



Síntesis de catalizadores CuO/Al₂O₃ para la degradación de clorofenoles en agua residual

Alexis Guillermo Mijares Alvarado, Alfredo Guevara Lara,
Rafael Tapia Benavides, Susana Rojas Lima

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca Tulancingo Km. 4.5,
Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Estado de Hidalgo, C.P 42184, México.

E-mail: guevaraa@uaeh.edu.mx

Resumen

Con la finalidad de degradar compuestos clorofenólicos en aguas residuales y permitir su reutilización de en el medio ambiente, en este trabajo se estudia oxidación catalítica vía húmeda (OCVH) de 2-clorofenol en presencia de un catalizador de CuO soportado en γ -Al₂O₃ en un reactor Batch a P= 40 bar y T= 180 °C. El estudio por fisisorción de N₂ del soporte preparado por sol-gel indica un área superficial BET de 377 m²/g, volumen de poro 1.7cm³/g y tamaño de poro de 18 nm. Además, la caracterización por potencial-Z sugiere un pH neto superficial de 7.8. Los resultados de ERD-UV-vis mostró especies de cobre superficiales con simetría octaédrica, mientras la espectroscopia IR indica estiramientos de enlace correspondiente a Cu-O. Los resultados de la actividad catalítica sugieren que este sistema es una opción viable para la oxidación del 2-clorofenol, teniendo conversiones del 98%. Esto indica que la OCVH con catalizadores de cobre es una opción para tratar compuestos tóxicos presentes en aguas residuales.

Palabras claves: 2-clorofenol, oxidación catalítica vía húmeda, CuO/Al₂O₃ catalizador.

Abstract

In order to decompose chlorophenols in wastewater and allowing their re-use in the environment, this work studies catalytic wet oxidation (CWO) of 2-chlorophenol by using as CuO/Al₂O₃ in a batch reactor at P= 40 bar and T= 180 °C. The N₂ physisorption study of Al₂O₃ prepared by the sol-gel method, indicates a BET surface area of 377 m²/g, a pore volume of 1.7 cm³/g and a pore size of 18 nm, but also Z-potential characterization suggests a net surface pH of 7.8. ERD-UV-Vis, results showed copper species with octahedral symmetry whilst IR spectroscopy indicates bond stretches which are correlated corresponding to Cu-O. Outcomes of catalytic activity suggest that this system is a viable option for the 2-chlorophenol oxidation, having conversions of 98%. Hence, this shows that wet catalytic oxidation is an option for treating toxic compounds found in wastewater.

Keywords: 2-chlorophenol, catalytic wet oxidation, CuO/Al₂O₃ catalyst.

Recibido: 15 de febrero 2022. Aceptado: 05 de abril de 2022. Publicado: 15 de agosto 2022.

1. Introducción

Algunas de las industrias petroquímica, farmacéutica y textil en sus procesos de producción generan aguas residuales que contienen compuestos fenólicos y clorofenoles, además, existen otras fuentes de introducción de clorofenoles a las aguas residuales como lo son el uso de pesticidas, de insecticidas, la degradación de hidrocarburos clorados, entre otras fuentes [1].

Los clorofenoles son contaminantes nocivos para la salud humana y el medio ambiente en su conjunto y presentan resistencia a la biodegradación por el medio ambiente y por los procesos biológicos en plantas de tratamiento de aguas residuales. Por lo que se han estudiado diversos procesos para la remoción de clorofenoles de agua residual, entre los cuales se encuentran los procesos de intercambio iónico, la extracción líquido-líquido, la adsorción con materiales específicos, la degradación química, la fotólisis y los procesos de oxidación avanzada [2]. Los procesos de oxidación avanzada (POA) presentan una alternativa probada para el tratamiento



de agua residual contaminada con fenol y clorofenoles [3]. Los POA se basan en la generación de especies de oxígeno reactivo como los radicales hidroxilos con un electrón no apareado como el OH^* . Estos radicales reaccionan activa y fácilmente con una serie de especies químicas que de otra manera resultan difíciles de degradar [4]. La oxidación catalítica en medio húmeda es un POA que en las últimas décadas se ha desarrollado y ha aumentado su eficiencia con el mejoramiento de los catalizadores heterogéneos.

Los catalizadores para los POA deben poseer un área superficial alta y un alto número de sitios activos donde los compuestos contaminantes pueden ser adsorbidos y transformados. Estas propiedades, además de la porosidad y morfología, están estrechamente relacionadas con la metodología de síntesis y por ello es necesario encontrar un método que permita el control de estas propiedades [5]. Los catalizadores están formados de una fase activa dispersada sobre un soporte. El CuO junto con otros catalizadores como el MnO_2 , el CoO y el ZnO , presentan desactivación durante el proceso de oxidación a causa de la lixiviación del metal debido al medio acuoso ácido y la temperatura. Las condiciones ácidas son difíciles de evitar ya que los productos finales de la oxidación del fenol son ácidos de cadena corta como los ácidos oxálico, fórmico y acético [6, 7]. El CuO sobre soportes de óxidos mixtos suele emplearse para superar desventajas que pueden presentar algunos óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , y TiO_2) tales como bajas áreas superficiales, alta acidez superficial y baja actividad [8].

El CuO como fase activa nanoestructurada ha sido ampliamente usado, en otros campos de estudio incluyendo catálisis, es un material semiconductor con alta capacidad para absorber la luz solar, baja emisión térmica, propiedades eléctricas relativamente buenas y alta dispersión sobre los soportes [4]. El método sol-gel ha sido objeto de estudio de varias investigaciones para la síntesis de soportes debido a la homogeneidad, la alta estabilidad y porosidad que proporciona en comparación a otras técnicas [8].

Los principales productos de la degradación de compuestos clorofenólicos son algunos ácidos orgánicos, tales como fumárico, succínico, maléico y malónico [6]. La concentración de oxígeno en el medio acuoso se debe considerar como factor importante la presencia del oxígeno para sintetizar un catalizador de oxidación catalítica vía húmeda eficiente, esto se atribuye que, en condiciones altas de oxidación húmeda en presencia de contaminantes orgánicos, el Cu^{2+} puede reducirse rápidamente en presencia de oxígeno [9].

La utilización de catalizadores de cobre en la oxidación catalítica vía húmeda ha presentado mayor estabilidad catalítica. Lopes y Quintana [10] reportaron que catalizadores de cobre presentan baja disposición de material carbonoso en la superficie del catalizador. El aumento de la cantidad de CuO incrementa la actividad catalítica hacia la oxidación de compuestos orgánicos en los catalizadores, así como un aumento en la actividad catalítica con el incremento de temperatura en la calcinación de los catalizadores, entre temperaturas de 350 a 650°C [11]. Además, una concentración alta de 2-clorofenol reduce el rendimiento de oxidación, favoreciendo una cloración de 2-clorofenol formando diclorofenoles [12]. La lixiviación de cobre en catalizadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se presenta como una desventaja. Con la finalidad de disminuir esta desventaja, Hernández [13] demostró que con el aumento del porcentaje de Cu la actividad catalítica aumenta. Obteniéndose la mayor velocidad de reacción a una concentración del 20 %p/p de CuO . Mientras que emplear porcentajes inferiores del 12 %p/p de CuO disminuye rápidamente la velocidad de reacción. En este trabajo se propone investigar el efecto de las especies de cobre depositada sobre la actividad en la reacción de oxidación base húmeda de 2-clorofenol.



2. Metodología

2.1. Preparación del catalizador de CuO/ Al₂O₃

El soporte de Al₂O₃ se preparó por el método de sol-gel. El isopropóxido de aluminio (Al(OC₃H₇)₃) (98%, Sigma-Aldrich) se disolvió en 1-propanol (99.7%, Sigma-Aldrich) (relación 1:10 v/v). La disolución se mantuvo en reflujo hasta disolver completamente los alcoxidos. El gel se obtuvo por hidrólisis añadiendo agua desionizada por goteo. El xerogel se obtuvo por evaporación a presión atmosférica. El sólido de Al₂O₃ se obtuvo por calcinación a 550°C (5°C/min) durante 8 horas. El catalizador con 20 %p/p de CuO se preparó por el método de llenado de poro. El soporte se impregnó con una solución acuosa de nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂] (98%, Sigma-Aldrich), con la que se impregnó el soporte sintetizado de Al₂O₃ por el método de llenado de poro. La impregnación se realizó con dos soluciones a pH de 4.2 y 11. El pH se ajusta con el uso de una solución 0.1 M de hidróxido de amonio (NH₄OH) (J.T. Baker). El catalizador se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se secó a 120°C durante 4 hrs y finalmente se calcinó a 550 °C (5°C /min) durante 4h. Los catalizadores preparados en la solución de pH=4.2 secos a 120°C y calcinados a 550°C fueron llamados CuAl s4 y CuAl c4, respectivamente. Los catalizadores preparados en la solución de pH=11 secos a 120°C y calcinados a 550°C fueron llamados CuAl s11 y CuAl c11, respectivamente.

Para la caracterización de catalizador CuO/Al₂O₃, el soporte de Al₂O₃ se analizó por potencial-ζ en un equipo Malvern Zetasizer nano Z-S90. La solución coloidal se preparó al disolver 0.1 g Al₂O₃ en 1L de una solución 0.1 M de nitrato de sodio (NaNO₃) (≥99%, Sigma-Aldrich). La cual se colocó durante 5 min en ultrasonificador cole-Parmer 8890. El área superficial BET, tamaño y volumen de poro se midieron a partir de la isoterma de adsorción desorción de N₂ a T=77K con la ayuda de un equipo Micromeritics ASAP 2020. La muestra se desgasificó previamente a T= 300°C durante 4 horas y P= 30 μmHg.

Los espectros de RD UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 35, equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro, se utilizó para realizar la referencia de reflectancia difusa el estándar Spectralón-SRS-99-010 (reflectancia del 99%). Los datos de reflectancia son tratados con la función de Kubelka-Munk. Las muestras previamente pulverizadas y homogeneizadas se obtuvieron a longitudes de onda entre 1100-200 nm, con un intervalo de 1 nm y una velocidad de 960 nm/min. Los espectros de FTIR de las muestras solidas se caracterizaron utilizando un equipo Frontier Perkin Elmer FT-IR equipado con un ATR (Pike Gladi). Los espectros de las muestras se obtuvieron a números de onda entre 4000 y 400 nm.

2.2. Actividad catalítica

La degradación de 2-clorofeno se evaluó en un reactor Batch a T=180°C, P=40 bar de aire y una masa de catalizador de 0.5 g. La actividad se evaluó durante 8 h y se tomaron muestras cada hora. La velocidad de reacción se consideró de primer orden en función de la concentración del 2-clorofenol (Ecuación 1 y 2).

$$-r_{2-cl} = k C_{2-cl} \quad (1)$$

$$\ln C_{2-cl} = -k t + \ln C_{02-cl}, \quad (2)$$

donde k es la constante de la velocidad de reacción y C_{2-cl} es la concentración de 2-clorofenol (mol/L) y C_{02-clorofenol} es la concentración inicial de 2-clorofenol.

Las muestras se caracterizaron espectroscopia UV-vis, donde la concentración del 2-clorofenol fue relacionada al área generada por la banda de UV-vis en 276 nm, calculando el rendimiento de la oxidación del 2-clorofenol a partir de la Ecuación 3:

$$X_{(2-clF)} = (C_{(2-clF)} - C_{(2-clF0)}) / (C_{(2-clF0)}), \quad (3)$$

donde $X_{(2-ClF)}$ es la conversión de 2-clorofenol, $C_{(2-ClF0)}$ es la concentración de 2-clorofenol al inicio de la reacción y $C_{(2-ClF)}$ es la concentración de 2-clorofenol al final de la reacción.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de soporte

En la Figura 1 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 del soporte de alúmina. De acuerdo con la IUPAC, la isoterma que presenta el soporte es de tipo IV, este tipo de isoterma se asocia con la formación de mesoporos, donde a baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en sólidos macroporosos. En cambio, a presión relativa alta se origina un aumento de N_2 absorbido. La histéresis H2 formada entre isotermas de adsorción y desorción volumen identifica a sólidos con poros cilíndricos y forma uniforme [14]. El área superficial (A_{BET}) calculada fue de $377 \text{ m}^2/\text{g}$, así como también valores de tamaño de poro (D_p) de 18 nm y volumen de poro (V_p) de $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estos valores son mayores con respecto a una alúmina comercial ($A_{BET}=274 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_p=3 \text{ nm}$ y $V_p=0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$). Lo que sugiere que el método sol-gel permite obtener una alúmina con mejores propiedades texturales. Estos valores son similares a los reportados [4, 15, 16] y sugieren que la alúmina sol-gel es una propuesta interesante para realizar una buena dispersión del catalizador [13].

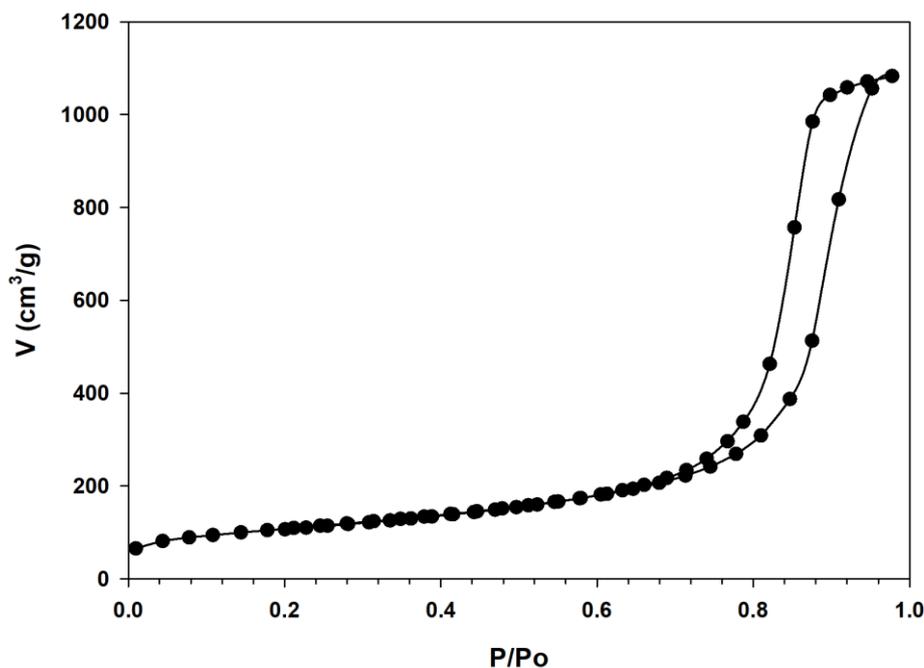


Fig. 1. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del sólido Al_2O_3 .

La Figura 2 muestra la variación del potencial ζ en función del pH de la solución coloidal. El potencial Z se mantiene en valores de positivos alrededor de 25 y 30 mV entre pH de 2 a 4.2. A partir del pH de 4.2, el potencial ζ disminuye con el aumento del pH, lo cual indica que existe una adsorción de iones OH^- hasta un pH de 7.8. Después de este pH, la superficie presenta una carga negativa [16, 17]. El punto de carga cero o pH neto superficial del soporte se obtuvo de la interpolación de los puntos a potencial- $\zeta=0$, la figura 2 indica que el pH neto superficial del soporte es de 7.8, este valor sugiere un efecto sobre las especies de CuO depositadas.

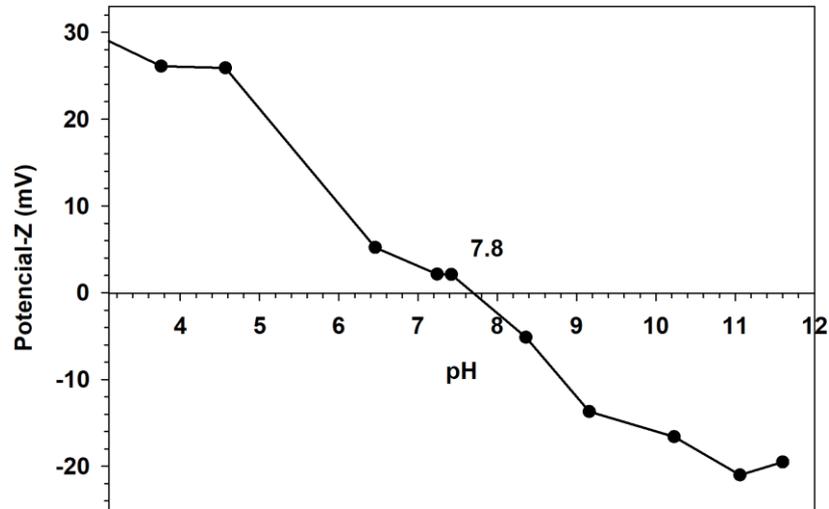


Fig. 2. Potencial-Z de la solución coloidal del soporte alúmina.

3.2. Caracterización del catalizador

La impregnación con soluciones a pH de 4.2 y 11 permite analizar el efecto de la carga superficial del soporte sobre las especies de Cu^{2+} depositadas. Como referencia la Figura 3 muestra los espectros de absorción UV-Visible de las soluciones acuosas de 0.05 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en función del pH. A pH= 4.2 se observan bandas con máximos a 220, 250, 300 y 810 nm. La banda a 240 nm se asocia a los iones nitrato (NO_3^{2-}), la banda a 250 nm se relaciona a la transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, la banda a 300 nm se relaciona al ion cobre coordinado con agua [$\text{Cu}^{2+}6\text{H}_2\text{O}$] y la banda a 810 nm se asocia a una transferencia de spin ${}^2\text{E}-2\text{T}_2$ del ion Cu^{2+} con simetría local octaédrica [$\text{Cu}^{2+}6\text{O}^{2-}$]. El espectro de la solución a pH= 11 muestra bandas a 240, 300 y 600 nm, la banda a 600 nm se relaciona al ion Cu^{2+} con simetría local tetraédrica [$\text{Cu}^{2+}4\text{O}^{2-}$] [18, 19].

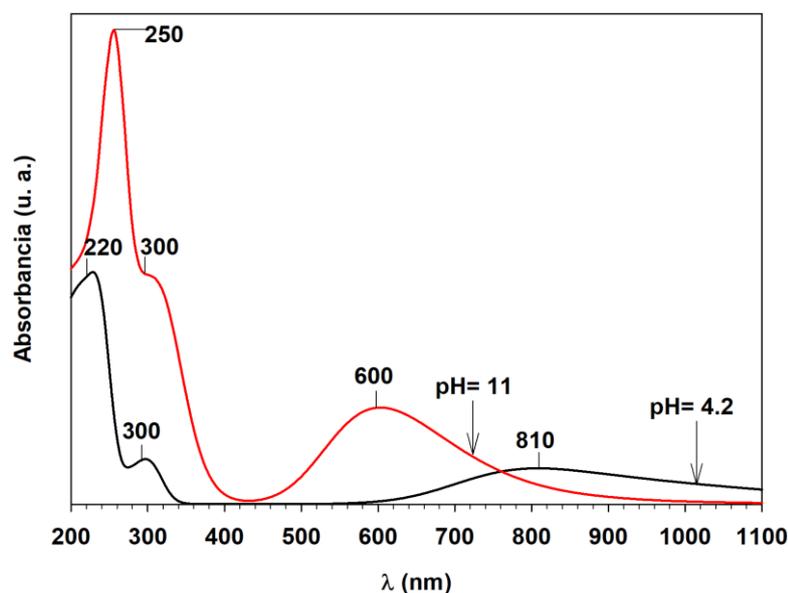


Fig. 3. Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones acuosas de nitrato de cobre en función del pH.

Después de impregnar y secar a 120 °C los iones Cu^{2+} interactúan con el soporte, como se muestra en la Figura 4. Durante el proceso de impregnación los iones $[\text{Cu}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ de la solución a pH 4.2 interactúan con el soporte y el espectro de reflectancia muestra bandas a con máximos a 710 y 810 nm, estas bandas se pueden relacionar al Cu^{2+} con simetría octaédrica distorsionada (Td-dist) esta distorsión indica la interacción entre los iones de Cu^{2+} y el soporte. En el caso del espectro de reflectancia del sólido impregnado a pH=11, se observa que las especies de Cu^{2+} tetraédricas de la solución se depositan como especies Oh-dist, lo que sugiere que el pH neto superficial=7.8 ocasiona un cambio en la simetría de los iones de Cu^{2+} .

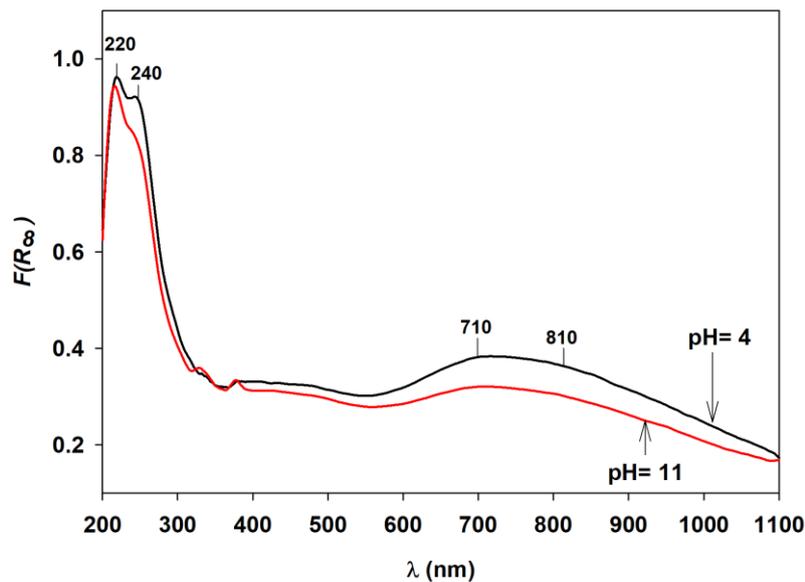


Fig. 4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores secos a 120°C $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados a pH= 4 y pH=11.

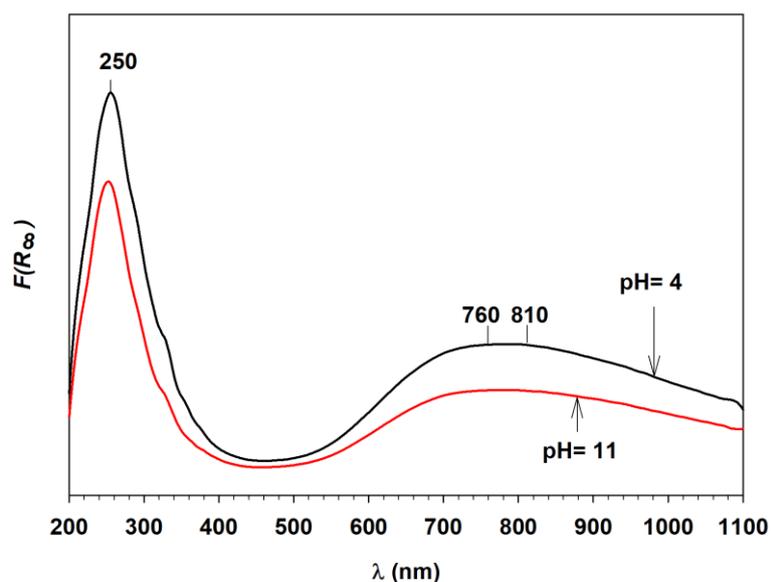


Fig. 5. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 550°C y preparados a pH= 4 y 11.

Después de la calcinación a 550 °C, los espectros de reflectancia de la Figura 5 muestran que las bandas del ion nitrato y del cobre coordinado con agua desaparecen con el proceso de calcinación. Ambos catalizadores muestran bandas con máximos a 250, 710, 760 y 810 nm. La banda a 250 nm se relaciona a transferencia de carga del $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$ del CuO, las bandas a 760 y 810 nm se relacionan a el ion Cu^{2+} con simetría Oh-distorsionada. Estas bandas son más intensas que las muestras solo secas a 120°C (Figura 4) lo que sugiere que la calcinación aumenta la interacción entre las especies de cobre y el soporte [19, 13, 20]. Es de notarse que la intensidad de las bandas del catalizador preparado con pH=4.2 son más intensas que el preparado a pH= 11, lo que sugiere que la preparación a pH=4.2 permite una mayor cantidad de especies de Cu superficiales. Es decir, las especie de Cu tetraédricas de la solución de impregnación se depositan con simetría octaédrica sobre la alúmina, pero una parte de estas se incorpora al soporte durante el secado y calcinación. Mientras que las especies octaédricas de la solución a pH= 4.2 se impregnan con la misma simetría y se distorsionan por la interacción con el soporte. Esto permite una mayor cantidad de especies superficiales de especies de Cu.

La Figura 6 muestra los espectros de infrarrojo del soporte Al_2O_3 , los catalizadores $Cu-Al_2O_3$ impregnados a pH= 4.2, seco y calcinado. En esta región se aprecian las bandas entre 535 y 490 cm^{-1} de la vibración Al-O [13]. El catalizador seco muestra una banda definida con máximo a 475 cm^{-1} de la vibración Cu-O. Es de notar que la banda de la vibración Al-O no aparece después de la impregnación, esto sugiere que el Cu cubre la superficie del soporte Al_2O_3 . Después de la calcinación la banda del Cu-O se muestra a 481 cm^{-1} , la cual se asocia a las vibraciones Cu-O que requieren una energía diferente para la vibración [21, 22, 23]. El catalizador impregnado a pH= 11 muestra espectros similares al catalizador impregnado a pH= 4 (Espectros no mostrados).

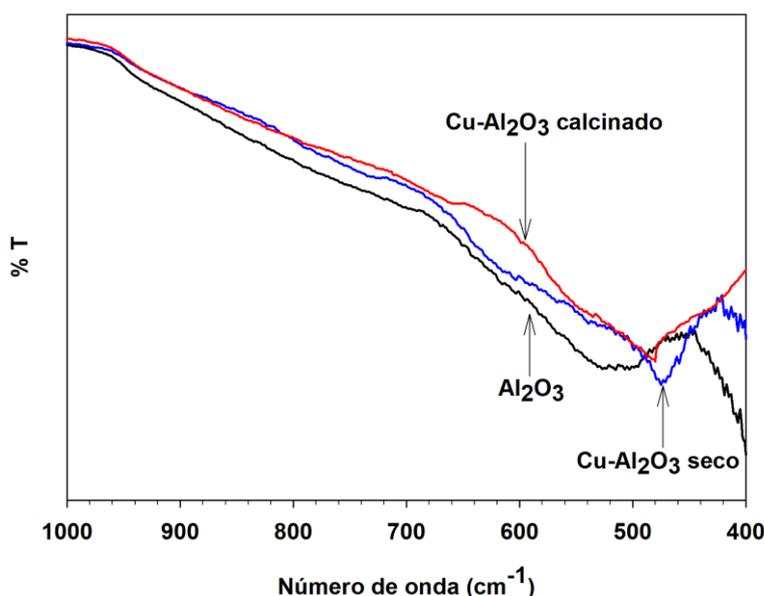


Fig. 6. Espectros de infrarrojo del catalizador seco y calcinado preparado a pH de 4.2 y del soporte de alúmina.

3.3. Actividad catalítica

Los valores de la constante de la velocidad se muestran en la Tabla 1. El catalizador preparado a un pH= 4.2 presenta un valor de la constante de velocidad mayor que el catalizador



impregnado a pH de 11. Esta diferencia en actividad se puede relacionar a las especies de CuO , Cu^{II} , Cu^{OH} y $\text{Cu}^{\text{OH-distorcionada}}$. La especie de $\text{Cu}^{\text{OH-distorcionada}}$ se encuentra principalmente en el catalizador impregnado a pH=4.2. Además, la diferencia en la intensidad de los espectros de reflectancia sugiere que la cantidad de especies superficiales de Cu es mayor sobre el catalizador preparado a pH= 4.2. Lo anterior sugiere que se debe evitar una preparación a pH=11 para evitar disminuir la actividad catalítica de catalizadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 1. Valores de la constante de velocidad de reacción.

Catalizador	pH	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.2	9.3
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	11	6.9

4. Conclusiones

En este trabajo se estudió el efecto del método de preparación de catalizadores y su efecto sobre la actividad catalítica en la oxidación en fase húmeda de 2-clorofenol. La caracterización del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sugiere que el método sol-gel permite obtener valores de área superficial mayores a los reportados en investigaciones de otros autores. El pH neto (7.8) de la superficie del soporte obtenido por potencial-Z es mayor al que presenta un soporte de alúmina comercial. Lo cual se podría relacionar a una mayor cantidad de OH^- superficiales. Las diferentes interacciones que pueden ocurrir entre los iones en solución y el soporte se estudiaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis. Los catalizadores presentaron bandas de reflectancia similares después de la impregnación y calcinación, con la diferencia de la intensidad de las bandas. Los catalizadores preparados a pH= 4.2 presentan bandas más intensas que sugieren una cantidad mayor de especies superficiales de cobre. Esta cantidad mayor permite obtener un catalizador con una constante de velocidad mayor cuando se prepara a pH= 4.2 que una preparación a pH=11.

En este estudio se muestra que la actividad de un catalizador de del método de preparación del soporte y del método de impregnación. Esto lleva a sugerir que el desarrollo de nuevos catalizadores requiere de un estudio detallado de cada paso en la preparación de catalizadores heterogéneos.

En futuros estudios se enfocará a evaluar de manera más completa la oxidación en fase húmeda para el tratamiento de aguas residuales con concentraciones de 2-clorofenol, contemplando más estudios y nuevos catalizadores que puedan complementar la investigación.

5. Referencias

- [1] Pascual-García, I. Estudio de la extracción de fenoles y clorofenoles empleando líquidos iónicos mediante el método COSMO-RS. Tesis de ingeniería química, Universidad Politécnica de Madrid. Madrid. España. 2019.
- [2] Sulaiman, R. Adeyemi, I. Abraham, S. Hasan, S. y AlNashef, I. Liquid-liquid extraction of chlorophenols from wastewater using hydrophobic ionic liquids. Journal of Molecular Liquids, Vol. 294, 112149. 2019. 1-7 pag.
- [3] Centeno-Bordones, G. Pernía, L. Jiménez, Y. García, J. V. Degradación de fenol e identificación por HPCL de los productos generados utilizando lodo rojo como catalizador en procesos de oxidación avanzada solar. Revista Ingeniería Universidad de Carabobo, Vol. 27, No. 2. 2020. 150-164 pag.
- [4] López-Lozano, C. Estudio del efecto de la concentración de Ni sobre la activación de catalizadores de $\text{NiMo}/\text{MgO-TiO}_2$ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. 2018.



- [5] Estrada-Flores, S. Martínez-Luévanos, A. Pérez-Berumen, C. M. García-Cerda, L. A. Flores-Guía, T. E. Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO_2 obtained by sol-gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. *Cerámica y Vidrio*. México, Vol. 59, No.5. 2019. 209-218 pag.
- [6] Abdelouahab-Reddam, H. Elmail, R. Cerro-Lloria, S. Monrós-Tomás, G. Abdelouahab-Reddam, Z. Coloma-Pascual, F. Synthesis of Fe, Mn and Cu modified TiO_2 photocatalysts for photodegradation of orange II. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 59, No. 4. 2020. 138-148 pag.
- [7] Santos, A. Yustos, P. Quintanilla, A. Ruiz, G. García, F. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-Based catalysts: Causes and effects. *Applied Catalysis B: Environmental* 61. 2005. 323-333 pp.
- [8] Chary, K. Vidya-Sagar, G. Naresh, D. Kalyana-Seela, K. Sridhar, B. Characterization and reactivity of copper oxide catalysts supported on $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 19. 2005. 9437-9444 pag.
- [9] Imamura, S. Catalytic and noncatalytic wet oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, No. 5. 1999. 1743-1753 pag.
- [10] Lopes, R. Quinta-Ferreira, R. Manganese and copper catalysts for the phenolic wastewaters remediation by catalytic wet air oxidation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering A*, Vol.6, No. 1. 2009. 1-20 pag.
- [11] Radwan, N. Influence of La_2O_3 and ZrO_2 as promoters on surface and catalytic properties of CuO/MgO system prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 299, No. 17. 2006. 103-121 pag.
- [12] Lomnicki, S. Dellinger, B. A detailed mechanism of the surface-mediated formation of PCDD/F from the oxidation of 2-chlorophenol on a CuO/Silica surface. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 107, No. 22. 2003. 4387-4395 pag.
- [13] Hernández-Flores, L. R. Oxidación en fase húmeda de 2-clorofenol con catalizadores CuO/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para disminuir clorofenoles en aguas residuales. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. 2008.
- [14] IUPAC. Compendium of chemical terminology. Oxford. 2006.
- [15] López, B. Síntesis de catalizadores de $\text{MoS}_2/\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ promovidos y su aplicación en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. 2003.
- [16] Mogica-Betancourt, J. C. Estudio del efecto del MgO sobre las interacciones Ni-W en catalizadores NiW/ Al_2O_3 en la hidrosulfuración profunda de diésel. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. 2013.
- [17] Ushikoshi, T y Sakca, Y. *Ceramic synthesis and processing*, Vol.112. 2003. 63-66 pag.
- [18] Perkampus, H. *UV-Vis spectroscopy and its applications*. Springer Laboratory. EUA. 1992. 1 - 77 pag.
- [19] Chadghan, A. Síntesis y caracterización estructural de complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Po(II) con ligandos pirazólicos 3,5-disustituidos. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Barcelona. España. 2002.
- [20] Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds part B*. WILEY. EUA. 2009.
- [21] De la Cruz-Arriaga, M. J. Intensidad y forma de las bandas infrarrojas en disoluciones. Tesis de doctorado, Universidad de Madrid. España. 2015.
- [22] Barraza-Garza, G. De La Rosa, L. Martínez-Martínez, A. Castillo-Michel, H. Cotte, M. Álvarez-Parrilla, E. La microespectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista latinoamericana de química*, Vol. 41. No. 3. 2013. 125-148 pag.



- [23] Miller, L. M. Dumas, P. Chemical imaging of biological tissue with synchrotron infrared light. *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol.1758, No. 7. 2006. 846-857 pag.
- [24] Hernández, I. Contreras, J. L. Castro, J. J. Suárez, R. Oxidación de fenol con catalizadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ y $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_x\text{O}_y$. *Información Tecnológica*, Vol. 17, No. 5. 2006. 55-62 pag.