

Análisis del Efecto de Combinaciones de Óxidos Soportados de Níquel y Manganeso en la
Oxidación Catalítica de Hidrocarburos

Hernando Bottía Ramírez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Doctor en Ingeniería Química

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Profesor Escuela de Ingeniería Química

Codirector

Fernando Martínez Ortega

Profesor Escuela de Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Doctorado en Ingeniería Química

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

A mi padre, José Antonio Bottía Velasco, por su amor, confianza y su consejo: “Estudia o aprende un arte”.

A mi hija Sofia, por la fuerza que inspira en mí.

A mi amor, Lina Katherine, por su compañía, que llena de alegría mi vida y me impulsó a concluir este proyecto.

Agradecimientos

Al centro de investigaciones en catálisis (CICAT) y el laboratorio de ciencias de superficies SURLAB, por facilitarme los recursos para el desarrollo de esta tesis. A su director, el profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano, por su apoyo en los momentos difíciles durante el desarrollo de mi programa de doctorado y sus buenos consejos, “*mantente avanzando que eventualmente algún día te graduarás*”. A Rubiel Ordoñez, por permitirme trabajar y usufructuar mis capacidades en su empresa, REDO SAS, como líder de la unidad de investigación, desarrollo tecnológico e innovación. A Don Dionisio González Tascón, mi mentor y benefactor, por los más de 15 años de guía y consejo. Al grupo de investigación en tomografía (GIT) y en especial a su director, el profesor Nicolas Santos Santos por permitirme ser parte de su grupo de investigación apoyando la formulación y ejecución de proyectos.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	16
1. Objetivos	27
1.1 Objetivo General	27
1.2 Objetivos Específicos.....	27
2. Síntesis de Óxidos Nanométricos de Ni y Mn Soportados en Sílice mediante Impregnación Electrostática Fuerte Secuencial y Análisis del efecto del Contenido de Ni ⁺² Sobre la Generación de Especies Redox Superficiales	28
2.1 Introducción	28
2.2 Materiales y Métodos.....	32
2.2.1 Reactivos Empleados	32
2.2.2 Métodos de Síntesis de los Materiales	32
2.2.2.1 Síntesis del Soporte.....	32
2.2.2.2 Síntesis de los Catalizadores Monometálicos Soportados en Sílice	33
2.2.2.3 Síntesis de Catalizadores Bimetálicos.	36
2.2.3 Métodos de Caracterización.....	37
2.2.3.1 Determinación del Tamaño de Partícula del Soporte.	37
2.2.3.2 Isotermas de Adsorción–Desorción de Nitrógeno.	37
2.2.3.3 Determinación del Área Superficial y del Tamaño de Poro.	38
2.2.3.4 Determinación de la Concentración de Grupos OH ⁻ en la Superficie de la Sílice.....	38
2.2.3.5 Determinación de la Concentración Másica de Metal Impregnado.....	39
2.2.3.6 Determinación de la Carga Superficial Mediante la Medición del Potencial Z vs pH.	39

2.2.3.7 Determinación de la Morfología Mediante Caracterización SEM-EDS.....	40
2.2.3.8 Determinación de la Estructura Cristalina Mediante DRX.....	41
2.2.3.9 Determinación de la Dispersión y Tamaño de los Óxidos Soportados Mediante Caracterización TEM – STEM-EDX.....	41
2.2.3.10 Determinación del Estado de Oxidación de los Metales Soportados Mediante Caracterización XPS	42
2.2.3.11 Determinación de Oxígenos Removibles Mediante Reducción a Temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂).	43
2.3 Resultados y Análisis.....	44
2.3.1 Caracterización Estructural y Morfológica.....	45
2.3.1.1 Tamaño de Partícula del Soporte de SiO ₂	45
2.3.1.2 Características Texturales del Soporte de SiO ₂	46
2.3.1.3 Determinación del Contenido de Grupos OH ⁻ en la Superficie del Soporte de SiO ₂	48
2.3.1.4 Determinación del Contenido Metálico impregnado en los catalizadores monometálicos.	50
2.3.1.5 Impregnación de Ni Sobre Catalizadores Preimpregnados con Mn.	52
2.3.1.6 Determinación del Potencial Z Vs pH.	53
2.3.1.7 Caracterización Morfológica Mediante SEM.	55
2.3.1.8 Determinación de la Dispersión y Tamaño de los Óxidos Soportados Mediante Caracterización TEM – STEM.	64
2.3.1.9 Evaluación de Estructuras Cristalinas Mediante Caracterización DRX.	70
2.3.2 Determinación de los Estados de Oxidación de los Metales Impregnados y Análisis de los Oxígenos Removibles.	72

2.3.2.1 Determinación de los Estados de Oxidación de los Metales Impregnados Mediante Análisis XPS.....	72
2.3.2.2 Evaluación de los Oxígenos Removibles Mediante TPR-H ₂	79
2.4 Discusión de Resultados	82
2.5 Conclusiones	84
3. Evaluación del Desempeño Catalítico y Estabilidad de Catalizadores Ni–Mn/SiO ₂ en la Oxidación de Benceno	84
3.1 Introducción	84
3.2 Materiales y Métodos.....	87
3.2.1 Materiales.....	87
3.2.2 Métodos.....	87
3.2.2.1 Sistema de Evaluación de Catalizadores.....	87
3.2.2.2 Evaluación del Desempeño Catalítico de Catalizadores Ni/Mn-SiO ₂ en la Oxidación de Benceno.....	88
3.2.2.3 Protocolo de Pruebas Catalíticas.....	89
3.2.2.4 Análisis XPS de los Catalizadores Gastados.	90
3.3 Resultados y Análisis.....	91
3.3.1 Resultados del Desempeño Catalítico.....	91
3.3.2 Resultados de la Estabilidad Catalítica en la Oxidación de Benceno de los Catalizadores Evaluados.....	94
3.3.3 Resultados del Análisis XPS de los Catalizadores Gastados.....	96
3.4 Discusión de Resultados	101
3.5 Conclusiones.....	104

4. Conclusiones Generales	105
5. Sugerencias y Trabajos Futuros	106
Referencias Bibliográficas	111

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Nomenclatura usada para identificar los materiales monometálicos sintetizados.</i>	36
Tabla 2 <i>Nomenclatura usada para identificar los materiales bimetálicos sintetizados.</i>	37
Tabla 3 <i>Propiedades texturales del soporte SiO₂.</i>	48
Tabla 4 <i>Concentración de Ni y Mn sobre SiO₂ determinada por Absorción Atómica.</i>	51
Tabla 5 <i>Composición del sistema bimetálico Ni/Mn(1)-SiO₂, determinada por Absorción Atómica.</i>	52
Tabla 6 <i>Concentración del sistema bimetálico Ni/Mn(5)-SiO₂, determinada por Absorción Atómica.</i>	53
Tabla 7 <i>Análisis químico SEM - EDS de los catalizadores analizados.</i>	64
Tabla 8 <i>Análisis químico STEM-EDX de los catalizadores evaluados.</i>	70
Tabla 9 <i>Porcentaje molar de elementos encontrados en la superficie de los catalizadores evaluados.</i>	73
Tabla 10 <i>Datos numéricos del espectro O 1s de los catalizadores evaluados.</i>	75
Tabla 11 <i>Datos numéricos del espectro Si 2p de los catalizadores evaluados.</i>	75
Tabla 12 <i>Muestras evaluadas en cuanto a su desempeño catalítico en la oxidación de benceno.</i>	90
Tabla 13 <i>Comparativo de los porcentajes atómicos superficiales encontrado en los catalizadores bimetálicos frescos y gastados.</i>	97
Tabla 14 <i>Datos numéricos del espectro O 1s para los catalizadores gastados: Mn(5)/SiO₂, Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂, Ni(0,9)/Mn(5)-SiO₂ y Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂.</i>	99

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Esquema hipotético mecanismo de oxidación catalítica Eley-Rideal (E-R)</i>	18
Figura 2 <i>Esquema hipotético mecanismo de oxidación catalítica Langmuir-Hinshelwood(L-H)</i> 19	19
Figura 3 <i>Esquema hipotético mecanismo de oxidación catalítica Mars-van Krevelen (MVK)</i>	20
Figura 4 <i>Esquema hipotético: (a) Co-SEA, (b) SEA secuencial</i>	30
Figura 5 <i>Diagrama de Pourbaix del manganeso</i>	34
Figura 6 <i>Diagrama de Pourbaix para el Níquel</i>	34
Figura 7 <i>Distribución del tamaño de partícula del soporte</i>	46
Figura 8 <i>Isotermas de adsorción de N₂ medidas al soporte SiO₂</i>	47
Figura 9 <i>Isoterma de distribución de afinidad de protones del soporte</i>	50
Figura 10 <i>Potencial Z Vs pH de los catalizadores Ni/SiO₂</i>	54
Figura 11 <i>Potencial Z Vs pH de los catalizadores Mn/SiO₂</i>	55
Figura 12 <i>Micrografía SEM para una muestra del soporte SiO₂</i>	56
Figura 13 <i>Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del SiO₂</i>	57
Figura 14 <i>Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/SiO₂</i>	58
Figura 15 <i>Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(0,3)/SiO₂</i>	58
Figura 16 <i>Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/SiO₂</i>	59
Figura 17 <i>Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(1,2)/SiO₂</i>	59
Figura 18 <i>Micrografía SEM para una muestra del catalizador Mn(0,3)/SiO₂</i>	60

Figura 19 <i>Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Mn(0,3)/SiO₂</i>	60
Figura 20 <i>Micrografía SEM para una muestra del catalizador Mn(1,2)/SiO₂</i>	61
Figura 21 <i>Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Mn(1,2)/SiO₂</i>	61
Figura 22 <i>Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂</i>	62
Figura 23 <i>Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂</i>	62
Figura 24 <i>Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂</i>	63
Figura 25 <i>Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂</i>	63
Figura 26 <i>Micrografía TEM para una muestra del catalizador Mn(1)/SiO₂</i>	65
Figura 27 <i>Micrografía TEM para una muestra del catalizador Mn(5)/SiO₂</i>	66
Figura 28 <i>Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂</i>	67
Figura 29 <i>Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂</i>	67
Figura 30 <i>Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂</i>	68
Figura 31 <i>Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂</i>	68
Figura 32 <i>Imagen análisis químico STEM-EDX para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂</i>	69
Figura 33 <i>Imagen análisis químico STEM-EDX para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂</i>	70
Figura 34 <i>Difractogramas DRX de algunos catalizadores sintetizados</i>	71

Figura 35 Espectro XPS del orbital 1s del O de los catalizadores (a) Mn(5)/SiO ₂ , (b) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂ , (c) Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂ , (d) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂ , y (e) Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂ ,	73
Figura 36 Espectro XPS del orbital 2p del Si de los catalizadores (a) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂ (b) Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂ (c) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂ y (d) Ni(01,2)/Mn(5)-SiO ₂	76
Figura 37 Espectro XPS del orbital 2p del Mn de los catalizadores (a)Mn(5)/SiO ₂ , (b) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂ , (c) Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂ , (d) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂ y (e) Ni(01,2)/Mn(5)-SiO ₂	77
Figura 38 Espectro XPS del orbital 2p del Ni de los catalizadores (a) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂ , (b) Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂ , (c) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂ y (e) Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	78
Figura 39 Consumo de H ₂ durante la reducción de los catalizadores evaluados	79
Figura 40 Producción de H ₂ O durante la reducción con H ₂ de los catalizadores evaluados	80
Figura 41 Esquema de reacción para la oxidación catalítica de benceno	86
Figura 42 Conversión de benceno para los catalizadores monometálicos Mn/SiO ₂	91
Figura 43 Evolución del cociente CO ₂ /(CO ₂ +CO) para los catalizadores monometálicos Mn/SiO ₂	92
Figura 44 Conversión de benceno para los catalizadores bimetálicos Ni/Mn-SiO ₂	93
Figura 45 Evolución del cociente CO ₂ /(CO ₂ +CO) para los catalizadores bimetálicos Ni/Mn-SiO ₂	94
Figura 46 Estabilidad catalítica en la oxidación de benceno para los catalizadores monometálicos Mn/SiO ₂	95
Figura 47 Estabilidad catalítica en la oxidación de benceno para los catalizadores bimetálicos Ni/Mn(5)-SiO ₂	96

Figura 48 Espectro XPS del orbital 1s del O de los catalizadores gastados (a) Mn(5)/SiO ₂ , (b) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂ , (c) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂ y (e) Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	99
Figura 49 Espectro XPS del orbital 2p del Mn en los catalizadores gastados (a) Mn(5)/SiO ₂ , (b) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂ , (c) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂ y (e) Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	100
Figura 50 Espectro XPS del orbital 2p del Ni de los catalizadores gastados (a) 0,3%NiO/(4%MnO _x /SiO ₂), (b) 0,9%NiO/(4%MnO _x /SiO ₂) y (c) 1,2%NiO/(4MnO _x /SiO ₂).....	101

Glosario

Óxidos combinados soportados: combinación de óxidos con estructura independiente ubicados en la superficie de un soporte.

Adsorción electrostática fuerte: proceso de impregnación donde los iones metálicos disueltos se adsorben por atracción electrostática en la superficie de un soporte presente en la solución y, tras un tratamiento térmico, dan lugar a la fase activa.

Resumen

Título: Análisis del efecto de combinaciones de óxidos soportados de níquel y manganeso en la oxidación catalítica de hidrocarburos*

Autor: Hernando Bottía Ramírez, Víctor Gabriel Baldovino Medrano y Fernando Martínez Ortega**

Palabras Clave: Adsorción electrostática fuerte, combinación de óxidos, oxidación catalítica

Descripción: El uso de hidrocarburos en motores de combustión interna genera compuestos orgánicos volátiles (COV), entre ellos el benceno, cuyos efectos nocivos para la salud y el medio ambiente son ampliamente reconocidos. Para mitigar este problema, se ha promovido su transformación en CO₂ y H₂O mediante oxidación catalítica. En este contexto, se ha demostrado que la combinación de óxidos de metales de transición mejora el desempeño catalítico en estas reacciones. En esta tesis doctoral se estudió el efecto de combinar óxidos de Ni y Mn soportados en sílice sobre la conversión y estabilidad en la oxidación de benceno. Se plantea que la incorporación de Ni²⁺ sobre MnO_x/SiO₂ mediante impregnación electrostática fuerte secuencial (SEA) favorece la formación de pares Mn³⁺-O²⁻ en la superficie, aumentando el contenido de oxígeno superficial quimisorbido y removible, lo que mejora la eficiencia del sistema catalítico. Los resultados muestran que el método SEA secuencial permite preparar catalizadores con óxidos de tamaños nanométricos y composición superficial controlada, regulando el contenido metálico mediante el ajuste del pH de impregnación y la concentración del electrolito. La caracterización por XPS y los ensayos de reducción con H₂ evidencian que la incorporación de Ni²⁺ promueve la formación de oxígeno activo superficial y mejora la reducibilidad de los catalizadores. Finalmente, se observa que la conversión de benceno aumenta con el contenido de Ni²⁺, aunque su estabilidad disminuye por acumulación de especies carbonáceas en la superficie. Estos hallazgos resaltan la importancia del diseño estructural y composicional de catalizadores multimetálicos para mejorar procesos de oxidación catalítica, y aportan nuevos elementos para el desarrollo de sistemas más eficientes y sostenibles.

* Tesis doctoral

** Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Doctorado en ingeniería química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Doctor en Ingeniería química. Codirector: Fernando Martínez Ortega. Doctor en química

Abstract

Title: Analysis of the Effect of Supported Nickel and Manganese Oxide Combinations on the Catalytic Oxidation of Hydrocarbons *

Author(s): Hernando Bottía Ramírez, Víctor Gabriel Baldovino Medrano y Fernando Martínez Ortega **

Key Words: Strong electrostatic adsorption, oxide combination, catalytic oxidation

Description: The use of hydrocarbons in internal combustion engines leads to the emission of volatile organic compounds (VOCs), including benzene, whose harmful effects on human health and the environment are well documented. To address this problem, catalytic oxidation has been proposed as a strategy to transform these compounds into CO₂ and H₂O. In this context, the combination of transition metal oxides has been shown to enhance catalytic performance in oxidation reactions. This doctoral research investigates the effect of combining Ni and Mn oxides supported on silica on benzene oxidation, focusing on both conversion and stability. The central hypothesis proposes that the incorporation of Ni²⁺ onto MnO_x/SiO₂ via sequential strong electrostatic adsorption (SEA) promotes the formation of Mn³⁺-O²⁻ surface pairs, increasing the fraction of surface chemisorbed and labile oxygen, thereby improving catalytic efficiency. The results demonstrate that the SEA method enables the preparation of nanostructured catalysts with controlled metal content and surface composition. This is achieved by precisely tuning the support's surface charge through pH adjustment and electrolyte concentration. XPS analysis and H₂-TPR experiments reveal that the presence of Ni²⁺ enhances the formation of chemisorbed oxygen species and improves the reducibility of the catalyst. Catalytic tests show that benzene conversion increases with Ni²⁺ content, although catalyst stability decreases due to the accumulation of partially oxidized carbonaceous species on the surface. These findings highlight the critical role of surface engineering and redox interactions in bimetallic systems, emphasizing the importance of structural and compositional design for optimizing catalytic oxidation processes. This work contributes new insights for the development of more efficient and sustainable catalytic materials.

*Ph.D. Thesis.

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Ph.D. in Chemical Engineering. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D. in Chemical Engineering. Co-Director: Fernando Martínez Ortega, Ph.D. in Chemistry.

Introducción

Los hidrocarburos constituyen una de las principales familias de compuestos químicos que sustentan el desarrollo de la sociedad moderna, ya que representan una fuente fundamental de energía y materia prima para la industria petroquímica. Estos compuestos son transformados en una amplia gama de productos: desde combustibles hasta materiales plásticos y productos intermedios esenciales para otras industrias (Meyers, 2016; Speight, 2006). Sin embargo, su procesamiento y uso son uno de los mayores contribuyentes a la contaminación del aire, principalmente por la generación de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos compuestos se caracterizan por tener puntos de ebullición inferiores a 250 °C a presión atmosférica (101,325 kPa). Los COVs comprenden una amplia gama de sustancias químicas que incluyen hidrocarburos halogenados, aldehídos, alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos y policíclicos aromáticos (PAHs), los cuales pueden encontrarse en diversas fuentes naturales y antropogénicas (Harrison y Hester, 1995; Kamal et al., 2016). La generación de estos compuestos depende de la fuente de emisión y existe una amplia variedad de éstas, entre las que se encuentran, entre otras, la industria química, la fabricación de papel, el procesamiento de alimentos, el secado de pinturas, el sector del transporte, las refinerías de petróleo, la producción automotriz, la limpieza de metales, la industria textil, las plantas de componentes electrónicos, el uso de solventes y productos de limpieza (Ley, 2000). La mayoría de los COVs emitidos pueden favorecer la formación de contaminantes secundarios, como el ozono en la troposfera, el nitrato peroxiacetilo y aerosoles orgánicos secundarios, cuyos efectos tóxicos y carcinogénicos en la salud humana están ampliamente documentados (He et al., 2019; Kamal et al., 2016).

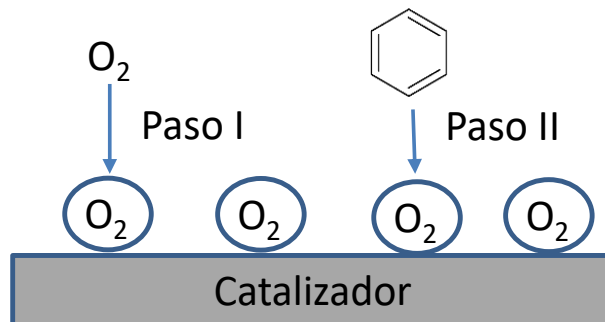
Entre la multiplicidad de COVs que existen, el benceno es uno de los más comunes y perjudiciales para la salud humana. El benceno hace parte de los ambientes urbanos por causa del consumo de combustibles tipo gasolina y diésel asociados al transporte vehicular (Hu et al., 2018). Zhao et al. (2004) identificaron que las concentraciones de benceno, en material particulado menor a 10 micras (PM_{10}), en calles destinadas exclusivamente a peatones fueron significativamente menores que en calles con tráfico. Adicionalmente, identificaron que los hidrocarburos aromáticos monocíclicos constituyen la fracción más abundante de los COVs, y el 71 % de las muestras presentaron niveles de benceno superiores a $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Zhao et al., 2004). El benceno es considerado un carcinógeno, inclusive con exposiciones en atmósferas con concentraciones mayores que 200 ppm o contenidos en sangre menores que 1 ppm (Lan et al., 2004; Zhao et al., 2022).

Por lo anterior, se han desarrollado diversas tecnologías de eliminación de benceno, como la adsorción, absorción, separación por membranas y condensación, así como enfoques oxidativos, incluyendo la oxidación catalítica, incineración térmica, degradación biológica, descomposición fotocatalítica y oxidación por plasma no térmico. Sin embargo, cada una de estas técnicas presenta limitaciones prácticas, generalmente relacionadas con las condiciones particulares de las fuentes de emisión (He et al., 2019). En el caso particular de los gases de combustión, donde predominan el exceso de oxígeno y bajas concentraciones de benceno, la oxidación catalítica profunda, que lo convierte en CO_2 y H_2O , ofrece grandes beneficios. Su principal ventaja es que se lleva a cabo a temperaturas significativamente más bajas, generalmente entre 200 y 500 °C, en comparación con la incineración térmica (≥ 800 °C). Esto no solo reduce la demanda energética, sino que también permite, en ciertos casos, controlar la selectividad de los productos y diseñar sistemas que pueden instalarse en los exhostos de los motores (Spivey, 1987).

La oxidación catalítica requiere la activación de los reactivos mediante la formación de complejos de transición en la superficie del catalizador (Golodest, 1983a). Estos complejos se generan mediante fenómenos de adsorción. Para la oxidación catalítica de este conjunto de moléculas, los mecanismos de reacción propuestos hasta el momento se pueden agrupar en tres. Uno de ellos es el mecanismo denominado Eley-Rideal (E-R) (Kamal et al., 2016). Este considera que la reacción ocurre entre el oxígeno adsorbido y el hidrocarburo presente en la corriente de reactivos (Ver Figura 1). La etapa controlante es la reacción entre el oxígeno adsorbido y la molécula de hidrocarburo en el gas.

Figura 1

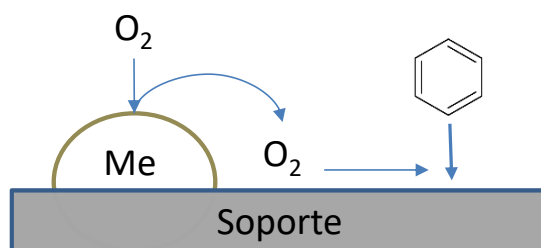
Esquema hipotético mecanismo de oxidación catalítica Eley-Rideal (E-R).



El segundo mecanismo propuesto es el de Langmuir-Hinshelwood (L-H), el cual plantea que la reacción ocurre entre especies adsorbidas del hidrocarburo y del oxígeno, formando complejos de transición sobre la superficie del catalizador (Garcia et al., 2014; Margolis, 1963). Para que este mecanismo tenga lugar, es indispensable la adsorción química de ambos reactivos en la superficie. Esta adsorción puede ocurrir en el mismo sitio activo o en sitios distintos del catalizador (ver Figura 2).

Figura 2

Esquema hipotético mecanismo de oxidación catalítica Langmuir-Hinshelwood (L-H).

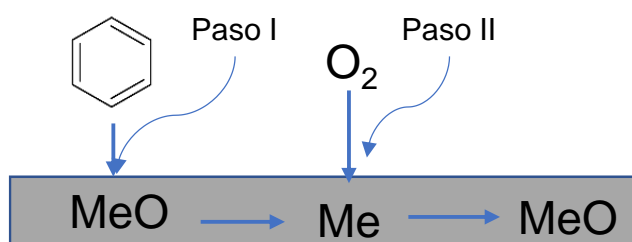


Un caso especial del mecanismo L-H consiste en el modelo Mars-van Krevelen (MVK) (Kamal et al., 2016; Vannice, 2007). Este modelo implica la adsorción de los hidrocarburos sobre la fase activa, seguida de la oxidación del complejo formado en la superficie del catalizador, con los oxígenos provenientes de la red que compone dicha fase. Lo anterior requiere que la fase activa sea un óxido metálico. Estos compuestos están formados por cationes metálicos y aniones oxígeno, los cuales constituyen una estructura reticular y actúan como sitios ácidos y básicos de Lewis, respectivamente (Bartley et al., 2010; Jackson y Hargreaves, 2008). Este mecanismo involucra la reducción del catión metálico, seguida de su reoxidación con el oxígeno presente en la corriente de reactivos, razón por la cual se denomina rédox. En la primera etapa, la molécula a oxidar se difunde hasta la superficie del catalizador y es adsorbida por éste, formando un compuesto intermedio reactivo-catalizador que funciona como un par rédox. En este proceso se reduce el catión metálico y se oxida el reactivo. En esta primera etapa, el oxígeno reticular (O^{2-}) de la estructura del óxido participa en la oxidación del reactivo, lo que genera vacancias de oxígeno en la superficie del catalizador. En una segunda etapa, estas vacancias pueden ser ocupadas mediante la transferencia de O^{2-} de la red cristalina, dependiendo de la movilidad de oxígeno que tenga el catalizador. A su vez, la nueva vacancia puede regenerarse por adsorción de oxígeno de la corriente de reactivos (ver Figura 3). Este proceso mantiene el funcionamiento del catalizador por varios

ciclos (Lewandowski et al., 2012; Saqlain et al., 2016; Védrine y Fecheté, 2016). Adicionalmente, se requiere una alta conductividad eléctrica en la estructura de los óxidos que facilite el transporte electrónico y una mayor movilidad de aniones oxígeno para garantizar su reoxidación (Spivey, 1987).

Figura 3

Esquema hipotético mecanismo de oxidación catalítica Mars-van Krevelen (MVK).



Para entender mejor la capacidad que tienen estos materiales de participar en las reacciones de oxidación de hidrocarburos, se ha procedido a clasificarlos en función de su estabilidad. En 1983, Golodets propuso una clasificación basada en la entalpía de formación de los óxidos. Según este criterio, los óxidos de alta estabilidad ($\Delta H^0_{298} > 65$ kcal/mol O) corresponden a aquellos formados por metales alcalinos y alcalinotérreos, incluyendo elementos como Sc, Ti, V, Cr y Mn. Además, se consideran también los formados por ciertos metales de tierras raras y actínidos (Ge, In, Sn, Zn y Al). Los óxidos con estabilidad intermedia (ΔH^0_{298} entre 40 y 65 kcal/mol O) agrupan a elementos como Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb, mientras que los que presentan baja estabilidad ($\Delta H^0_{298} < 40$ kcal/mol O) se corresponden con los metales nobles, tales como Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au y también Ag (Golodest, 1983b; Spivey, 1987). Este criterio resulta útil, ya que los metales que no generan óxidos estables como fase sólida masiva suelen permanecer en estado reducido durante reacciones de oxidación a temperaturas moderadas. Esto sugiere que el mecanismo de oxidación, incluso cuando estos metales están dispersos (o soportados, en el argot de la catálisis con sólidos)

en óxidos refractarios como SiO_2 o Al_2O_3 , podría involucrar únicamente al oxígeno molecular de la corriente gaseosa entrante. Por el contrario, se ha demostrado que el oxígeno reticular de ciertos metales, que forman óxidos estables o de estabilidad intermedia, participa en la oxidación de hidrocarburos. Este hecho ha sido evidenciado en óxidos metálicos mediante el uso de $^{18}\text{O}_2$ en la corriente de gas, midiendo el contenido de ^{16}O y ^{18}O en los productos de oxidación (Nováková, 1971; Perdomo et al., 2016).

Considerando lo anterior, los óxidos de manganeso (MnO_x) han sido empleados en las reacciones de oxidación, debido a que presentan propiedades apropiadas de oxidación-reducción. Estas excelentes propiedades redox le permiten pasar de su forma oxidada a la reducida o viceversa fácilmente ($\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$), logrando así almacenar, transportar y aportar oxígeno de su estructura para la reacción (Li et al., 2022). Adicionalmente, se ha determinado que, en la oxidación de benceno y tolueno, utilizando MnO_x , la capacidad de conversión del hidrocarburo se ordenó de la siguiente manera: $\text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$. Lo anterior se asoció con la movilidad de las especies de oxígeno sobre el catalizador (He et al., 2019; Kim y Shim, 2010). Esto indica que la presencia de cationes más reducidos como el Mn^{2+} y Mn^{3+} , favorece la adsorción de oxígeno O_2 y la formación de pares ácido-base de Lewis $\text{Mn}^{3+} - \text{O}_2^-$, lo cual mejora la movilidad de O_2 del catalizador (Li et al., 2022).

En esta misma dirección, se ha demostrado que las propiedades redox de los óxidos tienen una dependencia con el tamaño de partícula. En el año 2004, Wu et al. evaluaron el estado de oxidación de nanopartículas de CeO_2 en función del tamaño de partícula. Para lo anterior, prepararon nanopartículas de CeO_2 con diámetros entre 3 y 20 nm mediante el método de condensación de fase vapor y, usando técnicas de caracterización como microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones

(EELS, por sus siglas en inglés), evaluaron la concentración relativa de iones Ce^{3+} y Ce^{4+} en función del tamaño de partícula. En su estudio, determinaron que la fracción de iones Ce^{3+} en la superficie aumenta rápidamente a medida que el tamaño de partícula se reduce por debajo de 15 nm de diámetro; además, encontraron que, para diámetros inferiores a 3 nm, la superficie de las partículas se reducía a Ce^{3+} (Wu et al., 2004). Los resultados anteriores fueron confirmados por Baranchikov et al. en 2010, quienes además evaluaron diversas nanopartículas de CeO_x con tamaños entre 2.2 y 34 nm, sintetizadas mediante los métodos térmico, hidrotérmico y microondas-hidrotérmico. Los autores encontraron que la relación de iones $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ en la superficie del catalizador, dentro del intervalo de tamaños estudiados, no depende del método de preparación, sino exclusivamente del tamaño de partícula (Baranchikov et al., 2010). Los resultados anteriores han sido corroborados con estudios termodinámicos. Así, por ejemplo, en 2014, Xue et al., usando cálculos termodinámicos, determinaron que cuando el tamaño de partícula de CeO_x es inferior a 5 nm, la cantidad total de oxígeno reducible aumenta drásticamente, debido a la formación de especies tipo superóxido (O_2^-) en su superficie. La generación de estas especies en una superficie reducida de CeO_x se atribuye a la activación del oxígeno molecular del aire por cationes Ce^{3+} , lo que da lugar a la formación de pares $\text{Ce}^{4+}-\text{O}_2^-$ de dimensiones nanométricas (Sun et al., 2014).

Por otra parte, se ha determinado que las propiedades redox de estos óxidos, caracterizados por la presencia de diferentes estados de oxidación, están influenciadas por su interacción con otros óxidos. Tang et al. (2015) prepararon nanopartículas de NiO, MnO_x y óxidos mixtos Ni-Mn, mediante dos métodos: calcinación directa y un enfoque basado en el uso de los poros de la sílice SBA-15 como reactor para controlar el tamaño de partícula. En este último, realizaron una impregnación seca de la sal correspondiente, seguida de tratamiento térmico y posterior disolución de la sílice con NaOH. Los autores encontraron que la estructura cristalina de las nanopartículas

obtenidas por ambos métodos es similar. Además, evaluaron los óxidos en la oxidación de benceno y observaron que su conversión hacia CO_2 aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula y existen óxidos mixtos. Esta mejora en la actividad se atribuyó a cambios de las propiedades redox que generan una mayor cantidad de oxígeno adsorbido, según los resultados de la reducción a temperatura programada con H_2 (Tang et al., 2015).

Así mismo, en 2019, Yinsu Wu et al. evaluaron el comportamiento de catalizadores Ag/NiO– MnO_2 en la oxidación de o-xileno a temperaturas menores de 240 °C. Para ello, prepararon materiales NiO– MnO_2 mediante precipitación redox y observaron que la presencia de NiO mejora la actividad catalítica, la cual se definió como la conversión a CO_2 . Además, esta actividad se incrementó aún más con la incorporación de Ag mediante precipitación-deposición, seguida de calcinación a 400 °C. Este incremento en la actividad se atribuyó a la mejora de la capacidad de reducción de los óxidos de manganeso, inducida por la presencia de óxidos de Ag y Ni. Los autores postularon que la interacción entre los metales y el óxido de manganeso favorece una mayor capacidad de activación de las moléculas de hidrocarburo y oxígeno en las cercanías de los átomos de Ni y Ag y sus resultados también evidenciaron una transferencia de electrones de Ag/Ni hacia los cationes de Mn, donde la interacción entre Mn^{4+} y $\text{Ni}^{2+}/\text{Ag}^0$ promovió la generación de una mayor cantidad de Ni^{3+} , Mn^{3+} y Ag^+ (Wu et al., 2019).

Como se ha expuesto hasta el momento, la combinación de óxidos de Ni y Mn de tamaños nanométricos resulta de interés debido a que puede mejorar la actividad de los catalizadores en reacciones de oxidación. Este comportamiento se atribuye a interacciones interfaciales que modifican las propiedades redox del sistema y favorecen una mayor movilidad del oxígeno; por lo tanto, estos materiales han sido seleccionados para ser estudiados en la presente tesis doctoral. En consecuencia, se propone su dispersión sobre sílice con el fin de aprovechar su alta superficie

específica y controlar la incorporación de Ni^{2+} sobre MnO_x , favoreciendo así la interacción entre el par de óxidos NiO-MnO_x .

La dispersión de fases activas sobre óxidos de alta área superficial, entendida aquí como $100 \text{ m}^2/\text{g}$ en adelante, es un tema clave en la síntesis de catalizadores. De manera razonable, se ha supuesto que la dispersión de fases catalíticas sobre óxidos de alta área superficial favorece su reactividad y selectividad (Zenz, 1968). Sin embargo, en la práctica, lograr una distribución homogénea de nanopartículas metálicas con estabilidad hidrotérmica sigue siendo un desafío significativo. En 2010, Tušar et al. prepararon catalizadores de MnO_x sobre sílice mediante un método solvotérmico y encontraron la formación de óxidos de Mn^{2+} y Mn^{3+} . Los iones Mn^{3+} se localizaron en las nanopartículas de MnO_x extrarreticulares, con dimensiones típicas de 2 nm, las cuales estaban distribuidas homogéneamente en todo el material. Por su parte, los iones Mn^{2+} se encontraron como sitios aislados en la estructura del manganeso (Tušar et al., 2010). Adicionalmente, Jeong et al. (2014) prepararon nanopartículas de NiO soportadas en sílice mesoporosa mediante el método de depositación de lámina atómica (ALD, por sus siglas en inglés). Posteriormente, evaluaron su comportamiento catalítico en la oxidación total de tolueno, comparando los resultados con nanopartículas de NiO sin soportar. Los resultados de la conversión en la oxidación total de tolueno demostraron que la actividad catalítica por átomo de Ni en el catalizador soportado, fue superior a la del Ni no soportado. Esto fue atribuido a la mayor área superficial del SiO_2 mesoporoso, menor tamaño de partícula del óxido soportado y a la capacidad de adsorción del tolueno en la superficie del SiO_2 (Jeong et al., 2014).

Una técnica que permite la impregnación de metales en diversos soportes con un buen control del tamaño de partícula y alta dispersión es la adsorción electrostática fuerte (SEA, por sus siglas en inglés). En este método, la interacción electrostática entre el soporte y los iones del metal

puede ser inducida mediante el control del pH y la concentración de electrolito en la solución. Lo anterior permite lograr una buena dispersión del metal, así como la obtención de tamaños de partícula nanométricos y controlados. Además, este método es apropiado cuando se desea adicionar otro metal, permitiendo controlar el lugar donde se depositará (Mehrabadi et al., 2017).

En principio, el método secuencial de impregnación electrostática fuerte (SEA) permitiría la síntesis de catalizadores NiO–MnO_x en los que los iones Ni²⁺ se incorporen preferentemente sobre la superficie del MnO_x, para posteriormente oxidarse y formar la fase NiO. Este enfoque permite evaluar de manera controlada el efecto de las interacciones interfaciales entre los óxidos de Ni y Mn sobre la actividad catalítica en la oxidación de benceno. Adicionalmente, posibilita analizar el impacto de la relación másica entre ambos óxidos y de las fases presentes sobre la actividad y la estabilidad del catalizador.

En conclusión, a pesar de los avances en la oxidación catalítica de hidrocarburos, persisten desafíos significativos en la síntesis racional de catalizadores basados en óxidos de metales de transición que logren un equilibrio entre alta conversión y estabilidad. La literatura destaca la necesidad de métodos de preparación capaces de controlar con precisión propiedades fisicoquímicas clave, tales como el tamaño de partícula, la dispersión, los estados de oxidación superficiales y la interacción entre distintas especies metálicas en sistemas multicomponente. Estas características resultan determinantes para optimizar la movilidad del oxígeno, la formación de especies reactivas superficiales y, en consecuencia, el desempeño del catalizador.

En este contexto, los óxidos de Mn y Ni han mostrado potencial en reacciones de oxidación total, y se ha propuesto que su combinación controlada sobre un soporte adecuado puede generar efectos sinérgicos asociados a su comportamiento redox. Con base en ello, esta tesis plantea como hipótesis que la incorporación controlada de Ni²⁺ sobre óxidos de Mn previamente soportados en

sílice, mediante impregnación electrostática fuerte secuencial, favorece la formación de pares $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ en la superficie del catalizador. Este efecto se atribuye a interacciones estructurales interfaciales a escala nanométrica entre Ni^{2+} y MnO_x , las cuales incrementan la fracción de oxígeno superficial activo, promoviendo la capacidad de reducción del sistema y facilitando la participación del oxígeno en la reacción catalítica.

El aporte principal de esta investigación radica en demostrar cómo un método de síntesis controlado permite ajustar finamente la composición y la estructura química superficial del catalizador, y cómo estas modificaciones impactan directamente su comportamiento catalítico. De este modo, este trabajo contribuye al diseño racional de catalizadores soportados con óxidos de transición, ofreciendo una estrategia efectiva para potenciar la eficiencia rédox y promover la conversión total de contaminantes orgánicos volátiles presentes en emisiones industriales y vehiculares. Para validar esta propuesta, se plantearon los siguientes objetivos.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Establecer la relación entre la incorporación controlada de Ni^{2+} en óxidos de manganeso soportados en sílice, mediante impregnación electrostática fuerte secuencial, y el desempeño catalítico en la oxidación de benceno, en función de la formación de especies redox superficiales activas y de la disponibilidad de oxígeno quimisorbido y removible.

1.2 Objetivos Específicos

Evaluar, mediante el método de impregnación electrostática fuerte secuencial, la incorporación superficial de Ni^{2+} en contacto íntimo con óxidos de Mn de tamaño nanométrico soportados en sílice, y su efecto en la generación de especies redox activas en la superficie del catalizador.

Establecer el efecto de la incorporación controlada de Ni^{2+} en óxidos de Mn soportados en sílice sobre el desempeño catalítico en la oxidación de benceno.

Determinar el efecto de la incorporación de Ni^{2+} en óxidos de Mn soportados en sílice sobre la estabilidad catalítica durante la oxidación de benceno, mediante el análisis químico superficial por XPS de los catalizadores gastados, con el fin de identificar posibles mecanismos de desactivación.

Estos objetivos se presentan en 2 capítulos independientes. El primero analiza el uso del método SEA para preparar catalizadores controlando el tamaño de partícula de los óxidos, el porcentaje en peso de la fase activa y sus estados de oxidación. El segundo evalúa como estas propiedades influyen sobre el desempeño del catalizador en la oxidación de benceno.

2. Síntesis de Óxidos Nanométricos de Ni y Mn Soportados en Sílice mediante Impregnación Electrostática Fuerte Secuencial y Análisis del efecto del Contenido de Ni⁺² Sobre la Generación de Especies Redox Superficiales

2.1 Introducción

La elaboración de un catalizador comprende diversas etapas, cada una de las cuales repercute en sus propiedades finales. El objetivo en la preparación de un catalizador es obtener de manera reproducible un material estable, activo y selectivo, adecuado a las necesidades específicas de la reacción que se busca catalizar. Lo anterior implica encontrar una ruta de preparación que permita obtener un material con una alta resistencia térmica y que maximice el contacto entre los reactivos y los sitios activos del material (Li et al., 2004). Obtener las propiedades adecuadas para un catalizador específico, en la mayoría de los casos, implica dispersar el componente activo en una superficie estable, que permita maximizar el área expuesta por gramo. Por lo tanto, es deseable sintetizar partículas nanométricas de la fase activa, generalmente entre 1 y 10 nm que estén altamente dispersas en un soporte térmicamente estable. La síntesis de estas nanopartículas con tamaño, forma y posición controlable es uno de los grandes retos en la preparación de catalizadores (Carrero et al., 2014). En cuanto a la síntesis de nanopartículas existen dos rutas principales: una de ellas es en solución, para después ser depositadas sobre soportes, o la deposición de precursores metálicos en la interface líquido-soporte, que posteriormente pueden convertirse térmicamente en partículas metálicas u óxidos (Mehrabadi et al., 2017). Entre los métodos existentes que, mediante la manipulación de procedimientos y condiciones de preparación, permiten lograr una distribución controlada de tamaños de nanopartícula con una alta dispersión en el soporte, se encuentran:

deposición - precipitación, deposición reductiva, síntesis coloidal, adsorción electrostática fuerte y de impregnación seca con carga mejorada (De Jong, 2009).

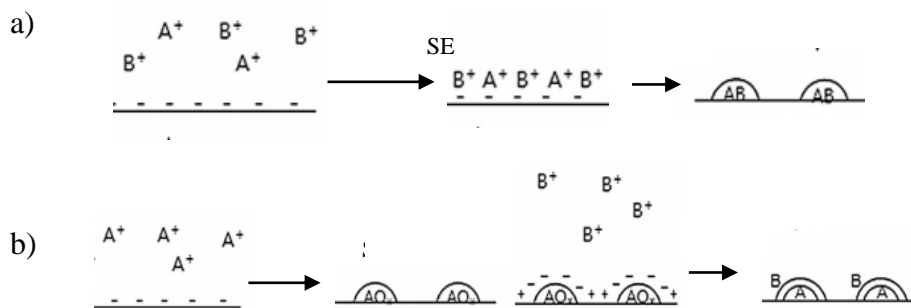
La adsorción electrostática fuerte se basa en las interacciones electrostáticas entre los iones del precursor metálico en solución y las cargas superficiales del soporte, según la teoría de la doble capa (Kosmulski, 2002). Esta interacción puede ser controlada mediante la manipulación del pH de impregnación y la concentración de electrolito en solución (Machuca et al., 2001). Lo anterior, se logra debido a que los grupos hidroxilo que se encuentran en la superficie del soporte se protonan y se cargan positivamente por debajo de un valor de pH específico, mientras que, por encima de este valor, se desprotonan y cargan negativamente (Schreier y Regalbuto, 2004). Por su parte, la concentración de electrolito en solución afecta positivamente la densidad de iones en la doble capa (Kosmulski, 2002). El pH en el cual la superficie tiene un balance de cargas neutro se denomina punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés) (Kosmulski, 2009). Adicionalmente, la carga del ion metálico en solución puede controlarse mediante la formación de complejos, cuya naturaleza depende del pH y del agente complejante (Birk, 2016).

La síntesis de catalizadores mediante el método de adsorción electrostática fuerte (SEA) permite obtener partículas con tamaño medio uniforme, es decir, con una desviación estándar menor que lo que se alcanzan mediante otros métodos. Además, este procedimiento es útil para preparar sistemas combinados, como mezclas de óxidos metálicos o sistemas bimetálicos, ya que permite controlar la ubicación de cada metal u óxido en el soporte (Mehrabadi et al., 2017). Lo anterior se logra al preparar una solución acuosa con una mezcla de iones precursores y ponerla en contacto con una superficie de carga opuesta; de esta manera, es posible adsorber electrostáticamente una monocapa mixta de dichos precursores sobre la superficie. A continuación, mediante tratamientos térmicos, se obtienen partículas homogéneamente dispersas de las fases

deseadas. Este enfoque se conoce como método simultáneo o Co-SEA (Figura 4). Por otra parte, al seguir un proceso secuencial, es posible impregnar los precursores de manera selectiva y obtener partículas con estructura núcleo-coraza, este procedimiento es denominado SEA secuencial (sec-SEA). En este procedimiento, el núcleo metálico se deposita inicialmente mediante SEA y luego se oxida. Posteriormente, un segundo precursor metálico puede depositarse sobre el óxido formado y ser oxidado, dando lugar a una estructura del tipo núcleo-coraza (Cho y Regalbuto, 2015). La Figura 4 presenta un esquema hipotético para la preparación de un catalizador bimetálico usando los métodos: (a) Co-SEA que producirá partículas metálicas aleadas altamente dispersas, (b) SEA secuencial que dará lugar a estructuras núcleo-coraza altamente dispersas.

Figura 4

Esquema hipotético: (a) Co-SEA, (b) SEA secuencial.



Nota: Adaptado de Cho y Regalbuto (2015).

Considerando el estado del arte presentado hasta el momento, es razonable plantear que el método SEA permite preparar combinaciones de óxidos NiO–MnOx con tamaño nanométrico y alta dispersión. Adicionalmente, controlando la secuencia de impregnación, es posible obtener una primera capa de MnOx sobre la cual impregnar una capa de NiO. Esto permite estudiar el efecto de los fenómenos interfaciales del sistema NiO–MnOx sobre las propiedades redox. Es importante considerar que el método SEA se caracteriza por una alta relación líquido/soporte durante la etapa

de impregnación. Lo anterior se hace con el objetivo de mejorar el control del pH y evitar la aglomeración del soporte (Mehrabadi et al., 2017). Sin embargo, lo antes mencionado también podría ocasionar pérdidas significativas del precursor en el líquido sobrante. Por lo tanto, es fundamental caracterizar adecuadamente el soporte antes de aplicar el método, así como evaluar la capacidad de adsorción de los iones metálicos por impregnar. Por lo anterior, en este capítulo se estudia la síntesis de combinaciones de NiO y MnO_x de tamaño nanométrico y en contacto íntimo soportados en sílice mediante impregnación electrostática fuerte, evaluando la incorporación de Ni⁺² sobre la formación de especies redox activas. Para cumplir con este objetivo, se utilizaron esferas monodispersas de sílice de aproximadamente 200 nm de diámetro, sintetizadas mediante el método de Stöber (Stöber et al., 1968). La elección de este soporte se fundamenta en su morfología esférica, baja porosidad, área superficial bien definida y ausencia de propiedades redox, que favorecen una impregnación superficial controlada y permiten asegurar que las fases activas de Ni y Mn se depositen en forma de óxidos altamente dispersos sobre la superficie expuesta. Esto resulta esencial para estudiar la interacción superficial entre los óxidos metálicos, en línea con la hipótesis planteada, que postula que dichas interacciones a escala nanométrica promueven la formación de especies redox activas.

Posteriormente, se caracterizó la sílice obtenida, determinando su morfología, tamaño de partícula, porosidad, área superficial, cantidad de grupos OH⁻ por gramo de sílice y carga superficial. Luego, se realizó la impregnación electrostática secuencial iones de Mn²⁺ y Ni²⁺ en solución acuosa, usando sales de nitrato como precursores y dispersando la sílice en la solución. Adicionalmente, los sólidos fueron calcinados para obtener los óxidos correspondientes. A cada material preparado se le midió el contenido metálico mediante espectroscopía de absorción atómica, y se evaluaron la morfología, la dispersión, el tamaño de partícula, la cristalinidad de los

óxidos, la composición química superficial y las fases formadas. Finalmente, a un conjunto representativo de muestras se les realizó un análisis de reducción a temperatura programada (TPR-H₂), con el fin de estudiar la relación entre el contenido de Ni²⁺ y la capacidad de reducción de las especies de óxidos formadas.

2.2 Materiales y Métodos

2.2.1 Reactivos Empleados

Para la síntesis del soporte se emplearon los reactivos: Tetraetil-ortosilicato (TEOS) de la marca Merck, con pureza >99% y fórmula química (C₂H₅O)₄Si, una solución amoniacal marca Merck al 25%, agua desionizada y etanol grado analítico. Como agente precursor de níquel se empleó nitrato de níquel (II) hexahidratado marca Sigma-Aldrich con pureza de 99,99% y fórmula química Ni(NO₃)₂·6H₂O. Como agente precursor de manganeso se empleó nitrato de manganeso (II) tetrahidratado marca Sigma-Aldrich de pureza > 97% y fórmula química Mn(NO₃)₂·4H₂O. Como agente modificador de pH se empleó una solución acuosa de amoníaco al 28% marca Merck en relación de 1:100 en agua desionizada. Como electrolito estabilizador se empleó NaNO₃. Todos los reactivos mencionados se emplearon tal como fueron suministrados por los fabricantes.

2.2.2 Métodos de Síntesis de los Materiales

2.2.2.1 Síntesis del Soporte. La sílice se preparó mediante el método de Stöber, el cual consiste en hacer una hidrólisis del TEOS (Stöber et al., 1968). Se usó una relación molar TEOS/agua/etanol/amoníaco de 1/11,03/8,10/0,16. Particularmente, en un Erlenmeyer se calentaron el agua y el etanol con ayuda de una plancha de calentamiento con control de temperatura y agitación magnética, hasta alcanzar una temperatura de reacción de 60°C. Paralelamente, en un vaso de precipitados, se calentó el TEOS hasta la temperatura de reacción. Una vez alcanzada esta temperatura, se adicionó al Erlenmeyer seguido de una solución acuosa de

amoníaco al 25%. Finalmente, la mezcla se dejó reaccionar durante 60 min con una agitación magnética de 750 rpm. Al finalizar el tiempo de reacción, se retiró la mezcla de la plancha de calentamiento y se adicionaron 100 mL de agua desionizada con el fin de detener la reacción. Las partículas se separaron de la suspensión mediante centrifugación a 5000 rpm durante 30 min. Posteriormente, se realizaron dos lavados adicionando agua desionizada y generando nuevamente la suspensión, seguido de una nueva etapa de centrifugación a las mismas condiciones (5000 rpm durante 30 min). Finalmente, el material obtenido se secó durante 4 h en un horno estático Thermo Scientific modelo Precisión y se calcinó durante 4 horas en una mufla a 500 °C empleando crisoles.

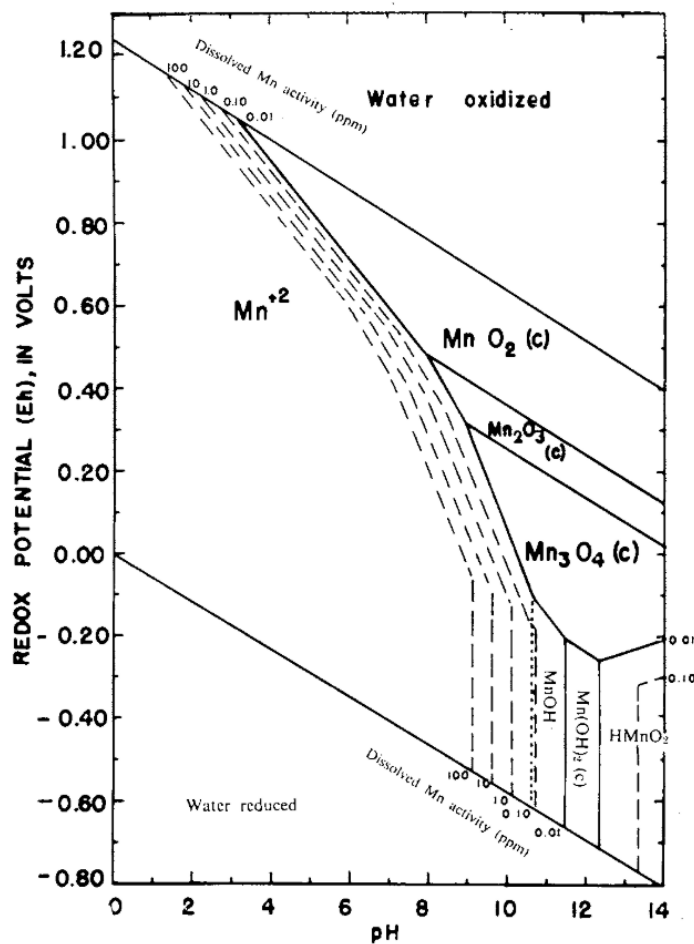
2.2.2.2 Síntesis de los Catalizadores Monometálicos Soportados en Sílice. Para el proceso de impregnación electrostática, de acuerdo con lo reportado por Zhuravlev et al. (2000), se asumió una densidad de OH^- en la superficie de la sílice de 5 OH^- por nm^2 . Adicionalmente se asumió una adsorción de un ion de Ni^{2+} o de Mn^{2+} por cada 2 grupos OH^- (Omri y Benzina, 2012). Tomando en cuenta el área superficial de la sílice empleada, el cálculo estequiométrico determinó un porcentaje de impregnación de 0,65% para el Ni^{+2} y 0,61% para el Mn^{+2} (% g metal/g catalizador). Considerando lo anterior, se realizaron isotermas de adsorción de Ni^{2+} y Mn^{2+} sobre el soporte, evaluando valores de porcentaje en peso de metal en el catalizador de 0,3, 0,6, 0,9 y 1,2%. Posteriormente, se preparó un segundo conjunto de materiales impregnando solo iones Mn^{2+} , para evaluar valores de porcentaje en peso de metal en el catalizador de 1, 2, 3, 4 y 5%. Este grupo de materiales se denominó monometálicos.

El proceso de impregnación empleado siguió los principios del método SEA. Para lo anterior, se tomaron ~500 mg de sílice y se dispersaron en 50 mL de agua desionizada mediante cuatro ciclos de 5 min en un baño de ultrasonido marca Elma referencia E 30 H a 25°C. A continuación, se adicionó la cantidad estimada de la sal precursora para obtener el porcentaje de

impregnación deseado y se sometió el sistema a dos ciclos de 5 min en baño de ultrasonido para disolver la sal adicionada. Seguidamente, el pH del sistema fue ajustado a un valor de 8,5, mediante un titulador automático de referencia 867 pH module de la empresa Metrohm. Lo anterior, con el propósito de asegurar que estos metales se encuentran como cationes Mn^{2+} y Ni^{2+} . De acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el Mn presentado en la Figura 5 y para el Ni presentado en la Figura 6.

Figura 5

Diagrama de Pourbaix del manganeso.



Nota: Tomado de Hem (1963, p. 32).

2.2.2.3 Síntesis de Catalizadores Bimetálicos. Para la preparación de los catalizadores con combinaciones de óxidos de Ni y Mn se empleó el método SEA secuencial. Inicialmente, se impregnaron dos cantidades nominales de Mn^{2+} ; 1,0 y 5,0 % p/p, siguiendo el procedimiento descrito en la síntesis de los óxidos individuales. En el caso de los materiales con 1 % p/p se prepararon ~1.000,0 mg de catalizador y para los materiales con 5,0% p/p se prepararon ~4.000,0 mg de catalizador. En los dos escenarios, se mantuvo la misma relación soporte/volumen de solución de 10 g/L. Posteriormente, sobre los materiales obtenidos después de la calcinación, se impregnaron los iones Ni^{2+} en cantidades tales que se obtuvieran concentraciones nominales de 0,3, 0,6, 0,9 y 1,2% p/p sobre los catalizadores, siguiendo el procedimiento descrito para la preparación de los óxidos individuales. Este grupo de materiales se denominó bimetálicos. La nomenclatura usada para identificar las muestras de materiales monometálicos y bimetálicos se presenta en las Tabla 1 y Tabla 2 respectivamente.

Tabla 1

Nomenclatura usada para identificar los materiales monometálicos sintetizados.

Identificación de la muestra	[Ni] (%p/p)	[Mn] (%p/p)
Ni(0,3)/SiO ₂	0,3	0,0
Ni(0,6)/SiO ₂	0,6	0,0
Ni(0,9)/SiO ₂	0,9	0,0
Ni(1,2)/SiO ₂	1,2	0,0
Mn(0,3)/SiO ₂	0,0	0,3
Mn(0,6)/SiO ₂	0,0	0,6
Mn(0,9)/SiO ₂	0,0	0,9
Mn(1,2)/SiO ₂	0,0	1,2
Mn(1)/SiO ₂	0,0	1,0
Mn(2)/SiO ₂	0,0	2,0
Mn(3)/SiO ₂	0,0	3,0
Mn(4)/SiO ₂	0,0	4,0
Mn(5)/SiO ₂	0,0	5,0

Tabla 2

Nomenclatura usada para identificar los materiales bimetálicos sintetizados.

Identificación de la muestra	[Ni] (%p/p)	[Mn] (%p/p)
Ni(0,3)/Mn(1)-SiO ₂	0,3	1,0
Ni(0,6)/Mn(1)-SiO ₂	0,6	1,0
Ni(0,9)/Mn(1)-SiO ₂	0,9	1,0
Ni(1,2)/Mn(1)-SiO ₂	1,2	1,0
Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂	0,3	5,0
Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂	0,6	5,0
Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂	0,9	5,0
Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	1,2	5,0

2.2.3 Métodos de Caracterización

2.2.3.1 Determinación del Tamaño de Partícula del Soporte. Para determinar el tamaño de partícula de la sílice sintetizada, se empleó la técnica Dynamic Light Scattering (DLS). Para lo anterior, se preparó una suspensión de 100 ppm en una solución acuosa 0,1 M de NaNO₃, dispersando las partículas mediante ultrasonido durante cinco ciclos de 1 min de duración cada uno. Para estas pruebas se empleó un equipo Litesizer 500 de la empresa Anton Parr, empleando una celda de medición omega cuvette Mat No 155765 y 2 min de tiempo de equilibrio.

2.2.3.2 Isotermas de Adsorción–Desorción de Nitrógeno. La medición de las isotermas de adsorción-desorción se realizó a 77 K, empleando un equipo 3Flex de Micromeritics. El procedimiento se llevó a cabo en dos etapas principales: primero, se realizó un pretratamiento que consistió en una desgasificación de 150,0 – 250,0 mg del material a (~0.05 mbar) y 573 K durante 12 horas para retirar gases o vapores que puedan estar físicamente adsorbidos en la superficie de la sílice. Finalmente, se procedió con la medición de las isotermas de adsorción – desorción, obtenidas en un intervalo de presión relativa (P/P₀) entre 0,0025 y 0,9999.

2.2.3.3 Determinación del Área Superficial y del Tamaño de Poro. La naturaleza y las características de la red porosa de los materiales se evaluaron cualitativamente a partir de la forma de las isothermas registradas y de los bucles de histéresis correspondientes, teniendo en cuenta las recomendaciones de la IUPAC (Thommes et al., 2015). El cálculo de las áreas específicas se realizó mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer et al., 1938), ajustando el intervalo de aplicación según el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol (Rouquerol et al., 2007). La contribución de la microporosidad al área superficial se estimó mediante el método t-Plot (Lippens y De Boer, 1965), mientras que la distribución del tamaño de poro en el rango mesoporoso se evaluó mediante el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett et al., 1951). Todos los cálculos se realizaron empleando el modelo de material mesoporoso incorporado en el software del equipo.

2.2.3.4 Determinación de la Concentración de Grupos OH⁻ en la Superficie de la Sílice. La concentración de grupos OH⁻ superficiales en la sílice se determinó midiendo la cantidad de protones (H⁺) liberados desde su superficie, mediante una titulación ácido-base con NaOH, para ello, se siguió el procedimiento descrito por Contescu et al. (1995). Inicialmente, se preparó una dispersión de 1000 ppm de sílice en una solución acuosa de 0,1 M de NaNO₃, utilizando un baño de ultrasonido marca Elma (240 W de potencia), aplicando cuatro ciclos de 5 min cada uno para asegurar una adecuada desagregación de las partículas del material. La titulación se llevó a cabo mediante la adición secuencial de volúmenes de 0,05 mL de NaOH 0,5 M, monitoreando el pH con un equipo 867 pH Module de la empresa Metrohm. Después de cada adición, se permitió un tiempo de estabilización de 5 min antes de registrar el valor de pH. El procedimiento se desarrolló en un intervalo de pH comprendido entre 6 y 11. La cantidad de grupos OH⁻ superficiales se estimó a partir de la diferencia entre los iones OH⁻ añadidos durante la titulación y la concentración

efectiva determinada mediante las mediciones de pH. Esta diferencia corresponde a los protones (H^+) liberados desde la superficie de la sílice, y, por tanto, se asumió que cada H^+ registrado equivale a un grupo OH^- superficial. Dado que estos protones se desprenden del sólido y no provienen de la solución, se consideran como valores negativos de la concentración de H^+ en el balance iónico.

2.2.3.5 Determinación de la Concentración Másica de Metal Impregnado. La cantidad de metal impregnado se determinó mediante absorción atómica. Para determinar la cantidad de níquel y manganeso impregnados en la sílice, se hizo previamente una digestión ácida. Para lo anterior, se agregaron ~50 mg de material a un balón aforado de 25 mL y se le adicionaron 0,5 mL de H_2SO_4 al 97%, seguido de 0,5 mL de HF al 40%. Finalmente, se aforó el balón con agua desionizada y se determinó la cantidad de níquel en un equipo de absorción atómica en el Laboratorio de Servicios Químicos Minero-Metalúrgicos y Ambientales (GIMBA) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), usando un equipo Agilent SPECTRA 240 operando en modo llama. Se empleó el método de la sección 3111B en llama aire acetileno del *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, este método para el caso del Ni tiene un límite de detección es 0,1 mg/L, y para el manganeso un límite de detección es de 0,2 mg/L (American Public Health Association et al., 2023).

2.2.3.6 Determinación de la Carga Superficial Mediante la Medición del Potencial Z vs pH. El potencial Z (PZ) de los sólidos sintetizados se determinó midiendo la movilidad electroforética de las partículas mediante la técnica Dynamic Light Scattering (DLS). Para lo anterior, se adicionó la sílice en un vaso de precipitados que contenía una solución acuosa 0,1 M de $NaNO_3$ para obtener una concentración de ~1000 ppm de cada material. Posteriormente, se dispersó la sílice mediante 4 ciclos de 5 min en baño de ultrasonido. El pH se modificó adicionando

volúmenes de una solución acuosa 0,05 M de NaOH hasta obtener los valores de pH requeridos con un tiempo de estabilización de 3 min. Esta medición se realizó en un intervalo de pH de 4 a 10 con pasos de pH de 0,5. Se empleó un equipo de referencia Litesizer 500 de la empresa Anton Parr, acoplado a un titulador automático de referencia 867 pH module de la empresa Metrohm. La medición se realizó a 25°C empleando un tiempo de equilibrio de 2 min. Se empleó como solvente agua con los siguientes parámetros: un índice de refracción de 1,3303 y una viscosidad de $8,903 \cdot 10^{-4}$ Pa.s.

2.2.3.7 Determinación de la Morfología Mediante Caracterización SEM-EDS. La morfología de los materiales sintetizados, se realizó gracias a la colaboración brindada por el laboratorio de microscopia de la UIS, empleando un Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA FEG 650. Las imágenes fueron tomadas con alto vacío, voltaje de aceleración 20 kV. Los detectores de imágenes fueron un Everhart Thornley detector ETD y un Back Scattered Electron Detector (BSED) tipo SSD. Las partículas de los distintos materiales, al ser no conductoras, puede producir efectos de carga. Para evitar lo anterior, fueron recubiertas con oro mediante el método de deposición física de vapor empleando un equipo de marca quorum referencia Q 150R ES. Las partículas de SiO₂ fueron recubiertas con carbono, ya que su medición se realizó previamente, y no se disponía de oro. Por lo anterior, la muestra del soporte no tiene la misma ampliación que las demás muestras. Para el análisis de la composición química, se realizó un barrido en un área de $2 \mu\text{m}^2$ para obtener una medida promedio de las partículas contenidas en esa área, se aplicó un voltaje de aceleración 15 kV, empleando un detector EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV. Para realizar el análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy), se empleó el Software EDX Genesis para obtener información semicuantitativa de la composición química de los materiales. Posteriormente, las micrografías obtenidas fueron procesadas mediante el

programa Image J 1.54g. La medición de los diámetros se realizó de manera manual para cada una de las partículas registradas en las micrografías. En el caso de las partículas con geometría tipo ovalo se promediaron los dos diámetros de cada una para tener un ajuste de tamaño más realista. Con los valores obtenidos se calculó el tamaño promedio ponderado de las partículas y la desviación estándar.

2.2.3.8 Determinación de la Estructura Cristalina Mediante DRX. El registro de los perfiles de difracción de rayos-X se realizó gracias a la colaboración del Laboratorio de Difracción de rayos X de la UIS, empleando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci aplicando un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Se empleó una rendija de divergencia de 0,6 mm, rendijas Soller Primario a 2,5°, rendijas Soller secundario a 2,5°. El tamaño de paso fue de $0,02035 \text{ } ^\circ 2\theta$, con un tiempo de paso de 0,6 s. El intervalo de registro 2θ fue de 4,0 a 70,0°. La radiación empleada fue $\text{CuK}_{\alpha 1}$ con filtro de níquel. Se usó un anti-dispersor de aire y detector Lineal LynxEye en un Tipo de barrido a pasos.

2.2.3.9 Determinación de la Dispersión y Tamaño de los Óxidos Soportados Mediante Caracterización TEM – STEM-EDX. Para realizar las caracterizaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se empleó un equipo Tecnai F20 Super Twin TMP, con fuente de emisión de campos, resolución de 0.1 nm en 200 kV, magnificación máxima en TEM 1.0 un millón de veces (Mx), cámara GATAN US 1000XP-P, detector EDX Oxford Instruments XMAX. El análisis composicional se realizó empleando un STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) - FISCHIONE Instruments Modelo M3000 FP5360/22 HAADF con detector 120/200 kV. Para el análisis de las muestras evaluadas, se tomó una porción de las muestras y se dispersó en etanol grado reactivo, se sonicaron por 10 min en un baño de ultrasonido y posteriormente se

tomó de la suspensión una alícuota, la cual se colocó sobre una rejilla de Cu lacey carbon 200 mesh y se dejó secar. Finalmente se procedió a realizar la medición en el equipo mencionado.

2.2.3.10 Determinación del Estado de Oxidación de los Metales Soportados Mediante Caracterización XPS. La cuantificación de elementos y especies químicas en superficie se realizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los análisis se llevaron a cabo en la plataforma XPS/ISS/UPS-A. Centeno del Laboratorio Central de Ciencia de Superficies de la UIS (SurfLab-UIS). El equipo está provisto de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD y un detector 2-CMOS. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W-12 kV a una presión de 1×10^{-9} mbar. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 20 eV para los espectros de alta resolución. Las muestras se montaron sobre cinta conductora de cobre en portamuestras metálicos de acero inoxidable para el análisis. Estas portamuestras fueron provistos por el fabricante SPECS. Los portamuestras están conectados eléctricamente al espectrómetro. La compensación de la carga superficial de las muestras se hizo usando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado 70 μ A -3.0eV.

Se analizaron las regiones de los espectros correspondientes a las señales de los niveles C 1s, O 1s, Mn 2p, Si 2p y Mn3p. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis. Los espectros adquiridos se analizaron con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) utilizando la biblioteca SPECS Prodigy-ACenteno, que proporciona valores de Factor de Sensibilidad de Respuesta (R.S.F.) determinados por el fabricante. La escala de energía de enlace (BE) de los espectros se corrigió por referencia al componente Si 2p a 103.52 eV (Lee et al., 2024). Se realizaron

mediciones a los catalizadores $Mn(5)/SiO_2$, $Ni(0,3)/Mn(5)-SiO_2$, $Ni(0,6)/Mn(5)-SiO_2$, $Ni(0,9)/Mn(5)-SiO_2$ y $Ni(1,2)/Mn(5)-SiO_2$.

2.2.3.11 Determinación de Oxígenos Removibles Mediante Reducción a Temperatura Programada con H_2 (TPR- H_2). Estas mediciones se hicieron usando un equipo CATLAB de la empresa Hiden Analytical. Este sistema opera a presión atmosférica y está compuesto por 3 secciones. La primera sección corresponde al sistema de inyección de gases, el cual está equipado con controladores de flujo y un sistema de precalentamiento para la dosificación de los gases de reacción. La segunda sección consiste en un microreactor de cuarzo de 7 mm de diámetro interno dentro del cual se inserta un termopar para sensar la temperatura del lecho catalítico. Este microreactor está ubicado en un horno de calentamiento con control de temperatura que permite realizar rampas de calentamiento. La tercera sección consiste en un sistema de análisis de gases que permite identificar los productos de reacción. Este sistema está compuesto por un espectrómetro de masas cuadrupolo de marca QGA Hiden Analytical Limited operado por el software MASsoft de Hiden analytical. Todo el sistema es manipulado a través de un software de control que permite definir los caudales de inyección de gases, la rampa de calentamiento y los parámetros del espectrómetro de masas.

Inicialmente, se ubicaron 100 mg de la muestra de estudio en el reactor ubicando el sensor de temperatura en el lecho de la muestra. Posteriormente se realizó un calentamiento bajo atmosfera oxidante compuesta por un flujo de argón de 48 ml/min y oxígeno de 2 ml/min, hasta alcanzar los 250°C a una rampa de 10 °C/min, con el objetivo de retirar el agua quimisorbida, una vez alcanzada la temperatura objetivo se mantuvo durante 10 minutos para asegurar la remoción de agua. Posteriormente, se inicia un calentamiento a una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura de 550 °C una vez alcanzada la temperatura objetivo se mantienen las

condiciones durante 10 minutos. Lo anterior, con el objetivo de asegurar una oxidación homogénea de la superficie del catalizador. Finalmente se enfría el sistema a una rampa de 10 °C/min hasta 70 °C manteniendo una atmosfera inerte de 50 ml/min de argón.

La siguiente etapa consistió en una reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂) empleando una mezcla de 48 ml/min de Ar y 2 ml/min de H₂ como corriente de alimentación. Para lo anterior, una vez alcanzada la temperatura de 70 °C en la etapa de enfriamiento anterior, se procede con la inyección de la corriente reductora definida anteriormente, durante un periodo de 15 min para establecer una línea base en la medición de H₂ en el espectrómetro de masas. Posteriormente, se inició una rampa de calentamiento a 5 °C/min hasta una temperatura de 550 °C manteniendo la atmosfera reductora, una vez alcanzada la temperatura objetivo se mantuvieron las condiciones durante 10 minutos. Al finalizar el tiempo anterior, se interrumpió la inyección de H₂ manteniendo un caudal de 50 ml/min de Ar y se inició un enfriamiento a 10 °C/min hasta alcanzar los 70 °C. Durante esta etapa se realizó medición en el espectrómetro de masas de las señales de Ar, O₂, H₂ y H₂O. Las señales de Ar y O₂ se detectaron mediante el detector Faraday con una energía de 70 eV y una corriente de 200 mAmp. Las señales de H₂ y H₂O se detectaron mediante el detector SEM con una energía de 70 eV y una corriente de 200 mAmp.

2.3 Resultados y Análisis

A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos en este estudio, organizados en dos secciones principales. La primera sección aborda la caracterización estructural y morfológica del soporte y de los catalizadores preparados, incluyendo el análisis del área superficial, porosidad, carga superficial, contenido metálico, imágenes SEM y TEM, y difractogramas de rayos X (DRX). Esta caracterización permite evaluar si el método de síntesis empleado permite obtener óxidos nanométricos altamente dispersos y en contacto íntimo sobre la

superficie del soporte. La segunda sección se enfoca en el análisis de la composición superficial para determinar los estados de oxidación de los metales, mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y el comportamiento redox evaluando el oxígeno removible mediante pruebas de reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂). Estas técnicas permiten identificar las especies superficiales presentes y cuantificar el oxígeno quimisorbido y removible, proporcionando información relevante sobre la reactividad superficial de los materiales.

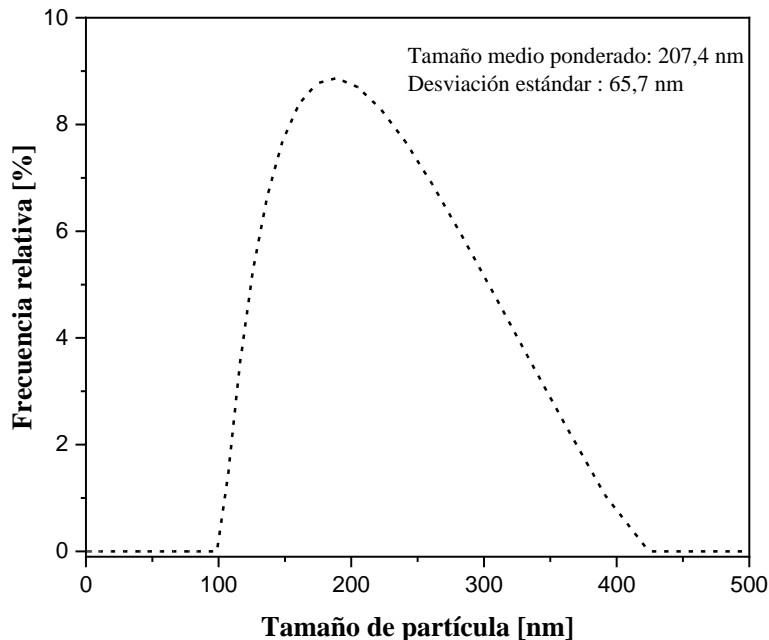
2.3.1 Caracterización Estructural y Morfológica

En esta sección se presentan los resultados relacionados con las propiedades texturales, superficiales y morfológicas del soporte de sílice y de los catalizadores preparados mediante el método de impregnación electrostática fuerte secuencial.

2.3.1.1 Tamaño de Partícula del Soporte de SiO₂. La Figura 7 presenta la distribución de tamaño de partícula del soporte obtenidos mediante DLS. Se observó una distribución unimodal, con un diámetro medio ponderado de 207 nm y desviación estándar de 65,7 nm. Los resultados muestran una alta homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula de la sílice preparada para este estudio.

Figura 7

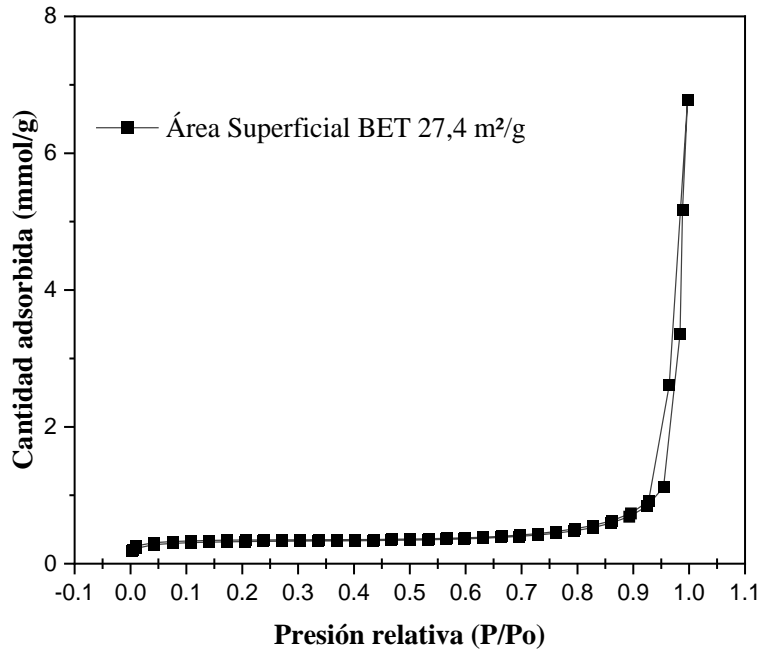
Distribución del tamaño de partícula del soporte.



2.3.1.2 Características Texturales del Soporte de SiO₂. La Figura 8 presenta la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida para el soporte de sílice sintetizado. Esta curva corresponde a una isoterma de tipo III con bucle de histéresis tipo H3, según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015). La forma tipo III se caracteriza por un incremento pronunciado de la cantidad adsorbida a altas presiones relativas ($P/P_0 > 0,9$), indicando una interacción débil entre la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato. El bucle H3 está asociado a estructuras formadas por agregados de partículas que generan poros tipo hendidura con geometría irregular, sin un sistema poroso cerrado ni saturado. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos por Maximov et al. (2019), quienes observaron isotermas similares en aglomerados de esferas de sílice densamente empaquetadas, sin porosidad interna estructural.

Figura 8

Isotermas de adsorción de N₂ medidas al soporte SiO₂.



Las propiedades texturales cuantitativas del soporte se resumen en la Tabla 3, el área superficial BET determinada fue de 27,4 m²/g, valor que, junto con la limitada adsorción a bajas presiones, respalda la ausencia de microporos. Este valor se encuentra dentro del rango geoméricamente esperable para partículas esféricas no porosas. Asumiendo un diámetro promedio (D) de 207 nm y una densidad (ρ) de 2650 kg/m³, la superficie específica se estima mediante la siguiente expresión geométrica ((Ecuación 1) Superficie específica para partículas esféricas no porosas:

(Ecuación 1) Superficie específica para partículas esféricas no porosas:

$$A_s = \frac{A}{V \cdot \rho} = \frac{6 \cdot 10^6}{D \cdot \rho} = \frac{6 \cdot 10^6}{207 \cdot 2650} = 10,94 \frac{m^2}{g}$$

La diferencia entre esta área teórica y la medida experimental se atribuye a la porosidad interpartícula generada por el empaquetamiento de las esferas. Esta interpretación se ve reforzada por los valores de área superficial acumulada calculada mediante el método BJH: 12,9 m²/g (adsorción) y 12,4 m²/g (desorción), en el rango de poros entre 1,7 y 300 nm, lo que confirma la existencia de una red abierta de tipo meso-macroporosa. Asimismo, los diámetros promedio de poro obtenidos por BJH de 53,6 nm (adsorción) y 26,9 nm (desorción), se sitúan en la frontera entre mesoporos amplios y macroporos estrechos, coherentes con espacios interparticulares. Estas propiedades texturales aseguran una elevada accesibilidad superficial para la impregnación de óxidos metálicos, lo cual es esencial para formar estructuras nanométricas bien dispersas mediante el método de impregnación electrostática fuerte utilizado en este estudio.

Tabla 3

Propiedades texturales del soporte SiO₂.

Parámetro	Valor
Área superficial BET	27,4 m ² /g
Área microporo t-Plot	20,9 m ² /g
Área superficial externa t-Plot	6,5 m ² /g
Área superficial de mesoporos y microporos BJH durante la adsorción	12,9 m ² /g
Área superficial de mesoporos y microporos BJH durante la desorción	12,4 m ² /g
Tamaño de poro durante adsorción con ancho promedio (4V/A)	53,6 nm
Tamaño de poro durante desorción con ancho promedio (4V/A)	26,9 nm

2.3.1.3 Determinación del Contenido de Grupos OH⁻ en la Superficie del Soporte de SiO₂. La Figura 9 muestra la cantidad de protones liberados por la sílice en función del pH con un

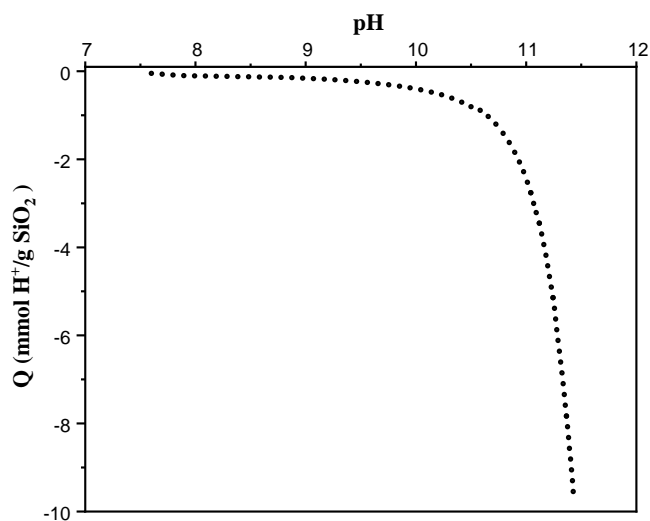
valor de $-0,14$ mmol de H^+ /g de SiO_2 registrado a pH 8,5. Se observa que, a partir de un pH de 9, la liberación de protones se incrementa progresivamente, con un aumento más pronunciado por encima de pH 10. Los valores negativos representan la desprotonación de grupos silanoles ($\equiv Si-OH$) en la superficie del sólido, es decir, la transferencia de protones desde la sílice hacia la solución. Dado que cada H^+ liberado se asocia directamente con un grupo silanol superficial, esta curva permite cuantificar su densidad superficial.

Estos resultados son similares a los reportados por Contescu et al. (1995), quienes también observaron una mayor desprotonación de la sílice a pH superiores a 9,5. De acuerdo con la química superficial propuesta por Zhuravlev (2000) a valores de pH alcalinos ocurre la apertura de enlaces siloxano ($\equiv Si-O-Si \equiv$), lo que conduce a la formación de nuevos grupos silanol ($\equiv Si-OH$). A pH mayores a 10, la ruptura de los grupos siloxano puede avanzar hasta formar iones de silicato solubles ($H_3SiO_4^-$), lo que indica el inicio de la disolución del soporte.

Este fenómeno es relevante en el contexto de la adsorción electrostática fuerte (SEA), ya que la presencia de silanoles desprotonados y/o de aniones silicato en la doble capa eléctrica puede modificar significativamente el balance de cargas en la interfase sólido-líquido, afectando la adsorción de cationes metálicos (Bohinc et al., 2023; Knijff et al., 2024; B. Tang et al., 2024). Con base en estos resultados, se confirma que un pH de impregnación de 8,5 representa una condición adecuada para maximizar la densidad de grupos funcionales activos sin inducir la disolución de la sílice, favoreciendo así una impregnación efectiva y estable de cationes metálicos por el método SEA.

Figura 9

Isoterma de distribución de afinidad de protones del soporte.



2.3.1.4 Determinación del Contenido Metálico impregnado en los catalizadores monometálicos. El contenido de Ni y Mn fue determinado mediante espectroscopía de absorción atómica. La Tabla 4 muestra la concentración inicial de metal en solución (C_i), la concentración de metal impregnado sobre el soporte de SiO₂ y el porcentaje de impregnación alcanzado para los catalizadores monometálicos. En el caso del Mn²⁺ se logró una eficiencia de impregnación superior al 60 % en todas las muestras, alcanzando hasta un 98,9 % en el catalizador Mn(5)/SiO₂. El Ni²⁺, mostró una eficiencia promedio cercana al 53 % con menor retención sobre la sílice bajo condiciones similares. Estos resultados sugieren que el Mn²⁺ presenta mayor afinidad por la superficie de la sílice bajo las condiciones del método SEA empleado. A pesar de que el contenido metálico impregnado aumenta con la concentración inicial en solución, el porcentaje de impregnación se mantiene relativamente constante, lo que indica una saturación progresiva de los sitios activos del soporte.

La mayor afinidad del Mn^{2+} por la superficie de la sílice puede explicarse por su capacidad de interactuar mediante mecanismos de intercambio catiónico con grupos superficiales oxigenados, tal como se ha reportado en estudios de adsorción donde Mn^{2+} reemplaza protones en sitios superficiales activos. Estos trabajos muestran que el Mn^{2+} presenta alta afinidad por superficies oxídicas a través de interacciones electrostáticas e intercambio con grupos $-OH$ desprotonados, lo que favorece su retención (Omri y Benzina, 2012). En contraste, estudios de adsorción de Ni^{2+} indican que este ion mantiene una esfera de hidratación más estable y forma complejos acuosos más persistentes, lo que disminuye su tendencia a intercambiarse o fijarse directamente en superficies silíceas bajo condiciones similares (Ciesielczyk et al., 2013).

Tabla 4

Concentración de Ni y Mn sobre SiO₂ determinada por Absorción Atómica.

Nombre Muestra	C_i (ppm)	Metal/SiO₂ (%p/p)	% impregnación
Ni(0,3)/SiO ₂	31	0,15	48,0
Ni(0,6)/SiO ₂	58	0,32	55,3
Ni(0,9)/SiO ₂	90	0,48	53,5
Ni(1,2)/SiO ₂	119	0,65	54,8
Mn(0,3)/SiO ₂	35	0,30	86,3
Mn(0,6)/SiO ₂	62	0,39	62,5
Mn(0,9)/SiO ₂	94	0,69	73,4
Mn(1,2)/SiO ₂	120	1,13	94,3
Mn(1)/SiO ₂	100	1,09	98,1
Mn(2)/SiO ₂	200	1,73	91,7
Mn(3)/SiO ₂	300	2,65	92,6
Mn(4)/SiO ₂	400	2,62	69,3
Mn(5)/SiO ₂	500	4,86	98,9

2.3.1.5 Impregnación de Ni Sobre Catalizadores Preimpregnados con Mn. La Tabla 5 y la Tabla 6 presentan los resultados de la impregnación de Ni^{2+} sobre catalizadores previamente impregnados con Mn, correspondientes a los sistemas Ni/Mn(1)-SiO₂ y Ni/Mn(5)-SiO₂, respectivamente. En ambos casos, la eficiencia de impregnación de Ni fue superior al 96 %, alcanzando hasta un 99,9 %, muy por encima de lo observado sobre la sílice pura. Esta mayor retención del Ni^{2+} sugiere una interacción preferencial con los óxidos de Mn previamente depositados, lo cual favorece la evaluación de la hipótesis debido a que el Ni^{2+} se deposita sobre los sitios del MnO_x, favoreciendo un contacto íntimo entre ambas fases metálicas.

En el caso del sistema Ni/Mn(5)-SiO₂, el contenido final de Mn impregnado fue ligeramente inferior al objetivo (4 % en lugar de 5 %), debido a limitaciones del proceso a mayor escala, pues para este sistema se prepararon ~4.000,0 mg de catalizador. No obstante, no se observó pérdida significativa de Mn tras la segunda impregnación con Ni^{2+} .

Tabla 5

Composición del sistema bimetálico Ni/Mn(1)-SiO₂, determinada por Absorción Atómica.

Nombre Muestra	Ci (ppm)	Ni/Mn(1)-SiO ₂ (%p/p)	% impregnación	Mn/SiO ₂ (%p/p)
Mn(1)/SiO ₂	95	0,00	94,8	0,90
Ni(0,3)/Mn(1)-SiO ₂	29	0,29	98,4	1,07
Ni(0,6)/Mn(1)-SiO ₂	61	0,59	97,0	0,99
Ni(0,9)/Mn(1)-SiO ₂	92	0,91	99,4	0,95
Ni(1,2)/Mn(1)-SiO ₂	124	1,24	99,9	1,00

Tabla 6

Concentración del sistema bimetálico Ni/Mn(5)-SiO₂, determinada por Absorción Atómica.

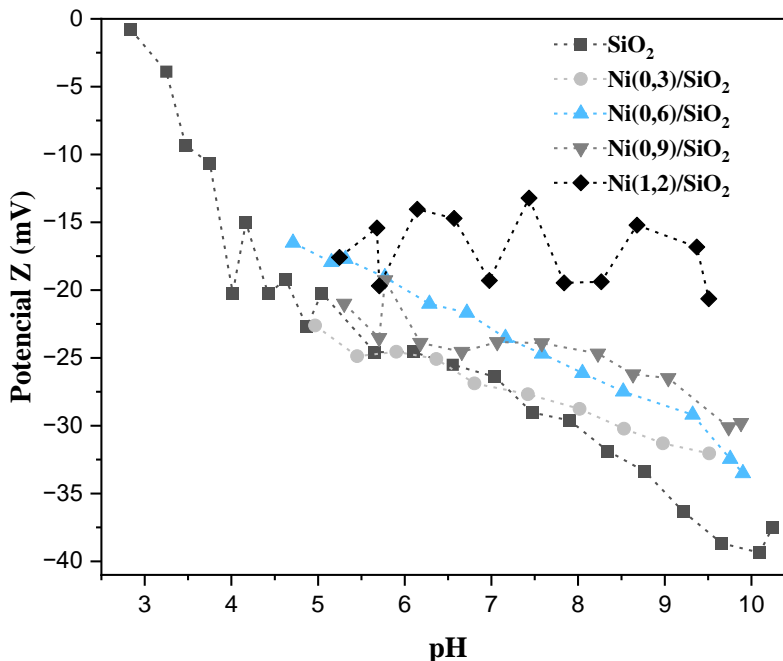
Nombre Muestra	Ci (ppm)	Ni/Mn(5)-SiO₂ (%p/p)	% impregnación	Mn/SiO₂ (%p/p)
Mn(5)/SiO ₂	500	0,00	75,0	3,99
Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂	29	0,29	96,0	4,04
Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂	61	0,59	97,1	3,96
Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂	92	0,91	88,6	3,99
Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	124	1,24	99,8	4,07

2.3.1.6 Determinación del Potencial Z Vs pH. La carga superficial de los catalizadores fue evaluada mediante la medición del potencial Z en función del pH. La Figura 10 presenta los resultados para los materiales Ni/SiO₂. Se observa una disminución progresiva del potencial Z con el incremento del pH, lo que indica una desprotonación gradual de los grupos hidroxilo ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) presentes en la superficie del soporte. Esta tendencia, característica de materiales con funcionalidad ácida superficial, se ve modificada por la incorporación de Ni²⁺, a mayor contenido de Ni²⁺, el descenso del potencial Z es menos pronunciado, lo que sugiere una disminución en la densidad de sitios ácidos superficiales probablemente ocupados por el Ni²⁺.

En el caso del catalizador con mayor contenido de Ni, se observa un comportamiento inestable del potencial Z, lo que puede asociarse a fenómenos de aglomeración coloidal. Esta inestabilidad sugiere una baja repulsión electrostática entre partículas, lo cual favorece la formación de agregados y precipitados en suspensión, como lo han reportado otros autores (Kosmulski, 2009; L. Li et al., 2023). Desde el punto de vista coloidal, la pérdida de estabilidad se produce cuando el valor absoluto del potencial Z se reduce por debajo de un umbral crítico (generalmente ± 25 mV), limitando la capacidad de las partículas para mantenerse dispersas.

Figura 10

Potencial Z Vs pH de los catalizadores Ni/SiO₂.

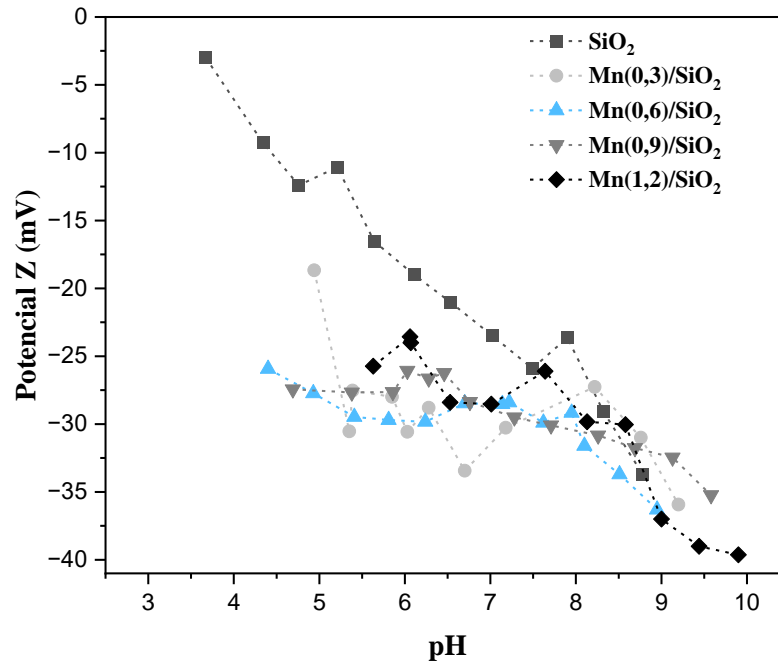


La Figura 11 muestra la variación del potencial Z para los catalizadores Mn/SiO₂. Al igual que en el sistema Ni/SiO₂, se observa una tendencia hacia valores más negativos del potencial Z al aumentar el pH, como resultado de la desprotonación superficial. Sin embargo, los materiales impregnados con Mn presentan cargas superficiales significativamente más negativas que el soporte de sílice puro. Este aumento en la carga negativa superficial inducido por el Mn está relacionado con la formación de especies de óxidos de Mn con grupos superficiales desprotonables que modifican la química superficial del sólido (Sun et al., 2014). Este comportamiento favorece la posterior impregnación de Ni²⁺ mediante adsorción electrostática fuerte, al incrementar la atracción de cationes metálicos hacia la superficie del soporte. Esta interpretación resulta coherente

con los elevados porcentajes de impregnación de Ni observados en los catalizadores bimetalicos Ni/Mn-SiO₂ (ver Sección 2.3.1.5).

Figura 11

Potencial Z Vs pH de los catalizadores Mn/SiO₂.



2.3.1.7 Caracterización Morfológica Mediante SEM. La Figura 12 presenta la micrografía SEM de una muestra del soporte SiO₂, en la que se observa una morfología esférica con distribución homogénea de tamaño. Esta forma es coherente con la obtenida mediante el método de Stöber y confirma la formación de partículas primarias bien definidas. A partir de esta imagen, se construyó el histograma de distribución de tamaño mostrado en la Figura 13 donde se determinó un diámetro medio ponderado de 178,9 nm con una desviación estándar de 16,6 nm. Este valor es consistente con el diámetro medio por dispersión de luz dinámica obtenido mediante (DLS) (ver Figura 7), lo que respalda la uniformidad del tamaño de partícula. La morfología

esférica y el control del tamaño obtenidos mediante este método resultan particularmente favorables para los fines de este estudio, ya que aseguran una superficie externa homogénea que facilita la deposición controlada de óxidos metálicos, favoreciendo así la formación de estructuras nanométricas altamente dispersas.

Figura 12

Micrografía SEM para una muestra del soporte SiO_2 .

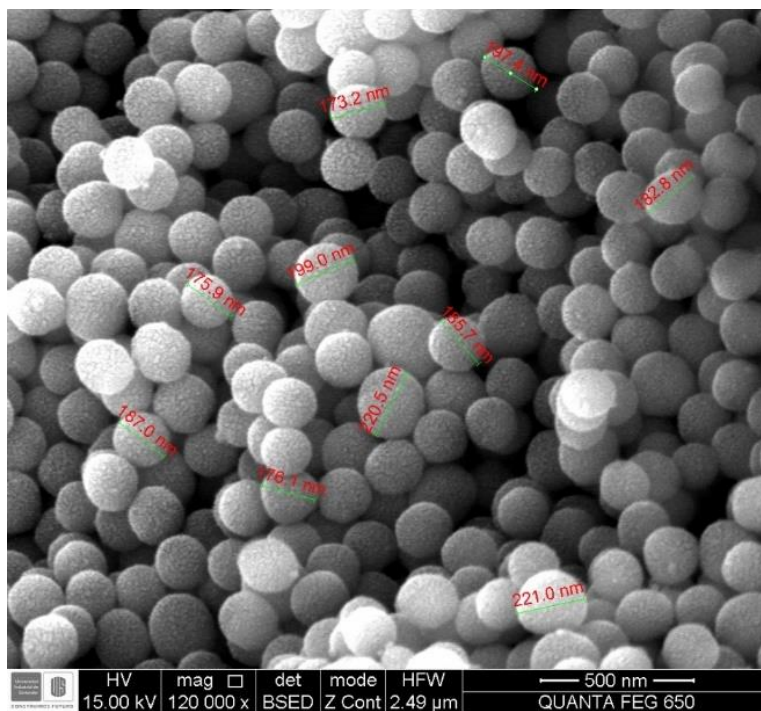
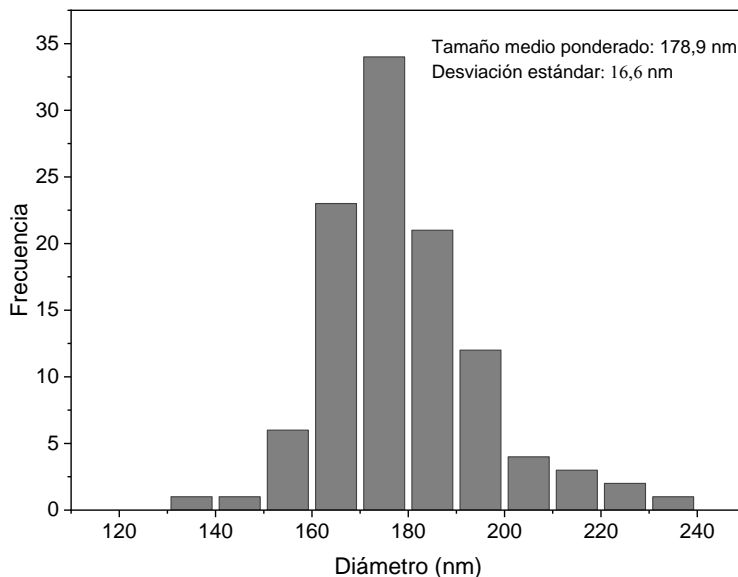


Figura 13

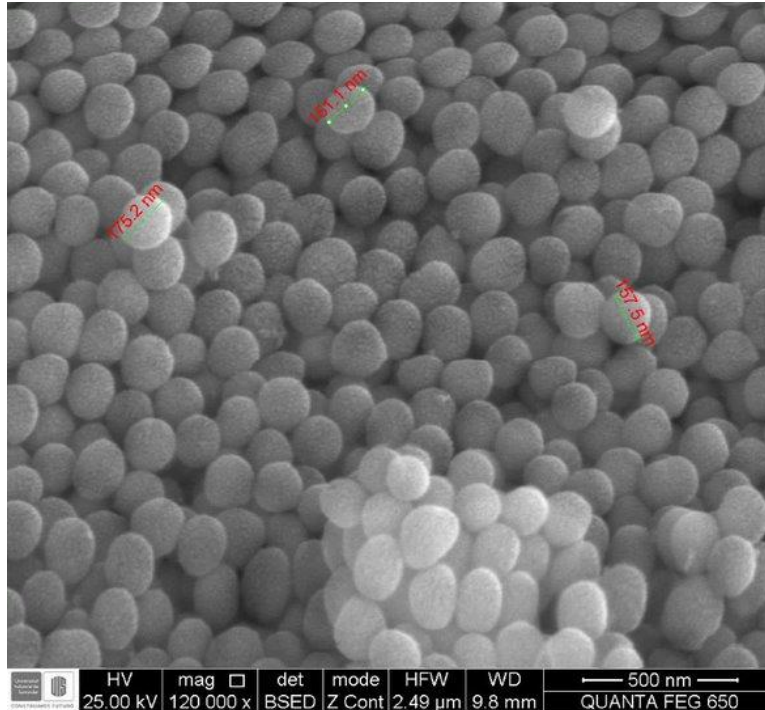
Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del SiO₂.



La Figura 14 y la Figura 16 presentan las micrografías SEM de los catalizadores Ni(0,3)/SiO₂ y Ni(1,2)/SiO₂ respectivamente, mientras que la Figura 15 y la Figura 17 muestran los histogramas de tamaño de partícula correspondientes. De manera análoga, la Figura 18 y la Figura 20 corresponden a las micrografías SEM de los catalizadores Mn(0,3)/SiO₂ y Mn(1,2)/SiO₂ y sus respectivos histogramas se presentan en la Figura 19 y la Figura 21. Finalmente, la Figura 22 y la Figura 24 muestran las micrografías SEM de los catalizadores bimetalicos Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂ y Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂, acompañadas de sus histogramas en la Figura 23 y la Figura 25. En todos los casos, las partículas conservan su morfología esférica y no se observaron cambios significativos en la morfología ni en el tamaño respecto al soporte original, lo que indica que los procesos de impregnación y calcinación no generaron disolución ni reestructuración de la sílice. Este resultado confirma que el método de síntesis utilizado es adecuado para preservar la integridad del soporte, condición necesaria para validar la hipótesis planteada en esta tesis.

Figura 14

Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/SiO₂.

**Figura 15**

Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(0,3)/SiO₂.

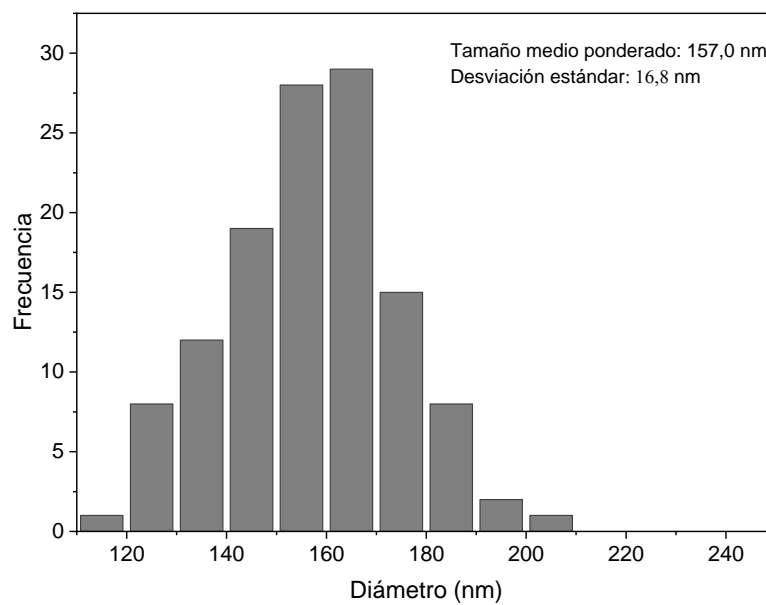
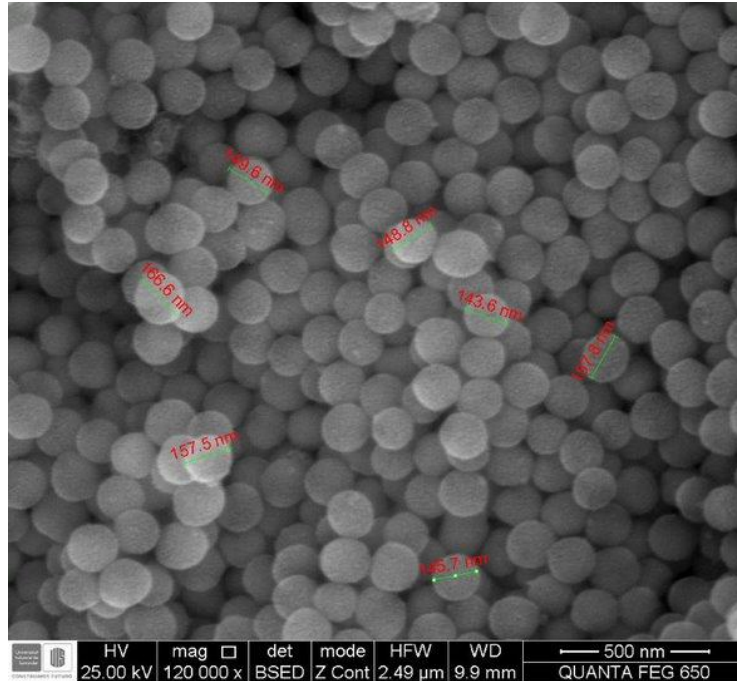


Figura 16

Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/SiO₂.

**Figura 17**

Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(1,2)/SiO₂.

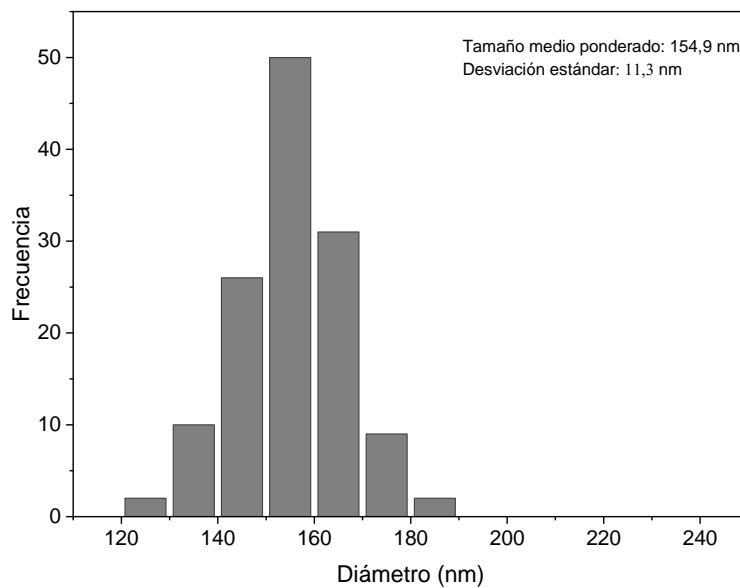
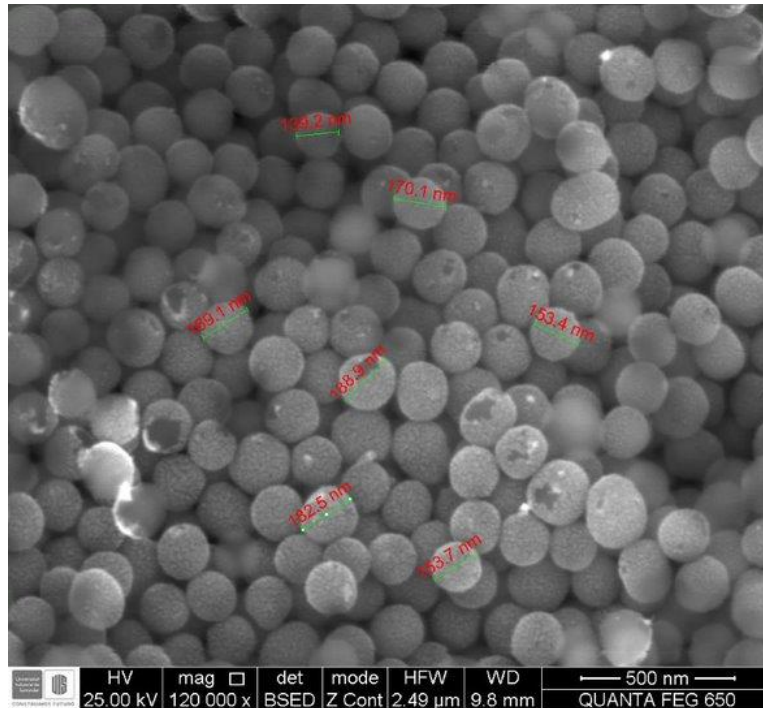


Figura 18

Micrografía SEM para una muestra del catalizador $Mn(0,3)/SiO_2$.

**Figura 19**

Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador $Mn(0,3)/SiO_2$.

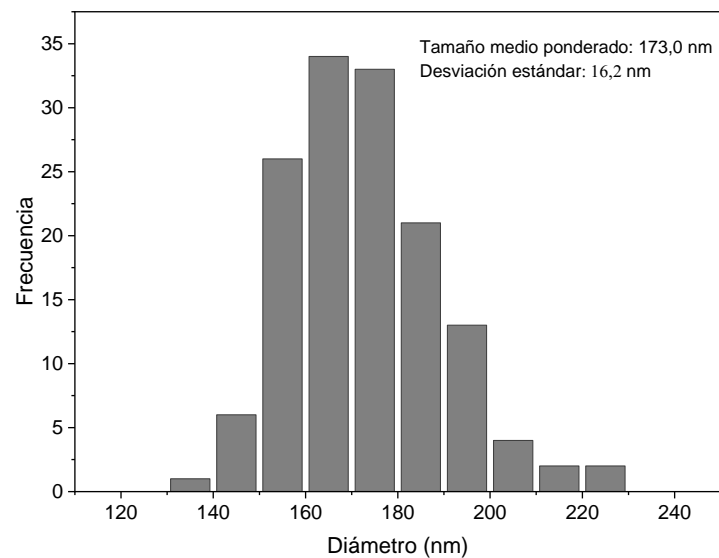
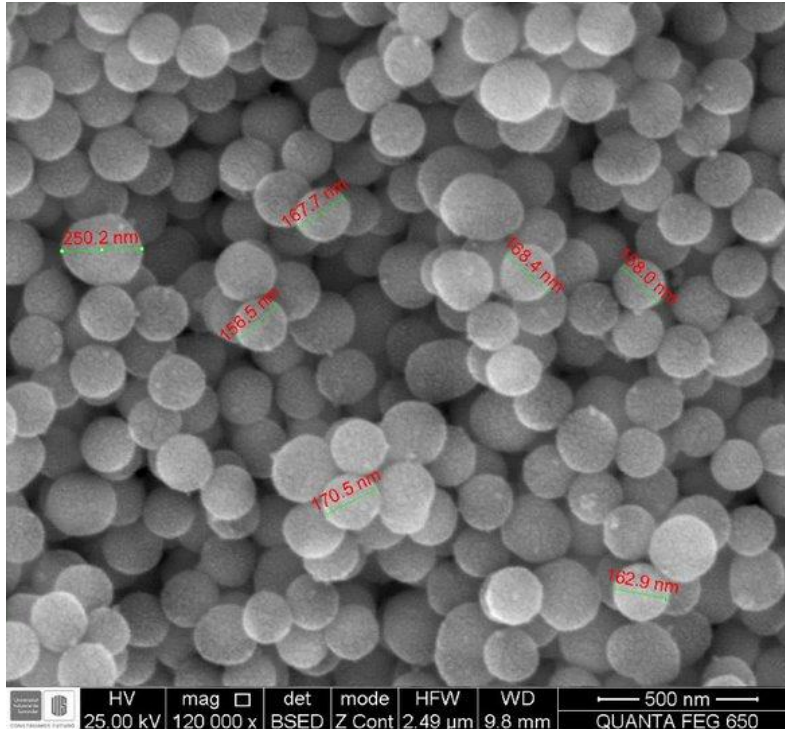


Figura 20

Micrografía SEM para una muestra del catalizador $Mn(1,2)/SiO_2$.

**Figura 21**

Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador $Mn(1,2)/SiO_2$.

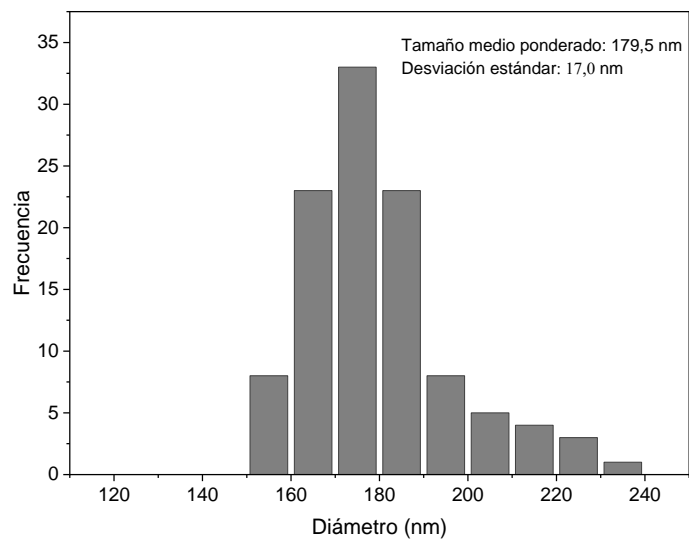
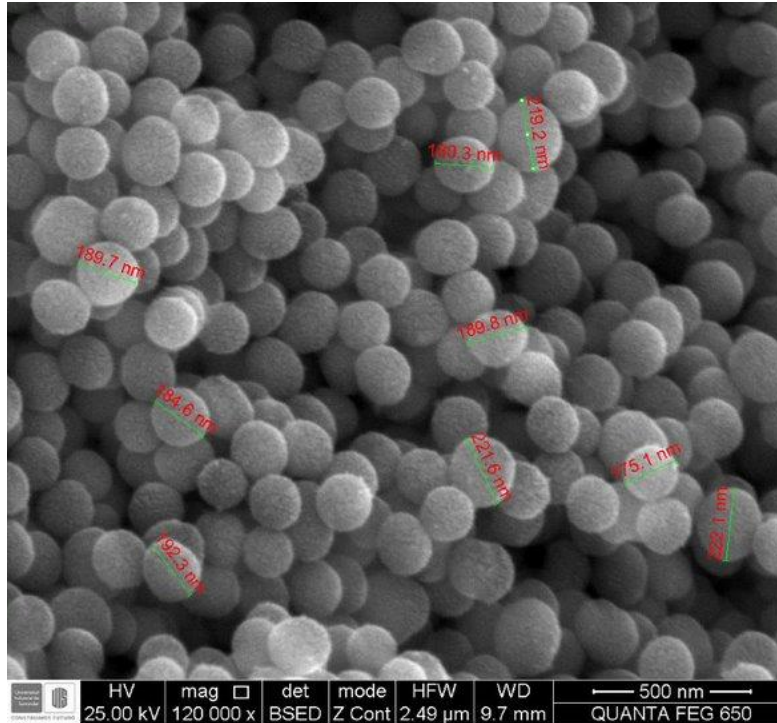


Figura 22

Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂.

**Figura 23**

Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂.

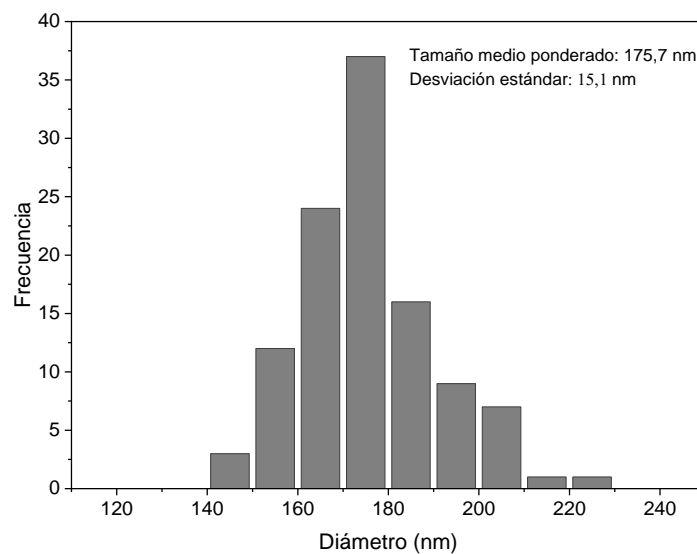
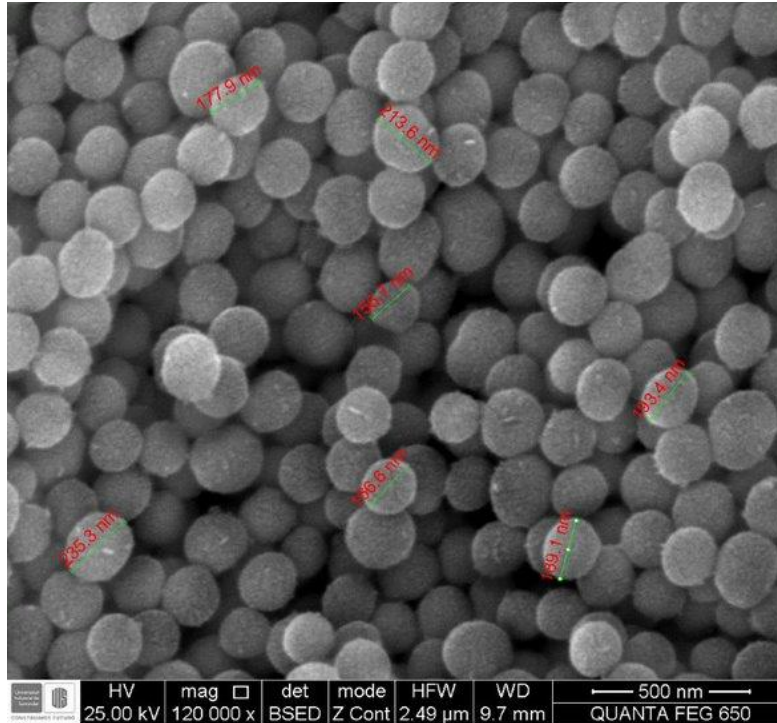
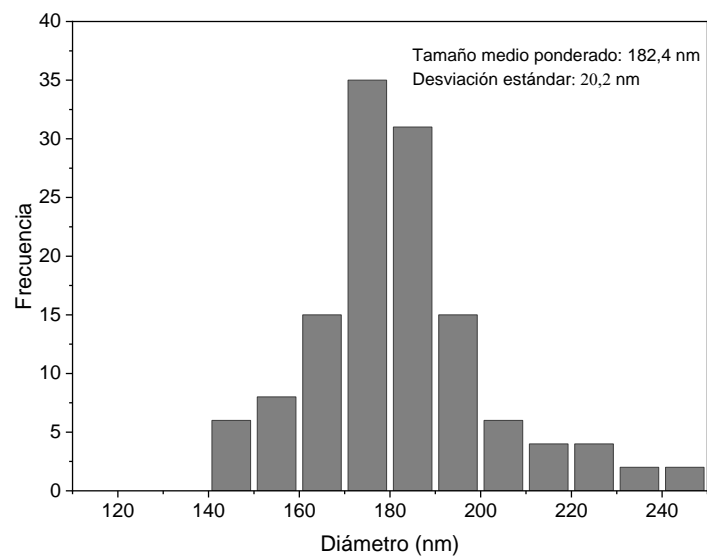


Figura 24

Micrografía SEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂.

**Figura 25**

Histograma de tamaños de partícula obtenido de la micrografía SEM del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂.



La Tabla 7 presenta los resultados del análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para una selección de catalizadores representativos. Se incluyeron los catalizadores monometálicos con el menor y mayor contenido de metal, así como los catalizadores bimetálicos Ni/Mn(1)-SiO₂ con el menor y mayor C contenido de Ni. En todos los casos, se confirma la presencia de los elementos esperados, con proporciones molares (% mol) coherentes con las composiciones previamente determinadas por espectroscopía de absorción atómica. Se observa una correlación clara entre el contenido nominal y el porcentaje molar detectado de Ni o Mn, lo que respalda la efectividad del proceso de impregnación. En los catalizadores bimetálicos se detectaron ambos metales en proporciones similares a las cuantificadas por absorción atómica, lo que sugiere una distribución homogénea de las especies metálicas en el volumen analizado. La elevada proporción de silicio y oxígeno es consistente con la matriz de sílice, y los niveles detectados de Mn y Ni confirman la incorporación efectiva de las fases activas sobre el soporte.

Tabla 7

Análisis químico SEM - EDS de los catalizadores analizados.

Material	% mol C	% mol O	% mol Si	% mol Ni	% mol Mn
Ni(0,3)/SiO ₂	6,22	61,99	31,66	0,13	0,0
Ni(1,2)/SiO ₂	3,50	51,93	44,03	0,54	0,0
Mn(0,3)/SiO ₂	2,33	63,13	34,43	0,00	0,11
Mn(1,2)/SiO ₂	3,23	45,40	45,40	0,00	0,65
Ni(0,3)/Mn(1)-SiO ₂	7,97	62,87	28,85	0,08	0,23
Ni(1,2)/Mn(1)-SiO ₂	6,83	58,11	34,44	0,36	0,37

2.3.1.8 Determinación de la Dispersión y Tamaño de los Óxidos Soportados Mediante

Caracterización TEM – STEM. La Figura 26 y la Figura 27 presentan las micrografías TEM obtenidas para los catalizadores Mn(1)/SiO₂ y Mn(5)/SiO₂, respectivamente. En ambas secciones se incluyen imágenes con escalas de 100 nm y 20 nm, lo cual permite comparar tanto la

distribución general de los óxidos como el tamaño de las estructuras individuales formadas sobre la superficie del soporte. Se observa que, en el caso de Mn(5)/SiO₂, el aumento en el contenido de manganeso conduce a una mayor densidad de estructuras superficiales claramente diferenciadas, algunas de las cuales presentan diámetros promedio del orden de 20 nm. Estas observaciones indican una mayor aglomeración superficial de los óxidos cuando se incrementa la carga metálica, aunque sin evidencia de crecimiento excesivo o formación de grandes dominios cristalinos. Este comportamiento es consistente con la hipótesis de trabajo, ya que el método de impregnación electrostática fuerte (SEA) permite controlar el tamaño y la dispersión de los óxidos depositados, generando estructuras nanométricas accesibles que se mantienen dentro del rango óptimo para maximizar la interacción superficial con el reactivo durante la catálisis.

Figura 26

Micrografía TEM para una muestra del catalizador Mn(1)/SiO₂.

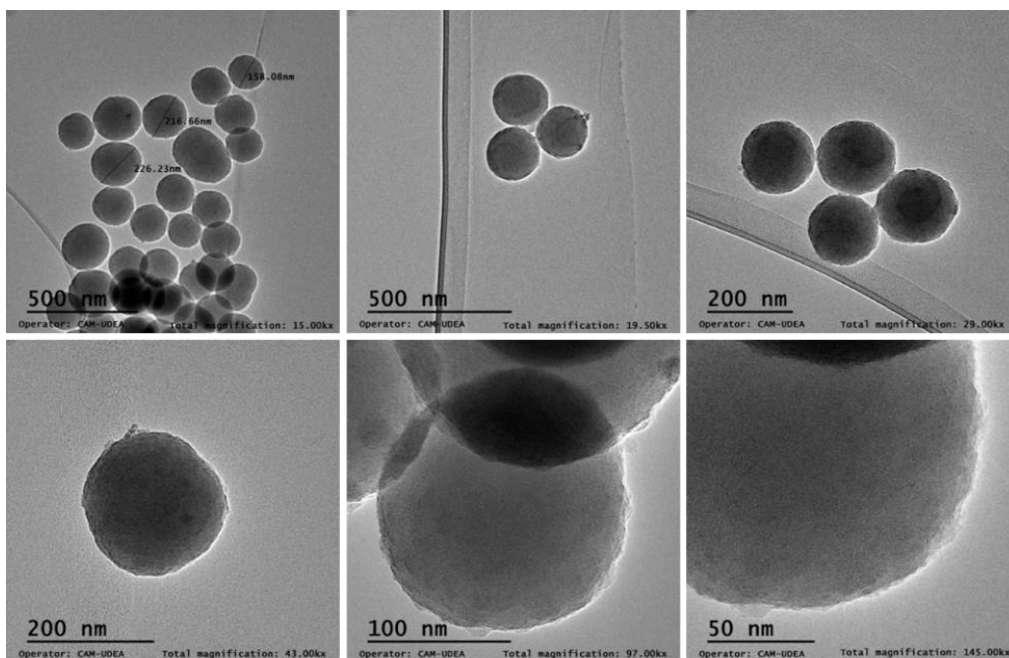
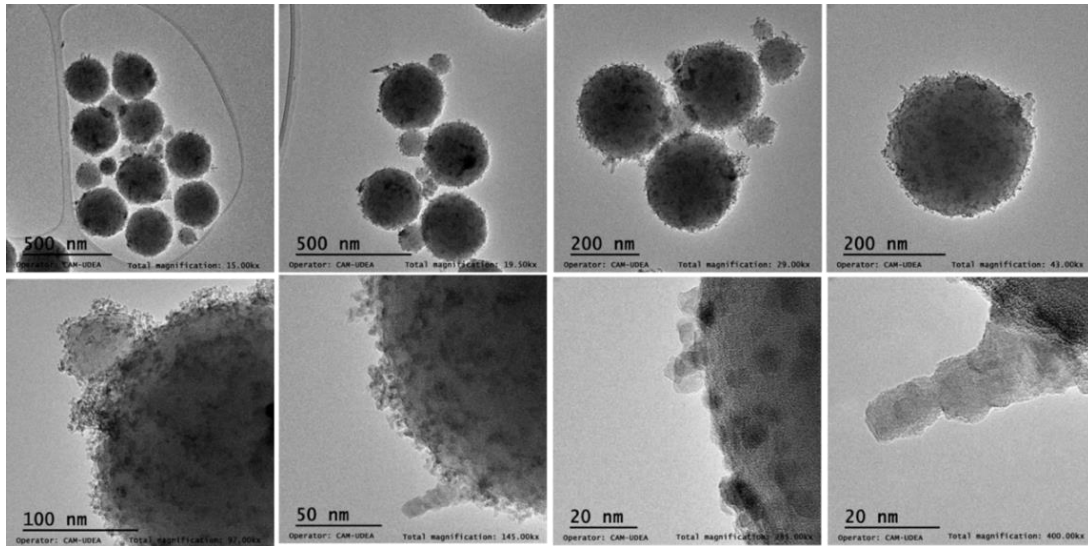


Figura 27

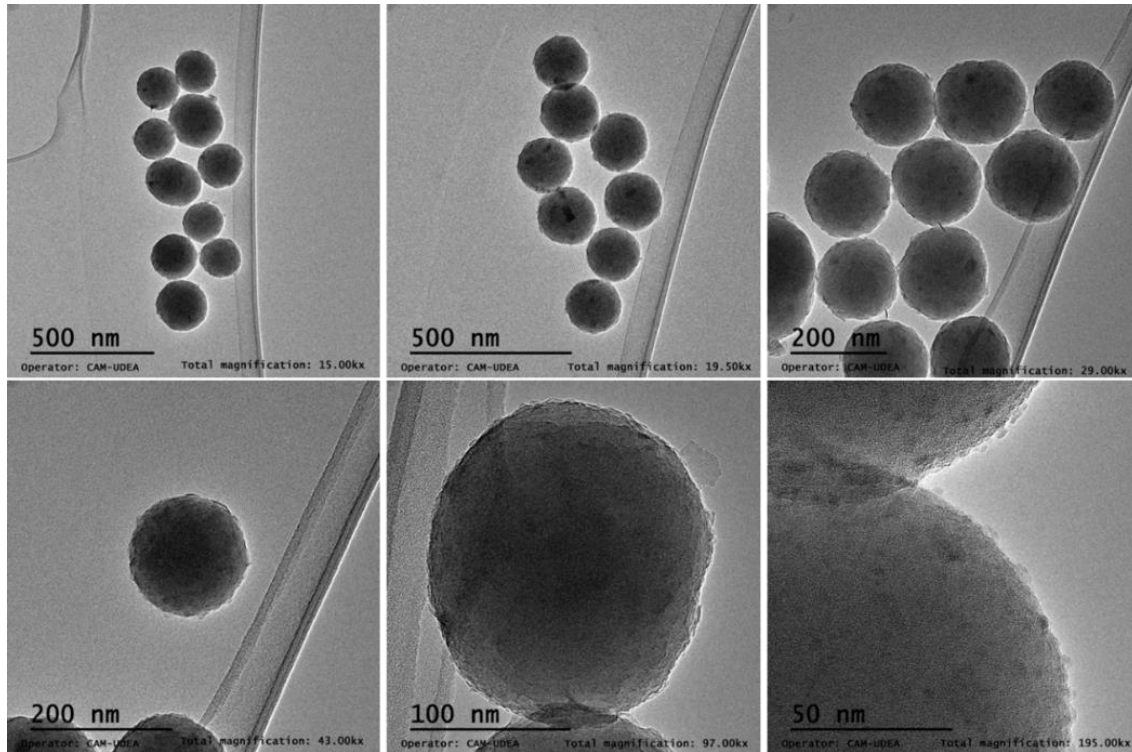
Micrografía TEM para una muestra del catalizador Mn(5)/SiO₂.



La Figura 28 y la Figura 29 presentan las micrografías TEM de los catalizadores bimetalicos, Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂ y Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂ respectivamente. En ambos casos se observan estructuras superficiales, siendo más abundantes en la muestra con mayor contenido de Ni. Estas estructuras presentan morfología alargada, semejantes a nanoalambres. De forma similar la Figura 30 y la Figura 31 muestran las micrografías TEM correspondientes a los catalizadores Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂ y Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂. En estos últimos también se aprecian formaciones con morfología alargada, lo cual sugiere que el incremento del contenido metálico favorece la formación de estas nanoestructuras.

Figura 28

Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/Mn(1)-SiO₂.

**Figura 29**

Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂.

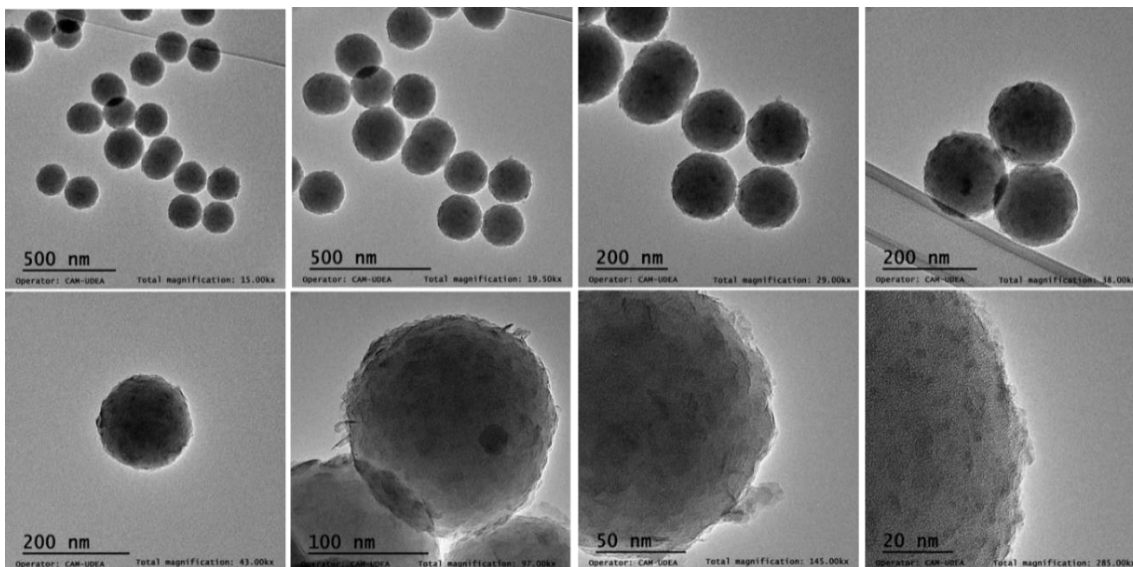


Figura 30

Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂.

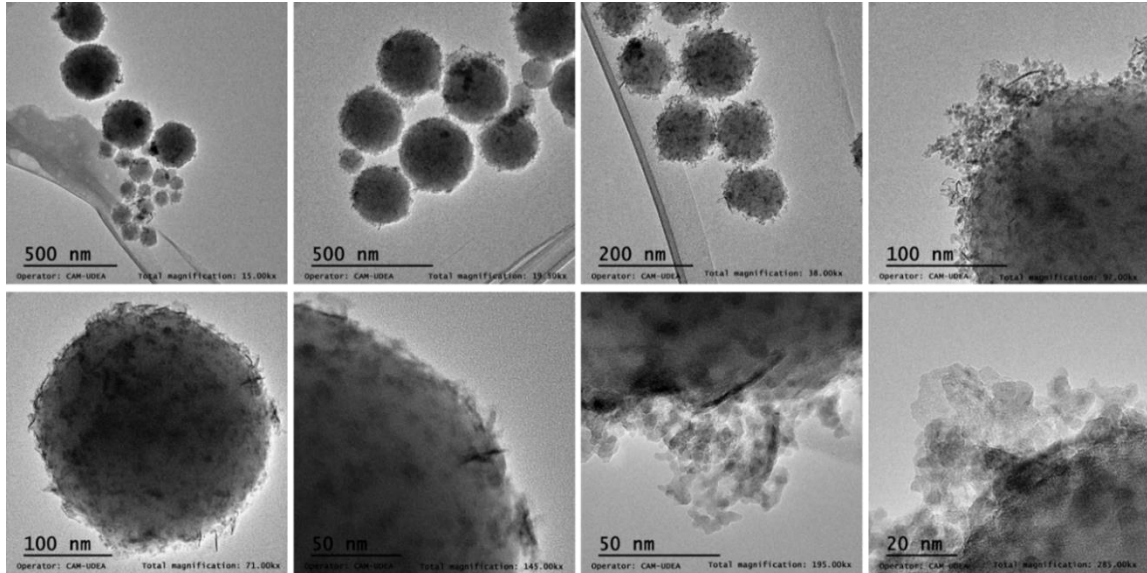
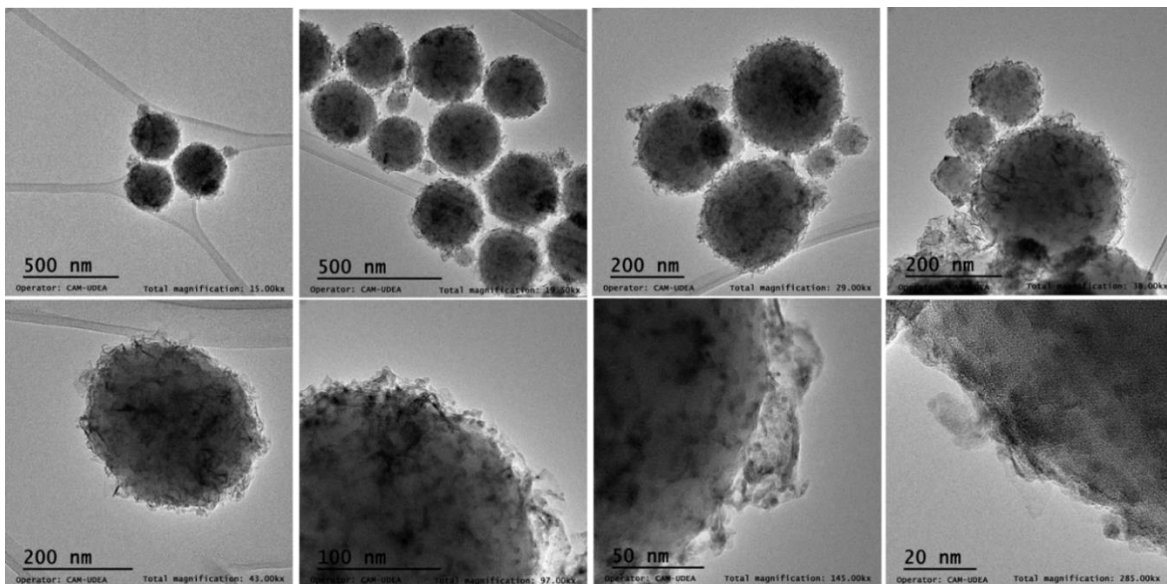


Figura 31

Micrografía TEM para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂.



La Figura 32 y la Figura 33 presentan imágenes obtenidas mediante análisis químicos STEM-EDX de los catalizadores bimetalicos Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂ y Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂ respectivamente. En ambas muestras se observa una alta dispersión de Ni y Mn lo cual respalda la eficacia del método de impregnación utilizado. La Tabla 8 muestra la composición elemental obtenida a partir de estos análisis, expresada en porcentaje molar (% mol). Al aumentar el contenido de Mn medido por absorción atómica de 1 % a 4 %, se evidenció un aumento correspondiente en su fracción molar, pasando de 0,21 % a 0,93 %. Asimismo, se observa un ligero incremento en el Ni, de 0,12 % a 0,17 %. Estos resultados confirman que una mayor presencia de Mn en el soporte favorece la posterior impregnación de Ni²⁺, posiblemente por efecto de atracción electrostática entre los óxidos de Mn y los cationes metálicos.

Figura 32

Imagen análisis químico STEM-EDX para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂.

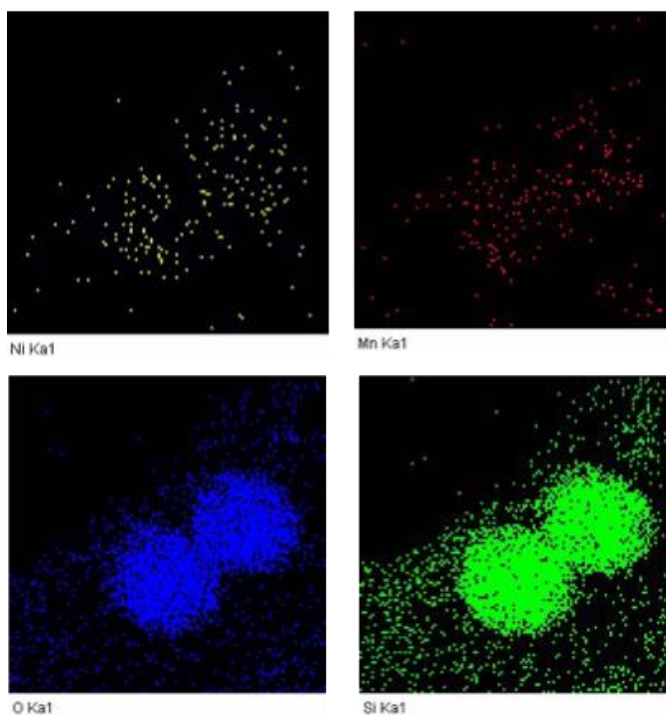
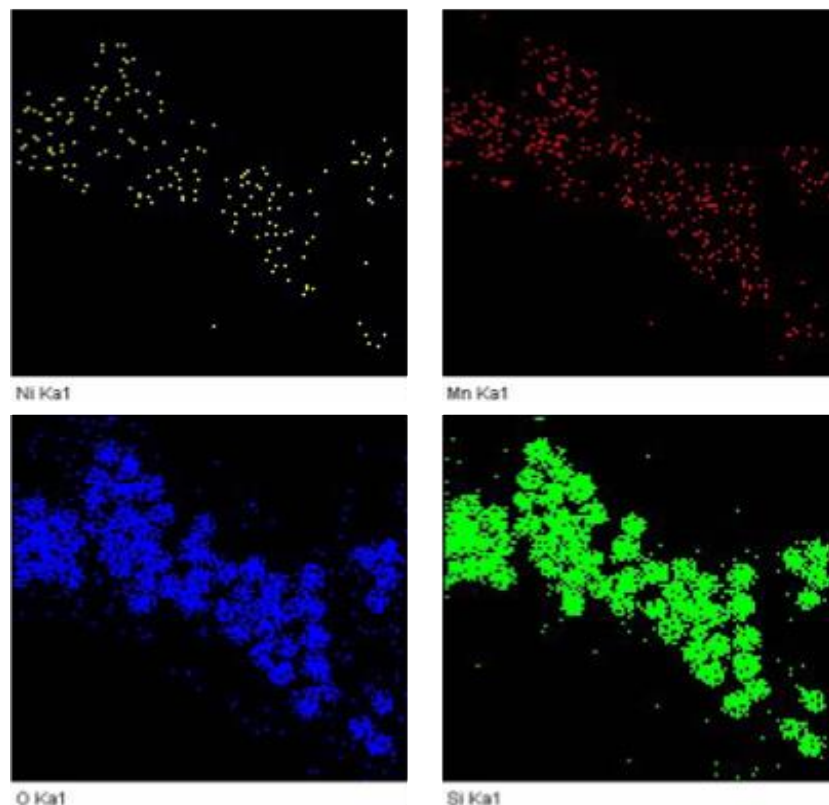


Figura 33

Imagen análisis químico STEM-EDX para una muestra del catalizador Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂.

**Tabla 8**

Análisis químico STEM-EDX de los catalizadores evaluados.

Catalizador	%mol O	%mol Si	%mol Ni	%mol Mn
<i>Ni(1,2)/Mn(1)-SiO₂</i>	67,10	32,57	0,12	0,21
<i>Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂</i>	68,83	30,07	0,17	0,93

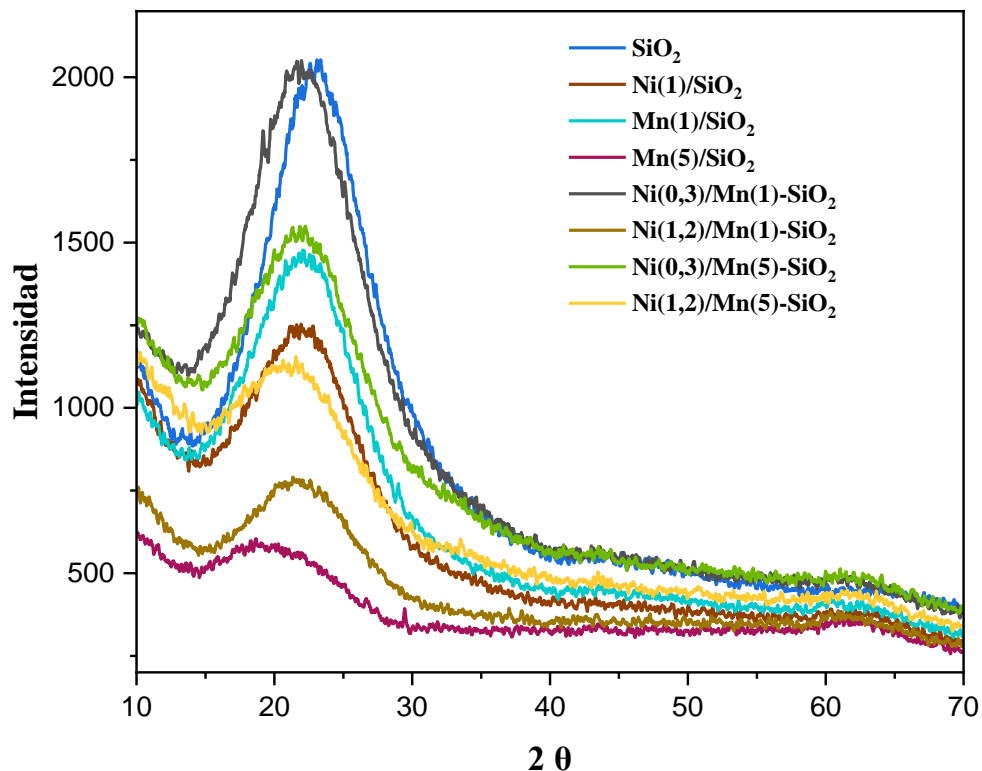
2.3.1.9 Evaluación de Estructuras Cristalinas Mediante Caracterización DRX. La

Figura 34 presenta los difractogramas DRX para el soporte de sílice, el catalizador de Ni(1,2)/SiO₂, los catalizadores monometálicos Mn/SiO₂ con menor y mayor contenido de Mn, así como los catalizadores bimetálicos Ni/Mn(1)-SiO₂ y Ni/Mn(5)-SiO₂ con el menor y mayor contenido de Ni,

respectivamente. En todos los casos, se observa un patrón difuso característico de materiales amorfos, sin la presencia de picos definidos atribuibles a fases cristalinas de los óxidos metálicos impregnados. Esto sugiere que tanto el NiO como el MnOx se encuentran altamente dispersos sobre la superficie del soporte, posiblemente en forma de óxidos amorfos o de partículas nanométricas por debajo del límite de detección de la técnica. Esta observación es coherente con los resultados de TEM y refuerza la hipótesis de que el método de impregnación electrostática fuerte permite obtener estructuras metálicas con alta dispersión y tamaño reducido.

Figura 34

Difractogramas DRX de algunos catalizadores sintetizados.



2.3.2 Determinación de los Estados de Oxidación de los Metales Impregnados y Análisis de los Oxígenos Removibles

Con el fin de comprender el comportamiento redox de los catalizadores preparados, en esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂). La técnica XPS permite identificar los estados de oxidación de los metales impregnados (Ni y Mn) en la superficie del catalizador, así como estimar su proporción relativa. Por su parte, el análisis TPR-H₂ proporciona información sobre la capacidad de reducción de los óxidos formados y permite inferir la cantidad y accesibilidad de oxígenos removibles. Estas características son clave para evaluar la generación de especies activas en la superficie del catalizador, aspecto central en la hipótesis planteada.

2.3.2.1 Determinación de los Estados de Oxidación de los Metales Impregnados Mediante Análisis XPS. La Tabla 9 presenta la composición superficial de los catalizadores analizados, expresada como porcentaje molar de cada elemento determinado por XPS. En el caso del catalizador Mn(5)/SiO₂ no se adquirieron datos para las de Si y Ni durante la medición. Se observa un incremento progresivo del contenido superficial de Ni en función de la carga total de Ni medida por absorción atómica, lo cual indica una distribución efectiva del metal en la superficie del soporte. En contraste, el contenido superficial de Mn no muestra una tendencia clara, a pesar de que las concentraciones máxicas determinadas por absorción atómica son similares entre los catalizadores. Estas variaciones podrían atribuirse a diferencias locales de cobertura, orientación de partículas durante el análisis o efectos de carga propios de la técnica XPS, más que a una redistribución química significativa. La relación Si/O se mantiene cercana a 0,5 en los materiales, valor consistente con la estequiometría esperada para sílice amorfa.

Tabla 9

Porcentaje molar de elementos encontrados en la superficie de los catalizadores evaluados.

Catalizadores	%Mol					Relaciones Molares	
	C	O	Si	Mn	Ni	Si/O	Ni/Mn
Mn(5)/SiO ₂	15,57	77,68		6,74		0,00	
Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂	24,73	46,04	23,26	5,26	0,70	0,51	0,13
Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂	40,46	37,53	16,70	4,26	1,06	0,44	0,25
Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂	42,49	36,76	15,71	3,75	1,29	0,43	0,34
Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	19,90	48,88	24,01	5,69	1,53	0,49	0,27

La Figura 35 presenta los espectros XPS del orbital 1s del O en las muestras estudiadas. Se identifican dos señales principales: una centrada en ~ 530 eV, atribuida al oxígeno asociado a los óxidos metálicos (Mn–O, Ni–O), y otra alrededor de ~ 532 eV, que incluye contribuciones de especies no estructurales, tanto de especies superficiales como grupos –OH, oxígeno quimisorbido o agua adsorbida, como del oxígeno presente en la red del soporte de sílice amorfa (Si–O–Si), cuya energía de enlace se encuentra típicamente entre 532.5 y 533.2 eV (Biesinger et al., 2011).

En la Tabla 10 se encuentra la información detallada de las energías de enlace, los valores FWHM y porcentaje atómico obtenidos del ajuste de los espectros O 1s de las muestras analizadas. Se destaca que los porcentajes de oxígeno asociados a óxidos metálicos varían entre ~ 26 y $\sim 36\%$ y las del oxígeno asociado a la sílice (O-Si) están entre ~ 64 y $\sim 74\%$.

Figura 35

Espectro XPS del orbital 1s del O de los catalizadores (a) Mn(5)/SiO₂, (b) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂, (c) Ni(0,6)/Mn(5)-SiO₂, (d) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO₂, y (e) Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂.

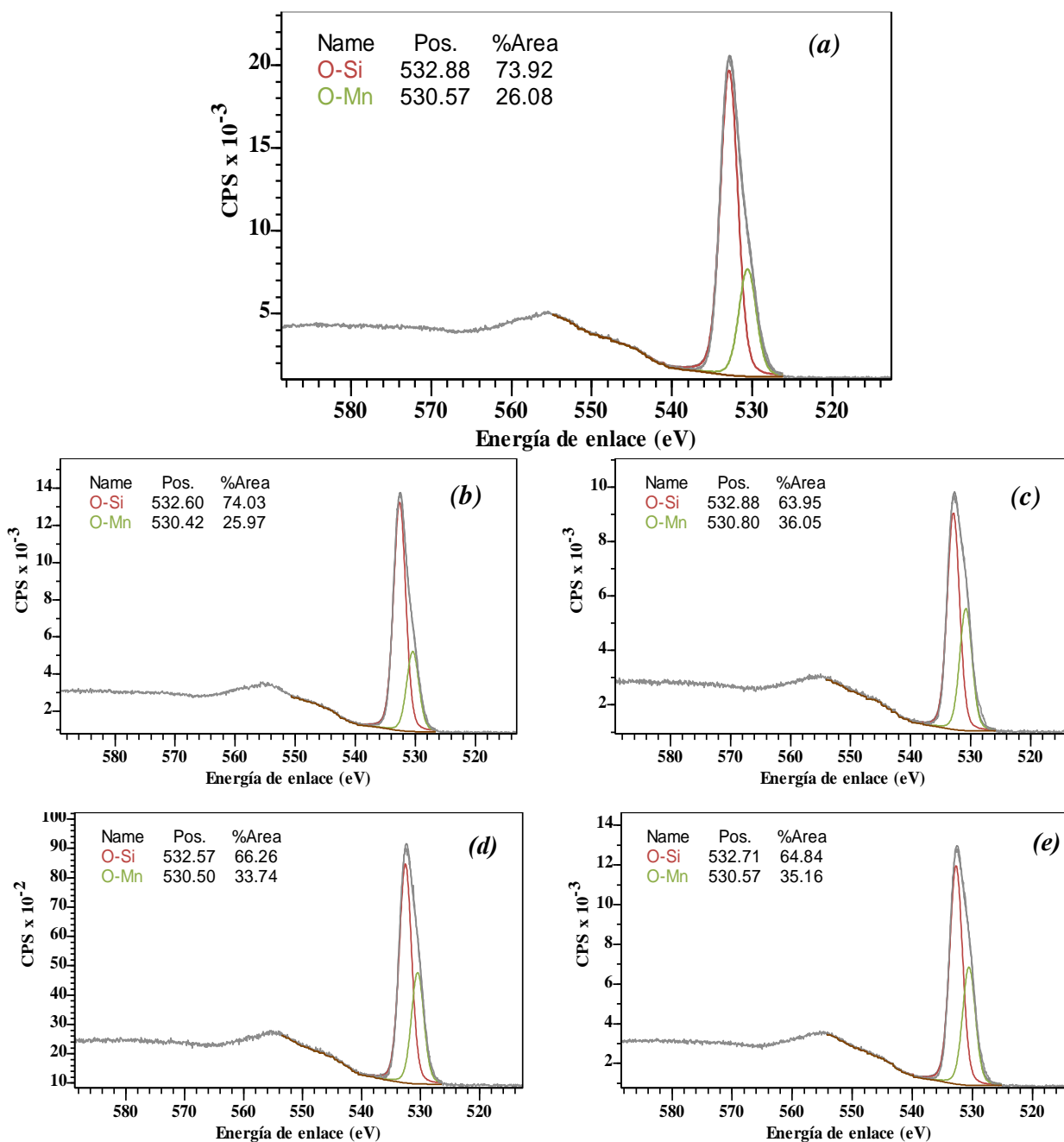


Tabla 10

Datos numéricos del espectro O 1s de los catalizadores evaluados.

Catalizadores	O-Metal			O-Si			Relación O-Metal/O-Si
	O 1s (eV)	FWHM	%Molar	O 1s (eV)	FWHM	%Molar	
Mn(5)/SiO ₂	530,6	2,56	26,08	532,9	2,56	73,92	0,35
Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂	530,4	2,39	25,97	532,6	2,39	74,03	0,35
Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂	530,8	2,43	36,05	532,9	2,43	63,95	0,56
Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂	530,5	2,48	33,74	532,6	2,48	66,26	0,51
Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	530,6	2,51	35,16	532,7	2,51	64,84	0,54

En la Tabla 11 se presenta la información detallada de las energías de enlace, los valores FWHM y porcentaje atómico obtenido del ajuste de los espectros Si 2p para cada una de las muestras analizadas. La Figura 36 muestra los espectros correspondientes, en los cuales se observan dos señales: una centrada en ~101 eV, atribuida a especies de silicio parcialmente oxidadas o subóxidos (Siⁿ⁺, con n < 4), y otra más intensa en torno a ~103 eV, correspondiente al silicio completamente oxidado (Si⁴⁺) presente en la red amorfa del soporte de sílice (SiO₂), la cual fue empleada para la calibración de los espectros. Estas señales son coherentes con lo reportado en la literatura para sistemas soportados en sílice expuestos a condiciones de calcinación moderadas (Biesinger et al., 2011).

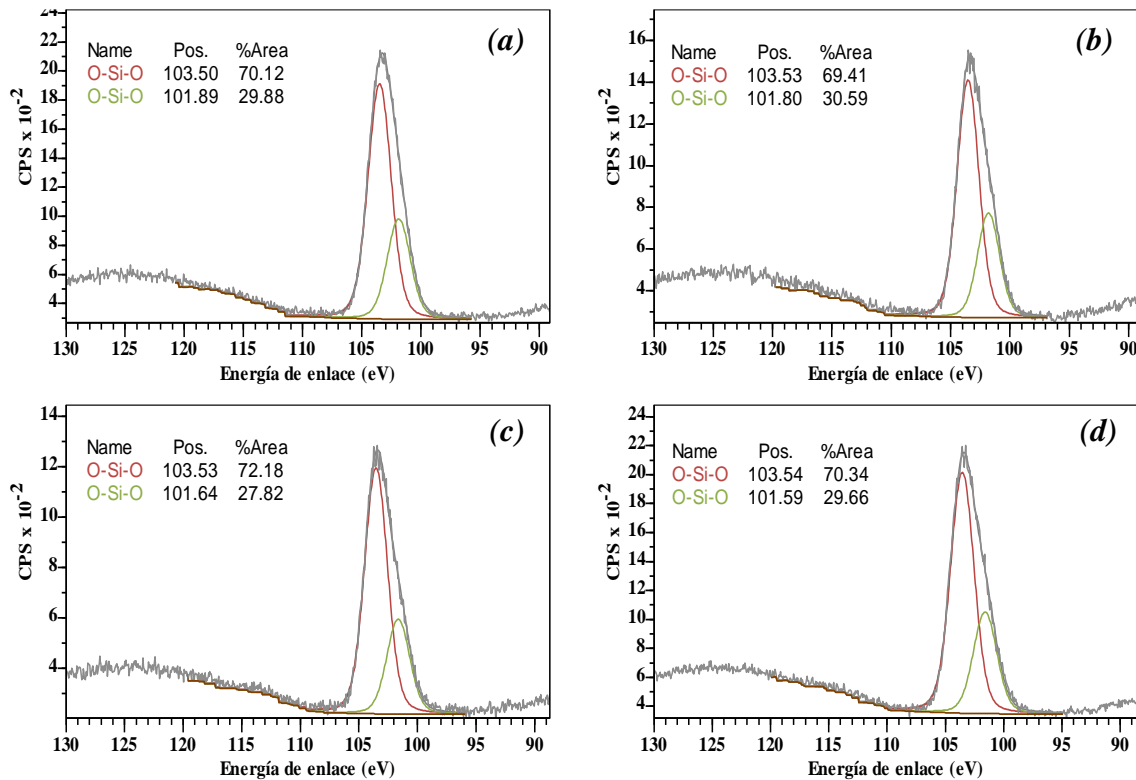
Tabla 11

Datos numéricos del espectro Si 2p de los catalizadores evaluados.

Muestra	O-Si-O			O-Si-O		
	Si 2p (eV)	FWHM	%Molar	Si 2p (eV)	FWHM	%Molar
Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂	101,9	2,31	29,88	103,5	2,31	70,12
Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂	101,8	2,18	30,59	103,5	2,18	69,41
Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂	101,6	2,31	27,82	103,5	2,31	72,18
Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	101,6	2,38	29,66	103,5	2,38	70,34

Figura 36

Espectro XPS del orbital 2p del Si de los catalizadores (a) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂ (b) Ni(0,6)/Mn(5)-SiO₂ (c) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO₂ y (d) Ni(01,2)/Mn(5)-SiO₂.



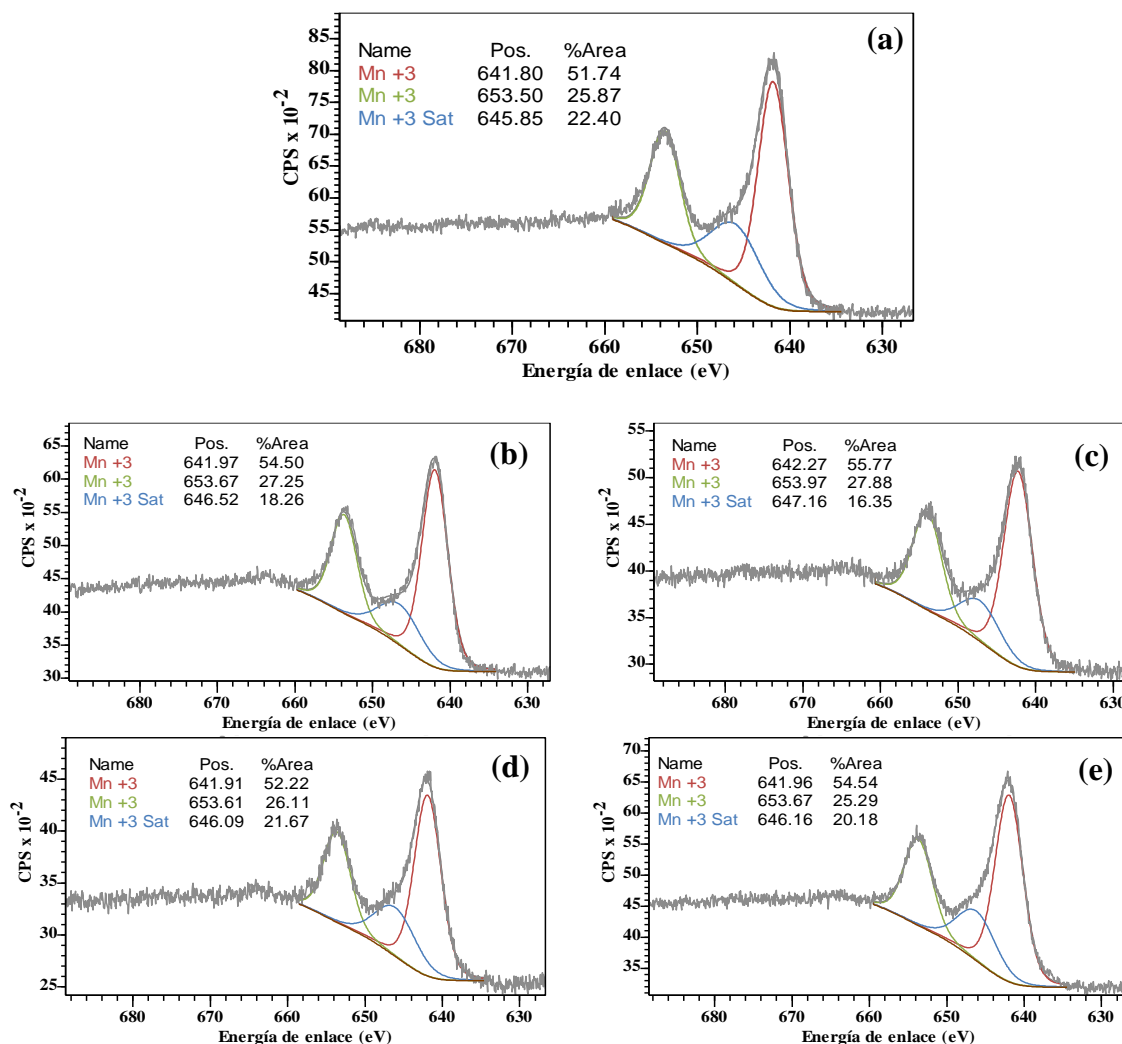
La Figura 37 presenta el espectro XPS del nivel Mn 2p. Se observa un pico principal en ~642 eV, correspondiente al nivel Mn 2p_{3/2}, y un segundo pico en ~653 eV, atribuido al nivel Mn 2p_{1/2}, ambos característicos del manganeso en estado de oxidación +3. Adicionalmente, se identifica un pico satélite en ~646 eV, cuya presencia también es típica de compuestos con Mn³⁺, como el óxido de manganeso (Mn₂O₃). No se observaron señales definidas asociadas a Mn²⁺ o Mn⁴⁺, lo cual sugiere que la fase superficial predominante en los catalizadores corresponde a manganeso en estado +3 (Biesinger et al., 2011; Lee et al., 2024). Este resultado es relevante dentro del contexto de la hipótesis planteada en esta tesis, que propone que el contacto íntimo entre

Ni^{2+} y MnO_x favorece la estabilización de pares $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ superficiales, los cuales están asociados a una mayor reactividad redox (He et al., 2019; Kim & Shim, 2010).

Figura 37

Espectro XPS del orbital 2p del Mn de los catalizadores (a) $\text{Mn}(5)/\text{SiO}_2$, (b) $\text{Ni}(0,3)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$, (c)

$\text{Ni}(0,6)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$, (d) $\text{Ni}(0,9)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$ y (e) $\text{Ni}(0,1,2)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$.

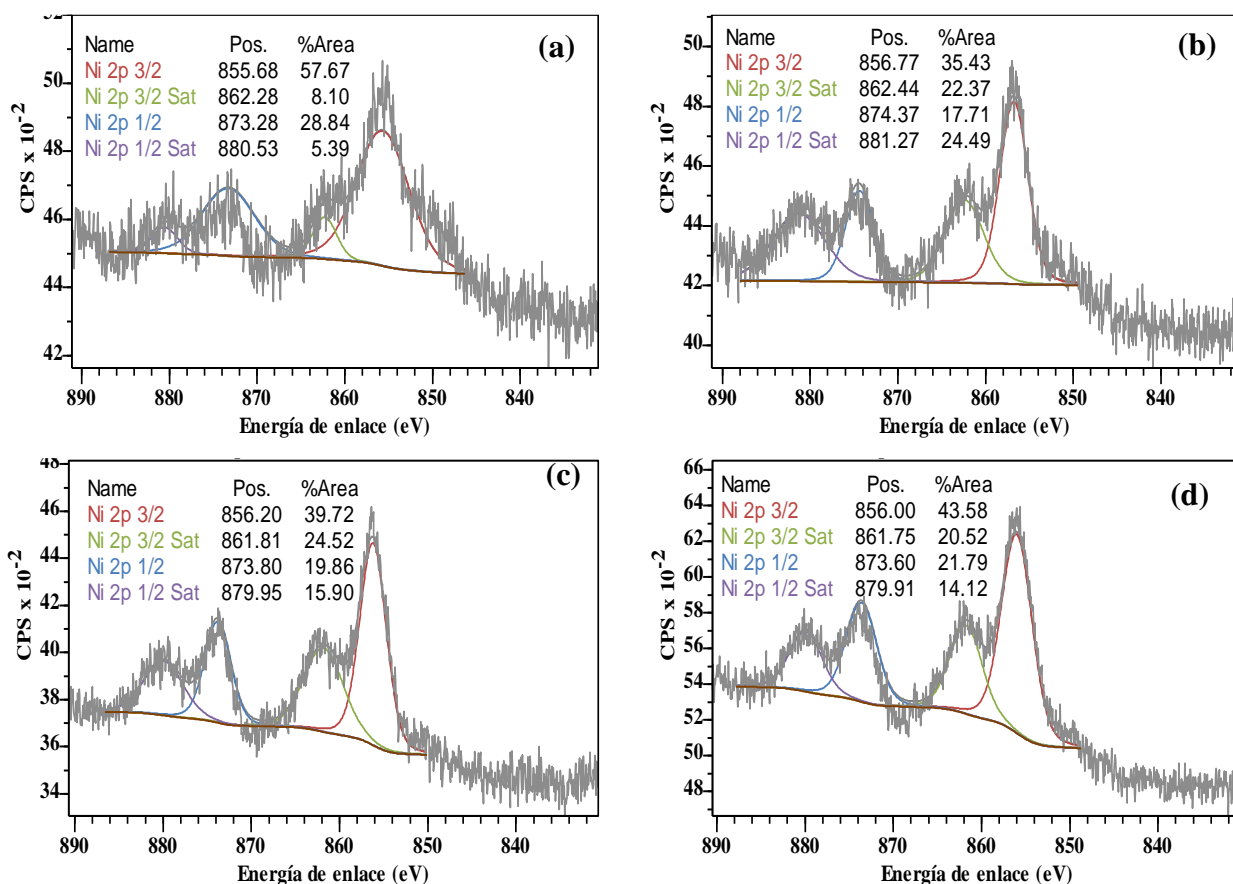


En el espectro del Ni 2p, presentado en la Figura 38 se observan dos señales intensas en ~ 856 y ~ 873 eV correspondiente al spin-orbital $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ respectivamente. Estas señales son características del ion níquel con valencia +2. Así mismo, las señales en ~ 862 y ~ 880 eV se

atribuyen a la presencia de picos satélite (Biesinger et al., 2011; Wu et al., 2019). La ausencia del pico por división de multiplete en el espectro, así como, las energías de enlace de los orbitales Ni 2p y de los picos satélite, sugieren que el níquel se encuentra en la forma de hidróxido ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) (Biesinger et al., 2009; Ramkumar et al., 2022).

Figura 38

Espectro XPS del orbital 2p del Ni de los catalizadores (a) $\text{Ni}(0,3)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$, (b) $\text{Ni}(0,6)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$, (c) $\text{Ni}(0,9)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$ y (d) $\text{Ni}(1,2)/\text{Mn}(5)\text{-SiO}_2$.



Sin embargo, debido a que los espectros presentan evidentes efectos de carga, propios de materiales no conductores, no se puede descartar que algunos desplazamientos en las posiciones de los picos o su anchura se deban a referenciación imperfecta de la energía de enlace. En consecuencia, aunque los valores observados son compatibles con la presencia de Ni^{2+} en forma

de hidróxido, no es posible confirmar con certeza la identidad química del níquel sin contar con espectros calibrados adicionalmente o técnicas complementarias.

2.3.2.2 Evaluación de los Oxígenos Removibles Mediante TPR-H₂. La Figura 39 presenta los perfiles de consumo de H₂ obtenidos durante la reducción a temperatura programada (TPR-H₂) para los catalizadores analizados. En todos los casos se observa una señal continua de consumo de hidrógeno a lo largo del rango evaluado, sin presencia de picos definidos que permitan asignar procesos de reducción específicos. Este comportamiento sugiere una reducción gradual y solapada de especies superficiales, sin eventos discretos bien resueltos. Además, la baja intensidad de las señales limita la sensibilidad para identificar diferencias significativas entre los catalizadores. Por ello, no fue posible realizar un análisis cinético detallado ni determinar parámetros termodinámicos asociados a la energía de activación de las especies reducibles.

Figura 39

Consumo de H₂ durante la reducción de los catalizadores evaluados.

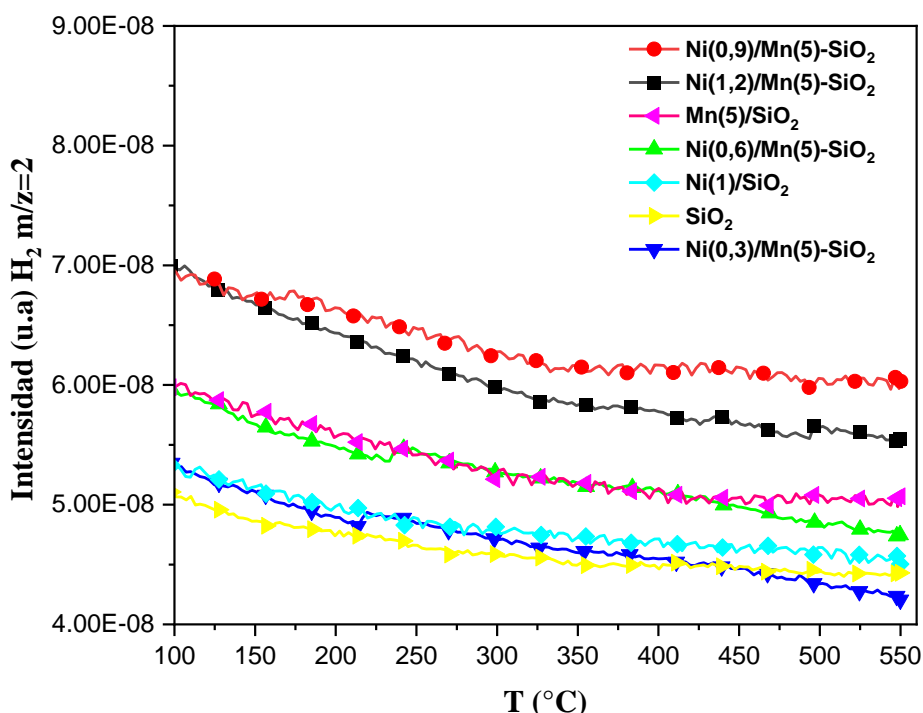
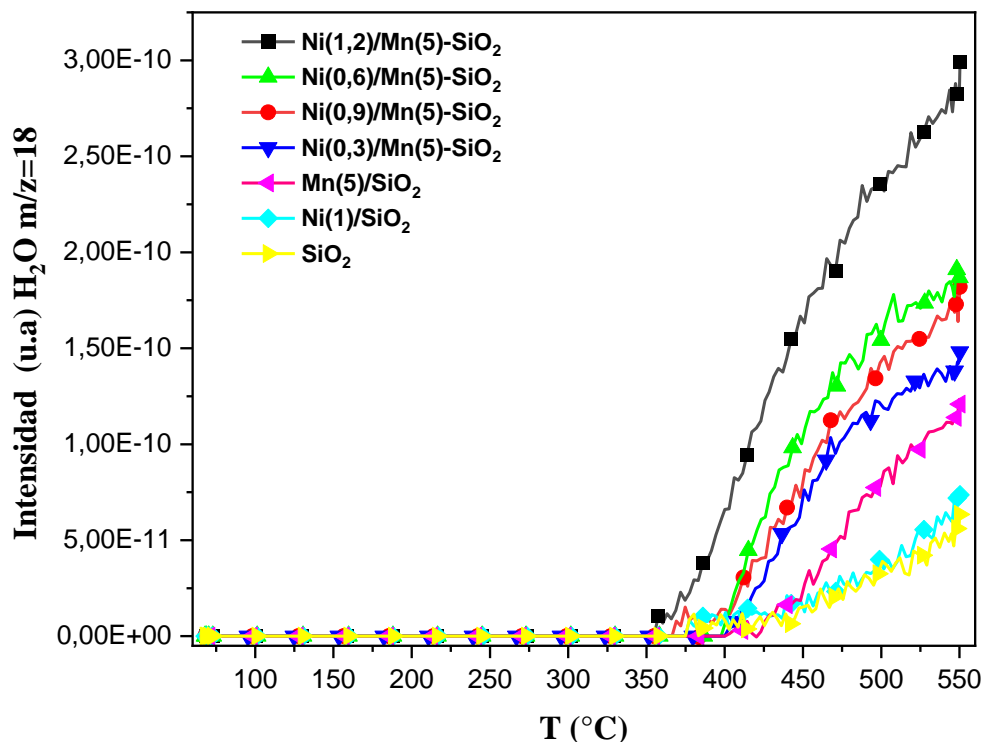


Figura 40

Producción de H₂O durante la reducción con H₂ de los catalizadores evaluados.



Sin embargo, la detección de consumo de hidrógeno en todos los materiales confirma la presencia de especies reducibles. Este resultado se complementa con la Figura 40, que muestra la evolución de la señal de H₂O como producto de la reducción. Se observa que, a partir de aproximadamente 350°C, todos los catalizadores presentan producción detectable de agua, con diferencias apreciables entre ellos. Particularmente, los catalizadores con óxidos de manganeso presentan mayor generación de H₂O en comparación con la sílice pura y el catalizador monometálico de níquel, lo cual es consistente con la presencia del Mn³⁺ identificado mediante XPS al que se le asocia oxígeno superficial más reactivo (Li et al., 2022).

Llama la atención que incluso el soporte de sílice sin metal muestra una señal de producción de agua, lo cual podría parecer contradictorio si se considera que la sílice amorfa no

es reducible en condiciones típicas. No obstante, este comportamiento puede explicarse a partir de su química superficial. Según el modelo de Zhuravlev (2000), la superficie de la sílice contiene grupos silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) aislados, geminales y vicinales, los cuales pueden sufrir reacciones de condensación entre sí durante el calentamiento, liberando moléculas de agua. Este fenómeno de deshidratación superficial se intensifica por encima de 300 °C, cuando ocurre la condensación de grupos OH adyacentes para formar enlaces siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) con liberación de H_2O . Este proceso es independiente de la presencia de una atmósfera reductora, pero puede verse favorecido por el barrido con el flujo de gases debido a la eliminación continua del agua producida, que desplaza el equilibrio hacia la formación de enlaces siloxano (Zhuravlev, 2000).

En el caso de los catalizadores bimetálicos Ni/Mn(5)- SiO_2 , se observa un aumento progresivo en la producción de agua con el incremento del contenido de Ni, con excepción del catalizador Ni(0,9)/Mn(5)- SiO_2 el cual presenta una menor producción de agua que la muestra Ni(0,6)/Mn(5)- SiO_2 . Sin embargo, este resultado sugiere que la incorporación controlada de Ni^{2+} sobre los óxidos de Mn induce la formación de especies de oxígeno más activas o accesibles, que se remueven más fácilmente en presencia de hidrógeno, o favorece la adsorción de H_2 sobre los catalizadores lo cual facilita la reducción de los óxidos de manganeso. Además, este comportamiento respalda la hipótesis planteada en esta tesis, que postula que el contacto íntimo entre Ni^{2+} y MnO_x genera sistemas redox más eficientes, capaces de facilitar la activación y eliminación del oxígeno superficial. En conjunto, los resultados de TPR- H_2 y de producción de agua permiten validar la existencia de oxígenos removibles en la superficie de los catalizadores y confirmar su mayor reactividad cuando se combinan óxidos de Ni y Mn en contacto íntimo, en línea con los principios del diseño estructural propuesto en esta investigación.

2.4 Discusión de Resultados

En este capítulo se abordó el objetivo: “Evaluar, mediante el método de impregnación electrostática fuerte secuencial, la incorporación superficial de Ni^{2+} en contacto íntimo con óxidos de Mn de tamaño nanométrico soportados en sílice, y su efecto en la generación de especies redox activas en la superficie del catalizador”, con el fin de comprobar la hipótesis planteada, según la cual “La incorporación controlada de Ni^{2+} sobre óxidos de Mn previamente soportados en sílice, mediante impregnación electrostática fuerte secuencial, favorece la formación de pares $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$ en la superficie del catalizador. Este efecto se atribuye a interacciones estructurales a escala nanométrica entre Ni^{2+} y MnO_x , lo cual incrementa la fracción de oxígeno superficial activo, promoviendo la capacidad de reducción del sistema y facilitando la participación del oxígeno en la reacción catalítica”.

Los resultados experimentales obtenidos permiten discutir varios aspectos clave de esta hipótesis. En primer lugar, se logró obtener microesferas de sílice con morfología esférica, distribución homogénea de tamaño y ausencia de porosidad interna, lo que permitió generar una superficie externa uniforme para la impregnación de iones metálicos y su posterior tratamiento térmico para formar la fase de óxido. Esto fue confirmado mediante SEM, DLS y análisis BET, y resulta esencial para asegurar el contacto superficial íntimo entre los óxidos depositados, condición requerida para validar el mecanismo propuesto en la hipótesis.

En cuanto a la impregnación secuencial, los datos de absorción atómica y EDS confirmaron una elevada eficiencia de anclaje del Ni^{2+} sobre los catalizadores previamente funcionalizados con MnO_x , especialmente en aquellos con mayor contenido de Mn. Este comportamiento fue respaldado por las mediciones de potencial Z, que evidenciaron una mayor carga superficial negativa en presencia de MnO_x , lo cual favorece la adsorción de cationes Ni^{2+} mediante

mecanismos electrostáticos. La alta dispersión y la formación de estructuras nanométricas fueron corroboradas por TEM y STEM-EDX, incluyendo la aparición de morfologías tipo nanoalambre, que han sido previamente asociadas a sistemas mixtos de óxidos de Mn y Ni (Deng et al., 2018; Yao et al., 2022).

En relación con las especies redox superficiales, los espectros XPS del nivel Mn 2p mostraron picos característicos de Mn³⁺, incluyendo el pico satélite en ~646 eV, sin señales asociadas a Mn²⁺ o Mn⁴⁺ lo cual sugiere una estabilización de este estado de oxidación. Esta observación es consistente con lo reportado por Wu et al. (2019), quienes encontraron que la incorporación de Ni puede favorecer la formación de Mn³⁺ a través de interacciones estructurales. Por otra parte, los perfiles de TPR-H₂ mostraron una señal continua de consumo de H₂ y una mayor producción de agua en los catalizadores bimetálicos con altos contenidos de Ni. Esto indica la existencia de oxígenos removibles de mayor reactividad, incluso en ausencia de picos definidos, lo cual sugiere una reducción gradual de especies superficiales. Este resultado es coherente con la hipótesis, ya que la formación del par Mn³⁺-O²⁻ implica una mayor labilidad del oxígeno superficial, lo cual favorece su participación en procesos redox (Li et al., 2022; Wang et al., 2020).

En conjunto, los resultados discutidos respaldan la hipótesis planteada en este trabajo. Se demostró que el método de impregnación electrostática fuerte secuencial permite obtener estructuras combinadas de Ni y Mn en contacto íntimo, con alto grado de dispersión, predominancia de Mn³⁺, formación de oxígenos removibles y evidencia indirecta de mayor capacidad redox. Estos hallazgos validan el enfoque estructural propuesto para el diseño de catalizadores con especies superficiales más activas.

2.5 Conclusiones

El método de impregnación electrostática fuerte secuencial permitió incorporar eficientemente Ni^{2+} sobre sílice previamente modificada con óxidos de Mn, generando estructuras altamente dispersas con contacto íntimo entre ambos metales a escala nanométrica, condición clave para el diseño estructural de catalizadores propuesto en esta investigación.

La presencia predominante de Mn^{3+} y la evidencia de oxígenos removibles más activos en los catalizadores bimetálicos indican que la interacción superficial entre Ni^{2+} y MnO_x favorece la generación de especies redox susceptibles de participar en procesos de reducción, respaldando el enfoque planteado para incrementar la reactividad superficial del sistema.

Este capítulo aporta evidencia experimental sobre una ruta de síntesis reproducible y adaptable para la obtención de óxidos combinados de Ni y Mn con propiedades redox modulables, relevante para aplicaciones en catálisis heterogénea, particularmente en procesos de oxidación de hidrocarburos. Esta contribución es estratégica para el desarrollo de tecnologías catalíticas con materiales accesibles y métodos escalables, y se alinea con enfoques actuales para el diseño de catalizadores con oxígenos activados superficialmente, aportando una alternativa económica y ambientalmente viable frente a sistemas basados en metales nobles.

3. Evaluación del Desempeño Catalítico y Estabilidad de Catalizadores Ni–Mn/SiO₂ en la Oxidación de Benceno

3.1 Introducción

Los óxidos mixtos han sido ampliamente estudiados como catalizadores en reacciones de oxidación debido a los efectos sinérgicos que surgen cuando diferentes cationes metálicos se

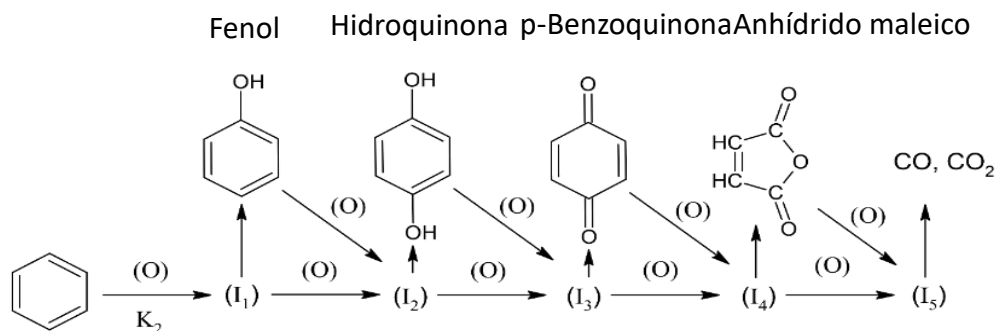
integran en una única fase sólida, generando materiales con propiedades fisicoquímicas modificadas (Mehandjiev et al., 1998; Wenxiang et al., 2015). Sin embargo, el comportamiento catalítico de sistemas constituidos por combinaciones de óxidos metálicos soportados que coexisten como fases estructuralmente independientes, pero en estrecho contacto a escala nanométrica, ha sido mucho menos explorado. Particularmente, no se ha establecido con claridad cómo influye esta configuración en la que NiO y MnO_x permanecen como dominios separados sobre el desempeño catalítico en reacciones de oxidación.

En este contexto, el presente capítulo evalúa el efecto de la incorporación controlada de Ni²⁺ sobre óxidos de Mn soportados en sílice, preparados mediante impregnación electrostática fuerte secuencial (sec-SEA), sobre la actividad y estabilidad catalítica durante la oxidación de benceno. El sistema propuesto permite analizar si el contacto íntimo entre Ni²⁺ y MnO_x, sin formación de óxidos mixtos, puede inducir la generación de especies redox activas que mejoren la reactividad del oxígeno superficial. Además, se examina la estabilidad del sistema bajo condiciones reactivas, mediante análisis químico superficial por XPS en catalizadores gastados, con el fin de identificar posibles mecanismos de desactivación.

La oxidación catalítica del benceno sobre óxidos metálicos típicamente involucra una secuencia de oxidaciones superficiales consecutivas, en las que el benceno se transforma progresivamente en productos más oxidados (ver Figura 41). Entre los principales intermediarios se encuentra el fenol, la hidroquinona, la benzoquinona y el anhídrido maleico, antes de alcanzar los productos finales de oxidación total: CO y CO₂. Las ecuaciones globales de oxidación de benceno a CO y CO₂ se presentan en la (Ecuación 2) Oxidación de benceno a **CO** y la (Ecuación **3** respectivamente.

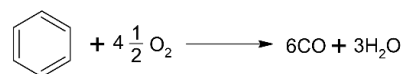
Figura 41

Esquema de reacción para la oxidación catalítica de benceno.

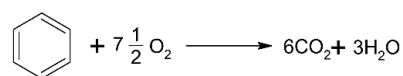


Nota: Adaptado de Golodest (1983c).

(Ecuación 2) Oxidación de benceno a CO.



(Ecuación 3) Oxidación de benceno a CO₂.

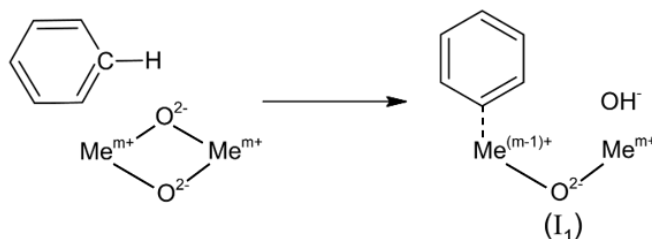


Cabe señalar que este tipo de mecanismo no implica un equilibrio de adsorción reversible. Por el contrario, las especies oxigenadas tienden a reaccionar irreversiblemente en la superficie del catalizador para formar productos cada vez más oxidados (Golodest, 1983c). En este mecanismo, cada paso oxidativo (I₁ a I₅) implica una reducción del catalizador, seguido por su reoxidación, mediante el oxígeno gaseoso (Ver Figura 3). La (Ecuación 4) Interacción básica entre el benceno y la especie redox superficial, resume la interacción básica entre el benceno y la especie redox superficial, en la cual el radical fenilo adsorbido se asocia a una especie metálica reducida, Me^{(m-1)+}.

Este tipo de interacción sugiere la existencia de un valor óptimo para la energía de adsorción del intermedio I₁ (fenilo), ya que una adsorción demasiado débil resultaría en baja conversión, mientras que una adsorción demasiado fuerte puede dificultar las transformaciones sucesivas o

conducir a desactivación del catalizador. Esta desactivación ha sido reportada en óxidos de Mn, Ni, Cu y Cr, donde la acumulación de especies parcialmente oxidadas o carbono superficial bloquea los sitios activos (Golodest, 1983c).

(Ecuación 4) Interacción básica entre el benceno y la especie redox superficial.



3.2 Materiales y Métodos

3.2.1 Materiales

Para evaluar el comportamiento catalítico se utilizó benceno grado analítico de Carlo Erba CASN 71-43-2, oxígeno ultrapuro X50S marca Air Products, argón UAP grado 5 marca Messer e hidrógeno UAP grado 5.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Sistema de Evaluación de Catalizadores. Los catalizadores se evaluaron usando un equipo CATLAB system de Hiden Analytical. Este sistema opera a presión atmosférica y está compuesto por 3 secciones. La primera sección corresponde al sistema de inyección de gases, el cual está equipado con controladores de flujo y un sistema de precalentamiento para la dosificación de los gases de reacción. Adicionalmente, el sistema cuenta con un recipiente con control de temperatura (vaporizador), a través del cual es posible hacer pasar un gas con el fin de obtener una fase saturada con los vapores del líquido a evaluar. Este vaporizador fue cargado con un tamiz molecular de 0,3 nm (0,3 nm de diámetro de poro; marca Merck, CAS No. 1318-02-1) en forma de esferas, con un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm, con el objetivo de reducir el

volumen libre disponible para el benceno y aumentar el área de contacto gas-líquido dentro del recipiente. Finalmente, se cargó el benceno hasta saturar el volumen poroso del tamiz molecular. La segunda sección consiste en un microreactor de cuarzo de 7 mm de diámetro interno dentro del cual se inserta un termopar para sensar la temperatura del lecho catalítico. Este microreactor está ubicado en un horno de calentamiento con control de temperatura que permite realizar rampas de calentamiento. La tercera sección consiste en un sistema de análisis de gases que permite identificar los productos de reacción. Este sistema está compuesto por un espectrómetro de masas cuadrupolo de marca QGA Hiden Analytical Limited operado por el software MASsoft de Hiden analytical. Todo el sistema es manipulado a través de un software de control que permite definir los caudales de inyección de gases, la rampa de calentamiento y los parámetros de espectrómetro de masas.

3.2.2.2 Evaluación del Desempeño Catalítico de Catalizadores Ni/Mn-SiO₂ en la Oxidación de Benceno. Para evaluar el desempeño de los catalizadores se empleó el porcentaje de conversión de benceno como métrica principal. Esta conversión fue calculada mediante espectrometría de masas, comparando la señal correspondiente al benceno en los efluentes estabilizados a 60 °C (I_{Bi}) con la señal registrada a diferentes tiempos de reacción (I_{Bt}). La conversión se calculó como el cociente entre la disminución de señal en un tiempo dado y la señal inicial de acuerdo con la (Ecuación 5) Porcentaje de conversión de benceno.

(Ecuación 5) Porcentaje de conversión de benceno.

$$\% \text{Conversión de Benceno} = \frac{(I_{Bt} - I_{Bi})}{I_{Bi}} * 100$$

Adicionalmente, se cuantificaron los productos de reacción (CO₂ y CO) mediante espectrometría de masas, con el propósito de estimar la fracción de oxidación total a través del

cociente $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{CO})$. Esta relación fue calculada a partir de las intensidades de señal registradas para cada gas en función del tiempo, lo cual permite inferir la eficiencia relativa del proceso hacia productos completamente oxidados.

3.2.2.3 Protocolo de Pruebas Catalíticas. Para cada medición, el microreactor fue empacado con 50 mg de catalizador diluido con 50 mg de fibra de vidrio, con el fin de aumentar el tamaño del lecho de reacción, favorecer el contacto gas-líquido y mejorar el control de temperatura. El lecho catalítico fue fijado con tapones de fibra de vidrio en la parte superior e inferior y se ubicó el termopar en el centro del lecho de reacción para controlar la temperatura. El pretratamiento de la muestra fue realizado haciendo fluir argón a un caudal de 50 mL/min e incrementando la temperatura hasta 250°C para retirar humedad de la muestra durante 15 min. Posteriormente el reactor fue enfriado a 60°C y se alimentó con una corriente de gas compuesta por argón, oxígeno y benceno durante 15 min para estabilizar la señal de benceno en el espectrómetro de masas y registrar la señal inicial de benceno. La corriente de benceno fue obtenida pasando un caudal de 2 mL/min argón por el vaporizador que contenía benceno líquido a temperatura ambiente (en promedio 23°C). La corriente de argón saturada con vapores de benceno se mezcló con un flujo de arrastre de argón de 45,7 mL/min y una corriente de oxígeno de 2,3 mL/min. Los gases de combustión fueron analizados en el espectrómetro de masas empleando un detector SEM, aplicando un voltaje de 70 eV y una intensidad de corriente de 800 A. Las pruebas catalíticas se realizaron aplicando una rampa temperatura programada controlada de 2 °C/min desde 60°C hasta 500°C. Esta temperatura final se mantuvo constante durante una hora con el objetivo de evaluar la estabilidad de los catalizadores. Finalmente, se realizó el enfriamiento del reactor hasta 60°C, con un flujo de argón a un caudal de 50 mL/min y la misma rampa de temperatura (2°C/min). La mezcla de gases correspondió a una corriente total de 50

mL/min equivalente a una velocidad espacial de 60.000 mL/g*h con 0,5% de benceno y 4,6% molar de oxígeno con el propósito de tener un 20% de exceso de oxígeno respecto al requerimiento estequiométrico. Las mediciones de la conversión de benceno se realizaron sobre dos grupos de muestras, la primera son los catalizadores monometálicos Mn/SiO₂ y la segunda los Catalizadores bimetalicos Ni/Mn(5)-SiO₂, en la Tabla 12 se presentan los catalizadores evaluados.

Tabla 12

Muestras evaluadas en cuanto a su desempeño catalítico en la oxidación de benceno.

SET	Catalizador
Monometálicos	SiO ₂
	Ni(1,2)/SiO ₂
	Mn(1)/SiO ₂
	Mn(2)/SiO ₂
	Mn(3)/SiO ₂
	Mn(5)/SiO ₂
Bimetálicos	Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂
	Ni(0,6)/Mn(5)-SiO ₂
	Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂
	Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂

3.2.2.4 Análisis XPS de los Catalizadores Gastados. Con el objetivo de identificar cambios en los catalizadores después de ser sometidos a las evaluaciones catalíticas descritas, se realizaron análisis XPS. Para lo anterior, se tomó una muestra de catalizador gastado diluido en fibra de cuarzo que fue cargado en el reactor y se siguió el procedimiento de análisis descrito para la caracterización XPS de los catalizadores originales. Los catalizadores gastados analizados fueron los siguientes: Mn(5)/SiO₂, Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂, Ni(0,9)/Mn(5)-SiO₂ y Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂.

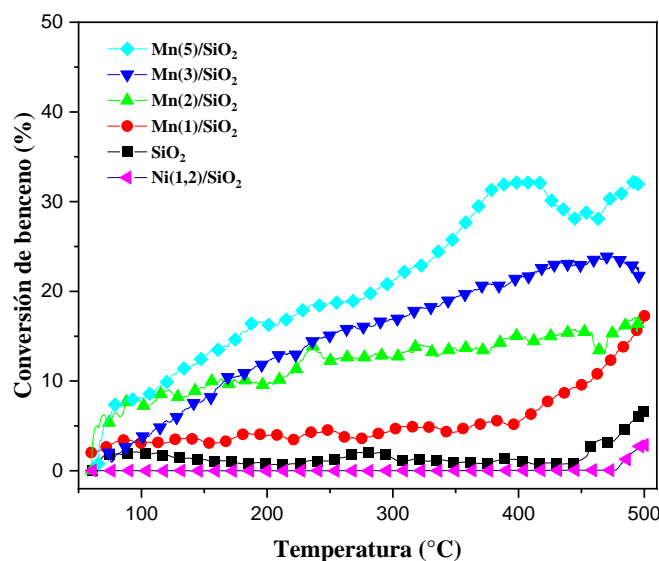
3.3 Resultados y Análisis

3.3.1 Resultados del Desempeño Catalítico

La Figura 42 presenta los resultados de conversión de benceno obtenidos para los catalizadores monometálicos Mn/SiO₂. Se observa un incremento sostenido en la conversión a medida que aumenta la cantidad de Mn impregnado, alcanzando un valor máximo del 33 % a 500 °C para el catalizador Mn(5)/SiO₂. Estos resultados indican que los óxidos de Mn aportan sitios catalíticos activos para la oxidación del benceno, en línea con su reconocida capacidad redox. Los resultados obtenidos para SiO₂ y Ni(1,2)/SiO₂ evidenciaron una conversión despreciable, la leve actividad catalítica de estos materiales, es atribuible a su posible participación en procesos de adsorción superficial o a la presencia de grupos silanol residuales con capacidad oxidativa marginal, como se discutió en el Capítulo 2.

Figura 42

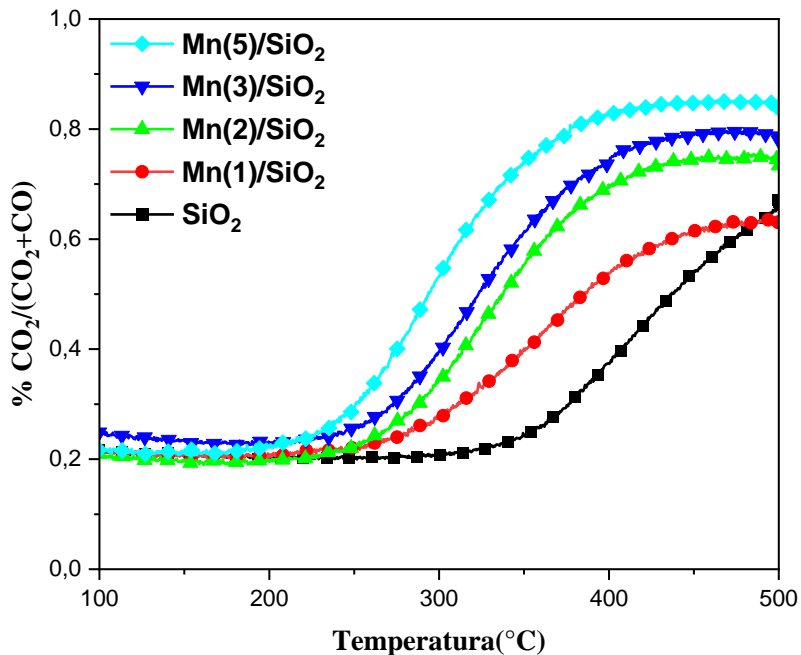
Conversión de benceno para los catalizadores monometálicos Mn/SiO₂.



La Figura 43 muestra la evolución del cociente $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ durante la reacción, empleado como indicador de la fracción de oxidación total. Se evidencia que, a temperaturas superiores a 250°C , al incrementar la cantidad de Mn, también aumenta la proporción de CO_2 generado, lo cual refleja una mayor eficiencia en la oxidación completa del benceno. Estos resultados respaldan parcialmente la hipótesis planteada, en cuanto a que los óxidos de Mn, aún sin la presencia de Ni, presentan oxígeno superficial reactivo capaz de promover la oxidación de benceno. Esta reactividad puede asociarse a la presencia predominante de especies Mn^{3+} identificadas previamente mediante XPS, las cuales se encuentran vinculadas a oxígenos más fácilmente removibles, como fue evidenciado por los perfiles de TPR- H_2 y la producción de agua.

Figura 43

Evolución del cociente $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ para los catalizadores monometálicos Mn/SiO₂.

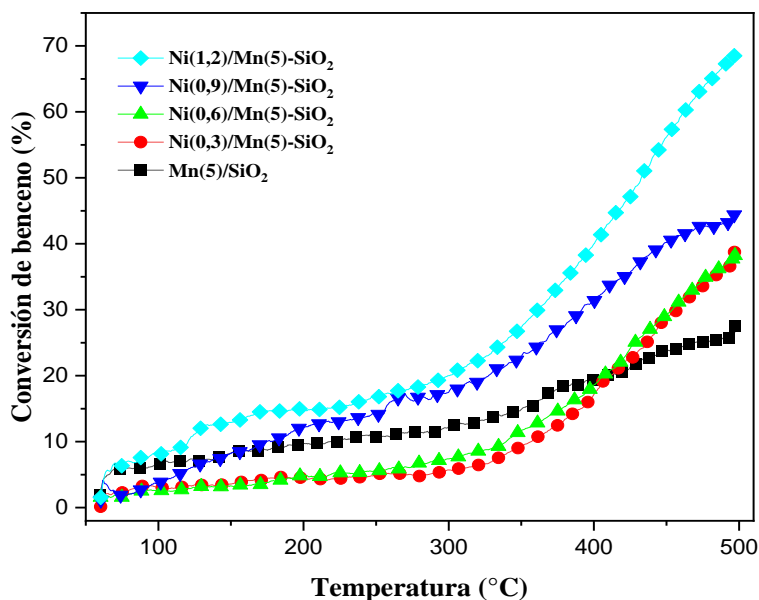


La Figura 44 presenta los resultados de conversión de benceno para los catalizadores bimetálicos Ni/Mn(5)-SiO₂, comparados con el catalizador monometálico Mn(5)/SiO₂, utilizado

como referencia. Se observa un aumento progresivo de la conversión a medida que se incrementa el contenido de Ni^{2+} , alcanzando un valor máximo del 68 % a 500 °C para el catalizador Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂. Esta tendencia confirma que la incorporación controlada de Ni^{2+} mejora sustancialmente el desempeño catalítico del sistema. No obstante, a temperaturas inferiores a 410 °C, los catalizadores con bajo contenido de Ni (Ni(0,3) y Ni(0,6)) presentan una conversión menor que el material base, lo que sugiere que existe un umbral mínimo de contenido de Ni^{2+} necesario para inducir una mejora efectiva en la actividad catalítica.

Figura 44

Conversión de benceno para los catalizadores bimetalicos Ni/Mn-SiO₂.

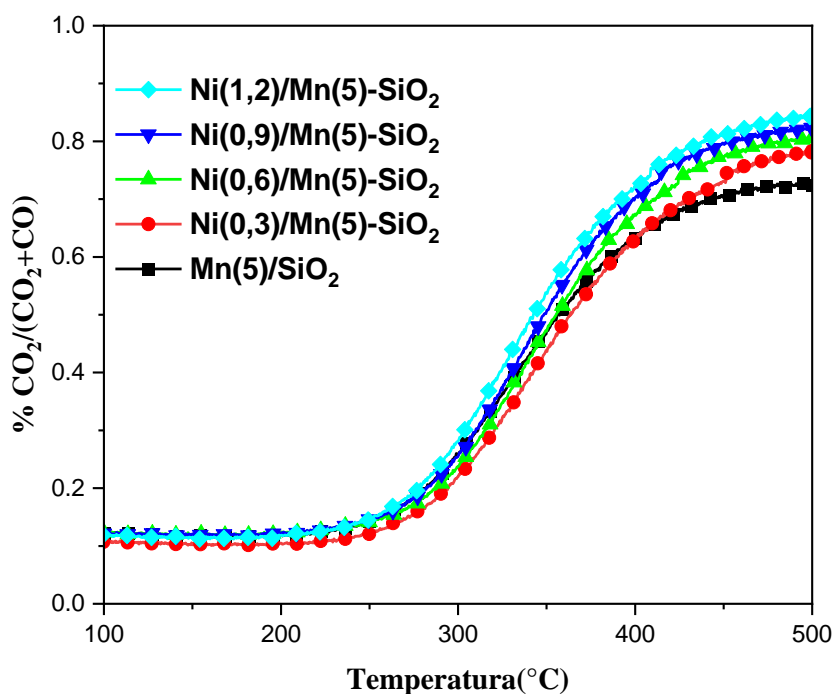


La Figura 45 muestra la evolución del cociente $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$, utilizado como indicador de la eficiencia de combustión completa. Se aprecia que, a temperaturas superiores a 350 °C, la selectividad hacia CO_2 se incrementa con el contenido de Ni, pasando de 70 % para el catalizador monometálico Mn(5)/SiO₂ a 82 % para el bimetalico Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂. Este resultado indica que la presencia de Ni^{2+} no solo mejora la conversión de benceno, sino que también promueve

rutas de oxidación más profundas, favoreciendo la formación de CO_2 frente a productos parciales como el CO . En conjunto, estos resultados respaldan la hipótesis planteada en esta tesis, según la cual el contacto íntimo entre Ni^{2+} y MnO_x , sin formar óxidos mixtos, genera sistemas redox más eficientes. Dicho contacto favorece la activación del oxígeno superficial y mejora la capacidad del sistema para llevar a cabo la combustión total de compuestos aromáticos como el benceno.

Figura 45

Evolución del cociente $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ para los catalizadores bimetalicos Ni/Mn-SiO₂.



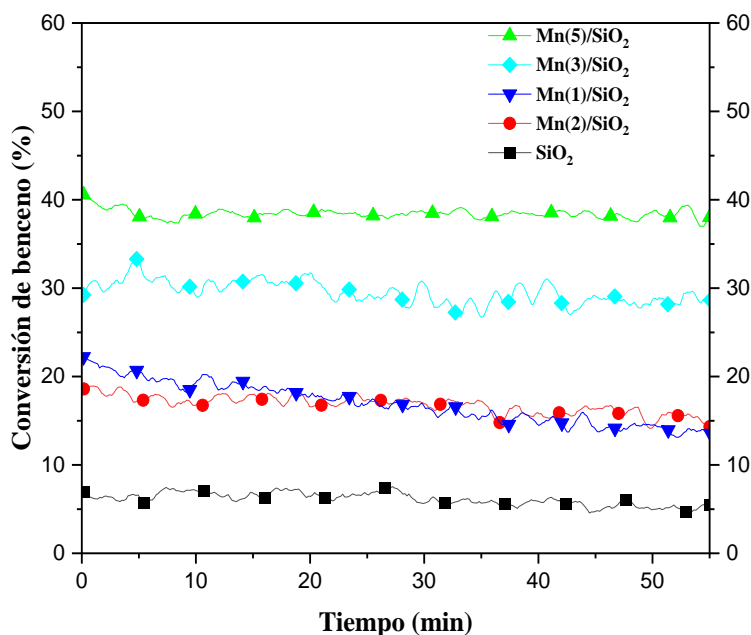
3.3.2 Resultados de la Estabilidad Catalítica en la Oxidación de Benceno de los Catalizadores Evaluados

La Figura 46 presenta los resultados de estabilidad catalítica de los materiales monometálicos, evaluada mediante el seguimiento de la conversión de benceno a lo largo del tiempo a temperatura constante (500°C). Se observa que los catalizadores con mayor contenido de MnO_x mantienen una actividad más estable durante el ensayo, mientras que aquellos con menor

carga metálica muestran una pérdida progresiva en la conversión. En particular, el catalizador Mn(1)/SiO₂ evidenció una caída del 22 % al 14 % en la conversión de benceno, lo cual sugiere una mayor susceptibilidad a procesos de desactivación.

Figura 46

Estabilidad catalítica en la oxidación de benceno para los catalizadores monometálicos Mn/SiO₂.

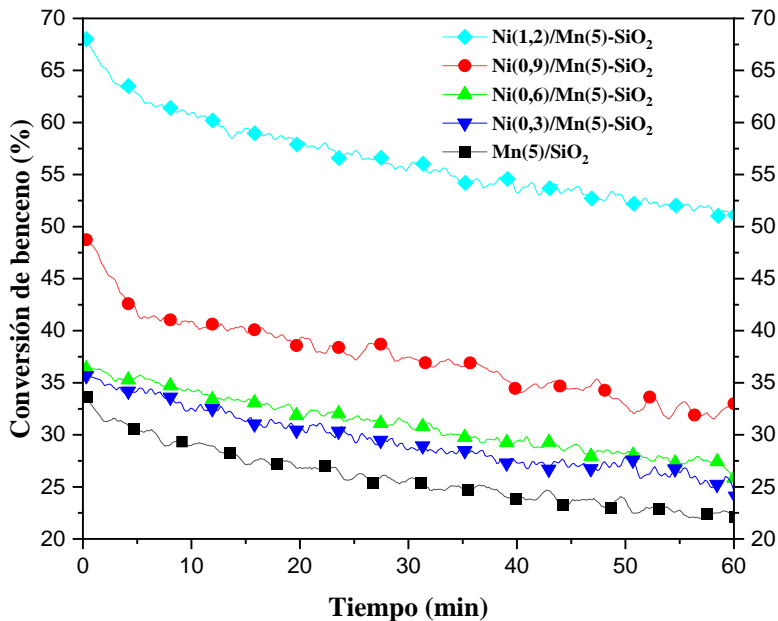


La Figura 47 muestra los resultados para los catalizadores bimetalicos Ni/Mn(5)-SiO₂. Aunque estos materiales exhibieron una mayor conversión inicial, se observa una pérdida más acentuada en la actividad a medida que avanza el tiempo de reacción, especialmente en los catalizadores con mayor contenido de Ni. Este comportamiento sugiere que, si bien la incorporación de Ni²⁺ mejora el desempeño catalítico inicial al generar especies redox más activas (como fue respaldado por los resultados de TPR-H₂ y XPS en el Capítulo 2), también puede inducir procesos de desactivación más rápidos.

Estos procesos pueden estar asociados a la formación de especies superficiales fuertemente adsorbidas, como radicales fenilo o productos oxigenados intermedios, que bloquean los sitios activos. Esta interpretación es coherente con la literatura previa, que reporta que un exceso de sitios altamente reactivos puede facilitar reacciones secundarias que conducen a la desactivación (Golodest, 1983c). En conjunto, estos resultados evidencian una relación directa entre la generación de oxígeno superficial activo promovida por el contacto Ni^{2+} - Mn^{3+} y la pérdida de estabilidad bajo condiciones reactivas, lo cual proporciona una visión integral del compromiso entre actividad inicial y estabilidad a largo plazo en estos sistemas.

Figura 47

Estabilidad catalítica en la oxidación de benceno para los catalizadores bimetálicos Ni/Mn(5)- SiO_2 .



3.3.3 Resultados del Análisis XPS de los Catalizadores Gastados

En la Tabla 13 presenta una comparación entre los porcentajes atómicos superficiales de los catalizadores bimetálicos evaluados mediante XPS antes y después de la reacción. En general,

se observa una tendencia clara al aumento del contenido superficial de níquel en los catalizadores gastados, lo que sugiere una posible migración o redistribución de las especies de Ni hacia la superficie durante la reacción. El contenido de los demás elementos no presenta tendencias estables que permitan algún análisis. Este comportamiento, indica que, aunque la interacción íntima entre Ni^{2+} y Mn^{3+} favorece la generación de especies redox activas en la superficie, también conlleva un riesgo de inestabilidad estructural bajo condiciones reactivas, reflejado en la migración superficial y pérdida de actividad con el tiempo. Este compromiso entre actividad y estabilidad representa un desafío clave en el diseño racional de catalizadores óxido-óxido soportados, y enfatiza la importancia de estrategias de control en la distribución y anclaje de los metales activos.

Tabla 13

Comparativo de los porcentajes atómicos superficiales encontrado en los catalizadores bimetálicos frescos y gastados.

Catalizadores	Estado	% Molar				
		C	O	Si	Mn	Ni
Ni(0,3)/Mn(5)-SiO ₂	Fresco	24,73	46,04	23,26	5,26	0,70
	Gastado	11,67	57,95	26,63	5,74	1,02
Ni(0,9)/Mn(5)-SiO ₂	Fresco	42,49	36,76	15,71	3,75	1,29
	Gastado	24,45	46,97	22,01	4,96	1,62
Ni(1,2)/Mn(5)-SiO ₂	Fresco	19,90	48,88	24,01	5,69	1,53
	Gastado	26,54	45,60	20,58	5,40	1,88

La Tabla 14 presenta la información detallada de las energías de enlace, FWHM y porcentajes atómicos obtenidos del espectro O 1s para los catalizadores gastados. Como se observa en la Figura 48, estos espectros exhiben principalmente dos contribuciones: una señal centrada en torno a 530–531 eV, atribuida al oxígeno estructural presente en los óxidos metálicos (Mn–O, Ni–O), y otra más amplia y dominante en la región de ~532–533 eV, correspondiente a especies

superficiales como grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), oxígeno quimisorbido, agua adsorbida o al oxígeno presente en la red del soporte amorfo ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) (Biesinger et al., 2011).

En el caso del catalizador $\text{Mn}(5)/\text{SiO}_2$, el oxígeno estructural representa 30,85 % del total, mientras que en el catalizador $\text{Ni}(0,3)/\text{Mn}(5)-\text{SiO}_2$ este valor aumenta ligeramente a 33,42 %, lo que indica la persistencia de especies oxígeno activas en superficie tras la reacción. Sin embargo, en los catalizadores gastados con mayores contenidos de Ni (0,9 % y 1,2 %), no se detecta una contribución clara del oxígeno asociado a óxidos metálicos, registrándose únicamente una banda amplia centrada alrededor de 532 eV, con valores de FWHM superiores a 3,9 eV. Este comportamiento sugiere que, tras la reacción, la superficie activa ha sido cubierta o enmascarada por especies de reacción, posiblemente productos intermedios oxigenados o depósitos carbonosos parcialmente oxidados, que dificultan la detección del oxígeno estructural de los óxidos metálicos mediante XPS. La amplitud de la señal y la superposición de entornos químicos diversos respaldan esta interpretación, indicando una superficie heterogénea, pasivada o contaminada. Este fenómeno ha sido reportado previamente en la literatura, donde la acumulación de especies carbonosas sobre catalizadores en reacciones de oxidación genera una pérdida de intensidad de los picos atribuibles al oxígeno de los óxidos metálicos en el espectro O 1s (Biesinger et al., 2009). La pérdida de señal de oxígeno estructural en estos catalizadores, en paralelo con la disminución progresiva de su conversión observada en los ensayos de estabilidad (Figura 47), respalda la hipótesis de que la desactivación se debe, al menos en parte, a la cobertura superficial de los sitios activos, particularmente en los sistemas con mayor contenido de Ni.

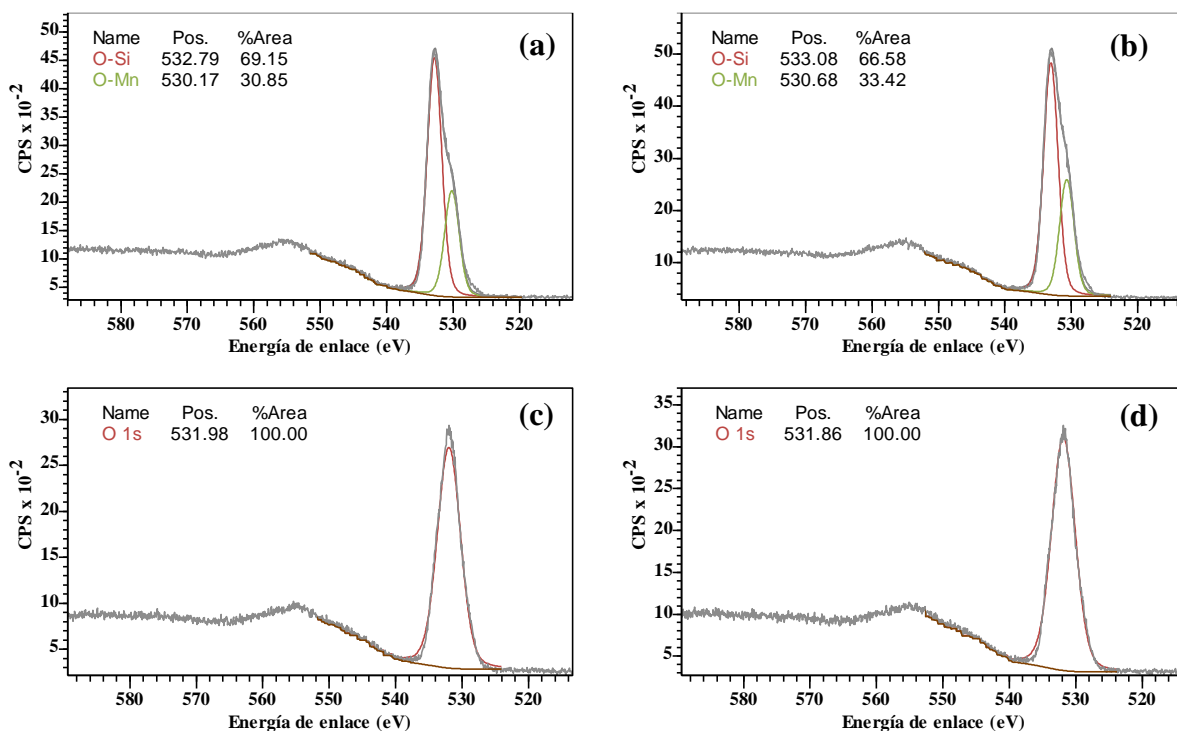
Tabla 14

Datos numéricos del espectro O 1s para los catalizadores gastados: Mn(5)/SiO₂, Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂, Ni(0,9)/Mn(5)-SiO₂ y Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂.

Materiales	O-Metal			O-Si			Relación O-Metal/O-Si
	Peak (eV)	FWHM	%Molar	Peak (eV)	FWHM	%Molar	
Mn(5.0)/SiO ₂	530,2	2,590	30,85	532,8	2,590	69,15	0,45
Ni(0.3)/Mn(5)-SiO ₂	530,7	2,580	33,42	533,1	2,580	66,58	0,50
Ni(0.9)/Mn(5)-SiO ₂				532,0	4,120	100,0	0,00
Ni(1.2)/Mn(5)-SiO ₂				531,9	4,190	100,0	0,00

Figura 48

Espectro XPS del orbital 1s del O de los catalizadores gastados (a) Mn(5)/SiO₂, (b) Ni(0,3)/Mn(5)-SiO₂, (c) Ni(0,9)/Mn(5)-SiO₂ y (d) Ni(1,2)/Mn(5)-SiO₂.



En la Figura 49 se muestran los espectros correspondientes para el nivel Mn 2p. No se observan cambios significativos tras el uso catalítico en la oxidación de benceno, se sigue observando solo los picos correspondientes al Mn^{3+} . Finalmente, en la Figura 50 se muestra el espectro XPS del orbital 2p del Ni de los catalizadores gastados. Tampoco se aprecian cambios significativos respecto a los catalizadores frescos y los efectos de carga no permiten realizar un análisis más detallado.

Figura 49

Espectro XPS del orbital 2p del Mn en los catalizadores gastados (a) $\text{Mn}(5)/\text{SiO}_2$, (b) $\text{Ni}(0,3)/\text{Mn}(5)-\text{SiO}_2$, (c) $\text{Ni}(0,9)/\text{Mn}(5)-\text{SiO}_2$ y (d) $\text{Ni}(1,2)/\text{Mn}(5)-\text{SiO}_2$.

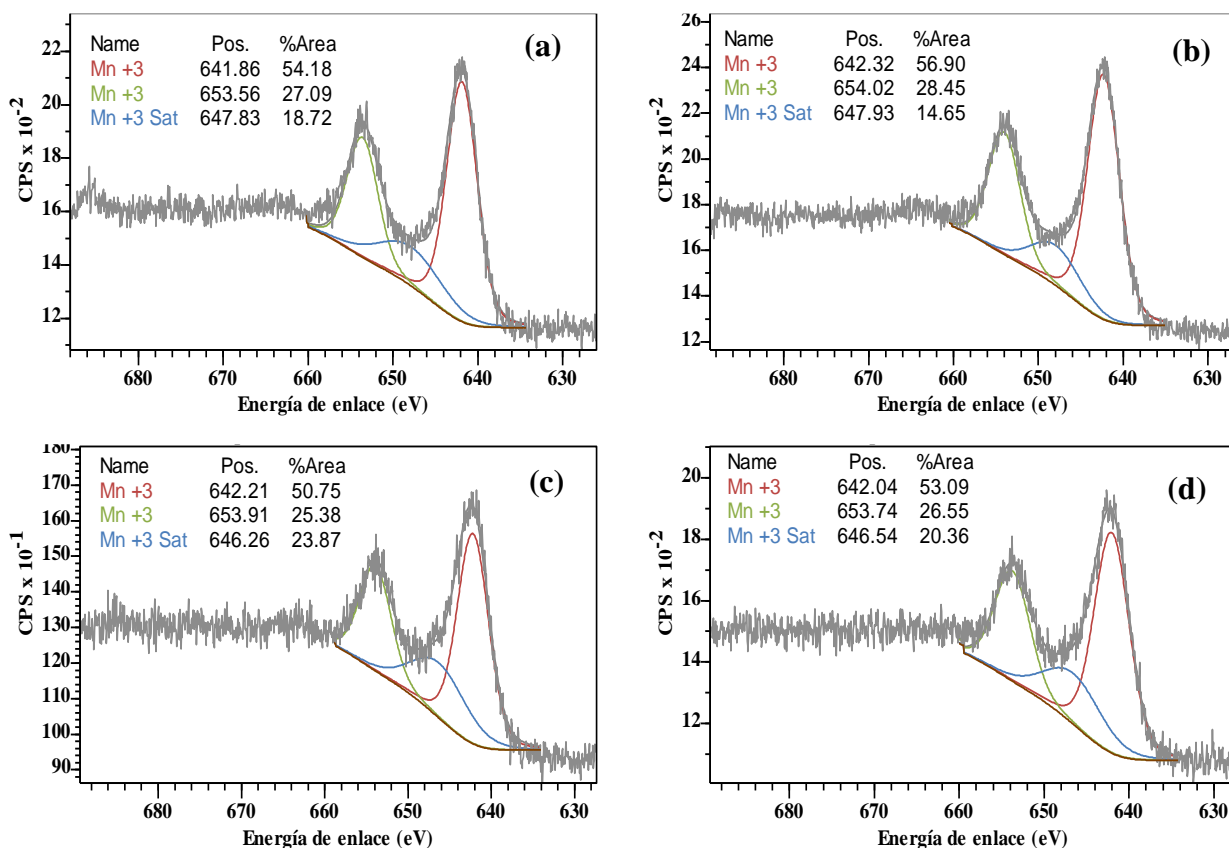
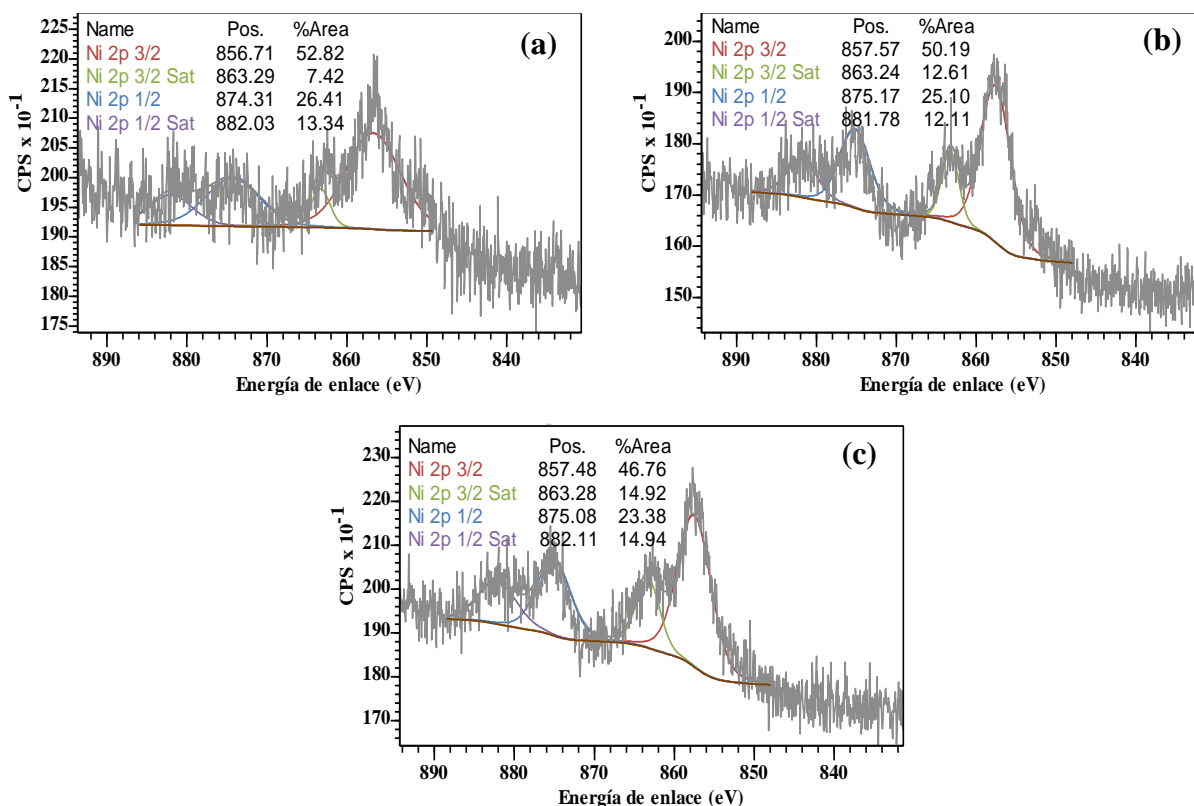


Figura 50

Espectro XPS del orbital 2p del Ni de los catalizadores gastados (a) 0,3%NiO/(4%MnO_x/SiO₂), (b) 0,9%NiO/(4%MnO_x/SiO₂) y (c) 1,2%NiO/(4%MnO_x/SiO₂).



3.4 Discusión de Resultados

En este capítulo se abordaron los objetivos que buscaban establecer el efecto de la incorporación controlada de Ni²⁺ sobre óxidos de Mn soportados en sílice en el desempeño catalítico durante la oxidación de benceno, así como evaluar la estabilidad de estos materiales bajo condiciones reactivas temperatura constante (500°C) durante una hora de reacción y el análisis químico superficial de catalizadores gastados mediante XPS. Estos objetivos se formularon con el propósito de evaluar la hipótesis planteada en esta tesis, según la cual la incorporación controlada de Ni²⁺ sobre óxidos de Mn previamente soportados en sílice, mediante impregnación

electrostática fuerte secuencial, favorece la formación de pares $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ en la superficie del catalizador. Este efecto, atribuible al contacto íntimo entre ambos metales a escala nanométrica, incrementaría la fracción de oxígeno superficial activo, promoviendo la capacidad de reducción del sistema y facilitando su participación en reacciones catalíticas de oxidación.

Los resultados de conversión de benceno revelaron una tendencia clara: la actividad catalítica aumenta con el contenido de Mn en los materiales monometálicos, pero se potencia significativamente cuando se incorpora Ni^{2+} en sistemas bimetálicos. Esta mejora se evidenció de forma más notoria a temperaturas superiores a $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde los catalizadores con mayores cargas de Ni^{2+} alcanzaron conversiones de hasta 68 %, superando ampliamente los catalizadores monometálico $\text{Mn}(5)/\text{SiO}_2$ que actuó como referencia y al $\text{Ni}(1,2)/\text{SiO}_2$, que no presentó actividad catalítica. Esta evolución del desempeño catalítico puede asociarse a la generación de especies redox más activas en la superficie, en correspondencia con los resultados del Capítulo 2, donde el análisis XPS demostró que los sistemas Ni/Mn-SiO_2 contienen una fracción significativa de Mn^{3+} y oxígenos removibles asociados a este metal.

Un aspecto particularmente relevante en este capítulo fue la evaluación del cociente $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$, incorporado como métrica adicional para estimar la eficiencia de la oxidación total. Se observó que este parámetro también mejora progresivamente con el contenido de Ni^{2+} , alcanzando valores cercanos al 82 % en los catalizadores bimetálicos con mayor carga de níquel. Este comportamiento no solo confirma la mayor conversión de benceno, sino que también evidencia una mayor selectividad hacia productos de oxidación completa, lo cual es consistente con un incremento en la reactividad del oxígeno superficial y con la generación de pares $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ más fácilmente activables.

Sin embargo, esta mejora en la actividad catalítica no se tradujo en una mayor estabilidad. Al evaluar la conversión de benceno en función del tiempo, se constató que los catalizadores bimetalicos con mayor contenido de Ni presentaron una pérdida más rápida de actividad catalítica, en comparación con el sólido monometálico Mn(5)/SiO₂. Esta desactivación progresiva se relaciona con los análisis XPS de los catalizadores gastados, en los cuales se detectó una pérdida de la señal correspondiente a oxígeno asociado a óxidos metálicos, acompañada de un notable aumento en el ancho de banda (FWHM) en el espectro O 1s. Dicho ensanchamiento sugiere la presencia de una superficie más heterogénea, posiblemente recubierta por especies carbonosas parcialmente oxidadas que enmascaran los sitios activos. Esta interpretación ha sido respaldada en estudios previos que reportan mecanismos similares de desactivación por acumulación de productos intermedios en reacciones de oxidación de compuestos aromáticos (Biesinger et al., 2009). Finalmente, el aumento en la concentración superficial de Ni en los catalizadores gastados, observado por XPS, sugiere una migración o redistribución de estas especies metálicas hacia la superficie durante la reacción. Este fenómeno podría estar asociado a procesos de segregación inducidos por la atmósfera oxidante y las condiciones térmicas, y contribuiría también a la desactivación progresiva del material, al favorecer la formación de agregados de níquel menos activos o al bloquear sitios redox clave.

En conjunto, los resultados obtenidos en este capítulo respaldan la hipótesis planteada. La incorporación secuencial y controlada de Ni²⁺ sobre óxidos de Mn promovió la generación de oxígenos activados superficialmente, capaces de mejorar la conversión y la eficiencia de oxidación total en la reacción de benceno. No obstante, esta configuración también conlleva desafíos asociados a la estabilidad del sistema, los cuales deben ser considerados en futuras estrategias de diseño catalítico. La evidencia obtenida confirma que los efectos redox derivados del contacto

íntimo entre Ni^{2+} y MnO_x pueden ser aprovechados de forma efectiva sin necesidad de formar óxidos mixtos, lo cual representa una contribución original y relevante para el diseño racional de catalizadores con metales de bajo costo.

3.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo confirman que la incorporación controlada de Ni^{2+} sobre óxidos de Mn previamente soportados en sílice, mediante impregnación electrostática fuerte secuencial, incrementa significativamente la conversión de benceno y la eficiencia de oxidación total ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$) en comparación con los materiales monometálicos. Este efecto se atribuye a la generación de especies redox activas asociadas al par $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$, en coherencia con la hipótesis planteada y con los análisis superficiales del capítulo anterior.

No obstante, se observó una disminución en la estabilidad catalítica con el aumento del contenido de Ni, lo cual se relaciona con la acumulación de especies carbonosas parcialmente oxidadas sobre la superficie, que enmascaran los oxígenos estructurales activos y reducen progresivamente el desempeño catalítico. Este mecanismo de desactivación fue confirmado mediante análisis XPS de los catalizadores gastados, donde se evidenció una pérdida de la señal asociada a oxígeno metálico y un aumento en el FWHM del pico O 1s.

Estos resultados respaldan la hipótesis central de esta tesis y permiten proponer una vía alternativa para diseñar catalizadores activos y selectivos en procesos de oxidación, sin necesidad de formar óxidos mixtos, mediante el uso de combinaciones de óxidos simples en contacto íntimo. Esta estrategia representa una contribución relevante para el diseño racional de materiales catalíticos económicos, ambientalmente viables y escalables, con potencial aplicación en la remediación de compuestos orgánicos volátiles y en procesos de oxidación selectiva a nivel industrial.

4. Conclusiones Generales

Se demostró que el método de impregnación electrostática fuerte secuencial (sec-SEA) permite controlar la incorporación superficial de Ni^{2+} sobre óxidos de manganeso previamente soportados en sílice, dando lugar a la formación de fases activas de tamaño nanométrico altamente dispersas. Los resultados de microscopía electrónica (TEM y STEM-EDX) evidenciaron que los óxidos de Mn se distribuyen de manera homogénea sobre la superficie del soporte, mientras que los análisis de potencial Z y XPS confirmaron que estas especies se incorporan preferentemente en estados ricos en Mn^{3+} , generando una superficie con mayor carga negativa. Esta configuración superficial favorece la incorporación posterior de Ni^{2+} por interacción electrostática y promueve la proximidad entre ambas especies, favoreciendo la formación de pares $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$ en la superficie del catalizador, tal como se evidenció mediante el análisis del oxígeno superficial por XPS (O 1s).

Los ensayos catalíticos demostraron que la incorporación controlada de Ni^{2+} sobre $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ conduce a un incremento significativo en la conversión de benceno y en la eficiencia de oxidación total hacia CO_2 , en comparación con los catalizadores que contienen únicamente óxidos de manganeso. Adicionalmente, los resultados obtenidos para SiO_2 y $\text{Ni}(1,2)/\text{SiO}_2$ evidenciaron una conversión despreciable, lo que establece una línea base clara y confirma que el Ni, en ausencia de MnO_x , no presenta actividad catalítica significativa bajo las condiciones evaluadas. En este sentido, los resultados muestran que el efecto del Ni^{2+} se manifiesta únicamente cuando se incorpora sobre óxidos de manganeso, al modificar la disponibilidad de oxígeno superficial activo, tal como se evidenció por el incremento de la fracción de oxígeno asociado a especies metálicas en los espectros O 1s de XPS.

Se estableció que el contenido de Ni^{2+} influye de manera directa en la estabilidad catalítica durante la oxidación de benceno, observándose una disminución progresiva del desempeño para los catalizadores con mayor carga de Ni a medida que avanza la reacción. El análisis de los catalizadores gastados mediante XPS evidenció una disminución en la fracción de oxígeno asociado a los óxidos metálicos, lo cual indica una pérdida de oxígeno superficial disponible durante la operación catalítica. Estos resultados sugieren que la estabilidad del sistema está estrechamente ligada a la conservación de especies oxigenadas activas en la superficie, resaltando la importancia de un control adecuado en la cantidad de Ni^{2+} incorporado como criterio de diseño para preservar el desempeño catalítico.

En conjunto, esta investigación aporta una estrategia novedosa y escalable para el diseño de catalizadores de oxidación activos y selectivos, basada en el control del contacto nanométrico entre óxidos simples soportados. Este enfoque constituye una contribución significativa al diseño racional de catalizadores heterogéneos, particularmente en el desarrollo de soluciones más económicas y ambientalmente sostenibles para la eliminación de contaminantes orgánicos como el benceno. Asimismo, los principios establecidos pueden ser extrapolados a otras reacciones de oxidación de interés industrial y tecnológico.

5. Sugerencias y Trabajos Futuros

El desarrollo de estudios cinéticos formales constituye una línea prioritaria para profundizar el entendimiento del sistema catalítico evaluado en esta tesis doctoral. La realización de reacciones isotérmicas a diferentes temperaturas, operando a conversiones bajas y bajo condiciones controladas de flujo, permitiría determinar parámetros cinéticos aparentes como

órdenes de reacción, energías de activación y factores pre-exponenciales. Este enfoque resulta fundamental para establecer relaciones cuantitativas entre la estructura superficial del catalizador y su reactividad intrínseca, particularmente en sistemas heterogéneos diseñados de manera racional.

En catalizadores con arquitecturas complejas, donde coexisten múltiples tipos de sitios activos, interacciones electrónicas interfaciales y procesos redox acoplados, los métodos isoconversionales ofrecen una aproximación complementaria de alto valor. El análisis de rampas de calentamiento múltiples permite estimar energías de activación aparentes sin imponer un modelo cinético específico, capturando de manera más realista la heterogeneidad estructural y funcional del material. Este tipo de enfoque ha sido resaltado como necesario en estudios que buscan integrar cinética, estructura y diseño catalítico en un marco unificado (Cinar, 2011).

El trabajo desarrollado en esta tesis doctoral se centró en el diseño racional de catalizadores heterogéneos, enfatizando la relación entre método de síntesis, estructura superficial, propiedades emergentes y función catalítica. Mediante el uso de impregnación electrostática fuerte secuencial, se logró controlar la distribución superficial de las fases activas y promover interacciones electrónicas específicas entre óxidos de Mn y Ni. Este enfoque permitió establecer cómo modificaciones deliberadas en la estructura superficial se traducen en cambios medibles en la movilidad del oxígeno, la respuesta redox y el comportamiento catalítico global, consolidando un marco conceptual y metodológico transferible a otros sistemas catalíticos.

A partir de este conocimiento, este enfoque permite extender el diseño hacia reacciones de adición de hidrógeno, particularmente aquellas orientadas a la conversión del H₂ en compuestos de mayor densidad energética. La hidrogenación catalítica de CO₂ y otras moléculas oxigenadas se ha consolidado como una estrategia central para el almacenamiento químico del hidrógeno y su

integración en cadenas energéticas existentes. Revisiones recientes destacan que el desempeño de estos procesos depende de manera crítica del diseño del catalizador, la naturaleza del metal activo y la interacción con el soporte (Fan y Tahir, 2021).

Desde una perspectiva experimental, esta línea de investigación propuesta se fundamenta en un enfoque orientado al diseño interfacial, donde la actividad y la estabilidad del catalizador se conciben como propiedades emergentes de su arquitectura superficial. En sistemas de hidrogenación, la activación eficiente del H₂ suele estar asociada a metales como Ni, mientras que el soporte cumple un rol determinante en la dispersión, estabilidad y modulación electrónica de los sitios activos. Estudios específicos sobre catalizadores de Ni soportados sobre grafeno reducido han demostrado que la carga metálica, la dispersión y la interacción metal - soporte controlan directamente la actividad y la selectividad hacia metano en la hidrogenación de CO₂ (Mohd et al., 2020).

En este contexto, el diseño de heteroestructuras interfaciales avanzadas se consolida como una estrategia particularmente efectiva para reacciones asociadas al hidrógeno. Sistemas del tipo Ni@Ni(OH)₂/Pd soportados sobre grafeno reducido han mostrado que la combinación de fases metálicas, hidroxiladas y soportes carbono-estructurados favorece la transferencia electrónica interfacial y potencia tanto la actividad como la estabilidad catalítica. Este tipo de arquitectura demuestra que el control fino de la interfaz puede ser más determinante que la simple optimización de la composición global del catalizador (Deng et al., 2018).

La experiencia adquirida en esta tesis sugiere que el método de impregnación electrostática fuerte (SEA) constituye una herramienta especialmente adecuada para el diseño de estos sistemas interfaciales. La deposición controlada de Ni sobre óxido de grafeno con diferentes grados de oxidación, empleando SEA y control preciso del pH, permitiría obtener una dispersión superficial

elevada y una interacción electrónica ajustable entre metal y soporte. Este enfoque es coherente con estrategias reportadas recientemente para heteroestructuras Ni - Mn y sistemas multicomponente soportados sobre nanomateriales de carbono, donde la proximidad interfacial y el control estructural resultan determinantes para el desempeño catalítico (Luo et al., 2022).

Adicionalmente, la viabilidad y proyección de la línea de investigación propuesta se ven fortalecidas por la articulación de capacidades institucionales existentes en la Universidad Industrial de Santander. En particular, el Laboratorio de Espectrometría Atómica y Molecular (LEAM) ha desarrollado durante más de una década la síntesis y caracterización de óxido de grafeno mediante el método de Hummers, consolidando una experiencia sólida en la obtención de materiales carbono-estructurados con propiedades controladas (Gómez et al., 2014). La integración de estas capacidades con el enfoque de diseño catalítico y el método SEA, desarrollado en esta tesis, permitiría potenciar estudios avanzados en catalizadores basados en grafeno, fortaleciendo la sinergia entre conocimiento previo, infraestructura existente y nuevas líneas de investigación.

Como complemento a esta articulación científica, la continuidad de la línea de investigación se ve favorecida por las capacidades experimentales adquiridas en la línea de investigación en la cual se desarrolló esta tesis doctoral. La disponibilidad de dispersión dinámica de luz acoplada a un titulador automático permite realizar impregnaciones electrostáticas bajo control preciso del pH y evaluar la estabilidad coloidal de las suspensiones precursoras. Asimismo, el acceso a un microreactor CATLAB acoplado a espectrometría de masas y a una celda operando como accesorio para FTIR amplía las posibilidades para estudios cinéticos, estructurales y mecanísticos bajo condiciones de reacción, proporcionando un soporte experimental complementario para la implementación y consolidación de la línea de investigación propuesta.

Estas capacidades proporcionan un entorno experimental adecuado para consolidar estudios que integren cinética, caracterización avanzada y diseño racional de catalizadores en el contexto de la transición energética.

Referencias Bibliográficas

American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2023). 3111 Metals by flame atomic absorption spectrometry. En *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (24th ed.). Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.043>

Baranchikov, A. E., Polezhaeva, O. S., Ivanov, V. K., & Tretyakov, Y. D. (2010). Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria. *CrystEngComm*, 12(11), 3531-3533. <https://doi.org/10.1039/C0CE00245C>

Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

Bartley, J. K., Hargreaves, J. S. J., Hutchings, G. J., Rico, J. L., Taylor, S. H., Wells, R. P. K., & Willock, D. J. (2010). Metal Oxides. En *Encyclopedia of Catalysis*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc139.pub2>

Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. St. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>

Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W. M., Gersonb, A., & Smart, R. St. C. (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis*, 41(4), 324-332. <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.3026>

Birk, J. P. (2016). *CHM-115: General chemistry with qualitative analysis* [Lecture notes]. Arizona State University.

Bohinc, K., Spada, S., & Maset, S. (2023). Impact of added salt on the characteristics of electric double layer composed of charged nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 385. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122117>

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

Carrero, C. A., Schloegl, R., Wachs, I. E., & Schomaecker, R. (2014). Critical Literature Review of the Kinetics for the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Well-Defined Supported Vanadium Oxide Catalysts. *ACS Catalysis*, 4(10), 3357-3380. <https://doi.org/10.1021/cs5003417>

Cho, H.-R., & Regalbuto, J. R. (2015). The rational synthesis of Pt-Pd bimetallic catalysts by electrostatic adsorption. *Catalysis Today, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts Highlights of the 11th International Symposium Louvain-la-Neuve, Belgium, July 6-10, 2014*, 246, 143-153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.029>

Ciesielczyk, F., Bartczak, P., Wieszczycka, K., Siwińska-Stefańska, K., Nowacka, M., & Jesionowski, T. (2013). Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides. *Adsorption*, 19(2), 423-434. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9464-5>

Cinar, M. (2011). *Kinetics of crude-oil combustion in porous media interpreted using isoconversional methods* [Thesis (Ph.D.), Stanford University, Department of Energy Resources Engineering]. <https://purl.stanford.edu/wz851jd4624>

Contescu, C., Popa, V. T., Miller, J. B., Ko, E. I., & Schwarz, J. A. (1995). Proton Affinity Distributions of TiO₂-SiO₂ and ZrO₂-SiO₂ Mixed Oxides and Their Relationship to Catalyst Activities for 1-Butene Isomerization. *Journal of Catalysis*, 157(1), 244-258. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1285>

De Jong, K. P. (2009). *Synthesis of Solid Catalysts*. Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. <https://doi.org/10.1002/9783527626854> (Obra original publicada en K. P. De Jong)

Deng, Y., Tang, W., Li, W., & Chen, Y. (2018). MnO₂-nanowire@NiO-nanosheet core-shell hybrid nanostructure derived interfacial Effect for promoting catalytic oxidation activity. *Catalysis Today, Catalysis in Continuous-Flow Microreactors*, 308, 58-63. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.007>

Fan, W. K., & Tahir, M. (2021). Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105460. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>

Garcia, T., Solsona, B., & Taylor, S. H. (2014). The Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Volatile Organic Compounds. En *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis* (pp. 51-90). Imperial College Press. https://doi.org/10.1142/9781848167513_0003

Golodest, G. I. (1983a). Chapter IV: General Trends in the Mechanisms of Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. En *Studies in Surface Science and Catalysis: Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen* (Vol. 15, pp. 104-125). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64829-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64829-6)

Golodest, G. I. (1983b). Chapter VI: Relationship between the Catalytic and Thermodynamic Properties of Substances. En *Studies in Surface Science and*

Catalysis: Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen (Vol. 15, pp. 151-178). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64831-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64831-4)

Golodest, G. I. (1983c). Chapter XXI: The Oxidation of Aromatic Hydrocarbons. En *Studies in Surface Science and Catalysis: Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen* (Vol. 15, pp. 650-742). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64846-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64846-6)

Gómez, I., Mejía, E., & Cabanzo, R. (2014). Synthesis of graphene oxide and chemically reduced graphene nanosheets. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 177-184. <https://doi.org/10.17533/udea.rcm.19449>

Harrison, R. M., & Hester, R. E. (Eds.). (1995). *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* (Vol. 4). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847552310>

He, C., Cheng, J., Zhang, X., Douthwaite, M., Pattison, S., & Hao, Z. (2019). Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews*, 119(7), 4471-4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>

Hem, J. D. (1963). Chemical Equilibria Affecting the Behavior of Manganese in Natural Water. *International Association of Scientific Hydrology. Bulletin*, 8(3), 30-37. <https://doi.org/10.1080/02626666309493334>

Hu, R., Liu, G., Zhang, H., Xue, H., & Wang, X. (2018). Levels, characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Hefei. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160, 301-307. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.056>

Jackson, D., & Hargreaves, J. S. (2008). *Metal Oxide Catalysis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. <https://doi.org/10.1002/9783527626113> (Obra original publicada en S. D. Jackson & S. J. Hargreaves)

Jeong, M.-G., Park, E. J., Jeong, B., Kim, D. H., & Kim, Y. D. (2014). Toluene combustion over NiO nanoparticles on mesoporous SiO₂ prepared by atomic layer deposition. *Chemical Engineering Journal*, 237, 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.100>

Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117-134. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>

Kim, S. C., & Shim, W. G. (2010). Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3), 180-185. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.027>

Knijff, L., Jia, M., & Zhang, C. (2024). Electric double layer at the metal-oxide/electrolyte interface. En *Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces (First Edition)* (pp. 567-575). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85669-0.00012-X>

Kosmulski, M. (2002). The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253(1), 77-87. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8490>

Kosmulski, M. (2009). *Surface Charging and Points of Zero Charge* (1st ed., Vol. 145). Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420051896>

Lan, Q., Zhang, L., Li, G., Vermeulen, R., Weinberg, R. S., Dosemeci, M., Rappaport, S. M., Shen, M., Alter, B. P., Wu, Y., Kopp, W., Waidyanatha, S., Rabkin, C., Guo, W., Chanock, S., Hayes, R. B., Linet, M., Kim, S., Yin, S., ... Smith, M. T. (2004). Hematotoxicity in Workers Exposed to Low Levels of Benzene. *Science*, 306(5702), 1774-1776. <https://doi.org/10.1126/science.1102443>

Lee, A. Y., Powell, C. J., Gorham, J. M., Morey, A., Scott, J. H. J., & Hanisch, R. J. (2024). Development of the NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 5. *Data Science Journal*, 23(1). <https://doi.org/10.5334/dsj-2024-045>

Lewandowski, M., Groot, I. M. N., Shaikhutdinov, S., & Freund, H.-J. (2012). Scanning tunneling microscopy evidence for the Mars-van Krevelen type mechanism of low temperature CO oxidation on an FeO(1 1 1) film on Pt(1 1 1). *Catalysis Today, Frigyes Solymosi's special issue Planar Model System and Heterogeneous Catalysis*, 181(1), 52-55. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.033>

Ley, C. (2000). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471238961> (Obra original publicada en C. Ley)

Li, L., Wang, L., & Liu, Q. (2023). Effects of Salinity and pH on Clay Colloid Aggregation in Ion-Adsorption-Type Rare Earth Ore Suspensions by Light Scattering Analysis. *Minerals*, 13(1), 38. <https://doi.org/10.3390/min13010038>

Li, W. B., Chu, W. B., Zhuang, M., & Hua, J. (2004). Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions. *Catalysis Today, Selections from the presentations of the 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis*, 93-95, 205-209. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.042>

Li, X., Zhang, J., Zhang, Y., Liu, B., & Liang, P. (2022). Catalytic oxidation of volatile organic compounds over manganese-based catalysts: Recent trends and challenges. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108638. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108638>

Lippens, B. C., & De Boer, J. H. (1965). Studies on pore systems in catalysts: V. the t method. *Journal of Catalysis*, 4(3), 319-323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)

Luo, L., Huang, H., Yang, Y., Gong, S., Li, Y., Wang, Y., Luo, W., & Li, Z. (2022). Nickel and manganese oxide heterostructure nanoparticles supported by carbon nanotube for highly efficient oxygen evolution reaction catalysis. *Applied Surface Science*, 575, 151699. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151699>

Machuca, F., de León, S. G., Centeno, A., & Fierro, J. L. G. (2001). Pt- (and Co-) Promoted Molybdena–Alumina Catalysts: Analysis of the Impregnation Steps. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(2), 290-293. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7459>

Margolis, L. Y. (1963). Catalytic Oxidation of Hydrocarbons. En D. D. Eley, H. Pines, & P. B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis* (Vol. 14, pp. 429-501). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60342-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60342-9)

Maximov, M. A., Galukhin, A. V., & Gor, G. Y. (2019). Pore-Size Distribution of Silica Colloidal Crystals from Nitrogen Adsorption Isotherms. *Langmuir*, 35(47), 14975-14982. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02252>

Mehandjiev, D., Zhecheva, E., Ivanov, G., & Ioncheva, R. (1998). Preparation and catalytic activity of nickel–manganese oxide catalysts with an ilmenite-type structure in the reactions of complete oxidation of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 167(2), 277-282. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00312-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00312-8)

Mehrabadi, B. A. T., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., & Regalbuto, J. R. (2017). Chapter One—A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. En C. Song (Ed.), *Advances in Catalysis* (Vol. 61, pp. 1-35). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>

Meyers, R. A. (2016). *Handbook of Petroleum Refining Processes, Fourth Edition* (4th ed.). McGraw-Hill Education.

Mohd, N. D., Shaharun, M. S., Lee, K. M., Ud Din, I., & Puspitasari, P. (2020). Influence of Nickel Loading on Reduced Graphene Oxide-Based Nickel Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane. *Catalysts*, *10*(5), 471. <https://doi.org/10.3390/catal10050471>

Nováková, J. (1971). Isotopic Exchange of Oxygen ^{18}O Between the Gaseous Phase and Oxide Catalysts. *Catalysis Reviews*, *4*(1), 77-113. <https://doi.org/10.1080/01614947108075486>

Omri, A., & Benzina, M. (2012). Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphus spina-christi* seeds. *Alexandria Engineering Journal*, *51*(4), 343-350. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2012.06.003>

Perdomo, C., Pérez, A., Molina, R., & Moreno, S. (2016). Storage capacity and oxygen mobility in mixed oxides from transition metals promoted by cerium. *Applied Surface Science*, *383*, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.145>

Ramkumar, R., Dhakal, G., Shim, J.-J., & Kim, W. K. (2022). NiO/Ni Nanowafer Aerogel Electrodes for High Performance Supercapacitors. *Nanomaterials*, *12*(21), 3813. <https://doi.org/10.3390/nano12213813>

Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? En *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 160, pp. 49-56). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)

Saqlain, M. A., Hussain, A., Siddiq, M., & Leitão, A. A. (2016). A DFT+U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *519*, 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.021>

Schreier, M., & Regalbuto, J. R. (2004). A fundamental study of Pt tetraammine impregnation of silica: 1. The electrostatic nature of platinum adsorption. *Journal of Catalysis*, *225*(1), 190-202. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.034>

Speight, J. G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (4th ed.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420008388>

Spivey, J. J. (1987). Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(11), 2165-2180. <https://doi.org/10.1021/ie00071a001>

Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62-69.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)

Sun, Q., Li, L., Yan, H., Hong, X., Hui, K. S., & Pan, Z. (2014). Influence of the surface hydroxyl groups of MnOx/SBA-15 on heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid. *Chemical Engineering Journal*, 242, 348-356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.097>

Tang, B., Fang, Y., Zhu, S., Bai, Q., Li, X., Wei, L., Li, Z., & Zhu, C. (2024). Tuning hydrogen bond network connectivity in the electric double layer with cations. *Chemical Science*.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/sc/d3sc06904d>

Tang, W., Li, J., Wu, X., & Chen, Y. (2015). Limited nanospace for growth of Ni–Mn composite oxide nanocrystals with enhanced catalytic activity for deep oxidation of benzene. *Catalysis Today*, 258(1), 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.023>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (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. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Tušar, N. N., Ristić, A., Mali, G., Mazaj, M., Arčon, I., Arčon, D., Kaučič, V., & Logar, N. Z. (2010). MnOx Nanoparticles Supported on a New Mesostructured Silicate with Textural

Porosity. *Chemistry – A European Journal*, 16(19), 5783-5793.
<https://doi.org/10.1002/chem.200902851>

Vannice, M. A. (2007). An analysis of the Mars–van Krevelen rate expression. *Catalysis Today*, 123(1-4), 18-22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.002>

Védrine, J. C., & Fecheté, I. (2016). Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides. *Comptes Rendus Chimie*, 19(10), 1203-1225. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.09.021>

Wang, Z., Jia, H., Zheng, T., Dai, Y., Zhang, C., Guo, X., Wang, T., & Zhu, L. (2020). Promoted catalytic transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons by MnO₂ polymorphs: Synergistic effects of Mn³⁺ and oxygen vacancies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 272, 119030. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119030>

Wenxiang, T., Jiaqi, L., Xiaofeng, W., & Yuanfa, C. (2015). Limited nanospace for growth of Ni-Mn composite oxide nanocrystals with enhanced catalytic activity for deep oxidation of benzene. *Catalysis Today*, 258, 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.023>

Wu, L., Wiesmann, H. J., Moodenbaugh, A. R., Klie, R. F., Zhu, Y., Welch, D. O., & Suenaga, M. (2004). Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size. *Physical Review B*, 69(12), 125415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125415>

Wu, Y., Shi, S., Yuan, S., Bai, T., & Xing, S. (2019). Insight into the enhanced activity of Ag/NiO_x-MnO₂ for catalytic oxidation of o-xylene at low temperatures. *Applied Surface Science*, 479, 1262-1269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.134>

Yao, S., Zhang, Y., Cai, J., Hong, Y., Wang, Y., Cui, J., Shu, X., Liu, J., Tan, H. H., & Wu, Y. (2022). In situ grown hierarchical NiO nanosheet@nanowire arrays for high-performance electrochromic energy storage applications. *Nanoscale Advances*, 4(22), 4748-4755. <https://doi.org/10.1039/D2NA00505K>

Zenz, C. (1968). Fundamentals of Industrial Hygiene. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 10(8), 428. <https://doi.org/10.1097/00043764-196808000-00011>

Zhao, L., Wang, X., He, Q., Wang, H., Sheng, G., Chan, L. Y., Fu, J., & Blake, D. R. (2004). Exposure to hazardous volatile organic compounds, PM10 and CO while walking along streets in urban Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 38(36), 6177-6184. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.025>

Zhao, L., Yang, Y., Liu, J., & Ding, J. (2022). Mechanistic insights into benzene oxidation over CuMn2O4 catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 431, 128640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128640>

Zhuravlev, L. T. (2000). The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1), 1-38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)