficie del mismo. En años más recientes (2019), Meng, Q. y su equipo demostraron que sus materiales catalíticos a base de NiMoW/KIT-5 dirigidos a la HDS de DBT y de 4,6-DMDBT, contienen mayor cantidad de sitios ácidos débiles que medios y fuertes, y que de estos, la mayor parte son sitios ácidos débiles de Lewis. Por otro lado, Liu, Y. y sus colaboradores (2020) presentaron que sus sólidos (NiMoW-arcilla) puestos a prueba en la HDS de DBT mantienen sitios ácidos tanto débiles como fuertes, en mayor y menor proporción respectivamente.

En la reducción catalítica selectiva de NO_x, la acidez de los catalizadores empleados se requiere preferentemente alta. En el año 2018 Yang, J. y sus colaboradores determinaron la acidez de sus materiales catalíticos mediante NH₃-TPD y encontraron que, aunque los metales Cr e In interaccionan con los sitios ácidos de Brønsted del soporte zeolítico H-SSZ-13, la acidez final de su catalizador sigue manteniéndose lo suficientemente alta para la activación tanto del metano (Sushkevich *et al.*, 2017) como del óxido nítrico (Zhang *et al.*, 2016; Lónyi *et al.*, 2010) en la RCS-CH₄ de NO_x. En este mismo año, el mismo grupo de investigadores continuó trabajando con la reducción catalítica selectiva de NO_x utilizando metano como agente reductor (RCS-CH₄) y catalizadores a base de Ru-In/H-SSZ-13, y corroboró que la adsorción de CH₄ y NO se da en sitios ácidos específicamente de Brønsted. Mientras tanto, en el año 2018 Zheng, K. y su equipo trabajaron con sólidos a base de V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂ para la RCS-NH₃ de NO_x obteniendo conversiones de hasta el 100% con catalizadores que presentaron sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis, en mayor y menor proporción respectivamente. Por otro lado, Zhao, J. y compañía (2020) encontraron abundantes sitios ácidos de Brønsted en su material catalítico más eficiente para la RCS-CH₄ de NO_x en presencia de H₂O y SO₂. Y finalmente, en el año 2021 Shi, Y. y sus colaboradores estudiaron la RCS-(NH₃-CH₄) de NO_x y mostraron que en sus catalizadores a base de InCeO_x/HBEA, los reactivos se adsorbieron mayoritariamente en los sitios ácidos de Brønsted, aunque este material también presentó sitios ácidos de Lewis.

Para la reducción catalítica selectiva de SO_x utilizando metano como agente reductor, los investigadores Coria, I. & Carattoli, O. (2010) y Guance, S. (2016) encontraron que la superficie catalítica que favorece esta reacción es de naturaleza básica. Ellos utilizaron catalizadores a base de Cr₂O₃ soportados en alúmina y llevaron a cabo la reacción en presencia de metano y oxígeno; estableciendo que la adsorción de SO₂ es satisfactoria en sitios básicos a temperaturas tanto bajas como elevadas (25–750 °C). Por otro lado, en el año 2018 Mousavi, S. y sus colaboradores estudiaron la RCS-CH₄ de SO_x en un rango de

temperatura de 550-800 °C y presentaron que su catalizador más eficiente $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}(10\%)$ exhibió sitios ácidos mayormente débiles y moderados.

La información anterior puede llevarnos a la conclusión de que un mismo sólido no podría ser eficiente **para la reducción conjunta de NO_x y SO_x** , puesto que para una reacción se requieren sitios ácidos fuertes y para la otra se requieren sitios básicos o ácidos débiles. Sin embargo, en los trabajos de fotocatalisis de investigadores como Kim, D. y colaboradores (2007) y Hassan, M. y colaboradores (2013) se ha demostrado que la combinación entre un material fotocatalítico efectivo (TiO_2) y la radiación electromagnética adecuada (UV) puede contradecir las expectativas anteriores y reducir ambos tipos de contaminantes de manera conjunta. Aún existe poca información sobre el mecanismo de reacción, la adsorción en sitios activos y por lo tanto, la naturaleza ácido-básica que favorece la foto-RCS conjunta de NO_x y SO_x . Sin embargo, se puede llegar a pensar que la interacción adecuada entre la radiación electromagnética y el fotocatalizador podría favorecer a que éste último presente un comportamiento anfótero que active la reducción de ambos gases.

Finalmente, para la degradación fotocatalítica de la Rodamina-B existe una situación particular, en este caso la naturaleza ácido-básica que presenta la superficie de un material no es una cuestión relevante para la degradación del colorante, esto se debe a que la Rodamina-B es un compuesto anfótero, es decir, presenta una carga positiva en medios ácidos y una carga negativa en medios básicos; por lo tanto, ninguna de las dos naturalezas en la superficie del catalizador aumenta su adsorción. Puede decirse que un catalizador cercano a la neutralidad podría favorecer la degradación de este colorante, puesto que los que actúan para lograr su eliminación son los radicales (OH^\cdot) formados en la superficie del material (Xu & MA, 2021). Con esto puede entenderse, que lo realmente importante para este proceso, es la acidez o pH del medio en el que se encuentra disuelta la Rodamina-B, pues según estudios de Santhosh y sus colaboradores (2021), un pH ácido del medio de dispersión del colorante es el que favorece su degradación.

A pesar de lo anterior, Van, N. y sus colaboradores (2021) han presentado que si bien, una naturaleza ácida de la superficie del catalizador no promueve la adsorción del reactivo, sí genera una mayor estabilidad del material disminuyendo la velocidad de recombinación de sus pares electrón-hueco.

2.1.4 PASOS EN UNA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA

Para que ocurra una reacción catalítica es necesario que se lleven a cabo los siguientes siete pasos:

1. Transporte de reactivos desde el fluido hasta la superficie externa del catalizador.
2. Difusión de los reactivos desde la boca del poro hasta la vecindad de la superficie catalítica.
3. Adsorción de los reactivos sobre el catalizador.
4. Reacción sobre la superficie catalítica.
5. Desorción de los productos de reacción.
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros a la superficie externa.
7. Transporte de los productos hacia el seno del fluido.

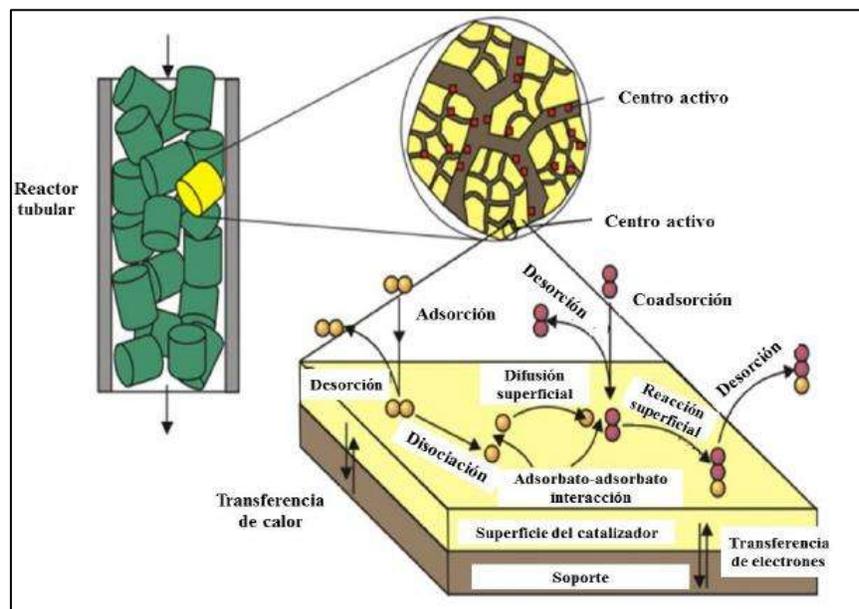


Figura 2. Pasos de una reacción catalítica heterogénea (Marafi et al., 2017).

2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis puede definirse como un proceso electroquímico por medio del cual se estimulan reacciones de óxido reducción y transformación molecular cuando un material foto-excitable (por lo general un semiconductor) se encuentra expuesto a los fotones de la radiación electromagnética, y además, entra en contacto con un medio líquido o gaseoso al cual transformar. Los materiales semiconductores que generalmente se emplean como fotocatalizadores son los óxidos metálicos o los sulfuros, tales como: ZnO, CdS, TiO₂, Fe₂O₃ y ZnS (Linsebigler & Yates, 1995).

La estructura electrónica de los semiconductores es la responsable del fenómeno fotocatalítico; se encuentra formada por una banda de valencia llena de electrones, una banda de conducción vacía, y la banda prohibida (E_g o bien E_{BG}), donde ningún electrón

puede permanecer, y que corresponde a la diferencia de energía entre el nivel más bajo de energía de la banda de conducción y el nivel más alto de energía de la banda de valencia.

La banda prohibida se considera también como la energía mínima necesaria (energy gap, o bien, band gap) para hacer el material eléctricamente conductivo. Por lo tanto, la fotoactividad de un material semiconductor comienza cuando éste se expone a un fotón con una energía ($h\nu$) igual o mayor que la energía asociada a su banda prohibida. Es aquí cuando un electrón (e_{CB}^-) pasa de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco detrás (h_{VB}^+). Una parte de este par electrón-hueco (e_{CB}^-/h_{VB}^+) fotoexcitado se difunde hasta la superficie de la partícula catalizadora y allí puede formar parte de la reacción química con las moléculas adsorbidas donantes o receptoras. Es en este momento cuando los huecos pueden oxidar las moléculas donantes, mientras los electrones de la banda de conducción pueden reducir satisfactoriamente las moléculas receptoras.

La luz necesaria para activar este proceso fotocatalítico puede ser de origen natural o artificial, puesto que la energía necesaria para la foto-activación de los materiales semiconductores normalmente es la correspondiente a la luz ultravioleta, la cual posee una longitud de onda menor a 400 nm.

En un proceso típico de fotocatalísis los pares e_{CB}^-/h_{VB}^+ producen radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), los cuales suelen ser los responsables de la oxidación-reducción de la materia orgánica (Pasquali *et al.*, 1996; Moreira *et al.*, 2011; Augugliaro *et al.*, 2012).

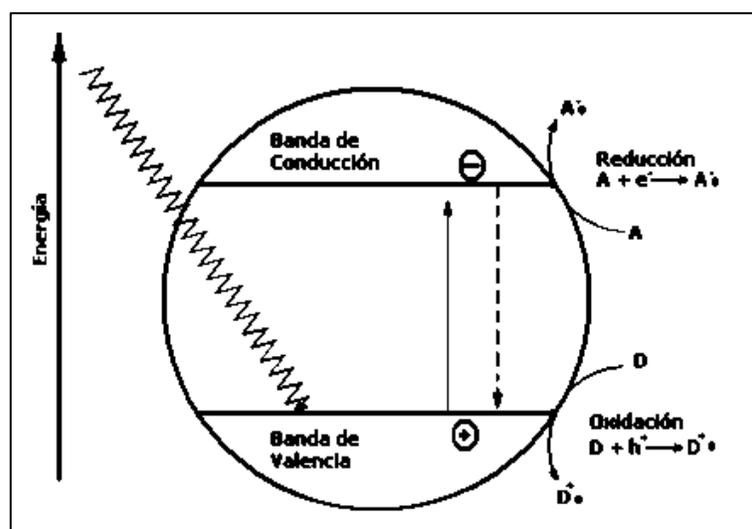
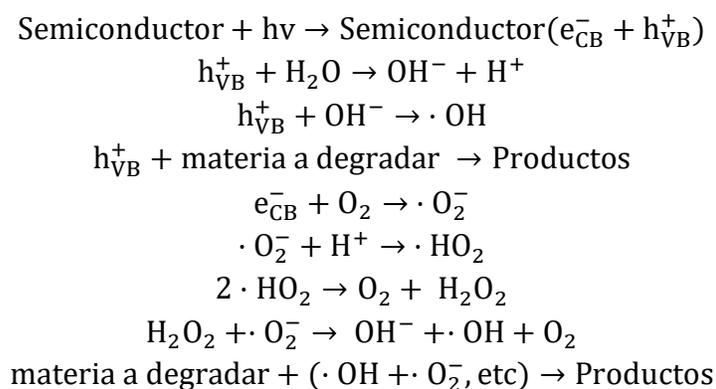


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de catalizador (Ramírez, 2006).

El mecanismo de la fotocatalisis propuesto generalmente en la literatura implica los siguientes pasos (Yang *et al.*, 2008; Moreira *et al.*, 2010; Augugliaro *et al.*, 2012):



Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos; de esta manera el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado.

El proceso neto es la catálisis de la reacción entre un oxidante y un reductor, por ejemplo, O_2 y materia orgánica.

Por lo tanto, para que la fotocatalisis se realice son necesarios tres componentes principales (Franco, 2006; Alvarado, 2018):

- a) Fotones emitidos con una longitud de onda apropiada.
- b) Superficie catalítica de un semiconductor.
- c) Agente oxidante que generalmente es oxígeno, aunque también se emplean peróxido de hidrógeno u otros.

2.2.1 FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA FOTOCATÁLISIS

A) CATALIZADOR

Los fotocatalizadores son generalmente materiales sólidos semiconductores que tienen la capacidad de absorber fotones (Serpone, 2000) y ayudan a acelerar una reacción. En la fotocatalisis se pueden emplear diferentes catalizadores tales como: TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , ZnO , ZnS , SnO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 (Tzompantzi *et al.*, 2014). El fotocatalizador más estudiado ha sido el dióxido de titanio (TiO_2), éste es capaz de producir pares $e_{\text{CB}}^-/h_{\text{VB}}^+$ por absorción de luz en el ultravioleta cercano, con longitudes de onda menores a los 400 nm. Sus principales características son que tiene una alta actividad catalítica, no presenta toxicidad, es estable en soluciones acuosas, es química y biológicamente inerte, presenta alta estabilidad térmica y su costo es relativamente bajo (Hoffmann *et al.*, 1995; Giraldo *et al.*, 2004; De Lasa *et al.*, 2005). Un fotocatalizador puede ser empleado en suspensión o soportado en las paredes del reactor. Generalmente, cuanto mayor sea la carga de catalizador, en principio la eficiencia obtenida será mayor. Sin embargo, una alta carga de

material catalítico también puede provocar el efecto de turbidez, lo que dificultaría la dispersión de la luz ultravioleta generando un efecto de apantallamiento, provocando zonas oscuras dentro del reactor y disminuyendo la actividad fotocatalítica.

B) AGENTE OXIDANTE

Los agentes oxidantes permiten la captura de los huecos (h_{VB}^+) para evitar la recombinación. Cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos (h_{VB}^+), mayor será la velocidad del proceso. Los oxidantes mayormente utilizados son el oxígeno y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que son capaces de reaccionar tanto con h_{VB}^+ como con e_{CB}^- , y favorecer el proceso de óxido reducción (Giraldo *et al.*, 2004; De Lasa *et al.*, 2005).

C) LONGITUD DE ONDA

Para que el catalizador sea activado, es necesario que reciba radiación de energía mayor a la de su ancho de banda, para excitar a los electrones y promoverlos desde la banda de valencia, VB, hasta la banda de conducción, CB (Serpone, 2000; Zhang *et al.*, 2006). Cualquier radiación de estas características, tendrá la capacidad de generar pares electrón-hueco. El empleo de longitudes de onda menores minimiza la posibilidad de recombinación de los pares e_{CB}^-/h_{VB}^+ . Esto quiere decir que el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada (Gómez, 2000; Franco, 2000; Vidal *et al.*, 2001). Generalmente, en los modelos matemáticos de fotocatalisis se asume que las partículas de catalizador son las únicas que pueden absorber la radiación a una longitud de onda dada. Sin embargo, se debe tener en cuenta que algunas moléculas a degradar también son capaces de absorber radiación. El que exista absorción de fotones por parte del catalizador y de la molécula a degradar, puede direccionar la degradación a reacciones de fotólisis o de fotocatalisis, lo que se reflejaría en la velocidad global de reacción. Por lo tanto, es importante tomar en cuenta este fenómeno en los modelos matemáticos de la cinética de reacción fotocatalítica (Alvarado, 2018).

D) DISEÑO DEL REACTOR

Los parámetros de diseño juegan un papel muy importante en el rendimiento del reactor. Entre los parámetros que afectan el proceso están: a) geometría y dimensiones del reactor; b) tipo y concentración de catalizador; c) características de la fuente de radiación (potencia y longitud de onda); d) velocidad de agitación o velocidad de flujo; e) condiciones de operación (estado estacionario, estado transitorio, catalizador suspendido, catalizador inmovilizado, etc.) (De Lasa *et al.*, 2005).

E) TEMPERATURA Y pH

La temperatura tiene un mínimo impacto en el caso de reactores solares de gran tamaño (Giraldo *et al.*, 2004; De Lasa *et al.*, 2005). Sin embargo, esto no se cumple en reactores a escala laboratorio donde la transferencia de calor debida a la radiación es grande. Además,

es importante monitorear la temperatura cuando la molécula a degradar es termolábil, para no enmascarar los resultados de las reacciones fotocatalíticas.

El pH afecta el tamaño de las partículas y la carga superficial del catalizador, por lo cual se recomienda trabajar a un pH diferente del punto isoeléctrico, donde la superficie del catalizador no está cargada (Giraldo *et al.*, 2004). A pH básico se generan repulsiones electrostáticas entre la molécula y el catalizador cuando se emplea TiO_2 (Moctezuma *et al.*, 2012).

2.2.2 REDUCCIÓN DEL BAND GAP DE UN SEMICONDUCTOR

La energía de la banda prohibida (E_{BG}) se puede reducir mediante la impurificación del semiconductor (Ratova *et al.*, 2013). Existen tres enfoques principales de este proceso: impurificación para i) la reducción al mínimo de la banda de conducción (CB), ii) la elevación al máximo de la banda de valencia (VB) y iii) la introducción de un nuevo nivel de energía localizado dentro de la banda prohibida (Samadi *et al.*, 2016).

En la Figura 4(a) se muestra la impurificación tipo *p* con iones metálicos como aceptores de electrones, que introduce un nivel por debajo de la CB original en el intervalo de la E_{BG} . En la Figura 4(b) se muestra la impurificación tipo *n* con iones metálicos como donantes de electrones, que crea un nivel por encima de la VB. Estos nuevos estados son capaces de absorber la energía radiante con longitudes de onda más largas.

En el caso de la impurificación con elementos no metálicos, como se muestra en la Figura 4(c), se crea un nuevo nivel o estado por encima de la VB, que conduce a un estrechamiento de la E_{BG} elevando al máximo tal banda.

En el caso de metales como el W y el Mo (Grupo VI B), así como el Ni (Grupo VIII B), estos actúan como especiesceptoras de electrones creando una impurificación tipo *p* del semiconductor.

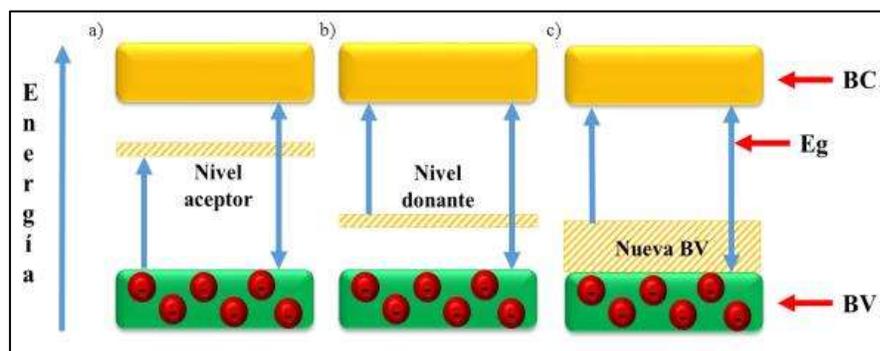


Figura 4. Representación esquemática de los niveles de energía de un semiconductor, a) nivel de aceptor tipo *p* con impurificación metálica, b) nivel de donante tipo *n* con impurificación metálica y c) nueva formación de banda de valencia por impurificación no metálica (Ramos, 2021).

2.3 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL SiO₂

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, solamente después del oxígeno. A diferencia del carbono, se encuentra siempre combinado de forma casi exclusiva con el oxígeno en forma de dióxido de silicio (sílice), SiO₂, o en forma de silicatos, SiO₄, constituyendo el 75% en peso de la corteza terrestre.

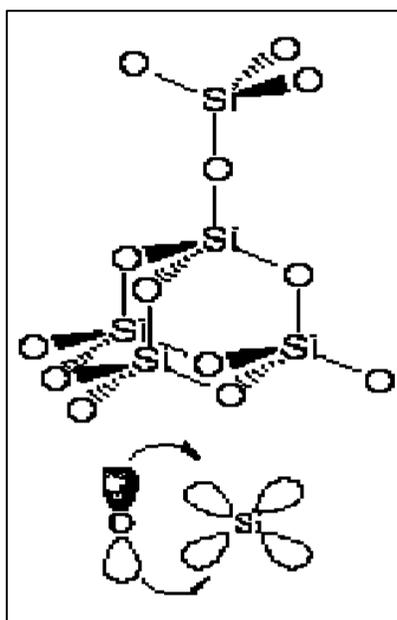


Figura 5. Arreglo del dióxido de silicio (Robles, 2021).

El silicio, es termodinámicamente más estable al formar cuatro enlaces del tipo sigma con el oxígeno, es por esto que el SiO₂ forma redes tridimensionales (enlaces covalentes sencillos extendidos) que dan como resultado un compuesto de alto punto de fusión (1710°C) y ebullición (2230°C) (Gross *et al.*, 1988).

2.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SiO₂

Tal como se observa en la Figura 6, los silicatos tienen como unidad estructural la molécula tetraédrica SiO₄. Estos tetraedros son capaces de compartir cada uno de sus átomos de vértice (oxígenos) para construir diversos y vastos arreglos estructurales como cadenas, planos y redes tridimensionales infinitas, que en esencia, forman moléculas gigantes.

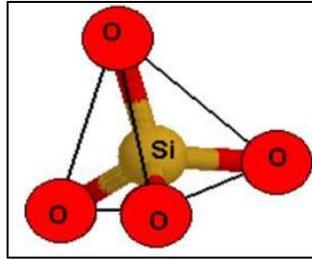


Figura 6. Molécula tetraédrica SiO_4 , unidad estructural de los silicatos (Hernández *et al.*, 2000).

En estructuras donde cada uno de los cuatro vértices del tetraedro está conectado a otro tetraedro, se obtiene una red tridimensional infinita, cuya fórmula química se denomina SiO_2 (dióxido de silicio). Puesto que cada átomo de oxígeno se comparte por dos átomos de silicio la estequiometría resultante es $\text{SiO}_{(4/2)} = \text{SiO}_2$.

Es posible encontrar distintas fases y estructuras cristalinas del SiO_2 ; las fases más comunes son el cuarzo, la cristobalita, la coesita, la tridimita y la koetita, aunque se tiene registro de que existen más de 22 fases y al menos 12 formas cristalinas diferentes (Hernández *et al.*, 2000; Robles, 2021).

A la forma no cristalina (amorfa) del SiO_2 se le conoce como vidrio silicato (Figura 7).

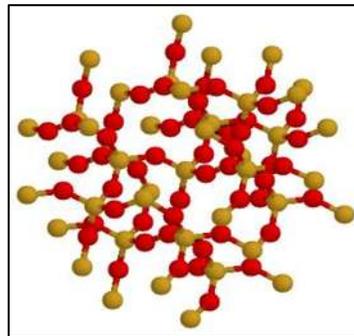


Figura 7. Estructura tridimensional del SiO_2 amorfo (Hernández *et al.*, 2000).

Cada una de las fases del silicio adopta diferentes estructuras en altas y bajas temperaturas. Por ejemplo, se sabe que el cuarzo-alfa sufre una transformación a cuarzo-beta a una temperatura de 575°C . Este cambio se considera como una expansión en la que la red cristalina sufre un estiramiento entre las ligaduras de sus átomos. Si el material continúa calentándose, a una temperatura de 870°C es posible observar otro cambio en donde el cuarzo-beta pasa a cristobalita, la cual muestra una estructura cúbica. Cabe señalar que durante estas transformaciones de fase, la molécula no pierde ningún átomo de silicio u oxígeno, simplemente sufre un reordenamiento. Posteriormente, en un rango de temperaturas de 870 a 1470°C es posible observar una transformación de la cristobalita a tridimita, para la cual es necesario un rompimiento de las ligaduras de Si-O-

Si seguido de un reacomodo de los tetraedros SiO_4 . Esta última conversión es más lenta que las anteriores (Vossen & Kern, 1991).

2.3.2 APLICACIONES DEL SiO_2

Dependiendo del método de síntesis, el gel de sílice puede llegar a presentar áreas superficiales específicas que van desde los 100 hasta los 700 m^2/g (Peña *et al.*, 2008), lo cual lo hace bastante útil en distintas áreas de aplicación, por ejemplo: como agente desecante, soporte catalítico, adsorbente cromatográfico, etc.

En cualquiera de sus formas cristalográficas, el SiO_2 tiene una baja reactividad, se presenta como un óxido ácido y suele ser estable bajo condiciones ambientales normales, todo esto lo convierte en uno de los materiales más adecuados para ser utilizado como soporte catalítico.

Sin embargo, el campo de aplicación del dióxido de silicio no se limita solamente al ámbito de la catálisis. En sus distintas formas y presentaciones, el SiO_2 puede ser utilizado en diversas áreas, por ejemplo:

- En la industria alimentaria: como aditivo antiglomerante.
- En la fabricación de materiales de construcción: como aditivo para formular adhesivos estructurales.
- En la industria farmacéutica: como excipiente de medicamentos y vitaminas, así como en la formulación de protectores solares y carbón blanco para pastas dentales.
- En la industria de pinturas y recubrimientos: como agente secante de barnices y como antiglomerante ajustador de la viscosidad en la formulación de tintas, pinturas y resinas de poliéster.

2.4 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL TiO_2

Cerca del 0.44% de la corteza terrestre se encuentra formada por titanio (Ti), que en la naturaleza presenta mejor estabilidad termodinámica en combinación con otros elementos químicos como el oxígeno (O_2), formando así el óxido metálico TiO_2 .

2.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TiO_2

El dióxido de titanio puede encontrarse en tres formas cristalinas principales, que son: rutilo, anatasa y brookita (Figura 8) (Hu *et al.*, 2003; Shao *et al.*, 2004; Nolan *et al.*, 2009; Pelaez *et al.*, 2012).

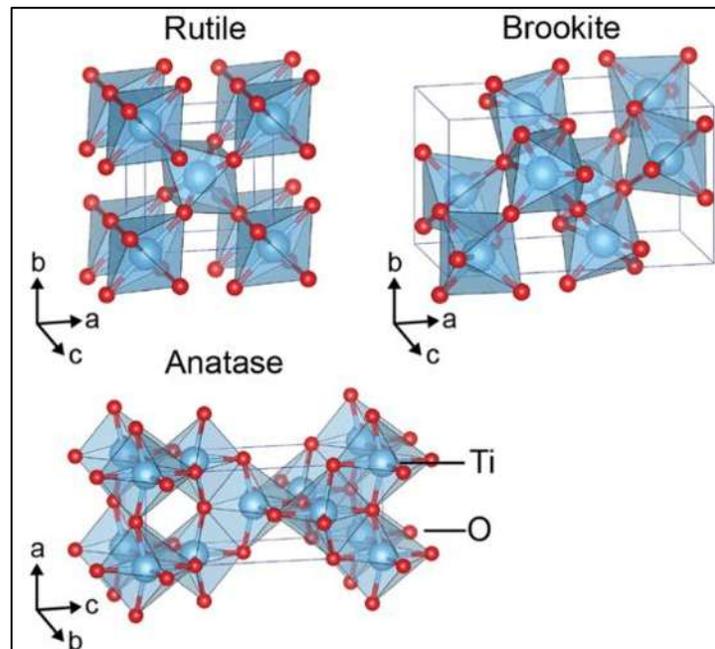


Figura 8. Estructuras cristalinas del TiO₂: rutile (tetragonal), anatasa (tetragonal), y brookita (ortorrómbica) (Haggerty *et al.*, 2017).

En condiciones ambientales, el rutile constituye la fase cristalina más estable termodinámicamente; sin embargo, cuando el tamaño de partícula es de 10 a 20 nm, la anatasa es la fase con mayor estabilidad (Kubacka *et al.*, 2012; Zhang & Banfield, 2014; Nevárez *et al.*, 2017).

Los tres polimorfos del TiO₂ pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio y, comúnmente, la anatasa y la brookita metaestables se transforman en rutile tras una calcinación a temperaturas superiores a los 600°C (Hu *et al.*, 2003).

En las tres formas del TiO₂ los átomos de titanio (Ti⁴⁺) están coordinados de forma octaédrica con seis átomos de oxígeno (O²⁻), formando la unidad estructural TiO₆ octaedro (Nicholls, 1974). La anatasa está formada por octaedros que comparten sus vértices y que forman planos (001), lo que da como resultado una estructura tetragonal. Por otro lado, en el rutile los octaedros comparten sus bordes en los planos (001) para dar una estructura igualmente tetragonal. Finalmente, en la brookita tanto los bordes como los vértices de los octaedros se comparten y resultan en una estructura ortorrómbica (Figura 8) (Hu *et al.*, 2003; Shao *et al.*, 2004; Carp *et al.*, 2004; Chen & Mao, 2007; Gong & Selloni, 2007; Pelaez *et al.*, 2012).

2.4.2 APLICACIONES DEL TiO₂

El dióxido de titanio tiene un vasto campo de aplicaciones; además de emplearse en pinturas, revestimientos catalíticos, plásticos, papeles, fármacos y protectores solares, también tiene aplicaciones menos conocidas en productos como embalajes, tintas de impresión comercial, cosméticos, dentífricos y alimentos (TDMA, 2022).

El TiO₂ en la industria de pinturas, revestimientos y plásticos

En su uso específico como pigmento, el TiO₂ es llamado blanco de titanio, pigmento blanco 6 o CI 77891. También se le denomina “el blanco perfecto” o “el blanco más blanco” por sus potentes cualidades blanqueadoras. Su elevado índice de refracción implica que, como pigmento, es capaz de dispersar la luz visible. El resultado es un color opaco que adquiere una cualidad brillante y reflectante cuando se aplica a una superficie o se incorpora a un producto.

El TiO₂ en la industria alimenticia

En la industria alimentaria, el TiO₂ es empleado en grado de pigmento y lleva el nombre de E171. Actúa como blanqueador de alimentos, potenciador de color, de acidez y de textura. El E171 es capaz de aportar suavidad a un chocolate y acidez a un caramelo.

El TiO₂ en la industria cosmética

En el ámbito del maquillaje y del cuidado de la piel, el dióxido de titanio ha sido ampliamente utilizado como pigmento y como espesante de cremas. En los protectores solares, el TiO₂ ultrafino resulta bastante útil, pues su transparencia y capacidad de absorber los rayos ultravioleta hacen que este tipo de fotoprotectores cumplan de manera más eficiente su función.

2.4.3 EL TiO₂ COMO FOTOCATALIZADOR

El dióxido de titanio (TiO₂) resulta ser uno de los semiconductores más promisorios para la fotocatalisis heterogénea, esto debido a que puede llegar a descomponer un gran número de contaminantes orgánicos sin generar subproductos reactivos, además de que logra mantener la estabilidad de sus propiedades por tiempos prolongados.

Como se revisó anteriormente, el TiO₂ es un semiconductor que puede encontrarse en tres diferentes formas cristalinas que son la anatasa, el rutilo y la brookita. Las estructuras cristalinas rutilo y anatasa están compuestas por cristales tetragonales, mientras que el tipo brookita que es menos común, presenta un sistema cristalino ortorrómbico. Lo anterior resulta en una energía de banda prohibida distinta para cada una de estas fases (Amtout & Leonelli, 1995; Asahi *et al.*, 2000; Koelsch *et al.*, 2004; Pelaez *et al.*, 2012).

La banda prohibida del dióxido de titanio tipo rutilo suele ser mayor que la del tipo anatasa, esto indica que TiO_2 tipo rutilo es un material menos foto-activo, debido a que requiere una cantidad de energía ligeramente mayor para su activación (Fujishima *et al.*, 2000; Ramírez, 2006). El tipo anatasa es, por consiguiente, la forma más activa del dióxido de titanio para la fotocatalisis (Pelaez *et al.*, 2012).

El TiO_2 suele ser un semiconductor tipo n debido a su deficiencia de oxígeno (Wisitsoraat *et al.*, 2009) y actualmente es uno de los óxidos metálicos más investigados por su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y alta estabilidad térmica. De acuerdo a Kolasinski y sus colaboradores, este compuesto presenta una energía de salto de banda de 3.2 eV para la anatasa, por lo cual, su fotoexcitación y subsecuente separación de un par e_{CB}^-/h_{VB}^+ se produce cuando los fotones incidentes tienen una energía superior a 3.2 eV. Con lo anterior se deduce que la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tiene una energía suficiente para la excitación de este semiconductor (Fernández, 2003).

Uno de los primeros avances importantes en la investigación de las aplicaciones del TiO_2 como fotocatalizador, se produjo en 1972, cuando Fujishima y Honda informaron sobre la división fotoelectroquímica del agua utilizando un ánodo de TiO_2 y un contraelectrodo de Pt (Fujishima & Honda, 1972). Sin embargo, no fue sino hasta 1977 cuando la fotocatalisis del dióxido de titanio se utilizó por primera vez como técnica para la degradación de contaminantes ambientales, pues en ese año los investigadores Frank & Bard informaron sobre la reducción de CN^- en el agua utilizando materiales catalíticos a base de TiO_2 (Frank & Bard, 1977). Los reportes anteriores llevaron a un incremento dramático de trabajos en esta área de investigación, debido al potencial que el dióxido de titanio presentó como un posible purificador del aire y agua mediante su aplicación bajo la irradiación de luz solar “gratuita” (Fox & Dulay, 1993; Hoffmann *et al.*, 1995; Zhao *et al.*, 1998; Pelaez *et al.*, 2012).

En la actualidad se siguen investigando múltiples posibilidades para incrementar el rendimiento de los procesos fotocatalíticos utilizando el TiO_2 . La búsqueda de alternativas para este óxido metálico es continua, sin embargo, gran parte de los estudios se han centrado en incrementar la propia actividad del material mediante modificaciones de su proceso de fabricación, orientadas a mejorar la separación de cargas (Robert, 2007) y el aprovechamiento del espectro solar (Anpo & Takeuchi, 2003). Las principales líneas de investigación para la mejora de los procesos fotocatalíticos basados en TiO_2 son:

- Modificación de su estructura y morfología: con esta técnica se ha buscado determinar las propiedades estructurales más influyentes del TiO_2 en su proceso fotocatalítico (área superficial, defectos superficiales, tamaño del cristal, tamaño de agregados y proporción anatasa/rutilo), así como sus condiciones más óptimas (Cao *et al.*, 1999; Maira *et al.*, 2001).

- Dopaje o modificación superficial: con esta técnica se ha favorecido la separación de cargas y, por tanto, la eficiencia del proceso. Con el dopaje y la modificación superficial se ha buscado también desplazar la absorción del TiO₂ a la región del espectro de luz visible (longitud de onda mayor a 400 nm), consiguiéndose esto con metales de transición como el Pt (Colón *et al.*, 2010), Au (Deng *et al.*, 2016), Ag (Zielińska-Jurek & Zaleska, 2014), Pd (Zhong *et al.*, 2009), Ni (Răileanu *et al.*, 2013), Co (Yue *et al.*, 2014) y Cu (Xin *et al.*, 2008), o bien, con materiales no metálicos como el N (Jo & Shin, 2010), S (Nishijima *et al.*, 2007), C (Kuo *et al.*, 2007) y la combinación de ellos (Wei *et al.*, 2008).
- Acoplamiento de semiconductores en su estructura: con esta técnica se ha disminuido la recombinación e_{CB}^-/h_{VB}^+ por la transferencia de cargas entre los semiconductores (Robert, 2007), así como también se han cambiado las propiedades ácido-base de la superficie, mejorando la adsorción del material (Arpac *et al.*, 2007). Las principales combinaciones de semiconductores con TiO₂ han sido a base de CdS (Bai *et al.*, 2011), SnO₂ (Hou *et al.*, 2007), ZrO₂ (Hernández *et al.*, 2006) y WO₃ (Keller & Garin, 2003). Con este último se han obtenido fotocatalizadores más activos en el espectro de luz visible.
- Modificación de su adsorción: con este método se ha buscado mejorar la adsorción del TiO₂ elevando el área superficial e incrementando la porosidad del material. Aunque no debe perderse de vista que la propiedad de adsorción de un compuesto depende también del tipo de grupos funcionales de su superficie, de la morfología del sólido, del tamaño de la partícula e incluso de la tendencia de las partículas a agregarse (Fernández, 2015).

2.4.4 EL TiO₂ DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN Y OTROS CATIONES

La modificación del TiO₂ mediante la incorporación de metales de transición y otros cationes, generalmente produce un desplazamiento del espectro de absorción del material hacia la región de luz visible, incrementando su eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, no debe perderse de vista que existe la posibilidad de que al utilizar altas concentraciones de cationes, éstos sean capaces de incrementar la recombinación de los pares electrón-hueco del semiconductor, debido a la creación de defectos estructurales al incorporarse en la red cristalina del material. Este efecto se debe a que la adición de un segundo catión con carga distinta en la red del TiO₂, puede crear vacancias u otros defectos estructurales si se incorpora en posiciones intersticiales que inhiban el crecimiento cristalino (Avilés, 2018)

A pesar de la complejidad estructural de estos materiales, existen numerosos trabajos de TiO₂ modificado con metales de transición que estudian el efecto del dopado en su actividad fotocatalítica (Hyun *et al.*, 2006; Zhang & Lei, 2008). Estos materiales podrían extender el espectro de absorción hacia el rango de luz visible o funcionar como

inhibidores de las cargas fotogeneradas. Numerosos iones metálicos han sido investigados como potenciales agentes dopantes, tal es el caso del cobalto, vanadio, molibdeno, hierro, cromo, plata, aluminio, níquel y tungsteno (Iwasaki *et al.*, 2000; Keller & Garin, 2003; Wu & Chen, 2004; Lee *et al.*, 2004; Niishiro *et al.*, 2005; Nahar *et al.*, 2006; Pan & Wu, 2006; Sobana *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2013), que podrían mejorar la estructura de las bandas de energía electrónica del TiO_2 y por lo tanto, incrementar su rendimiento fotocatalítico por transferencia de carga de iones dopantes del metal hacia el Ti^{4+} .

2.5 MEDIOS DE APLICACIÓN PARA LOS MATERIALES DE (Ni)-W_{Mo}/Ti-Si

Uno de los principales objetivos del presente proyecto, es la creación de materiales catalíticos que sean capaces de eficientar diversos medios de reacción dirigidos a la remediación ambiental. De acuerdo a las características que se han estudiado hasta este punto, se propone que nuestros catalizadores a base de óxidos mixtos de sílice y titania, modificados con los metales Ni, W y Mo sean aplicados en las siguientes áreas de estudio:

- Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Mediante un planteamiento teórico y experimental.
- Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B en medio acuoso. Mediante un planteamiento teórico y experimental.
- Reducción fotocatalítica selectiva de NO_x y SO_x . Mediante un planteamiento teórico.

Se sabe que cada una de estas reacciones y su correcta aplicación puede tener un gran impacto en la remediación del medio ambiente, es por esto que se han elegido como modelos para la aplicación de nuestros materiales catalíticos. A continuación, cada uno de estos procesos se describe con mayor detalle.

2.5.1 HIDROTRATAMIENTO Y HDS

Se sabe que la cantidad de SO_x que se generan en una combustión es directamente proporcional a la cantidad de azufre que contiene el combustible. Es por esto que los centros de regulación del medio ambiente fijan, mediante normas, la cantidad máxima de azufre que deben contener los combustibles.

Para poder cumplir con estas normativas que cada vez son más restrictivas, la industria de la refinación se ha planteado diversas propuestas como (Faungnawakij & Suriye, 2013; Tian *et al.*, 2018):

- La modificación de las condiciones de operación de sus plantas (altas temperaturas y presión).
- El diseño de nuevos equipos.
- El desarrollo o modificación de los catalizadores que se utilizan en los diferentes procesos de refinación.

La tercera propuesta ha sido la alternativa más estudiada, debido a que las dos primeras conllevan a la generación de mayores gastos.

Una alternativa para la disminución de las emisiones de SO_x es el tratamiento previo de los combustibles (proceso primario) para disminuir la cantidad de azufre que estos contienen. **La hidrodesulfuración (HDS)** es una técnica que logra lo anterior y que, además, forma parte de los llamados procesos de hidrotratamiento (HDT).

El HDT se conforma, principalmente, de reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y de reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides como níquel o vanadio, nitrógeno y oxígeno) presentes en los crudos.

El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de (Jarullah *et al.*, 2011; Wu & Liu, 2016; Yang *et al.*, 2016; Tian *et al.*, 2018):

- Hidrodesulfuración (HDS).
- Hidrodesnitrogenación (HDN).
- Hidrodesoxigenación (HDO).
- Hidrodesaromatización (HDA).
- Hidrodesmetalización (HDM)

El objetivo de este conjunto de reacciones es disminuir las emisiones de contaminantes a la atmósfera, evitar el envenenamiento del catalizador utilizado en la reformación catalítica y mejorar la calidad de los combustibles (Bezergianni *et al.*, 2018; Marafi *et al.*, 2017; Cervantes *et al.*, 2013).

HIDRODESULFURACIÓN

Como se mencionó anteriormente, la eliminación de azufre de los combustibles se realiza mediante un proceso llamado en general hidrodesulfuración. En tal técnica, la fracción hidrocarbúrica es mezclada con hidrógeno y pasada por un **catalizador de hidrodesulfuración** bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura. En este proceso el objetivo principal es romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces

olefínicos formados en el paso de desdoblamiento. El objetivo final es convertir tanto como sea posible el contenido de azufre orgánico en hidrocarburos y en sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Se han realizado estudios de esta reacción sobre varios compuestos representativos de las fracciones del petróleo como el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y algunos otros como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

De entre todos los anteriores, se considera al DBT como uno de los modelos más adecuados para caracterizar la química de la HDS, esto debido a su alta disponibilidad (Gallegos, 2020) y al hecho de que su impedimento estérico es menor que el de los DBT alquil sustituidos como el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT (Álvarez & Cedeño, 2012; Becerra *et al.*, 2006; Barbosa *et al.*, 2014); hecho que permite una mayor aproximación del átomo de azufre a la fase activa del catalizador en un sistema heterogéneo (Álvarez & Cedeño, 2012).

La HDS de DBT generalmente sigue dos rutas paralelas reacción (Pecoraro & Chianelli, 1981; Bezergianni *et al.*, 2018; Han *et al.*, 2018):

- Desulfuración directa (DSD): en este mecanismo el azufre es retirado directamente de la molécula sin la hidrogenación de los anillos aromáticos y da como producto final una molécula de bifenilo (BF).
- Hidrogenación (HID): en este caso el DBT se hidrogena parcialmente para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), que posteriormente se desulfura para formar ciclohexilbenceno (CHB), este producto es hidrogenado nuevamente y se obtiene como resultado final una molécula de biciclohexil (BCH).

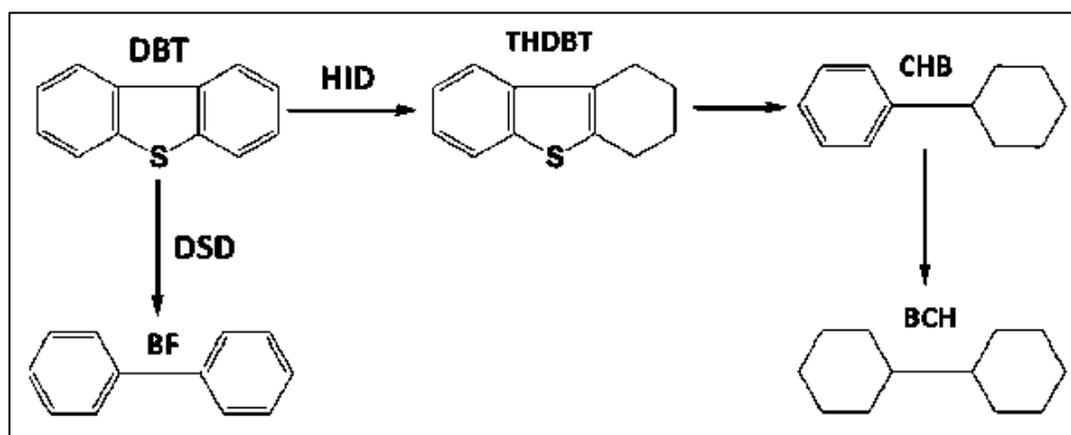


Figura 9. Mecanismos de reacción del dibenzotiofeno: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD) (Han *et al.*, 2018 adecuado de Pecoraro & Chianelli, 1981).

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) formado durante estas reacciones puede llegar a ser un fuerte inhibidor para la DSD, pero no para la HID. Sin embargo, esta problemática puede ser aminorada con la utilización de un catalizador adecuado que tenga la habilidad para regenerar sus sitios activos durante el proceso (Gallegos, 2020). Una gran variedad de catalizadores trimetálicos se han puesto a prueba en esta reacción (véase apartado de Antecedentes), sin embargo, es necesario continuar con el estudio de materiales catalíticos más activos y eficientes, debido a las fuertes restricciones que en la actualidad enfrenta la industria de la refinería.

2.5.2 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES

Los colorantes orgánicos son muy importantes para nuestra vida diaria pues participan en diferentes industrias como la textil, la gráfica, la alimentaria, etc. (Toor *et al.*, 2006). Como consecuencia de lo anterior, día con día, cada una de estas industrias vierte en ríos y mares una gran cantidad de aguas residuales que aún contienen trazas de estos colorantes y que provocan una grave contaminación ambiental (Messina & Schulz, 2006).

Las aguas residuales ricas en colorantes son extremadamente resistentes al tratamiento biológico convencional, por lo que es inevitable que al paso del tiempo produzcan compuestos tóxicos o cancerígenos, especialmente en el caso de los colorantes azoicos (Verma *et al.*, 2012).

Para resolver esta problemática y proteger nuestros recursos hídricos, se han investigado varias tecnologías químicas y físicas que eliminan los colorantes orgánicos de las aguas residuales, tales como la adsorción, la biodegradación, la floculación y la separación por membranas (Forgacs *et al.*, 2004). Sin embargo, con la aplicación de estas tecnologías no se ha logrado separar por completo a los contaminantes para su transporte entre fases, y tampoco se ha podido evitar la aparición de problemas de contaminación secundaria, ni de etapas costosas de regeneración/reciclado de adsorbentes.

Debido a lo anterior, la aplicación de fotocátalisis heterogénea para la purificación de aguas residuales, que forma parte de los procesos de oxidación avanzada (POAs), ha sido considerada como una de las tecnologías más prometedoras para esta tarea (Gupta *et al.*, 2012).

El dióxido de titanio ha sido el catalizador más utilizado en las reacciones de degradación fotocatalítica de colorantes debido a su estabilidad fotoquímica, naturaleza no tóxica y bajo costo. Sin embargo, la eficiencia de la aplicación de TiO_2 se ha visto limitada debido a su longitud de onda de respuesta (387 nm), donde solo entre el 3% y el 5% de la energía solar es efectiva y la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco durante el proceso

fotocatalítico es alta (Guan *et al.*, 2012). Lo anterior ha intentado resolverse mediante el dopaje del TiO_2 con metales preciosos, óxidos metálicos o componentes inorgánicos, los cuales han extendido su sensibilidad de respuesta hacia la luz visible.

RODAMINA COMO CONTAMINANTE

La rodamina es uno de los colorantes láser más importantes de la familia de los xantenos; esta familia incluye cuatro formas estructurales: Rodamina-6G, también llamada Rodamina-590 cloruro; Rodamina-640, alternativamente llamada Rodamina-101; Sulforrodamina-640, también conocida como Sulforrodamina-101, y la Rodamina-B, nombrada también como Rodamina-610.

Rodamina-B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)

La Rodamina-B es una sal polar, soluble en agua, caracterizada por tener elevados rendimientos de fluorescencia, bajos rendimientos de cruce entre sistemas, bajas constantes de velocidad en los procesos no radiantes, y bajas secciones de absorción desde sus estados excitados (Pintado, 2010). Este tipo de Rodamina presenta en su estructura un grupo carboxilo que provoca que sus parámetros fotofísicos sean sensibles al pH del medio, debido a las posibles formas moleculares que puede adoptar: catiónica, zwitteriónica o lactónica.

La forma más común de la Rodamina-B, es su forma lactónica (Figura 10), la cual posee una alta hidrosolubilidad, facilitando su dispersión por medios acuosos; no obstante, su solubilidad aumenta en alcoholes, siendo la mayor en el etanol.

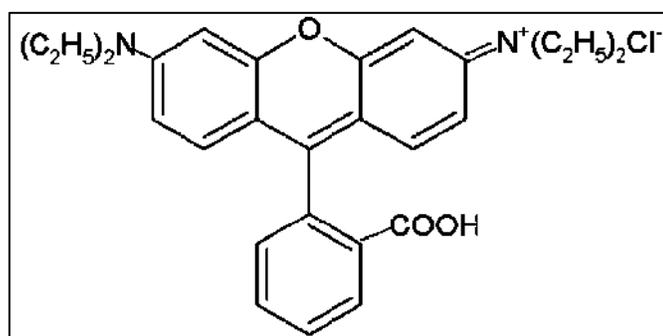


Figura 10. Estructura molecular de la Rodamina-B lactónica (García & Martínez, 2010).

La Rodamina-B posee un amplio uso en la industria textil, su ingesta causa irritación de la piel, ojos y trastornos respiratorios. Su carcinogenicidad, toxicidad reproductiva y neurotoxicidad en animales y humanos ha sido experimentalmente probada, es por ello que se ha prohibido su uso en la industria alimenticia.

Algunos de los estudios más relevantes en la degradación fotocatalítica de la Rodamina-B son los siguientes: En el año 2012, Li, J. y sus colaboradores utilizaron nanocompuestos a base de $\text{Cu-TiO}_2\text{-SiO}_2$ para la remoción de este contaminante bajo la irradiación UV y Vis, de donde observaron una mayor actividad de sus materiales en comparación con la titania comercial (Degussa P25) (Li *et al.*, 2012). En el año 2015, el mismo grupo de investigadores anterior puso a prueba nanocompuestos de $\text{Nd-SiO}_2\text{-TiO}_2$, obteniendo porcentajes de degradación de la Rodamina-B mayores al 90% (Li *et al.*, 2015). Posteriormente, en el año 2019, Sarmiento, G. funcionalizó dióxido de titanio con nanopartículas de plata (Ag/TiO_2) para la degradación de la Rodamina-B bajo luz UV de 365 nm, obteniendo remociones mayores al 90% (Sarmiento, 2019). Por otro lado, en el año 2020, Le & Tran realizaron la degradación de este colorante bajo la radiación de luz visible, utilizando catalizadores a base de TiO_2 codopado con C y N, alcanzando remociones mayores al 80% (Le & Tran, 2020). En años más recientes (2021), Van y sus colaboradores, sintetizaron catalizadores a base de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ modificados con W, para su aplicación en la fotodegradación de la Rodamina-B bajo radiación proveniente de la luz visible, alcanzando un degradación del 80% (Van *et al.*, 2021). En el mismo año, Xu & Ma estudiaron la degradación de este colorante mediante la fotodegradación asistida con ultrasonido, modificando diversas variables del proceso concluyeron que las mejores condiciones de degradación son: una velocidad de mezclado de 500 rpm, un pH del sistema de 7, una concentración inicial de Rodamina-B de 20 mg/L, una frecuencia de vibración ultrasónica de 40 kHz, una potencia de salida de 300 W y una dosis de TiO_2 de 500 mg/L (Xu & Ma, 2021). En el año 2022, Haghghi y sus colaboradores sintetizaron nanocompuestos mesoporosos a base de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ para la fotodegradación de la Rodamina-B, mostrando una degradación cercana al 95% bajo la radiación de luz visible (Haghghi *et al.*, 2022). Finalmente, en el año 2023 Gatou y sus colaboradores obtuvieron el 100% de la remoción de este colorante mediante la fotodegradación con nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bajo la radiación de luz UV (Gatou *et al.*, 2023).

2.5.3 REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA SELECTIVA (FOTO-RCS) DE NO_x Y SO_x

Una de las principales ventajas que presentan los métodos de Reducción Catalítica Selectiva frente a los métodos de Reducción Catalítica No Selectiva, es que los primeros son capaces de operar y ser eficientes a temperaturas de trabajo inferiores. Sin embargo, estas temperaturas siguen siendo bastante elevadas, por lo que se ha continuado con la investigación de técnicas que ayuden a mejorar las condiciones de operación de este tipo de reacciones.

REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x

Recientemente se ha propuesto a la Reducción Fotocatalítica Selectiva (foto-RCS) como una técnica alternativa para la eliminación de NO_x , pues el uso de fotocatalizadores puede

reducir eficazmente la temperatura de reacción hasta valores menores a los 200 °C (Yamamoto *et al.*, 2016). El proceso de foto-RCS ocurre en la superficie del fotocatalizador bajo la irradiación de luz y se dedica a la reducción de NO_x con ayuda de agentes reductores como el NH₃, el CO o los hidrocarburos. En ausencia de estos reductores es posible la formación del NO₂, el cual es considerado como un compuesto de mayor toxicidad que el NO (Bedjanian & El Zein, 2012; Monge *et al.*, 2010; Nguyen *et al.*, 2015).

Hasta la fecha y al igual que en la RCS, el NH₃ ha sido el agente reductor más eficiente para la eliminación de NO_x en la foto-RCS.

Aunque el NH₃ puede reducir efectivamente el NO bajo la irradiación de luz, el riesgo de fugas y su naturaleza corrosiva lo hacen un agente bastante desfavorable. Como alternativa potencial sin los inconvenientes de la foto-RCS-(NH₃), la foto-RCS empleando hidrocarburos como agentes reductores [foto-RCS-(HC)] ofrece diversas ventajas. En los gases a tratar, es común encontrar la presencia de hidrocarburos que no alcanzaron su combustión, lo cual favorece económicamente la utilización de éstos como agentes reductores, pues se requiere la adición de menor cantidad de ellos.

Algunos de los hidrocarburos que han sido examinados como agentes reductores para la foto-RCS-(HC) son: CH₄ (Yu *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2015), C₂H₄ (Poulston *et al.*, 2009), C₂H₆ (Poulston *et al.*, 2009), C₃H₆ (Poulston *et al.*, 2009; Poulakis & Philippopoulos, 2017), C₃H₈ (Poulston *et al.*, 2009; Su & Wu, 2009; Yu *et al.*, 2011; Lasek *et al.*, 2012) y C₄H₁₀ (Poulston *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2016; Joseph *et al.*, 2016; Yu *et al.*, 2017). A pesar de que estos son comparativamente fáciles de retener, como reductores en la eliminación fotocatalítica de NO_x su rendimiento aún tiene mucho margen de mejora.

Por otro lado, los fotocatalizadores más comúnmente empleados para la foto-RCS de NO_x han sido a base de TiO₂. Por ejemplo: nanopartículas de TiO₂ (Yamazoe *et al.*, 2007), obleas prensadas de TiO₂ (Cab-o-Ti, 85% de anatasa, 15% de rutilo) (Cant & Cole, 1992) y matrices de nanotubos de TiO₂ (Chou & Ku, 2013).

En el año 2017 Yu y colaboradores sintetizaron nanoláminas de TiO₂ fabricadas con facetas altamente expuestas a lo largo de la dirección atómica (001), las cuales mostraron una conversión y selectividad de NO_x significativamente mejoradas en comparación con las observadas para el TiO₂ comercial y las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas con el método tradicional sol-gel. Aunque el catalizador anterior convirtió el NO_x en NO₂ tóxico, este trabajo demostró que la selectividad y conversión de NO_x dependen no solo de la composición del catalizador sino también de la orientación del cristal (Yu *et al.*, 2017).

Por otro lado, Su y colaboradores descubrieron que la adición de Pd al TiO₂ mejora la adsorción del agente reductor C₃H₈, lo que resulta en conversiones de NO de hasta un 90% (Su & Wu, 2009; Lasek *et al.*, 2012).

A partir de esto, Yu y colaboradores evaluaron el TiO₂ cargado con varios metales como catalizadores para la foto-RCS (Yu *et al.*, 2010). Entre estos catalizadores, el TiO₂ cargado con Pt exhibió el mejor desempeño; sin embargo, las conversiones de NO obtenidas usando fibra óptica como fuente de luz lograron apenas un 10%. Al seguir investigando, los autores anteriores encontraron que la conversión de NO aumentó drásticamente al 95% en presencia de agua y oxígeno. Desafortunadamente, la formación de NO₂ como producto gaseoso impidió la aplicación de este catalizador en sistemas prácticos.

Wu y colaboradores descubrieron que cuando se emplea luz ultravioleta el catalizador Pt/TiO₂ logra una conversión de NO del 86.4% a una temperatura inferior a 100 °C (Wu *et al.*, 2015). Por otro lado, Yu y su equipo optaron por la combinación de los óxidos metálicos PtO_xPdO_y/TiO₂ y mostraron como resultado una conversión de NO_x de hasta el 90% en presencia de C₃H₈. Con la finalidad de evaluar la posible industrialización de sus materiales, los investigadores anteriores realizaron pruebas de eliminación de NO_x a escala piloto sobre α -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ recubierto con TiO₂, logrando conversiones del 68 al 75% en presencia de C₄H₁₀ a 120°C (Joseph *et al.*, 2016).

Es así como los resultados anteriores indican que la Reducción Fotocatalítica Selectiva de NO_x empleando hidrocarburos como agentes reductores podría llegar a ser una opción viable para implementarse a gran escala. Sin embargo, es necesario continuar con el análisis e investigación de los materiales fotocatalíticos que permitan obtener conversiones más eficientes.

REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA SELECTIVA DE SO_x

Recientemente la Reducción Fotocatalítica Heterogénea ha sido estudiada también como un método de mitigación viable para el control de los óxidos de azufre.

La fotocatalisis producida por el TiO₂ se ha estudiado como un mecanismo para crear propiedades auto-limpiantes en la superficie de diversos materiales de construcción. Los resultados han sido prometedores, pues mediante esta técnica se han logrado transformar diferentes contaminantes orgánicos como los NO_x, SO_x, CO y COVs a compuestos mucho menos agresivos o incluso inertes (Cassar, 2004; Ramírez, 2006).

Una de las principales ventajas que ofrece la foto-RCS es que hay evidencia de que puede llegar a ser una vía efectiva en la remoción simultánea de NO_x y SO_x en condiciones atmosféricas de temperatura y presión (Kim *et al.*, 2007; Hassan *et al.*, 2013).

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y aplicación de los materiales (Ni)-WMo/Ti-Si, siguiendo el proceso que se detalla en la Figura 11.

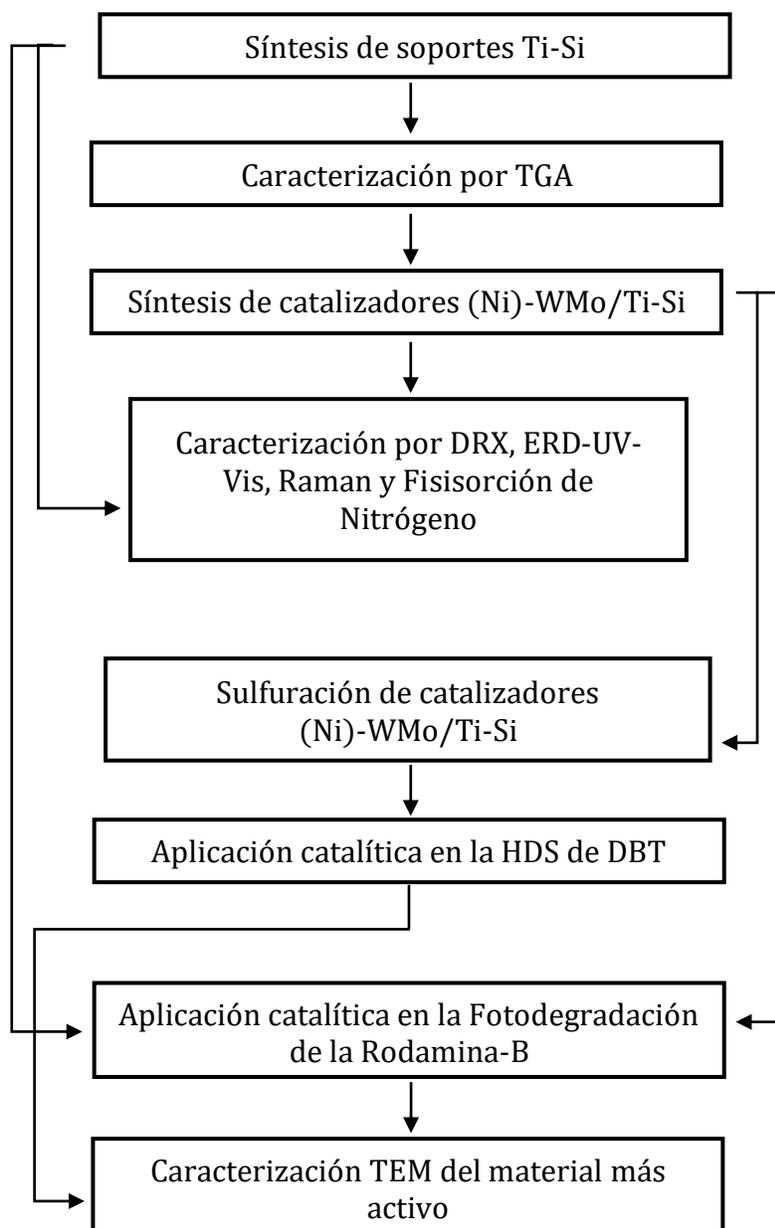


Figura 11. Diagrama de flujo del proceso de síntesis, caracterización y aplicación de los materiales catalíticos (Ni)-WMo/Ti-Si.

3.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES Ti-Si

Para la síntesis de los soportes a base de titania-sílice (Ti-Si), se siguió el método EISA descrito en el apartado 2.1.2. Se utilizó tetraetil ortosilicato [$C_8H_{20}O_4Si$, 98%, Sigma Aldrich] (TEOS) como agente precursor de sílice, butóxido de titanio IV [$Ti(OC_4H_9)_4$, 97%, Aldrich] como agente precursor de titania, ácido nítrico [HNO_3 , 65%, J.T. Baker] como catalizador para el medio ácido, hidróxido de amonio [NH_4OH , 28-30%, Aldrich] como catalizador para el medio básico, alcohol etílico [C_2H_6O , 99.5%, J.T. Baker] como disolvente, agua desionizada para hidrolizar y PEG-PPG-PEG [Pluronic P-123, Aldrich] como agente director de estructura.

Las relaciones molares que se siguieron en la síntesis de estos materiales fueron: $SiO_2:TiO_2 = 1:1$ y $SiO_2-TiO_2:Catalizador:Alcohol:Agua = 1:0.0737:4:16$.

METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE LOS SOPORTES DE Ti-Si

Se comenzó adicionando la cantidad necesaria de alcohol etílico en un vaso de precipitados, llevándolo hasta una temperatura de $60^\circ C$ con agitación mecánica moderada. Posteriormente, se adicionó el agente director de estructura manteniendo las condiciones durante un tiempo determinado para generar una solución uniforme; pasado el tiempo anterior, se adicionó el precursor de sílice (TEOS), conservando las condiciones de temperatura y agitación durante otro tiempo establecido. El paso siguiente fue la adición del precursor de titania y en seguida, del catalizador ácido o básico. El sistema se mantuvo a $60^\circ C$ y en agitación moderada durante el transcurso de las reacciones. Posteriormente, se comenzó con el proceso de formación del gel agregando la cantidad de agua desionizada calculada. En el caso de la no formación del gel, este último paso se omitió.

Los materiales sintetizados fueron secados por rotavapor, o bien, en horno con control de temperatura y humedad.

Las condiciones de secado en el rotavapor fueron las siguientes: $80^\circ C$, 30 rpm y un vacío de 600 mbar; en el caso de los geles el tiempo necesario a las condiciones anteriores fue de 20 minutos, y en el caso de los soles fue de 3 a 4 horas.

Las condiciones de secado en el horno fueron las siguientes: $30^\circ C$ y 80% de humedad relativa durante 48 horas.

Siguiendo la metodología anterior, se obtuvo un total de ocho soportes catalíticos (Figura 12), los cuales fueron destinados a las caracterizaciones y reacciones que se muestran en el esquema de la Figura 13.

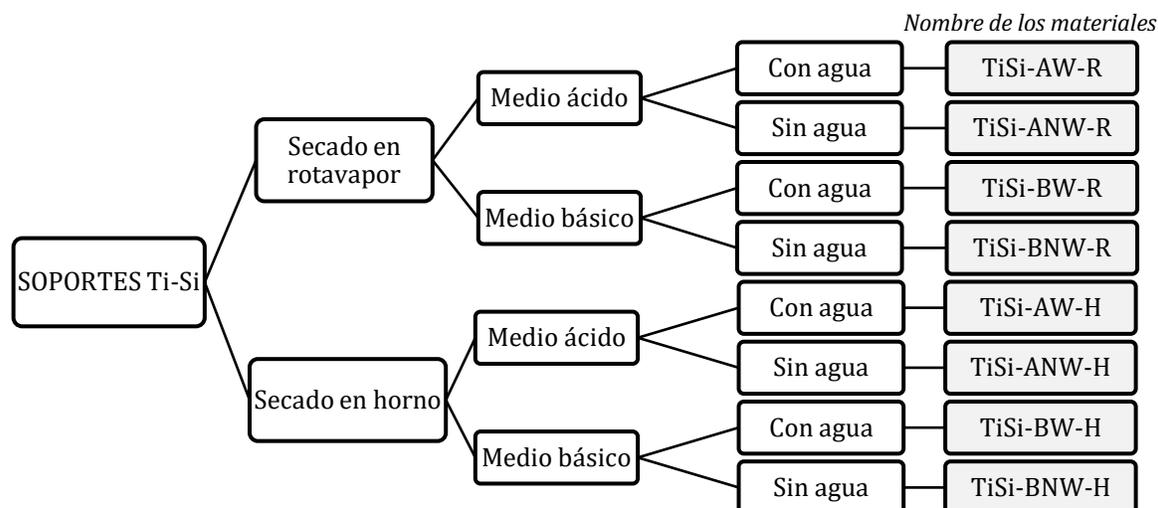


Figura 12. Variables de síntesis de los soportes Ti-Si.

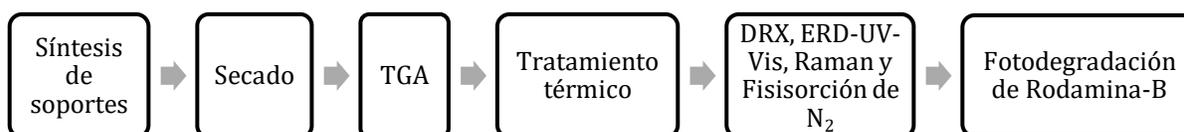


Figura 13. Ruta de análisis y aplicación de los soportes Ti-Si.

Los nombres de cada uno de estos sólidos se muestran en la Figura 12 y se basan en la siguiente descripción: A y B representan el tipo de medio en el que fue sintetizado el soporte (ácido o básico), W y NW simbolizan la adición o la no adición de agua durante la síntesis del sólido, R y H representan el equipo utilizado en el proceso de secado del material (Rotavapor u Horno) y finalmente Ti y Si simbolizan la titania y la sílice que conforman el soporte catalítico.

3.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS WMo/Ti-Si Y Ni-WMo/Ti-Si

La síntesis de los catalizadores metálicos WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si se llevó a cabo mediante el método EISA. La incorporación de los metales en el soporte se realizó durante la formación de este último, es decir, *in situ*.

Las variables que se modificaron en la síntesis de estos sólidos fueron: el tipo de medio en el que se llevó a cabo la reacción (ácido o básico) y el tipo de secado al que se sometieron los materiales (rotavapor u horno). Se decidió eliminar la variable *adición o no adición de agua* debido a los resultados obtenidos y mostrados en el apartado 4.3.1 (tratamiento

térmico de los soportes), por lo tanto, en la metodología mostrada en esta sección se considera la adición de agua para todos los materiales.

Se utilizó tetraetil ortosilicato [$C_8H_{20}O_4Si$, 98%, Sigma Aldrich] (TEOS) como agente precursor de sílice, butóxido de titanio IV [$Ti(OC_4H_9)_4$, 97%, Aldrich] como agente precursor de titanía, ácido nítrico [HNO_3 , 65%, J.T. Baker] como catalizador para el medio ácido, hidróxido de amonio [NH_4OH , 28-30%, Aldrich] como catalizador para el medio básico, alcohol etílico [C_2H_6O , 99.5%, J.T. Baker] como disolvente, agua desionizada para hidrolizar y PEG-PPG-PEG [Pluronic P-123, Aldrich] como agente director de estructura. Para la obtención de la parte metálica se utilizaron las siguientes sales: metatungstato de amonio hidratado [$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, $\geq 85\%$, Aldrich] como sal precursora de tungsteno, heptamolibdato de amonio tetrahidratado [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, J.T. Baker] como sal precursora de molibdeno y nitrato de níquel hexahidratado [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich] como sal precursora de níquel.

Las relaciones que se siguieron en la síntesis de estos materiales fueron:

- Relación atómica W:Mo = 1:1
- Relación atómica Ni/(W+Mo) = 0.5
- Relación molar $SiO_2:TiO_2 = 1:1$
- Relación molar $SiO_2-TiO_2:Catalizador:Alcohol:Agua = 1:0.0737:4:16$
- Relación peso soporte:metales = 1:0.15

METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES (Ni)-W_{Mo}/Ti-Si

Se comenzó adicionando la cantidad necesaria de alcohol etílico en un vaso de precipitados, llevándolo hasta una temperatura de 60°C con agitación mecánica moderada. Posteriormente, se adicionó el agente director de estructura manteniendo las condiciones durante un tiempo determinado para generar una solución uniforme; pasado el tiempo anterior, se adicionó el precursor de sílice (TEOS), conservando las condiciones de temperatura y agitación durante otro tiempo establecido. El paso siguiente fue la adición del precursor de titanía y en seguida, del catalizador ácido o básico. El sistema se mantuvo a 60°C y en agitación moderada durante el transcurso de las reacciones.

Por otro lado, la solución de hidrólisis se preparó agregando en un vaso de precipitados el total de agua calculada, seguida de las sales precursoras de W y Mo, o bien, de Ni, W y Mo. La solución anterior se agitó hasta lograr disolver las sales por completo.

Después de un tiempo determinado, se comenzó con el proceso de formación del gel agregando la solución de hidrólisis en la solución inicial.

Como último paso, el material sintetizado fue secado mediante rotavapor, o bien, en horno con control de temperatura y humedad.

Las condiciones de secado en el rotavapor fueron las siguientes: 80°C, 30 rpm y un vacío de 600 mbar durante 20 minutos.

Las condiciones de secado en el horno fueron las siguientes: 30°C y 80% de humedad relativa durante 48 horas.

Siguiendo la metodología anterior se obtuvo un total de ocho catalizadores: cuatro de WMo/Ti-Si y cuatro de Ni-WMo/Ti-Si, tal y como se observa en la Figura 14. Las caracterizaciones y reacciones a las que se sometieron estos ocho materiales se muestran en el esquema de la Figura 15.

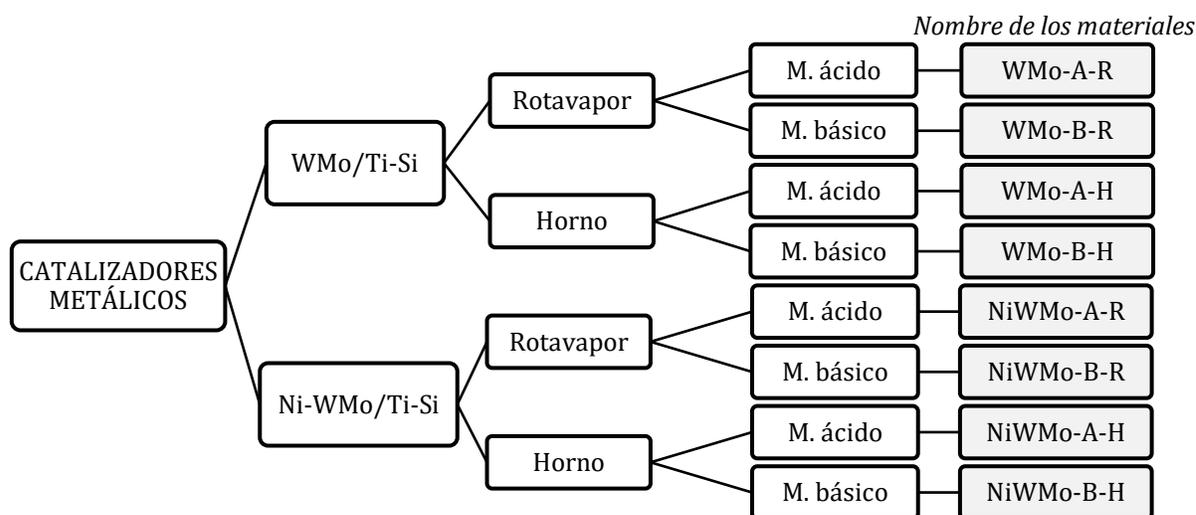


Figura 14. Variables de síntesis de los catalizadores WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si.

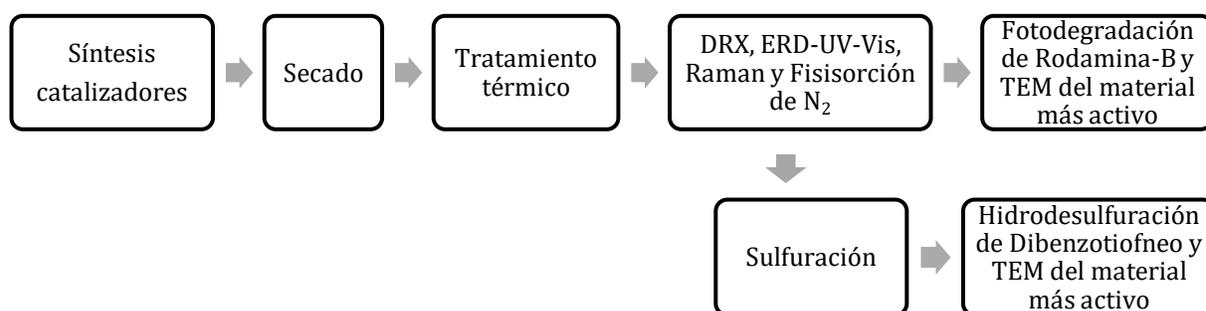


Figura 15. Ruta de análisis y aplicación de los catalizadores (Ni)-WMo/Ti-Si.

Los nombres de cada uno de los sólidos que se muestran en la Figura 14 se basan en la siguiente descripción: A y B representan el tipo de medio en el que fue sintetizado el catalizador (ácido o básico), R y H representan el equipo utilizado en el proceso de secado al que se sometió cada material (Rotavapor u Horno) y finalmente Ni, W y Mo son los metales que contiene cada sólido.

3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS MATERIALES

Las etapas del tratamiento térmico de los materiales se establecieron en base a los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) de los soportes Ti-Si (véase el apartado 4.4.1), y se realizaron en un horno mufla de la marca *JELRUS*, modelo *Two Stage Temp-Master-M*.

De acuerdo con Atik y sus colaboradores (1994), el proceso de secado y tratamiento térmico de los materiales es fundamental para la geometría y el tamaño de poro que estos adoptan.



Imagen 1. Horno mufla *JELRUS*, *Two Stage Temp-Master-M*

La rampa que se estableció para el tratamiento térmico de todos los materiales se muestra en la Figura 16.

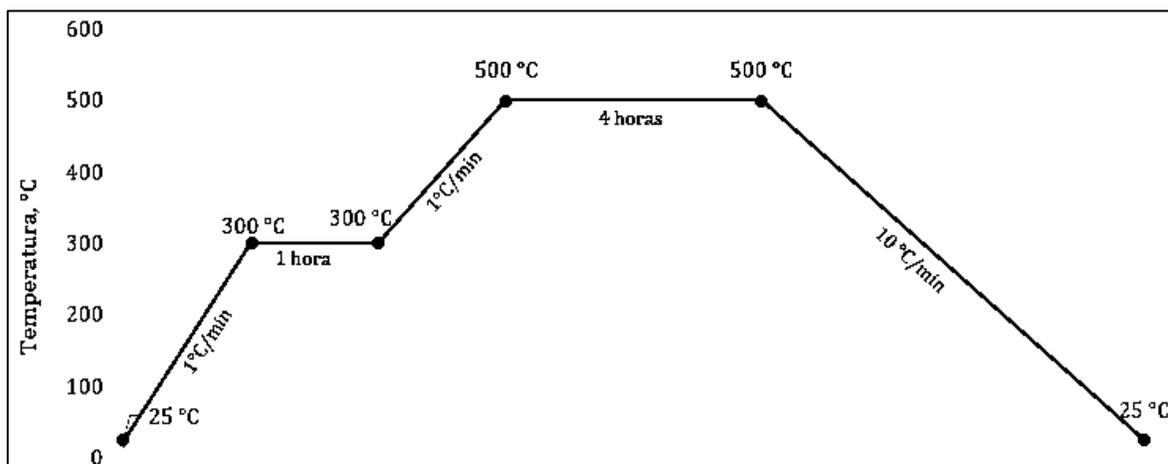


Figura 16. Etapas del tratamiento térmico de los soportes Ti-Si y de los catalizadores (Ni)-WMo/Ti-Si.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

- El análisis termogravimétrico (TGA) para los soportes Ti-Si, se realizó utilizando un equipo termogravimétrico de la marca Perkin Elmer, modelo Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000, con una rampa de calentamiento que fue desde los 25 hasta los 750°C a una velocidad de 10°C/min, bajo una atmósfera de oxígeno con un flujo de 30 mL/min.



Imagen 2. Equipo termogravimétrico, Perkin Elmer, STA 6000.

- La difracción de rayos X (DRX) para determinar la organización estructural y fases cristalinas de los soportes Ti-Si y los catalizadores (Ni)-WMo/Ti-Si en su estado óxido, se realizó bajo ángulo 2θ .
- Tanto soportes como catalizadores en su estado óxido fueron caracterizados por **espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD-UV-Vis)**. Los espectros fueron obtenidos con la ayuda de un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer Lamda 35 equipado con una esfera de integración. Como referencia de reflectancia se utilizó el estándar Spectralon SRS-99-010 (99% de reflectancia). Los datos obtenidos fueron procesados con la función de Kubelka-Munk [$F(R_\infty)$]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Donde R_∞ es la reflectancia a profundidad infinita.



Imagen 3. Espectrofotómetro Perkin-Elmer, Lamda 35 y esfera de integración.

- Tanto soportes como catalizadores en su estado óxido fueron caracterizados por **espectroscopía Raman**. Los espectros fueron obtenidos con ayuda de un equipo Raman BWTEK-iplus integrado con un microscopio de 20, 50 y 100 x, un láser de 532 nm y un detector HQE-CCD. Un promedio de 5 scans fueron obtenidos para cada muestra y la intensidad del láser se limitó a un rango de 1 y 10 mW para evitar el daño del material.



Imagen 4. Microscopio Raman BWTEK-iplus.

- **La medición de fisisorción de N₂** fue realizada en un equipo Quantachrome Autosorb iQ. Antes del análisis, las muestras fueron tratadas a una temperatura de 300°C durante 3 horas bajo vacío. Aplicando la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller (BET) se calculó el área superficial específica de los materiales, mientras que la distribución de tamaño de poro se obtuvo mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Por otro lado, el volumen total de poro se calculó en base a la presión relativa 0.95 de la curva de adsorción, tal y como lo recomienda la IUPAC (Thommes *et al.*, 2015) y finalmente, las propiedades de microporo se obtuvieron mediante el método t-plot.



Imagen 5. Equipo de fisisorción de N₂, Quantachrome Autosorb iQ.

- La **microscopía electrónica de transmisión (TEM)** para obtener imágenes e información de la estructura interna del sólido más activo en la HDS y en la Fotodegradación, se realizó a distintas escalas en un rango de 50 a 5 nm.

3.5 REACCIÓN 1: HIDRODESULFURACIÓN DE DBT

ACTIVACIÓN DE LOS MATERIALES

Los catalizadores utilizados para esta reacción fueron activados con una corriente gaseosa de 15% v/v de H₂S/H₂, la cual se introdujo mezclando una corriente de 15% H₂S/N₂ (10 cm³/min) con otra de H₂ puro (10 cm³/min) a un reactor enchaquetado de flujo continuo con 1 bar de presión.

Se activaron 0.30 gramos de cada material con la siguiente rampa de calentamiento:

- De 25 a 400°C, a una velocidad de 16°C/min.
- Conservándose a 400°C durante 4 horas.
- De 400 a 25°C, a una velocidad de 6°C/min.

ACTIVIDAD CATALÍTICA

La evaluación catalítica por Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno se realizó en un reactor enchaquetado de flujo continuo, formado de acero inoxidable marca Swagelok, cuyas dimensiones fueron: 17.5 cm de alto, 0.4 cm de diámetro interno y 0.6 cm de diámetro externo. El dibenzotiofeno [C₁₂H₈S, 98%, Aldrich] y el n-heptano [C₇H₁₆, 99%, Honeywell] fueron los reactivos para esta reacción.

Procedimiento

Se colocaron 0.01 gramos de catalizador sulfurado a la mitad del reactor, empacados entre dos camas de 1.2 gramos de γ -alúmina inerte, para evaluar su actividad catalítica en la HDS de DBT.

Para comenzar la reacción, el reactor fue alimentado con los siguientes flujos: una corriente líquida de 0.3 cm³/min de una solución de 500 ppm de azufre (S) como dibenzotiofeno diluido en n-heptano, y una corriente gaseosa de 35 cm³/min de H₂ puro con una presión de 30 bares.

Tal y como se muestra en la Figura 17, la rampa de temperaturas durante esta reacción fue la siguiente:

- De 20 a 300°C, a una velocidad de 5°C/min.
- Conservándose a 300°C durante 6 horas.
- De 300 a 320°C, a una velocidad de 2°C/min.
- Conservándose a 320°C durante 1 hora.
- De 320 a 340°C, a una velocidad de 2°C/min.
- Conservándose a 340°C durante 1 hora.
- De 340°C a temperatura ambiente sin un monitoreo de velocidad.

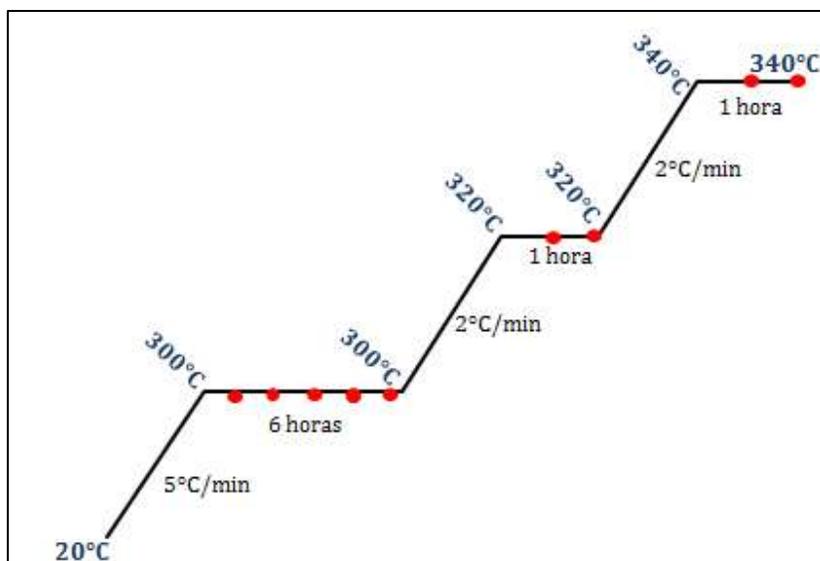


Figura 17. Etapas de calentamiento en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

MUESTREO Y ANÁLISIS

Tal y como se observa en la Figura 17, se realizó la toma de 9 muestras (puntos rojos) durante todo el proceso de reacción; las 5 primeras fueron tomadas a los 300°C durante cada hora; al llegar a los 320°C, las muestras 6 y 7 se tomaron en los minutos 30 y 50 de tal temperatura; finalmente, las muestra 8 y 9 se tomaron a los 30 y 50 minutos de la última temperatura (340°C).

Cada una de estas alícuotas fue analizada durante 40 min y con un volumen de inyección de 1 μ L en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AutoSystem XL, utilizando n-dodecano como estándar interno y equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Agilent Technologies modelo HP-ULTRA2 dimensiones 25 m (L) \times 0.320 mm (D.I.).



Imagen 6. Cromatógrafo de gases Perkin Elmer, AutoSystem XL y columna capilar HP-ULTRA2.

CONSTANTE DE VELOCIDAD Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

La constante de velocidad y la velocidad de reacción se estimaron considerando una cinética de reacción de primer orden que depende de la concentración de dibenzotiofeno (Topsøe & Clausen, 1996):

$$-r_{\text{DBT}} = -\frac{dC_{\text{DBT}}}{dt} = kC_{\text{DBT}} \quad (3.5-1)$$

$$k = -\frac{\ln(C_{\text{DBT}}) - \ln(C_{\text{DBT}0})}{t} = -\frac{\ln\frac{C_{\text{DBT}}}{C_{\text{DBT}0}}}{t} \quad (3.5-2)$$

De la expresión de conversión de DBT se tiene que:

$$X_{\text{DBT}} = \frac{C_{\text{DBT}0} - C_{\text{DBT}}}{C_{\text{DBT}0}} = 1 - \frac{C_{\text{DBT}}}{C_{\text{DBT}0}} \quad (3.5-3)$$

$$\therefore C_{\text{DBT}} = (1 - X_{\text{DBT}})C_{\text{DBT}0} \quad (3.5-4)$$

Sustituyendo (3.5-4) en (3.5-2), obtenemos:

$$k = -\frac{\ln\frac{(1-X_{\text{DBT}})C_{\text{DBT}0}}{C_{\text{DBT}0}}}{t} \quad (3.5-5)$$

$$k = -\frac{\ln(1-X_{\text{DBT}})}{t} \quad (3.5-6)$$

Por otro lado, sabemos que el flujo molar inicial de DBT (mol/s) es:

$$F_{\text{DBT}0} = \frac{(V)(C_{\text{DBT}0})}{t} \quad (3.5-7)$$

$$t = \frac{(V)(C_{\text{DBT}0})}{F_{\text{DBT}0}} \quad (3.5-8)$$

Sustituyendo (3.5-8) en (3.5-6) tenemos:

$$k = -\frac{(F_{\text{DBT}0})\ln(1-X_{\text{DBT}})}{(V)(C_{\text{DBT}0})} \quad (3.5-9)$$

Sustituyendo el volumen (V) por la masa del catalizador (m_c), con el supuesto de que la densidad del catalizador es 1 g/cm³, se obtiene la expresión de la constante de velocidad para la HDS de DBT (3.5-10):

$$\mathbf{k = -\frac{(F_{\text{DBT}0})\ln(1 - X_{\text{DBT}})}{(m_c)(C_{\text{DBT}0})} \quad (3.5 - 10)}$$

Sustituyendo la expresión de la constante de velocidad (3.5-10) en la ecuación (3.5-1) se tiene que la velocidad de reacción para la HDS de DBT es:

$$-r_{\text{DBT}} = kC_{\text{DBT}} = kC_{\text{DBT}0}(1 - X_{\text{DBT}}) \quad (3.5-11)$$

$$r_{\text{DBT}} = \frac{(F_{\text{DBT}0}) \ln(1 - X_{\text{DBT}})}{(m_c)} (1 - X_{\text{DBT}}) \quad (3.5 - 12)$$

3.6 REACCIÓN 2: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA RODAMINA-B

ACTIVIDAD CATALÍTICA

La evaluación fotocatalítica por degradación de la Rodamina-B en un medio acuoso se realizó en un reactor cilíndrico enchaquetado tipo batch, formado de vidrio y con una capacidad de 150 mL. Las dimensiones del reactor corresponden a 4.5 cm de diámetro y 9.5 cm de alto. Como fuente de radiación ultravioleta se utilizó una lámpara UVP (Pen Ray 8W) de 5.4 cm de largo, un diámetro de 0.6 cm y una longitud de onda característica de 254 nm.

Los reactivos utilizados para esta reacción fueron agua desionizada y Rodamina-B [$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, 100%, Golden Bell Reactivos].

Curva de calibración

Antes de llevar a cabo la reacción de degradación del colorante, primero fue necesario elaborar una ecuación que nos ayudara a transformar los datos de absorbancia de las soluciones en datos de concentración.

Para lograr lo anterior, se prepararon 11 soluciones de Rodamina-B en agua desionizada con una concentración de 0.02, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 y 40 ppm (mg/L) respectivamente. Estas muestras fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis en un espectrofotómetro UV-Vis ThermoScientific modelo EVOLUTION 300, con un barrido de 500 a 600 nm a una velocidad de 60 nm/s.

Posteriormente, los espectros de absorción de cada muestra fueron ordenados en un solo gráfico para identificar la longitud de onda con la mayor absorbancia de todas las soluciones. Una vez identificado el dato anterior, se extrajo el valor de absorbancia de todas las muestras en tal punto de referencia (longitud de onda), para graficarse por separado y obtener una línea de tendencia que mostrara la relación del comportamiento de absorbancia de las soluciones de Rodamina-B con respecto a su concentración.

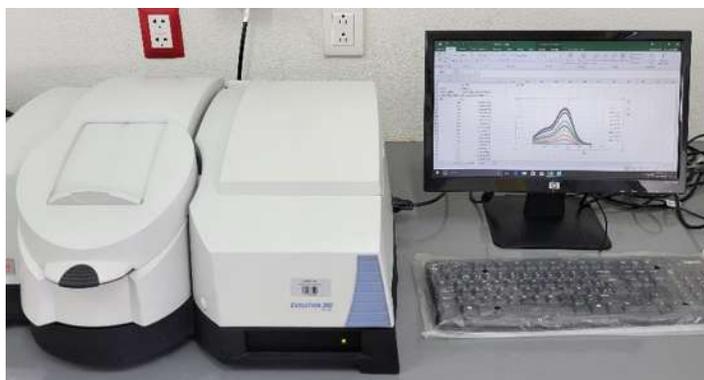


Imagen 7. Espectrofotómetro UV-Vis ThermoScientific, EVOLUTION 300.

Procedimiento

Se prepararon 100 mL de una solución con concentración de 30 ppm de Rodamina-B en agua desionizada; esta solución se colocó en un reactor tipo batch, el cual fue instalado con una chaqueta de enfriamiento que controló la temperatura de la reacción, y con un agitador magnético que, a una velocidad moderada, brindó homogeneidad y oxigenación al sistema previniendo además la precipitación del catalizador.

En una primera serie de reacciones se utilizaron 10, 30 y 40 mg del primer catalizador, con el objetivo de determinar la cantidad adecuada de material que se utilizaría en el resto de las reacciones. Una vez establecido el dato anterior, se llevaron a cabo las reacciones faltantes, las cuales tuvieron una duración de 7 horas a condiciones ambientales de temperatura y presión (25°C y 1.3 atm).



Imagen 8. Sistema de reacción de degradación fotocatalítica de la Rodamina-B.

MUESTREO Y ANÁLISIS

Durante la primera serie de reacciones (3 primeras) se tomaron muestras de la solución problema a las 0, 2.5, 4 y 7 horas del proceso, mientras que en el resto de reacciones se tomaron muestras en los siguientes puntos: cada 15 minutos durante la primera hora del proceso, cada 30 minutos en las siguientes dos horas y cada 60 minutos en las últimas cuatro horas de reacción.

Todas las muestras tomadas fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis en un espectrofotómetro UV-Vis ThermoScientific modelo EVOLUTION 300, con un barrido de 500 a 600 nm a una velocidad de 60 nm/s.

CONSTANTE DE VELOCIDAD Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

El modelo de Langmuir-Hinselwood se usa comúnmente para describir la cinética de las reacciones de fotodegradación de compuestos orgánicos en soluciones acuosas. Este modelo que relaciona la velocidad de degradación r ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$), el tiempo de reacción t (min) y la concentración del compuesto orgánico C (mgL^{-1}) se expresa como:

$$r = \frac{dC}{dt} = -\frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (3.6 - 1)$$

Donde K_{ad} representa la constante de equilibrio del sustrato (Rodamina-B) y k_r es la constante cinética de la reacción.

Cuando la adsorción es relativamente débil y/o la concentración del reactivo es baja, la ecuación (3.6-1) se puede simplificar a un modelo cinético de pseudo primer orden con una constante de velocidad aparente de primer orden k , tal y como se expresa en la ecuación (3.6-2) (Galindo *et al.*, 2001; Bouzaida *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2006; Bizani *et al.*, 2006):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (3.6 - 2)$$

Donde C_0 y C son las concentraciones del reactivo en los tiempos $t=0$ y $t=t_f$ respectivamente.

De la ecuación (3.6-2) fue posible calcular la constante de velocidad aparente en la reacción de fotodegradación de la Rodamina-B, graficando $\ln(C/C_0)$ vs el tiempo de reacción, donde k fue igual a la pendiente de la gráfica.

Para poder calcular el porcentaje de eficiencia de descomposición, o bien, el porcentaje de conversión del colorante Rodamina-B (RB), se utilizó la ecuación (3.6-3):

$$\% \text{Conversión} = \left(\frac{C_{RB0} - C_{RB}}{C_{RB0}} \right) (100) \quad (3.6 - 3)$$

3.7 REACCIÓN 3: REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x Y SO_x (PLANTEAMIENTO TEÓRICO)

Para llevar a cabo la reducción fotocatalítica selectiva de NO_x y SO_x es necesario contar con un sistema de generación de gases de combustión, un reactor donde se lleve a cabo la transformación foto-química, un sistema de iluminación y un equipo de caracterización de los gases efluentes.

Para lograr consolidar el sistema anterior, en el presente proyecto se propone la utilización de un reactor de flujo continuo, el cual ya se encuentra establecido e identificado en un laboratorio particular.

En este reactor es posible acoplar un sistema de generación de gases, un cromatógrafo de gases fijo y un par de lámparas de radiación ultravioleta.

Es importante señalar que en el presente proyecto se hace la propuesta teórica del sistema en el cual llevar a cabo esta reacción, y demás, se genera el planteamiento del modelo cinético para este reactor particular. Lo anterior se presenta con el objetivo de que el análisis práctico de esta reacción pueda realizarse en trabajos posteriores.

FOTO-RCS DE NO_x Y SO_x EN UN REACTOR DE LABORATORIO

El reactor a utilizar es del tipo RFP (Reactor de Flujo Pistón) y sus dimensiones se encuentran especificadas en la Tabla 2. La pared del reactor se considera como un medio transparente debido a que está elaborada con vidrio de cuarzo sintético el cual presenta propiedades de transmitancia superiores a las de otros materiales como el vidrio sintético común (Cotana *et al.*, 2007).

Este reactor dispone de una chaqueta formada por material refractario (cemento refractario) la cual está impregnada en su pared interna con una capa de alúmina. Entre la pared externa del reactor y la pared interna de la chaqueta se encuentra disponible un espacio vacío en el cual se pretende la colocación de un par de lámparas de radiación UV. Se espera que los fotones radiativos emitidos por las fuentes luminosas sean capaces de atravesar el medio entre tales fuentes y el material fotocatalítico (incluyendo la pared del reactor) para poder llegar a los sólidos y activarlos.

Tabla 2. Características del reactor de laboratorio y de las lámparas propuestas para la Foto-RCS de NO_x y SO_x.

Características del reactor		Características de las lámparas UV	
Material	Vidrio de cuarzo	Marca	UVP Pen-Ray
Material del soporte del catalizador	Lana de cuarzo	Potencia	8 W
Longitud	0.6 m	Potencia de irradiación	45 W/m ²
Diámetro interno	0.01 m	Longitud de onda característica	245 nm
Diámetro externo	0.011 m	Longitud iluminada	0.054 m
---	---	Diámetro	0.006 m

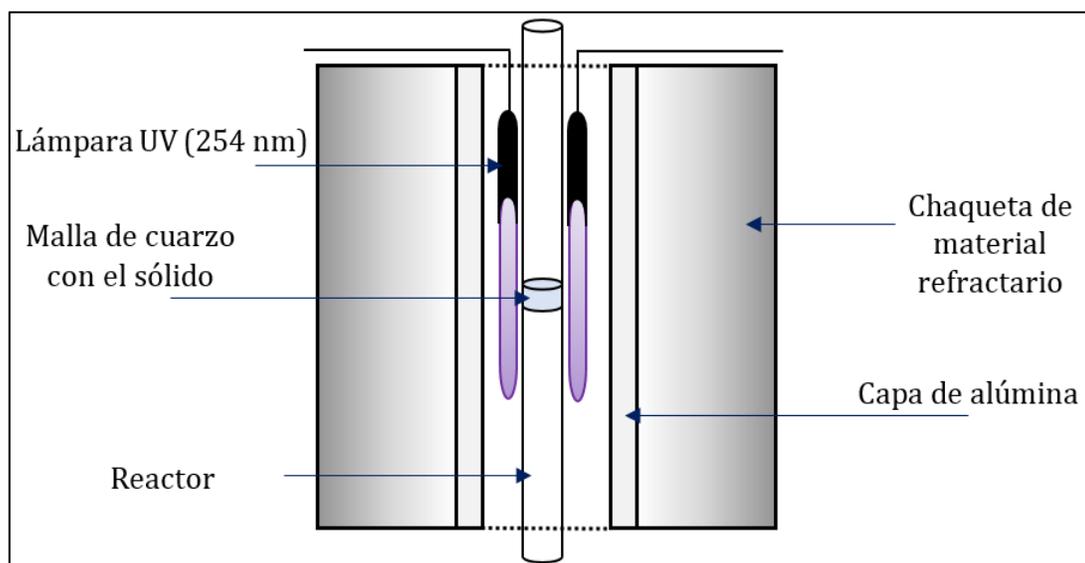


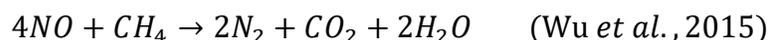
Figura 18. Representación gráfica del reactor propuesto para la Foto-RCS de NO_x y SO_x.

Como se observa en la Figura 18, los sólidos fotocatalíticos se encontrarían soportados a la mitad del reactor sobre una malla formada de lana de cuarzo. Estos sólidos serían los propuestos en el presente trabajo: soportes Ti-Si, o bien, catalizadores (Ni)-WMo/Ti-Si, cuyo agente activo se considera que sería el TiO₂ para ambos casos.

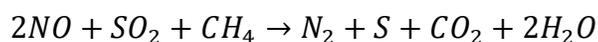
La configuración anterior se sugiere con la finalidad de hacer que los reactivos se pongan en contacto con los catalizadores en el momento en el que el fluido de gas atraviese la malla desde la parte superior hasta la parte inferior del reactor, en donde finalmente se encontraría acoplado un equipo de cromatografía de gases que nos permita determinar y calcular el consumo de reactivos.

REACCIÓN QUÍMICA

Hasta el momento se tienen pocas referencias de lo que sucede químicamente en una reducción fotocatalítica conjunta de NO_x y SO_x. Sin embargo, por experiencias previas se sabe que las reacciones individuales se pueden establecer globalmente como:



Con lo anterior se puede considerar que la posible reacción global de una reducción conjunta sería:



MODELO CINÉTICO

La velocidad de degradación en una reacción fotocatalítica es función de la concentración inicial de reactivo, de la carga de catalizador y del campo de radiación. Esto se puede expresar como (Alvarado, 2014):

$$r_{\text{FTC}} = f(C_{A_0})g(\text{LVREA}) \quad (3.7 - 1)$$

Donde r_{FTC} es la velocidad de degradación fotocatalítica, $f(C_{A_0})$ es función de la concentración inicial de reactivo y $g(\text{LVREA})$ es la función que describe la dependencia de la velocidad de degradación fotocatalítica con la velocidad volumétrica local de absorción de energía, la cual a su vez es función de la carga de catalizador.

Para describir $f(C_{A_0})$ es posible emplear un modelo de potencia, el cual es aceptado cuando la adsorción del reactivo sobre la superficie de catalizador es despreciable. Cuando esta adsorción no es despreciable se pueden emplear modelos del tipo Langmuir-Hinshelwood y Hougen y Watson (Motegh *et al.*, 2012; Gora *et al.*, 2006).

Para describir la función $g(\text{LVREA})$ es necesario describir el campo de radiación por alguno de los *modelos de absorción y dispersión de la radiación*. Sin embargo, para nuestro caso de estudio, la función g fue descrita utilizando un *modelo de emisión*, esto debido a que, al no contar en este momento con las propiedades ópticas del fotocatalizador ni conocer los procesos de emisión, absorción y dispersión de la radiación en cada punto del medio de reacción, es decir, entre la pared interna del reactor y la superficie de nuestro material catalítico, nos limitamos a considerar que la energía absorbida por el sólido (e_L) sería igual a la energía emitida por la fuente de radiación que haya sido capaz atravesar la

pared del reactor. A la radiación incidente en el material se le llamó energía acumulada (E_{ac}).

Por lo tanto, la ecuación (3.7-1) replanteada para nuestro sistema de interés quedó de la siguiente forma:

$$r_{FTC} = f(C_{A_0})E_{ac} \quad (3.7 - 2)$$

Donde observamos que la velocidad de degradación fotocatalítica es función de la concentración inicial de reactivo y de la radiación absorbida que, en nuestro caso, es igual a la radiación acumulada.

La velocidad global de degradación fotocatalítica para nuestro sistema reaccionante pudo conformarse de las velocidades parciales de degradación tanto foto-inducida como fotocatalítica. Sin embargo, al tomar en cuenta que la energía media del enlace N=O es de 630 kJ/mol (3.9321×10^{24} eV/mol), del enlace S=O es de 523 kJ/mol (3.2643×10^{24} eV/mol) (Gray, 1970) y que nuestras lámparas irradian luz con una longitud de onda característica de 254 nm (4.8812 eV), pudimos considerar que la energía emitida por nuestras fuentes de luz no sería lo suficientemente potente para degradar foto-inducidamente las moléculas de NO y SO₂. Por lo tanto, para establecer el modelo cinético de esta reacción se consideró únicamente la degradación por fotocatálisis.

CAPÍTULO IV RESULTADOS

4.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES Ti-Si

Para la síntesis de los soportes Ti-Si se siguió la metodología descrita en el apartado 3.1 tal y como se muestra en la Figura 19.

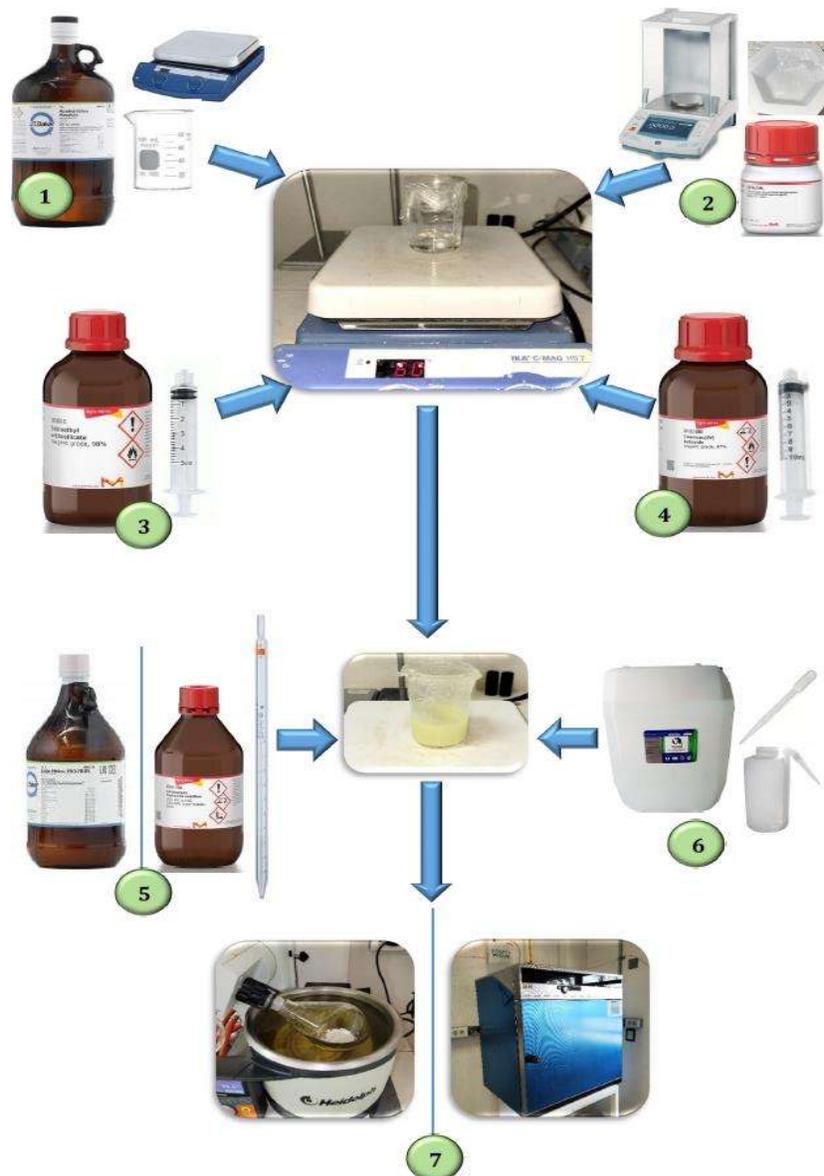


Figura 19. Proceso de síntesis de los soportes Ti-Si. Adición de: 1) solvente, 2) agente director de estructura, 3) precursor de sílice, 4) precursor de titania, 5) catalizador ácido o básico, 6) agua desionizada y 7) secado en rotavapor o en horno.

Tal y como se indicó en la Figura 12, se obtuvieron los ocho sólidos siguientes:

1. TiSi-AW -R
2. TiSi-ANW-R
3. TiSi-BW - R
4. TiSi-BNW-R
5. TiSi-AW - H
6. TiSi-ANW-H
7. TiSi-BW - H
8. TiSi-BNW-H

En la Tabla 3 se muestran algunos datos relevantes que se obtuvieron durante la síntesis de estos ocho materiales, tales como: el pH de la solución antes de la adición del agua (pH_1), el pH de la solución después de la adición del agua (pH_2), el tiempo de secado de la muestra (t) y el peso del material después de su respectivo proceso de secado (P_{DS}).

Tabla 3. Datos relevantes durante la síntesis de los soportes Ti-Si.

Nombre del material	pH_1	pH_2	t	P_{DS} (g)
TiSi-AW -R	1	1	20 min	6.89
TiSi-ANW-R	1	NA	180 min	4.80
TiSi-BW - R	9	4	20 min	6.65
TiSi-BNW-R	8	NA	240 min	4.83
TiSi-AW - H	1	1	48 hrs	4.26
TiSi-ANW-H	1	NA	48 hrs	5.19
TiSi-BW - H	9	4	48 hrs	4.64
TiSi-BNW-H	9	NA	48 hrs	4.59

4.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS $W_{Mo}/Ti-Si$ Y $Ni-W_{Mo}/Ti-Si$

Para la síntesis de los catalizadores metálicos $W_{Mo}/Ti-Si$ y $Ni-W_{Mo}/Ti-Si$, se decidió eliminar la variable *adición o no adición de agua* debido a los resultados obtenidos en el tratamiento térmico de los soportes Ti-Si (apartado 4.3.1). Por lo tanto, en todos los materiales sintetizados en esta sección se adicionó la solución de hidrólisis que, además de agua desionizada, en este caso también contuvo las sales precursoras de los metales (léase el apartado 3.2). El proceso anterior se muestra en la Figura 20.

Tal y como se indicó en la Figura 14, en esta sección se obtuvieron los siguientes ocho sólidos:

1. W_{Mo} -A-R
2. W_{Mo} -B-R
3. W_{Mo} -A-H
4. W_{Mo} -B-H
5. NiW_{Mo} -A-R
6. NiW_{Mo} -B-R
7. NiW_{Mo} -A-H
8. NiW_{Mo} -B-H

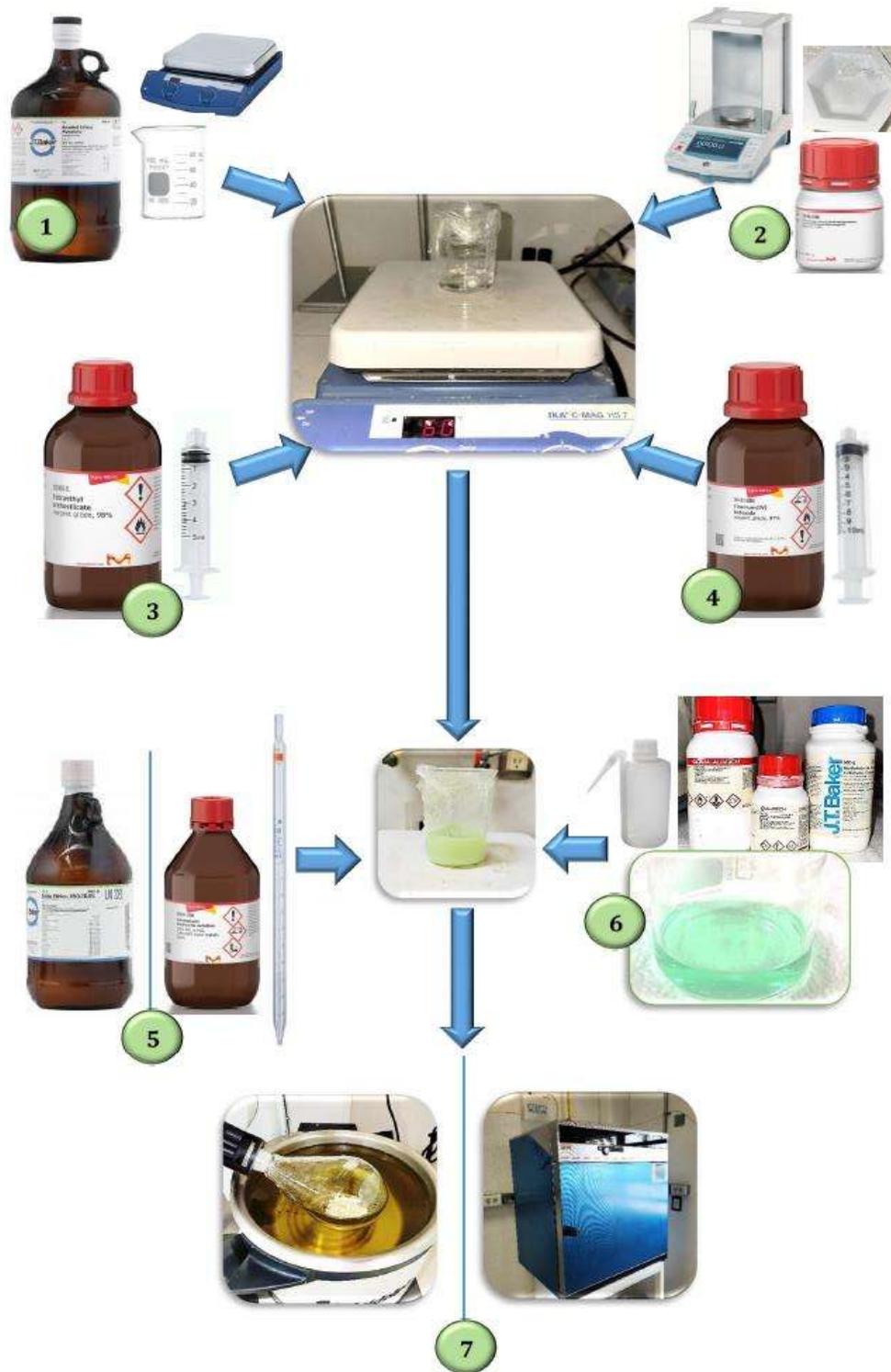


Figura 20. Proceso de síntesis de los catalizadores WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si. Adición de: 1) solvente, 2) agente director de estructura, 3) precursor de sílice, 4) precursor de titanía, 5) catalizador ácido o básico, 6) solución de hidrólisis que contiene las sales precursoras de W y Mo, o bien, de Ni, W y Mo, y 7) secado en rotavapor o en horno.

En la Tabla 4 se muestran algunos datos relevantes que se obtuvieron durante la síntesis de estos ocho materiales, tales como: pH del sol antes de adicionar la solución de hidrólisis (pH_1), pH del gel después de adicionar la solución de hidrólisis (pH_2), tiempo de secado de la muestra (t) y peso del material después de su respectivo proceso de secado (P_{DS}).

Adicionalmente, en la Tabla 5 se hace una comparativa entre las variaciones de pH que sufrieron los soportes Ti-Si y sus catalizadores homólogos durante sus respectivas síntesis. Con esta comparativa se muestra que la diferencia de acidez–basicidad entre los procesos es mínima, lo cual evita la separación de las fases activas con el soporte.

Tabla 4. Datos relevantes durante la síntesis de los catalizadores WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si.

Nombre del material	pH_1	pH_2	t	P_{DS} (g)
WMo-A-R	2	2	20 min	9.2769
WMo-B-R	9	4	20 min	9.9019
WMo-A-H	3	2	48 hrs	5.6310
WMo-B-H	8	4	48 hrs	4.8118
NiWMo-A-R	3	2	20 min	10.5006
NiWMo-B-R	8	3	20 min	8.4350
NiWMo-A-H	3	2	48 hrs	5.6298
NiWMo-B-H	8	3	48 hrs	5.2180

Tabla 5. Comparación de la variación de pH durante los procesos de síntesis entre los soportes Ti-Si y sus catalizadores homólogos WMo/Ti-Si y Ni-WMo/Ti-Si.

Materiales con el proceso de síntesis A-R	pH_1	pH_2
TiSi-AW-R	1	1
WMo-A-R	2	2
NiWMo-A-R	3	2
Materiales con el proceso de síntesis B-R	pH_1	pH_2
TiSi-BW-R	9	4
WMo-B-R	9	4
NiWMo-B-R	8	3
Materiales con el proceso de síntesis A-H	pH_1	pH_2
TiSi-AW-H	1	1
WMo-A-H	3	2
NiWMo-A-H	3	2
Materiales con el proceso de síntesis B-H	pH_1	pH_2
TiSi-BW-H	9	4
WMo-B-H	8	4
NiWMo-B-H	8	3

4.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS MATERIALES

En base a los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) de los soportes Ti-Si, se establecieron las etapas del tratamiento térmico (Figura 16) que recibieron todos los materiales (soportes y catalizadores).

4.3.1 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS SOPORTES Ti-Si

Después del proceso de tratamiento térmico, se pudo observar que los soportes en los que no se realizó la adición de agua presentaron un aspecto negro (Imagen 9). Esta coloración puede deberse a que las características morfológicas que adquieren los materiales cuando no se adiciona agua en su síntesis, pueden hacer que se obstaculice la salida del agente director de estructura (P-123), el cual queda atrapado dentro del sólido y se calcina durante el tratamiento. Otra posibilidad es que la falta de agua en el material, reduce el medio de arrastre que tiene el P-123 para poder salir de la estructura durante el proceso térmico.

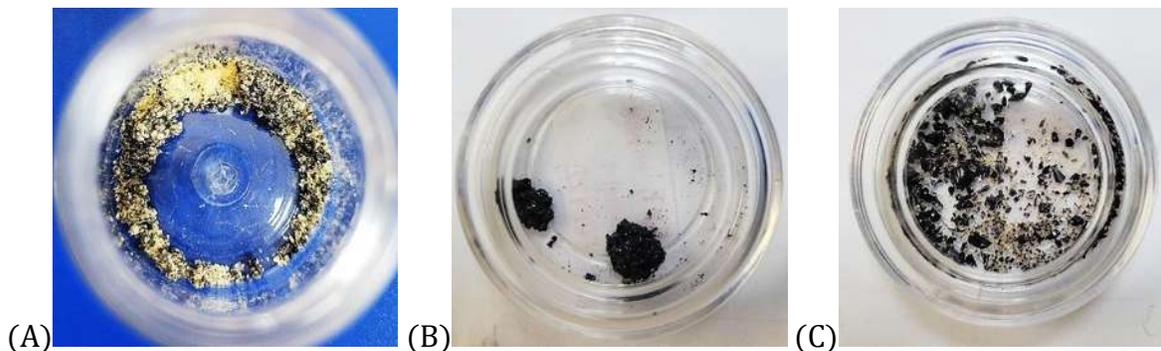


Imagen 9. Soportes que adquirieron coloración negra después de su tratamiento térmico. (A) *TiSi-ANW-R*, (B) *TiSi-BNW-R* y (C) *TiSi-BNW-H*.

Las características que toman estos sólidos después de su tratamiento térmico desfavorecen por completo su utilización en los medios de reacción de nuestro interés (HDS y Fotodegradación). Es por esto que para la síntesis de catalizadores se descarta la variable *no adición de agua* y se establece una nueva, que es la *adición o no adición de níquel*.

En la Tabla 6 se muestran algunos datos obtenidos durante el tratamiento térmico de los soportes, tales como el peso del material antes y después del proceso de secado (W_1 y W_2 respectivamente), así como la fracción de peso perdido.

Tabla 6. Datos del tratamiento térmico de los soportes Ti-Si.

Nombre del material	W ₁ (g)	W ₂ (g)	Fracción de peso perdido
TiSi-AW -R	3.0054	1.8712	0.3774
TiSi-ANW-R	3.0125	1.9221	0.3620
TiSi-BW - R	3.2860	2.1710	0.3393
TiSi-BNW-R	0.4333	0.2635	0.3919
TiSi-AW - H	3.3560	2.3466	0.3008
TiSi-ANW-H	3.1671	2.1364	0.3254
TiSi-BW - H	3.7982	2.5852	0.3194
TiSi-BNW-H	0.4339	0.2860	0.3409

4.3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS CATALIZADORES (Ni)-WMo/Ti-Si

Tal y como se esperaba por haber adicionado agua en todos los materiales sintetizados en esta sección, ninguno de los catalizadores bimetalicos y trimetalicos se tornó de color negro después de su tratamiento térmico (Imágenes 10-17).



Imagen 10. Catalizador WMo-A-R antes y después de su tratamiento térmico.

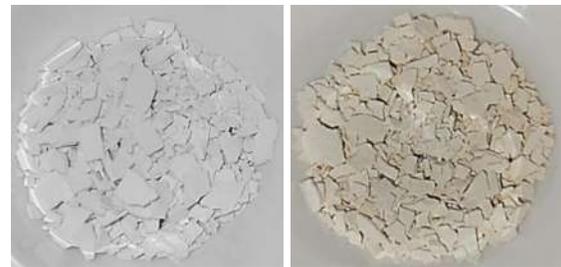


Imagen 11. Catalizador WMo-B-R antes y después de su tratamiento térmico.



Imagen 13. Catalizador WMo-A-H antes y después de su tratamiento térmico.



Imagen 12. Catalizador WMo-B-H antes y después de su tratamiento térmico.



Imagen 15. Catalizador NiWMo-A-R antes y después de su tratamiento térmico.



Imagen 14. Catalizador NiWMo-B-R antes y después de su tratamiento térmico.



Imagen 17. Catalizador NiWMo-A-H antes y después de su tratamiento térmico.



Imagen 16. Catalizador NiWMo-B-H antes y después de su tratamiento térmico.

En la Tabla 7 se muestran algunos datos obtenidos durante el tratamiento térmico de los catalizadores, tales como el peso del material antes y después del proceso (W_1 y W_2) y la fracción de peso perdido de las muestras.

Tabla 7. Datos del tratamiento térmico de los catalizadores (Ni)-WMo/Ti-Si.

Nombre del material	W ₁ (g)	W ₂ (g)	Fracción de peso perdido
WMo-A-R	8.6560	3.0830	0.6438
WMo-B-R	8.4590	2.9903	0.6464
WMo-A-H	4.5196	2.7513	0.3912
WMo-B-H	4.4537	3.2876	0.2618
NiWMo-A-R	8.7890	3.0008	0.6585
NiWMo-B-R	7.6070	3.2681	0.5703
NiWMo-A-H	5.0398	2.9779	0.4091
NiWMo-B-H	4.4388	2.8627	0.3550

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Tal y como se mostró en el diagrama de flujo de la Figura 11, la caracterización de los materiales se realizó con el siguiente orden: el análisis TGA fue aplicado únicamente a los soportes Ti-Si con la finalidad de determinar la estabilidad térmica de los sólidos y con esto establecer las etapas de tratamiento térmico para todos los materiales; los análisis DRX, ERD-UV-Vis, Espectroscopía Raman y Fisorción de N₂ se aplicaron tanto a soportes como a catalizadores bimetálicos y trimetálicos; y finalmente, el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM), se aplicó exclusivamente al material con una mayor actividad catalítica y fotocatalítica en las reacciones de hidrodesulfuración y fotodegradación respectivamente.

4.4.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA

Se realizó el análisis termogravimétrico de los soportes siguientes:

1. TiSi-AW-R
2. TiSi-ANW-R
3. TiSi-BW-R
4. TiSi-BNW-R
5. TiSi-AW-H
6. TiSi-ANW-H
7. TiSi-BW-H
8. TiSi-BNW-H

Los gráficos de las Figuras 21-24 muestran el proceso de pérdida de peso con respecto a la temperatura, de los soportes que fueron secados por rotavapor. Mientras que los gráficos de las Figuras 25-28 muestran el proceso de pérdida de peso con respecto a la temperatura, de los soportes que fueron secados mediante horno. Debido a inconvenientes con el equipo *Perkin Elmer*, estos últimos cuatro gráficos se consideraron como análisis preliminares de un equipo distinto, el cual se estableció con un calentamiento de 25 a 750°C a una velocidad de 10°C/min, bajo una atmósfera de argón con un flujo de 100 mL/min.

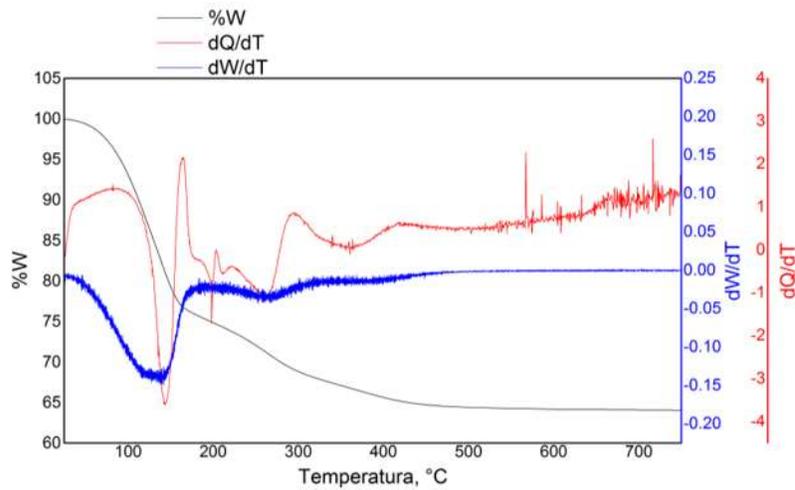


Figura 21. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-AW-R.

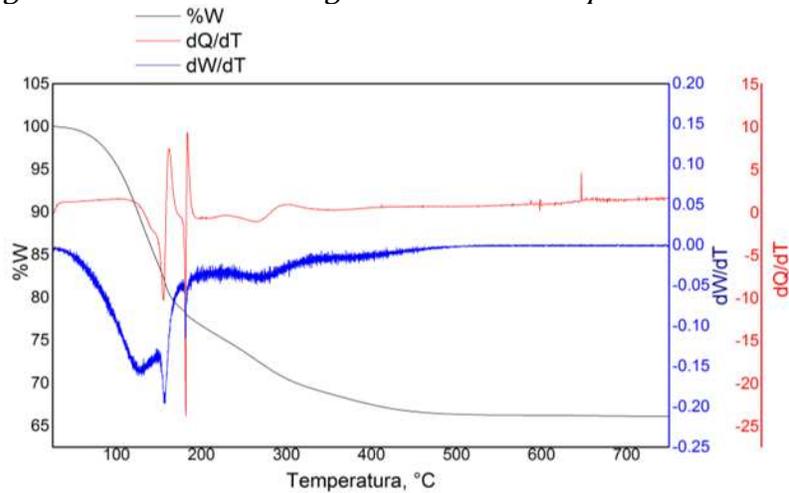


Figura 22. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-ANW-R.

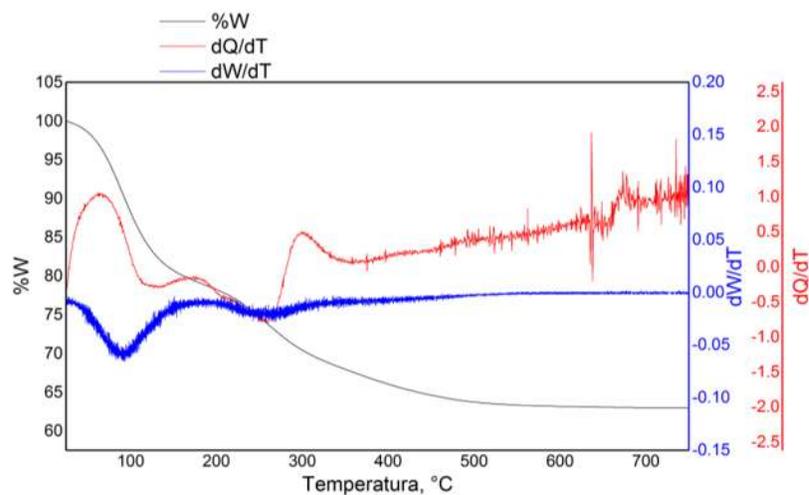


Figura 23. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BW-R.

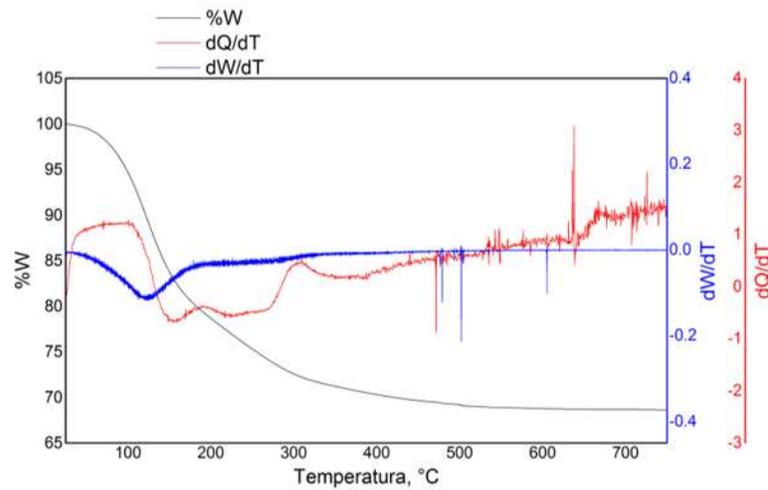


Figura 24. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BNW-R.

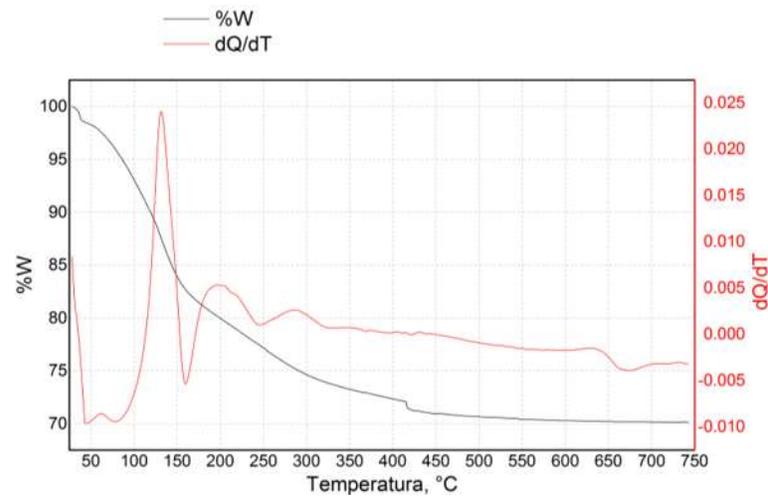


Figura 25. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-AW-H.

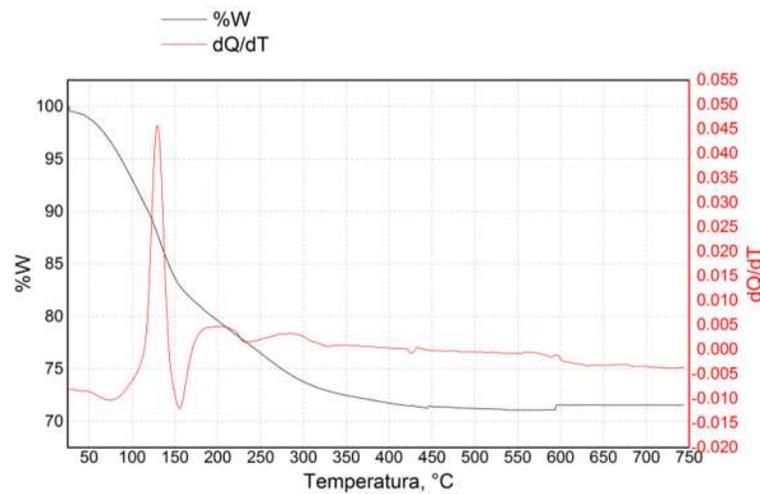


Figura 26. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-ANW-H.

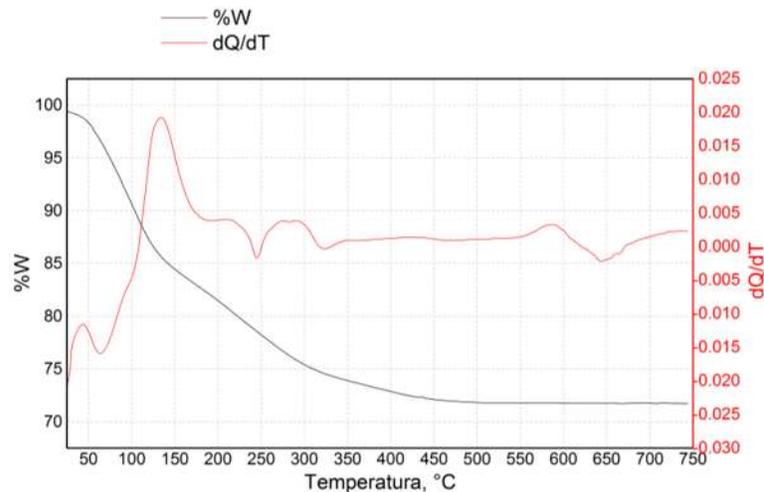


Figura 27. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BW-H.

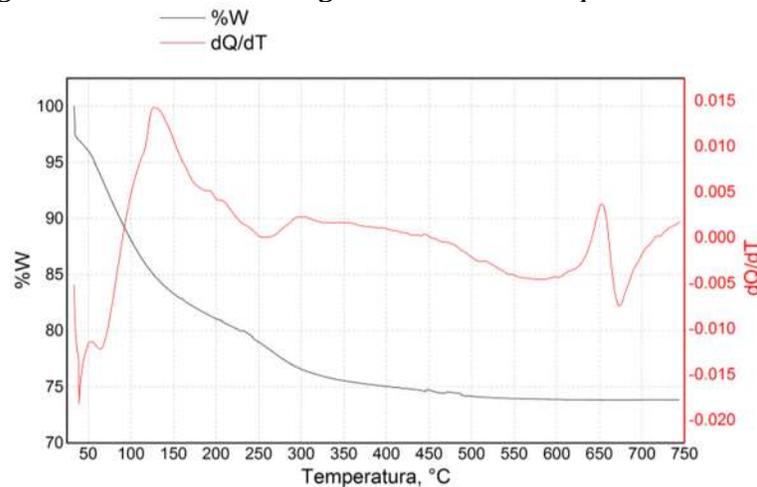


Figura 28. Análisis termogravimétrico del soporte TiSi-BNW-H.

Los análisis termogravimétricos de los ocho soportes muestran una tendencia similar en su trayecto de descomposición.

En el TGA del soporte TiSi-AW-R (Figura 21), se observa cómo la pendiente de caída de peso comienza a incrementarse a partir de los 60°C y hasta los 150°C aproximadamente. La alta inclinación de la pendiente en esta región se justifica al ser la zona en la que se lleva a cabo la evaporación de los solventes (véase la Tabla 8). Por otro lado, la línea roja muestra las caídas e incrementos de calor del sistema en esa misma región de temperaturas debido a los cambios de fase que experimentan los compuestos que se evaporan. El borde de caída de peso que se alcanza a observar entre los 150°C y los 290°C puede justificarse con la evaporación del agente director de estructura P-123. Se observa también que la pérdida de peso de la muestra se estabiliza en aproximadamente 450°C; es decir, a partir de esta temperatura ya no existe materia volátil en el sólido. Sin embargo, la línea de calor comienza a variar considerablemente a partir de los 550°C, lo cual puede

indicar el cambio de fase cristalina de anatasa a rutilo en el TiO_2 (Urbano *et al.*, 2011; Maimone *et al.*, 2015).

Un comportamiento similar sucede en las Figuras 22-28 de las que se puede observar que:

- La caída de peso es más rápida en los materiales que contienen agua, que en los que no contienen agua. Lo cual nos habla de que el H_2O cumple un papel importante en el arrastre y salida de los solventes y del surfactante de la estructura del material.
- Los soportes que contienen agua tienen un mayor porcentaje de pérdida de peso que aquellos que no contienen agua (Tabla 9).
- En los materiales sintetizados en medio ácido, la fase rutilo del TiO_2 comienza a formarse después de los 500°C , mientras que en los soportes sintetizados en medio básico la formación de esta fase cristalina comienza a temperaturas menores o iguales a los 500°C .

Tabla 8. Características de los solventes y del agente director de estructura.

Compuesto	Temperatura de vaporización ($^\circ\text{C}$)	Masa molecular
H_2O (Agua)	100.00	18.01
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Alcohol etílico)	78.00	46.07
HNO_3 (Ácido nítrico)	83.00	63.01
NH_4OH (Hidróxido de amonio)	37.70	35.04
Pluronic P-123 (PEG-PPG-PEG)	149.00	5800.00

ANÁLISIS DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS CON APARIENCIA OSCURA

Como se mostró en la sección 4.3.1, los soportes que adquirieron coloración negra después de su tratamiento térmico fueron: TiSi-ANW-R, TiSi-BNW-R y TiSi-BNW-H. Siendo todos ellos materiales en los que, durante su síntesis, no se adicionó agua.

Mediante una comparación de los análisis TGA de estos sólidos con los análisis TGA de sus materiales homólogos con agua, se pudo determinar el porcentaje de peso que se está quedando “atrapado” dentro de los soportes negros (Tabla 9). Posteriormente, fue posible comparar este porcentaje de peso obtenido con el porcentaje de peso que representan los carbonos del agente director de estructura en la masa total del soporte. Realizando lo anterior, se pudo comprobar que el peso extra que tienen los materiales con apariencia oscura corresponde al peso de los carbonos provenientes del P-123 de la muestra, siendo esto la causa de tal coloración, pues es posible que los carbonos del agente director de estructura se estén calcinando al interior de los sólidos.

Comparación del porcentaje de peso perdido entre los soportes sintetizados con y sin agua:

Tabla 9. Porcentaje de peso perdido de cada soporte catalítico durante el análisis TGA.

Soportes sintetizados con agua	Soportes sintetizados sin agua	$\Delta(\%W)$
TiSi-AW-R	TiSi-ANW-R	
35.9483	33.9019	2.0464
TiSi-BW-R	TiSi-BNW-R	
37.0520	31.3855	5.6665
TiSi-AW-H	TiSi-ANW-H	
29.8793	28.4643	1.4150
TiSi-BW-H	TiSi-BNW-H	
28.2761	26.1448	2.1313

Porcentaje de peso que representan los carbonos del agente director de estructura en el soporte:

La fórmula condensada del Pluronic P-123 es:



El peso molecular del P-123 es de 5845.6342 g/mol y se conforma de:

290 átomos de carbono (3483.1030 g/mol)

582 átomos de hidrógeno (586.5978 g/mol)

111 átomos de oxígeno (1775.9334 g/mol)

En la síntesis de los soportes se agregaron 0.35 gramos de P-123, de los cuales cada elemento aporta:

Carbono: 0.2085 gramos

Hidrógeno: 0.0351 gramos

Oxígeno: 0.1063 gramos

Por lo tanto, el porcentaje de peso que representan los átomos de carbono del P -123 en el peso total de soporte es:

$$(0.2085\text{g}/3\text{g}) \times 100 = \mathbf{6.95\%}$$

El resultado anterior coincide aproximadamente con el porcentaje de peso que no se está liberando en el análisis TGA del soporte TiSi-BNW-R (Tabla 9). Esto nos indica que es posible que en los materiales sintetizados sin agua, la morfología estructural y/o la falta de arrastre por agua durante el tratamiento térmico estén creando un déficit en la liberación del surfactante, haciendo que éste permanezca dentro del material de forma calcinada, provocando el oscurecimiento del sólido. Sin embargo, en la Tabla 9 también se

indica que en los materiales sintetizados en medio ácido este déficit de salida del surfactante disminuye, con lo cual puede decirse que el medio de síntesis de los catalizadores es importante, pues se retiene mayor cantidad de carbonos en medio básico que en medio ácido.

4.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DRX

Se realizó el análisis DRX a ángulo alto ($10-80^\circ$) de los soportes Ti-Si (Figuras 29 y 30) sintetizados en medio ácido/básico (A/B), con/sin adición de agua (W/NW) y secados mediante rotavapor/horno (R/H), así como de los catalizadores bimetálicos WMo/Ti-Si (Figura 31) y trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si (Figura 32) sintetizados en medio ácido/básico (A/B) y secados mediante rotavapor/horno (R/H), con el objetivo de estudiar las fases cristalinas presentes en cada uno de ellos.

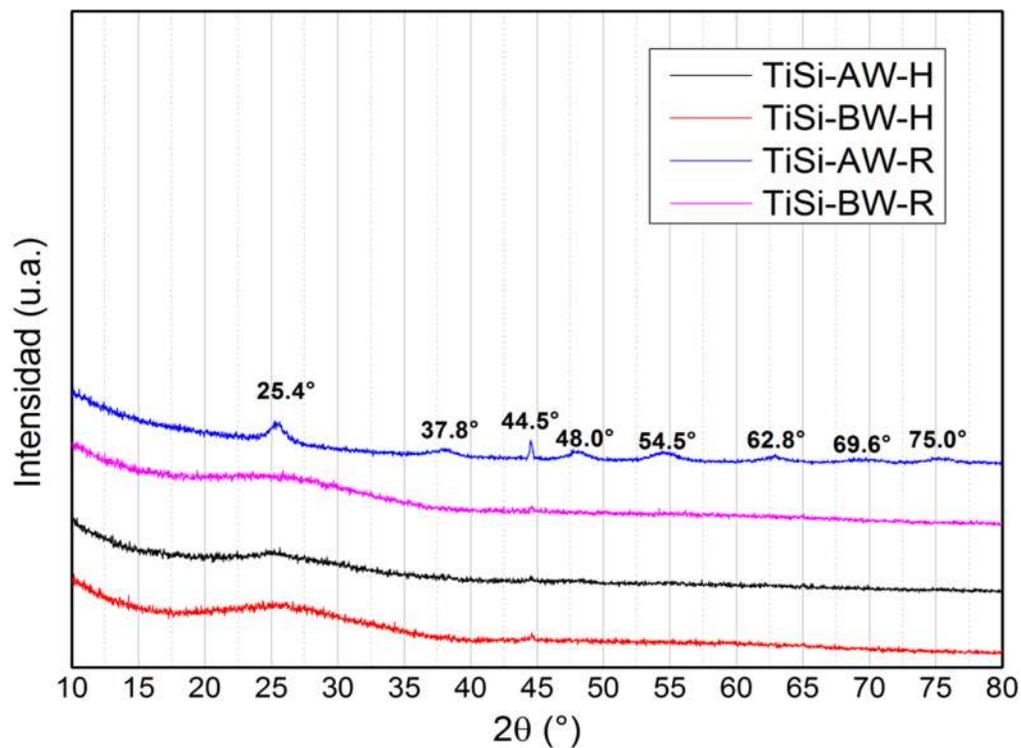


Figura 29. Diffractograma conjunto de rayos X de los soportes TiSi-W.

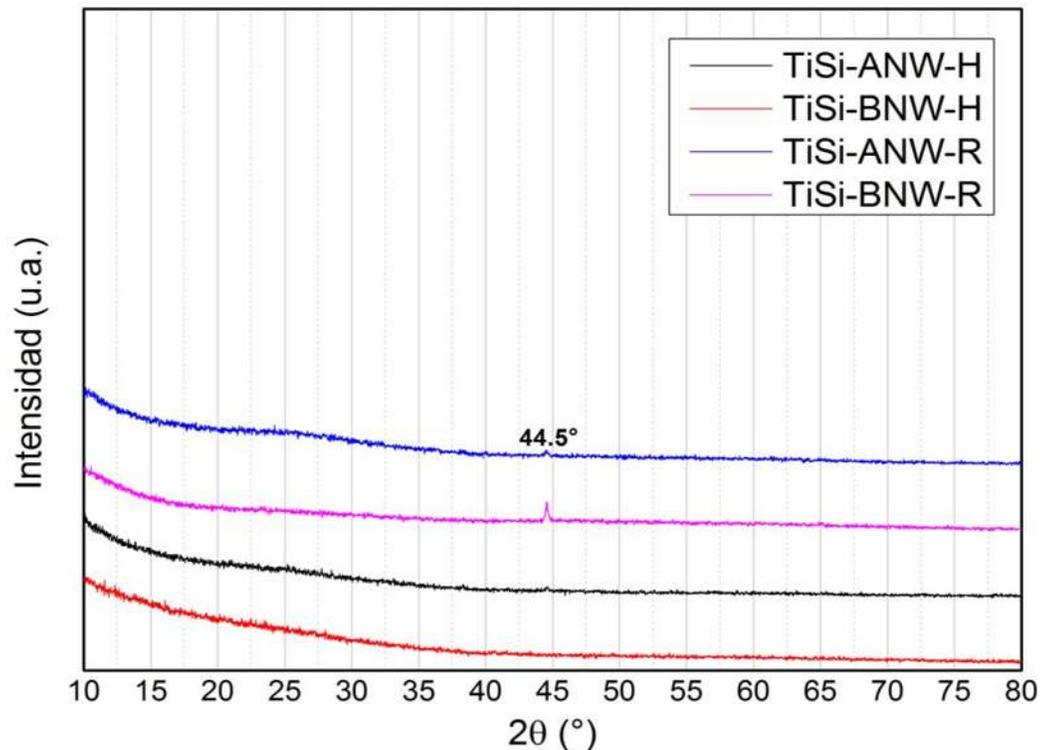


Figura 30. Difractograma conjunto de rayos X de los soportes TiSi-NW.

Las Figuras 29 y 30 muestran una señal amplia, centrada en un ángulo de difracción aproximado de $2\theta = 25^\circ$, la cual se atribuye al soporte de sílice de naturaleza amorfa (Nava *et al.*, 2005; Vazquez 2014; Barba *et al.*, 2021). Sin embargo, esta señal se enmascara en los materiales en los que no se adicionó agua durante su síntesis (Figura 30), demostrando una mayor amorfia de los mismos por la posible presencia de partículas de carbón (P-123 “quemado”).

En la mayoría de los difractogramas no se muestran señales definidas por la presencia de TiO_2 cristalino, lo cual puede suponer una alta dispersión de la titanía en la sílice amorfa. Sin embargo, las señales que presenta el soporte TiSi-AW-R en las posiciones $2\theta = 25.4^\circ[\text{A}]$, $37.8^\circ[\text{R}]$, $44.5^\circ[\text{R}]$, $48.0^\circ[\text{A}]$, $54.5^\circ[\text{A-R}]$, $62.8^\circ[\text{A}]$, $69.6^\circ[\text{A}]$ y $75^\circ[\text{A}]$ corresponden a las fases cristalinas anatasa [A] y rutilo [R] del TiO_2 , y están respectivamente relacionadas a las orientaciones cristalográficas [A(101)], [R(101)], [R(210)], [A(200)], [A(105)-R(211)], [A(204)], [A(116)(220)] y [A(215)] (Ijadpanah *et al.*, 2014; Haider *et al.*, 2015; Yadav & Kim, 2016; Parand *et al.*, 2020), lo cual conduce a que el secado con rotavapor induce a la formación de estas fases en medio ácido.

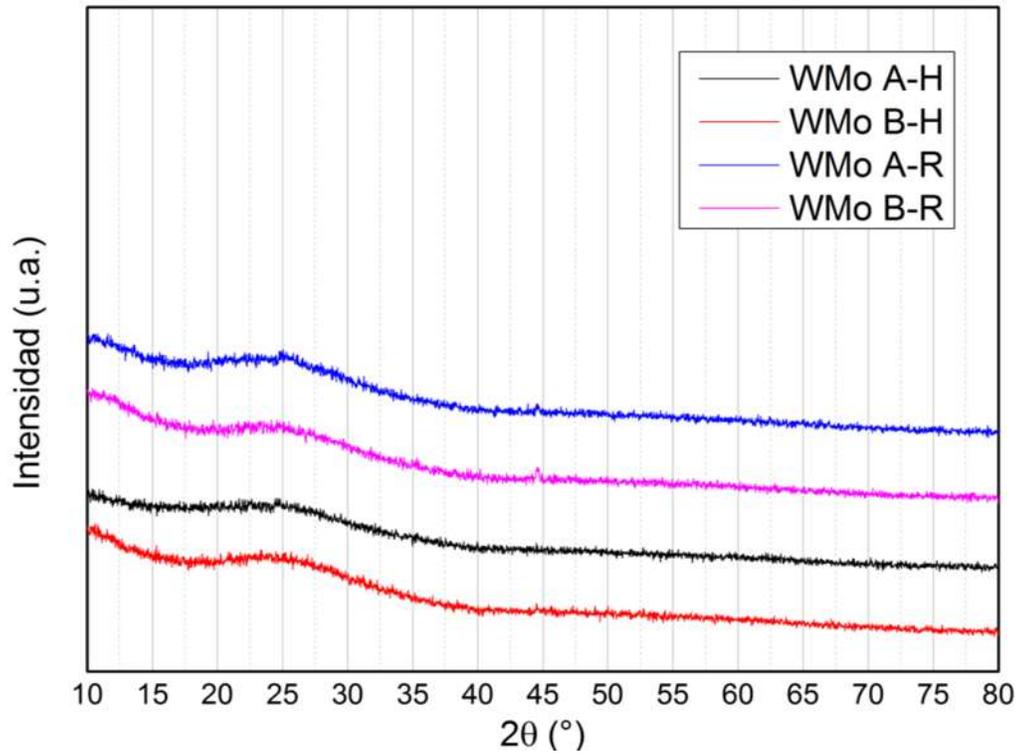


Figura 31. Difractograma conjunto de rayos X de los catalizadores bimetalicos WMo/Ti-Si.

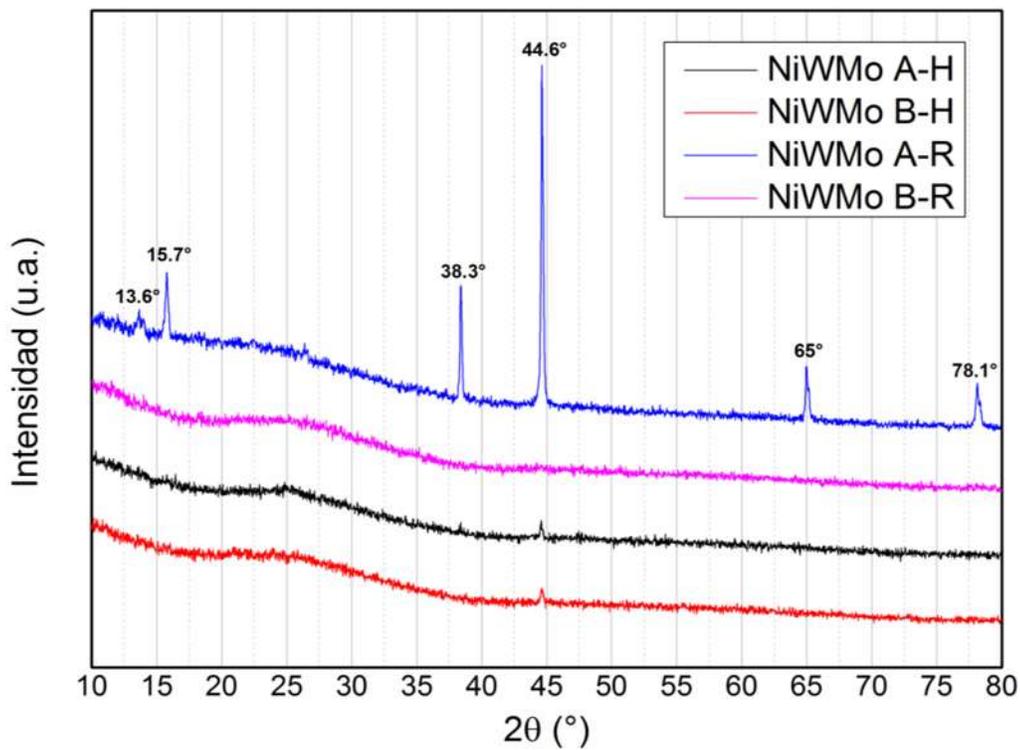


Figura 32. Difractograma conjunto de rayos X de los catalizadores trimetalicos Ni-WMo/Ti-Si.

Las Figuras 31 y 32 muestran una señal amplia, centrada en un ángulo de difracción aproximado de $2\theta = 25^\circ$, la cual se atribuye al soporte de sílice de naturaleza amorfa (Nava *et al.*, 2005; Vazquez 2014; Barba *et al.*, 2021).

En general los difractogramas de los catalizadores bimetálicos no muestran señales debidas al TiO_2 o las fases cristalinas de MoO_3 o WO_3 . Esto indica la alta dispersión de estas especies en la sílice. La falta de señales debido a la titania y a las especies de tungsteno y/o molibdeno también podría atribuirse al hecho de que éstas se encuentren de manera amorfa, o bien, en naturaleza cristalina con tamaños de cristal inferiores a los 3-5 nm, que suele ser el límite de detección de un instrumento de DRX.

Caso similar ocurre con los catalizadores trimetálicos (Figura 32), con excepción del catalizador NiWMo-A-R, en el que es posible observar señales en las posiciones $2\theta = 38.3^\circ$, 44.6° , 65° y 78.1° que pueden indexarse fácilmente como planos cristalinos (111), (200), (220) y (222) del NiO, respectivamente. Todas estas señales de difracción pueden indexarse perfectamente a la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) del NiO, no sólo por su posición, sino también por su intensidad relativa, de acuerdo con el espectro estándar JCPDS, No. 04-0835, tal y como lo reportan Qiao y colaboradores (2009). Por otra parte, la señal que se encuentra en $2\theta = 13.6^\circ$ puede indexarse al plano (020) de la estructura ortorrómbica MoO_3 , de acuerdo con los datos de la tarjeta JCPDS, No. 05-0508, tal y como lo señalan Prakash y colaboradores (2019). Y finalmente, la señal ubicada en $2\theta = 15.7^\circ$ puede indexarse al plano (110) de la fase monoclinica NiMoO_4 de acuerdo con el archivo JCPDS No. 31-0902, tal y como lo reportan Oudghiri & Al (2018). Con los resultados anteriores es posible decir que la síntesis en medio ácido, el secado en rotavapor y la adición de Ni, permite la formación de fases correspondientes al Ni y Mo, sin la identificación de fases de titania.

4.4.3 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis, ERD-UV-Vis

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis ayudó a determinar la coordinación de los iones de Ti^{+4} de los soportes en la región 200–1100 nm, tal y como se muestra en la Figura 33. Cabe destacar que a partir de esta técnica de caracterización, a la nomenclatura de los soportes sintetizados con adición de agua (TiSi-W) se les ha removido la letra “W”, debido a que se han descartado los soportes sintetizados sin adición de agua (TiSi-NW) por haber sido estos los que adquirieron una coloración oscura en su estructura; es así como a partir de este punto los únicos materiales de utilidad serán los primeros.

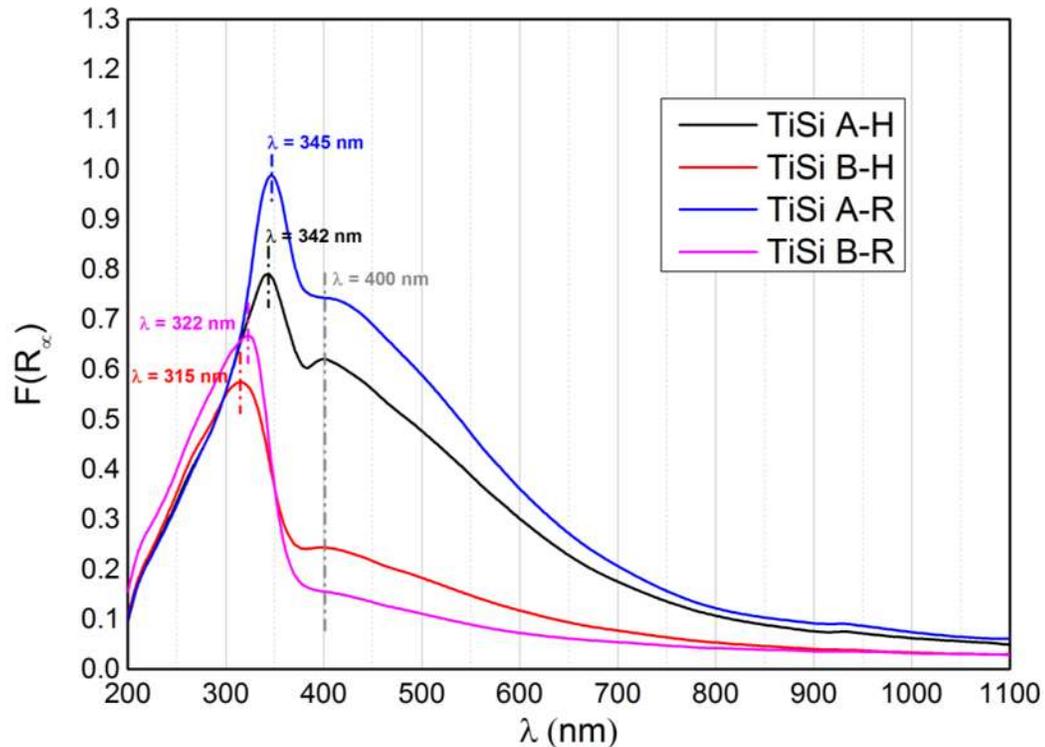


Figura 33. Espectros RD-UV-Vis de los soportes Ti-Si.

En la región 300–350 nm de la Figura 33 se observa la principal banda de absorción de estos sólidos, característica de la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{+4}$ del titanio en coordinación tetraédrica (Venezia *et al.*, 2009; Mendoza *et al.*, 2015; Gallegos, 2020), de la formación de partículas de anatasa (Gallegos, 2020; Bielan *et al.*, 2020) y de la presencia de especies de Ti^{+4} en coordinación octaédrica (Barba *et al.*, 2021). Del mismo modo, es posible observar una banda menos intensa alrededor de los 400 nm que podría ser indicativo de la presencia de la fase cristalina rutilo (Bielan *et al.*, 2020).

Por otro lado, los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores (Ni)-W_{Mo}/Ti-Si, fueron obtenidos en la región 200–1100 nm como resultado de la aplicación de la función de Kubelka-Munk, tal y como se muestra en las Figuras 34 y 35.

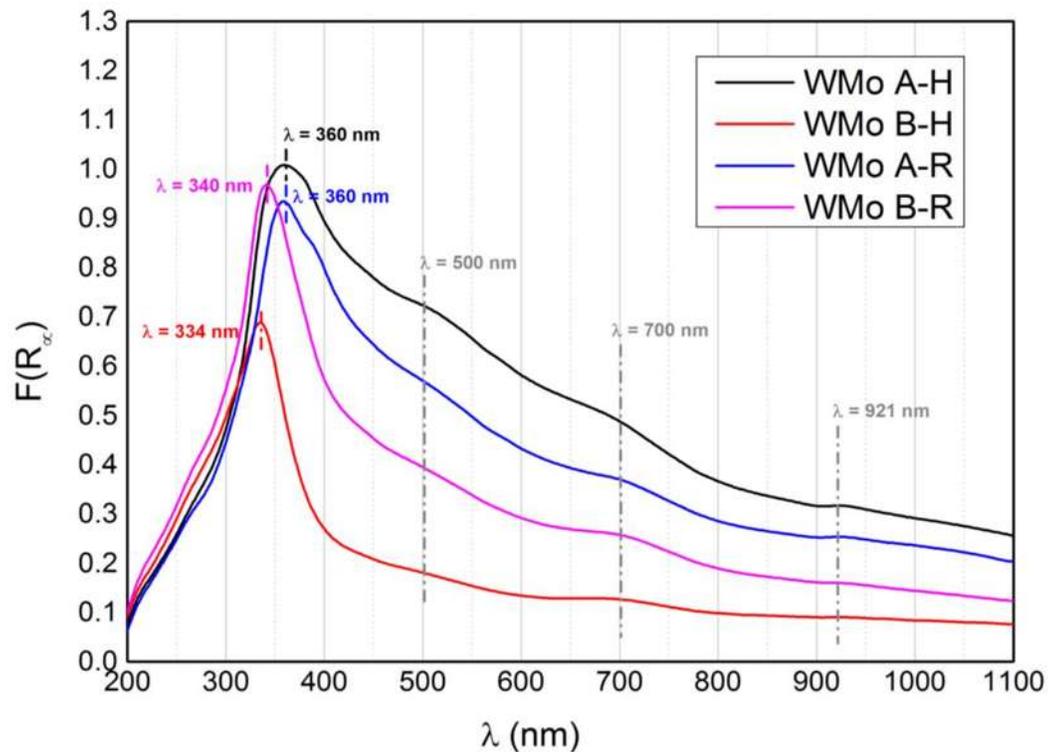


Figura 34. Espectros RD-UV-Vis de los catalizadores bimetálicos WMo/Ti-Si.

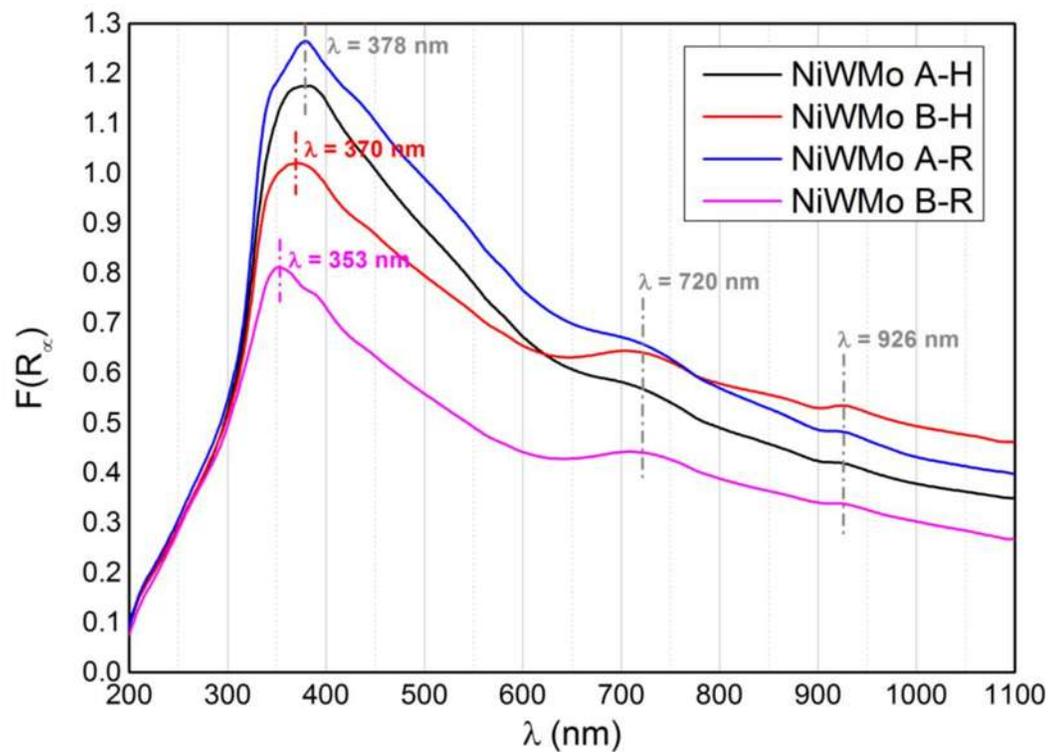


Figura 35. Espectros RD-UV-Vis de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si.

En las Figuras 34 y 35 se muestra que en la región 300–350 nm (catalizadores WMo/Ti-Si sintetizados en medio básico) pueden observarse bandas originadas por especies en coordinación tetraédrica de Mo y W, indicando la transferencia de carga de un ligando-metal (LMCT) como lo es el grupo Mo(W)O_4^{-2} (De Los Reyes, 2007; Gallegos, 2020). Por otro lado, en la región 350–400 nm se observan las bandas que la literatura asigna a la transición de transferencia de carga ligando-metal $\text{O}^{2-}\text{-Mo}^{+6}(\text{W}^{+6})$ de iones de molibdeno o tungsteno en coordinación octaédrica (Schoonheydt *et al.*, 1984; Vázquez, 2014). Asimismo, las bandas de absorción que aparecen en la región 600–1000 nm pueden ser resultado de la presencia de especies de polimolibdato o politungstato en coordinación octaédrica (Romero *et al.*, 2010; Mendoza *et al.*, 2015; Gallegos, 2020), que suelen ser especies fáciles de reducir y sulfurar. Finalmente, los iones de Ni^{+2} coordinados en forma tetraedra y octaedra se muestran en las bandas que aparecen alrededor de los 700 y los 900 nm respectivamente (Atanasova *et al.*, 1997; Vázquez, 2014).

CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS DE BANDA PROHIBIDA (E_{BG})

Tal como se observa en las Figuras 36, 37 y 38, con los análisis de ERD-UV-Vis fue posible el cálculo de las energías de banda prohibida de los soportes Ti-Si, catalizadores WMo/Ti-Si y catalizadores Ni-WMo/Ti-Si respectivamente.

Lo anterior se logró con el siguiente procedimiento: inicialmente, se multiplicaron los valores de la función de Kubelka-Munk con la energía de cada longitud de onda $h\nu$ ($1240/\lambda$), se elevó al cuadrado el producto anterior (exponente que se utiliza para el cálculo de la E_{BG} de los materiales a base de TiO_2), posteriormente, se graficaron los factores resultantes frente la energía de cada longitud de onda para finalmente, seguir la pendiente de los gráficos y obtener el valor de las abscisas (E_{BG}) cuando la ordenada fue igual a cero.

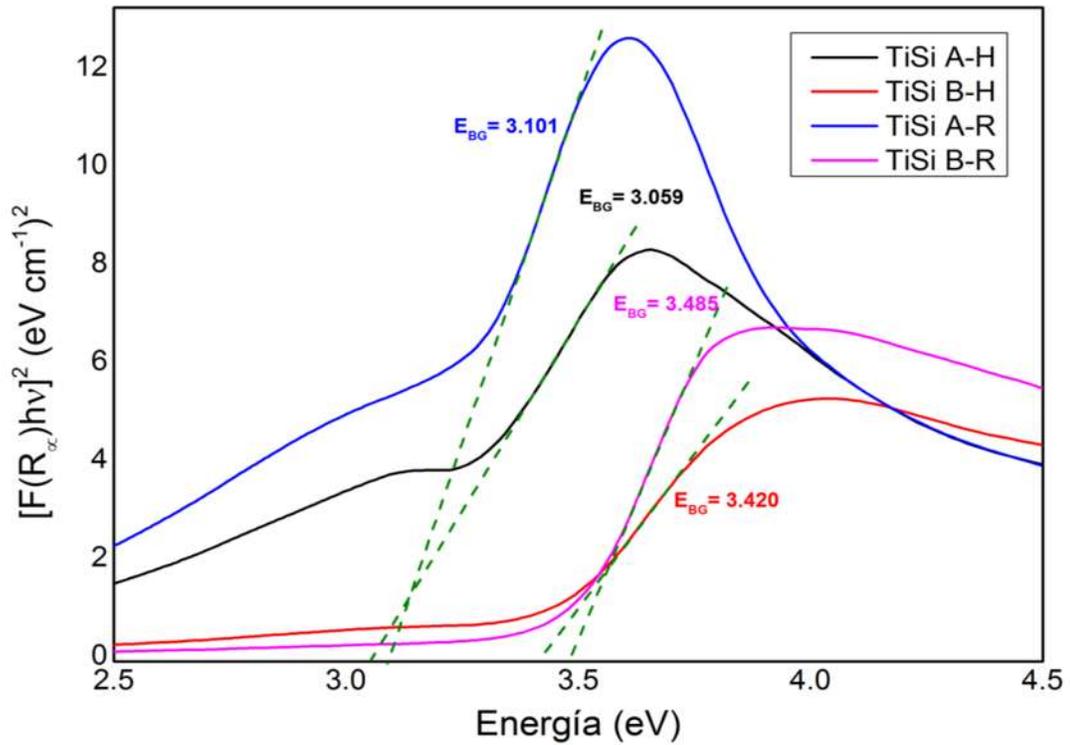


Figura 36. Energía de banda prohibida (E_{BG}) de los soportes Ti-Si.

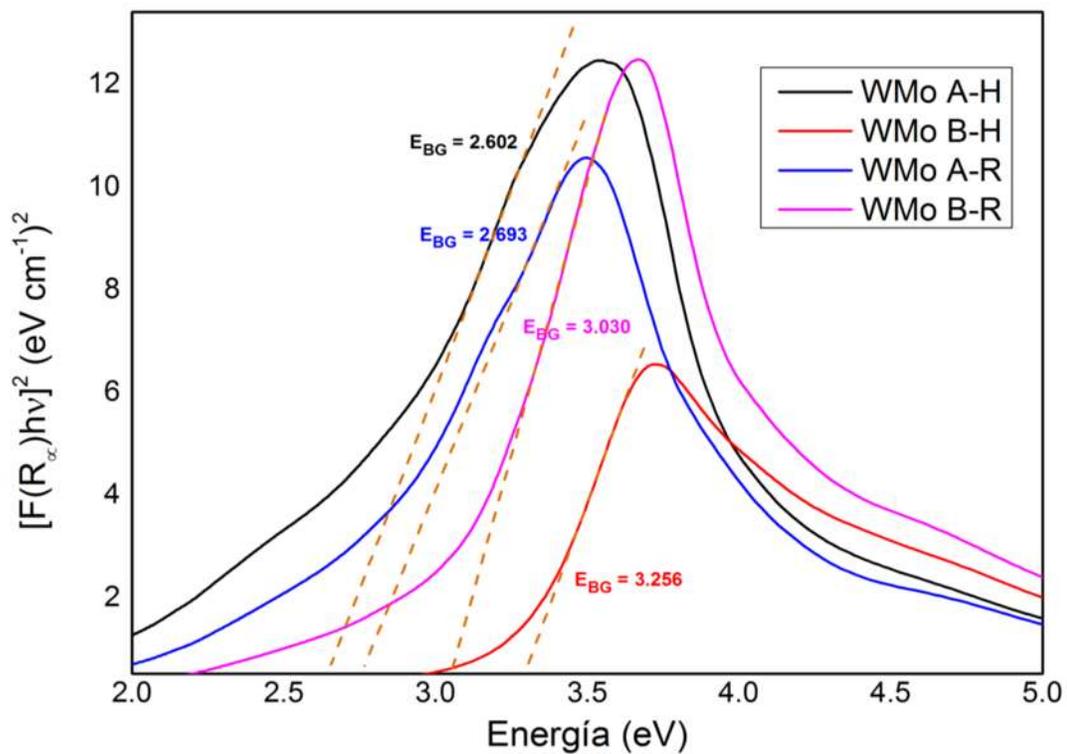


Figura 37. Energía de banda prohibida (E_{BG}) de los catalizadores WMo/Ti-Si.

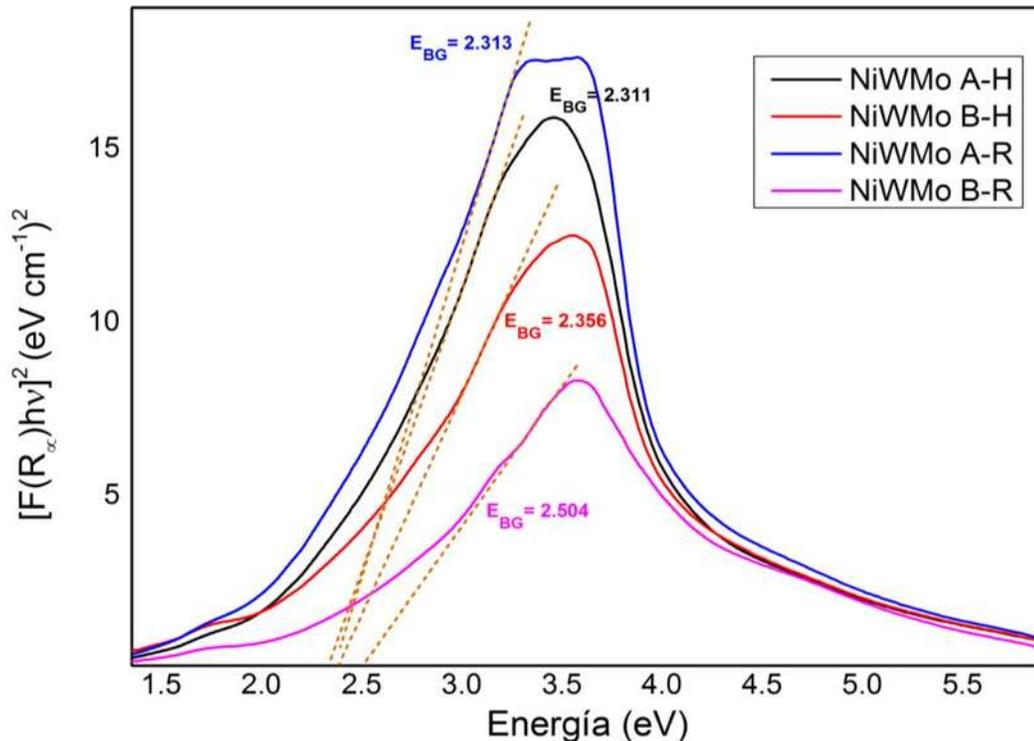


Figura 38. Energía de banda prohibida (E_{BG}) de los catalizadores Ni-WMo/Ti-Si.

En la Tabla 10 se muestra una comparación de las energías de banda prohibida de los materiales sintetizados en medio ácido/básico y secados en horno/rotavapor.

Como era de esperarse, cuando se incorporan los metales a la estructura del soporte disminuye la E_{BG} , obteniendo energías menores para los sólidos trimetálicos que para los sólidos bimetálicos, por lo que, a partir de esto, es posible señalar que la adición de Ni disminuye aún más este valor. Con lo anterior se lograron obtener energías de banda prohibida menores a la E_{BG} de la fase anatasa (3.2 eV), además de que se observó que los sólidos sintetizados en medio ácido generan valores menores de E_{BG} que los sintetizados en medio básico.

Tabla 10. Comparación de las energías de banda prohibida (eV) de los soportes y catalizadores de acuerdo a su método de síntesis.

Método de síntesis	Soporte	Catalizadores WMo/Ti-Si	Catalizadores Ni-WMo/Ti-Si
A-H	3.059	2.602	2.311
B-H	3.420	3.256	2.356
A-R	3.101	2.693	2.313
B-R	3.485	3.030	2.504

4.4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Se realizó el análisis mediante Espectroscopía Raman de los soportes Ti-Si (Figura 39), catalizadores bimetálicos WMo/Ti-Si (Figura 40) y catalizadores trimetálicos (Figura 41), con la finalidad de identificar las especies presentes en la superficie de los materiales. En las Tablas 11, 12 y 13 se muestran las señales Raman identificadas para los soportes, catalizadores bimetálicos y catalizadores trimetálicos respectivamente. Mientras que en la Tabla 14 se hace una comparación de las señales que aparecen en cada conjunto de materiales.

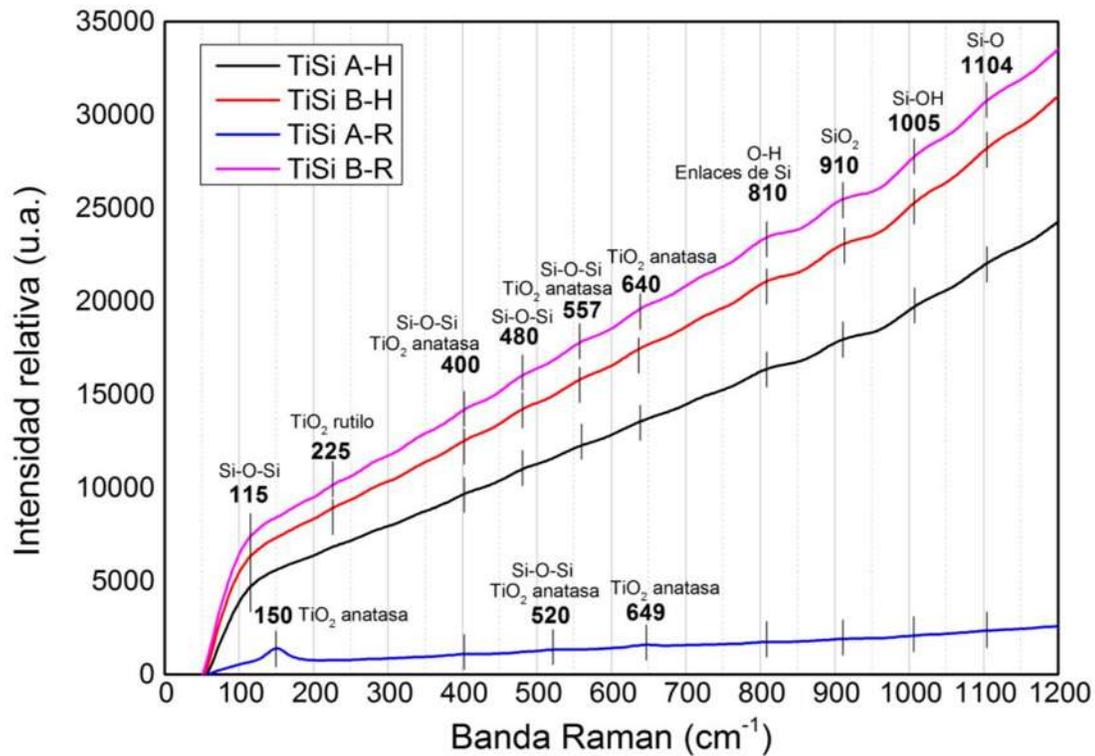


Figura 39. Espectros Raman de los soportes Ti-Si.

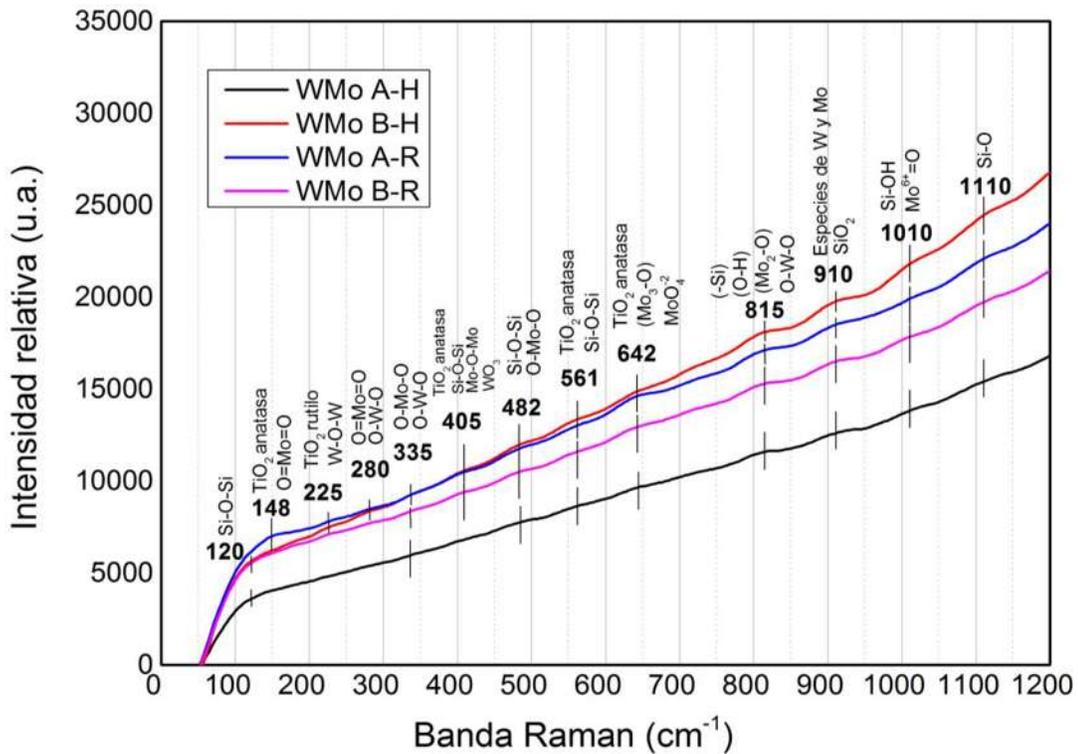


Figura 40. Espectros Raman de los catalizadores bimetalicos WMo/Ti-Si.

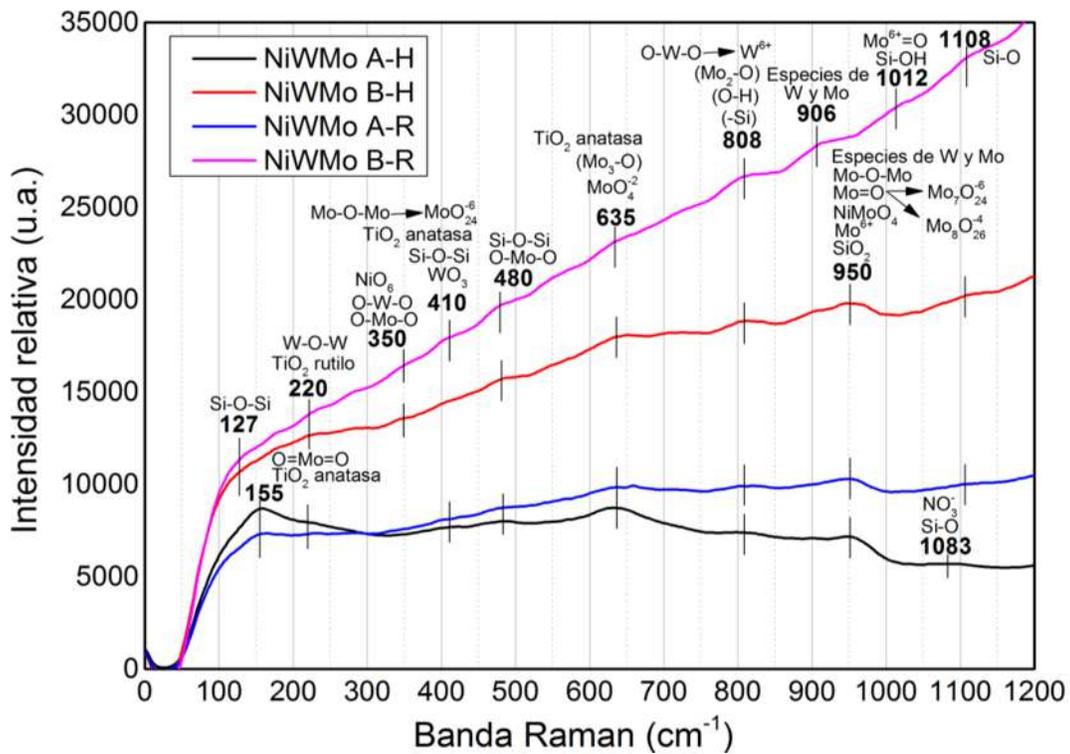


Figura 41. Espectros Raman de los catalizadores trimetalicos Ni-WMo/Ti-Si.

Tabla 11. Señales Raman de los soportes Ti-Si.

SEÑAL	ASIGNACIÓN	SEÑALES DE REFERENCIA Y AUTOR
115 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento de enlaces de Si-O-Si.	0-150 cm ⁻¹ (m) (Berrier <i>et al.</i> , 2005)
150 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	144 cm ⁻¹ (f) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 151 cm ⁻¹ (f) (Zhang <i>et al.</i> , 2000) 140.9 cm ⁻¹ (f) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
225 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ rutilo.	236 cm ⁻¹ (f) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 235.5 cm ⁻¹ (f) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
400 cm ⁻¹ (m)	TiO ₂ anatasa.	399 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 396 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento modo flexión de los enlaces en la red Si-O-Si.	440 cm ⁻¹ (f) (King, 1967) 430 cm ⁻¹ (f) (Nedelec <i>et al.</i> , 1999)
480 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento simétrico de los anillos tetraédricos de Si-O-Si.	495 cm ⁻¹ (f) (Galeener <i>et al.</i> , 1984) 492 cm ⁻¹ (m) (Hardcastle & Wachs, 1988) 490 cm ⁻¹ (f) (Little <i>et al.</i> , 2008)
		516 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 515.4 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
520-557 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	516 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 515.4 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento de enlaces de Si-O-Si.	500 cm ⁻¹ (f) (Khan <i>et al.</i> , 2017)
640-649 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	639 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 632.7 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramientos complejos de enlaces de Si.	800 cm ⁻¹ (m) (Nedelec <i>et al.</i> , 1999; Little <i>et al.</i> , 2008)
810 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-H.	813 cm ⁻¹ (m) (Khan <i>et al.</i> , 2017)
910 cm ⁻¹ (f)	Vibración asociada con el balanceo del átomo puente en las redes de SiO ₂ .	950 cm ⁻¹ (Vukelić <i>et al.</i> , 2010)
1005 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento de enlaces Si-OH.	980 cm ⁻¹ (Berrier <i>et al.</i> , 2005)
1104 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento antisimétrico de enlaces Si-O.	1000-1250 cm ⁻¹ (Vukelić <i>et al.</i> , 2010) 1000-1100 cm ⁻¹ (Yang <i>et al.</i> , 2020)

**Señal f = fuerte m = media y d = débil.

Tabla 12. Señales Raman de los catalizadores bimetálicos WMo/Ti-Si.

SEÑAL	ASIGNACIÓN	SEÑALES DE REFERENCIA Y AUTOR
120 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento de enlaces de Si-O-Si.	0-150 cm ⁻¹ (m) (Berrier <i>et al.</i> , 2005)
148 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	144 cm ⁻¹ (f) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 151 cm ⁻¹ (f) (Zhang <i>et al.</i> , 2000) 140.9 cm ⁻¹ (f) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento de enlaces O=Mo=O.	155 cm ⁻¹ (m) (Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
225 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ rutilo.	236 cm ⁻¹ (f) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 235.5 cm ⁻¹ (f) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces W-O-W.	238 cm ⁻¹ (m) (Huirache <i>et al.</i> , 2009)
280 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento modo flexión (<i>wagging</i>) de enlaces O=Mo=O.	289 cm ⁻¹ (m) (Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-W-O.	272 cm ⁻¹ (m) (Su <i>et al.</i> , 2009)

335 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-Mo-O.	337 cm ⁻¹ (m-d) (Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-W-O.	326 cm ⁻¹ (d) (Su <i>et al.</i> , 2009)
405 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	399 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 396 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento modo flexión de los enlaces en la red Si-O-Si.	440 cm ⁻¹ (f) (King, 1967) 430 cm ⁻¹ (f) (Nedelec <i>et al.</i> , 1999)
	Ion MoO ₄ ²⁻ con modo de vibración Mo-O-Mo.	421 cm ⁻¹ (m) (Gallegos, 2020)
	Vibración por presencia de especies de WO ₃ .	434 cm ⁻¹ (m) (Daniel <i>et al.</i> , 1987) 423 cm ⁻¹ (d) (Alonso, 2014)
482 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento simétrico de los anillos tetraédricos de Si-O-Si.	495 cm ⁻¹ (f) (Galeener <i>et al.</i> , 1984) 492 cm ⁻¹ (m) (Hardcastle & Wachs, 1988) 490 cm ⁻¹ (f) (Little <i>et al.</i> , 2008)
	Vibración de estiramiento modo tensión y flexión de enlaces O-Mo-O.	470 cm ⁻¹ (d) (Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
561 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	516 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 515.4 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento de enlaces de Si-O-Si.	500 cm ⁻¹ (f) (Khan <i>et al.</i> , 2017)
642 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	639 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 632.7 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento modo tensión del oxígeno triplemente coordinado (Mo ₃ -O); oxígeno de borde compartido en común a tres octaedros.	665 cm ⁻¹ (m) (Lee <i>et al.</i> , 2002; Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Ion MoO ₄ ²⁻ .	640 cm ⁻¹ (m) (Gallegos, 2020)
815 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramientos complejos de enlaces de Si.	800 cm ⁻¹ (m) (Nedelec <i>et al.</i> , 1999; Little <i>et al.</i> , 2008)
	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-H.	813 cm ⁻¹ (m) (Khan <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento modo tensión del oxígeno doblemente coordinado (Mo ₂ -O); oxígeno compartido en esquinas en común a dos octaedros.	819 cm ⁻¹ (f) (Lee <i>et al.</i> , 2002; Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento modo tensión de enlaces O-W-O.	807 cm ⁻¹ (f) (Su <i>et al.</i> , 2009)
910 cm ⁻¹ (f)	Vibración por presencia de varias especies de W y Mo con diferentes simetrías.	903 cm ⁻¹ (m-d) (Alonso, 2014)
	Vibración asociada con el balanceo del átomo puente en las redes de SiO ₂ .	950 cm ⁻¹ (Vukelić <i>et al.</i> , 2010)
1010 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento de enlaces Si-OH.	980 cm ⁻¹ (Berrier <i>et al.</i> , 2005)
	Vibración de estiramiento modo tensión del oxígeno terminal Mo ⁶⁺ =O.	994 cm ⁻¹ (f) (Lee <i>et al.</i> , 2002; Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
1110 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento antisimétrico de enlaces Si-O.	1000-1250 cm ⁻¹ (Vukelić <i>et al.</i> , 2010) 1000-1100 cm ⁻¹ (Yang <i>et al.</i> , 2020)

**Señal f = fuerte m = media y d = débil.

Tabla 13. Señales Raman de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si.

SEÑAL	ASIGNACIÓN	SEÑALES DE REFERENCIA Y AUTOR
127 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento de enlaces de Si-O-Si.	0-150 cm ⁻¹ (m) (Berrier <i>et al.</i> , 2005)
155 cm ⁻¹ (f)	TiO ₂ anatasa.	144 cm ⁻¹ (f) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 151 cm ⁻¹ (f) (Zhang <i>et al.</i> , 2000) 140.9 cm ⁻¹ (f) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento de enlaces O=Mo=O.	155 cm ⁻¹ (m) (Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
220 cm ⁻¹ (m)	TiO ₂ rutilo.	236 cm ⁻¹ (f) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 235.5 cm ⁻¹ (f) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces W-O-W.	238 cm ⁻¹ (m) (Huirache <i>et al.</i> , 2009)
350 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-Mo-O.	337 cm ⁻¹ (m-d) (Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-W-O.	326 cm ⁻¹ (d) (Su <i>et al.</i> , 2009)
	Vibración de estiramiento simétrico de NiO ₆ octaédrico.	373 cm ⁻¹ (d) (Lima <i>et al.</i> , 2020; Sharma <i>et al.</i> , 2021)
410 cm ⁻¹ (m)	TiO ₂ anatasa.	399 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 396 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración de estiramiento modo flexión de los enlaces en la red Si-O-Si.	440 cm ⁻¹ (f) (King, 1967) 430 cm ⁻¹ (f) (Nedelec <i>et al.</i> , 1999)
	Ion MoO ₂₄ ⁻⁶ con modo de vibración Mo-O-Mo.	421 cm ⁻¹ (m) (Gallegos, 2020)
	Vibración por presencia de especies de WO ₃ .	434 cm ⁻¹ (m) (Daniel <i>et al.</i> , 1987) 423 cm ⁻¹ (d) (Alonso, 2014)
480 cm ⁻¹ (m)	Vibración de estiramiento simétrico de los anillos tetraédricos de Si-O-Si.	495 cm ⁻¹ (f) (Galeener <i>et al.</i> , 1984) 492 cm ⁻¹ (m) (Hardcastle & Wachs, 1988) 490 cm ⁻¹ (f) (Little <i>et al.</i> , 2008)
	Vibración de estiramiento modo tensión y flexión de enlaces O-Mo-O.	470 cm ⁻¹ (d) (Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	TiO ₂ anatasa.	639 cm ⁻¹ (m) (Arsov <i>et al.</i> , 1991) 632.7 cm ⁻¹ (m) (Ma <i>et al.</i> , 2007)
635 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento modo tensión del oxígeno triplemente coordinado (Mo ₃ -O); oxígeno de borde compartido en común a tres octaedros.	665 cm ⁻¹ (m) (Lee <i>et al.</i> , 2002; Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Ion MoO ₄ ⁻² .	640 cm ⁻¹ (m) (Gallegos, 2020)
808 cm ⁻¹ (m)	Vibración de estiramientos complejos de enlaces de Si.	800 cm ⁻¹ (m) (Nedelec <i>et al.</i> , 1999; Little <i>et al.</i> , 2008)
	Vibración de estiramiento modo flexión de enlaces O-H.	813 cm ⁻¹ (m) (Khan <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento modo tensión del oxígeno doblemente coordinado (Mo ₂ -O); oxígeno compartido en esquinas en común a dos octaedros.	819 cm ⁻¹ (f) (Lee <i>et al.</i> , 2002; Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento modo tensión antisimétrico de enlaces O-W-O provenientes de las especies W ⁶⁺ .	807 cm ⁻¹ (f) (Su <i>et al.</i> , 2009) 774 cm ⁻¹ (m-d) (Gómez, 2014)

906 cm ⁻¹ (m)	Vibración por presencia de varias especies de W y Mo con diferentes simetrías.	903 cm ⁻¹ (m-d) (Alonso, 2014)
	Vibración asociada con el balanceo del átomo puente en las redes de SiO ₂ .	950 cm ⁻¹ (Vukelić <i>et al.</i> , 2010)
	Vibración de estiramiento simétrico de enlaces Mo=O en formas poliméricas puenteadas o bidimensionales de especies de óxido de Mo coordinadas octaédricamente, que podrían atribuirse a especies de Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ .	941 cm ⁻¹ (f) (Nava <i>et al.</i> , 2007)
	Vibración por presencia de especies de NiMoO ₄ .	946 cm ⁻¹ (m) (Mendoza <i>et al.</i> , 2013)
950 cm ⁻¹ (m)	Especies octaédricas de Mo ⁶⁺ altamente dispersas en la superficie. Especies de Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ .	948 cm ⁻¹ (m) (Mendoza <i>et al.</i> , 2013)
	Vibración por estiramiento simétrico y antisimétrico del enlace tipo puente Mo-O-Mo y estiramiento antisimétrico del enlace Mo=O, de especies de cúmulos de molibdeno en coordinación octaédrica del tipo Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ . Presencia de especies Mo ⁶⁺ en coordinación octaédrica. Especies W(Mo) con diferentes simetrías.	968 cm ⁻¹ (m) (Gómez, 2014)
	Vibración de estiramiento de enlaces Si-OH.	980 cm ⁻¹ (Berrier <i>et al.</i> , 2005)
1012 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento modo tensión del oxígeno terminal Mo ⁶⁺ =O.	994 cm ⁻¹ (f) (Lee <i>et al.</i> , 2002; Jadkar <i>et al.</i> , 2017)
	Vibración de estiramiento antisimétrico de enlaces Si-O.	1000-1250 cm ⁻¹ (Vukelić <i>et al.</i> , 2010) 1000-1100 cm ⁻¹ (Yang <i>et al.</i> , 2020)
1083 cm ⁻¹ (d)	Trazas de iones de NO ₃ ⁻ .	1060 cm ⁻¹ (d) (Huirache <i>et al.</i> , 2009)
1108 cm ⁻¹ (f)	Vibración de estiramiento antisimétrico de enlaces Si-O.	1000-1250 cm ⁻¹ (Vukelić <i>et al.</i> , 2010) 1000-1100 cm ⁻¹ (Yang <i>et al.</i> , 2020)

**Señal f = fuerte m = media y d = débil.

Tabla 14. Comparación de las señales Raman de los soportes y catalizadores.

SEÑALES RAMAN (cm ⁻¹)		
Soportes Ti-Si	Catalizadores WMo/Ti-Si	Catalizadores Ni-WMo/Ti-Si
115	120	127
150	148	155
225	225	220
X	280	X
X	335	350
400	405	410
480	482	480
520-557	561	X
640-649	642	635
810	815	808

910	910	906
X	X	950
1005	1010	1012
X	X	1083
1104	1110	1108

La intensidad de las bandas Raman normalmente depende de la concentración del grupo activo, de la intensidad de la fuente y de la polarizabilidad de la molécula. Sin embargo, en la mayoría de los espectros (Figuras 39-41) es posible observar una inclinación de las señales. Esto puede deberse a uno de los ruidos más comunes en la espectroscopia Raman, que es el ruido generado por la fluorescencia de la muestra. Este fenómeno se produce si al incidir un fotón sobre una molécula, éste es absorbido y la muestra pasa a un estado excitado donde permanece unas decenas de nanosegundos, para posteriormente pasar a otro estado excitado de menor energía, liberando así un fotón con frecuencia más baja que el incidente (Carbajal, 2012; Ramos *et al.*, 2013). En los espectros Raman la fluorescencia suele presentarse como una suave curvatura de la línea de base y puede alcanzar una intensidad que llegue a enmascarar por completo la intensidad de las bandas (Carbajal, 2012).

4.4.5 FISISORCIÓN DE N₂

Se realizaron las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes (Figura 42), catalizadores bimetálicos (Figura 43) y catalizadores trimetálicos (Figura 44). En las Tablas 15, 16 y 17 se muestran algunos datos que se obtuvieron a partir de estos gráficos para cada uno de los materiales, tales como área superficial específica total, área superficial específica de microporo, volumen total de poro, volumen de microporo y tamaño de poro. También se realizaron los gráficos de distribución de tamaño de poro a partir de los métodos BJH y DFT, los cuales se muestran anexados en el Apéndice B.

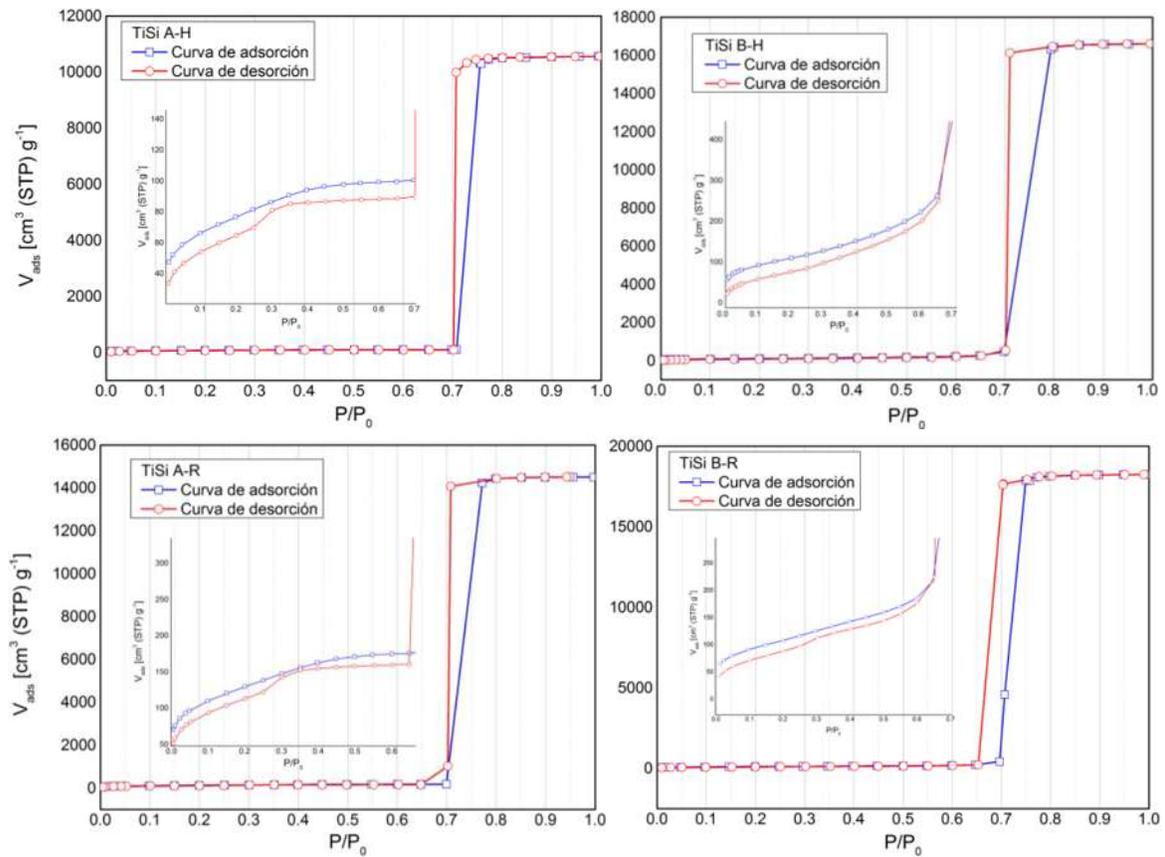


Figura 42. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes *Ti-Si*.

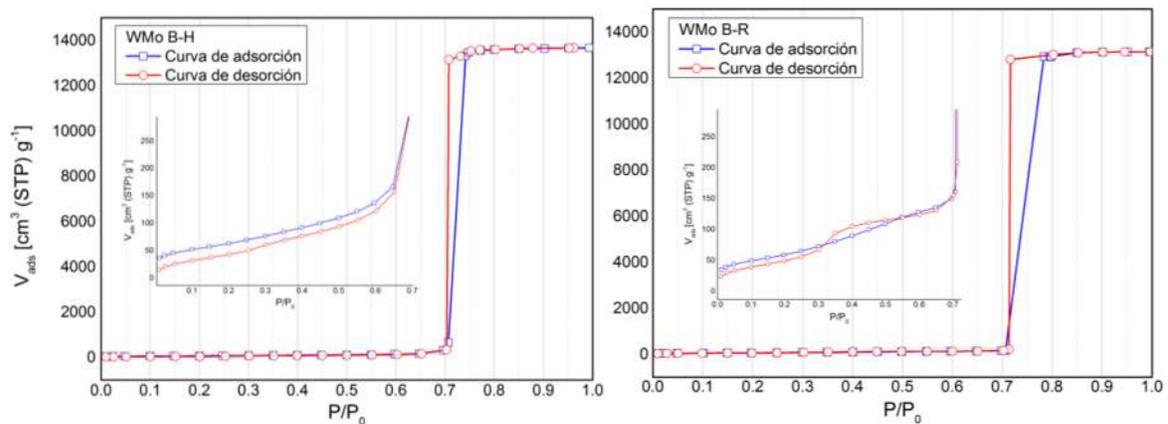


Figura 43. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores bimetalicos *WMo/Ti-Si*.

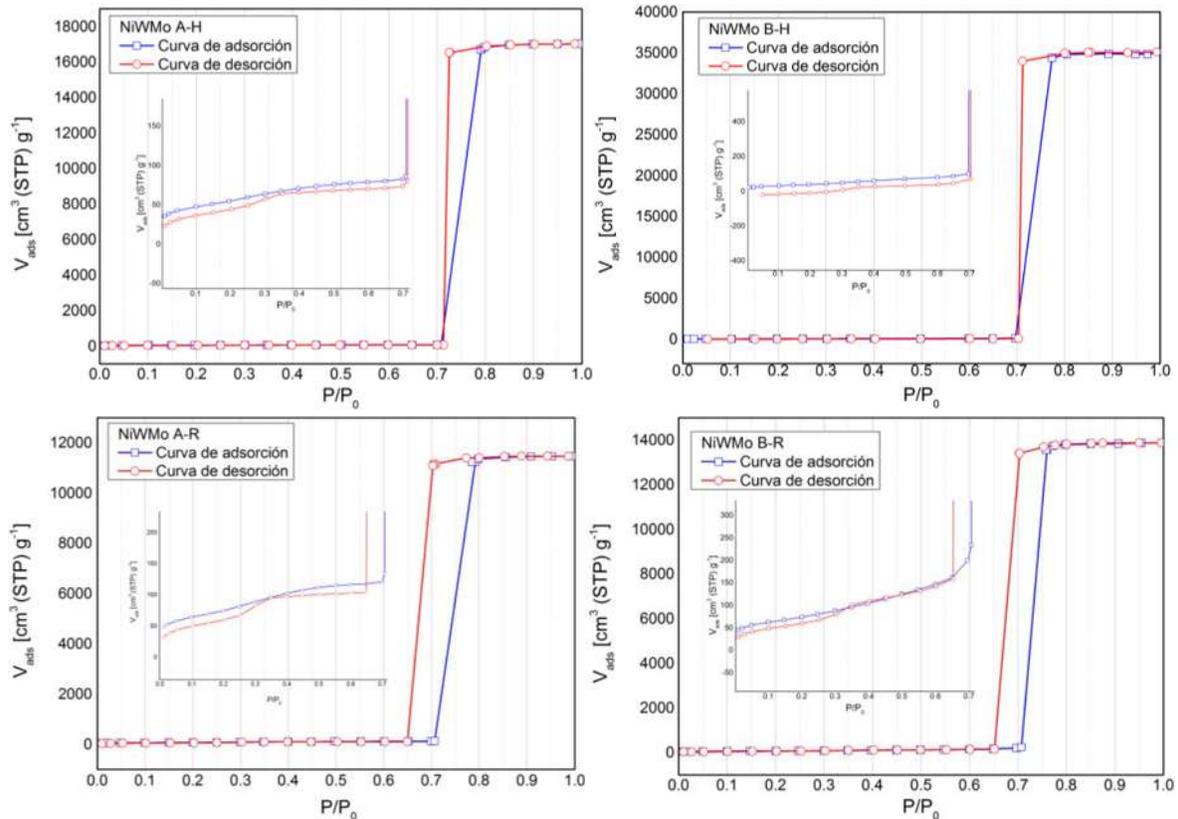


Figura 44. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si.

Tabla 15. Propiedades de fisorción de los soportes Ti-Si.

	TiSi A-H	TiSi B-H	TiSi A-R	TiSi B-R
Área superficial específica total (m^2/g)	268.870 ($0.05 < P/P_0 < 0.3$)	398.969 ($0.05 < P/P_0 < 0.3$)	460.107 ($0.05 < P/P_0 < 0.3$)	391.659 ($0.05 < P/P_0 < 0.3$)
Área superficial específica de microporo (m^2/g)	13.973 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)	0.000 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)	2.660 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)	0.000 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)
Volumen total de poro (cm^3/g)	16.360 ($P/P_0 = 0.95$)	25.720 ($P/P_0 = 0.95$)	22.490 ($P/P_0 = 0.95$)	28.270 ($P/P_0 = 0.95$)
Volumen de microporo (cm^3/g)	0.008 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)	0.000 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)	0.001 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)	0.000 ($0.01 < P/P_0 < 0.3$)
% Microporosidad	0.048	0.000	0.004	0.000
Tamaño de poro BJH-Ads (nm)	7.999	8.672	8.200	7.128
Tamaño de poro BJH-Des (nm)	7.197	7.228	7.214	6.629
Tamaño de poro DFT (nm)	7.867 (<i>Cylindr. pore, NLDFT adsorption branch model</i>)	8.462 (<i>Cylindr. pore, NLDFT adsorption branch model</i>)	8.145 (<i>Cylindr. pore, NLDFT adsorption branch model</i>)	8.780 (<i>Cylindr. pore, NLDFT equilibrium model</i>)

Tabla 16. Propiedades de fisisorción de los catalizadores bimetálicos WMo/Ti-Si.

	WMo B-H	WMo B-R
Área superficial específica total (m ² /g)	240.312 (0.05 < P/P ₀ < 0.3)	226.596 (0.05 < P/P ₀ < 0.3)
Área superficial específica de microporo (m ² /g)	0.000 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	0.000 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)
Volumen total de poro (cm ³ /g)	21.180 (P/P ₀ = 0.95)	20.370 (P/P ₀ = 0.95)
Volumen de microporo (cm ³ /g)	0.000 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	0.000 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)
% Microporosidad	0.000	0.000
Tamaño de poro BJH-Ads (nm)	7.749	8.548
Tamaño de poro BJH-Des (nm)	7.218	7.468
Tamaño de poro DFT (nm)	9.098 (<i>Cylindr. pore, NLDFT equilibrium model</i>)	8.145 (<i>Cylindr. pore, NLDFT adsorption branch model</i>)

Tabla 17. Propiedades de fisisorción de los catalizadores trimetálicos Ni-WMo/Ti-Si.

	NiWMo A-H	NiWMo B-H	NiWMo A-R	NiWMo B-R
Área superficial específica total (m ² /g)	197.518 (0.05 < P/P ₀ < 0.3)	156.422 (0.05 < P/P ₀ < 0.3)	275.027 (0.05 < P/P ₀ < 0.3)	273.831 (0.05 < P/P ₀ < 0.3)
Área superficial específica de microporo (m ² /g)	17.001 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	0.000 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	17.857 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	1.077 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)
Volumen total de poro (cm ³ /g)	26.390 (P/P ₀ = 0.95)	54.040 (P/P ₀ = 0.95)	17.780 (P/P ₀ = 0.95)	21.520 (P/P ₀ = 0.95)
Volumen de microporo (cm ³ /g)	0.008 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	0.000 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	0.006 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)	0.001 (0.01 < P/P ₀ < 0.3)
% Microporosidad	0.030	0.000	0.033	0.004
Tamaño de poro BJH-Ads (nm)	8.739	8.206	8.750	8.073
Tamaño de poro BJH-Des (nm)	7.580	7.276	6.589	6.616
Tamaño de poro DFT (nm)	8.462 (<i>Cylindr. pore, NLDFT adsorption branch model</i>)	9.098 (<i>Cylindr. pore, NLDFT equilibrium model</i>)	8.462 (<i>Cylindr. pore, NLDFT adsorption branch model</i>)	8.780 (<i>Cylindr. pore, NLDFT equilibrium model</i>)

En las Figuras 42, 43 y 44 se muestra la comparación de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes, catalizadores bimetálicos y catalizadores trimetálicos respectivamente. Aunque de primera instancia se observa que las isothermas pueden ser del tipo V, con la ampliación de los gráficos en el rango de presión relativa 0-0.7 se puede notar que en todos los casos se trata de isothermas del tipo IV(a), las cuales se presentan en materiales mesoporosos, de acuerdo con los últimos datos compartidos por la IUPAC (Thommes *et al.*, 2015). En este tipo de isothermas el proceso de adsorción involucra la formación inicial de una monocapa, seguida de la generación de una multicapa que se forma al incrementar la presión relativa. Además, las isothermas del tipo IV(a)

presentan un ciclo de histéresis, lo que significa que la trayectoria seguida durante el proceso de adsorción en un rango determinado de presiones relativas no coincide con la trayectoria seguida durante el proceso de desorción. El ciclo de histéresis se relaciona directamente con el llenado y el vaciado de mesoporos; gracias a esto, la trayectoria de adsorción permite brindar información sobre el diámetro de la cavidad del poro (poro interno), mientras que la trayectoria de desorción brinda información sobre el diámetro de entrada al poro (poro externo) (Sing, 1985; Obregón, 2011; Thommes *et al.*, 2015).

Los soportes TiSi-A-H, TiSi-B-H y TiSi-A-R, así como los catalizadores WMo-B-H, WMo-B-R, NiWMo-A-H y NiWMo-B-H, muestran un ciclo de histéresis del tipo H2, que se forma en materiales que presentan poros en forma de cuello de botella; la generación de este tipo de histéresis se atribuye a los diferentes mecanismos de condensación y evaporación que ocurren en los poros de cuello estrecho y cuerpo ancho. Por otro lado, tanto el soporte TiSi-B-R como los catalizadores NiWMo-A-R y NiWMo-B-R presentan un ciclo de histéresis del tipo H1, el cual está asociado a aglomerados de forma esférica que tienen cierto grado de orden y poseen una distribución estrecha de tamaños de poro (poros cilíndricos).

En la Tabla 18 se muestra un resumen comparativo de las áreas superficiales específicas (totales) de los soportes y catalizadores. Como se observa, el soporte sintetizado en un medio ácido y secado en rotavapor (TiSi-A-R) es el material que muestra una mayor área superficial, con 460.107 metros cuadrados por gramo, la cual, como era de esperarse y al igual que el resto de los soportes, disminuye proporcionalmente al agregar los metales. Además, de las Tablas 15 y 17 podemos establecer que la síntesis en un medio ácido favorece, aunque en mínima medida, la formación de microporos (véanse filas 2 y 4 de las Tablas 15 y 17), lo cual no sucede en medio b.

Tabla 18. Área superficial específica (ASE) de soportes y catalizadores.

Método de síntesis	Área superficial específica total (m ² /g)		
	Soportes	Catalizadores WMo	Catalizadores NiWMo
A-H	268.870	***	197.518
B-H	398.969	240.312	156.422
A-R	460.107	***	275.027
B-R	391.659	226.596	273.831

Con los resultados obtenidos se ha demostrado que las propiedades texturales de los soportes y catalizadores, tales como el área superficial específica, el tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro, dependen principalmente del método de síntesis de los materiales, aunque también existe evidencia de otros factores que afectan las características texturales de los sólidos, tales como la velocidad de hidrólisis de los precursores y la concentración relativa de los componentes (Romero *et al.*, 2010; Cervantes *et al.*, 2013; Méndez *et al.*, 2020).

4.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, TEM

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), se realizó el estudio del catalizador NiWMo-A-H en su estado óxido y sulfuro (utilizado para la reacción de hidrodesulfuración) y del catalizador NiWMo-B-R en su estado óxido (utilizado para la reacción de fotodegradación) con el propósito de obtener imágenes e información de la estructura interna de los sólidos e identificar la presencia de las especies activas Mo(W)S_2 del material sulfurado.

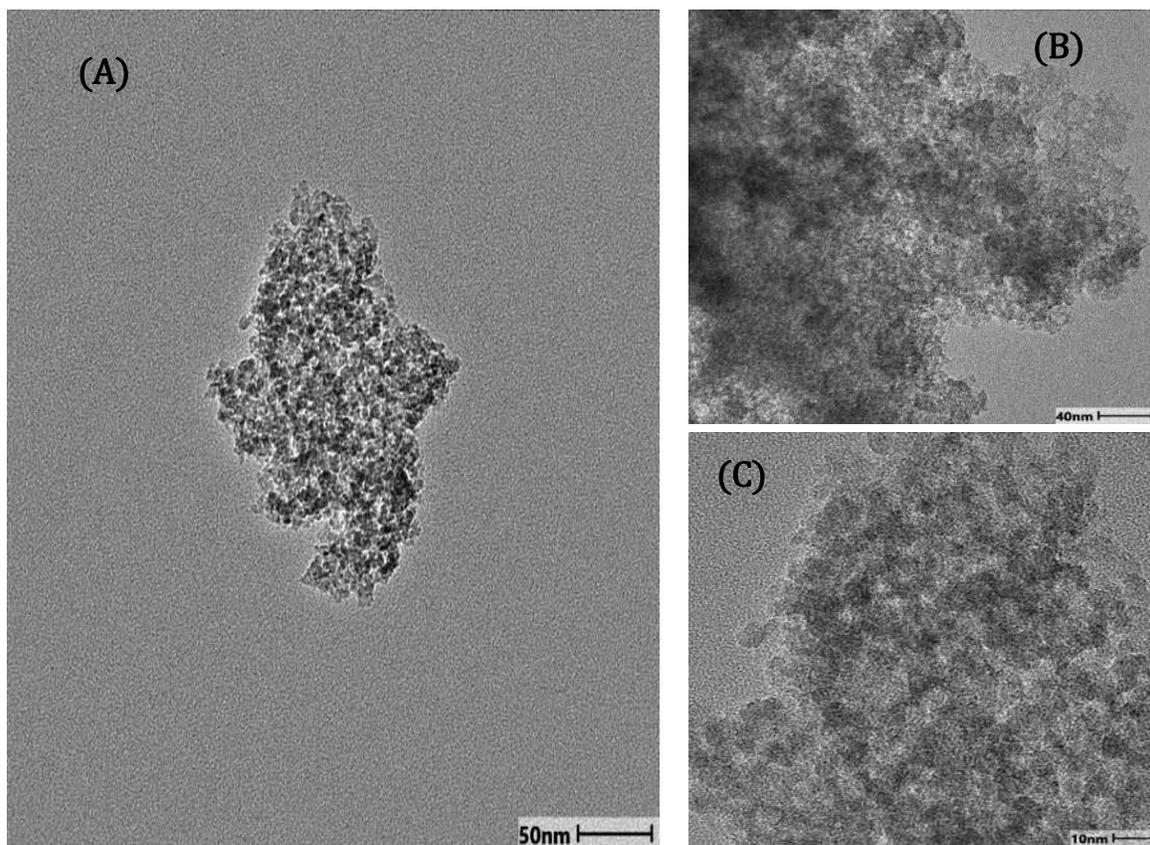


Figura 45. Micrografías TEM del catalizador NiWMo-A-H en su estado de óxido a escala de (a) 50, (b) 40 y (c) 10 nm.

La Figura 45a muestra una distribución representativa de los componentes del sólido NiWMo-A-H en su estado óxido, donde las nanopartículas de TiO_2 del soporte asociadas a los átomos de Ni, W y Mo se encuentran homogéneamente distribuidas en la matriz amorfa del SiO_2 . En las micrografías detalladas (Figuras 45b y 45c) se muestran partículas aglomeradas con tamaños que oscilan alrededor de los 10 nm, en dichas micrografías no fue posible apreciar organización estructural del TiO_2 , lo cual coincide con la estructura amorfa mostrada en DRX.

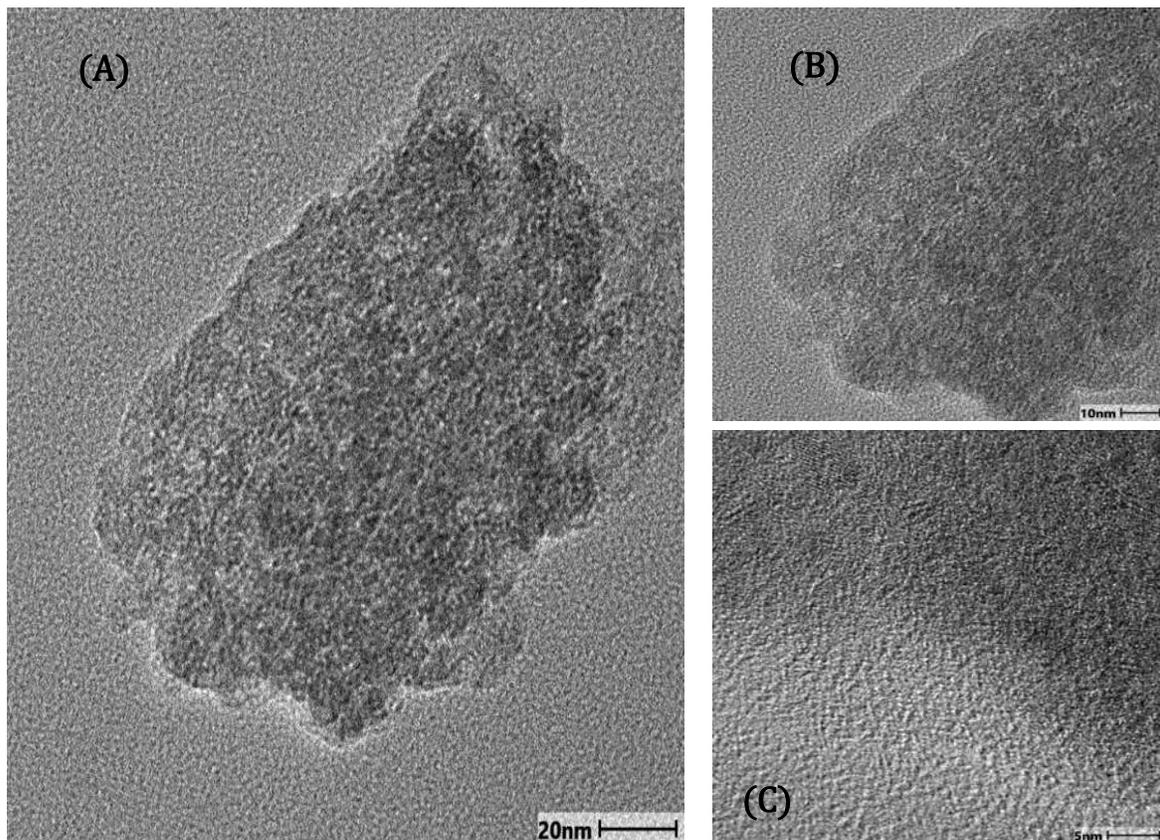


Figura 46. Micrografías TEM del catalizador NiWMo-A-H en su estado sulfurado a escala de (a) 20, (b) 10 y (c) 5 nm.

Después de la activación de los catalizadores trimetálicos destinados a la HDS, es típica la formación de los sulfuros de los metales de transición del material. Mediante microscopía electrónica de transmisión es posible obtener más información acerca de la dispersión catalítica de estas especies activas, que para nuestros sólidos en particular se estaría tratando de los sulfuros Mo(W)S_2 ; mismos que suelen adoptar una estructura en forma de capas con átomos de Mo situados en coordinación prismática trigonal.

Sin embargo, como se muestra en las micrografías TEM del catalizador NiWMo-A-H en su estado sulfuro (Figura 46), se identificaron muy pocas franjas típicas de los cristales $\text{MoS}_2(\text{W})\text{S}_2$ en la escala de 5 nm; en general, las imágenes muestran una organización amorfa de la estructura original del soporte y sus especies metálicas.

Lo anterior señala la posible resistencia que han generado los óxidos del material para ser sulfurados, lo cual a su vez puede haber sido causado por la forma de integración de los metales, el tipo de medio de reacción, o bien, el tipo de secado al que se sometieron los catalizadores durante su síntesis.

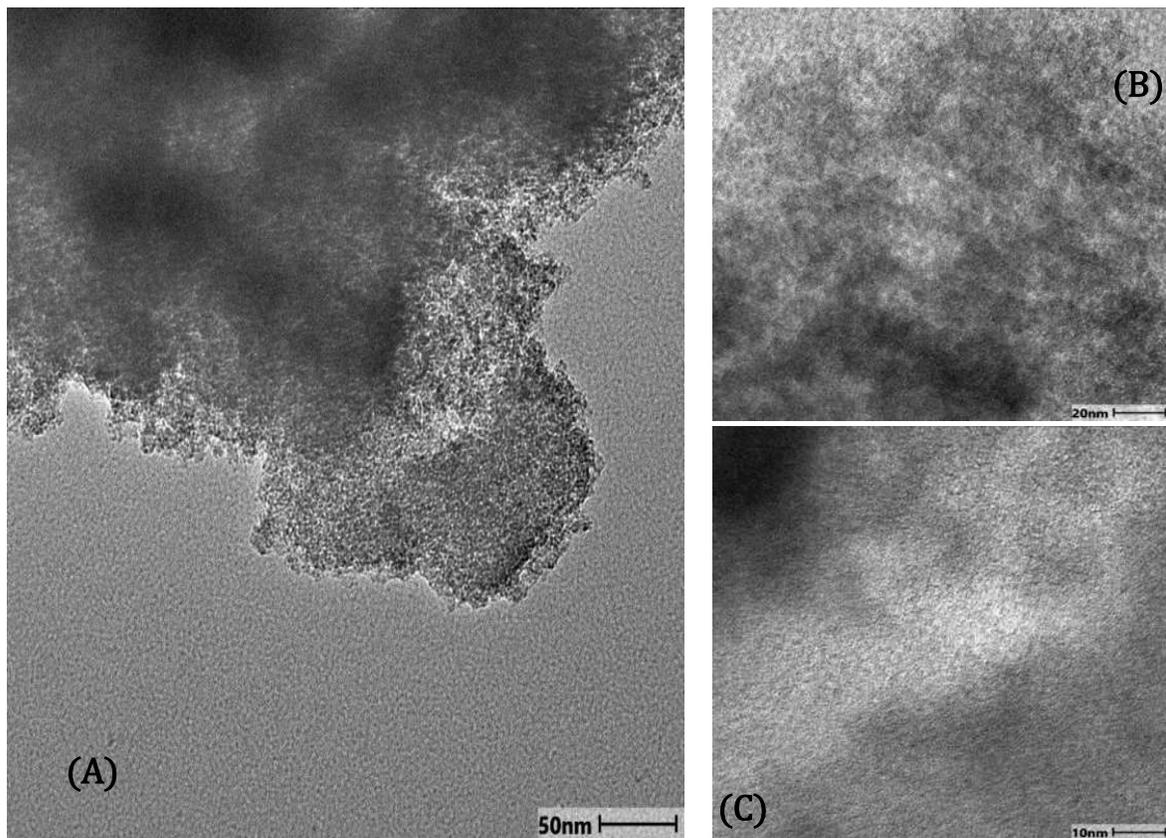


Figura 47. Micrografías TEM del catalizador NiWMo-B-R en su estado de óxido a escala de (a) 50, (b) 20 y (c) 10 nm.

La Figura 47a muestra una distribución representativa de los componentes del sólido NiWMo-B-R en su estado óxido que, como se presenta en secciones siguientes, resulta ser el material más activo en la reacción de fotodegradación de la RB; como se muestra en esta micrografía, las nanopartículas de TiO_2 del soporte asociadas a los átomos de Ni, W y Mo se encuentran alta y homogéneamente distribuidas en la matriz amorfa del SiO_2 . En las micrografías detalladas (Figuras 47b y 47c) se observa a mayor detalle que el material NiWMo-B-R en su estado óxido no presenta partículas definidas, por lo cual no fue posible establecer con precisión el tamaño de las mismas.

4.5 REACCIÓN 1: HIDRODESULFURACIÓN DE DBT

Los catalizadores NiWMo-A-H y NiWMo-B-H se evaluaron en la reacción a microescala de hidrodesulfuración usando dibenzotiofeno como molécula representativa del contenido de azufre. Los catalizadores trimetálicos fueron previamente activados por sulfuración a 400°C durante 4 horas, utilizando una mezcla 15% v/v de H₂S/H₂.

Los resultados de conversión de DBT, constante de velocidad (k) y velocidad de reacción (r_{DBT}) se calcularon en base a las ecuaciones (3.5-3), (3.5-10) y (3.5-12) respectivamente, y se presentan a 300, 320 y 340°C en la Tabla 19; siendo la primera temperatura característica de los procesos industriales de hidrotratamiento.

Tabla 19. Resumen de la evaluación catalítica de los materiales NiWMo-A-H y NiWMo-B-H en la hidrodesulfuración de DBT.

Catalizador	T (°C)	% Conversión	$k \times 10^6$ (s ⁻¹)	$r \times 10^8$ (mol·mL ⁻¹ ·s ⁻¹)
NiWMo-A-H	300	1.0350	8.1570	5.4765
	320	3.0388	24.4470	15.9145
	340	0.2142	1.7523	1.1382
NiWMo-B-H	300	1.9624	15.5387	10.3346
	320	0.5050	4.0490	2.6794
	340	0.6426	5.1817	3.4068

Como se muestra en la Tabla 19, la hidrodesulfuración de DBT utilizando los catalizadores NiWMo-A-H y NiWMo-B-H fue prácticamente nula comparada con otros trabajos, por ejemplo, el realizado por Gallegos, A., quien en el año 2020 alcanzó una conversión del 94% de DBT a una velocidad de reacción de $k = 26 \times 10^{-8}$ mol/g·s utilizando un catalizador similar [NiMoW/(CTAB-SiO₂-TiO₂-CTAB)].

Con lo anterior se demuestra que la incorporación *in situ* de las especies activas durante el proceso de formación de los materiales en estudio para este proyecto, su medio de síntesis y/o su tipo de secado, no fueron favorables para la actividad catalítica en esta reacción particular. Esto puede deberse a que las variables mencionadas anteriormente, principalmente la incorporación *in situ* de los metales, pueden estar generando una mayor resistencia de los óxidos a ser sulfurados, o bien, a que las especies activas se encuentren mayoritariamente dispersas al interior de las paredes del material y no sobre la superficie, tal y como se observó en los análisis por TEM y DRX de los catalizadores (Figuras 32, 45 y 46).

El análisis cromatográfico de los productos de ambas reacciones, así como de las muestras estándar n-heptano y n-heptano-DBT se muestran en las Figuras 48, 49 y 50 respectivamente, en donde a pesar de la discusión anterior, se observa que los productos obtenidos fueron Bifenilo (BF) y Ciclohexilbenceno (CHB), los cuales demuestran que los catalizadores generaron las dos rutas de desulfuración para el dibenzotiofeno; DSD e HID (Figura 9) respectivamente.

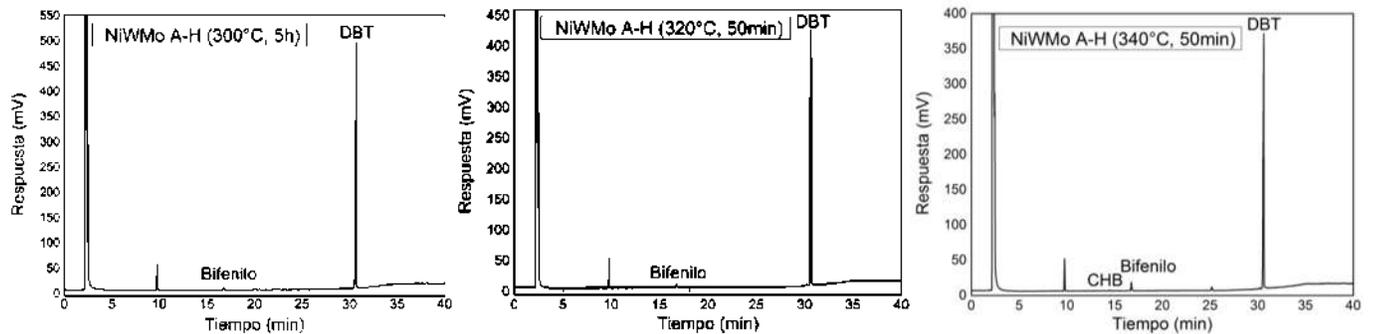


Figura 48. Cromatogramas de la HDS de DBT a 300, 320 y 340°C con NiWMo-A-H.

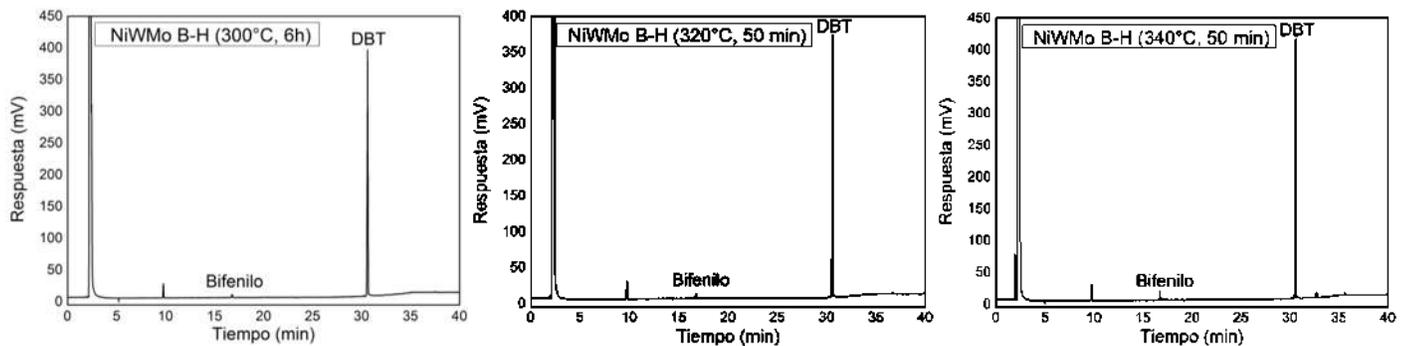


Figura 49. Cromatogramas de la HDS de DBT a 300, 320 y 340°C con NiWMo-B-H.

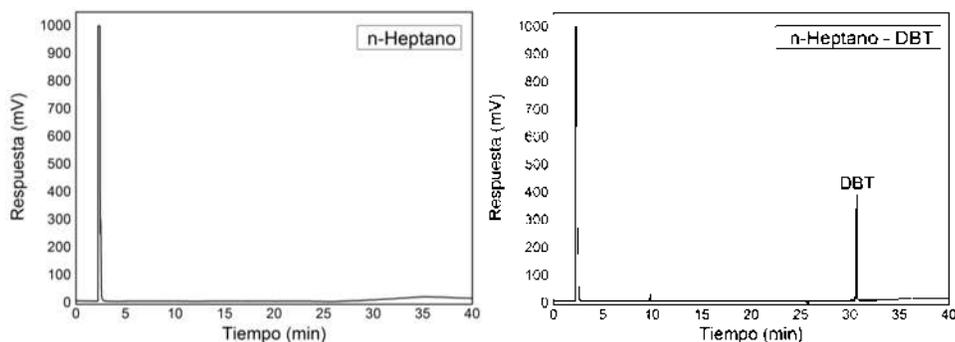


Figura 50. Cromatogramas de las soluciones estándar n-heptano y n-heptano-DBT.

4.6 REACCIÓN 2: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA RODAMINA-B

CURVA DE CALIBRACIÓN

Para realizar una curva de calibración que permitiera la conversión de los datos de absorbancia de los productos de reacción, en datos de concentración, se prepararon 11 soluciones de Rodamina-B (RB) en agua desionizada, con una concentración de 0.02, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 y 40 ppm (mg/L) respectivamente. Estas muestras fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis de líquidos, con un barrido de 500 a 600 nm tal y como se muestra en la Figura 51.

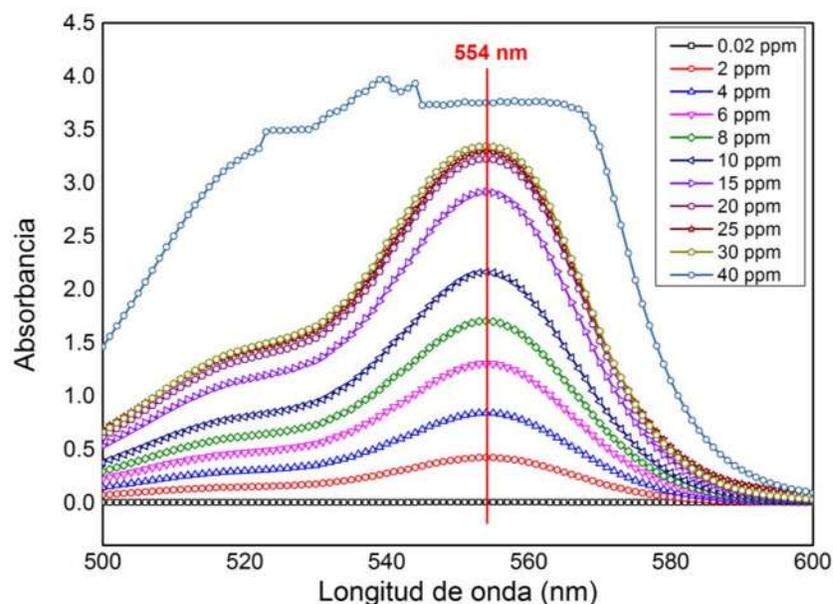


Figura 51. Espectros UV-Vis de soluciones de Rodamina-B a diferentes concentraciones.

En base al análisis de la Figura 51, se decidió descartar el espectro de absorción de la solución de 40 ppm, debido a su inestabilidad en la lectura espectrofotométrica. Posteriormente, se identificó la longitud de onda con la mayor absorbancia de todas las soluciones, que fue de 554 nm.

Una vez identificado el dato anterior, se extrajo el valor de absorbancia de todas las muestras en tal punto de referencia, para graficarse por separado y obtener una línea de tendencia que mostrara la relación del comportamiento de absorbancia de las soluciones de RB con respecto a su concentración (Figura 52).

Sin embargo, como se sabe por trabajos previos (Danyliuk *et al.*, 2020) el comportamiento gráfico de absorbancia de este colorante presenta una tendencia cuadrática en concentraciones mayores (20 a 30 ppm) y una tendencia lineal en concentraciones menores (2 a 20 ppm); es por esto que para un análisis más preciso de los productos de

reacción, la curva original se dividió en dos líneas independientes, conectadas en el punto de absorbancia a 20 ppm (Figura 53).

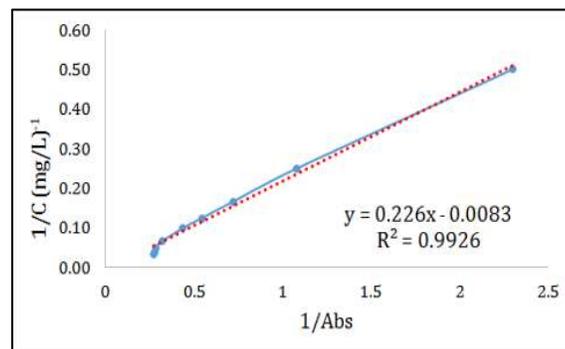


Figura 52. Curva de calibración de la Rodamina-B desde 2 hasta 30 ppm a una longitud de onda de 554 nm.

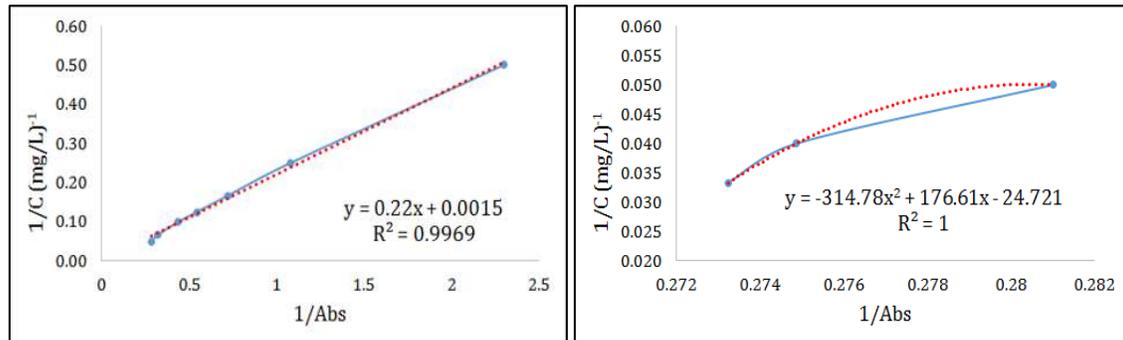


Figura 53. Curva de calibración fraccionada de la Rodamina-B, de 2 a 20 ppm y de 20 a 30 ppm a una longitud de onda de 554 nm.

DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD ÓPTIMA DE CATALIZADOR

En la Tabla 20 se muestra un resumen de resultados de la primera ronda de reacciones de fotodegradación de RB, en donde se decidió utilizar el catalizador NiWMo-A-H por ser, de todos los materiales sintetizados, el que presentó una menor energía de banda prohibida, $E_{BG} = 2.311$ (Tabla 10).

El objetivo de esta primera etapa de reacciones fue determinar la cantidad óptima de catalizador que se estaría adicionando en los 100 mL de solución problema.

En la primer prueba de degradación, se observó que al aumentar de 10 a 30 mg de catalizador, el porcentaje de conversión aumentó drásticamente de 2.4676% a 81.0097%, sin embargo, al utilizar 40 mg de catalizador, esta conversión disminuyó nuevamente hasta 0.5591% (Figura 54-A). Se decidió realizar el duplicado de las reacciones con 30 y 40 mg de catalizador (Figura 54-B), y se corroboró que si bien, con 40 mg de catalizador sí es posible generar la degradación de la RB, utilizando 30 mg de catalizador la velocidad de reacción sigue siendo mayor que las demás (Tabla 20).

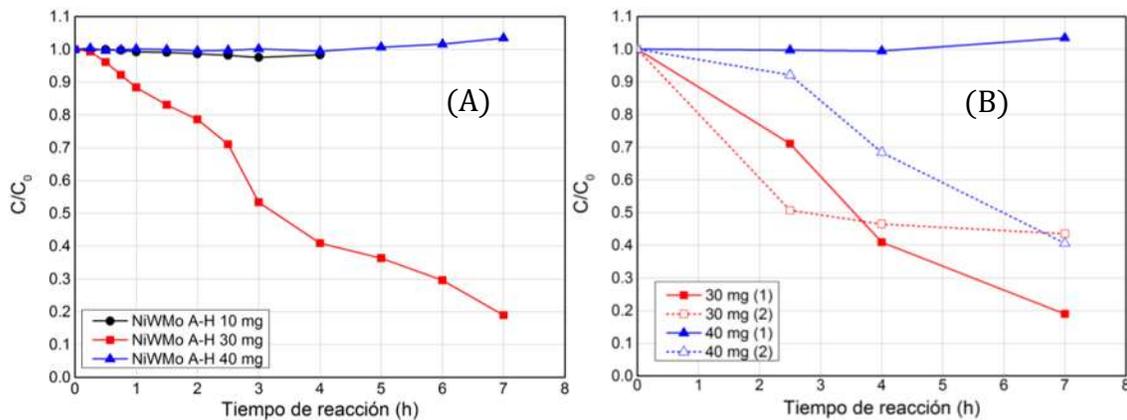


Figura 54. Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B con 10, 30 y 40 mg del catalizador NiWMo A-H.

Tabla 20. Resumen de la evaluación catalítica del material NiWMo-A-H en la fotodegradación de Rodamina-B.

Cantidad de catalizador NiWMo-A-H (mg)	% Conversión de RB	$k \times 10^6$ (s ⁻¹)	R ²
10	2.4676	2.2774	0.9582
30	81.0097	64.7344	0.9762
	53.5172	55.4748	0.9253
40	0.5591	---	---
	59.4313	37.1545	0.9196

Los resultados anteriores también demostraron una falta de homogeneidad en la estructura del catalizador NiWMo-A-H, lo cual provocó variaciones considerables en el grado de conversión del colorante, con una misma cantidad de sólido.

ACTIVIDAD CATALÍTICA

La evaluación catalítica de la fotodegradación de RB, se llevó a cabo utilizando 30 mg de los materiales (soportes, catalizadores bimetálicos y catalizadores trimetálicos) con el siguiente orden:

Para comenzar, se evaluaron los cuatro catalizadores trimetálicos NiWMo-A-H, NiWMo-B-H, NiWMo-A-R y NiWMo-B-R, con el objetivo principal de elegir el material con el mejor medio de síntesis (ácido, A o básico, B) para, en los análisis posteriores, descartar los sólidos bimetálicos y los soportes creados en el medio contrario. De esta primera etapa de reacciones se obtuvo que, tal y como se muestra más adelante, el medio de síntesis de los sólidos que mostraron mejores resultados fue el medio básico.

En base a lo anterior, el siguiente paso fue analizar la actividad catalítica de los materiales bimetalicos y de los soportes sintetizados en medio básico, con la finalidad de establecer, en esta segunda etapa, el tipo de secado que favorece la actividad de los sólidos.

A pesar de la secuencia descrita anteriormente, y con la finalidad de seguir respetando el orden de presentación de resultados, a continuación se muestran los análisis logrados con los soportes, con los catalizadores bimetalicos, y finalmente con los catalizadores trimetalicos, en este mismo orden.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE SOPORTES Y CATALIZADORES BIMETÁLICOS

Se utilizaron 30 mg de los materiales TiSi-B-H, TiSi-B-R, WMo-B-H y WMo-B-R, para evaluar su actividad catalítica en la fotodegradación de Rodamina-B.

Como se observa en la Figura 55, aunque los catalizadores bimetalicos alcanzaron aproximadamente el mismo grado de conversión, el material secado en horno presentó la mayor constante de velocidad (Tabla 21); lo mismo sucedió con los soportes, en donde el material TiSi-B-H generó la mejor actividad fotocatalítica.

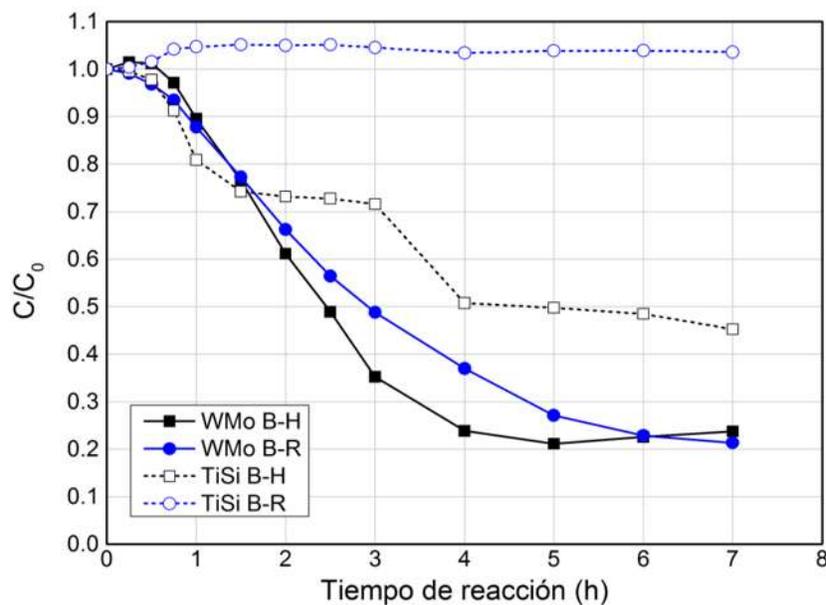


Figura 55. Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B con 30 mg de los soportes TiSi-B-H y TiSi-B-R y de los catalizadores WMo-B-H y WMo-B-R.

Para la síntesis de los materiales de esta etapa en particular, puede considerarse que fue más favorable un secado en horno que en rotavapor. Lo cual señala que con este último proceso de secado se puede estar generando un retraso en la maduración de las fases activas, o bien, un encapsulamiento de las mismas.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS

En esta etapa de reacciones, se utilizaron 30 mg de los catalizadores trimetálicos NiWMo-A-H, NiWMo-B-H, NiWMo-A-R y NiWMo-B-R, para evaluar su actividad catalítica en la fotodegradación de la RB.

En la Figura 56 se observa que los catalizadores trimetálicos que presentaron la mayor fotodegradación de RB fueron los sintetizados mediante las rutas A-H y B-R. Aunque estos materiales generaron un porcentaje de conversión muy similar, el catalizador NiWMo-B-R tuvo una velocidad de conversión mayor (Tabla 21), por lo que se descartaron los materiales bimetálicos y los soportes sintetizados en medio ácido para el resto de las pruebas catalíticas.

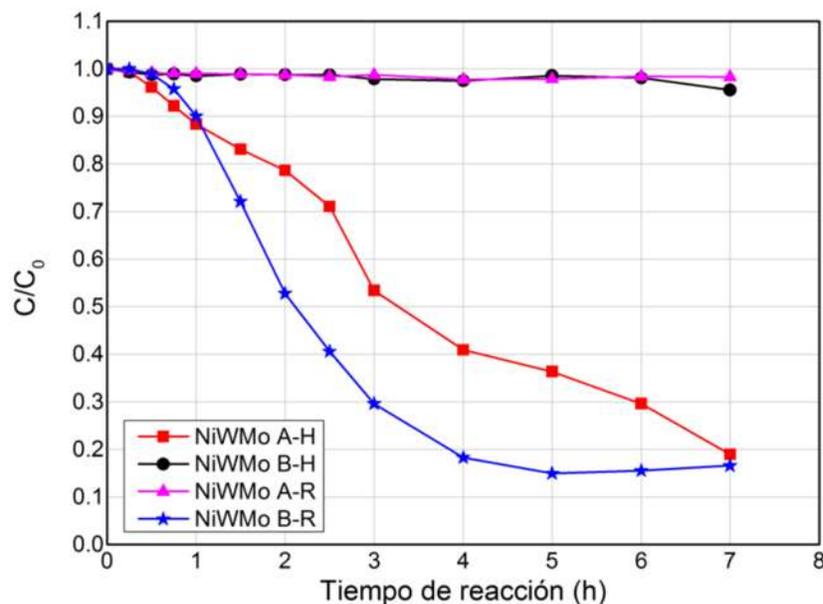


Figura 56. Degradación fotocatalítica de la Rodamina-B con 30 mg de los catalizadores NiWMo-A-H, NiWMo-B-H, NiWMo-A-R y NiWMo-B-R.

Es importante señalar que la actividad catalítica que presentaron cada uno de los materiales trimetálicos no tuvo una relación proporcional con sus respectivas energías de banda prohibida y tampoco con su área superficial específica. Sin embargo, con el análisis cualitativo de los cuatro materiales (Imagen 18) se pudo observar una posible relación entre el grado de opacidad y la actividad fotocatalítica de cada uno de ellos.

Este comportamiento puede explicarse con el efecto de turbidez que generan los materiales más opacos, con el cual se crea un efecto de apantallamiento que provoca zonas oscuras dentro del reactor y que finalmente disminuyen la actividad fotocatalítica del sistema (Alvarado, 2018).

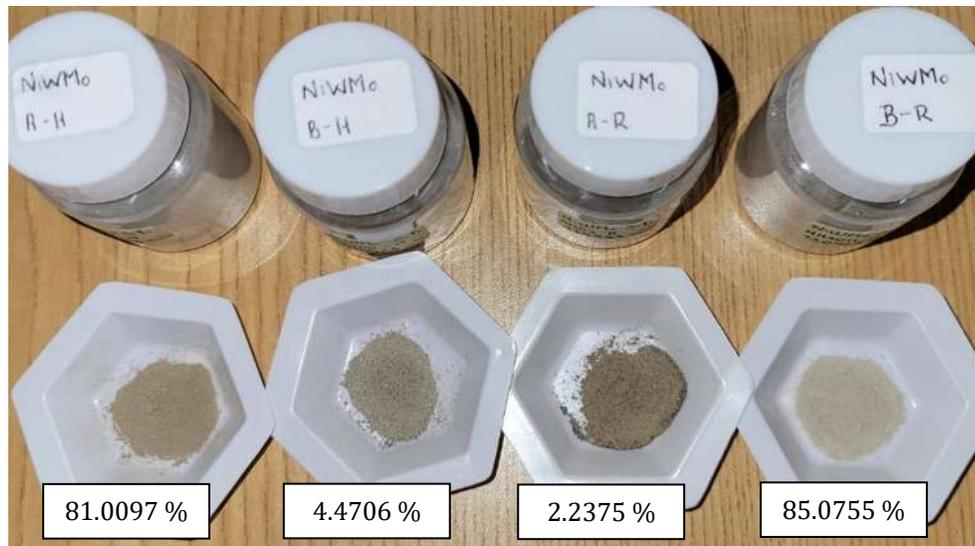


Imagen 18. Catalizadores trimetálicos NiWMo-A-H, NiWMo-B-H, NiWMo-A-R y NiWMo-B-R con su respectivo porcentaje de conversión.

Siguiendo el razonamiento anterior y comparando el grado de opacidad de los materiales bimetálicos y soportes (Imágenes 19 y 20), siguen siendo los sólidos sintetizados en medio ácido los descartados para el resto de las evaluaciones catalíticas.



Imagen 19. Catalizadores bimetálicos WMo-A-H, WMo-B-H, WMo-A-R y WMo-B-R.

4.7 REACCIÓN 3: REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x Y SO_x (PLANTEAMIENTO TEÓRICO)

MODELO CINÉTICO

Para establecer el modelo cinético que describe la degradación por fotocatalisis del NO y el SO₂ se consideraron las semi-reacciones de la Tabla 22.

En base a las reacciones de Guiance (2016) y de Wu y sus colaboradores (2015), la reacción global que se cree que ocurre en la reducción fotocatalítica de NO y SO₂ utilizando CH₄ como agente reductor, es la siguiente:

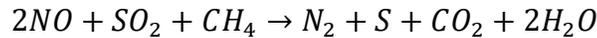


Tabla 22. Semi-reacciones propuestas para la reducción fotocatalítica de NO y SO₂.

Reacción	Expresión cinética
$TiO_2 + hv(\geq E_{BG}) \xrightarrow{k_a} TiO_2(e_{CB}^- + h_{VB}^+)$	$r_a = k_a E_{ac}$
$e_{CB}^- + h_{VB}^+ \xrightarrow{k_1} Calor$	$r_1 = k_1 [e_{CB}^-] [h_{VB}^+]$
$NO + h_{VB}^+ \xrightarrow{k_2} NO^*$	$r_2 = k_2 [NO] [h_{VB}^+]$
$SO_2 + h_{VB}^+ \xrightarrow{k_3} SO_2^*$	$r_3 = k_3 [SO_2] [h_{VB}^+]$
$CH_4 + e_{CB}^- \xrightarrow{k_4} CH_4^*$	$r_4 = k_4 [CH_4] [e_{CB}^-]$
$NO^* + SO_2^* + CH_4^* \xrightarrow{k_{r5}} Productos$	$r_5 = k_{r5} [NO^*] [SO_2^*] [CH_4^*]$

Donde * representa las moléculas quimisorbidas en el catalizador mediante los pares electrón-hueco, y los Productos abarcan tanto los mostrados en la reacción global como productos secundarios.

Para el modelado de nuestra reacción se tomaron en cuenta los siguientes pasos:

1. Activación del catalizador por radiación de longitud de onda adecuada, formando pares electrón-hueco.
2. Quimisorción entre las moléculas de metano (CH₄) y los electrones de la banda de conducción del catalizador (e_{CB}⁻) para comenzar el mecanismo de reacción (Wu *et al.*, 2015).
3. Quimisorción entre las moléculas de óxido nítrico (NO) y los huecos de la banda de valencia del catalizador (h_{VB}⁺) para comenzar el mecanismo de reacción (Wu *et al.*, 2015).
4. Quimisorción entre las moléculas de dióxido de azufre (SO₂) y los huecos de la banda de valencia del catalizador (h_{VB}⁺) para comenzar el mecanismo de reacción.

El modelo cinético que se propone para este caso tomó en cuenta los siguientes puntos:

- La velocidad de producción de los pares e_{CB}^-/h_{VB}^+ es proporcional a la velocidad volumétrica de absorción de energía del catalizador que, en nuestro caso, es igual a la energía acumulada.
- El reactor utilizado opera isotérmicamente, con isotropía de propiedades y con un flujo en estado estacionario.
- Las moléculas de óxido nítrico (NO) y dióxido de azufre (SO_2) presentan degradación únicamente por fotocatalisis y no por reacciones foto-inducidas.
- Se sigue la metodología de Langmuir-Hinshelwood y Hougen y Watson para la obtención del modelo cinético.

Suposiciones para simplificar los balances de masa:

1. La velocidad de reacción no está limitada por la concentración de TiO_2 , el cual se considera en exceso en la malla del sistema reaccionante, (ver Figura 18).
2. Es posible considerar un estado estacionario para las concentraciones de especies inestables, tales como las moléculas de NO^* , SO_2^* , CH_4^* , los huecos y los electrones dentro del espacio de reacción.
3. Las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del catalizador permanecen constantes durante el proceso.

Después del desarrollo de los balances de masa (Apéndice C), los modelos cinéticos de fotocatalisis que se obtuvieron en base a cada reactivo fueron:

$$-\frac{d[NO]}{dz} = \left(\frac{\rho_m}{u_z}\right) \cdot \frac{\kappa_1[NO]}{\kappa_2 \frac{[NO^*][SO_2^*][CH_4^*]}{[CH_4]} + \kappa_3[NO] + \kappa_4[SO_2]} \cdot \phi E_{ac}$$

$$-\frac{d[SO_2]}{dz} = \left(\frac{\rho_m}{u_z}\right) \cdot \frac{\kappa_5[NO]}{\kappa_2 \frac{[NO^*][SO_2^*][CH_4^*]}{[CH_4]} + \kappa_3[NO] + \kappa_4[SO_2]} \cdot \phi E_{ac}$$

$$-\frac{d[CH_4]}{dz} = \left(\frac{\rho_m}{u_z}\right) \cdot \frac{\kappa_6[CH_4]}{\kappa_7 \left[\frac{[NO^*][SO_2^*][CH_4^*]}{[NO]} \right] + \kappa_8[CH_4]} \cdot \phi E_{ac}$$

En donde se puede observar que la velocidad de degradación de cada reactivo se encuentra en función de los otros dos. Es decir, las tres ecuaciones de degradación deben resolverse simultáneamente.

Las expresiones anteriores describen cinéticas de degradación que siguen el modelo de Langmuir-Hinshelwood y Hougen y Watson. Las concentraciones de óxido nítrico, dióxido de azufre y metano quimisorbidos ($[NO^*]$, $[SO_2^*]$ y $[CH_4^*]$) son valores constantes en

un reactor que opera en estado estacionario y pueden determinarse mediante un balance de masa con la concentración que entra y sale del reactor. Además, aunque se trata de un sistema en fase gaseosa, las velocidades de degradación se mantienen expresadas en términos de concentración debido a que el método de análisis de los efluentes (cromatografía de gases) nos permite la determinación de este parámetro.

En todas las ecuaciones ρ_m representa la densidad de empaque de las partículas catalíticas, u_z es la velocidad de flujo del gas (flujo total/área transversal), κ_{1-8} representan las constantes cinéticas, E_{ac} es la energía acumulada dentro del reactor y ϕ es un factor que se agrega como determinante del porcentaje de energía acumulada que es realmente aprovechada por el fotocatalizador (factor de eficiencia). Este último parámetro considera las características ópticas del sistema reaccionante y del material catalítico que, aunque en el presente proyecto no se han determinado, es importante considerarlas en el modelo.

CÁLCULO DE LA ENERGÍA ACUMULADA (E_{ac}) PARA EL MODELO CINÉTICO

De los modelos fotocatalíticos que se obtuvieron en el apartado anterior se puede observar que el siguiente paso es el cálculo de la Energía Acumulada (E_{ac}).

Al no contar en este momento con las propiedades ópticas del fotocatalizador ni conocer los procesos de emisión, absorción y dispersión de la radiación en cada punto del medio de reacción, es decir, entre la pared interna del reactor y la superficie del material catalítico a usar, la propuesta se limitará a considerar que, la energía absorbida por el sólido (e_L) será igual a la energía emitida por la fuente de radiación y acumulada al atravesar las paredes del reactor. A ésta se le llamará energía acumulada (E_{ac}).

La energía acumulada es un valor que depende del tiempo de reacción y de la longitud de onda de cada fotón emitido por la fuente radiactiva. Ésta se puede definir como:

$$E_{ac} = \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt \quad (4.7 - 1)$$

$$E(t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{V_R} N A_L(\tau_\lambda) (2q_\lambda) d\lambda \quad (4.7 - 2)$$

Dónde:

- $V_R = \pi \cdot r_{iR}^2 \cdot l_R \rightarrow$ Es el volumen del reactor expresado en términos del radio interno (r_{iR}) y la longitud (l_R) del mismo.
- $N = \frac{\lambda}{h \cdot c \cdot N_A} \rightarrow$ Es un factor de conversión que indica la cantidad de energía que aportan los fotones a una longitud de onda (λ) específica. En esta expresión h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y N_A es el número de Avogadro.
- $A_L = 2\pi \cdot r_{eL} \cdot l_L \rightarrow$ Es el área lateral de la lámpara expresada en términos del radio externo (r_{eL}) y la longitud iluminada (l_L) de la misma.

- $\tau_\lambda \rightarrow$ Es la transmitancia de la pared del reactor al exponerse a una longitud de onda dada.
- $q_\lambda = f_\lambda q_o \rightarrow$ Es la potencia emisiva espectral de cada una de las lámparas [nótese que estamos considerando el uso de dos lámparas al agregar el factor 2 en la ecuación (4.7-2)], en donde f_λ es la fracción normalizada espectral de cada lámpara a una longitud de onda dada y q_o es la fuerza de emisión de las mismas (45 W/m²) (Ruiz, 2019).

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación (4.7-2) se obtiene:

$$E(t) = \frac{2A_L}{(V_R)(h \cdot c \cdot N_A)} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\lambda)(\tau_\lambda)(f_\lambda q_o) d\lambda \quad (4.7 - 3)$$

De la ecuación (4.7-3) se espera obtener unidades de moles de fotones por unidad de volumen y tiempo [Einstein por metro cúbico por segundo ($E/(m^3s)$)] (Apéndice D).

Además, se puede notar que tanto el volumen del reactor como el área lateral de las lámparas son valores constantes. Por lo tanto, se puede calcular cada uno de ellos y, al igual que las demás constantes, sustituirlos en la ecuación (4.7-3):

$$E(t) = 360.6684 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\lambda)(\tau_\lambda)(f_\lambda q_o) d\lambda \quad (4.7 - 4)$$

Para poder realizar el cálculo de la integral mostrada en la expresión anterior, es necesario conocer los valores de la transmitancia de la pared del reactor (τ_λ) y de la fracción normalizada espectral de la lámpara (f_λ) para cada una de las longitudes de onda que se encuentran dentro de un rango espectral que va desde λ_1 (245 nm) hasta λ_2 (260 nm). Estos límites de integración se definieron de acuerdo a la longitud de onda característica de nuestras lámparas que es de 254 nm.

En la Tabla 23 se muestran los valores de τ_λ y f_λ , desde $\lambda_1 = 245 \text{ nm}$ hasta $\lambda_2 = 260 \text{ nm}$, que se obtuvieron a partir de gráficos originales analizados y adecuados con *Engauge Digitizer (ED)* (Apéndice D).

Una vez conocidos los valores anteriores tenemos la información completa para evaluar numéricamente la integral de la ecuación (4.7-4):

$$E(t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (360.6684)(\lambda)(\tau_\lambda)(f_\lambda q_o) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(t)_\lambda d\lambda \quad (4.7 - 5)$$

Nótese que se ha incorporado nuevamente el factor constante (360.6684) al interior de la integral, esto con la finalidad de hacer que cada valor obtenido de $E(t)_\lambda$ tenga las unidades deseadas y analizadas en el Apéndice D ($\frac{E}{m^3 \cdot s}$).

Tabla 23. Parámetros calculados para cada longitud de onda, desde $\lambda_1=245$ nm (2.45×10^{-7} m) hasta $\lambda_2=260$ nm (2.60×10^{-7} m).

Longitud de onda, λ (m)	Fracción normalizada espectral, f_λ .	Transmitancia, τ_λ .	Potencia emisiva espectral, $q_\lambda=f_\lambda \cdot q_0$, (W/m^2)	$E(t)_\lambda$ (E/m^3s)
2.45E-07	0.0029	0.8369	0.1305	9.6507E-06
2.46E-07	0.003	0.8395	0.1350	1.0035E-05
2.46E-07	0.0031	0.8422	0.1395	1.0424E-05
2.47E-07	0.0031	0.8454	0.1395	1.0485E-05
2.47E-07	0.0032	0.8487	0.1440	1.0887E-05
2.48E-07	0.0033	0.8503	0.1485	1.1272E-05
2.48E-07	0.0034	0.8517	0.1530	1.1656E-05
2.49E-07	0.0034	0.853	0.1530	1.1697E-05
2.49E-07	0.0036	0.8547	0.1620	1.2435E-05
2.50E-07	0.004	0.8564	0.1800	1.3872E-05
2.50E-07	0.0044	0.858	0.1980	1.5318E-05
2.51E-07	0.0054	0.8597	0.2430	1.8874E-05
2.51E-07	0.1425	0.8613	6.4125	4.9999E-04
2.52E-07	0.2851	0.8629	12.8295	1.0042E-03
2.52E-07	0.4532	0.8644	20.3940	1.6022E-03
2.53E-07	0.6703	0.8657	30.1635	2.3780E-03
2.53E-07	0.9782	0.8671	44.0190	3.4829E-03
2.54E-07	0.9183	0.8687	41.3235	3.2821E-03
2.54E-07	0.7581	0.8703	34.1145	2.7199E-03
2.55E-07	0.6589	0.8719	29.6505	2.3730E-03
2.55E-07	0.5182	0.8734	23.3190	1.8731E-03
2.56E-07	0.3989	0.875	17.9505	1.4474E-03
2.56E-07	0.2569	0.8767	11.5605	9.3578E-04
2.57E-07	0.1165	0.8784	5.2425	4.2602E-04
2.57E-07	0.0091	0.8802	0.4095	3.3410E-05
2.58E-07	0.0044	0.881	0.1980	1.6200E-05
2.58E-07	0.0037	0.8817	0.1665	1.3660E-05
2.59E-07	0.0032	0.8825	0.1440	1.1848E-05
2.59E-07	0.0032	0.8828	0.1440	1.1875E-05
2.60E-07	0.0032	0.8832	0.1440	1.1903E-05
2.60E-07	0.002	0.8836	0.0900	7.4573E-06

En la Tabla 23 se muestra la cantidad de energía ($E(t)_\lambda$) que llega desde la fuente de luz hasta el sistema de reacción, a cada longitud de onda irradiada por la lámpara (Figura 57).

La función mostrada en la Figura 61 debe ser integrada para conocer la cantidad de energía total que llegará al sistema reaccionante, tomando en consideración que el resultado obtenido de esta integral aún estará en función del tiempo de reacción.

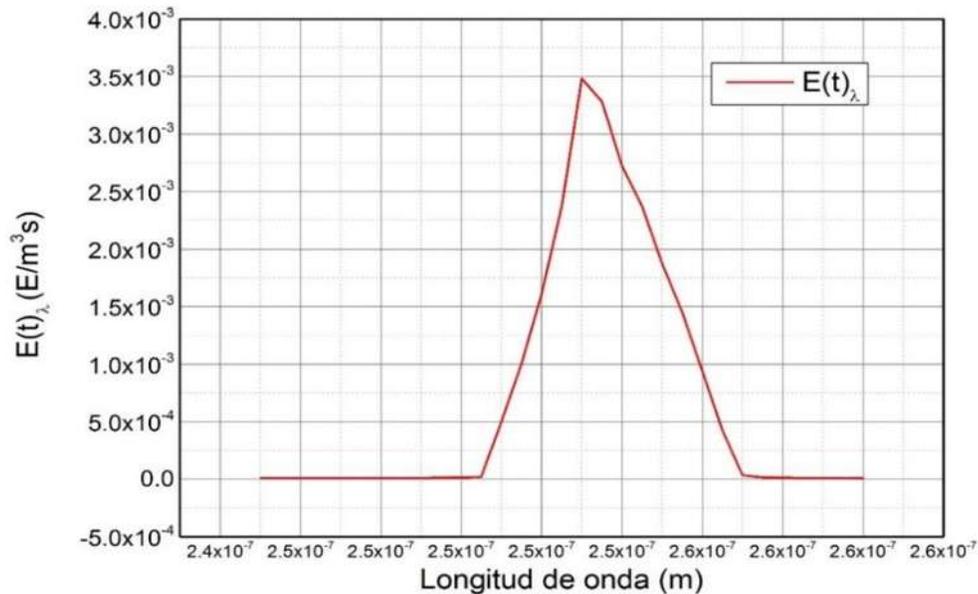


Figura 57. Energía que llega al sistema reaccionante con cada longitud de onda, desde 245 nm (2.45×10^{-7} m) hasta 260 nm (2.60×10^{-7} m).

La integral $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(t) d\lambda$ de la ecuación 4.7-5, fue evaluada numéricamente mediante la *Regla Trapezoidal de Integración* en Excel, la *Regla de Simpson 1/3* en Excel y mediante la función interconstruida *trapz* en Matlab. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

MÉTODO	INTEGRAL $\left(\frac{E}{m^3 \cdot s}\right)$
<i>Regla trapezoidal</i>	1.1135×10^{-11}
<i>Regla de Simpson 1/3</i>	1.1099×10^{-11}
<i>Función trapz de Matlab</i>	1.1134×10^{-11}

Como podemos observar, el valor obtenido con la función interconstruida *trapz* de Matlab, es prácticamente el mismo que se obtuvo mediante el programa *Regla Trapezoidal* de Excel. Por lo tanto, como conclusión de los tres métodos de integración aplicados, podemos decir que el resultado final de la ecuación 4.7-5 es:

$$E(t) = \int_{\lambda_1=2.45 \times 10^{-7} \text{ m}}^{\lambda_2=2.60 \times 10^{-7} \text{ m}} E(t)_\lambda d\lambda = 1.1134 \times 10^{-11} \frac{E}{m^3 \cdot s}$$

Al contar con el valor escalar de $E(t)$, ahora es posible resolver la integral de la ecuación (4.7-1) que ayudará a conocer el valor total de Energía Acumulada desde un tiempo 0 hasta las 5 horas de operación continua del reactor, en intervalos de 30 minutos:

$$E_{ac} = \int_{t_1}^{t_2} E(t) dt = E(t) \cdot (t_2 - t_1) \quad (4.7 - 1)$$

A continuación, se presenta un único cálculo demostrativo para la resolución de la integral anterior.

$$\int_{t_1=0 \text{ min}}^{t_2=30 \text{ min}} E(t)dt = \left(1.1134 \times 10^{-11} \frac{E}{m^3 \cdot s}\right) (30) \text{ min} \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right) = 2.0041 \times 10^{-8} \frac{E}{m^3}$$

En la Tabla 24, se muestran los resultados completos de forma tabular y en la Figura 58 se observa el comportamiento de la Energía Acumulada desde los 0 hasta los 300 min (5 hrs) de operación del reactor (recordar que son datos obtenidos de manera teórica).

Tabla 24. Energía acumulada desde los 0 hasta los 300 min de operación del reactor.

Tiempo (min)	Tiempo (s)	Energía acumulada (E/m ³)
0	0	0.0000E+00
30	1800	2.0041E-08
60	3600	4.0082E-08
90	5400	6.0124E-08
120	7200	8.0165E-08
150	9000	1.0021E-07
180	10800	1.2025E-07
210	12600	1.4029E-07
240	14400	1.6033E-07
270	16200	1.8037E-07
300	18000	2.0041E-07

Con el cálculo y análisis de la Energía Acumulada se puede determinar la cantidad de moles de fotones o la cantidad de radiación que llega al interior del reactor en un tiempo determinado y que, en nuestro caso, se considera que está disponible en su totalidad ($\phi = 1$) para ser absorbida por los sólidos fotocatalíticos. Sin embargo, se debe tener presente que en este modelo no se están tomando en cuenta los fenómenos de absorción, emisión y dispersión de fotones a través del catalizador ni a través del medio participativo, y es por esto que los datos generados a partir de la ecuación propuesta se pueden encontrar *sobrevalorados*.

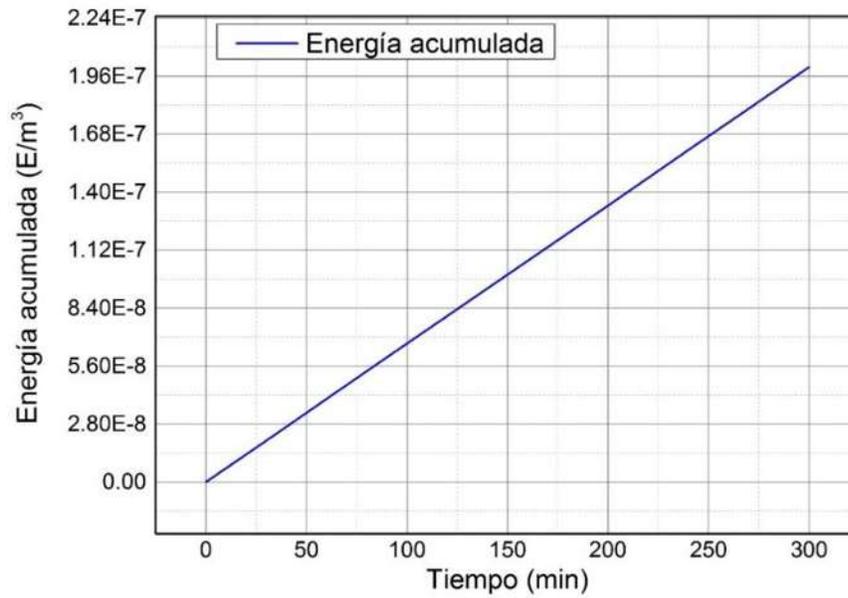


Figura 58. Energía acumulada desde los 0 hasta los 300 min de operación del reactor.

Para poder realizar un análisis más cercano a la realidad, se deben calcular las propiedades ópticas del material catalítico y del medio de reacción. Los coeficientes de absorción, dispersión, extinción y la función de fase son los parámetros que se requieren para lograr lo anterior (Bandala *et al.*, 2004).

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De los ocho soportes sintetizados, se descartaron (para su uso en los sistemas de reacción) aquellos en los que no se realizó la adición de agua durante su formación. Lo anterior debido a la posibilidad de que la estructura morfológica de estos materiales y/o la falta de arrastre por agua durante su tratamiento térmico, estén creando un déficit en la liberación del surfactante, haciendo que éste permanezca dentro del material de forma calcinada, provocando su oscurecimiento y desfavoreciendo su actividad catalítica.

Durante la síntesis de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos se observó una mínima variación de pH con respecto a la acidez-basicidad reportada durante la síntesis de sus soportes homólogos. Los catalizadores metálicos no presentaron ningún tipo de separación de fases y al haberse formado adicionando una solución de hidrólisis, tampoco presentaron oscurecimiento de su estructura después del tratamiento térmico. Además, estos sólidos mostraron una distribución de sus componentes visualmente homogénea (superficie y centro de los cristales), característica que posteriormente, y analizando los resultados de la degradación fotocatalítica, fue descartada.

El análisis TGA de los materiales a base de titania-sílice brindó la información necesaria para establecer las etapas del tratamiento térmico tanto de los soportes como de los catalizadores. Los datos y las gráficas de pérdida de peso en función de la temperatura también ayudaron a determinar el porcentaje de peso no liberado de los soportes sintetizados sin agua.

Por otro lado, con el análisis DRX de los soportes, catalizadores bimetálicos y catalizadores trimetálicos se logró observar la naturaleza amorfa del soporte a base de sílice. En la mayoría de los difractogramas, las señales debidas al TiO_2 y a las fases cristalinas MoO_3 y WO_3 fueron nulas o bastante tenues, lo cual señaló la posibilidad de una alta dispersión de estas fases en la sílice, su presencia en condición amorfa, su naturaleza cristalina con tamaño de cristal inferior a los 3-5 nm, o bien, su parcial encapsulamiento en dentro de la sílice.

La Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis ayudó a identificar las especies presentes tanto en los soportes como en los catalizadores, determinando la coordinación de sus iones y las ligaduras con transferencia de carga en sus enlaces. Además, con esta técnica

también se logró calcular la energía de *band gap* de todos los materiales, y se demostró que este valor disminuye progresivamente en los sólidos con la incorporación de los metales. El catalizador trimetálico NiWMo/Ti-Si sintetizado en un medio ácido y secado en horno, fue el que presentó la menor energía de banda prohibida E_{BG} (2.311 eV).

Con la Espectroscopía Raman se logró identificar las especies presentes en la superficie de los soportes y catalizadores, las cuales incluyeron SiO_2 , TiO_2 en sus fases anatasa y rutilo, especies de W y Mo, y finalmente, especies de Ni. Sin embargo, también se demostró la capacidad fluorescente de las muestras, lo cual logró enmascarar parcialmente las señales.

Con la técnica de fisisorción de nitrógeno se logró calcular el área superficial específica (ASE), el volumen de poro, la distribución de tamaño y el tamaño de poro tanto de soportes como de catalizadores. Con el análisis de los resultados se demostró que la síntesis de los materiales en un medio ácido favorece, aunque en muy poca medida, la formación de microporos. Durante el análisis de los soportes se encontró que para los sintetizados en medio ácido se presentó una mayor ASE al secarse en rotavapor que en horno, mientras que para los sintetizados en medio básico, se presentó una mayor ASE al secarse en horno que en rotavapor; el mismo comportamiento se repitió con los catalizadores bimetálicos; sin embargo, para los catalizadores trimetálicos, se presentó una mayor ASE en los sólidos que fueron secados en rotavapor que en los secados en horno, independientemente del medio (ácido o básico) en el que fueron sintetizados.

Los materiales en los que se generó una mayor área superficial específica de acuerdo a su ruta de síntesis, fueron el soporte y catalizador trimetálico A-R (sintetizados en medio ácido y secados en rotavapor), con valores de 460.107 y 275.027 m^2/g respectivamente. Además, con la utilización de un agente director de estructura neutro como lo es el Pluronic P-123, se logró obtener valores de tamaño de poro externo en el rango de 6.5 a 7.5 nm, sin tener que sacrificar área superficial específica como en el caso de los materiales que no utilizan un agente estructurante.

Por otro lado, gracias al análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue posible corroborar la poca presencia de las especies activas $Mo(W)S_2$ en el material sulfurado NiWMo-A-H. Además, con la comparación de las micrografías de los catalizadores en estado óxido, se pudo observar que el material sintetizado en medio ácido y secado en horno (A-H) presenta una estructura mayormente definida, con tamaños de partícula que oscilan alrededor de los 10 nm; mientras que el sólido sintetizado en un medio básico y secado en rotavapor (B-R) presenta una estructura altamente amorfa y difícil de interpretar mediante esta técnica.

De la primera reacción analizada, que fue la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno, se observó que la actividad de los catalizadores propuestos fue prácticamente nula, con lo

que se demostró que la incorporación *in situ* de las especies activas durante el proceso de formación de los materiales, su medio de síntesis y/o su tipo de secado, finalmente desfavorecieron la actividad catalítica de los sólidos en esta reacción particular.

Lo anterior pudo deberse a que las variables mencionadas anteriormente, principalmente la incorporación *in situ* de los metales, pudieron haber generado: 1) una mayor resistencia de los óxidos a ser sulfurados, o bien, 2) que las especies activas se encontraran mayoritariamente dispersas al interior de las paredes del material y no sobre la superficie.

Del segundo medio de reacción, el cual fue la Fotodegradación de Rodamina-B, se determinó que no hubo una relación directa entre la actividad catalítica de los materiales con su respectiva área superficial o su energía E_{BG} . Sin embargo, se determinó que los materiales sintetizados en un medio básico generaron una mayor degradación del colorante. Además, mientras que para un secado en rotavapor el material más activo fue el catalizador trimetálico Ni-WMo/Ti-Si; para un secado en horno, el catalizador más activo fue el material bimetálico WMo/Ti-Si, presentando conversiones de RB de 85.0755% y 76.2493%, respectivamente.

Finalmente, en base a la reacción y a los datos del reactor de laboratorio propuestos para la foto-RCS de NO_x y SO_x, se logró establecer el modelo cinético del sistema, el cual se conformó por tres ecuaciones que describen la degradación de cada reactivo en un reactor del tipo RFP. Aunque la resolución de este sistema de ecuaciones no es una tarea sencilla, se logró calcular el término de energía acumulada (E_{ac}) que aparece en cada una de ellas y que representa la cantidad de moles de fotones, o bien, la cantidad de radiación que logrará atravesar las paredes del reactor y llegar hasta los fotocatalizadores para activarlos.

5.2 CONCLUSIÓN

En base a los resultados señalados en las secciones de caracterización y aplicación de los materiales, así como en la anterior discusión de resultados, podemos concluir que la incorporación de los metales durante el proceso de síntesis de los sólidos ayudó significativamente a la disminución de la energía de banda prohibida de los catalizadores, convirtiéndolos en una herramienta potencial para su aplicación en medios fotocatalíticos de reacción; sin embargo, este tipo de incorporación también contribuyó a la obtención de sólidos con estructura altamente amorfa y que presentan una mayor resistencia a ser sulfurados.

Lo anterior señala el cumplimiento parcial de nuestra hipótesis, por lo que, en la siguiente sección, se presentan algunas de las perspectivas que se establecen para la mejora de estas áreas de oportunidad.

5.3 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Como se ha mencionado anteriormente, una de las posibles causas del bajo rendimiento de los catalizadores durante la hidrodesulfuración, puede ser la resistencia de los óxidos a ser sulfurados. Sin embargo, lo anterior podría solucionarse mediante la incorporación de aditivos que modifiquen la fuerza de interacción entre las especies metálicas y el soporte del material; con lo cual se buscaría mejorar la reducción, sulfuración y posterior actividad de las especies activas. Esta práctica ya se ha llevado a cabo en distintos trabajos, tal es el caso de De los Reyes Heredia, quien en el año 2010 modificó con galio la estructura de su soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), logrando transformar positivamente la interacción de la alúmina con las especies WO_x y NiO_x , generando más especies NiWS de *Tipo II* (de menor interacción con el soporte), que finalmente favorecieron la DSD en la HDS de DBT. Otra estrategia para incrementar la actividad de los catalizadores de HDS se basa en utilizar aditivos que ayuden a dispersar las fases activas, o agentes quelantes que retrasen la sulfuración del promotor para lograr que ésta se lleve a cabo cuando la fase principal, $(\text{Metal})\text{S}_2$, ya se haya formado. De esta manera es posible disminuir la formación de fases segregadas de sulfuro de promotor y lograr una mayor decoración de los bordes de los cristales de $(\text{Metal})\text{S}_2$ con el Ni para formar lo que se conoce como la fase mixta $(\text{Promotor})\text{MetalS}$, que es la fase activa en la hidrodesulfuración (Lauritsen *et al.*, 2004). Entre los aditivos más utilizados para incrementar la actividad de los catalizadores de HDS se encuentran el ácido cítrico (Escobar *et al.*, 2008; Rinaldi *et al.*, 2010; Villarreal *et al.*, 2016), el ácido málico, el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y el CyDTA (ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético) (Vázquez, 2018).
- Durante la Fotodegradación de la Rodamina-B, se corroboró que existe una falta de homogeneidad en la estructura de los catalizadores que se pusieron a prueba. Sin embargo, para alcanzar materiales más homogéneos es posible modificar la reacción de síntesis de los mismos; durante la incorporación de la solución de hidrólisis en el *sol* se observó una formación de *gel* mayoritariamente desordenada, este paso, que podría estar generando la falta de uniformidad en los sólidos, puede modificarse en cantidad o velocidad de adición para mejorar las propiedades estructurales de los materiales.
- Una perspectiva más para complementar el presente proyecto, es el establecimiento del mecanismo de degradación fotocatalítica que ha tenido la Rodamina-B. La mayoría de los estudios aseveran que los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) son los principales causantes de la actividad fotocatalítica en medios acuosos

(Jaeger & Bard, 1979); sin embargo, investigaciones más recientes han demostrado que los procesos de fotocatalisis no se generan únicamente con ayuda de este radical, sino que radicales como el peróxido (H_2O_2), el superóxido ($\text{O} \cdot^-$) y los huecos (h_{VB}^+) también intervienen en tal proceso, y que su correcta identificación permite establecer el mecanismo de degradación del sistema. Las investigaciones con base en el estudio de los “scavengers” o secuestradores de especies, permiten conocer cuál(es) de los radicales mencionados anteriormente se genera durante las pruebas de fotocatalisis; esto se logra adicionando sustancias o reactivos durante la reacción, los cuales actúan de manera selectiva identificando y aislando las especies de interés (h_{VB}^+ , $\text{O} \cdot^-$, H_2O_2 y $\text{OH} \cdot$). Los principales aditivos empleados para este fin son: yoduro de potasio, que identifica los huecos h_{VB}^+ ; isopropanol o acetonitrilo como solvente, que identifica los radicales $\text{OH} \cdot$; benzoquinona, que identifica los radicales superóxido $\text{O} \cdot^-$ y la catalasa, que identifica las especies de peróxido H_2O_2 (Palominos *et al.*, 2008; Giraldo *et al.*, 2010).

- Finalmente, se ha determinado que la diferencia en la fotoactividad de los materiales no es fácilmente atribuible a alguna de las características morfológicas o fisicoquímicas que se han analizado hasta el momento. Sin embargo, una de las tareas pendientes para un mejor entendimiento de la actividad que presentan los catalizadores de este proyecto, es el análisis de las propiedades ópticas de los mismos, con las cuales se pueden definir los procesos de emisión, absorción, dispersión, reflectancia y transmitancia que presenta cada uno de ellos, y que en conjunto podrían explicar el comportamiento fotocatalítico de los sólidos. Los coeficientes de absorción, dispersión, extinción y la función de fase son los parámetros que se requieren calcular para lograr lo anterior (Bandala *et al.*, 2004).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allinger, N., & Cava, M. (1984). *Química Orgánica*, Editorial Reverté
- Alonso Pérez, M. O. (2014). *Desarrollo de catalizadores de NiMoW/Ti-SBA-16 y su aplicación en remoción de azufre en la HDS de DBT* (Master's thesis, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).
- ALVARADO ROLON, O. S. C. A. R. (2014). *Modelado Matemático Y Simulación De Un Reactor Fotocatalítico Para La Oxidación Selectiva De Alcohol Bencílico* (Master's thesis, Universidad Autónoma del Estado de México).
- Alvarado Rolón, O., & ALVARADO ROLON, O. S. C. A. R. (2018). *Estudio Multifactorial y simulación de la degradación fotocatalítica de un fármaco* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma del Estado de México).
- Alvarez-Amparán, M. A., & Cedeño-Caero, L. (2012). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con VOx/ZrO₂-Al₂O₃. *Revista mexicana de ingeniería química*, *11*(3), 431-438.
- Amtout, A., & Leonelli, R. (1995). Optical properties of rutile near its fundamental band gap. *Physical Review B*, *51*(11), 6842.
- Anderson, C., & Bard, A. J. (1997). Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, *101*(14), 2611-2616.
- Anpo, M., & Takeuchi, M. (2003). The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of catalysis*, *216*(1-2), 505-516.
- Arpac, E. R. T. U. Ğ. R. U. L., Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., & Sayılkan, H. (2007). Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights. *Journal of Hazardous Materials*, *140*(1-2), 69-74.
- Arsov, L. D., Kormann, C., & Plieth, W. (1991). Electrochemical synthesis and in situ Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide. *Journal of Raman spectroscopy*, *22*(10), 573-575.
- Asahi, R., Taga, Y., Mannstadt, W., & Freeman, A. J. (2000). Electronic and optical properties of anatase TiO₂. *Physical Review B*, *61*(11), 7459.
- Ashcroft, N. W. (1976). ND Mermin Solid State Physics Saunders College. *Philadelphia, PA, USA*.
- Atasanova, P., & Tabakova, T. (1997). Vladov Ch., Halachov T. y Lopez Agudo A. *Appl. Catal. A*, *161*, 105.
- Atik, M., De Lima Neto, P., Avaca, L. A., Aegerter, M. A., & Zarzycki, J. (1994). Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings.

- Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., & Yurdakal, S. (2012). Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 224-245.
- Avilés García, O. (2018). Titania mesoporosa dopada con W, Mo Y W-Mo: síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica.
- Ayral, C., Lebigue, C. J., Stüber, F., Wilhelm, A. M., & Delmas, H. (2010). Catalytic wet air oxidation of phenolic compounds and mixtures over activated carbon: Conversion, mineralization, and catalyst stability. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(21), 10707-10714.
- Babou, F., Coudurier, G., & Vedrine, J. C. (1995). Acidic properties of sulfated zirconia: an infrared spectroscopic study. *Journal of Catalysis*, 152(2), 341-349.
- Bai, S., Li, H., Guan, Y., & Jiang, S. (2011). The enhanced photocatalytic activity of CdS/TiO₂ nanocomposites by controlling CdS dispersion on TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, 257(15), 6406-6409.
- Bandala, E. R., Arancibia-Bulnes, C. A., Orozco, S. L., & Estrada, C. A. (2004). Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. *Solar energy*, 77(5), 503-512.
- Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'shea, K. E., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15), 2543-2554.
- Barba, V. P., Selvaratnam, B., Thangarasu, P., & Koodali, R. T. (2021). How porous periodicity of mesoporous materials like TiO₂-SBA-15-10 encourages photocatalytic degradation of rhodamine B: a comparative study with aperiodic TiO₂-SiO₂-aerogel-10. *Journal of Nanoparticle Research*, 23, 1-19.
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., & de Rio Amador, E. (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37-60.
- Becerra-Hernández, J. S., Gómez-Bernal, H., Navarro-Amador, J. F., & Cedeño-Caero, L. (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de V₂O₅. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 301-310.
- Bedjanian, Y., & El Zein, A. (2012). Interaction of NO₂ with TiO₂ surface under UV irradiation: products study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(7), 1758-1764.
- Berrier, E., Zoller, C., Beclin, F., Turrell, S., Bouazaoui, M., & Capoen, B. (2005). Microstructures and structural properties of sol-gel silica foams. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(48), 22799-22807.

- Berteau, P., & Delmon, B. (1989). Modified aluminas: relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. *Catalysis Today*, 5(2), 121-137.
- Berzelius, J., & Och, Å. O. F. I. F. (1835). Kemi.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kikhtyanin, O., & Kubička, D. (2018). Refinery co-processing of renewable feeds. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 29-64.
- Bielan, Z., Dudziak, S., Sulowska, A., Pelczarski, D., Ryl, J., & Zielińska-Jurek, A. (2020). Preparation and characterization of defective TiO₂. The effect of the reaction environment on titanium vacancies formation. *Materials*, 13(12), 2763.
- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., & Tsiridis, V. (2006). Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous materials*, 136(1), 85-94.
- Bouzaida, I., Ferronato, C., Chovelon, J. M., Rammah, M. E., & Herrmann, J. M. (2004). Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168(1-2), 23-30.
- Brito, J. L., Severino, F., Delgado, N. N., & Laine, J. (1998). HDS activity of carbon supported Ni-Mo catalysts derived from thiomolybdate complexes. *Applied Catalysis A: General*, 173(2), 193-199.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Cant, N. W., & Cole, J. R. (1992). Photocatalysis of the reaction between ammonia and nitric oxide on TiO₂ surfaces. *Journal of CATALYSIS*, 134(1), 317-330.
- Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J., & Suib, S. L. (1999). Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO₂ photocatalysts. *Journal of catalysis*, 188(1), 48-57.
- Carbajal, J. B. R. (2012). *Reconocimiento de picos y eliminación de ruidos de espectros Raman de muestras químicas y biológicas* (Doctoral dissertation, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica).
- Carballo, L. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. *Bogotá, Colombia: Universidad Nacional*.
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Prog. Solid State Chem. *Prog. Solid State Chem*, 32, 33-177.
- Cassar, L. (2004). Photocatalysis of cementitious materials: clean buildings and clean air. *Mrs Bulletin*, 29(5), 328-331.
- Cervantes Gaxiola, M. E. (2013). *DESARROLLO DE CATALIZADORES NiMoW, NiMo Y NiW SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Al-Ti-Mg DESTINADOS A LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO: EXPERIMENTACIÓN Y SIMULACIÓN MOLECULAR POR LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD* (Doctoral dissertation, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).

- Cervantes-Gaxiola, M. E., Arroyo-Albiter, M., Pérez-Larios, A., Balbuena, P. B., & Espino Valencia, J. (2013). Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel*, *113*, 733-743.
- Chang, R. (2002). COLLEGE, W. *Química general*.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, *107*(7), 2891-2959.
- Chou, Y. C., & Ku, Y. (2013). Preparation of high-aspect-ratio TiO₂ nanotube arrays for the photocatalytic reduction of NO in air streams. *Chemical engineering journal*, *225*, 734-743.
- Cirpan, A., Ding, L., & Karasz, F. E. (2005). Optical and electroluminescent properties of polyfluorene copolymers and their blends. *Polymer*, *46*(3), 811-817.
- Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C., Navío, J. A., Kubacka, A., & Fernández-García, M. (2010). Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *320*(1-2), 14-18.
- Coria Aguilar, M. G., & Romero Romero, R. (2013). *Preparación de catalizadores de potasio por el método de deposición-precipitación con urea soportados en zeolita faujasita*. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química.
- Coria, I. D., Carattoli, O. (2010). *Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina* [en línea]. *Energieia*, *8*(8), 2010. Recuperado de <https://repositorio.uca.edu.ar/handle/123456789/5828>
- Cotana, F., Rossi, F., & Urbani, M. (2007). Study of water photolysis for hydrogen production. In *3rd International green energy conference* (pp. 3-8).
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *52*(10), 3581-3599.
- Daniel, M. F., Desbat, B., Lassegues, J. C., Gerand, B., & Figlarz, M. (1987). Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates. *Journal of solid state chemistry*, *67*(2), 235-247.
- Danyliuk, N., Tatarchuk, T., & Shyichuk, A. (2020). Estimation of photocatalytic degradation rate using smartphone based analysis. *Physics and Chemistry of Solid State*, *21*(4), 727-736.
- De Broglie, L. (1977). A tentative theory of light quanta. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, *122*(4), 562-571.
- De la Fuente Maldonado, N., Hernández Ramírez, E., Chen, L., & Wang, J. A. (2016). Síntesis y medición de acidez superficial de catalizadores soportados en SBA-15.
- De Lasa, H. I., Serrano, B., & Salaices, M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering* (Vol. 590). New York: Springer.

- De los Reyes Heredia, J. A. (2010). Efecto del soporte Ga-Al₂O₃ en catalizadores WS₂ y NiWS para hidrodesulfuración.
- De Los Reyes, J. A. (2007). Ruthenium sulfide supported on alumina as hydrotreating catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 322, 106-112.
- Deng, X. Q., Zhu, B., Li, X. S., Liu, J. L., Zhu, X., & Zhu, A. M. (2016). Visible-light photocatalytic oxidation of CO over plasmonic Au/TiO₂: Unusual features of oxygen plasma activation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 48-55.
- Earnest, C. M. (Ed.). (1988). *Compositional analysis by thermogravimetry* (Vol. 997). ASTM International.
- Escobar, J., Barrera, M. C., De los Reyes, J. A., Toledo, J. A., Santes, V., & Colín, J. A. (2008). Effect of chelating ligands on Ni-Mo impregnation over wide-pore ZrO₂-TiO₂. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 287(1-2), 33-40.
- Espectrómetros De México. (Octubre 20, 2020). *¿Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria?* Espectrometría. Recuperado de <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/>
- ESTRADA DUQUE, M. R. (2017). *Efecto del boro sobre la acidez en catalizadores de dióxido de titanio* (Master's thesis, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero).
- Faungnawakij, K., & Suriye, K. (2013). *New and Future Developments in Catalysis: Chapter 4. Current Catalytic Processes with Hybrid Materials and Composites for Heterogeneous Catalysis*. Elsevier Inc. Chapters.
- Fernández Ibáñez, P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas.
- Fernández Rodríguez, C. (2015). *Actividad de fotocatalizadores basados en TiO₂ y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas* (Doctoral dissertation).
- Forgacs, E., Cserháti, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93(1), 341-357.
- FRANCO, C. (2000). Alexander y ORTIZ, Natalia. Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingeniería. *Revista facultad de ingenierías. Universidad de Antioquía. Medellín, departamento de Ingeniería química*.
- Franco, L. M. (2006). Degradación del (2, 2 estilbeno disulfonato, 4, 4 bis ((4 anilino 6 morfolino-s triazinil) amino)-, por fotocatalisis. *Scientia et technica*, 3(32), 407-412.
- Frank, S. N., & Bard, A. J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1), 303-304.

- Frank, S. N., & Bard, A. J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The journal of physical chemistry*, *81*(15), 1484-1488.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, *238*(5358), 37-38.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, *1*(1), 1-21.
- Galeano, L., Navío, J. A., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2013). Preparación de sistemas Óxido de titanio/Óxido de silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el método solvotérmico para aplicaciones en fotocatalisis. *Información tecnológica*, *24*(5), 81-92.
- Galeener, F. L., Barrio, R. A., Martinez, E., & Elliott, R. J. (1984). Vibrational decoupling of rings in amorphous solids. *Physical review letters*, *53*(25), 2429.
- Galindo, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2001). Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, *45*(6-7), 997-1005.
- Gallegos Hernández, A. Y. (2020). *SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiMoW Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO* (Doctoral dissertation, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica).
- García Pérez, U. M., & Martínez de la Cruz, A. (2010). Síntesis por coprecipitación de BiVO₄ y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B. *Ingenierías*, *13*(46), 8-15.
- García-Alamilla, R., Hernández-Enríquez, J. M., Cortez-Lajas, L. A., Aragón-Silva, M. R., García-Alamilla, P., & Robles-Andrade, S. (2010). EVALUACIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL DE ÓXIDOS DE CIRCONIO MODIFICADOS CON TUNGSTENO Y MOLIBDENO. *Revista Boliviana de Química*, *27*(1), 1-6.
- Gatou, M. A., Fiorentis, E., Lagopati, N., & Pavlatou, E. A. (2023). Photodegradation of Rhodamine B and Phenol Using TiO₂/SiO₂ Composite Nanoparticles: A Comparative Study. *Water*, *15*(15), 2773.
- Geldis Mendoza, M. E. (2008). *CATALIZADORES MÁSICOS TRIMETÁLICOS DE NiWMo: INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE W:Mo Y EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN CONJUNTA HDS-HDN* (Master's thesis, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).
- Gelves, E. P., Ordóñez, S. M. B., Loza, J. O., & Vélez, A. R. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA*, *10*(19), 123-132.
- Giraldo, A. L., Penuela, G. A., Torres-Palma, R. A., Pino, N. J., Palominos, R. A., & Mansilla, H. D. (2010). Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. *Water research*, *44*(18), 5158-5167.

- Giraldo, L. F. G., Franco, E. A. M., & Arango, J. J. S. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1), 83-92.
- Gochi Ponce, Y. (2004). *PREPARACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS Ni-Mo-W TIPO NEBULA Y SOPORTADOS PARA LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT* (Master's thesis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.).
- Gómez Orozco, S. Y. (2014). *Remoción de azufre en la HDS de DBT mediante catalizadores de NiMoW en SBA-15 pura y modificada con Ti* (Master's thesis, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).
- Gómez, L. (2000). Fotooxidación de vertidos químicos. *Ingeniería química*, (371), 211-216.
- Gonçalves, J. E., Castro, S. C., Ramos, A. Y., Alves, M. C., & Gushikem, Y. (2001). X-ray absorption and XPS study of titanium mixed oxides synthesized by the sol-gel method. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 114, 307-311.
- Gong, X. Q., & Selloni, A. (2007). First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO₂ surfaces. *Physical review B*, 76(23), 235307.
- González García, J. (2018). *Estudio de catalizadores de WO₃ y MoO₃ soportados en SBA-15 para la desulfuración oxidativa de un diesel modelo*. (Doctoral dissertation, Instituto Politécnico Nacional de México).
- Goodhew, P. J., & Humphreys, J. (2000). *Electron microscopy and analysis*. CRC press.
- Gora, A., Toepfer, B., Puddu, V., & Puma, G. L. (2006). Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: reaction kinetics analysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1-2), 1-10.
- Gray, H. B. (1970). *Electrones y enlaces químicos*. Reverté.
- Gross, J., Reichenauer, G., & Fricke, J. (1988). Mechanical properties of SiO₂ aerogels. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 21(9), 1447.
- Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun, Y., Sun, B., & Hu, Q. (2012). Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: a review. *Journal of Hazardous materials*, 215, 1-16.
- Guerrero, R. G., Ramirez, M. A. H., Ramírez, J. D. A., Barranco, P. G., Vásquez, S. L. G., Valenzuela, J. E. M., ... & Ferriño, P. C. E. (2019). Síntesis y caracterización de matrices de sílice porosa por el método sol-gel para soporte de fármacos. *Revista de Ciencias Farmacéuticas y Biomedicina (ISSN: 2448-8380)*, 2(1), 10-21.
- Guiance, S. H. (2016). Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ y O₂ a altas temperaturas. *Investigación Joven*, 3(1).
- Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T. A., Nayak, A., Agarwal, S., & Sikarwar, S. (2012). Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials science and engineering: C*, 32(1), 12-17.

- Gutiérrez Díaz, M. S. (2015). *CATALIZADORES NiMoW SOPORTADOS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS EVALUADOS EN LA HDS DEL DBT: INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS* (Master's thesis, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).
- Haggerty, J. E., Schelhas, L. T., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Garten, L. M., Sun, W., ... & Tate, J. (2017). High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific reports*, 7(1), 15232.
- Haghighi, P., Alijani, S., Bazyari, A., & Thompson, L. T. (2022). Visible light dye degradation over fluorinated mesoporous TiO₂– WO₃– Bi₂O₃/SiO₂ nanocomposite photocatalyst-adsorbent using immersion well reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, 426, 113790.
- Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Taha, S. Y. (2015). Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles via sol-gel method by pulse laser ablation. *Eng. Technol. J*, 33, 761-771.
- Han, Y., Zhang, Y., Xu, C., & Hsu, C. S. (2018). Molecular characterization of sulfur containing compounds in petroleum. *Fuel*, 221, 144-158.
- Hardcastle, F. D., & Wachs, I. E. (1988). Raman spectroscopy of chromium oxide supported on Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂: a comparative study. *Journal of Molecular Catalysis*, 46(1-3), 173-186.
- Hassan, M., Mohammad, L. N., Asadi, S., Dylla, H., & Cooper, S. (2013). Sustainable photocatalytic asphalt pavements for mitigation of nitrogen oxide and sulfur dioxide vehicle emissions. *J. Mater. Civ. Eng*, 25(3), 365-371.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72.
- Hernández, J. G., Robles, J. P., Ruiz, F., & Martínez, J. R. (2000). Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y vacío*, (11), 1-16.
- Hernández-Alonso, M. D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J. M., Soria, J., & Anderson, M. A. (2006). Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity. *Thin solid films*, 502(1-2), 125-131.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- Holguin, R. R. (2016). *Espectroscopia de Reflectancia Difusa*. Steemit. Recuperado de <https://steemit.com/stem-espanol/@rossyholg/espectroscopia-de-reflectancia-difusa>.
- Hou, L. R., Yuan, C. Z., & Peng, Y. (2007). Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites. *Journal of hazardous materials*, 139(2), 310-315.
- Hu, Y., Tsai, H. L., & Huang, C. L. (2003). Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(5), 691-696.

- Huaman, M. A. L. (2021). Proceso Sol-Gel en la Síntesis de Dióxido de Silicio (SiO₂). *Revista Bases de la Ciencia*, 6(2), 1-12.
- Huirache Acuña, R. (2007). *CATALIZADORES MÁSICOS A BASE DE Ni, Mo Y W PARA LA HDS DEL DBT* (Doctoral dissertation, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.).
- Huirache Acuña, R., Albiter, M. A., Paraguay Delgado, F., Lumbreras Pacheco, J. A., Ornelas, C., Martínez Sánchez, R. & Alonso Nuñez, G. (2006). Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para la HDS de DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 285-292.
- Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E., Nava, R., Espino, J., & Fierro, J. L. G. (2009). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2), 168-184.
- Hyun Kim, D., Sub Lee, K., Kim, Y. S., Chung, Y. C., & Kim, S. J. (2006). Photocatalytic activity of Ni 8 wt%-Doped TiO₂ photocatalyst synthesized by mechanical alloying under visible light. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 515-518.
- Ibáñez, P. F., de las Nieves López, F. J., & Rodríguez, S. M. (2004). *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. CIEMAT.
- Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., & Rezaei, A. (2014). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater. *Analytical Letters*, 47(10), 1772-1782.
- Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H., & Ito, S. (2000). Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 224(1), 202-204.
- Jadkar, V., Pawbake, A., Waykar, R., Jadhavar, A., Mayabadi, A., Date, A., ... & Jadkar, S. (2017). Synthesis of orthorhombic-molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films by hot wire-CVD and investigations of its humidity sensing properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 15790-15796.
- Jaeger, C. D., & Bard, A. J. (1979). Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems. *Journal of Physical Chemistry*, 83(24), 3146-3152.
- Jarullah, A. T., Mujtaba, I. M., & Wood, A. S. (2011). Kinetic model development and simulation of simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodemetallization of crude oil in trickle bed reactor. *Fuel*, 90(6), 2165-2181.
- Jo, W. K., & Shin, M. H. (2010). Visible-light-activated photocatalysis of malodorous dimethyl disulphide using nitrogen-enhanced TiO₂. *Environmental technology*, 31(5), 575-584.

- Joseph, C. C., Nguyen, V. H., Lasek, J., Chiang, S. W., Li, D. X., & Wu, J. C. (2016). NO_x abatement from stationary emission sources by photo-assisted SCR: Lab-scale to pilot-scale studies. *Applied Catalysis A: General*, *523*, 294-303.
- Katada, N., Igi, H., Kim, J. H., & Niwa, M. (1997). Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry B*, *101*(31), 5969-5977.
- Keller, V., & Garin, F. (2003). Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase. *Catalysis Communications*, *4*(8), 377-383.
- Khan, A. S., Khalid, H., Sarfraz, Z., Khan, M., Iqbal, J., Muhammad, N., ... & Rehman, I. U. (2017). Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials. *Applied Spectroscopy Reviews*, *52*(6), 507-540.
- Kim, D. J., Nasonova, A., Park, J. H., Kang, J. Y., & Kim, K. S. (2007). NO_x and SO_x removal by low temperature plasma-photocatalysts hybrid system. *In Materials science forum* (Vol. 544, pp. 91-94). Trans Tech Publications Ltd.
- King, S. V. (1967). Ring configurations in a random network model of vitreous silica. *Nature*, *213*(5081), 1112-1113.
- Koelsch, M., Cassaignon, S., Minh, C. T. T., Guillemoles, J. F., & Jolivet, J. P. (2004). Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. *Thin Solid Films*, *451*, 86-92.
- Kolasinski, K. W. (2012). *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. John Wiley & Sons.
- Kubacka, A., Fernandez-Garcia, M., & Colon, G. (2012). Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical reviews*, *112*(3), 1555-1614.
- Kuo, C. S., Tseng, Y. H., Huang, C. H., & Li, Y. Y. (2007). Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *270*(1-2), 93-100.
- Landers, J., Gor, G. Y., & Neimark, A. V. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *437*, 3-32.
- Lasek, J., Yu, Y. H., & Wu, J. C. (2012). Water and temperature effects on photo-selective catalytic reduction of nitric oxide on Pd-loaded TiO₂ photocatalyst. *Environmental technology*, *33*(18), 2133-2141.
- Lauritsen, J. V., Nyberg, M., Nørskov, J. K., Clausen, B. S., Topsøe, H., Lægsgaard, E., & Besenbacher, F. (2004). Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy. *Journal of Catalysis*, *224*(1), 94-106.

- Le Page, A. J. (1988). Applied heterogeneous catalysis.
- Le, T. T. T., & Tran, T. D. (2020). Photocatalytic degradation of rhodamine B by C and N codoped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Journal of Chemistry*, 2020.
- Lee, J. E., Oh, S. M., & Park, D. W. (2004). Synthesis of nano-sized Al doped TiO₂ powders using thermal plasma. *Thin Solid Films*, 457(1), 230-234.
- Lee, S. H., Seong, M. J., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Pitts, J. R., & Deb, S. K. (2002). Raman spectroscopic studies of electrochromic α-MoO₃ thin films. *Solid State Ionics*, 147(1-2), 129-133.
- Levenspiel, O. (2010). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté.
- Li, H., Xu, W., Qiu, L., Wang, Y., Xiao, L., Ouyang, F., ... & Chen, X. (2019). Effect of silver doping on F-TiO₂/SiO₂ nano-powder catalysts for photocatalytic degradation of acrylonitrile wastewater. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 14(8), 1043-1047.
- Li, J., Liu, T., Sui, G., & Zhen, D. (2015). Photocatalytic performance of a Nd-SiO₂-TiO₂ nanocomposite for degradation of Rhodamine B dye wastewater. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2), 1408-1415.
- Li, J., Zhen, D., Sui, G., Zhang, C., Deng, Q., & Jia, L. (2012). Nanocomposite of Cu-TiO₂-SiO₂ with high photoactive performance for degradation of rhodamine B dye in aqueous wastewater. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(8), 6265-6270.
- Lima, N. A., Alencar, L. D., Siu-Li, M., Feitosa, C. A., Mesquita, A., M'peko, J. C., & Bernardi, M. I. (2020). NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. *Journal of Advanced Ceramics*, 9, 55-63.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- Little, D. J., Ams, M., Dekker, P., Marshall, G. D., Dawes, J. M., & Withford, M. J. (2008). Femtosecond laser modification of fused silica: the effect of writing polarization on Si-O ring structure. *Optics express*, 16(24), 20029-20037.
- Liu, Y., Xu, B., Qin, B., Tao, C., Cao, L., Shen, Y., & Zhu, S. (2020). Novel NiMoW-clay hybrid catalyst for highly efficient hydrodesulfurization reaction. *Catalysis Communications*, 144, 106086.
- Lok, M. (2009). Coprecipitation. *Synthesis of solid catalysts*, 135-151.
- Lónyi, F., Solt, H. E., Valyon, J., Decolatti, H., Gutierrez, L. B., & Miró, E. (2010). An operando DRIFTS study of the active sites and the active intermediates of the NO-SCR reaction by methane over In, H-and In, Pd, H-zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 133-142.
- LOPEZ, G. P. (2008). Efectos de la adición de Al³⁺ y Si⁴⁺ en la actividad catalítica del Ni y Pt soportados en TiO₂ y en óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-SiO₂.

- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2006). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Vol. 16). Springer Science & Business Media.
- Ma, H. L., Yang, J. Y., Dai, Y., Zhang, Y. B., Lu, B., & Ma, G. H. (2007). Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Applied surface science*, 253(18), 7497-7500.
- Mahanta, U., Khandelwal, M., & Deshpande, A. S. (2022). TiO₂@ SiO₂ nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light. *Applied Surface Science*, 576, 151745.
- Maimone, A., Camero, S., & Blanco, S. (2015). Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 30(1), 189-200.
- Maira, A., Yeung, K. L., Soria, J., Coronado, J. M., Belver, C., Lee, C. Y., & Augugliaro, V. (2001). Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(4), 327-336.
- Marafi, M., Stanislaus, A., & Furimsky, E. (2017). *Handbook of spent hydroprocessing catalysts*. Elsevier.
- Marín Sepúlveda, J. M., Restrepo Vásquez, G. M., & Ríos, L. A. (2007). Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos titanio-silicio.
- Mazuelas Esteban, Á. (1992). *Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V: aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs-Si*. (Doctoral dissertation, Universidad Complutense De Madrid).
- McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *Compendium of chemical terminology. IUPAC recommendations*.
- Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2009). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Méndez, F. J., Bravo-Ascención, G., González-Mota, M., Puente-Lee, I., Bokhimi, X., & Klimova, T. E. (2020). NiMo catalysts supported on Al, Nb, Ti or Zr-containing MCM-41 for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catalysis Today*, 349, 217-227.
- Mendoza-Nieto, J. A., Robles-Méndez, F., & Klimova, T. E. (2015). Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes. *Catalysis Today*, 250, 47-59.
- Mendoza-Nieto, J. A., Vera-Vallejo, O., Escobar-Alarcón, L., Solís-Casados, D., & Klimova, T. (2013). Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Fuel*, 110, 268-277.
- Meng, Q., Du, P., Duan, A., Zhao, Z., Liu, J., Shang, D., ... & Hu, D. (2019). Trimetallic catalyst supported zirconium-modified three-dimensional mesoporous silica material and its hydrodesulfurization performance of dibenzothiophene and 4, 6-

- dimethyldibenzothiophene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2), 654-667.
- Messina, P. V., & Schulz, P. C. (2006). Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials. *Journal of colloid and interface science*, 299(1), 305-320.
- Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of hazardous materials*, 243, 130-138.
- Monge, M. E., D'Anna, B., & George, C. (2010). Nitrogen dioxide removal and nitrous acid formation on titanium oxide surfaces—an air quality remediation process. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(31), 8991-8998.
- Monson, P. A. (2012). Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 47-66.
- Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A., & De Lasa, H. (2010). Evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor using Monte Carlo simulations and macroscopic balance. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(21), 10524-10534.
- Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A., & De Lasa, H. (2011). TiO₂ absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit. *Chemical engineering science*, 66(23), 5813-5821.
- Motegh, M., Cen, J., Appel, P. W., van Ommen, J. R., & Kreutzer, M. T. (2012). Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments. *Chemical Engineering Journal*, 207, 607-615.
- Mousavi, S. E., Pahlavanzadeh, H., Khani, M., Ebrahim, H. A., & Mozaffari, A. (2018). Selective catalytic reduction of SO₂ with methane for recovery of elemental sulfur over nickel-alumina catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(2), 669-682.
- Nahar, M. S., Hasegawa, K., & Kagaya, S. (2006). Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. *Chemosphere*, 65(11), 1976-1982.
- Nava Corrales, H. A. (2005). *Síntesis y caracterización de catalizadores trimetálicos no soportados de sulfuro de níquel-molibdeno-tungsteno* (Doctoral dissertation, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.).
- Nava, H., Pedraza, F., & Alonso, G. (2005). Nickel-molybdenum-tungsten sulfide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters*, 99, 65-71.
- Nava, R. A. O. R., Ortega, R. A., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec, B., & Fierro, J. L. G. (2007). CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Catalysis Today*, 127(1-4), 70-84.

- Nedelec, J. M., Bouazaoui, M., & Turrell, S. (1999). Raman spectroscopic investigations of Mn²⁺ doping effects on the densification of acid-catalyzed silica xerogels. *Journal of non-crystalline solids*, *243*(2-3), 209-219.
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, *12*(2-3), 45-59.
- Nguyen, N. H., Wu, H. Y., & Bai, H. (2015). Photocatalytic reduction of NO₂ and CO₂ using molybdenum-doped titania nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, *269*, 60-66.
- Nicholls, D. (1974). Complexes and first-row transition elements. (*No Title*).
- Niishiro, R., Kato, H., & Kudo, A. (2005). Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *7*(10), 2241-2245.
- Nishijima, K., Ohtani, B., Yan, X., Kamai, T. A., Chiyoya, T., Tsubota, T., ... & Ohno, T. (2007). Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ photocatalysts. *Chemical Physics*, *339*(1-3), 64-72.
- Nolan, N. T., Seery, M. K., & Pillai, S. C. (2009). Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO₂ photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(36), 16151-16157.
- Obregón Valencia, D. C. (2011). Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna.
- Ogawa, M. (1994). Formation of novel oriented transparent films of layered silica-surfactant nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society*, *116*(17), 7941-7942.
- Ogawa, M. (1996). A simple sol-gel route for the preparation of silica-surfactant mesostructured materials. *Chemical Communications*, (10), 1149-1150.
- Oudghiri-Hassani, H., & Al Wadaani, F. (2018). Preparation, characterization and catalytic activity of nickel molybdate (NiMoO₄) nanoparticles. *Molecules*, *23*(2), 273.
- Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M. A., & Mansilla, H. D. (2008). Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, *193*(2-3), 139-145.
- Pan, C. C., & Wu, J. C. (2006). Visible-light response Cr-doped TiO₂-XNX photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics*, *100*(1), 102-107.
- Parand, P., Mohammadi, M., Shayegani Akmal, A. A., Samadpour, M., Dehghani, M., & Parvazian, E. (2020). Sequential RTV/(TiO₂/SiO₂) nanocomposite deposition for suppressing the leakage current in silicone rubber insulators. *Applied Physics A*, *126*, 1-6.

- Pasquali, M., Santarelli, F., Porter, J. F., & Yue, P. L. (1996). Radiative transfer in photocatalytic systems. *AIChE Journal*, *42*(2), 532-537.
- Pecoraro, T. A., & Chianelli, R. R. (1981). Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, *67*(2), 430-445.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., ... & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, *125*, 331-349.
- Peña, J., CARDONA, E., & Rios, L. (2008). Síntesis de óxidos de silicio de altas área superficial y porosidad empleando el metodo sol-gel en presencia de glicerol y monoestearato de glicerilo como estructurantes. *Dyna*, *75*(156), 207-216.
- Pintado Sierra, M. M. (2010). Síntesis, propiedades fotofísicas y evaluación láser de colorantes con emisión en la región roja del espectro.
- Pizarro de Oro, P. (2005). Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas.
- Platero, E. E., Mentrut, M. P., Areán, C. O., & Zecchina, A. (1996). FTIR studies on the acidity of sulfated zirconia prepared by thermolysis of zirconium sulfate. *Journal of Catalysis*, *162*(2), 268-276.
- Poulakis, E., & Philippopoulos, C. (2017). Photocatalytic treatment of automotive exhaust emissions. *Chemical Engineering Journal*, *309*, 178-186.
- Poulston, S., Twigg, M. V., & Walker, A. P. (2009). The Effect of nitric oxide on the photocatalytic oxidation of small hydrocarbons over titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, *89*(3-4), 335-341.
- Prakash, N. G., Dhananjaya, M., Narayana, A. L., Maseed, H., Srikanth, V. V. S. S., & Hussain, O. M. (2019). Improved electrochemical performance of rGO-wrapped MoO₃ nanocomposite for supercapacitors. *Applied Physics A*, *125*, 1-10.
- Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L., & Yan, X. (2009). Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *Journal of Nanomaterials*, *2009*, 1-5.
- Răileanu, M., Crișan, M., Ianculescu, A., Crișan, D., Drăgan, N., Osiceanu, P., ... & Nițoi, I. (2013). The Influence of Ni Dopant on the Structure and Photocatalytic Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanopowders. *Water, Air, & Soil Pollution*, *224*, 1-10.
- Ramírez, A. M. (2006). Fotocatálisis de TiO₂ para crear Materiales de Construcción más durables. *PROSPECTIVA*, *4*(2), 12-17.
- Ramos Corona, A. (2021). *Degradación fotocatalítica de lignina mediante estructuras de {ZnO-N, CdS-N}/OG impurificadas mediante un plasma de nitrógeno*. (Doctoral dissertation, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).
- Ramos, J. C., Luna, A. E. V., & Lima, C. M. O. (2013). Espectroscopia Raman y sus aplicaciones. *Opt. Pura. Apl*, 83-95.
- Rasheed, T., Adeel, M., Nabeel, F., Bilal, M., & Iqbal, H. M. (2019). TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal. *Science of the total environment*, *688*, 299-311.

- Ratova, M., West, G. T., & Kelly, P. J. (2013). Optimization studies of photocatalytic tungstendoped titania coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Coatings*, 3(4), 194-207.
- Restrepo Vásquez, G. M. D. S. (1999). Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos TiO₂-SiO₂ y ZrO₂-SiO₂ eventualmente dopados con Fe (III).
- Rinaldi, N., Kubota, T., & Okamoto, Y. (2010). Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 374(1-2), 228-236.
- Robert, D. (2007). Photosensitization of TiO₂ by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catalysis Today*, 122(1-2), 20-26.
- Robles Melgarejo, M. (2021). Monolitos de TiO₂-SiO₂: influencia del método de incorporación y de la concentración de Ti en sus propiedades morfológicas, estructurales y fotocatalíticas.
- Rodríguez, M. J. H. (2017). *Eliminación de NOx mediante fotocatalisis heterogénea* (Doctoral dissertation, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria).
- Rohrer, G. S. (2001). *Structure and bonding in crystalline materials*. Cambridge University Press.
- Rojas I., Mora C., & Herrera H. (2007). Bandas de energía y consecuencias. *Latin-American Journal of Physics Education*, 1, 89-94.
- Romero-Pérez, A., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E., & Jiménez-López, A. (2010). SBA-15 type materials as support of catalysts based on ruthenium sulfide for sulfur removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1-2), 257-268.
- Ruska, E. (1987). The development of the electron microscope and of electron microscopy. *Reviews of modern physics*, 59(3), 627.
- Sala, O. (1996). Capítulo 1: fundamentos de espectroscopía Raman. *Fundamentos de la espectroscopía Raman e no infravermelho*, 10-34.
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2- 19.
- Sánchez Torres, M. G., & SANCHEZ TORRES, M. G. (2016). *Estudio de la actividad catalítica de Sulfuros de Molibdeno y Niquel soportados en óxidos mixtos mesoporosos con acidez controlada: Hidrodesulfuración de Tiofeno* (Master's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).
- Santhosh, K., Saddam, S. K., Chouti, S., Gonuguntla, S., Ega, S. P., Tiwari, A., & Pal, U. (2021). Tailoring hierarchical porous TiO₂ based ternary rGO/NiO/TiO₂ photocatalyst for efficient hydrogen production and degradation of Rhodamine B. *Journal of Molecular Structure*, 1235, 130222.
- Sarmiento Morales, G. (2019). Estudio de la degradación fotocatalítica de los contaminantes Rodamina B y 4-Clorofenol mediante TiO₂ y Ag/TiO₂.

- Schoonheydt, R. A. (1984). Spectroscopy and chemistry of transition metal complexes in intracrystalline environments. *Journal of molecular catalysis*, 27(1-2), 111-122.
- Serpone, N. (2000). Photocatalysis. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Shao, Y., Tang, D., Sun, J., Lee, Y., & Xiong, W. (2004). Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO₂ prepared by a sol-gel technique. *China Particuology*, 2(3), 119-123.
- Sharma, P., Minakshi, M., Whale, J., Jean-Fulcrand, A., & Garnweitner, G. (2021). Effect of the anionic counterpart: Molybdate vs. tungstate in energy storage for pseudo-capacitor applications. *Nanomaterials*, 11(3), 580.
- Shen, J., Cortright, R. D., Chen, Y., & Dumesic, J. A. (1994). Microcalorimetric and Infrared Spectroscopic Studies of gamma-Al₂O₃ Modified by Basic Metal Oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(33), 8067-8073.
- Shi, Y., Pu, J., Gao, L., & Shan, S. (2021). Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ and CH₄ over zeolite supported indium-cerium bimetallic catalysts for lean-burn natural gas engines. *Chemical Engineering Journal*, 403, 126394.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Sobana, N., Muruganadham, M., & Swaminathan, M. J. J. O. M. (2006). Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258(1-2), 124-132.
- Soled S. L., M. Sabato, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, K.L.Riley, US patent 6,299,760 B1 (2001).
- Su, C. Y., Lin, H. C., & Lin, C. K. (2009). Fabrication and optical properties of Ti-doped W 18 O 49 nanorods using a modified plasma-arc gas-condensation technique. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 27(5), 2170-2174.
- Su, I. H., & Wu, J. C. (2009). Photo selective catalytic reduction of nitric oxide with propane at room temperature. *Catalysis Communications*, 10(11), 1534-1537.
- Suárez, L. M. C. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia.
- Sushkevich, V. L., Palagin, D., Ranocchiaro, M., & Van Bokhoven, J. A. (2017). Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. *Science*, 356(6337), 523-527.
- TDMA (Titanium Dioxide Manufacturers Association). (Enero de 2022). *¿Para qué se utiliza el dióxido de titanio?* Consejo Europeo de la Industria Química. Recuperado de <https://www.tdma.info/es/sobre-tio2/que-es-el-dioxido-de-titanio/>
- Thommes, M., & Cychoz, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 20(2-3), 233-250.

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). 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.
- Tian, Y., Demirel, S. E., Hasan, M. F., & Pistikopoulos, E. N. (2018). An overview of process systems engineering approaches for process intensification: State of the art. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 133, 160-210.
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., & Singh, V. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and pigments*, 68(1), 53-60.
- Topsøe, H., & Clausen, B. S. (1996). FE Massoth in Hydrotreating Catalysis. *Science and Technology (Eds.: JR Anderson, M. Boudard)*, Springer, Berlin.
- Trimm, D.L. (1980) *Design of Industrial Catalysts*. In Churchill, S.W., Ed., *Chemical Engineering Monographs*, Elsevier, Amsterdam.
- Tzompantzi, F., Pina, Y., Mantilla, A., Aguilar-Martínez, O., Galindo-Hernández, F., Bokhimi, X., & Barrera, A. (2014). Hydroxylated sol-gel Al₂O₃ as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light. *Catalysis Today*, 220, 49-55.
- Urbano, M. A. V., Vargas, A., Muñoz, Y. H. O., Ochoa, H., Fernandez, Y. O., Mosquera, P., ... & Camargo, J. (2011). Nanoparticles of TiO₂, anatase phase, synthesized by chemical methods. *Ingeniería y desarrollo*, 29(2).
- Van Hung, N., Nguyet, B. T. M., Nghi, N. H., Nguyen, V. T., Binh, T. V., Tu, N. T. T., ... & Khieu, D. Q. (2021). Visible light photocatalytic degradation of organic dyes using W-modified TiO₂/SiO₂ catalyst. *Vietnam Journal of Chemistry*, 59(5), 620-638.
- Vargas, Y., Valdivia, A. E. O., Rodríguez, G. I. V., Gómez-Vidales, V., Carvayar, J. A. C., & Bórquez, A. G. (2013). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. *Revista Digital Universitaria*, 14(5), 1-13.
- Vázquez Salas, P. J. (2014). *DESARROLLO DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS DE HIDRODESULFURACIÓN SOPORTADOS EN SÍLICE MESOPOROSA HMS MODIFICADA CON TITANIO* (Master's thesis, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).
- Vázquez Salas, P. J. (2018). Estudio de la incorporación de quelantes y relación de w en catalizadores de NiMo y NiMoW soportados en Ti-HMS y su aplicación en hidrodesulfuración.
- Venezia, A. M., Murania, R., Pantaleo, G., La Parola, V., Scire, S., & Deganello, G. (2009). Combined effect of noble metals (Pd, Au) and support properties on HDS activity of Co/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 353(2), 296-304.
- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168.

- Vidal, A., Trincado, P., Jerez, M., Vincent, M., Gálvez, J. B., Malato, S., & Fernández, P. (2001). Oxidación solar fotocatalítica: aplicación al tratamiento de efluentes cianurados. *Ingeniería química*, (375), 161-165.
- Villarreal, A., Gutiérrez-Alejandre, A., & Ramírez, J. (2016). Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/SiO₂/Al₂O₃. Estudio por FTIR de la interacción ácido cítrico-soporte. *Superficies y vacío*, 29(1), 14-18.
- Vizueth Montes de Oca, A. (2015). *Catalizadores trimetálicos NiMoW y CoMoW soportados en Ti-SBA-15 para hidrodesulfuración*. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
- Vossen, J. L., & Kern, W. (Eds.). (1991). *Thin film processes II* (Vol. 2). Gulf Professional Publishing.
- Vukelić, S., Kongsuwan, P., Ryu, S., & Yao, Y. L. (2010). Ultrafast laser induced structural modification of fused silica—Part II: Spatially resolved and decomposed Raman spectral analysis.
- Wang, S., Bai, L. N., Sun, H. M., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2013). Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles. *Powder technology*, 244, 9-15.
- Watt, I. M. (1997). *The principles and practice of electron microscopy*. Cambridge University Press.
- Wei, F., Ni, L., & Cui, P. (2008). Preparation and characterization of N-S-codoped TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 135-140.
- Wei, Z. B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., & Li, Z. (1998). Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 167(1), 39-48.
- Wisitorsaat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G., & Wlodarski, W. (2009). Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 517(8), 2775-2780.
- Wu, J. C. S., & Chen, C. H. (2004). A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163(3), 509-515.
- Wu, L., & Liu, Y. (2016). Environmental impacts of hydrotreating processes for the production of clean fuels based on life cycle assessment. *Fuel*, 164, 352-360.
- Wu, Y. T., Yu, Y. H., Nguyen, V. H., & Wu, J. (2015). In-situ FTIR spectroscopic study of the mechanism of photocatalytic reduction of NO with methane over Pt/TiO₂ photocatalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 41(4), 2153-2164.
- Xin, B., Wang, P., Ding, D., Liu, J., Ren, Z., & Fu, H. (2008). Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 254(9), 2569-2574.
- Xu, D., & Ma, H. (2021). Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127758.

- Yadav, H. M., & Kim, J. S. (2016). Fabrication of SiO₂/TiO₂ double layer thin films with self-cleaning and photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *27*, 10082-10088.
- Yamamoto, A., Teramura, K., & Tanaka, T. (2016). Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Photocatalysts (Photo-SCR): Mechanistic Investigations and Developments. *The Chemical Record*, *16*(5), 2268-2277.
- Yamazoe, S., Teramura, K., Hitomi, Y., Shishido, T., & Tanaka, T. (2007). Visible light absorbed NH₂ species derived from NH₃ adsorbed on TiO₂ for photoassisted selective catalytic reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(38), 14189-14197.
- Yang, J., Chang, Y., Dai, W., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2018). Bimetallic Cr-In/H-SSZ-13 for selective catalytic reduction of nitric oxide by methane. *Chinese Journal of Catalysis*, *39*(5), 1004-1011.
- Yang, J., Chang, Y., Dai, W., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2018). Ru-In/H-SSZ-13 for the selective reduction of nitric oxide by methane: Insights from temperature-programmed desorption studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, *236*, 404-412.
- Yang, L., Liya, E. Y., & Ray, M. B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water research*, *42*(13), 3480-3488.
- Yang, T., Jie, Y., Li, B., Kai, X., Yan, Z., & Li, R. (2016). Catalytic hydrodeoxygenation of crude biooil over an unsupported bimetallic dispersed catalyst in supercritical ethanol. *Fuel Processing Technology*, *148*, 19-27.
- Yang, Y., Homma, O., Urata, S., Ono, M., & Mauro, J. C. (2020). Topological pruning enables ultra-low Rayleigh scattering in pressure-quenched silica glass. *npj Computational Materials*, *6*(1), 139.
- Ying, J. Y., Benziger, J. B., & Navrotsky, A. (1993). Structural evolution of alkoxide silica gels to glass: effect of catalyst pH. *Journal of the American Ceramic Society*, *76*(10), 2571-2582.
- Yu, J. C. C., Nguyen, V. H., Lasek, J., & Wu, J. C. (2017). Titania nanosheet photocatalysts with dominantly exposed (001) reactive facets for photocatalytic NO_x abatement. *Applied Catalysis B: Environmental*, *219*, 391-400.
- Yu, J. C. C., Nguyen, V. H., Lasek, J., Li, D. X., & Wu, J. C. (2016). Competitive reaction pathway for photo and thermal catalytic removal of NO with hydrocarbon in flue gas under elevated temperatures. *Catalysis Communications*, *84*, 40-43.
- Yu, Y. H., Pan, Y. T., Wu, Y. T., Lasek, J., & Wu, J. C. (2011). Photocatalytic NO reduction with C₃H₈ using a monolith photoreactor. *Catalysis today*, *174*(1), 141-147.
- Yu, Y. H., Su, I. H., & Wu, J. C. (2010). Photocatalytic reduction of NO pollutant using an optical fibre photoreactor at room temperature. *Environmental technology*, *31*(13), 1449-1458.

- Yue, X., Jiang, S., Ni, L., Wang, R., Qiu, S., & Zhang, Z. (2014). The highly efficient photocatalysts of Co/TiO₂: Photogenerated charge-transfer properties and their applications in photocatalysis. *Chemical Physics Letters*, *615*, 111-116.
- Zdražil, M. (1988). Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today*, *3*(4), 269-365.
- Zhang, G., Gong, J., Zou, X., He, F., Zhang, Q., Liu, Y., ... & Hu, B. (2006). Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by KNb₃O₈ and the role of potassium in the photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, *123*(1-2), 59-64.
- Zhang, H., & Banfield, J. F. (2014). Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. *Chemical reviews*, *114*(19), 9613-9644.
- Zhang, L., Anderson, W. A., & Zhang, Z. J. (2006). Development and modeling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, *121*(2-3), 125-134.
- Zhang, R., Liu, N., Lei, Z., & Chen, B. (2016). Selective transformation of various nitrogencontaining exhaust gases toward N₂ over zeolite catalysts. *Chemical reviews*, *116*(6), 3658-3721.
- Zhang, W. F., He, Y. L., Zhang, M. S., Yin, Z., & Chen, Q. (2000). Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *33*(8), 912.
- Zhang, X., & Lei, L. (2008). One step preparation of visible-light responsive Fe-TiO₂ coating photocatalysts by MOCVD. *Materials Letters*, *62*(6-7), 895-897.
- Zhao, J., Wen, Z., Zhu, R., Li, Z., Ding, R., Zhu, Y., & Zhu, Z. (2020). In/H-Beta modified by Co₃O₄ and its superior performance in the presence of H₂O and SO₂ for selective catalytic reduction of NO_x with CH₄. *Chemical Engineering Journal Advances*, *3*, 100029.
- Zhao, J., Wu, T., Wu, K., Oikawa, K., Hidaka, H., & Serpone, N. (1998). Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles. *Environmental science & technology*, *32*(16), 2394-2400.
- Zheng, K., Yang, G., Shen, W., Xu, Q., Hu, F., & Li, Z. (2018). Preparation and denitration performance of VW/TiO₂-SiO₂ nanotube catalysts. *Water, Air, & Soil Pollution*, *229*(4), 1-11.
- Zhong, J. B., Lu, Y., Jiang, W. D., Meng, Q. M., He, X. Y., Li, J. Z., & Chen, Y. Q. (2009). Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene. *Journal of Hazardous Materials*, *168*(2-3), 1632-1635.
- Zielińska-Jurek, A., & Zaleska, A. (2014). Ag/Pt-modified TiO₂ nanoparticles for toluene photooxidation in the gas phase. *Catalysis Today*, *230*, 104-111.

APÉNDICES

APÉNDICE A. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En la Figura 11 se mencionan los métodos que fueron utilizados para caracterizar los materiales catalíticos y en esta sección se describe cada uno de ellos.

Los métodos a discutir son: Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD-UV-Vis), Espectroscopía Raman, Fisisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

AA-1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) o termogravimetría (TG) es una técnica donde se mide la masa de un material en función de la temperatura o del tiempo mientras la muestra se somete a un programa de temperatura y atmósfera controladas (Earnest, 1988). Los rangos de temperatura para los TGA comerciales suelen ir desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C o más. Un gas de purga fluye a través de la balanza del equipo para crear una atmósfera que puede ser inerte (nitrógeno, argón o helio), oxidante (aire u oxígeno) o reductora (gas de formación: 8-10% de hidrógeno en nitrógeno). El contenido de humedad de este gas de purga puede variar de seco a saturado (Menczel & Prime, 2009).

La pérdida de masa del material en el proceso TGA suele deberse a la pérdida de componentes volátiles, tales como: humedad absorbida, disolventes residuales o compuestos de cierto peso molecular que, por lo general, se evaporan a determinada temperatura. Todos estos procesos de pérdida de masa pueden caracterizarse mediante este método para obtener información de la composición y la temperatura de estabilidad de la muestra (Menczel & Prime, 2009).

A partir de la representación de la variación de masa en función de la temperatura se pueden establecer las etapas que podrían tener lugar durante el tratamiento térmico del material. Sobre la gráfica de temperatura *versus* peso perdido que se obtiene con los datos del TGA, se puede representar la derivada de la función para mostrar con mayor claridad tales etapas (González, 2018).

AA-2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DRX

La Difracción de Rayos-X es una de las técnicas mayormente utilizadas para el análisis estructural de los materiales cristalinos. Nos permite establecer la geometría tridimensional de los materiales mediante el uso de ondas electromagnéticas de rayos X que determinan el espacio interatómico dentro de un cristal (Mazuelas, 1992).

Esta técnica es no destructiva, lo cual permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro (Vargas *et al.*, 2013). Su fundamento teórico es el siguiente: la difracción es una propiedad común de cualquier tipo de onda y se refiere al fenómeno de dispersión de ondas cuando estas pasan a través de una rendija o apertura muy estrechas; la extensión de tal dispersión depende del tamaño de la rendija. Cuando ponemos en contacto un haz de luz monocromático de rayos X con una estructura cristalina [un compuesto cristalino puede considerarse como una agrupación periódica y ordenada de átomos (Rohrer, 2001)], las ondas electromagnéticas viajan a través del material y son difractadas por las diversas capas atómicas o moleculares del sólido (Espectrómetros de México, 2020).

Las ondas o rayos difractados sufren interferencias *constructivas* o *destructivas* entre sí mismos. Se dice que la interferencia es *constructiva* cuando se encuentran dos ondas *en fase* y sus efectos se suman, cumpliendo así la ley de Bragg. Si θ es el ángulo del haz de luz difractado en una estructura cristalina que tiene una distancia interplanar d_{hkl} , entonces la longitud de onda λ de los rayos X incidentes se calcula como (Vargas *et al.*, 2013):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \text{ (Ley de Bragg)}$$

Donde: d_{hkl} es la distancia interplanar de la red cristalina, θ es el ángulo del haz de luz difractado, n es un número entero de longitudes de onda y λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes.

Después de la difracción, la intensidad de los rayos X de una interferencia *constructiva* se puede evaluar con precisión para generar un patrón de difracción en forma de gráfico. Por otro lado, en el caso de una interferencia *destructiva* entre las ondas difractadas, la ley de Bragg no se cumple y las intensidades de los haces de luz son demasiado bajas como para generar señales de difracción en un gráfico (Espectrómetros de México, 2020).

Las señales mostradas en el difractograma nos brindan información sobre el espaciado entre los planos cristalográficos del material que se investiga. Debido a que esta distancia es característicamente específica para cada elemento cristalino podemos decir que la DRX también puede utilizarse para determinar compuestos presentes en la muestra (Vargas *et al.*, 2013).

AA-3 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS, ERD-UV-Vis

Al incidir radiación electromagnética sobre una muestra, la reflexión de la radiación puede ser de dos tipos: especular o difusa. Generalmente, las medidas de reflectancia contienen ambos tipos de reflexión. La reflexión especular (superficial), brinda poca información sobre la composición de la muestra, mientras que la difusa, que corresponde a aquella que es absorbida temporalmente por la muestra antes de ser re-emitida, sirve para obtener datos cuantitativos del sólido (Holguin, 2016).

En los últimos años, la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa ha ganado un especial interés en el estudio de las propiedades ópticas de muestras de polvo fino, pues se trata de un método no destructivo y que no requiere de una preparación previa de la muestra para obtener propiedades tales como la energía de banda prohibida, *band gap*, del material (Cirpan *et al.*, 2005).

Para comprender mejor el principio físico de esta técnica, se considera la Figura A-1, en donde se muestran los posibles tipos de reflexiones de la radiación sobre un material, las cuales pueden ser especular, irregular o particulada (Cirpan *et al.*, 2005).

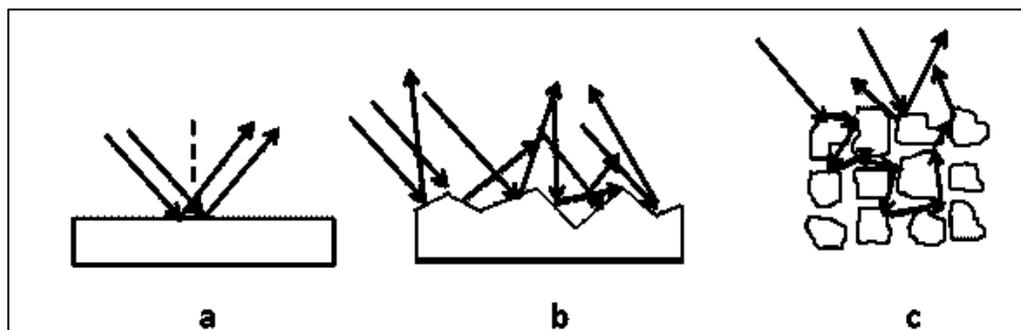


Figura A- 1. Reflexión Especular (a), Irregular (b) y Particulada (c) de la luz en una muestra (Holguin, 2016).

Las ecuaciones de Fresnel gobiernan la reflexión especular (Figura A-1a), donde la relación de la intensidad reflejada y la intensidad total incidente dependen de los índices de refracción del aire y de la muestra (Rojas *et al.*, 2007). Si se considera el caso donde la superficie es irregular (Figura A-1b) se observa que la muestra está compuesta por pequeñas superficies orientadas en diversas direcciones y en todos los ángulos posibles, según Fresnel, en este caso la luz se refleja en cada pequeña interface pero la reflexión global corresponde a la reflexión en todas las direcciones. Finalmente, al considerar el último caso (Figura A-1c) se observa que la muestra está compuesta por diversas capas de partículas, en este tipo de sólidos la radiación incidente es capaz de traspasar la primera capa y propagarse a través de las capas más profundas.

En la Figura A-2 se presentan de forma más clara los fenómenos de reflexión especular y difusa. El rayo incidente 1 llega a la superficie de los cristales, pero no tiene interacción con la muestra, produciendo un rayo de reflexión especular. Por otro lado, con el rayo incidente 2 se produce la absorción de la radiación debido al ángulo de incidencia. En este último caso el rayo interactúa con las distintas subcapas de la muestra y se producen sucesivas refracciones y difracciones que provocan que el haz sea refractado y reflejado en varias direcciones antes de ser re-emitido por el sólido. Estos rayos que interactúan con la muestra generando información sobre la naturaleza y composición de la misma, son quienes conforman la llamada reflectancia difusa.

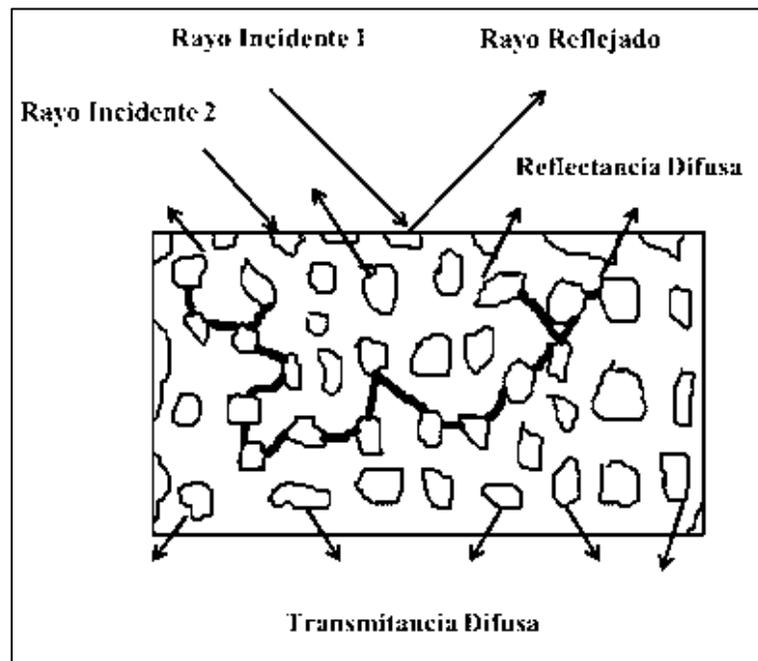


Figura A- 2. Esquema de reflectancia y transmitancia difusas en una muestra particulada (Holguin, 2016).

En los últimos años se han desarrollado varias teorías con el fin de entender el comportamiento de la luz en este tipo de sistemas dispersivos. Una de las más ampliamente usadas y aceptadas corresponde a un modelo basado en una serie de resoluciones de ecuaciones diferenciales, conocido como el modelo de Kubelka-Munk, el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción de la luz en el material.

Si se considera que el espesor de la capa de una muestra sólida es infinito, o bien, que se trata de un sólido completamente opaco, se cumple que:

$$FKM = F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

Y

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty} (\text{muestra})}{R_{\infty} (\text{standard})}$$

Donde $F(R_{\infty})$ es una función de reemisión por lo que FKM es conocida como la función de reemisión de Kubelka-Munk, R_{∞} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y K y S son las constantes de absorción y dispersión, respectivamente.

Para muestras ópticamente gruesas la función de reflectancia difusa tiene una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. Es posible calcular la función Kubelka-Munk a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa, lo cual a su vez permite determinar el valor de la banda prohibida o Band Gap con la siguiente ecuación:

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = C_2(hv - E_{BG})$$

La representación gráfica de (R_{∞}) versus la energía del fotón (hv) permite obtener el valor del ancho de banda prohibida, mediante la comparación de la ecuación anterior con la ecuación de la línea recta.

Al realizar una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando la recta asumiendo que $(R_{\infty}) = 0$, se encuentra la intersección con el eje de las abscisas (hv), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida (E_{BG}) (Ashcroft, 1976).

AA-4 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, se trata de una técnica no-destructiva (Sala, 1996).

El procedimiento de medida es el siguiente: un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo también una parte de él que se dispersa inelásticamente

(dispersión Raman) presentando así un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia de la luz dispersada inelásticamente son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra y, por lo tanto, son los datos que permiten identificar sus componentes y características moleculares.

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a su interacción con el fotón incidente, el cual provoca la excitación de la nube hasta un estado excitado virtual. Posteriormente, la muestra emite el fotón con el objetivo de regresar a su estado energético fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no vuelve exactamente al mismo estado, sino que se mantiene en un estado rotacional o vibracional distinto al inicial. La diferencia de energía entre estos estados energéticos es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido. Según la frecuencia de los fotones dispersados, se pueden distinguir los siguientes casos:

1. Dispersión Rayleigh: se da cuando el choque es elástico y la frecuencia de los fotones incidentes y emitidos es la misma; en este caso no existe ninguna variación energética y por lo tanto, no se genera información espectroscópica.
2. Dispersión Raman-Stokes: se genera si el choque es inelástico y la frecuencia del fotón emitido es menor que la frecuencia del fotón incidente, lo cual indica que el haz de luz ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior al inicial.
3. Dispersión Raman Anti-Stokes: también es generada en choques inelásticos, donde la frecuencia del fotón emitido ahora es mayor que la frecuencia del fotón incidente. En este caso, se considera que la molécula no se encontraba inicialmente en su estado fundamental y que, al proporcionar energía al fotón dispersado, decae hasta su estado de mínima energía.

Para obtener la información molecular necesaria mediante esta técnica de caracterización, se analizan los niveles vibracionales de energía de las muestras, los cuales son característicos de los átomos de enlace, su conformación y su entorno. Estos niveles tienen frecuencias de resonancia características, las cuales son función de la masa de las moléculas y de la fortaleza de sus enlaces.

Toda esta información se encuentra representada en espectrogramas que, en general, son una representación de la intensidad de la luz dispersada inelásticamente frente al número de onda.

AA-5 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Uno de los principales métodos para la determinación de las propiedades texturales de los materiales porosos es la adsorción de una especie molecular como el nitrógeno sobre la superficie que se desea analizar. Esta técnica es capaz de determinar propiedades tales como área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro del sólido (Sing, 1985).

La medida del área superficial total de una muestra requiere de una adsorción física no selectiva en la superficie. Por otro lado, el tipo de isotermas que se generan con la adsorción-desorción del gas en la superficie del material depende de la porosidad del mismo y del valor relativo de calor de adsorción y condensación de la molécula adsorbida (Sing, 1985).

El método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (1938) es uno de los más usados para el análisis de los datos de adsorción y considera algunas simplificaciones para su fácil aplicación. La ecuación BET se muestra a continuación (Brunauer *et al.*, 1938; Sing, 1985; Ayrál *et al.*, 2010):

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

Dónde:

- n = Cantidad de gas adsorbido en equilibrio con una presión P .
- n_m = Cantidad de gas adsorbido en monocapa.
- P_0 = Presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción.
- C = Constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato. Esta constante determina en parte la forma de la isoterma.

La linealidad de la ecuación anterior y, por lo tanto, su rango de aplicación está restringido a valores de P/P_0 de 0.05 - 0.30 (Brunauer *et al.*, 1938; Sing, 1985).

A pesar de la simplicidad del modelo BET y de las simplificaciones para derivar su ecuación, el área superficial específica que se calcula con este método es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales analizados.

Por otro lado, el volumen total de poro se obtiene a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción, determinando el volumen del gas adsorbido a su presión de saturación, es decir, a presiones lo suficientemente altas para que todos los poros se encuentren llenos de gas condensado. Este método utiliza, generalmente, gas nitrógeno,

por ser el que conduce a los resultados más satisfactorios. En catalizadores con una alta superficie específica, la cantidad de gas adsorbido en el exterior de las partículas es insignificante, comparado con el volumen condensado en el interior de los poros y, por lo tanto, existe una equivalencia entre el volumen total de adsorbato adsorbido y el volumen de poros (Sing, 1985).

En las recomendaciones de la IUPAC de 1985, las isothermas de fisisorción se agruparon en seis tipos (Sing, 1985). Sin embargo, durante los últimos 40 años se han identificado varios nuevos tipos característicos de isothermas y se ha demostrado que están estrechamente relacionados con estructuras de poros particulares. La clasificación actualizada de isothermas de fisisorción propuesta por la IUPAC se muestra en la Figura A-3.

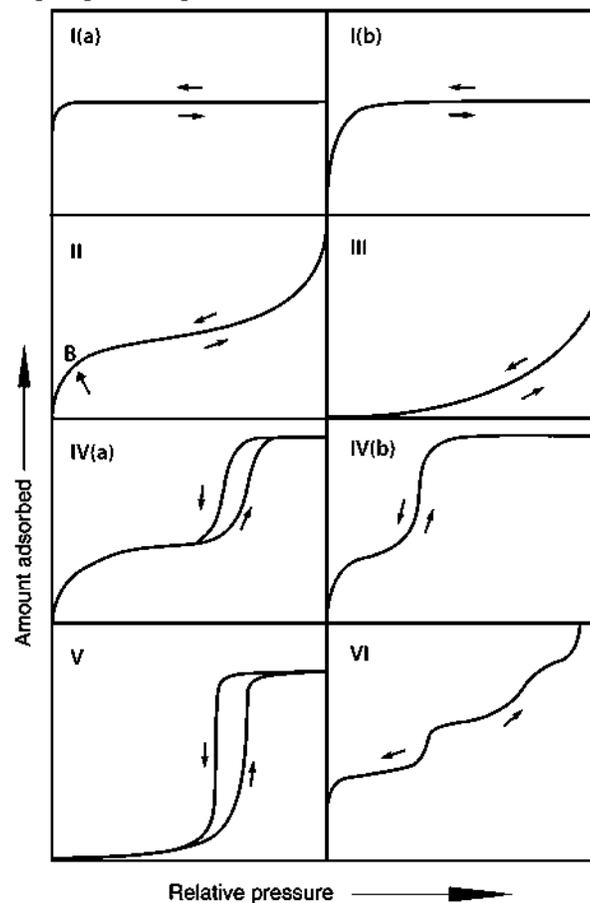


Figura A- 3. Clasificación de isothermas de fisisorción (Thommes et al., 2015).

La descripción de cada una de las isothermas de la Figura A-3 se presenta a continuación (Thommes et al., 2015):

Tipo I: Las isothermas reversibles de tipo I están dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, algunos carbonos activados, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos). Una isoterma de tipo I es cóncava

con respecto al eje P/P_0 y la cantidad adsorbida de adsorbente se acerca a un valor límite. Esta adsorción limitante se rige por el volumen de microporos accesible y no por el área de la superficie interna. Una adsorción pronunciada a P/P_0 muy baja se debe a interacciones mejoradas entre adsorbente y adsorbato en microporos estrechos (de dimensiones moleculares), lo que da como resultado un llenado de microporos a P/P_0 muy baja. Para la adsorción de nitrógeno y argón a 77 K y 87 K, las isotermas de Tipo Ia están dadas por materiales que tienen microporos principalmente estrechos (diámetro $< \sim 1$ nm); por otro lado, las isotermas de tipo Ib se encuentran en materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio, los cuales pueden incluir microporos anchos y posiblemente mesoporos estrechos (diámetro $< \sim 2.5$ nm).

Tipo II: Las isotermas reversibles de tipo II se producen por la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma de la isoterma es el resultado de una adsorción monocapa-multicapa ilimitada hasta un alto valor de P/P_0 . Si la “rodilla” de la isoterma está afilada, el punto B (el comienzo de la sección media lineal) suele corresponder a la finalización de la cobertura monocapa. Una curvatura más gradual (es decir, un punto B menos distintivo) es una indicación de una cantidad significativa de superposición de la cobertura monocapa y el inicio de la adsorción multicapa. El espesor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando $P/P_0 = 1$.

Tipo III: En el caso de una isoterma de Tipo III, no existe el punto B y por lo tanto no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. A diferencia de una isoterma de Tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación (es decir, a $P/P_0 = 1$).

Tipo IV: Las isotermas de tipo IV están dadas por adsorbentes mesoporosos (por ejemplo, geles de óxido, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos). El comportamiento de adsorción en los mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorbato y también por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. En este caso, a la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes del mesoporo, que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de Tipo II, le sigue la condensación de los poros.

La condensación de poros es el fenómeno por el cual un gas se condensa a una fase líquida en un poro a una presión P menor que la presión de saturación P_0 del líquido (Monson, 2012; Thommes & Cychosz, 2014). Una característica típica de las isotermas de tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión).

En el caso de una isoterma de tipo IVa, la condensación capilar va acompañada de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho de los poros excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura; por ejemplo, para la adsorción de nitrógeno y argón en poros cilíndricos a 77 K y 87 K, respectivamente, la histéresis comienza a ocurrir para poros más anchos que ~ 4 nm (Lowell *et al.*, 2006; Landers *et al.*, 2013; Thommes & Cychoz, 2014). Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor anchura, se observan isotermas del tipo IVb completamente reversibles. En principio, las isotermas de tipo IVb también están dadas por mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo más estrecho.

Tipo V: En el rango bajo de presiones relativas P/P_0 , la forma de la isoterma de Tipo V es muy similar a la de Tipo III y esto puede atribuirse a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A mayor P/P_0 , la agrupación molecular es seguida por el llenado de poros. Por ejemplo, se observan isotermas de tipo V para la adsorción de agua en adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos.

Tipo VI: La isoterma tipo VI reversible por pasos es representativa de la adsorción capa por capa sobre una superficie no porosa altamente uniforme. La altura del escalón ahora representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del escalón depende del sistema y de la temperatura. Entre los mejores ejemplos de isotermas de tipo VI se encuentran las obtenidas con argón o criptón a baja temperatura sobre carbón negro grafitado.

Se han descrito muchas formas diferentes de ciclos de histéresis, pero los tipos principales se muestran en la Figura A-4. Los tipos H1, H2(a), H3 y H4 se identificaron en la clasificación original de la IUPAC de 1985, que ahora se amplía a la luz de hallazgos más recientes. Cada uno de estos seis tipos de ciclos está estrechamente relacionado con características particulares de la estructura de los poros y del mecanismo de adsorción subyacente.

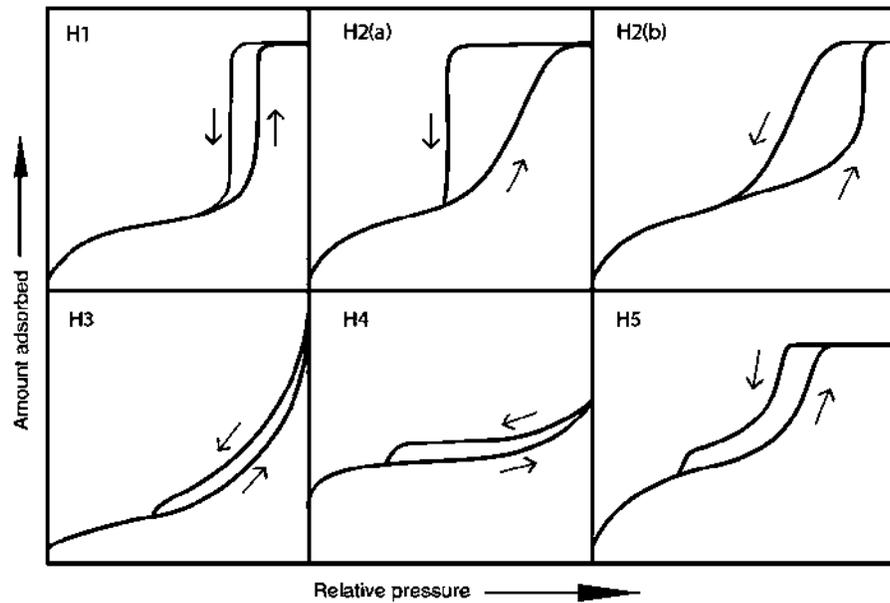


Figura A- 4. Clasificación de ciclos de histéresis (Thommes et al., 2015).

El ciclo de histéresis tipo H1 se encuentra en materiales que exhiben una gama estrecha de mesoporos uniformes, como por ejemplo, sílices moldeadas (MCM-41, MCM-48, SBA-15), algunos vidrios de poro controlado y carbonos mesoporosos ordenados.

Los ciclos de histéresis del tipo H2 están dados por estructuras de poros más complejas. La curva de desorción muy pronunciada, que es un rasgo característico de las histéresis del tipo H2(a), puede atribuirse al bloqueo/percolación de los poros en un rango estrecho de cuellos de poros, o a la evaporación inducida por cavitación. Los ciclos de histéresis H2(a) los proporcionan, por ejemplo, muchos geles de sílice, algunos vidrios porosos (como el vycor), así como algunos materiales mesoporosos ordenados (sílices SBA 16 y KIT-5). La histéresis tipo H2(b) también está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución del tamaño del ancho del cuello es ahora mucho mayor. Se han observado ejemplos de este tipo de ciclos en espumas de sílice mesocelular y ciertas sílices ordenadas mesoporosas después de un tratamiento hidrotermal.

Hay dos características distintivas de la histéresis tipo H3: (1) la curva de adsorción se asemeja a una isoterma de Tipo II y (2) el límite inferior de la curva de desorción normalmente se encuentra en el punto P/P_0 inducido por la cavitación. Este tipo de ciclos se producen mediante agregados no rígidos de partículas en forma de placas (por ejemplo, algunas arcillas), aunque también se generan si la red de poros está formada por macroporos que no están completamente llenos de condensado.

El ciclo de histéresis tipo H4 es algo similar al tipo H3, pero en este caso la curva de adsorción es ahora un compuesto de las isotermas tipo I y II, estando asociada la adsorción

más pronunciada a P/P_0 baja con el llenado de microporos. Los ciclos H4 se encuentran a menudo en cristales agregados de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y carbonos micromesoporosos.

Aunque la histéresis tipo H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de materiales que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados (por ejemplo, sílices con plantilla hexagonal obstruida).

Como ya se indicó, la característica común de los ciclos H3, H4 y H5 es la brusca reducción de la curva de desorción. Generalmente, esto se ubica en un rango estrecho de P/P_0 para adsorbente y temperatura particulares (por ejemplo, en $P/P_0 \sim 0.4-0.5$ para nitrógeno a 77 K).

AA-6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, TEM

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica para obtener imágenes de la estructura interna de los sólidos utilizando un haz de electrones de alta energía transmitidos a través de las muestras. Este dispositivo se puede comparar con el microscopio óptico básico con iluminación de transmisión (a veces llamado microscopio biológico). Las imágenes TEM de la morfología externa de los sólidos suelen ser más difíciles de interpretar que sus respectivas imágenes SEM (del microscopio electrónico de barrido). Si bien, los principios básicos del equipo no han cambiado, a lo largo de los años se han agregado dispositivos novedosos, principalmente analíticos, a los microscopios TEM. Además de imágenes simples, los TEM modernos contienen instalaciones para espectrometría electrónica y espectrometría de rayos X, difracción de electrones y otros (Goodhew & Humphreys, 2000).

Las propiedades ondulatorias de los electrones fueron observadas por primera vez por el físico Louis De Broglie (De Broglie, 1977). Al idear lentes eléctricas para enfocar los electrones, el primer microscopio electrónico de transmisión (TEM) fue desarrollado por Ernst Ruska de Alemania en 1933 (Ruska, 1987). El principio básico del TEM es que se registra una imagen fotográfica a partir del flujo de electrones después de que ha pasado a través de una muestra delgada del espécimen bajo estudio. El principio operativo del TEM se ilustra esquemáticamente en la Figura A-5.

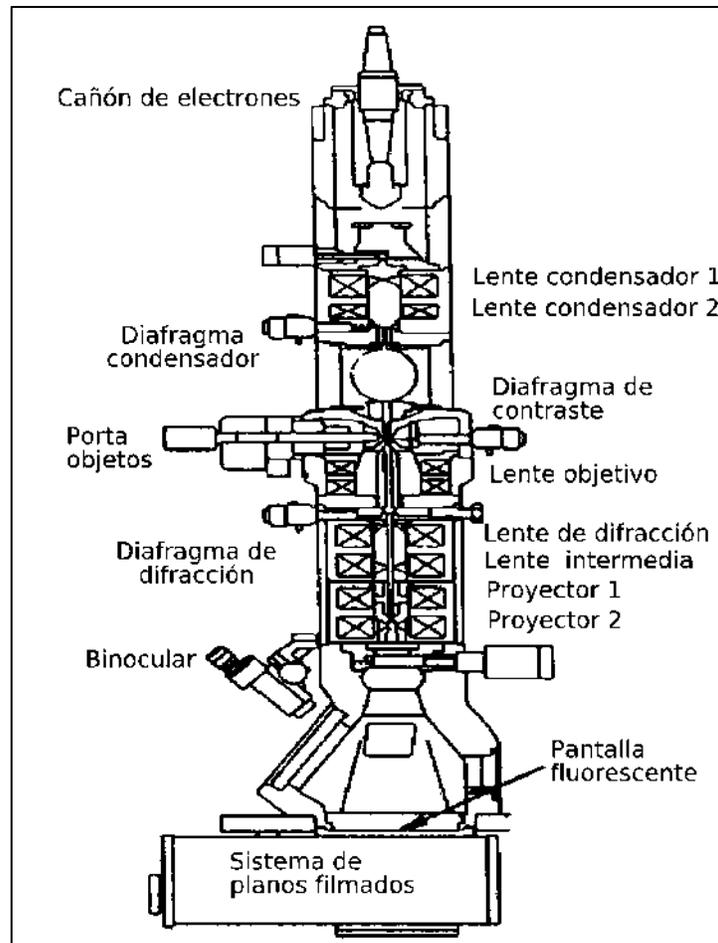


Figura A- 5. Diagrama esquemático del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

El poder de resolución o la resolución de un TEM está determinado por la longitud de onda del flujo de electrones λ , el ángulo de convergencia α y la aberración esférica. La resolución teórica de un TEM se puede describir mediante la siguiente ecuación simplificada (Goodhew & Humphreys, 2000):

$$r = 0.61 \frac{\lambda}{\alpha}$$

Sin embargo, esta resolución teórica no se puede obtener debido a las aberraciones de la lente, principalmente la aberración esférica.

La longitud de onda del flujo de electrones es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del voltaje del electrón (Watt, 1997). Por ejemplo, aplicando un alto voltaje de electrones igual a 50 kV, se puede obtener una longitud de onda de 5 nm, mientras que con 100 kV es posible obtener una longitud de onda de 2 nm. Con el microscopio TEM, son posibles aumentos de resolución extremadamente altos y esto ha llevado a obtener una

amplia gama de aplicaciones con su uso, particularmente en el análisis de materiales y en la micrografía de células biológicas y virus.

El proceso de preparación de muestras metálicas para TEM puede ser tedioso y llevar mucho tiempo debido a que es necesario cortar una fina lámina de metal de la muestra de desgaste y luego someter esta lámina a un adelgazamiento adicional. El proceso de adelgazamiento se basa en el bombardeo de iones, que suele ser lento. Se requiere cuidado para garantizar que los procesos de preparación no alteren la microestructura de la muestra de desgaste. El espesor de una muestra adecuada para su visualización en un TEM depende principalmente del voltaje de aceleración (AC) y del número atómico promedio (AN) de la muestra. Cuanto mayor sea la AC y menor la AN, más espesa puede ser la muestra.

APÉNDICE B. GRÁFICAS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS MATERIALES, CON LOS MÉTODOS BJH Y DFT

AB-1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS SOPORTES TiSi

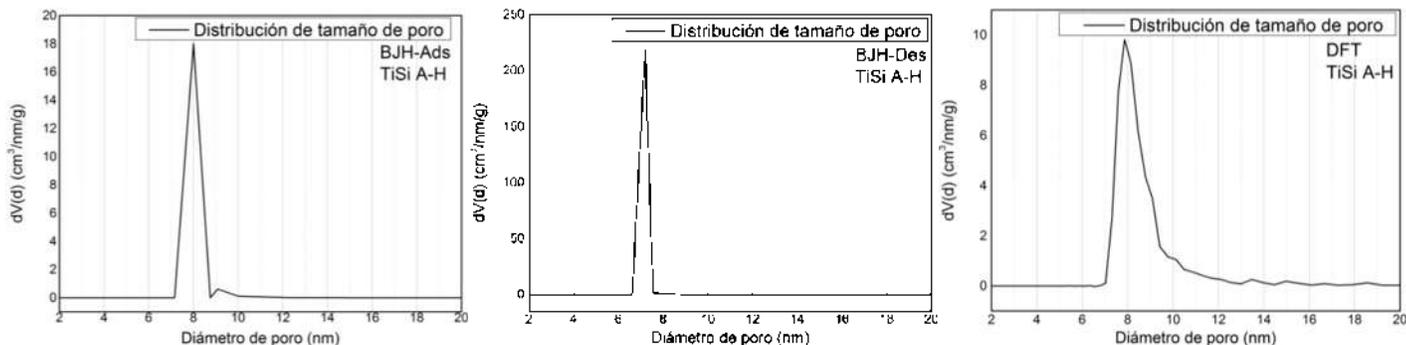


Figura A- 6. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi A-H.

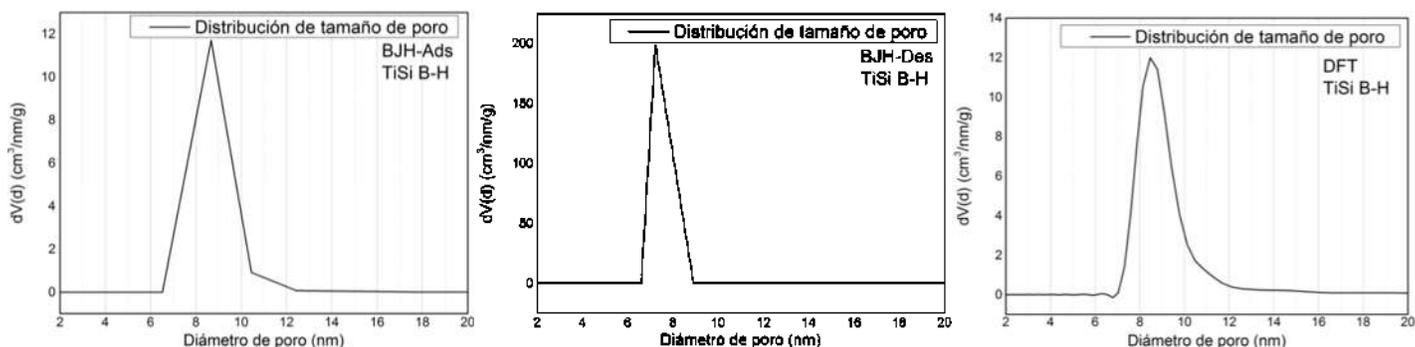


Figura A- 7. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi B-H.

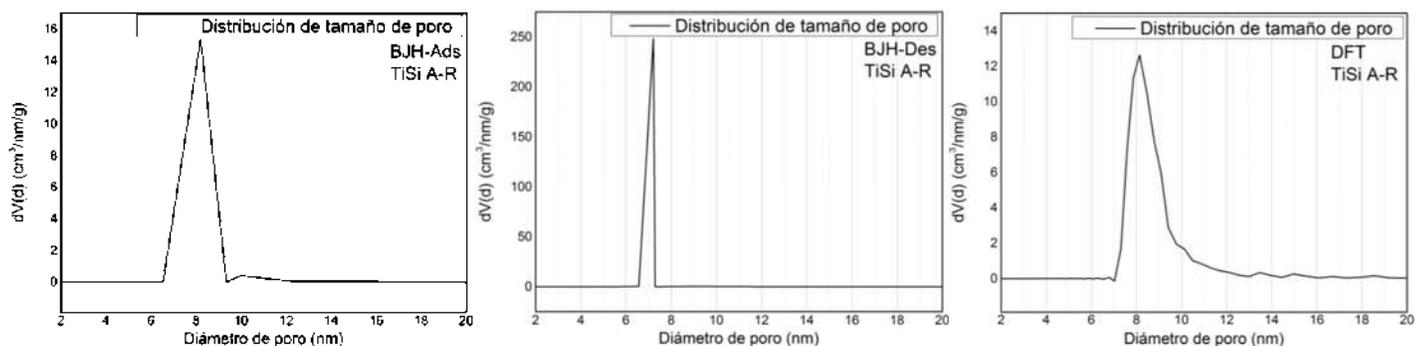


Figura A- 8. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi A-R.

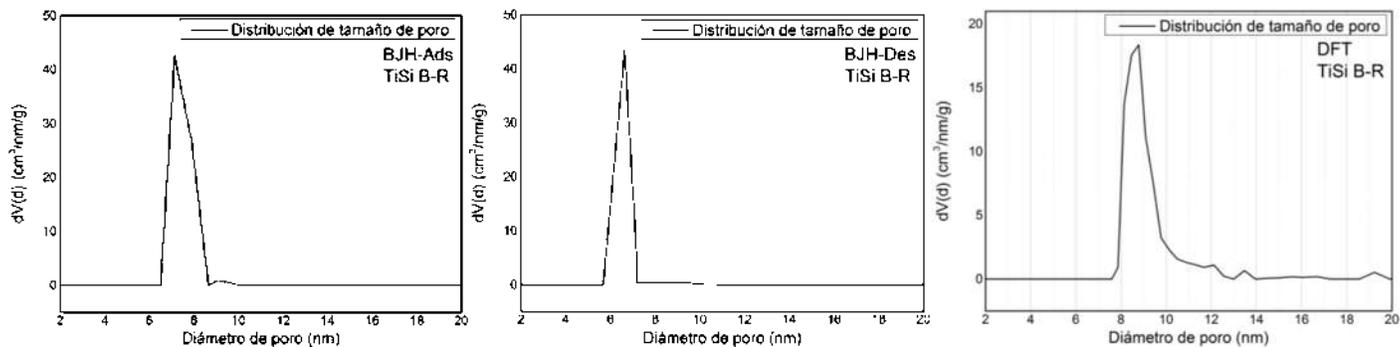


Figura A- 9. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del soporte TiSi B-R.

AB-2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS WMo

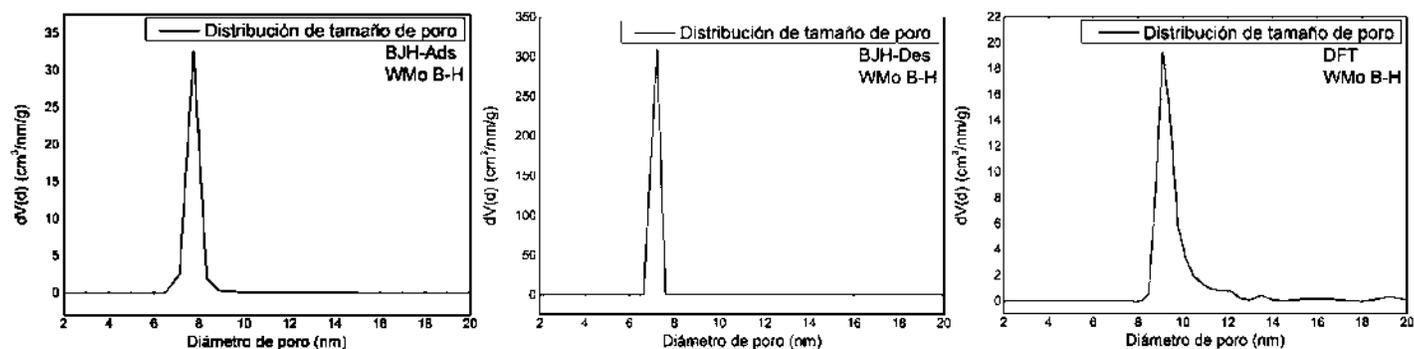


Figura A- 10. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador WMo B-H.

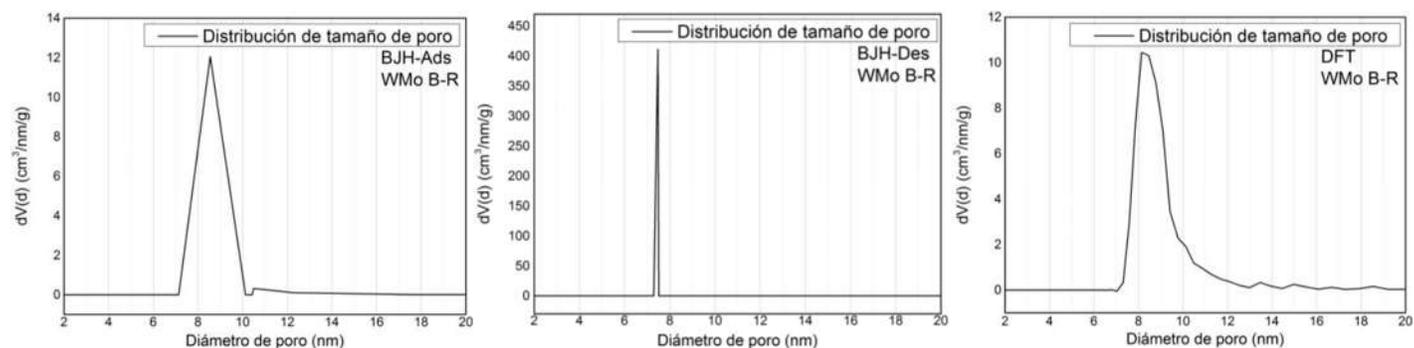


Figura A- 11. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador WMo B-R.

AB-3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS NiWMo

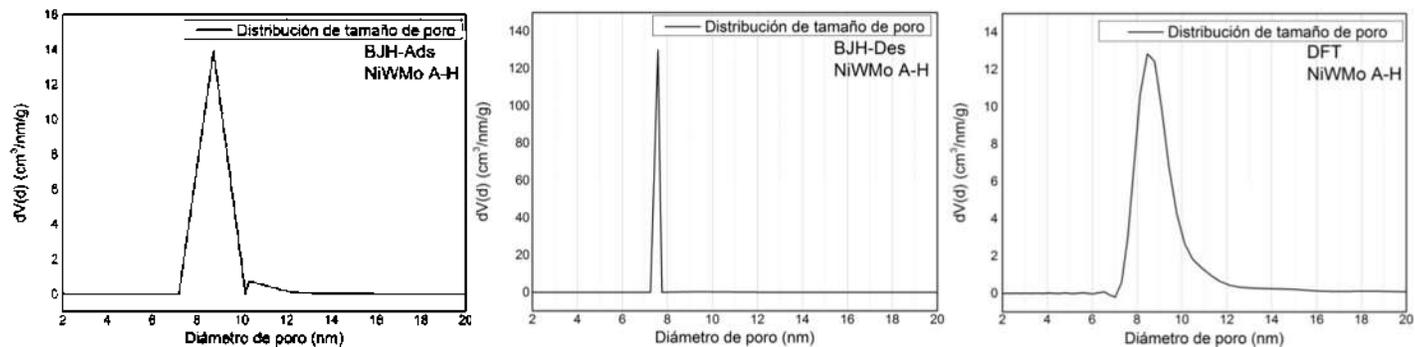


Figura A- 12. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo A-H.

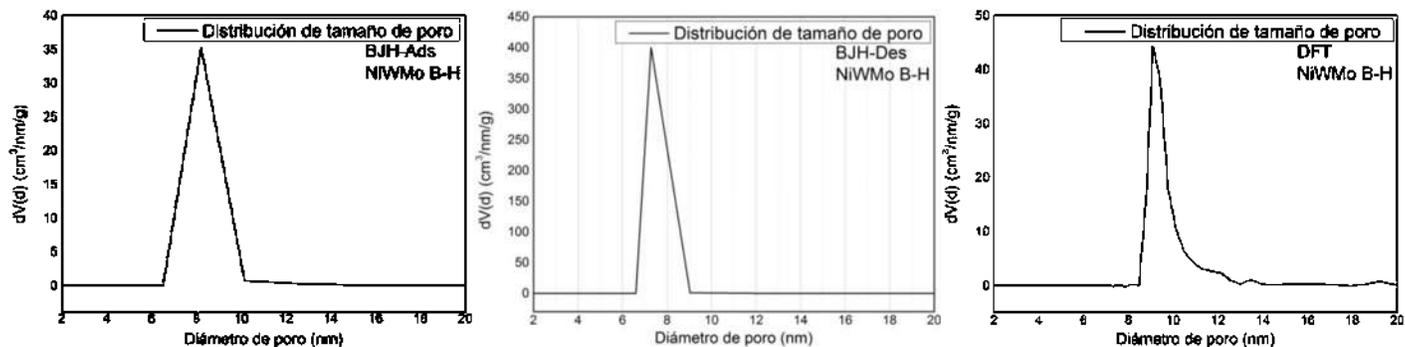


Figura A- 13. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo B-H.

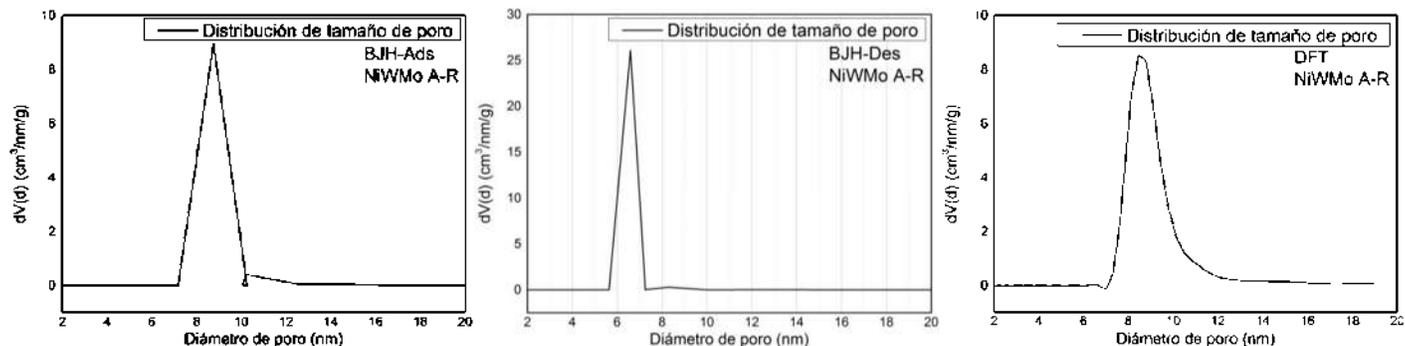


Figura A- 14. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo A-R.

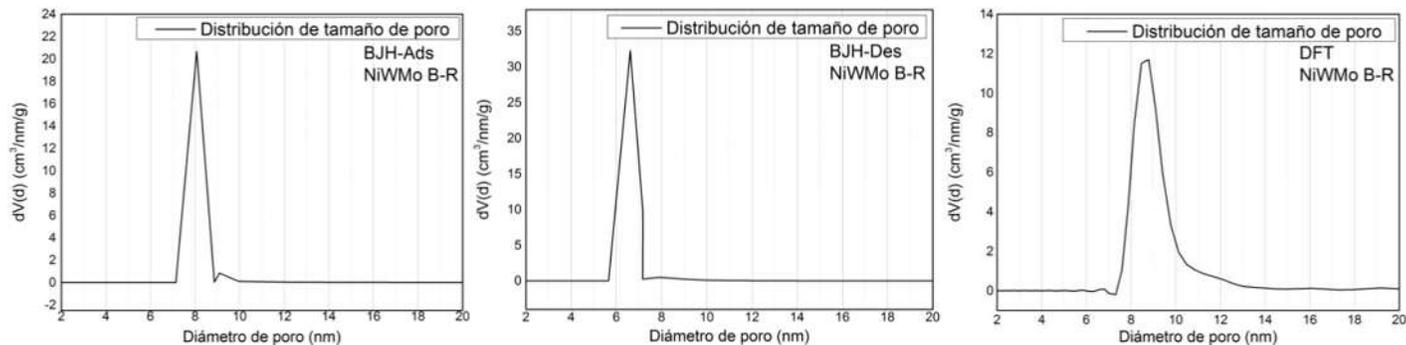


Figura A- 15. Distribución de tamaño de poro (a) BJH-Ads, (b) BJH-Des y (c) DFT del catalizador NiWMo B-R.

APÉNDICE C. BALANCES DE MASA DEL MODELO CINÉTICO PARA LA FOTO-RCS DE NO_x Y SO_x

Partiendo de las semi-reacciones mostradas en la Tabla 22, comenzamos estableciendo los balances de masa:

Balance de electrones:

$$u_z \frac{d[e_{CB}^-]}{dz} = \rho_m \{k_a E_{ac} - k_1 [h_{VB}^+] [e_{CB}^-] - k_4 [CH_4] [e_{CB}^-]\} \quad (A-1)$$

Considerando que la concentración de electrones se encuentra en equilibrio, entonces

$$u_z \frac{d[e_{CB}^-]}{dz} = 0 \text{ y podemos despejar } [e_{CB}^-].$$

$$[e_{CB}^-] = \frac{k_a E_{ac}}{k_1 [h_{VB}^+] + k_4 [CH_4]} \quad (A-2)$$

Balance de huecos:

$$u_z \frac{d[h_{VB}^+]}{dz} = \rho_m \{k_a E_{ac} - k_1 [h_{VB}^+] [e_{CB}^-] - k_2 [NO] [h_{VB}^+] - k_3 [SO_2] [h_{VB}^+]\} \quad (A-3)$$

$$u_z \frac{d[h_{VB}^+]}{dz} = 0$$

$$[h_{VB}^+] = \frac{k_a E_{ac}}{k_1 [e_{CB}^-] + k_2 [NO] + k_3 [SO_2]} \quad (A-4)$$

Balance de NO:

$$u_z \frac{d[NO]}{dz} = \rho_m \{-k_2 [NO] [h_{VB}^+]\} \quad (A-5)$$

Balance de SO₂:

$$u_z \frac{d[SO_2]}{dz} = \rho_m \{-k_3 [SO_2] [h_{VB}^+]\} \quad (A-6)$$

Balance de CH₄:

$$u_z \frac{d[CH_4]}{dz} = \rho_m \{-k_4 [CH_4] [e_{CB}^-]\} \quad (A-7)$$

Balance de NO*:

$$u_z \frac{d[NO^*]}{dz} = \rho_m \{k_2 [NO] [h_{VB}^+] - k_6 [NO^*] [SO_2^*] [CH_4^*]\} \quad (A-8)$$

$$u_z \frac{d[NO^*]}{dz} = 0$$

$$0 = \rho_m \{k_2 [NO] [h_{VB}^+] - k_6 [NO^*] [SO_2^*] [CH_4^*]\}$$

$$[h_{VB}^+] = \frac{k_6 [NO^*] [SO_2^*] [CH_4^*]}{k_2 [NO]} \quad (A-9)$$

Balance de SO₂*:

$$u_z \frac{d[SO_2^*]}{dz} = \rho_m \{k_3 [SO_2] [h_{VB}^+] - k_6 [NO^*] [SO_2^*] [CH_4^*]\} \quad (A-10)$$

$$u_z \frac{d[SO_2^*]}{dz} = 0$$

$$0 = \rho_m \{k_3 [SO_2] [h_{VB}^+] - k_6 [NO^*] [SO_2^*] [CH_4^*]\}$$

$$[h_{VB}^+] = \frac{k_6 [NO^*] [SO_2^*] [CH_4^*]}{k_3 [SO_2]} \quad (A-11)$$

Balance de CH₄*:

$$u_z \frac{d[\text{CH}_4^*]}{dz} = \rho_m \{k_4[\text{CH}_4][e_{\text{CB}}^-] - k_6[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]\} \quad (\text{A-12})$$

$$u_z \frac{d[\text{CH}_4^*]}{dz} = 0$$

$$0 = \rho_m \{k_4[\text{CH}_4][e_{\text{CB}}^-] - k_6[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]\}$$

$$[e_{\text{CB}}^-] = \frac{k_6[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{k_4[\text{CH}_4]} \quad (\text{A-13})$$

Sustituyendo (A-4) y (A-13) en (A-5):

$$u_z \frac{d[\text{NO}]}{dz} = \rho_m \{-k_2[\text{NO}][h_{\text{VB}}^+]\} = \rho_m \left\{ -k_2[\text{NO}] \left[\frac{k_a E_{\text{ac}}}{k_1[e_{\text{CB}}^-] + k_2[\text{NO}] + k_3[\text{SO}_2]} \right] \right\}$$

$$u_z \frac{d[\text{NO}]}{dz} = -\rho_m \left\{ k_2[\text{NO}] \left[\frac{k_a E_{\text{ac}}}{k_1 \left[\frac{k_6[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{k_4[\text{CH}_4]} \right] + k_2[\text{NO}] + k_3[\text{SO}_2]} \right] \right\}$$

$$u_z \frac{d[\text{NO}]}{dz} = -\rho_m \left\{ \frac{k_a k_2[\text{NO}]}{\frac{k_1 k_6}{k_4} \left[\frac{[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{[\text{CH}_4]} \right] + k_2[\text{NO}] + k_3[\text{SO}_2]} \right\} \cdot E_{\text{ac}}$$

$$u_z \frac{d[\text{NO}]}{dz} = -\rho_m \frac{\kappa_1[\text{NO}]}{\kappa_2 \frac{[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{[\text{CH}_4]} + \kappa_3[\text{NO}] + \kappa_4[\text{SO}_2]} \cdot E_{\text{ac}} \quad (\text{A-14})$$

Sustituyendo (A-4) y (A-13) en (A-6):

$$u_z \frac{d[\text{SO}_2]}{dz} = \rho_m \{-k_3[\text{SO}_2][h_{\text{VB}}^+]\} = \rho_m \left\{ -k_3[\text{SO}_2] \left[\frac{k_a E_{\text{ac}}}{k_1[e_{\text{CB}}^-] + k_2[\text{NO}] + k_3[\text{SO}_2]} \right] \right\}$$

$$u_z \frac{d[\text{SO}_2]}{dz} = -\rho_m \left\{ k_3[\text{SO}_2] \left[\frac{k_a E_{\text{ac}}}{k_1 \left[\frac{k_6[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{k_4[\text{CH}_4]} \right] + k_2[\text{NO}] + k_3[\text{SO}_2]} \right] \right\}$$

$$u_z \frac{d[\text{SO}_2]}{dz} = -\rho_m \left\{ \frac{k_a k_3[\text{SO}_2]}{\frac{k_1 k_6}{k_4} \left[\frac{[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{[\text{CH}_4]} \right] + k_2[\text{NO}] + k_3[\text{SO}_2]} \right\} \cdot E_{\text{ac}}$$

$$u_z \frac{d[\text{SO}_2]}{dz} = -\rho_m \frac{\kappa_5[\text{NO}]}{\kappa_2 \frac{[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{[\text{CH}_4]} + \kappa_3[\text{NO}] + \kappa_4[\text{SO}_2]} \cdot E_{\text{ac}} \quad (\text{A-15})$$

Sustituyendo (A-2) y (A-9) en (A-7):

$$u_z \frac{d[\text{CH}_4]}{dz} = \rho_m \{-k_4[\text{CH}_4][e_{\text{CB}}^-]\} = \rho_m \left\{ -k_4[\text{CH}_4] \left[\frac{k_a E_{\text{ac}}}{k_1[h_{\text{VB}}^+] + k_4[\text{CH}_4]} \right] \right\}$$

$$u_z \frac{d[\text{CH}_4]}{dz} = -\rho_m \left\{ k_4[\text{CH}_4] \left[\frac{k_a E_{\text{ac}}}{k_1 \left[\frac{k_6[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{k_2[\text{NO}]} \right] + k_4[\text{CH}_4]} \right] \right\}$$

$$u_z \frac{d[\text{CH}_4]}{dz} = -\rho_m \left\{ \frac{k_a k_4[\text{CH}_4]}{\frac{k_1 k_6}{k_2} \left[\frac{[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{[\text{NO}]} \right] + k_4[\text{CH}_4]} \right\} \cdot E_{\text{ac}}$$

$$u_z \frac{d[\text{CH}_4]}{dz} = -\rho_m \frac{\kappa_6[\text{CH}_4]}{\kappa_7 \left[\frac{[\text{NO}^*][\text{SO}_2^*][\text{CH}_4^*]}{[\text{NO}]} \right] + \kappa_8[\text{CH}_4]} \cdot E_{\text{ac}} \quad (\text{A-16})$$

APÉNDICE D. DATOS PARA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA ACUMULADA E_{ac}

AD-1 ANÁLISIS DIMENSIONAL DE LA ECUACIÓN (4.7-3)

$$E(t) = \frac{2A_L}{(V_R)(h \cdot c \cdot N_A)} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\lambda)(\tau_\lambda)(f_\lambda q_o) d\lambda \quad (A-17)$$

$$E(t) = \frac{E}{m^3 \cdot s} = \frac{\text{moles de fotones}}{m^3 \cdot s} \quad (A-18)$$

$$h = J \cdot s \quad (A-19)$$

$$c = \frac{m}{s} \quad (A-20)$$

$$N_A = \text{mol}^{-1} \quad (A-21)$$

$$A_L = m^2 \quad (A-22)$$

$$V_R = m^3 \quad (A-23)$$

$$\lambda = m \quad (A-24)$$

$$q_o = \frac{W}{m^2} = \frac{J}{s \cdot m^2} \quad (A-25)$$

Sustituimos (A-18) - (A-25) en (A-17):

$$\frac{E}{m^3 \cdot s} = \frac{m^2}{(m^3)(J \cdot s) \left(\frac{m}{s}\right) \left(\frac{1}{\text{mol}}\right)} \cdot (m) \left(\frac{J}{s \cdot m^2}\right)$$

$$\frac{E}{m^3 \cdot s} = \frac{J}{m^3 \cdot s \cdot \frac{J}{\text{mol}}} = \frac{\text{mol}}{m^3 \cdot s}$$

$$\frac{E}{m^3 \cdot s} = \frac{\text{mol}}{m^3 \cdot s} = \frac{E}{m^3 \cdot s} \quad (A-26)$$

AD-2 FRACCIÓN NORMALIZADA ESPECTRAL DE LA LÁMPARA (f_λ) Y TRANSMITANCIA DE LA PARED DEL REACTOR (τ_λ) PARA CADA LONGITUD DE ONDA

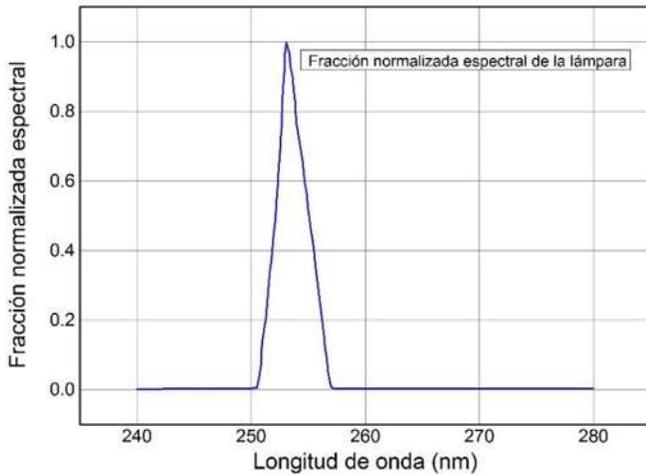


Figura A- 16. Fracción normalizada espectral de la lámpara a utilizar, desde 240 hasta 280 nm.

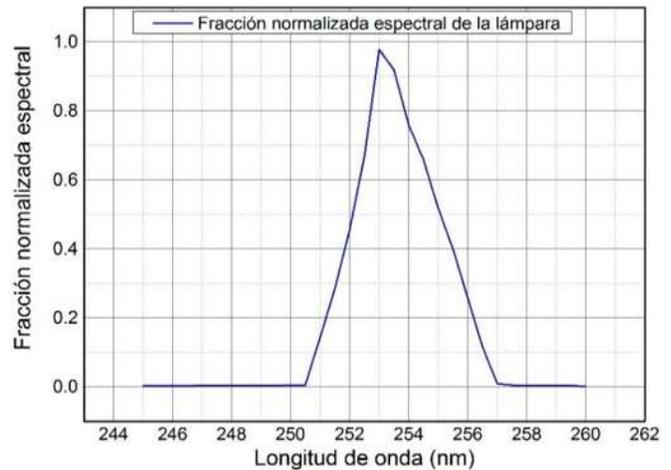


Figura A- 17. Fracción normalizada espectral de la lámpara a utilizar, desde 245 hasta 260 nm.

Tomado de Heraeus. *Ultraviolet Lamps for Disinfection and Oxidation*. Pág. 09. https://www.wisag.ch/images/stories/waerme technik/uv/lampe_eng.pdf.

Tomado de Heraeus. *Ultraviolet Lamps for Disinfection and Oxidation*. Pág. 09. https://www.wisag.ch/images/stories/waerme technik/uv/lampe_eng.pdf.

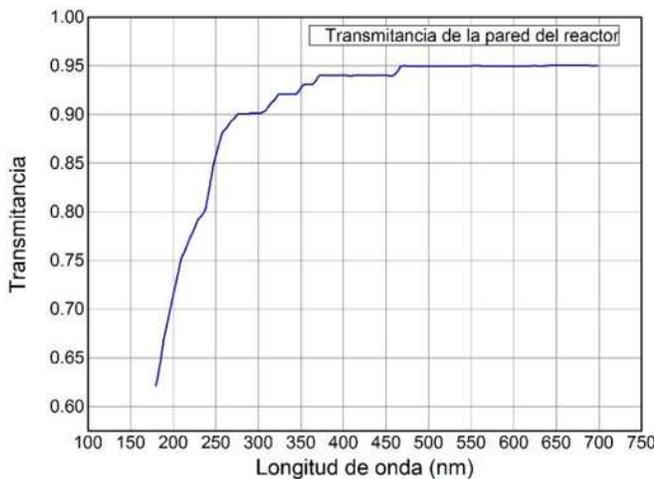


Figura A- 18. Transmitancia de la pared del reactor a utilizar, desde 180 hasta 700 nm.

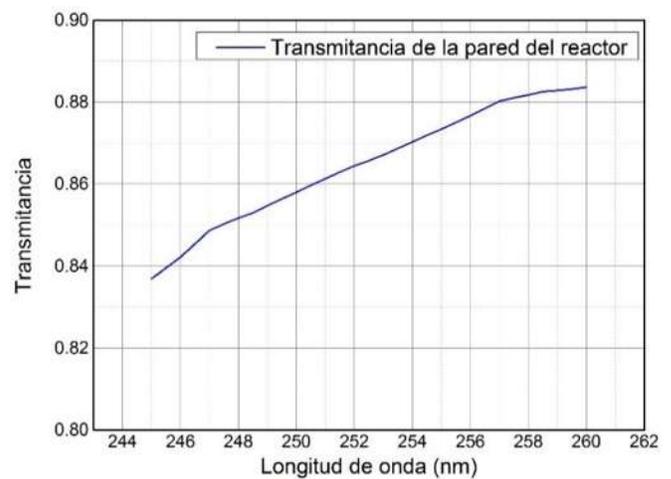


Figura A- 19. Transmitancia de la pared del reactor a utilizar, desde 245 hasta 260 nm.

Tomado de *Study of Water Photosynthesis For Hydrogen Production*. (Cotana et al., 2007).

Tomado de *Study of Water Photosynthesis For Hydrogen Production*. (Cotana et al., 2007).