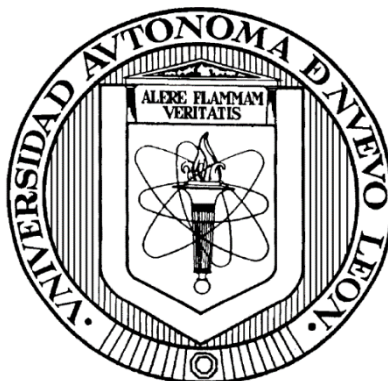


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DISEÑO Y MODELADO DE LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS
PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO
A PARTIR DE LA TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA

Por:

BARBARA JAZMIN LINO GALARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables

Octubre, 2025

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

ESCUELA DE DOCTORADO



DISEÑO Y MODELADO DE LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS
PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO
A PARTIR DE LA TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA

Por:

BARBARA JAZMIN LINO GALARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS

Octubre, 2025

DISEÑO Y MODELADO DE LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS
PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO
A PARTIR DE LA TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA

Aprobación de tesis

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Director de Tesis

Dra. Antonia Infantes Molina
Directora de Tesis

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Comité Tutorial

Dra. Diana Bustos Martínez
Comité Tutorial

Dr. Carlos Enrique Escárcega González
Comité Tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Bárbara Jazmín Lino Galarza**Fecha de Graduación: Octubre, 2025****Universidad Autónoma de Nuevo León****Facultad de Ciencias Químicas**

**Título de Estudio: DISEÑO Y MODELADO DE LA SÍNTESIS DE
CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA OBTENCIÓN
DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE
LA TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA**

Número de páginas: 94

**Candidata para el grado de Doctor en Ciencias
con orientación en Procesos Sustentables.**

Área de estudio: Catálisis Heterogénea y Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: En esta tesis se desarrolló el diseño y modelado de la síntesis de catalizadores bimetálicos CuFe, tanto en forma bulk como soportados sobre Al_2O_3 , orientados a la hidrogenación catalítica de furfural, una molécula plataforma derivada de biomasa lignocelulósica. Se emplearon dos rutas de síntesis: una tradicional mediante impregnación húmeda, y otra sustentable utilizando extracto de pétalos envejecidos de *rosa chinensis Jacq* como agente reductor y estabilizador.

Contribuciones y Conclusiones: Los catalizadores fueron sometidos a distintas pruebas de caracterización superficial, evidenciando la formación de fases activas como CuFe_2O_4 y Cu_4Fe . A través de modelado cinético se estableció una ruta multietapa de transformación térmica de los precursores metálicos, lo que permitió describir el mecanismo de formación del catalizador y determinar parámetros clave como energía de activación y constantes de velocidad. Los catalizadores obtenidos por síntesis verde mostraron estructuras comparables a los convencionales, validando la eficacia de la síntesis verde. Las pruebas catalíticas demostraron conversiones superiores al 85 % y selectividades hacia alcohol furfurílico mayores al 70 %, destacando la actividad de los catalizadores reducidos a 600 °C, así mismo conversiones superiores al 80 % para los catalizadores obtenidos por síntesis verde. Este trabajo propone una alternativa viable, sostenible y eficiente para el diseño de catalizadores en procesos de valorización de biomasa, sentando las bases para su aplicación en esquemas de biorrefinería y síntesis de productos químicos de alto valor agregado.

Firma del Asesor:

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaria de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), antes Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT), por el apoyo económico como beca nacional el cuál fue crucial para solventar los gastos relacionados el curso de este posgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y Facultad de Ciencias Químicas por el apoyo otorgado, el cual me permitió la elaboración y difusión del presente trabajo en un congresos nacionales e internacionales.

A la Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias y Servicios Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) por el apoyo del uso de las instalaciones y servicios de caracterización, los cuales sumaron al cierre de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	9
2.1. Contexto general de la catálisis heterogénea.	9
2.2. Hidrogenación catalítica de Furfural.	11
2.3. Síntesis de catalizadores.	12
2.3.1. Metodología de síntesis convencionales para catalizadores.	13
2.3.2. Síntesis verde de catalizadores utilizando extractos de flores.	14
2.4. Catalizadores CuFe/Al ₂ O ₃ en la hidrogenación de furfural.	14
2.5. Mecanismo de formación de catalizadores.	16
2.6. Brechas de conocimiento e impacto del proyecto	18
CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA	20
3.1. Hipótesis	20
3.2. Objetivos	20
3.2.1. Objetivos específicos	21
3.3. Aportación científica	21
CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS	22
4.1. Síntesis convencional	22
4.1.1. Preparación de CuFe-bulk	22
4.1.2. Preparación del catalizador CuFe soportado sobre alúmina comercial Al ₂ O ₃ .	23
4.2. Síntesis verde	23
4.2.1. Preparación del extracto de los pétalos <i>de Rosa Chinensis Jacq</i>	23
4.2.2. Preparación de CuFe soportado sobre alúmina comercial Al ₂ O ₃	24
4.3. Técnicas de caracterización para los distintos materiales empleados	25
4.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	25
4.3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	25
4.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	26
4.3.4. Reducción a temperatura programada (TPR)	26
4.3.5. Difracción de rayos X (XRD)	26

Capítulo	Página
4.3.6. Microscopia electrónica de transmitancia de alta resolución (HRTEM)	27
4.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	27
4.4. Actividad catalítica: Hidrogenación de furfural	28
4.4.1. Seguimiento de productos de reacción mediante cromatografía de gases.	28
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
5.1. Seguimiento de la formación del catalizador CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido por síntesis de impregnación.	30
5.1.1. TGA	30
5.1.2. XRD calcinación	33
5.1.3. TPR	36
5.1.4. XRD Reducción	37
5.1.5. Tamaño de cristalito	39
5.1.6. HRTEM	42
5.1.7. XPS	45
5.1.8. Análisis y dinámica en la reacción de formación de catalizadores	47
5.2. Catalizador CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido por síntesis verde usando extracto de pétalos de rosa como reductor	55
5.2.1. Pétalos de rosa: identificación, selección y secado	55
5.2.2. Extracto de rosas caracterización	58
5.2.3. Caracterización de los catalizadores obtenidos	62
5.3. Pruebas catalíticas: Hidrogenación de furfural	71
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	76
CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO	78
CAPÍTULO 8: REFERENCIAS	80

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Especies químicas durante la oxidación y reducción involucradas en la formación de CuFe-bulk.	48
Tabla 2. Propuesta de sistema de reacción para CuFe-bulk durante la etapa de oxidación y reducción.	49
Tabla 3. Parámetros cinéticos de la modelización estimada de TGA a CuFe-bulk.	52

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial de a) Muestra de CuFe-prec y b) Muestra de CuFe/Al ₂ O ₃ -prec	32
Figura 2. Difracción de rayos X de a) muestras de CuFe-prec y CuFe-cT y b) muestras de CuFe/Al ₂ O ₃ -prec y CuFe/Al ₂ O ₃ -cT en ambiente oxidante (T= 200 a 600°C)	34
Figura 3. Los perfiles de H ₂ -TPR de a) CuFe-c600 y b) CuFe/Al ₂ O ₃ -c600, Cu/Al ₂ O ₃ -c600 y Fe/Al ₂ O ₃ -c600 soportaron muestras.	36
Figura 4. Difracción de rayos X de a) muestras de CuFe-c600 y CuFe-rT y b) muestras de CuFe/Al ₂ O ₃ -c600 y CuFe/Al ₂ O ₃ -rT reducido a diferentes temperaturas (de T= 200 a 600 °C)	38
Figura 5. Tamaño de cristalito para las diferentes especies de cobre y hierro determinadas por DRX de CuFe-prec, CuFe-cT y CuFe-rT.	41
Figura 6. Caracterización de CuFe-r600. a) Micrografía HRTEM. b) Micrografía HRTEM con distancias interplanares marcadas.	43
Figura 7. Caracterización de CuFe/Al ₂ O ₃ -r600. a) b) Micrografía HRTEM c) SAED obtenido de la zona indicada en b)	44
Figura 8. Espectro XPS survey del catalizador CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido mediante síntesis de impregnación (a) y espectros de alta resolución correspondientes a las señales del O 1s (b), Cu 2p _{3/2} (c) y Fe 2p (d)	45
Figura 9. Aproximación a TGA: a) Oxidación prec de CuFe, b) Reducción de CuFe-c600.	53
Figura 10. Clave dicotómica para la identificación de la especie <i>Rosa Chinensis Jacq</i>	56
Figura 11. Guía visual para la elección la especie <i>Rosa chinensis jacq</i> a) flor fresca vista lateral, b) flor fresca vista superior, c) pétalo fresco cara cóncava, d) pétalo fresco cara convexa, e) pétalo envejecido cara cóncava, f) pétalo envejecido cara convexa.	57

Figura	Página
Figura 12. FTIR de los pétalos de <i>rosa chinensis jacq</i> a) frescos y b) envejecido en laboratorio	58
Figura 13. Estructuras de las moléculas de mayor abundancia en extractos de <i>rosa chinensis jacq</i> a) ácido galico, b) quercetina, c) kaempferol.	60
Figura 14. Cromatograma de HPLC para los extractos de pétalos de rosa envejecidos en laboratorio a distintas temperaturas y solventes.	60
Figura 15. Difracción de rayos X de los catalizadores vedes utilizando extracto de pétalos de <i>Rosa Chinenensis Jacq</i> a temperatura ambiente con distintas atmosferas de secado (convencional: aire; inerte: N ₂) a 110 °C.	62
Figura 16. Caracterización de CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido por síntesis verde utilizando H ₂ O como solvente para el extracto de pétalos de rosa envejecidos a) b) Micrografía HRTEM c) SAED	64
Figura 17. Caracterización de CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido por síntesis verde utilizando la mezcla 1:1 EtOH:H ₂ O como solvente para el extracto de pétalos de rosa envejecidos a) b) Micrografía HRTEM c) SAED	65
Figura 18. Caracterización de CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido por síntesis verde utilizando EtOH como solvente para el extracto de pétalos de rosa envejecidos	66
Figura 19. Espectro XPS survey del catalizador (escaneo superficial) CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido mediante síntesis verde, utilizando H ₂ O como solvente en la extracción de los pétalos de rosa.	67
Figura 20. Espectro XPS survey del catalizador (escaneo superficial) CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido mediante síntesis verde, utilizando mezcla 1:1 H ₂ O:EtOH como solvente en la extracción de los pétalos de rosa.	68
Figura 21. Espectro XPS del catalizador CuFe/Al ₂ O ₃ obtenido mediante síntesis verde, utilizando EtOH como solvente en la extracción de los pétalos de rosa. (a) y espectros de alta resolución correspondientes a las señales del O 1s (b), Cu 2p _{3/2} (c) y Fe 2p (d).	69
Figura 22. Conversiones y rendimientos en la hidrogenación de furfural para los catalizadores bulk y soportados preparados por síntesis tradicional: CuFe-c600, CuFe-r300, CuFe-r600, CuFe/Al ₂ O ₃ -c600, CuFe/Al ₂ O ₃ -r300 y CuFe/Al ₂ O ₃ -r600 en condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, 1.0 mmol para furfural 170 °C, 4 MPa de H ₂ y 6 h.	71
Figura 23. Conversiones y rendimientos en la hidrogenación de furfural para los catalizadores CuFe/Al ₂ O ₃ obtenidos por síntesis verde en condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, 1.0 mmol para furfural 170 °C, 4 MPa de H ₂ y 6 h.	74

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de alternativas sostenibles frente a los combustibles fósiles ha impulsado la investigación en torno a la valorización de biomasa lignocelulósica como materia prima para la producción de biocombustibles y compuestos químicos de alto valor añadido [1–6]. Dentro de este contexto, el concepto de *moléculas plataforma* ha adquirido un papel central, ya que agrupa compuestos derivados de biomasa con gran versatilidad para originar bioproductos estratégicos. Entre ellos, el furfural se considera una de las moléculas más relevantes, al derivarse de la fracción hemicelulósica de residuos agroindustriales y presentar múltiples rutas de transformación hacia alcoholes, disolventes, combustibles y precursores poliméricos [7–11].

La hidrogenación selectiva de furfural a alcohol furfurílico (FA) y a derivados como 2-metilfurano (2-MF) representa una de las vías más prometedoras en el marco de biorrefinerías sustentables, tanto por la amplia aplicabilidad de los productos como por la posibilidad de sustituir procesos tradicionales poco selectivos basados en catálisis homogénea [12–14]. En este sentido, los catalizadores heterogéneos constituyen una alternativa atractiva, destacando los basados en cobre por su afinidad hacia el grupo carbonilo y los soportados en hierro por su versatilidad redox y facilidad de recuperación [15–19].

En particular, los sistemas bimetalicos Cu–Fe han demostrado propiedades sinérgicas derivadas de sus interacciones electrónicas y geométricas, lo que favorece la estabilidad de fases activas y la selectividad hacia productos deseados [20–22]. Estudios recientes han evidenciado que variables como la metodología de síntesis, la temperatura de calcinación y las condiciones de reducción determinan la formación de especies intermetálicas (Cu_xFe_y) y de óxidos tipo espinela (CuFe_2O_4), directamente responsables del desempeño catalítico en hidrogenación de furfural [23–28].

Si bien las rutas de síntesis convencionales (impregnación, coprecipitación, sol-gel) han permitido el diseño de catalizadores eficientes, existe un creciente interés en métodos sustentables, tales como la síntesis verde mediante extractos de residuos agroindustriales, que actúan simultáneamente como agentes reductores y estabilizadores, disminuyendo el uso de

reactivos tóxicos y reduciendo la huella ambiental del proceso [29–32]. Estos métodos han demostrado producir nanopartículas con mayor estabilidad y control morfológico, aunque aún se requiere profundizar en su aplicación a sistemas bimetálicos Cu–Fe.

Un aspecto crítico que permanece incomprendido es el mecanismo de formación de los catalizadores. El modelado cinético y la correlación con técnicas de caracterización *ex situ* (TGA, XRD, TPR, HRTEM, XPS) ofrecen una vía robusta para elucidar la evolución estructural de las fases activas durante la síntesis [33–37]. Sin embargo, la mayoría de los modelos existentes se han enfocado en sistemas monometálicos, dejando sin resolver la complejidad intrínseca de los catalizadores bimetálicos Cu–Fe, donde coexisten múltiples estados de oxidación y efectos redox competitivos [38,39].

En este contexto, la presente investigación se centra en el diseño y modelado de la síntesis de catalizadores Cu–Fe, tanto por métodos convencionales como por rutas verdes, con el objetivo de comprender los mecanismos de formación de las fases activas y evaluar su desempeño en la hidrogenación catalítica de furfural. El abordaje integrador propuesto pretende llenar la brecha de conocimiento existente y aportar bases para el diseño racional de catalizadores sostenibles en esquemas de biorrefinería, alineados con los principios de la química verde y la economía circular [18,19,24,32].

CAPÍTULO 2:

ANTECEDENTES

El presente capítulo ofrece una revisión exhaustiva del estado del arte. En primer lugar, se abordan los fundamentos teóricos necesarios para comprender los principios científicos que sustentan el estudio. Posteriormente, se analizan los avances más relevantes reportados en la literatura internacional. Finalmente, se discuten de manera crítica las principales contribuciones, limitaciones y vacíos de conocimiento, con el propósito de establecer la pertinencia y originalidad de la investigación doctoral aquí presentada.

2.1.Contexto general de la catálisis heterogénea.

La catálisis heterogénea constituye una piedra angular de la industria química, ya que más del 80 % de los procesos químicos se basan en transformaciones catalíticas que tienen lugar en las interfaces sólido-líquido [15]. Siendo los catalizadores metálicos ampliamente debido a su alta actividad, selectividad y reusabilidad, mientras que los sistemas bimetálicos ofrecen ventajas adicionales al aprovechar los efectos sinérgicos derivados de las modificaciones electrónicas y geométricas [16,17]. Estas características son especialmente relevantes en el contexto de la química sostenible, donde la valorización de la biomasa lignocelulósica en moléculas plataforma como el furfural y el 5-hidroximetilfurfural ha ganado atención como alternativa renovable a los recursos fósiles [18,19]. La integración de materiales catalíticos

avanzados con materias primas derivadas de la biomasa representa, por lo tanto, una dirección de investigación fundamental para permitir procesos eficientes, selectivos y respetuosos con el medio ambiente, en armonía con los principios de la química verde y la economía circular.

Entre la amplia gama de sistemas bimetálicos investigados en catálisis heterogénea, los catalizadores de cobre-hierro (Cu-Fe) han despertado un interés especial debido a su abundancia en la tierra, su baja toxicidad y sus interacciones electrónicas ajustables. La incorporación de hierro en matrices de cobre induce modificaciones en la densidad electrónica de los estados y en la coordinación superficial, lo que genera efectos sinérgicos que a menudo se traducen en una mayor actividad catalítica, estabilidad y selectividad en comparación con sus homólogos monometálicos [20,21]. Además, las aleaciones de Cu-Fe y los óxidos mixtos son capaces de estabilizar estados de oxidación intermedios ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), que desempeñan un papel crucial en las reacciones redox y en la activación de moléculas oxigenadas derivadas de la biomasa. Esta versatilidad convierte a los sistemas Cu-Fe en candidatos prometedores para las transformaciones ecológicas, en las que la rentabilidad y la sostenibilidad son tan importantes como la eficiencia catalítica.

El furfural, una molécula clave obtenida de la fracción de hemicelulosa de la biomasa lignocelulósica, sirve como compuesto modelo para estudiar los procesos de hidrogenación selectiva. Su transformación en alcohol furfúrico, 2-metilfurano (MF) y otros derivados tiene una gran relevancia industrial para la producción de resinas, disolventes y biocombustibles [22,23,40]. En este contexto, los catalizadores de Cu-Fe han demostrado capacidades únicas para controlar los modos de adsorción del furfural, donde el cobre interactúa preferentemente con el grupo carbonilo, mientras que la presencia de hierro puede modificar el entorno electrónico y generar sitios adicionales de ácido de Lewis. Estas características estructurales y

electrónicas mejoran la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O, al tiempo que suprimen la hidrogenación indeseada del anillo, en consonancia con los principios de la economía de átomos y la catálisis sostenible. Por lo tanto, el sistema Cu-Fe representa no solo una alternativa rentable a los metales nobles, sino también una plataforma rica en mecanismos para investigar las relaciones entre la estructura y la reactividad en la valorización de la biomasa.

2.2. Hidrogenación catalítica de Furfural.

La hidrogenación del furfural implica múltiples vías de reacción que compiten entre sí y que dependen en gran medida de la naturaleza de la superficie del catalizador y de las condiciones de reacción. La vía principal es la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo (C=O), que produce alcohol furfurílico (FA), un intermediario clave para resinas, adhesivos y productos químicos finos. Alternativamente, la hidrogenólisis adicional del FA puede conducir a la formación de 2-metilfurano (2-MF), un compuesto con un potencial significativo como aditivo para biocombustibles debido a su alta densidad energética y sus propiedades de combustión favorables (Yan et al., 2014). Otras reacciones secundarias son la descarbonilación a furano y la hidrogenación del anillo a alcohol tetrahidrofurfurílico, procesos que suelen reducir la selectividad hacia los productos deseados.

Los catalizadores basados en cobre son ampliamente reconocidos por su capacidad para hidrogenar selectivamente el enlace C=O, al tiempo que minimizan la hidrogenación del anillo aromático [22]. La incorporación de hierro en las matrices de cobre modifica aún más el rendimiento catalítico al introducir perturbaciones electrónicas y crear sitios adicionales de ácido de Lewis. Estos sitios facilitan la activación de grupos funcionales oxigenados y estabilizan los intermedios de reacción, lo que puede mejorar la selectividad hacia el alcohol

furfurílico al tiempo que permite una hidrogenólisis controlada a 2-MF en condiciones optimizadas [13]. Además, la presencia de Fe puede alterar la morfología de la superficie y promover interacciones sinérgicas en la interfaz Cu-Fe, donde los cambios en la densidad de carga y el entorno de coordinación están directamente relacionados con la mejora de la eficiencia catalítica en las transformaciones derivadas de la biomasa.

La hidrogenación del furfural representa una reacción de referencia en la valorización de la biomasa debido tanto a su complejidad mecánica como a sus aplicaciones industriales directas. El furfural se produce a escala de millones de toneladas al año a partir de residuos hemicelulósicos, lo que lo convierte en una de las moléculas plataforma derivadas de la biomasa más abundantes [24]. La capacidad de transformar selectivamente el furfural en alcohol furfurílico o 2-metilfurano tiene un impacto directo en la producción de materiales de alta demanda, como polímeros, resinas, disolventes y biocombustibles. Desde una perspectiva industrial, el desarrollo de sistemas catalíticos rentables y sostenibles, como los basados en metales abundantes en la tierra como el cobre y el hierro, es esencial para reducir la dependencia de los metales preciosos y alinearse con los principios de la química verde. En consecuencia, los estudios sobre la hidrogenación del furfural con catalizadores de Cu-Fe no solo contribuyen a obtener conocimientos fundamentales sobre la catálisis, sino que también abordan necesidades tecnológicas apremiantes en la utilización de recursos renovables.

2.3. Síntesis de catalizadores.

La preparación de catalizadores CuFe soportados en Al_2O_3 se ha abordado mediante diversas metodologías que influyen considerablemente en sus propiedades fisicoquímicas y su actividad catalítica. Antes de abordar los protocolos de síntesis específicos, es esencial destacar

que parámetros como la química de los precursores, el tratamiento térmico y la elección de agentes reductores o estabilizadores determinan directamente la dispersión, el tamaño de las partículas, el estado de oxidación y las interacciones entre el metal y el soporte del catalizador final. Estos factores determinan en última instancia la eficiencia y la selectividad del catalizador en las reacciones de valorización de la biomasa. En este contexto, en las siguientes subsecciones se analizan las estrategias de síntesis convencionales más utilizadas, incluidos los métodos de impregnación, sol-gel e hidrotérmico y la síntesis verde, que sirven de base tanto para los enfoques tradicionales como para los ecológicos de la preparación de catalizadores.

2.3.1. Metodología de síntesis convencionales para catalizadores.

Los catalizadores de CuFe/Al₂O₃ se preparan típicamente mediante impregnación via húmeda, coprecipitación o deposición sol-gel, en las que se introducen sales precursoras de cobre y hierro sobre un soporte catalítico de gran área superficial, como la alúmina. Los métodos de impregnación (humedad incipiente o exceso de solución) son los más utilizados debido a su simplicidad y escalabilidad, permitiendo la deposición controlada de sales de Cu²⁺ y Fe³⁺, seguida de secado, calcinación y reducción bajo hidrógeno para generar fases activas de Cu-Fe dispersas sobre Al₂O₃ [25,27]. Alternativamente, los métodos de coprecipitación y sol-gel promueven una distribución más homogénea de las especies de Cu y Fe en la alúmina, lo que a menudo resulta en óxidos mixtos o fases CuFe₂O₄ de tipo espinela que, tras la reducción, generan sitios interfaciales íntimos Cu⁰-FeO_x con un rendimiento catalítico mejorado [13,17,28].

2.3.2. Síntesis verde de catalizadores utilizando extractos de flores.

Los recientes avances en catálisis sostenible han introducido la metodología de síntesis mediante extractos de plantas y flores como alternativas ambientalmente benignas a las rutas químicas convencionales. En este enfoque, los extractos acuosos que contienen flavonoides, polifenoles, terpenoides y otros fitoquímicos actúan simultáneamente como agentes reductores y estabilizadores, reemplazando solventes tóxicos y reductores químicos. La metodología generalmente implica mezclar sales precursoras en soluciones acuosas de Cu^{2+} y Fe^{3+} con extractos de flores a temperatura y pH controlados, seguidas de la deposición sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante impregnación o adsorción-secado. En donde se reducen y son estabilizadas por los residuos orgánicos, las interfaces Cu-Fe. Diversos estudios han demostrado que estas síntesis bio-asistidas no solo minimizan el impacto ambiental, sino que también producen nanopartículas de menor tamaño, distribución más estrecha y mayor estabilidad gracias a las interacciones orgánico-inorgánicas [29–32]. En el caso específico de $\text{CuFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el uso de extractos de flores permite la generación de sitios bimetalicos nanoestructurados con un comportamiento redox mejorado, lo que aumenta la actividad en las reacciones de hidrogenación derivadas de biomasa.

2.4. Catalizadores $\text{CuFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la hidrogenación de furfural.

El estudio de los catalizadores metálicos de Cu-Fe en la hidrogenación del furfural requiere una perspectiva integrada que abarque tanto su preparación como su evolución estructural en diferentes condiciones de activación. Las referencias basadas en rutas de síntesis tradicionales ya sean en bulk o soportadas, proporcionan información valiosa sobre cómo la química de los precursores y las interacciones entre el metal y el soporte determinan la

distribución de los sitios activos. Igualmente, importante es la influencia de las temperaturas de calcinación y reducción, que dictan el equilibrio del estado de oxidación y la estabilización de las especies interfaciales de Cu-Fe directamente responsables del rendimiento catalítico. Por último, los análisis comparativos con otros sistemas bimetalicos, como el Pd-Fe o el Ni-Cu, ponen de relieve las ventajas y limitaciones de los catalizadores de Cu-Fe, situándolos como una alternativa rentable y selectiva para la valorización de la biomasa en el ámbito más amplio de la catálisis heterogénea.

Los catalizadores de Cu-Fe se han investigado ampliamente, tanto bulk (sin soporte catalítico), así como soportados, empleando las distintas rutas ya mencionadas. Los óxidos de tipo espinela de CuFe_2O_4 en bulk, generados mediante coprecipitación y calcinación, pueden reducirse bajo hidrógeno para producir fases mixtas de $\text{Cu}^0\text{-Fe}^0/\text{FeO}_x$ con actividad significativa en la hidrogenación del furfural [13]. Los catalizadores soportados, en particular los de $\text{CuFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y CuFe/SiO_2 , presentan una mayor dispersión y densidad de sitios interfaciales, lo que mejora tanto la conversión como la selectividad en comparación con los óxidos en masa [22,41]. Estos estudios demuestran que la vía de síntesis y el grado de interacción metal-soporte definen críticamente la arquitectura catalítica y, en consecuencia, el rendimiento de la hidrogenación.

Aunque los sistemas CuFe son atractivos debido a su abundancia en la tierra, baja toxicidad, en comparación con otros catalizadores bimetalicos, hay que analizar en perspectiva de su actividad catalítica. Los catalizadores de Pd-Fe muestran una actividad de hidrogenación superior en condiciones suaves debido a la reactividad intrínseca del Pd, pero el costo y la escasez limitan la aplicación a gran escala [42]. Los catalizadores Ni-Cu, por otro lado, exhiben una hidrogenólisis mejorada y tendencias de apertura de anillo, lo que a menudo conduce a una

sobrerreducción o formación de productos no deseados [43]. Por el contrario, los catalizadores Cu–Fe favorecen la hidrogenación selectiva de C=O sobre la hidrogenación de anillo, logrando una alta selectividad hacia el alcohol furfurílico, especialmente cuando se aplican protocolos optimizados de síntesis y activación [41]. Este equilibrio entre actividad, selectividad y sostenibilidad posiciona al Cu–Fe como uno de los sistemas no nobles más prometedores para la mejora de moléculas de plataforma derivadas de biomasa.

El análisis de las metodologías de síntesis (2.3) y sus aplicaciones catalíticas en la hidrogenación de furfural (2.4) destacan el papel central de las propiedades estructurales y electrónicas en la determinación de la actividad y la selectividad de los catalizadores bimetalicos de Cu-Fe. Sin embargo, aún es limitada la comprensión más profunda de cómo se forman estas fases activas durante las etapas de calcinación y reducción. En este contexto, el modelado cinético y los estudios del mecanismo de formación emergen como herramientas esenciales para conectar las condiciones de síntesis con la evolución de las fases cristalinas, los estados oxido-reducción y los sitios interfaciales. Por lo tanto, la siguiente sección aborda el estado actual del modelado de la formación de catalizadores.

2.5. Mecanismo de formación de catalizadores.

El modelado cinético se ha convertido en una herramienta indispensable para comprender los complejos fenómenos fisicoquímicos involucrados en la síntesis de catalizadores. Los enfoques convencionales describen la dinámica de nucleación, crecimiento y sinterización utilizando modelos de balance de población, ecuaciones de tipo Arrhenius adaptada a transformaciones de estado sólido [33,44,45]. Estos modelos permiten predecir la evolución de los estados de oxidación y el efecto de los perfiles térmicos en la composición de las fases. Sin

embargo, la mayoría de los modelos reportados se han desarrollado para sistemas monometálicos Cu/Al₂O₃ [34] donde los mecanismos de descomposición y reducción de precursores están descritos. Extender estos marcos a sistemas multicomponentes sigue siendo un desafío debido a la complejidad adicional introducida por los efectos sinérgicos, las interacciones interfaciales y la dinámica redox competitiva.

La caracterización experimental desempeña un papel fundamental en la validación de modelos cinéticos y la elucidación de los mecanismos de formación de catalizadores. El análisis termogravimétrico (TGA) proporciona información directa sobre la descomposición de precursores y los perfiles de pérdida de masa asociados con la hidratación, la descomposición de nitratos o la eliminación de ligandos orgánicos [35,38]. La difracción de rayos X (XRD) permite la identificación de fases cristalinas y el seguimiento de la formación de espinelas o aleaciones durante la calcinación, así como la evolución del tamaño de los cristalitos bajo diversos tratamientos térmicos [36]. Por otro lado, la reducción programada por temperatura (TPR) revela patrones de reducción y la transformación secuencial de óxidos mixtos en fases metálicas o parcialmente reducidas, correlacionando así los picos de reducción con entornos específicos de Cu y Fe [39]. La combinación de estas técnicas no solo respalda las interpretaciones del mecanismo, sino que también ofrece validación experimental para obtener los modelos cinéticos de formación de catalizadores.

En resumen, si bien los modelos cinéticos y los estudios de caracterización han aportado información valiosa sobre la formación de catalizadores monometálicos, su aplicación a sistemas bimetálicos de Cu-Fe aún está poco desarrollada. La complejidad asociada a los múltiples estados de oxidación, los intermedios de tipo espinela y los equilibrios redox dinámicos no se capta plenamente en los enfoques existentes. Esta limitación impide establecer

correlaciones predictivas entre los parámetros de síntesis, la evolución de la fase activa y el rendimiento catalítico. Por consiguiente, abordar esta brecha de conocimiento mediante el desarrollo de modelos cinéticos específicos y estudios del mecanismo de formación integrados es esencial para avanzar en el diseño de catalizadores bimetalicos de Cu-Fe. Esta necesidad insatisfecha enmarca el problema de investigación del presente trabajo y justifica los objetivos propuestos en los siguientes capítulos.

2.6. Brechas de conocimiento e impacto del proyecto

La creciente demanda de procesos catalíticos sostenibles ha posicionado la valorización de la biomasa como un área de investigación clave para la producción de combustibles renovables y productos químicos de alto valor añadido. Entre las moléculas plataforma derivadas de la biomasa lignocelulósica, el furfural destaca por su abundancia y versátiles rutas de transformación. Los catalizadores de cobre-hierro (Cu-Fe) soportados en alúmina se han convertido en alternativas prometedoras a los metales nobles para la hidrogenación selectiva del furfural, gracias a su abundancia en la tierra, baja toxicidad y propiedades sus propiedades redox. Sin embargo, el rendimiento de estos catalizadores depende en gran medida de su método de síntesis, los tratamientos de calcinación/reducción y la estabilización de los sitios interfaciales Cu-Fe. Si bien se han explorado metodologías de síntesis convencionales y ecológicas (síntesis verde), los mecanismos fundamentales que rigen la formación de fases activas siguen siendo poco conocidos. Los modelos cinéticos actuales abordan principalmente sistemas monometálicos, ignorando la complejidad introducida por los múltiples estados de oxidación, los intermediarios de espinela y las sinergias redox características de los catalizadores Cu-Fe. Esta falta de comprensión del mecanismo y modelado predictivo dificulta la optimización de los parámetros de síntesis y el diseño de catalizadores altamente selectivos

y estables para la hidrogenación del furfural. Por lo tanto, superar esta brecha de conocimiento es esencial para avanzar en el desarrollo de tecnologías catalíticas rentables y sostenibles, alineadas con los principios de la química verde y la economía circular.

CAPÍTULO 3:

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

3.1. Hipótesis

Se puede analizar la ruta de formación de los catalizadores bimetalicos por síntesis convencional a través de un modelo cinético estructural.

Se pueden obtener catalizadores bimetalicos por síntesis verde empleando extractos de un residuo agroindustrial (pétalos de rosa envejecidos).

Los catalizadores bimetalicos por síntesis verde son competitivos con los obtenidos por síntesis convencional en la reacción de hidrogenación catalítica de la molécula de furfural derivada de la biomasa.

3.2. Objetivos

Obtener el modelo cinético de formación del catalizador bimetalico activo de cobre hierro soportado en alúmina comercial por síntesis convencional, así mismo obtener el mismo catalizador por síntesis verde y emplearlos en la hidrogenación catalítica de molécula derivada de la biomasa.

3.2.1. Objetivos específicos

- Obtener los catalizadores CuFe/ γ -Al₂O₃ por síntesis convencional y síntesis verde.
- Obtener la cinética de formación del catalizador CuFe/ γ -Al₂O₃ por síntesis convencional usando TGA, XRD y TPR para comprobar si es posible obtener el catalizador bimetalico y comprender su mecanismo de formación
- Caracterizar los diferentes catalizadores mediante caracterización microestructural entre otras.
- Realizar pruebas de desempeño catalítico de los catalizadores CuFe/ γ -Al₂O₃ en la reacción hidrogenación de furfural.

3.3. Aportación científica

- Describir el modelo (o ruta) de formación del catalizador CuFe/ γ -Al₂O₃ mediante síntesis convencional.
- Sintetizar los catalizadores bimetalicos CuFe/ γ -Al₂O₃ mediante síntesis verde usando como reductor y estabilizador los extractos de rosas rojas.
- Ampliar los conocimientos de la biomasa, utilizando catalizadores bimetalicos en la reacción de hidrogenación catalítica de la molécula de furfural derivada de la biomasa.

CAPÍTULO 4:

MATERIALES Y MÉTODOS

Se adquirieron reactivos de alta pureza para el estudio, incluyendo cloruro de cobre (II) dihidratado (reactivo ACS, $\geq 99,0\%$), nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\geq 99,95\%$ en base a metales traza), y cloruro de hierro (II) anhidro ($99,99\%$ en base a metales traza), todos suministrados por Aldrich. La alúmina comercial utilizada se obtuvo de SASOL CATALOX SBa-200.

4.1. Síntesis convencional

4.1.1. Preparación de CuFe-bulk

Las sales precursoras se pesaron para obtener la relación Cu:Fe 3:1 másica y se agregaron a una solución acuosa bajo agitación constante durante una hora a temperatura ambiente y se cubrió el sistema de reacción. Posteriormente, la solución acuosa se precalentó bajo agitación aumentando lentamente desde temperatura ambiente a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una placa calefactora hasta su evaporación. Posteriormente se calentó a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante tres horas en estufa de secado, se maceró y se calcinó de 120 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora, finalmente, el catalizador se hidrógeno de 200 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora, flujo de mezcla 30% equilibrio hidrógeno-nitrógeno a 30 ml/min .

4.1.2. Preparación del catalizador CuFe soportado sobre alúmina comercial



Las sales se pesaron para obtener la relación Cu:Fe 3:1 másica, al 10% soportadas sobre alúmina comercial, y se agregaron a una solución acuosa en agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente y se cubrió el sistema de reacción. la solución acuosa se precalentó bajo agitación aumentando lentamente desde temperatura ambiente a 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100 °C en una placa calefactora hasta su evaporación. Posteriormente se calentó a 120 °C durante tres horas en estufa de secado, se maceró y se calcinó de 120 a 600 °C con una rampa de 1 °C/min durante una hora, finalmente, el catalizador se hidrogenó de 200 a 600 °C con una rampa de 2 °C/min por una hora, flujo de mezcla 30% hidrógeno-balance nitrógeno a 30 ml/min.

4.2. Síntesis verde

4.2.1. Preparación del extracto de los pétalos *de Rosa Chinensis Jacq*

Las rosas frescas (*Rosa chinensis Jacq*) se recolectaron en un distribuidor local de flores ubicada en Monterrey, Nuevo León (25.67412,-100.33217), dentro de la selección de pétalos se descartó el tallo, panículos, cáliz, espinas y primeras capas de pétalos que presentaban alguna alteración física propia de la manipulación, se seleccionaron únicamente los pétalos de las rosas con apariencia homogénea los cuales fueron sometidos a un proceso de envejecimiento controlado en laboratorio, llevado a cabo en un horno convencional a una temperatura de 60 °C durante un período de 24 h. Una vez completado este proceso, se almacenaron a una temperatura de 4 °C en un refrigerador para su posterior utilización en la investigación.

Para la obtención del extracto de pétalos de *Rosa Chinensis Jacq*, los pétalos seleccionados y envejecidos previamente se redujeron a un tamaño de malla #30 y #35 (0.5 a 0.55 mm) mediante trituración en un molino de alimentos KRUPS® de 120 V, 60 Hz y 175 W. Siguiendo así, se realizaron seis extracciones en total, en cada una de las cuales se emplearon 10 g de pétalos triturados, que se depositaron en un matraz de tres bocas de 500 ml conteniendo 400 ml de solvente, variando entre agua, una solución 1:1 de agua y etanol, y etanol puro. Posteriormente, se procedió a agitar la solución durante 30 minutos a temperatura ambiente y 50 °C, para este último se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez que ambos extractos se encontraban a temperatura ambiente, se procedió a filtrar a vacío utilizando papel de filtro Whatman #41. El filtrado obtenido se recolectó y almacenó en refrigeración a 4 °C para su posterior uso en la síntesis del catalizador y caracterización mediante HPLC.

4.2.2. Preparación de CuFe soportado sobre alúmina comercial Al₂O₃

Del mismo modo que la síntesis convencional, las sales se pesaron para obtener la relación másica Cu:Fe 3:1, al 10% soportadas sobre alúmina comercial. Inicialmente, en un matraz de 3 bocas de 500 ml, se añadieron 100 ml de FeCl₂, luego se agregaron 15 ml de extracto de pétalos de *Rosa Chinensis Jacq* y se agitó durante 30 min para obtener una solución homogénea. Posteriormente, se agregaron gota a gota 100 ml de una solución de la sal precursora de cobre CuCl₂·2H₂O junto con 15 ml de extracto de rosas, y finalmente se agregaron 4.3 g de γ-alúmina comercial, el sistema se agito constantemente a 1000 rpm a temperatura ambiente durante 24 h. El sólido obtenido se filtró y se lavó con etanol y agua destilada tres veces con el fin de eliminar el extracto residual. Por último, se dividió la masa resultante en dos muestras, las cuales se

secaron una en horno convencional por 24 h a 110 °C y la segunda con las mismas condiciones agregando una atmósfera inerte con flujo de nitrógeno 30 ml/min.

4.3. Técnicas de caracterización para los distintos materiales empleados

4.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Para elucidar los componentes del extracto de pétalos de rosa se preparó el estándar analíticos de ácido gálico ($t_{\text{ret}}=27$ min), quercetina ($t_{\text{ret}}=37.77$ min) y kempferol ($t_{\text{ret}}=40$ min), así como una dilución al 5% del extracto de pétalos de rosa, todas las soluciones fueron en alcohol etílico y se empleó la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés), cual se llevó a cabo en el equipo YL9900 LC/ MS YL Instrument Co. LTD, donde se desarrolló el método de separación en el cual se utilizó la columna C-18 (200 x 4.6 mm), fases móviles de Acetonitrilo y agua 1% ácido fórmico, a una temperatura de 28 °C, presión de trabajo a 1,680 psi, tiempo de ejecución del método de 50 min, y utilizando el detector de UV-Vis a una longitud de onda de 240 nm.

4.3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), se utilizó para la identificación de grupos funcionales en los catalizadores, este análisis fue realizado a en el rango infrarrojo medio de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , en el equipo Spectrum 100 Optica, de la marca Perkin- Elmer, el cual tenía adaptada una celda ATR con 50 exploraciones en una resolución de 4 cm^{-1} .

4.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento de la oxidación y reducción se determinó por análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA, por sus siglas en inglés) utilizando un instrumento TA (modelo SDT 2960, serie 2960-172). Las condiciones del análisis fueron desde la temperatura ambiente hasta 600 °C en una rampa de 10 °C/min y en una atmósfera de aire extra seco para la oxidación y mezcla de hidrógeno a 6% balance nitrógeno para la reducción con un flujo constante de 50 ml/min.

4.3.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

Para el análisis de reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) se llevó a cabo en un AMI-EZ instrument, los catalizadores fueron pretratados a 600 °C durante tres horas en una atmósfera de nitrógeno, luego usando 50 mg y colocados en un tubo en U de cuarzo, con pretratamiento a 30 °C/min bajo un flujo de Ar de 25 ml/min hasta 50 °C y se mantuvo a esa temperatura durante dos minutos. El muestreador se expuso a 25 ml/min de vapor de 10% H₂/Ar y luego se calentó a 10 °C/min hasta 600 °C durante 30 min. El consumo de hidrógeno estuvo minutos en línea mediante un detector de conductividad térmica (TDC por sus siglas en inglés).

4.3.5. Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo para determinar la fase cristalina de los materiales sintetizados y el seguimiento de las fases cristalinas a distintas temperaturas, empleando un equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012. El equipo fue operado con una corriente de aceleración de 25 mA, un voltaje

de aceleración de 35 kV, una fuente de radiación correspondiente al k- del cobre de 1.5418 nm (longitud de onda). Las condiciones a las que se corrieron las pruebas fueron para ambos catalizadores: escala dos Teta (2θ), empezando en 5° y finalizando en 90° , tamaño de paso 0.020° y tiempo de paso de 4 s, temperatura 25°C

4.3.6. Microscopía electrónica de transmitancia de alta resolución (HRTEM)

El análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de transmisión marca FEI Titan G2 80-300 con voltaje de aceleración de 300 kV, con detectores acoplados para realizar, microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo claro oscuro anular (ABF-STEAM por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEAM por sus siglas en inglés) y obtener micrografías de área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés) y las muestras solidas se dispersaron en hexano, y se tomó un alícuota de $5\ \mu\text{l}$ la cual fue puesta en una rejilla tipo películas de carbono con anclaje de níquel (Lacey carbon film – Ni, 200 mesh 100 microon).

4.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis superficial de los catalizadores mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), se llevó a cabo en Physical Electronic PHI 5700 con radiación Mg $K\alpha$ no monocromática 300 W, 15 kV, 1253.6 eV con un detector multicanal. Los espectros de alta resolución se obtuvieron mediante un analizador hemisférico concéntrico en modo de energía de paso constante a 29.35 eV, con área de análisis de $720\ \mu\text{m}$ de diámetro. La energía de enlace se determinó con una precisión de $\pm 0.1\ \text{eV}$, esto tomando como referencia la

señal C 1s del carbono a 284.8 eV. La presión en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 5×10^{-6} Pa. La adquisición y análisis de datos, se empleó el software PHI ACCESS ESCA-V6.0 F, y se sustrajo un fondo de tipo Shirley de las señales registradas. Todos los espectros se analizaron utilizando curvas de tipo Gauss-Lorentz, lo cual permitió determinar con mayor precisión la energía de enlace de los niveles atómicos de los distintos elementos presentes en las muestras.

4.4. Actividad catalítica: Hidrogenación de furfural

La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo de teflón con agitador magnético, cargado con 100 mg de catalizador, 5 ml de 2-propanol y 1.0 mmol de furfural (proporción 1:50). El reactor se purgó por duplicado con He para posteriormente cargarlo con 4 MPa de H_2 a 170 °C, agitando a 440 rpm durante seis horas.

4.4.1. Seguimiento de productos de reacción mediante cromatografía de gases.

Para realizar el análisis, se introdujeron 20 μ l de o-xileno (que sirvió como estándar analítico). Se filtró una alícuota de un ml a través de un filtro de 0.22 μ m y se diluyó a cinco ml con 2-propanol, lista para el análisis por cromatografía de gases (GC) utilizando un instrumento Shimadzu GC-14B (Canby, OR, EE. UU.) con un detector de ionización de llama (FID) y una columna CP-WAX 52 CB (30 μ m, 0.25 mm, 0.25 mm). El volumen de inyección para el análisis fue de 3 μ l con una temperatura inicial de 60 °C durante un minuto y una rampa de calentamiento de 2 °C a 100 °C durante 17 min. Los tiempos de retención fueron de 2.6, 7.5, 8.3, 10.8 y 13.5 min para MF, levulinato de isopropilo (iPL), éter furfurílico de isopropilo (iPFE), FUR y FA, respectivamente.

Los valores de conversión y rendimiento de furfural se calcularon a partir de las ecuaciones 1 y 2:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{mol of FUR convertido}}{\text{mol of FUR inicial}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{mol of producto}}{\text{mol of FUR inicial}} \times 100 \quad (2)$$

CAPÍTULO 5:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Seguimiento de la formación del catalizador CuFe/Al₂O₃ obtenido por síntesis de impregnación.

5.1.1. TGA

El análisis de DTA y TGA bajo la atmósfera de aire de la muestra de CuFe-prec se muestra en la Figura 1a, donde se observaron varios eventos térmicos. El primero ocurrió entre la temperatura ambiente y los 120 °C, lo que resultó en una pérdida de peso del 12%. Esta pérdida de peso se atribuye a la pérdida de agua fisisorvida de la superficie de la muestra, una ocurrencia común en materiales porosos. En el rango de temperatura de 120 a 450 °C, se observó una pérdida de peso adicional de aproximadamente el 22%, lo que se alinea con las reacciones esperadas de la transición de CuCl₂·2H₂O a CuCl₂ y prontamente a Cu₂Cl₂O, y finalmente a CuO [37], esta progresión se corresponde con las pérdidas de masa que deberían ocurrir durante estas transformaciones, reforzando nuestra interpretación y asegurando la consistencia con los pasos posteriores y el análisis general, y de Fe(NO₃)₃·9H₂O a FeO y Fe₂O₃

[46]. Finalmente, se observa una disminución del 10% en el rango de 450 a 600 °C, asociada a la transformación final de los oxiclорuros restantes en óxidos y así como a la posible formación de especies de óxidos bimetalicos, como el CuFe_2O_4 , debido a las interacciones entre CuO y Fe_2O_3 como se informó anteriormente en este rango de temperatura [47]. Los eventos térmicos se confirmaron aún más mediante los difractogramas de DRX obtenidos para los catalizadores, como se muestra en la Figura 1a.

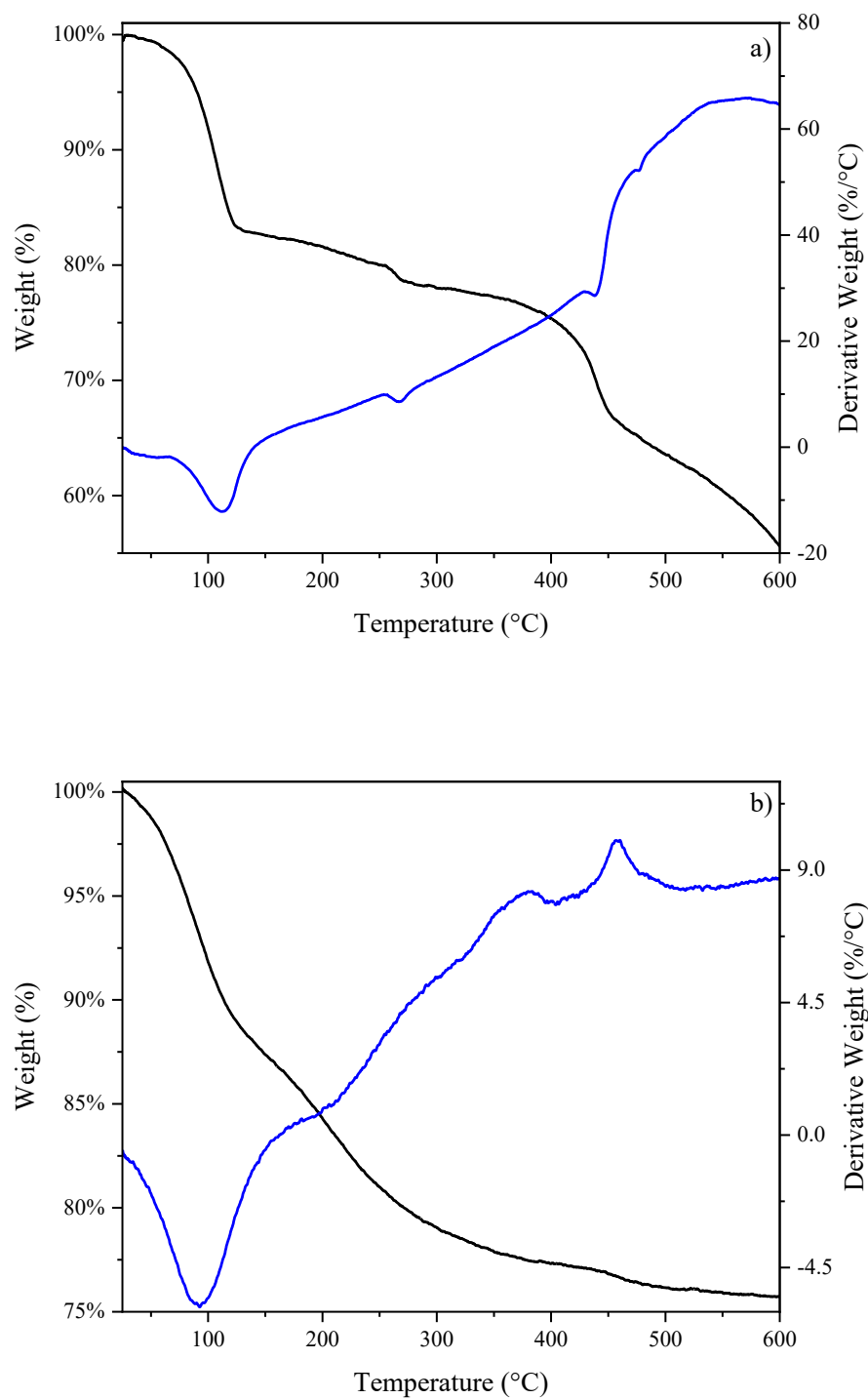


Figura 1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial de
a) Muestra de CuFe-prec y b) Muestra de CuFe/Al₂O₃-prec

El CuFe/Al₂O₃-prec (Figura 1b) muestra un evento térmico similar entre la temperatura ambiente y los 120 °C, resultando en una pérdida de peso del 12%, nuevamente asociada con agua fisiónada en la superficie de la muestra. Entre 125 y 600 °C, se registra una pérdida de peso de alrededor del 11%, asociada a diferentes procesos como la descomposición de sales precursoras, la formación y descomposición de especies de Cu₂Cl₂O, CuO, Fe₂O₃ y espinelas bimetálicas como CuFe₂O₄ y a la formación de CuAl₂O₄ [34,48] Los eventos térmicos fueron validados posteriormente por los difractogramas de XRD adquiridos para los catalizadores, se muestra en la Figura 1b.

5.1.2. XRD calcinación

La evolución de las diferentes fases cristalinas formadas tanto en condiciones de oxidación como de reducción fue seguida por XRD. Por lo tanto, los primeros ocho patrones XRD en la Figura 2.a y cuatro en la Figura 2.b (de abajo hacia arriba) son los patrones de referencia según el Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS).

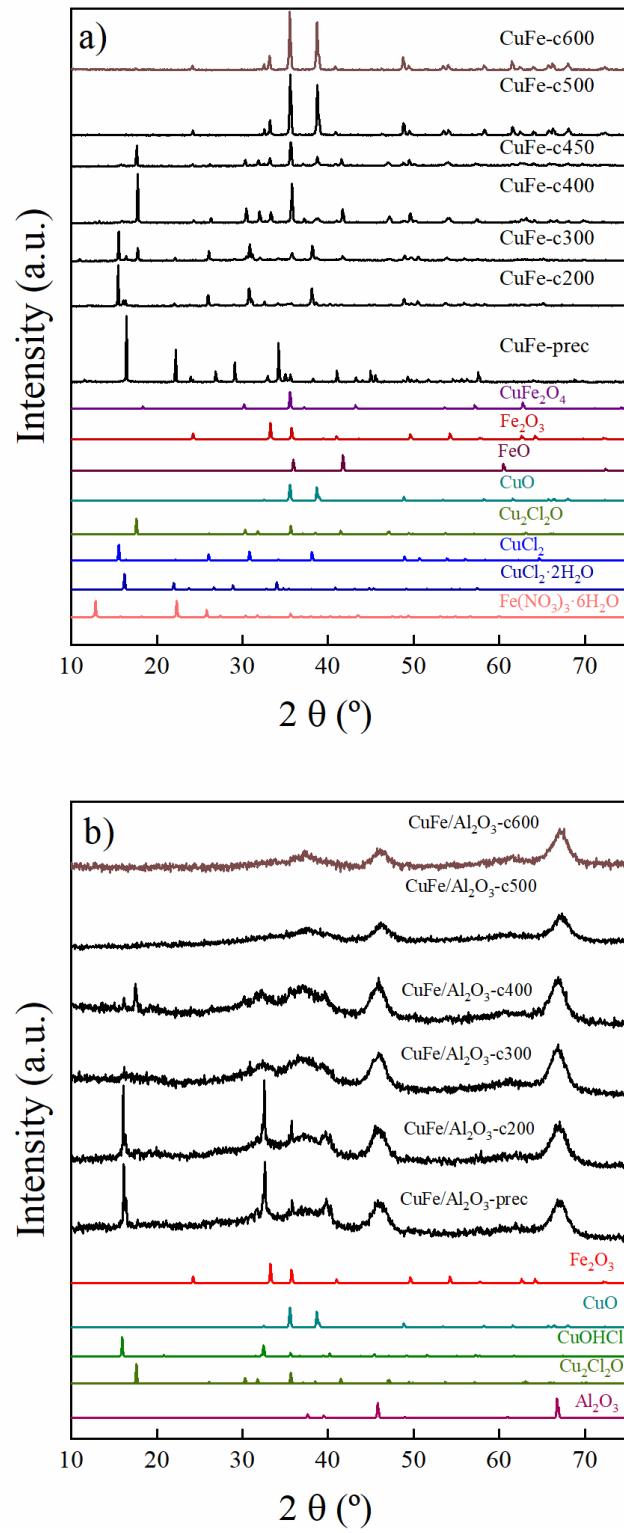


Figura 2. Difracción de rayos X de a) muestras de CuFe-prec y CuFe-cT y b) muestras de CuFe/Al₂O₃-prec y CuFe/Al₂O₃-cT en ambiente oxidante (T= 200 a 600°C)

La muestra de CuFe-prec mostró la presencia de los picos de difracción característicos para la sal precursora utilizada $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 01-088-1697). Al aumentar la temperatura, se observa claramente la pérdida de agua de esta sal para formar CuCl_2 (JCPDS N° 00-001-0185), su transformación en oxiclورو $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ (JCPDS N° 01-070-0446) para formar posteriormente CuO (JCPDS N° 00-041-0254). En cuanto a las fases férricas, es solo hasta los 300 °C, que aparecen pequeños picos de difracción como FeO (JCPDS N° 01-089-0687) y a temperaturas más altas se transforma en Fe_2O_3 (JCPDS N° 01-089-8104). A temperaturas más bajas, se espera que la sal precursora de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sufra una primera deshidratación parcial, convirtiéndose en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 96-201-8520) según lo reportado en la literatura [49–51] para evolucionar aún más a FeO . La Figura 2.a para CuFe-prec demuestra que la detección de esta sal es de baja intensidad en comparación con la de las especies de cobre. Esto se debe al hecho de que la sal precursora debe estar en forma de pequeñas partículas, lo que puede resultar en que se alcance el límite de detección de XRD.

A la temperatura máxima de tratamiento, 600 °C, la muestra CuFe-c600 sólo muestra los picos de difracción derivados de la presencia de CuO y Fe_2O_3 , aunque no se puede descartar la presencia de CuFe_2O_4 (JCPDS N° 96-901-2439) cuyo pico de difracción principal se solapa con el principal de CuO y el segundo de Fe_2O_3 .

En la Figura 2.b, el patrón de XRD de CuFe/ Al_2O_3 -prec y Cu-Fe/ Al_2O_3 -cT muestra la presencia de CuOHCl (JCPDS N° 01-074-1650) como fase de inicio. Se ha reportado que la formación de esta fase se debe a la interacción de la sal precursora $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CuO [52], que se transforma a medida que aumenta la temperatura en la siguiente fase de oxiclورو de cobre $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ (JCPDS N° 01-070-0446) a 400 °C. A temperaturas más altas, solo los picos de difracción de alúmina (JCPDS N° 01-1303) son los más notables. Se espera la presencia de

especies de óxidos, pero en forma de pequeñas partículas por debajo del límite de detección de la técnica XRD.

5.1.3. TPR

Los perfiles de TPR para CuFe-c600 (Figura 3a) mostraron un comportamiento de transición de múltiples etapas, con un primer paso de reducción a $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la reducción de CuO a Cu [53], seguido de la descomposición de CuFe_2O_4 en Cu y Fe_3O_4 a $T = 385\text{ }^{\circ}\text{C}$ [48,54], seguido de una mayor reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , Fe_3O_4 a FeO y FeO a Fe, aumentando la temperatura entre $422\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ [55,56]. Como se observa desde XRD, a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ los picos de difracción de la fase CuFe_2O_4 aún están presentes, requiriendo temperaturas más altas para su reducción [57] y, por lo tanto, responsables de la banda a temperaturas más altas.

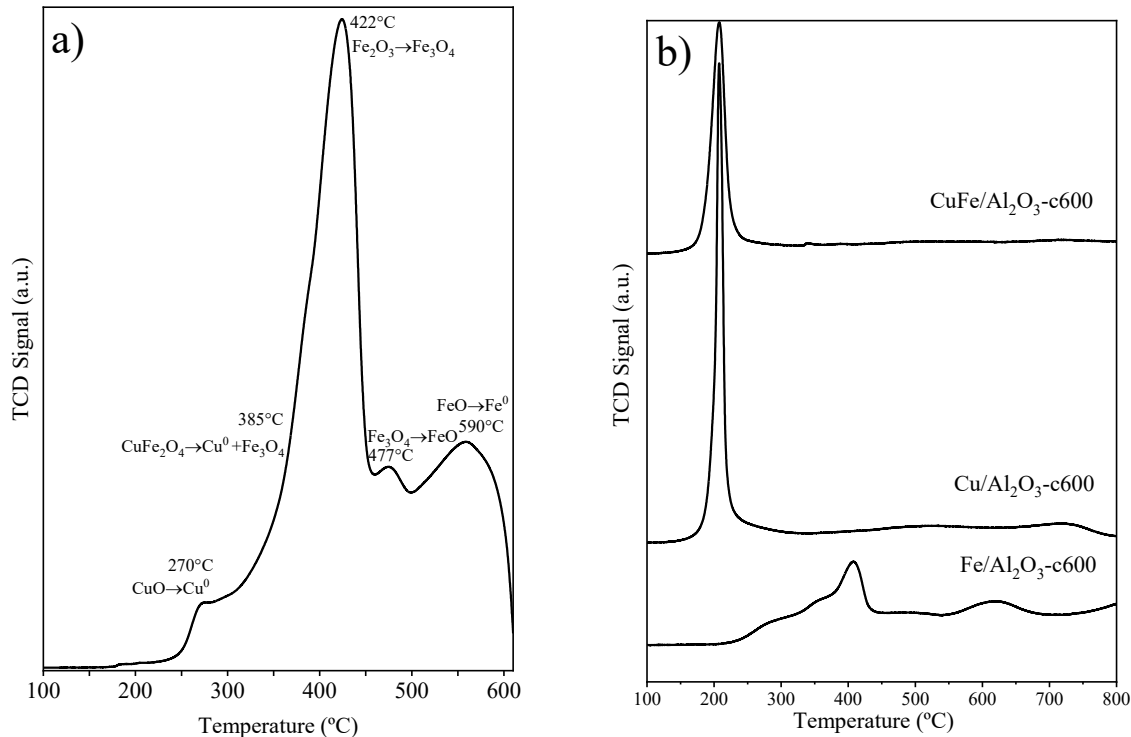


Figura 3. Los perfiles de H₂-TPR de a) CuFe-c600 y b) CuFe/Al₂O₃-c600, Cu/Al₂O₃-c600 y Fe/Al₂O₃-c600 soportaron muestras.

El perfil de TPR para la muestra de CuFe/Al₂O₃-c600 (Figura 3b) mostró un perfil similar al observado para la muestra bulk, pero cambió a temperaturas más altas. El primer paso es cercano a los 300 °C, debido a la reducción de CuO a Cu, seguido de los dos pasos de reducción de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ a Fe. El proceso de reducción a temperaturas más altas puede estar asociado a la reducción de especies de hierro y/o cobre que interactúan fuertemente con el soporte. Los eventos térmicos fueron validados por los patrones XRD adquiridos para los catalizadores, como se muestra en la Figura 4.

5.1.4. XRD Reducción

El comportamiento de la etapa de reducción en términos de fases cristalinas presentes se evaluó mediante DRX. En este sentido, la muestra de CuFe-c600 fue tratada como se describió con anterioridad a diferentes temperaturas en un flujo de H₂/N₂ y los difracto-gramas correspondientes se incluyen en la Figura 4a.

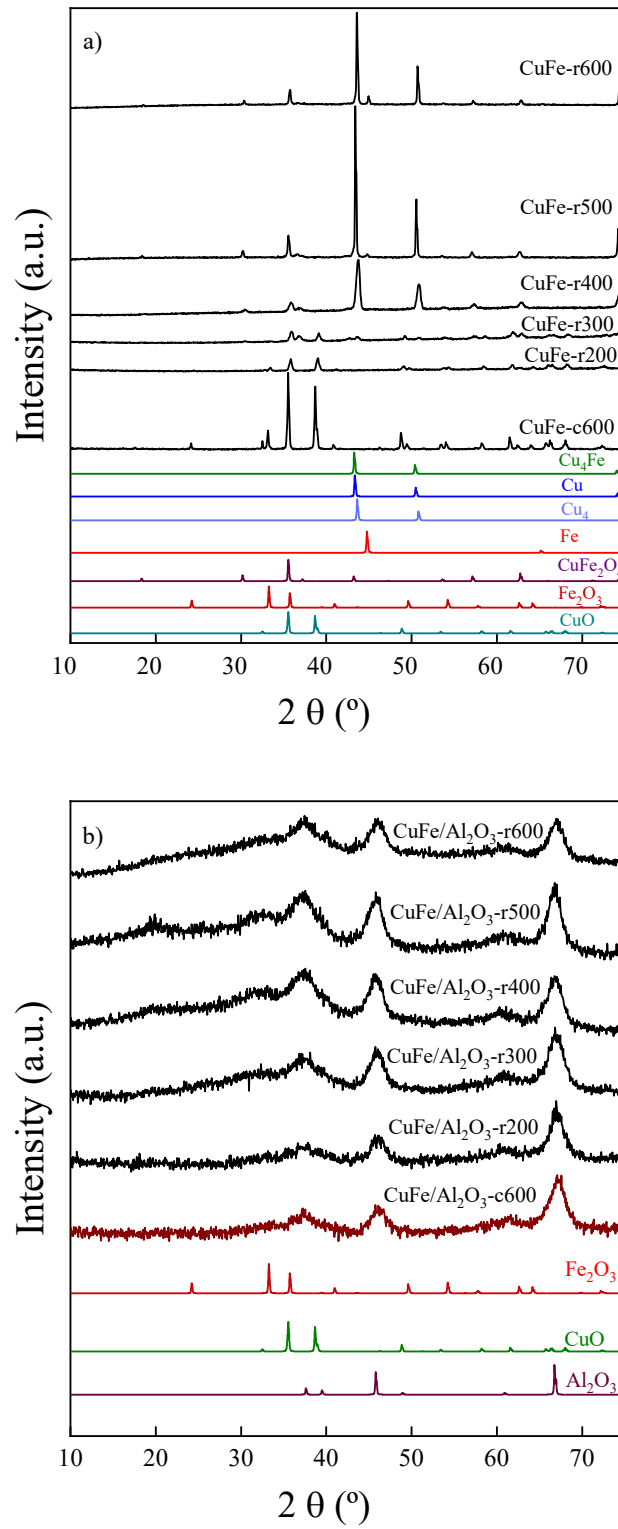


Figura 4. Difracción de rayos X de a) muestras de CuFe-c600 y CuFe-rT y b) muestras de CuFe/Al₂O₃-c600 y CuFe/Al₂O₃-rT reducido a diferentes temperaturas (de T= 200 a 600 °C)

Se observó que al aumentar la temperatura las fases iniciales CuO, Fe₂O₃ y CuFe₂O₄ (JCPDS N° 96-901-2439) se descomponen en hierro (JCPDS N° 01-087-0722) y dos fases metálicas de cobre, apareciendo la primera a 400 °C, Cu₄ (JCPDS N°96-431-3208) las cuales, al aumentar la temperatura, su parámetro reticular aumentaba y los picos de difracción se desplazaban, obteniendo la siguiente fase, Cu (JCPDS N°01-070-3039) [58], y la transformación en la fase bimetálica de Cu₄Fe (JCPDS N° 03-065-7002), sin embargo, todavía se observa CuFe₂O₄. Es importante tener en cuenta que las fases reducidas de Fe, Cu, Cu₄ y Cu₄Fe muestran una simetría cúbica centrada en las caras (fcc). Con el fin de comprender el comportamiento de la muestra bulk de CuFe, se ha seguido el tamaño medio de los cristalitas durante los cambios de temperatura y las etapas de calcinación o reducción.

En el caso de la muestra soportada (Figura 4b), CuFe/Al₂O₃-c600, solo se aprecian los picos de difracción que surgen del soporte del material.

5.1.5. Tamaño de cristalito

Para comprender mejor la formación de CuFe durante la calcinación y la reducción, hemos utilizado el análisis XRD para calcular el tamaño promedio del cristalito y sus cambios dependientes de la temperatura utilizando la ecuación de Scherrer (3), donde D es el tamaño del cristalito (Å), λ es la longitud de onda (1.5418 Å), la constante de Scherrer K (0.9) para una buena aproximación [59], β es el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM). La posible influencia de la propagación del error y otros factores que podrían contribuir al ensanchamiento de los picos, como las variaciones en la composición de las partículas, no se tuvieron en cuenta en la determinación de la FWHM. La medición se realizó en el pico de mayor intensidad dentro de cada fase, es decir: Fe(NO₃)₃·6H₂O, 22.3°; CuCl₂·2H₂O, 16.2°; CuCl₂, 15.5°; Cu₂Cl₂O,

17,6°; CuO, 38,7°; FeO, 41,7°; Fe₂O₃, 33,2°; Fe, 44,8°; CuFe₂O₄, 62,7°; Cu₄, 43,6 °: Cu, 43,3 °; Cu₄Fe, 43,2°.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Este parámetro muestra el comportamiento térmico de las diferentes fases del hierro y el cobre con el aumento de la temperatura de un sistema oxidativo a uno reductor, Figura 5 (para optimizar la claridad visual, el valor cero se hizo transparente y se mantuvo una separación uniforme de 50 nm para todos los puntos de datos), siguiendo el sistema de reacción propuesto para la formación masiva de CuFe. Se puede observar que la sal precursora del cobre sufre cambios importantes primero, con la deshidratación y la formación de especies de cloruro, que reaccionan hasta que se consumen por completo para formar óxido de cobre, mientras que la sal precursora del hierro solo se observa descomponerse para formar FeO inicialmente, que se consume a medida que aumenta la temperatura hasta que se agota y se transforma en Fe₂O₃.

Durante la etapa de reducción, se observó la formación de especies de CuO y Fe₂O₃, lo que posteriormente condujo a la creación de la especie bimetalica inicial, CuFe₂O₄. Durante todo el proceso de reducción, estas especies estuvieron presentes de manera exclusiva. La transformación continuó hasta que tanto el CuO como el Fe₂O₃ se consumieron por completo, produciendo finalmente Cu y Fe metálicos, así como el Cu₄Fe bimetalico.

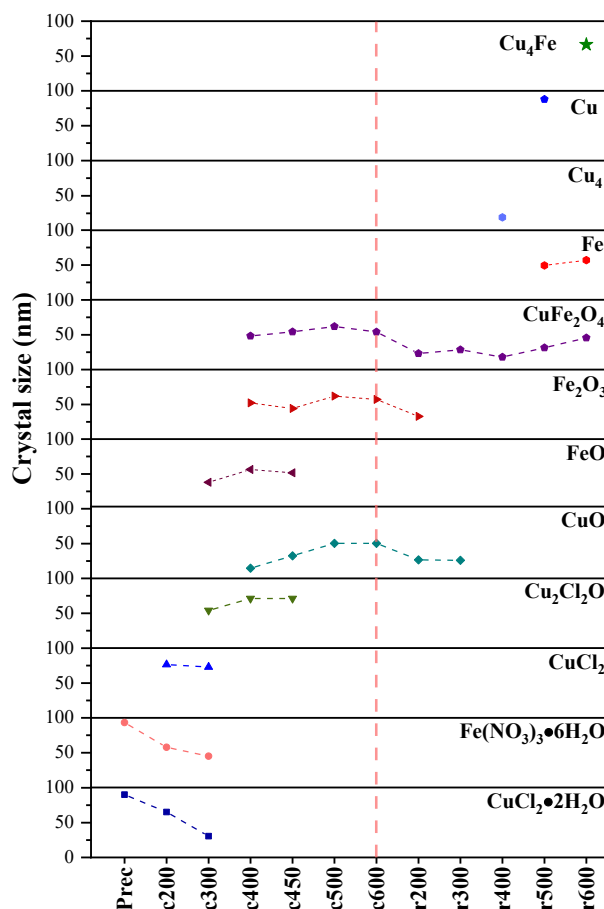


Figura 5. Tamaño de cristalito para las diferentes especies de cobre y hierro determinadas por DRX de CuFe-prec, CuFe-cT y CuFe-rT.
La línea segmentada vertical es la transición de calcinación/reducción.

El análisis del tamaño del cristalito es una herramienta útil para comprender cómo se forman o consumen las especies presentes con respecto a la temperatura y la etapa en la que se encuentran. De particular interés es la formación de la especie bimetalítica, que se encontró a una temperatura de 600 °C en la etapa de reducción. Esta fase no solo es el resultado de la reducción de CuFe_2O_4 , una espinela inversa donde los átomos de cobre y hierro ocupan sitios tetraédricos y octaédricos en una red de oxígeno en la que los átomos de cobre y hierro metálico se difunden y se fusionan, formando una fase intermetálica, sino también el resultado de la migración de átomos a través de la estructura cristalina a medida que avanza la reducción. La

reducción de CuFe_2O_4 , una espinela inversa donde los átomos de cobre y hierro ocupan sitios tetraédricos y octaédricos en una red de oxígeno en la que los átomos de cobre y hierro metálico se difunden y se unen, forma una fase intermetálica. Este proceso implica la migración de átomos a través de la estructura cristalina a medida que avanza la reducción. Otro proceso al que se atribuye esta formación es la reducción de CuFe_2O_4 . La reducción de CuFe_2O_4 de la espinela se atribuye a la susceptibilidad de los átomos de Cu^{2+} en sitios octaédricos a la reducción a Cu metálico debido a su ubicación y coordinación. Simultáneamente, el Fe^{3+} en sitios octaédricos puede reducirse a Fe metálico, y la fase resultante de Cu_4Fe se organiza en una estructura ordenada y repetitiva. [60–62]

5.1.6. HRTEM

Las micrografías de HRTEM muestran la morfología a nanoescala de los catalizadores CuFe-bulk y CuFe/ Al_2O_3 , proporcionando información sobre sus características estructurales. El análisis consiste en determinar los valores de sus distancias interplanares (ID), denotados en nanómetros (nm), y sus correspondientes índices de Miller, que indican la orientación y configuración de los planos cristalográficos dentro de la microestructura del catalizador.

Emergen mediciones significativas entre los valores de ID discernidos. En la Figura 6b, una micrografía de CuFe-r600, se observa un ID de 0.253 nm, correspondiente al plano (131) de CuFe_2O_4 (JCPDS N° 96-901-2439). Esto indica la presencia de especies bimetálicas de óxido. En otra región, un ID de 0.128 nm se alinea con el plano (202) de Cu_4Fe (JCPDS N° 03-065-7002), mientras que la detección de (022) planos pertenecientes a Cu_4 exhibe un ID de 0.127 nm (JCPDS N° 96-431-3208). Además, un ID de 0.116 nm corresponde al plano (211) de hierro metálico (JCPDS N° 01-087-0722).

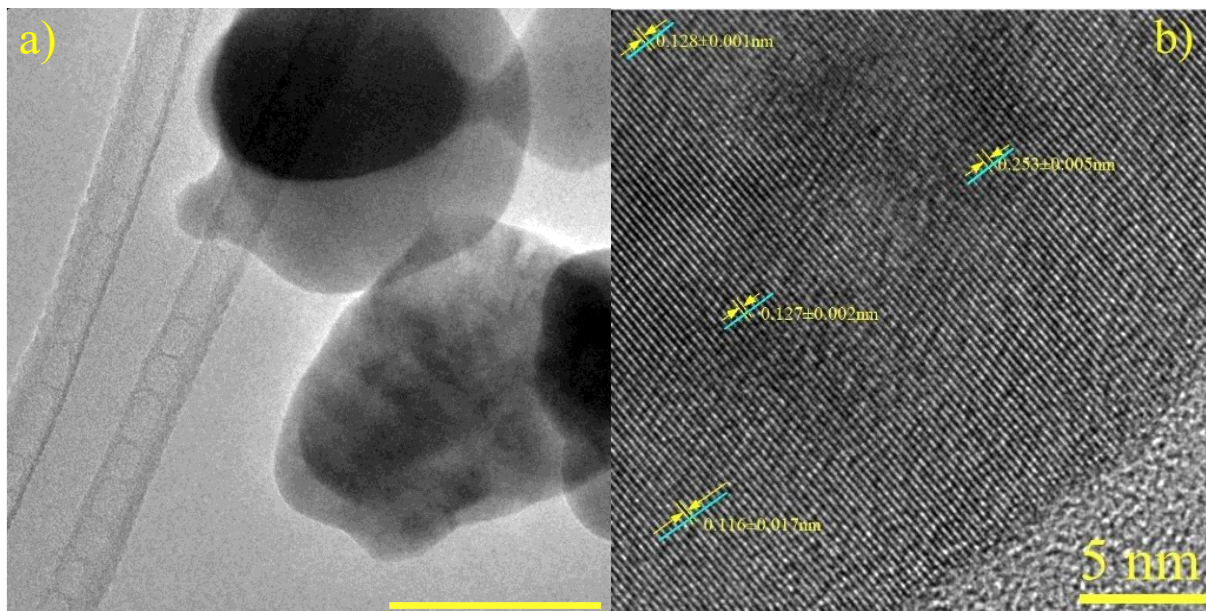


Figura 6. Caracterización de CuFe-r600. a) Micrografía HRTEM. b) Micrografía HRTEM con distancias interplanares marcadas.

La Figura 7a, muestra la micrografía de CuFe/Al₂O₃-r600, muestra las variaciones de brillo en la muestra analizada, según lo revelado por XRD y HRTEM para las muestras de CuFe/Al₂O₃-r600 y sus diferentes fases de óxido, metálicas y bimetalicas. En la Figura 7b, se determinó que el ID 0.252 nm corresponde al plano (111) de Fe₂O₃ (JCPDS N° 01-089-8104), el ID 0.213 nm corresponde al plano (200) del soporte catalítico (γ -alúmina) (JCPDS N° 01-1303), y el ID 0.208 nm corresponde al plano (111) de la especie bimetalica Cu₄Fe (JCPDS N° 03-065-7002). Esto se confirmó aún más al analizar la difracción de electrones en área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés) en la Figura 7c, que también mostró los planos (111) y (220), así como el plano (002) correspondiente a la fase metálica del cobre (JCPDS N° 96-431-3208).

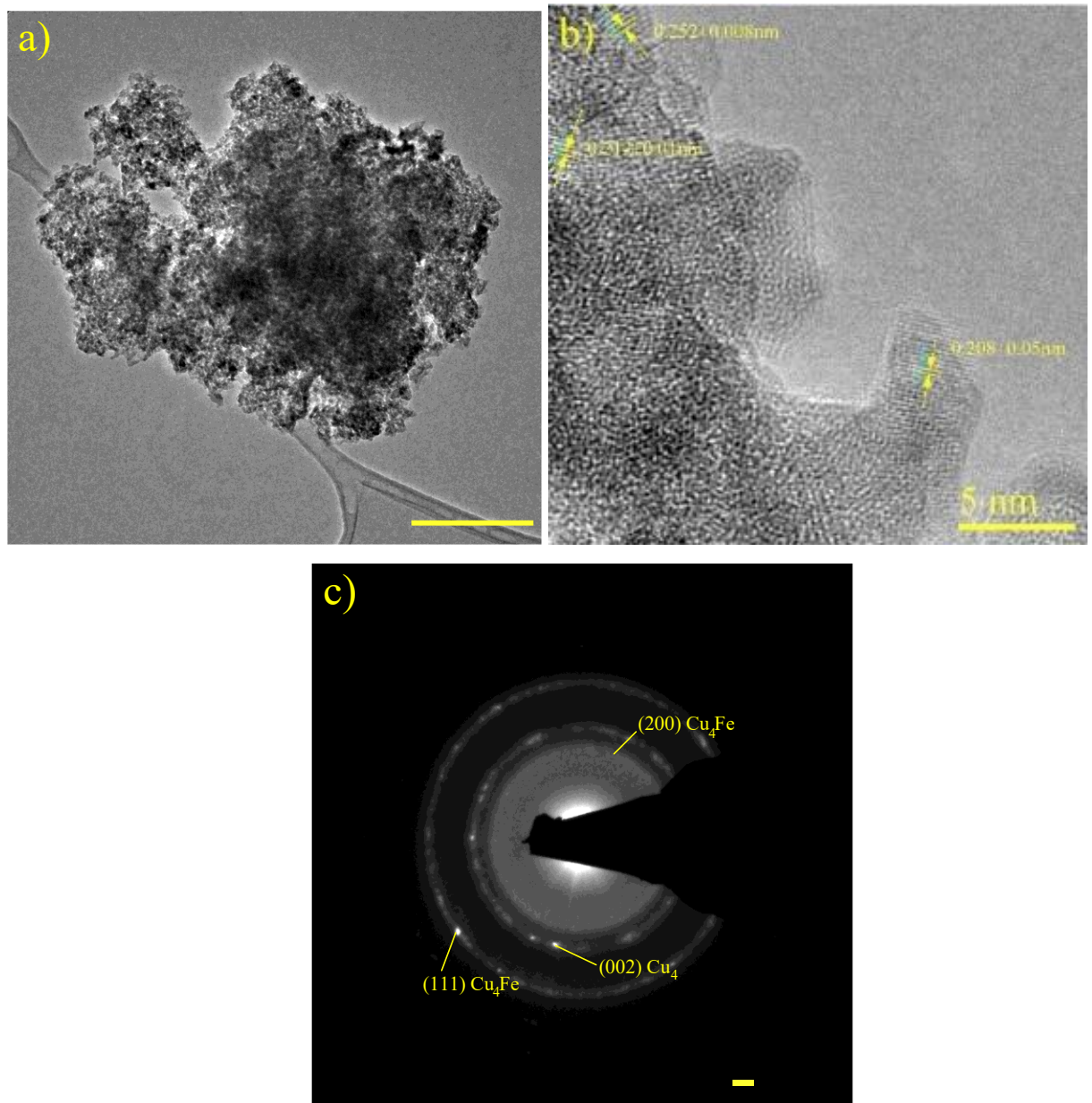


Figura 7. Caracterización de CuFe/Al₂O₃-r600. a) b) Micrografía HRTEM c) SAED obtenido de la zona indicada en b)

El análisis de las Figura 6 y Figura 7 permitió la determinación de parámetros cristalográficos, que luego se correlacionaron con análisis XRD para revelar las complejidades estructurales y la composición de fase de catalizadores bimetálicos como el CuFe. El catalizador a granel y soportado contiene fases metálicas, óxidos metálicos y estructuras bimetálicas, lo que le proporciona una amplia gama de aplicaciones potenciales.[63]

5.1.7. XPS

El análisis mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X ofrece información de la composición química y del estado de oxidación de los metales en la superficie del catalizador. La Figura 8 recoge el espectro survey y los espectros de alta resolución correspondientes a las señales del O 1s, Cu $2p_{3/2}$ y Fe 2p.

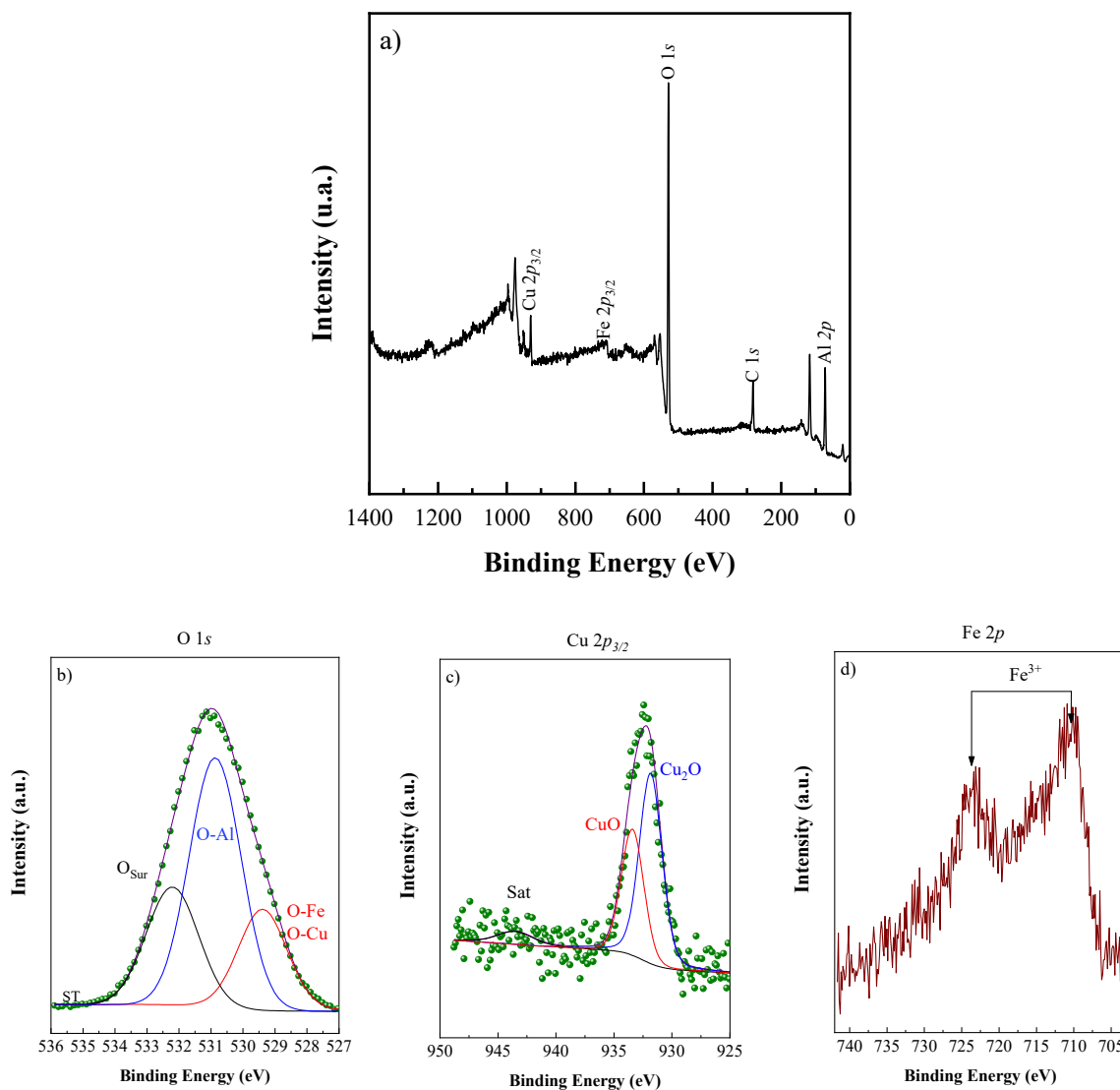


Figura 8. Espectro XPS survey del catalizador CuFe/Al₂O₃ obtenido mediante síntesis de impregnación (a) y espectros de alta resolución correspondientes a las señales del O 1s (b), Cu $2p_{3/2}$ (c) y Fe 2p (d)

El estudio de la señal del O 1s evidencia la presencia de 3 contribuciones asignadas a oxígeno en red debido a especies Fe_2O_3 y $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ (529.6 eV) [64]; oxígeno en la red de la alúmina (530.8 eV) y oxígeno superficial (O^- , OH^- 532 eV) [65]. El espectro correspondiente al Cu $2p_{3/2}$ (Figura 8c) se registró a corto tiempo de exposición para evitar la fotoreducción de las especies de cobre. Por ello, y unido a la baja concentración de cobre presente en la muestra, el espectro es muy ruidoso y con poca resolución. El análisis de la señal correspondiente a la componente Cu $2p_{3/2}$ deconvolucionada muestra claramente dos señales a 931.8 eV y 933.2 eV asociadas a especies Cu^+ y Cu^{2+} [66] respectivamente, siendo las especies de Cu^+ las que se encuentran presentes en mayor proporción en superficie. La existencia de especies Cu^{2+} queda corroborada por la presencia del satélite *shake-up* a valores más altos de energía de ligadura. Con relación a la señal de Fe 2p, al igual que en el caso del Cu, la señal es muy ruidosa y con poca resolución. Aun así, se pueden observar dos picos principales a 710.1 y 723.4 eV asociados a especies de Fe^{3+} y debidas al doblete Fe $2p_{3/2}$ y Fe $2p_{1/2}$, respectivamente. La separación entre ambas componentes es aproximadamente 13.3 eV, valor reportado en bibliografía para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) [67]. Atendiendo a la composición atómica superficial, la relación Cu/Fe es 1, mucho menor al valor nominal de 2.6. Todo ello apunta a un enriquecimiento superficial del Fe, cubriendo a las especies de cobre.

5.1.8. Análisis y dinámica en la reacción de formación de catalizadores

El proceso de formación del catalizador bimetalico se ha investigado considerando los resultados de TGA y XRD correspondientes a la muestra CuFe-bulk tratada a diferentes temperaturas y diferentes ambientes (oxidativos o de reducción), con el fin de proporcionar una descripción más precisa de la evolución del sistema a lo largo del tiempo y bajo diferentes condiciones atmosféricas. Este enfoque permitió seguir la evolución de las especies químicas a diferentes temperaturas dentro del sistema sólido, lo que lleva a la identificación de un total de 11 especies que interactúan en todo el rango de temperaturas estudiado y durante los procesos de calcinación y reducción. Resultados detallados para estas especies, etiquetadas secuencialmente como "*Si*", y sus pesos moleculares, el cálculo del peso molecular de un compuesto se logra sumando los pesos atómicos de todos los átomos constituyentes, con los pesos atómicos estándar (H = 1.008 u, O = 16.00 u, N = 14.01 u, Cl = 35.45 u, Fe = 55.85 u, Cu = 63.55 u). Estos valores fueron necesarios para la conversión de los pesos utilizados en las pruebas de TGA a moles, y se presentaron en la Tabla 1.

Este análisis es fundamental para comprender la intrincada dinámica química durante la síntesis de catalizadores bimetalicos de CuFe. Proporciona información valiosa sobre las diferentes etapas y reacciones químicas involucradas en la formación de estos materiales, además, mejorará nuestra comprensión de la preparación de catalizadores reproducibles y establecerá correlaciones críticas con factores clave como las temperaturas de calcinación y reducción, que es crucial para el diseño y optimización de la síntesis de catalizadores [68–70].

Tabla 1. Especies químicas durante la oxidación y reducción involucradas en la formación de CuFe-bulk.

Especie química	Etiqueta	Peso molecular (g/mol)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	S ₁	337.86
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	S ₂	289.83
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	S ₃	170.45
CuCl_2	S ₄	134.40
$\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$	S ₅	214.00
CuO	S ₆	79.55
FeO	S ₇	71.85
Fe_2O_3	S ₈	159.39
CuFe_2O_4	S ₉	239.24
Fe	S ₁₀	55.85
Cu	S ₁₁	63.55
Cu_4Fe	S ₁₂	310.05

Posteriormente, se identificaron las especies químicas involucradas en los procesos de calcinación y reducción mediante DRX (Figura 2.a y Figura 4a), seguido de la propuesta de las reacciones químicas que ocurren en cada rango de temperatura, desde el precursor hasta las muestras finales de CuFe reducidas a 600 °C (CuFe-r600), como se presenta en la Tabla 2. Con el fin de simplificar el sistema de reacción y facilitar un análisis exhaustivo y comprensible, se resolvió realizar el balance de las reacciones sin incorporar las especies aniónicas y catiónicas. Esta resolución, basada en los principios fundamentales de la química general, aspira a mejorar la inteligibilidad y accesibilidad de los resultados, manteniendo al mismo tiempo la integridad y precisión del análisis.

Tabla 2. Propuesta de sistema de reacción para CuFe-bulk durante la etapa de oxidación y reducción.

Etapa	Reacción propuesta en relación con DRX	Identificación
Dry Bulk→Prec	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{(s)} + 3H_2O_{(g)}$	Rx. 1
Prec→c200	$CuCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} CuCl_{2(s)} + 2H_2O_{(g)}$	Rx. 2
c200→c300	$CuCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} + 2Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{(s)} + CuCl_{2(s)} \xrightarrow{\Delta} 2FeO_{(s)} + Cu_2Cl_2O_{(s)} + 3N_2O_{(g)} + 14H_2O_{(g)} + Cl_{2(g)} + 6O_{2(g)}$	Rx. 3
c300→c400	$CuCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} + 4Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_{(s)} + CuCl_{2(s)} \xrightarrow{\Delta} CuO_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} + CuFe_2O_{4(s)} + 6N_2O_{(g)} + 26H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)} + 14O_{2(g)}$	Rx. 4
c400→c500	$4FeO_{(s)} + Cu_2Cl_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} CuO_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} + CuFe_2O_{4(s)} + Cl_{2(g)}$	Rx. 5
r200→r300	$CuO_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} CuFe_2O_{4(s)}$	Rx. 6
r300→r400	$CuO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} Cu_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	Rx. 7
r400→r500	$CuFe_2O_{4(s)} + 3Cu_{(s)} \xrightarrow{\Delta} Fe_{(s)} + Cu_4Fe_{(s)} + 2O_{2(g)}$	Rx. 8

C: etapa de calcinación; R: Etapa de reducción

Una vez obtenido el sistema, se analizan las reacciones involucradas en la etapa de oxidación y cómo las diferentes especies involucradas, desde las sales precursoras hasta los diferentes óxidos y óxidos bimetalicos, disminuyen y aumentan en función de la temperatura. Se ha desarrollado un modelo matemático para analizar los datos experimentales utilizando un modelo cinético que considera todas las reacciones que ocurren en serie y en paralelo durante la preparación del catalizador. Para resolver el modelo matemático y determinar los parámetros cinéticos ajustando los datos experimentales obtenidos en TGA, utilizamos la función de optimización del software *fminsearch* de MATLAB®. Sin embargo, esta función no proporciona una indicación explícita de los errores o incertidumbres asociados con los parámetros ajustados. En consecuencia, este estudio emplea la función objetivo (4), que sirve como métrica clave para evaluar la calidad y precisión del ajuste del modelo. Además, también se informan los errores generales calculados utilizando esta función para el modelo propuesto

Función objetivo

$$función\ objetivo = \frac{\sum_{i=1}^n (mass_i^{exp} - mass_i^{sim})^2}{n} \times 100 \quad (4)$$

Donde " n " es el número de datos experimentales, $mass_i$ es la masa de cada especie, el superíndice " exp " son los datos experimentales obtenidos del TGA y el superíndice " sim " son los datos obtenidos del modelo matemático, para minimizar la diferencia entre los valores de masa experimental reales (TG) y los valores de masa simulados para optimizar el método. Las reacciones 1 a 8 se consideraron elementales y series mediante el cálculo de las velocidades de reacción netas ($(r_{Si})_{NET}$) y la constante de velocidad (k_i) para cada especie.

Velocidades netas de reacción de la etapa de calcinación.

$$(r_{S_1})_{NET} = -k_1[S_1] \quad (5)$$

$$(r_{S_2})_{NET} = k_1[S_1] - 2k_3[S_2]^2[S_3][S_4] - 4k_4[S_2]^4[S_3][S_4] \quad (6)$$

$$(r_{S_3})_{NET} = -k_2[S_3] - k_3[S_2]^2[S_3][S_4] - k_4[S_2]^4[S_3][S_4] \quad (7)$$

$$(r_{S_4})_{NET} = k_2[S_3] - k_3[S_2]^2[S_3][S_4] - k_4[S_2]^4[S_3][S_4] \quad (8)$$

$$(r_{S_5})_{NET} = k_3[S_2]^2[S_3][S_4] - k_5[S_5][S_7]^4 \quad (9)$$

$$(r_{S_6})_{NET} = k_4[S_2]^4[S_3][S_4] + k_5[S_5][S_7]^4 \quad (10)$$

$$(r_{S_7})_{NET} = 2k_3[S_2]^2[S_3][S_4] - 4k_5[S_5][S_7]^4 \quad (11)$$

$$(r_{S_8})_{NET} = (r_{S_6})_{NET} = (r_{S_9})_{NET} = k_4[S_2]^4[S_3][S_4] + k_5[S_5][S_7]^4 \quad (12)$$

$$(r_{S_9})_{NET} = (r_{S_8})_{NET} = (r_{S_6})_{NET} = k_4[S_2]^4[S_3][S_4] + k_5[S_5][S_7]^4 \quad (13)$$

Velocidades de reacción netas de la etapa de reducción.

$$(r_{S_6})_{NET} = -k_6[S_6][S_8] - k_7[S_6] \quad (14)$$

$$(r_{S_8})_{NET} = -k_6[S_6][S_8] \quad (15)$$

$$(r_{S_9})_{NET} = k_6[S_6][S_8] - k_8[S_9][S_{11}]^3 \quad (16)$$

$$(r_{S_{10}})_{NET} = k_8[S_9][S_{11}]^3 \quad (17)$$

$$(r_{S_{11}})_{NET} = k_7[S_6] - 3k_8[S_9][S_{11}]^3 \quad (18)$$

$$(r_{S_{12}})_{NET} = r_{S_{10}} = k_8[S_9][S_{11}]^3 \quad (19)$$

La ecuación de Arrhenius (20), ha demostrado éxito en el análisis de datos cinéticos en varios dominios científicos, incluyendo la reacción química, la cinética de nucleación, la cinética de avance lineal en interfaces reactivas, la geometría de reacción, entre otros. [71]

$$k_i = A_i e^{-\left(\frac{E_{ai}}{RT}\right)} \quad (20)$$

Los análisis cinéticos convencionales de diversos procesos químicos, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos, suelen seguir un procedimiento de dos pasos. Estos métodos evalúan parámetros fundamentales, como la energía de activación (E_{ai}) y el factor preexponencial (A_i), en función de un mecanismo de reacción previamente estimado. Este enfoque permite la interpretación del control de velocidad con respecto a la velocidad a la que los reactivos se dispersan entre sí. Cuando la dispersión afecta la velocidad de reacción, sugiere que la reacción está bajo control de difusión. Por lo tanto, la energía de activación debe ser baja (menos de 12 kcal/mol). Si la energía de activación es alta (reflejada en una relación E_{ai}/RT mayor que 1), la velocidad de reacción está más influenciada por el número de moléculas que tienen suficiente energía para superar la barrera de activación que por la velocidad de difusión

en sí. En situaciones en las que la energía de activación es muy alta, la reacción está bajo control de activación. [44,72]

Tabla 3. Parámetros cinéticos de la modelización estimada de TGA a CuFe-bulk.

Oxidation stage		Reduction stage	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
A ₁ (min ⁻¹)	9.72 x 10 ⁴	A ₆ (min ⁻¹)	1.05 x 10 ⁴
Ea ₁ (kcal/mol)	10.11	Ea ₆ (kcal/mol)	13.02
A ₂ (min ⁻¹)	9.57 x 10 ⁴	A ₇ (min ⁻¹)	1.03 x 10 ⁴
Ea ₂ (kcal/mol)	9.84	Ea ₇ (kcal/mol)	14.88
A ₃ (min ⁻¹)	1.41 x 10 ⁵	A ₈ (min ⁻¹)	1.94 x 10 ⁶
Ea ₃ (kcal/mol)	11.29	Ea ₈ (kcal/mol)	8.17
A ₄ (min ⁻¹)	3.25 x 10 ⁴		
Ea ₄ (kcal/mol)	17.06		
A ₅ (min ⁻¹)	4.54 x 10 ⁴		
Ea ₅ (kcal/mol)	13.85		

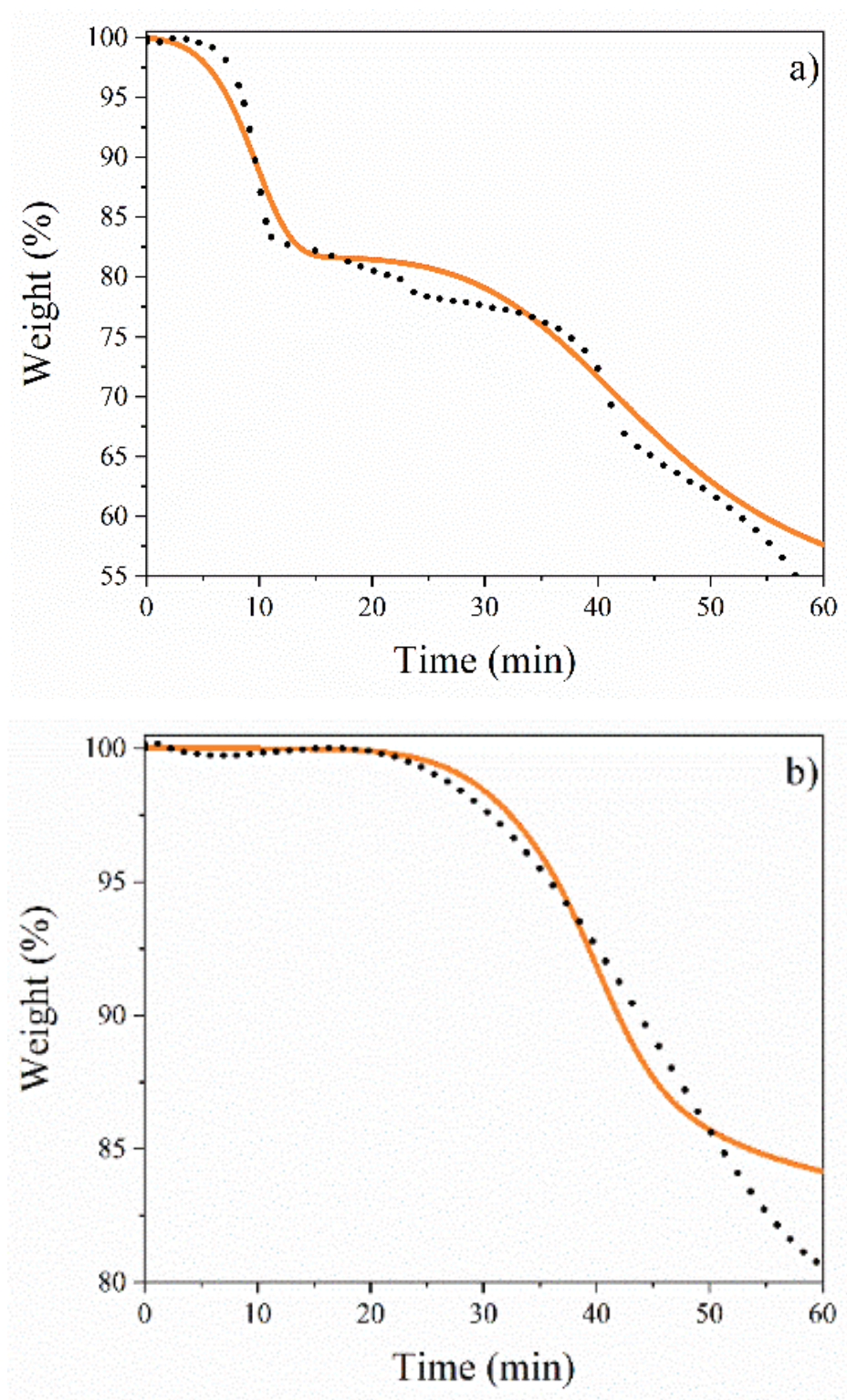


Figura 9. Aproximación a TGA: a) Oxidación prec de CuFe, b) Reducción de CuFe-c600. Los puntos negros (●) representan los datos experimentales y una línea continua (—) representa el ajuste de los datos de la ecuación neta de la velocidad de reacción a la velocidad de temperatura: 10 °C/min.

La Figura 9 muestra los resultados del modelado TGA para (a) CuFe-prec y (b) CuFe-c600 utilizando las ecuaciones (5 a 18), y los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 3. Los modelos se ajustan a los datos experimentales de los perfiles de concentración con un error global inferior al 3%, más concretamente con un 2.13% para la etapa de calcinación y un 0.95% para la etapa de reducción, lo que indica un buen ajuste de los parámetros. Sin embargo, al analizar la Figura 9 (b), un rango que incluye 50 a 60 min (estado de reducción de 500 a 600 °C), hay un mal acoplamiento de los datos reales a los datos calculados, debido a una desaceleración abrupta, pasando de un mecanismo de quimisorción a un mecanismo de difusión [73,74]. A partir de la descripción de las primeras etapas (Rx. 1-4), donde se producen las reacciones de deshidratación, así como la descomposición de las sales precursoras a sus correspondientes óxidos, la atención se centra en el mecanismo de transporte [75] (menos de 12 kcal/mol). A esto le sigue una descripción de las reacciones químicas (quimisorción) para las reacciones posteriores. Este comportamiento se ha observado en la obtención de la espinela CuFe_2O_4 . Sin embargo, es importante mantener la objetividad y evitar evaluaciones subjetivas. Durante el análisis del sistema, se observó que a medida que aumentaba la temperatura después de la formación de la espinela (Rx. 4), el CuO continuaba descomponiéndose para formar Cu sin pasar por el Cu_2O . Esto puede deberse a procesos de adsorción química. [53,76] Sin embargo, en la última reacción, que está dominada por mecanismos de transporte, el aumento de la temperatura hace que se forme el agotamiento de la espinela de CuFe_2O_4 , Cu_4Fe , Cu y Fe . Esto da como resultado una mayor resistencia al paso de H_2 a través de la densa matriz de espinela y metales. [77,78]

5.2. Catalizador CuFe/Al₂O₃ obtenido por síntesis verde usando extracto de pétalos de rosa como reductor

5.2.1. Pétalos de rosa: identificación, selección y secado

Como se mencionó en la sección 4: materiales y métodos, se trabajó con rosas frescas durante este proyecto, las cuales para identificar su especie y que fuera veraz los resultados obtenidos se construyó la siguiente clave dicotómica a partir de datos obtenidos por el repositorio abierto de la Universidad Nacional Autónoma de México y la Sociedad internacional de ciencia horticultural [79,80] en cual se presenta en la Figura 10.

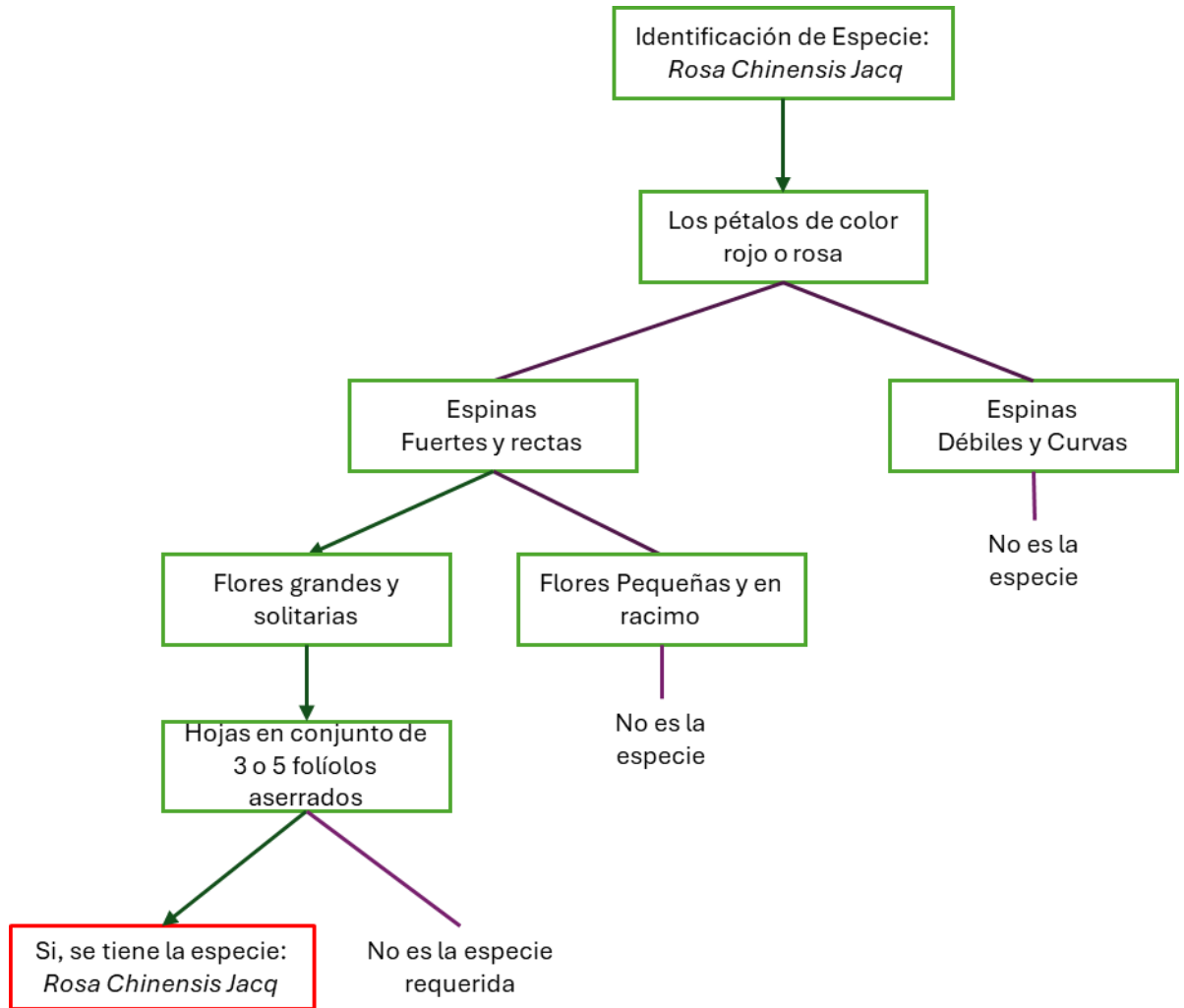


Figura 10. Clave dicotómica para la identificación de la especie *Rosa Chinensis Jacq*

Con la información anterior se creó la siguiente, Figura 11, con el fin de tener una guía rápida visual para la selección de la flor fresca y sus pétalos, también dio un parámetro cualitativo para poder reconocer el estado de envejecimiento controlado que se requirió durante todo el proyecto.



Figura 11. Guía visual para la elección la especie *Rosa chinensis jacq* a) flor fresca vista lateral, b) flor fresca vista superior, c) pétalo fresco cara cóncava, d) pétalo fresco cara convexa, e) pétalo envejecido cara cóncava, f) pétalo envejecido cara convexa.

Con respecto a la Figura 11 y las bases para el seguimiento del envejecimiento controlado, el cual se ve reflejado desde en el cambio de coloración de rojo brillante a rojo intenso del pétalo en general, sino que también se observa un desplazamiento de color a las nervaduras propias del pétalo, así como la pérdida de la textura lisa tanto en el limbo como en sus márgenes

y la pérdida de flexibilidad, los cuales puede ser explicado por el descenso de su contenido en agua cuando se somete al proceso de envejecimiento controlado y que se comprobó mediante el análisis de FTIR-ATR de los pétalos.

5.2.2. Extracto de rosas caracterización

5.2.2.1. FTIR

Se llevaron a cabo análisis de los espectros FTIR de los pétalos de rosa frescos y envejecidos con el propósito de comprender su composición química y grupos funcionales presentes en cada muestra, los cuales se muestran en la Figura 12.

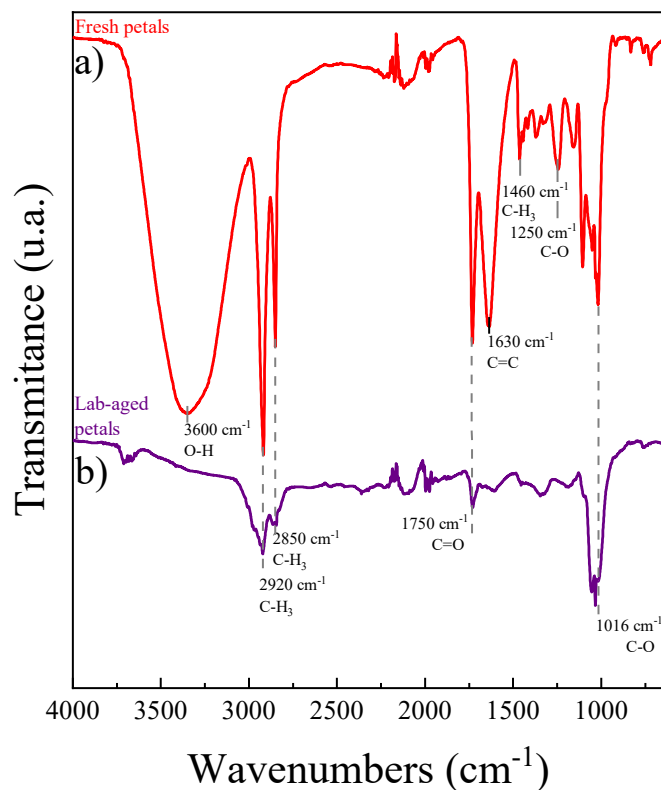


Figura 12. FTIR de los pétalos de *rosa chinensis jacq* a) frescos y b) envejecido en laboratorio

Para comprender el proceso de envejecimiento controlado de los pétalos de *Rosa Chinensis Jacq*, se analizaron los pétalos frescos y envejecidos mediante FTIR, Figura 12. Este análisis determinó diferencias significativas en las características espectrales entre ambos estados. En los pétalos frescos, se identificaron diversas señales en el espectro, las bandas 1016 y 1250 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces C-O, mientras que las bandas a 1450, 2850 y 2920 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces C-H. Asimismo, se observaron bandas a 1630 y 1750 cm^{-1} , que se asignan a los dobles enlaces C=C y C=O, respectivamente. La banda a 3600 cm^{-1} está relacionada con la presencia de agua en el pétalo, indicando la existencia de enlaces O-H. En contraste, los pétalos envejecidos muestran una notable reducción en la cantidad de bandas identificadas. La banda a 1016 cm^{-1} se atribuye al enlace C-O, mientras que el doble enlace del C=O se mantiene a 1730 cm^{-1} . De manera similar, se elucida la banda a 2920 y 2850 cm^{-1} , la cual está relacionada con el enlace C-H. Además, se observó una disminución significativa de la banda a 3600 cm^{-1} , lo cual nos indica que en este proceso no solo tenemos pérdida de agua, sino también de compuestos orgánicos volátiles (COV) [81,82] presentes en los pétalos, sin embargo, la presencia de las bandas relacionadas los enlaces C-H y C-O, nos revela que hay presencia de metabolitos afines a la síntesis de catalizadores por síntesis verde.[83]

5.2.2.2. HPLC de los extractos

Una vez que se analizaron los pétalos envejecidos mediante FTIR y que se encontraron bandas que se pueden relacionar con la estructura de polifenoles presentes en el extracto de la especie *rosa chilensis jacq* [84,85], para lo cual se hizo seguimiento mediante la técnica de HPLC, Figura 14, de los extractos con diferentes temperaturas y solvente de extracción,

haciendo el seguimiento del ácido gálico, quercetina y kaempferol, ya que son los compuestos de mayor presencia cuando se obtienen extractos etanoicos de esta especie de rosas.

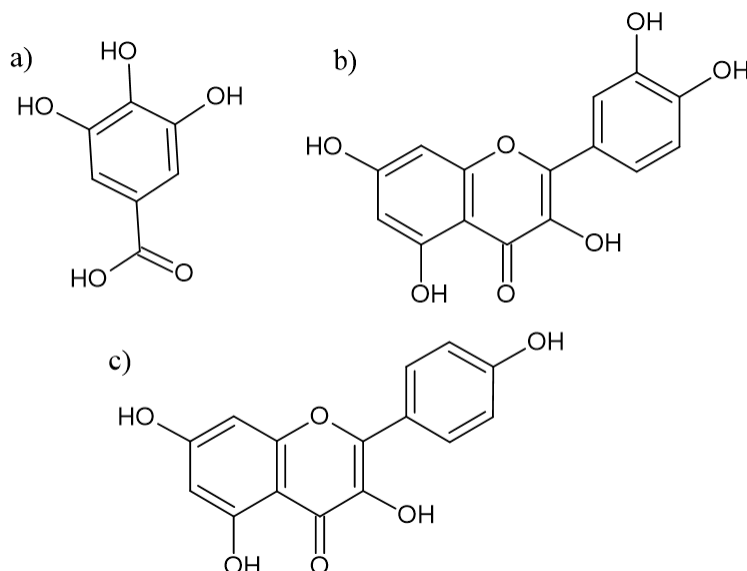


Figura 13. Estructuras de las moléculas de mayor abundancia en extractos de *rosa chinesis jacq* a) ácido gálico, b) quercetina, c) kaempferol.

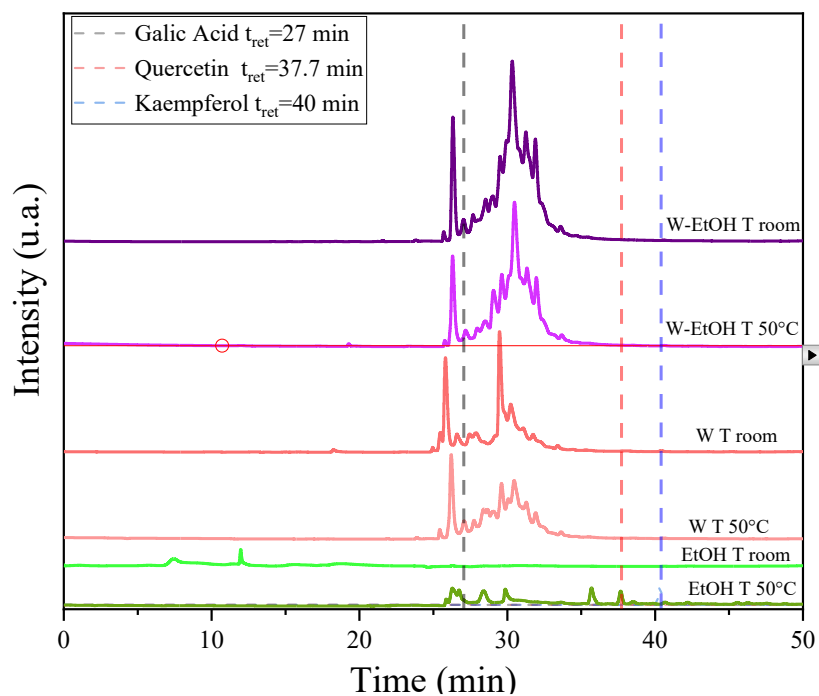


Figura 14. Cromatograma de HPLC para los extractos de pétalos de rosa envejecidos en laboratorio a distintas temperaturas y solventes.

Con el análisis mediante HPLC de los distintos extractos se observa que, para la muestra etanoica a 50 °C, al igual que literatura, se elucidaron las tres moléculas, sin embargo, para este mismo solvente, pero a temperatura ambiente, no fue posible determinar ninguna de estas moléculas. Estos resultados están en consonancia a lo encontrado en bibliografía, es decir, una mayor temperatura es más efectiva para las extracciones etanoicas y mezclas etanol:agua [86]. En el caso de agua pura, también se observan un aumento de las señales al aumentar la temperatura de ambiente a 50 °C. Sin embargo, al analizar en profundidad los cromatogramas, se optó por trabajar con los extractos a temperatura ambiente ya que principalmente no se observan cambios significativos en el incremento de la intensidad de los picos entre la temperatura ambiente y 50 °C tanto para las extracciones en agua pura como para la mezcla agua:etanol. Así nos asegurarnos que los compuestos fenólicos presentes no se degradan o polimerizan en el proceso de enfriar el extracto. [87].

5.2.3. Caracterización de los catalizadores obtenidos

5.2.3.1. XRD de los catalizadores verdes

La detección de las distintas especies formadas en la superficie del catalizador preparado mediante síntesis verde se recoge en la Figura 15, junto con los 4 patrones de referencia según el JCPDS.

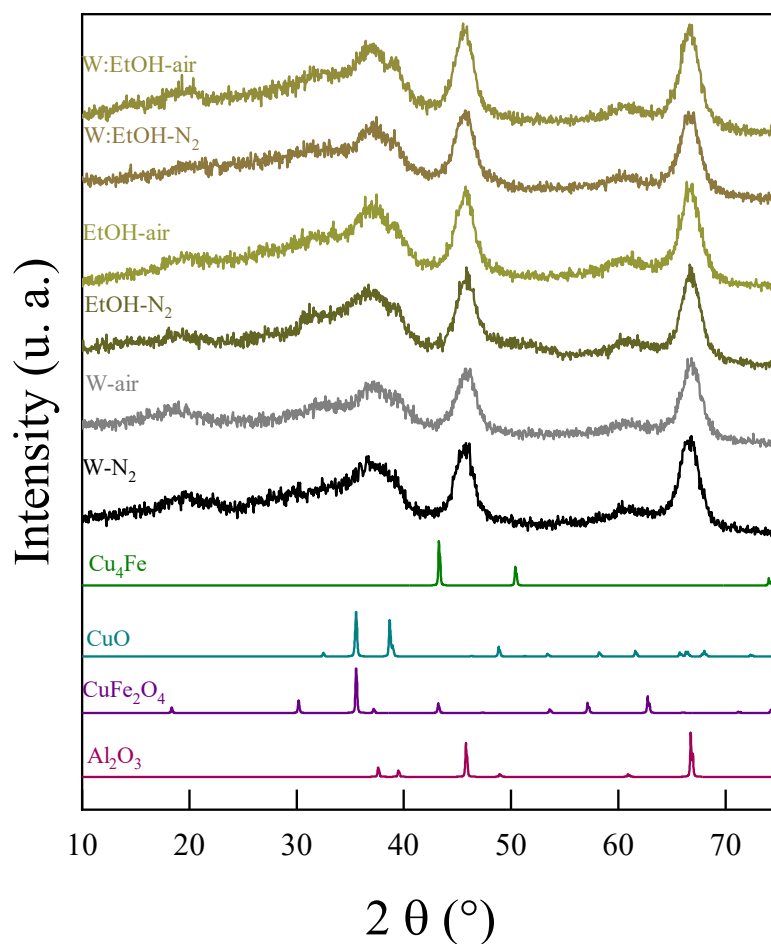


Figura 15. Difracción de rayos X de los catalizadores verdes utilizando extracto de pétalos de *Rosa Chinenensis Jacq* a temperatura ambiente con distintas atmosferas de secado (convencional: aire; inerte: N_2) a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las muestras de los catalizadores obtenidos por síntesis verde no presentan algún cambio significativo con respecto a la atmosfera de secado. En todos los casos se observa la presencia

de las señales del material soporte, Al_2O_3 (JCPDS N°01-1303), seguido por los picos de difracción a 33° a 41° , en la cual se estaría mostrando la presencia de CuO (JCPDS N° 00-041-0254) y de la espinela CuFe_2O_4 (JCPDS N° 96-901-2439).

Estos datos apuntan a una buena dispersión de los metales. [88,89] que, como se mencionó en el capítulo 2 para nanopartículas de Cu con extractos de plantas como reductor, se pueden obtener tamaños de cristal desde los 5-20 nm y para Fe desde los 5-31 nm, por lo que se estaría observando que los materiales están en los límites de detección del XRD.

5.2.3.2. HRTEM catalizadores obtenidos por síntesis verde

El análisis de micrografías por HRTEM en conjunto con el SAED nos arroja información significativa y complementaria a DRX de la superficie del catalizador obtenido por síntesis verde, principalmente por las deformaciones observadas en los difractogramas por XRD, ya que al analizar las Figura 16a y Figura 17a, las cuales demuestran que la deformación de los picos correspondientes a CuO y CuFe_2O_4 es debido a los límites de grano no presentan una buena definición, por lo cual no es apropiado hacer una medición de tamaño de grano.[88]

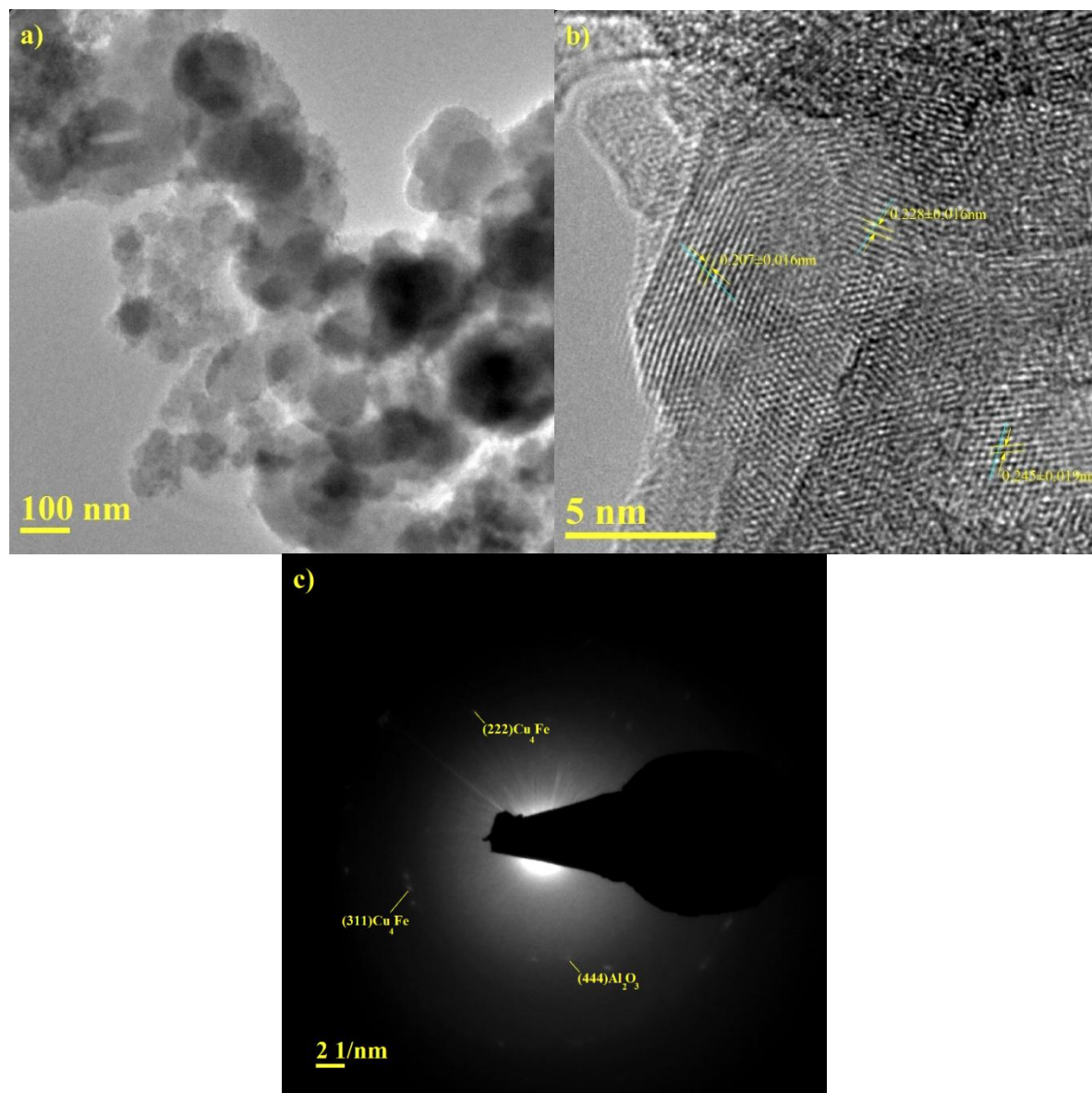


Figura 16. Caracterización de CuFe/Al₂O₃ obtenido por síntesis verde utilizando H₂O como solvente para el extracto de pétalos de rosa envejecidos a) b) Micrografía HRTEM c) SAED

La Figura 16a muestra las variaciones de intensidad de brillo en toda la muestra lo cual es debido a su composición de distintas fases de óxidos metálicos y las posibles aglomeraciones entre estas fases. En la Figura 16b se determinó el ID 0.228 nm corresponde al plano (222) del soporte catalítico (γ -alúmina) (JCPDS N° 01-1303), y el ID 0.207 nm corresponde al plano (111) de la especie bimetalica Cu₄Fe (JCPDS N° 03-065-7002) y se determinó el ID 0.245 nm corresponde al plano (111) del Cu₂O (JCPDS N° 96-100-0064) Esto se confirmó aún más al

analizar el SAED en la Figura 16c, que también mostró los planos (222) y (311) de la especie bimetalica Cu_4Fe , así como el plano (444) correspondiente soporte catalítico.

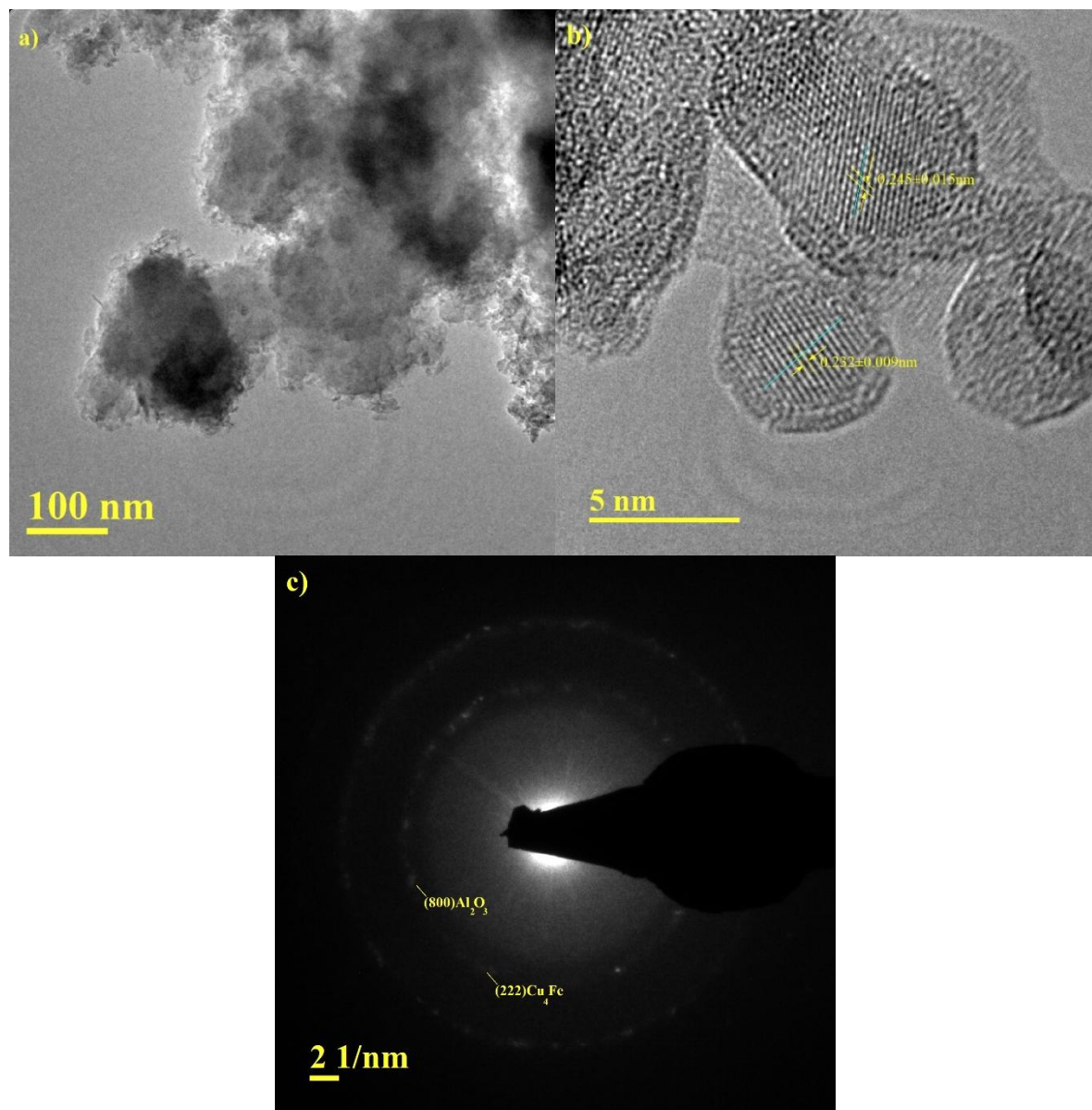


Figura 17. Caracterización de $\text{CuFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido por síntesis verde utilizando la mezcla 1:1 EtOH: H_2O como solvente para el extracto de pétalos de rosa envejecidos a) b) Micrografía HRTEM c) SAED

La Figura 17a muestra las variaciones de intensidad de brillo, así como una difuminación entre estos, lo cual es debido a su composición de distintas fases de óxidos metálicos. En la Figura 17b se determinó el ID 0.099 nm corresponde al plano (800) del soporte catalítico (γ -

alúmina) (JCPDS N° 01-1303), y el ID 0.104 nm corresponde al plano (222) de la especie bimetalica Cu_4Fe (JCPDS N° 03-065-7002). Sin embargo, al analizar SAED en la Figura 17c, no se consiguió determinar las especies anteriores, determinado los planos (111) de las especies de óxidos de cobre CuO y Cu_2O , con distancias interplanares de 0.232 nm y 0.245 nm respectivamente, aunque se observan más puntos de difracción, estos rondan por debajo de 0.06 nm, lo cual aún no hay referencias sobre alguna de las especies presentes en el catalizador.

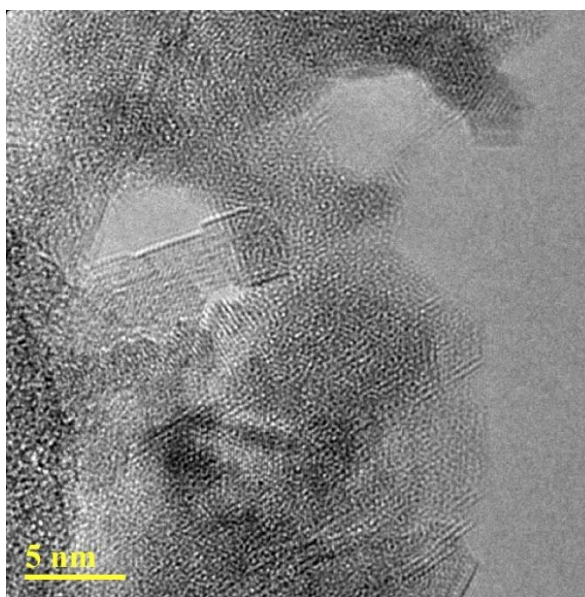


Figura 18. Caracterización de $\text{CuFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido por síntesis verde utilizando EtOH como solvente para el extracto de pétalos de rosa envejecidos

En la Figura 18 se muestra la micrografía de HRTEM $\text{CuFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido por síntesis verde utilizando EtOH como solvente que, al igual que los catalizadores anteriores, se logra apreciar la variación en la intensidad del brillo, sin embargo, a diferencia de los otros dos, no es posible hacer las mediciones de las distancias interplanares, ya que para tener una buena medición, deberían tener líneas definidas y contantes en alguna sección y este catalizador en específico en comparación con los otros dos, no lo presenta, en cambio presenta secciones completas sin ningún patrón en específico, por lo cual se procedió a realizar el análisis superficial de XPS, para determinar su composición superficial.

5.2.3.3. XPS

El análisis XPS como se ha mencionado anteriormente nos proporciona información sobre la composición superficial de los catalizadores, y mencionando que es la primera empleando la síntesis verde para la obtención del catalizador con el extracto de pétalos de rosa en la variedad *chinensis jacq.*

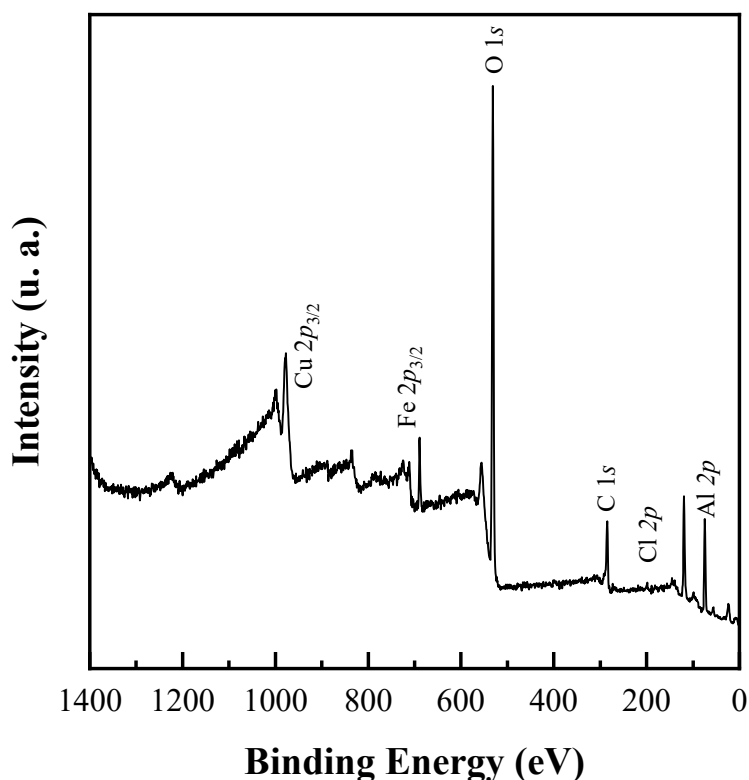


Figura 19. Espectro XPS survey del catalizador (escaneo superficial) CuFe/Al₂O₃ obtenido mediante síntesis verde, utilizando H₂O como solvente en la extracción de los pétalos de rosa.

En la Figura 19, se presenta el espectro survey para el catalizador preparado utilizando H₂O como solvente, donde se observa la presencia de cloro, por la señal a 197.6 eV correspondiente a la señal Cl 2*p* y la señal de hierro 711.6 eV correspondiente a la señal Fe2*p*_{3/2} y ambas corresponden al compuesto FeCl₂, lo cual nos refleja que la sal metálica no se redujo por completo, sin embargo no podemos descartar la presencia de algún óxido metálico de hierro, ya que este análisis es un escaneo superficial a tiempo corto de exposición. Siguiendo con el

análisis de este catalizador se observa la señal intensa del oxígeno a 530-531 eV correspondiente a la señal O $1s$ la cual nos dará los indicios para los óxidos de cobre (CuO) y del soporte catalítico Al_2O_3 [90], corroborando la información de HRTEM con la presencia de los óxidos metálicos.

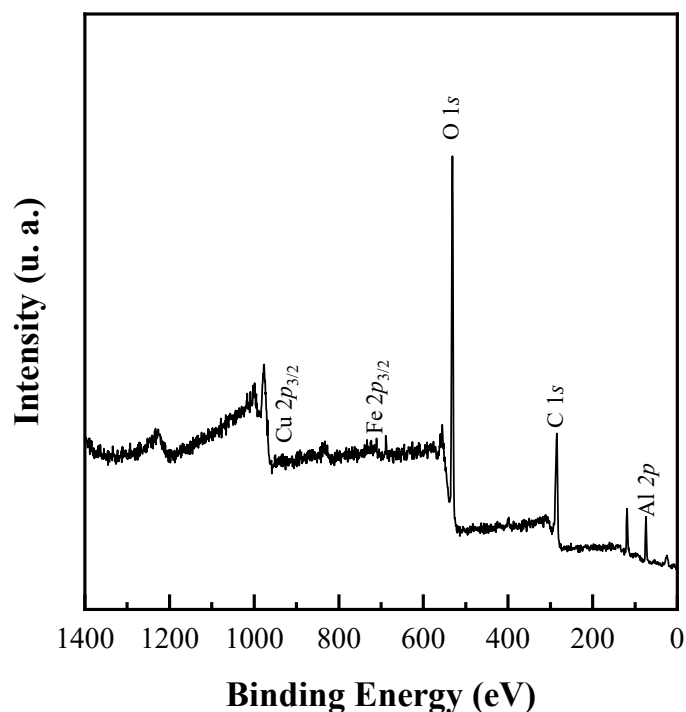


Figura 20. Espectro XPS survey del catalizador (escaneo superficial) $\text{CuFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido mediante síntesis verde, utilizando mezcla 1:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ como solvente en la extracción de los pétalos de rosa.

En la Figura 20, se presenta el escaneo para el catalizador preparado utilizando H_2O - EtOH como solvente, y en comparación con el anterior (solvente H_2O) ya no se observó presencia de las señales del cloro, lo que indica que al usar la mezcla $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ y condiciones de síntesis se reducirá por completo la sal metálica. Sin embargo, no podemos descartar la presencia de algún óxido metálico de hierro. Siguiendo así no fue posible determinar la señal para el hierro y el cobre. Al igual que para la muestra anterior, la señal de aluminio ($\text{Al } 2p$) aparece centrada a 73.9 eV asignada a la alúmina del soporte y, por último, la señal intensa del

oxígeno a 530-531 eV correspondiente a la señal O $1s$ la cual nos dará los indicios para los óxidos de cobre, óxido bimetalico de cobre hierro y del soporte catalítico Al_2O_3 [90–92].

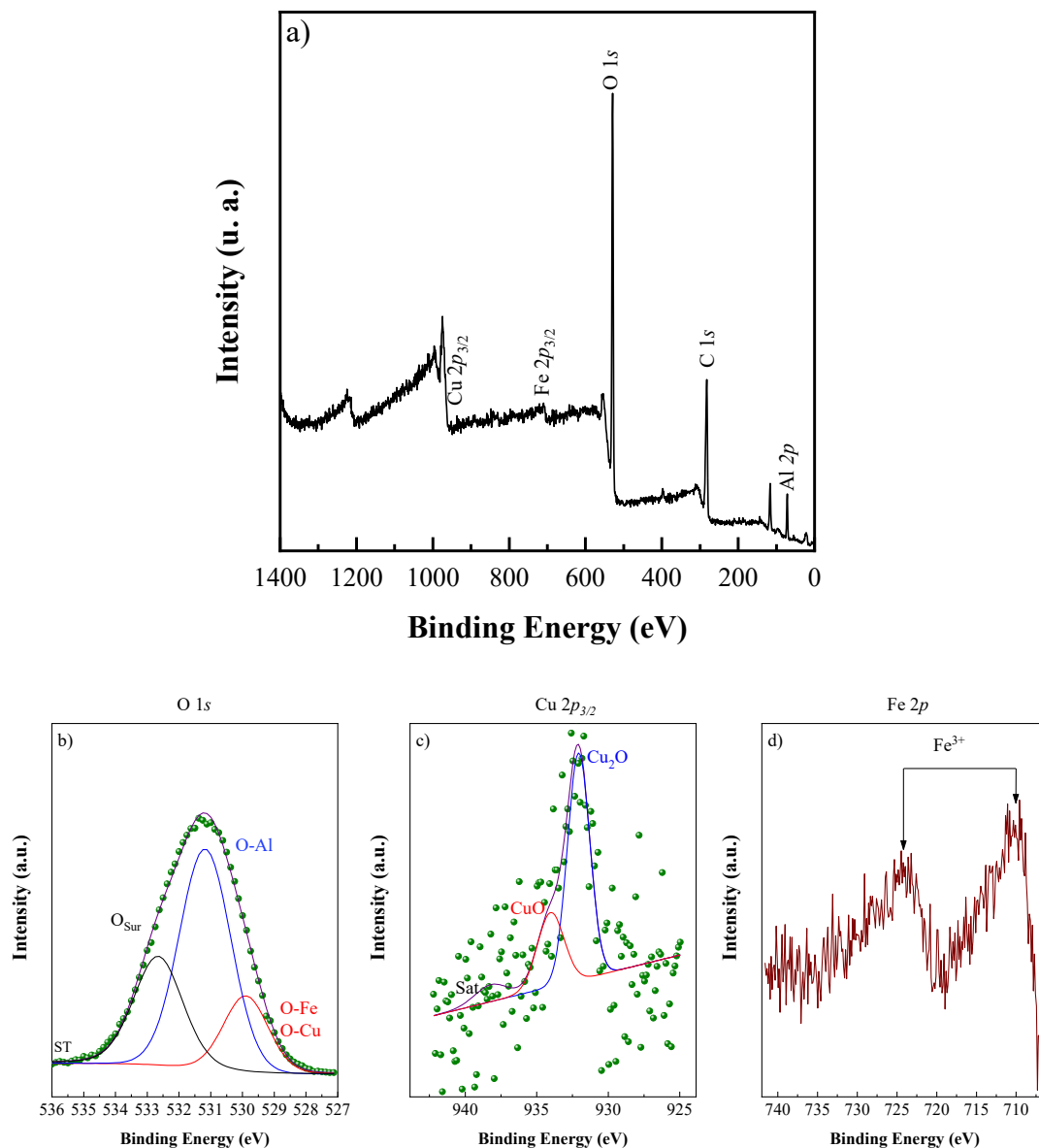


Figura 21. Espectro XPS del catalizador CuFe/ Al_2O_3 obtenido mediante síntesis verde, utilizando EtOH como solvente en la extracción de los pétalos de rosa. (a) y espectros de alta resolución correspondientes a las señales del O $1s$ (b), Cu $2p_{3/2}$ (c) y Fe $2p$ (d).

La Figura 21 presenta los espectros XPS para el catalizador obtenido por síntesis verde usando EtOH como solvente en la extracción, en el cual para la señal de O $1s$ Figura 21(b) se

evidencia la presencia de 3 contribuciones asignadas a el oxígeno en la red debido a los óxidos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 530 eV [93,94], seguida por la señal correspondiente a la alúmina 531.2 eV y por último a oxígeno superficial (O^- y OH^-) a 532.6 eV [65]. En la Figura 21 (c) correspondiente a la señal de Cu $2p_{3/2}$, la cual es ruidosa y de baja resolución, se deconvolucionaron 3 señales correspondientes a Cu^{+2} y Cu^+ a 934 eV y 932 eV respectivamente y se confirma la especie Cu^{2+} por la presencia del satélite *shake up* a nivel de energía de ligadura mayor. Terminado así con la señal de Fe $2p$ (Figura 21 d) que al igual que la anterior es ruidosa y con baja resolución se observa las señales del doblete Fe $2p_{3/2}$ y Fe $2p_{1/2}$ a 710 eV y 724 eV asociadas a especies de Fe^{3+} siendo la separación de estas señales aproximadamente 14 eV, el cual esta reportado bibliográficamente para la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [93]. La relación atómica superficial Cu/Fe es mucho más baja que la obtenida por síntesis tradicional, 0.1 vs 1, respectivamente. Donde además se detecta una cantidad muy considerable de carbono, en torno al 43% en superficie que podría cubrir los sitios de cobre y justifica la señal ruidosa que se obtiene y, como se verá a continuación, la baja actividad catalítica en comparación con los catalizadores obtenidos mediante síntesis tradicional.

5.3. Pruebas catalíticas: Hidrogenación de furfural

Con los catalizadores sintetizados y analizados sus características superficiales mediante las distintas técnicas ya mencionadas, se procedió a utilizarlos en las pruebas de hidrogenación catalítica de furfural.

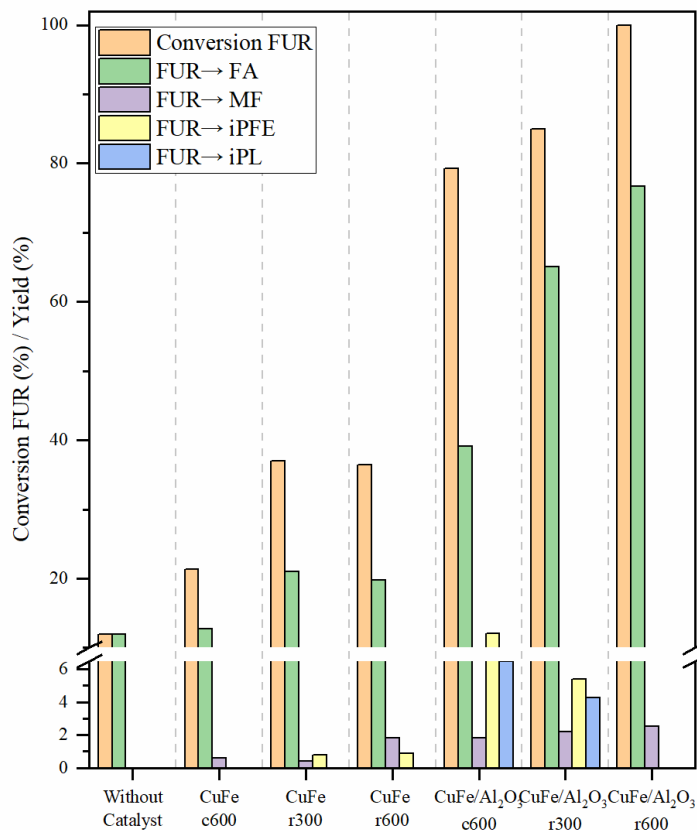


Figura 22. Conversiones y rendimientos en la hidrogenación de furfural para los catalizadores bulk y soportados preparados por síntesis tradicional: CuFe-c600, CuFe-r300, CuFe-r600, CuFe/Al₂O₃-c600, CuFe/Al₂O₃-r300 y CuFe/Al₂O₃-r600 en condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, 1.0 mmol para furfural 170 °C, 4 MPa de H₂ y 6 h.

Para evaluar la influencia del tratamiento térmico al que fueron sometidos los catalizadores tanto bulk como soportados por síntesis tradicional, se realizó una prueba preliminar sin catalizador bajo las mismas condiciones de reacción, mostraron que la

conversión de furfural fue de tan solo el 12 %, obteniéndose únicamente en alcohol furfurílico (FA) como producto.

Los resultados para los catalizadores CuFe/Al₂O₃ mostraron una mejora en la conversión de furfural a medida que aumenta la temperatura de reducción, permaneciendo en el siguiente orden: CuFe/Al₂O₃-c600 < CuFe/Al₂O₃-r300 < CuFe/Al₂O₃-r600. Para los catalizadores CuFe-bulk, se ha obtenido que CuFe-r300 exhibe una conversión de furfural ligeramente mayor en comparación con CuFe-r600. Esto puede atribuirse al hecho de que, cuando se reduce a una temperatura más alta, el tamaño de grano diferirá, y la distribución de las especies metálicas y bimetalicas será diferente [14]. Se espera que las especies de Cu puedan reducirse parcialmente a temperatura ambiente y totalmente a 300 °C. Sin embargo, tanto las especies de Cu como de Fe deben reducirse a 600 °C. En todos los casos, los catalizadores CuFe/Al₂O₃ superan a CuFe-bulk y alcanzan valores de conversión significativamente más altos, esto se debe a la reducción efectiva del furfural en el proceso de hidrogenación, que se cree que se debe a la reducción efectiva en especies de Cu y Fe, así como a la formación de sitios activos de Cu₄Fe. Es más probable que el FUR sea adsorbido e hidrogenado en los planos (111) de Cu₄Fe que en otros planos [22,95]. Como lo demuestran los estudios realizados por Sitthisa y Resasco en 2011, el plano (111) de Cu exhibe una repulsión pronunciada del anillo de furano, atrayendo selectivamente al grupo carbonilo y mejorando la eficacia del catalizador [22]. Por otro lado, aquellos catalizadores, donde las especies de Cu y Fe se reducen, muestran valores de conversión de furfural más altos, alcanzando una conversión completa después de 6 h de reacción a 170 °C y 4 MPa. En cuanto a los productos obtenidos, el FA es el principal, alcanzando un rendimiento máximo del 76.7 % cuando el catalizador CuFe/Al₂O₃ se reduce a 600 °C. Este compuesto se considera valioso, ya que se utiliza ampliamente en el campo de los

polímeros debido a su alta termoestabilidad [96]. La formación de este producto concuerda con los datos reportados en la literatura, ya que los catalizadores basados en Cu solo pueden atacar al grupo carbonilo, mientras que la interacción de los sitios de Cu que promueven su reducción a alcohol furfurílico con el anillo furánico se considera insignificante [97].

Los resultados catalíticos también revelan la formación de una pequeña proporción de MF. Este compuesto se obtiene mediante la hidrogenólisis de FA, formando una molécula de H₂O como subproducto. Esta reacción se ve favorecida por la presencia de sitios ácidos de Lewis, así como por la presencia de especies de Cu con bajo tamaño de partícula [98]. Sin embargo, el rendimiento es inferior al 3 % en todos los casos.

De la misma manera, el FA también puede eterificarse con el alcohol usado como solvente por la presencia de sitios ácidos de Lewis o Brønsted formando iPFE. Los resultados catalíticos muestran cómo este compuesto se obtiene principalmente cuando el catalizador no se reduce, o la reducción tiene lugar a 300 °C. Estos datos sugieren que la presencia parcial de especies Cu²⁺ y Fe²⁺ o Fe³⁺ debe promover la presencia de sitios ácidos de Lewis, que pueden estar involucrados en la reacción de eterificación [99]. De la misma manera, la presencia de sitios ácidos puede promover la apertura del anillo aromático, formando levulinato de isopropilo (iPL) como producto [100].

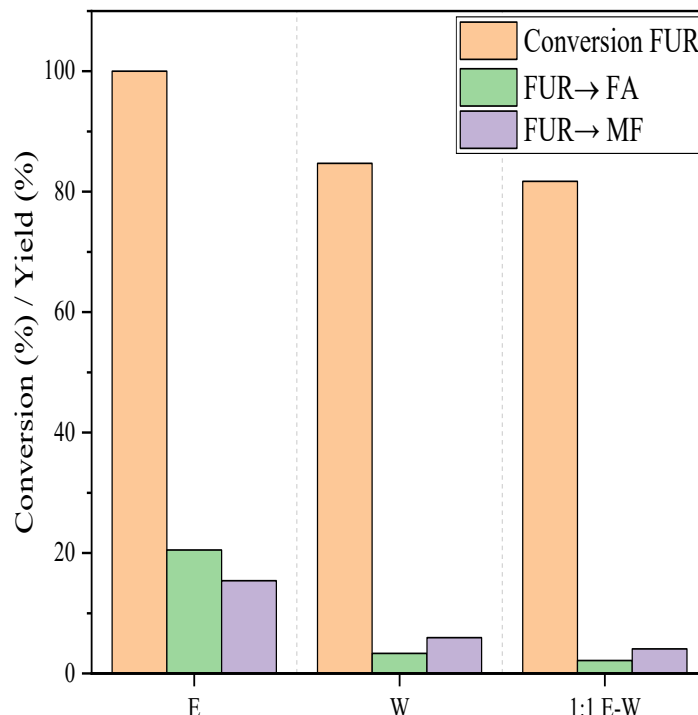


Figura 23. Conversiones y rendimientos en la hidrogenación de furfural para los catalizadores CuFe/Al₂O₃ obtenidos por síntesis verde en condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, 1.0 mmol para furfural 170 °C, 4 MPa de H₂ y 6 h.

La Figura 23, presenta los resultados de hidrogenación de furfural con los catalizadores obtenidos por síntesis verde, presentando un rendimiento menor a los obtenidos por síntesis convencional, sin embargo, estos no presentan reacciones intermediarias entre el solvente (2-propanol) y el FUR, siendo selectivo principalmente a FA con rendimientos desde el 3% hasta el 20 %, siendo el obtenido con EtOH como solvente en la extracción, el que presenta mayor rendimiento y conversión.

Los resultados catalíticos también revelan la formación de MF. Como se mencionó anteriormente este compuesto se obtiene mediante la hidrogenólisis de FA, formando una molécula de H₂O como subproducto. Esta reacción se ve favorecida por la presencia de sitios ácidos de Lewis, así como por la presencia de especies de Cu con bajo tamaño de partícula [98]. Sin embargo, el análisis superficial por XPS evidenció un alto contenido de carbono en estos

catalizadores, lo cual, si bien no afectó de forma drástica la conversión de furfural, sí limitó la selectividad hacia FA y MF. Este enriquecimiento carbonoso se asocia al bloqueo parcial de sitios activos y a la adsorción fuerte de intermediarios, lo que explica tanto los bajos rendimientos obtenidos como el incumplimiento del balance de materia, atribuido a la formación de subproductos poliméricos y depósitos de coke [22,101].

CAPÍTULO 6:

CONCLUSIONES

Se logró la obtención exitosa de catalizadores bimetálicos CuFe-bulk como CuFe/Al₂O₃, mediante dos rutas de síntesis: una convencional por impregnación húmeda y una alternativa más sostenible, síntesis verde, empleando extracto de pétalos envejecidos de *Rosa chinensis* Jacq como agente reductor y estabilizador. Las técnicas de caracterización (TGA, XRD, HRTEM, XPS, y TPR) confirmaron la formación de especies bimetálicas Cu₄Fe y CuFe₂O₄, además de óxidos metálicos cuya evolución depende fuertemente de la temperatura de tratamiento térmico para la síntesis convencional.

El análisis cinético y estructural reveló una ruta multietapa en la formación de los catalizadores CuFe-bulk, donde se identificaron once especies intermedias. La transformación térmica bajo atmósfera reductora de las sales precursoras permitió el desarrollo de fases activas. La especie CuFe₂O₄ fue determinada como intermediario esencial, la cual al reducirse conduce a la formación de Cu₄Fe, fase asociada a una alta actividad catalítica.

La síntesis verde que utilizó extractos de pétalos de rosa permitió la obtención de catalizadores con características estructurales y químicas comparables a los obtenidos por síntesis tradicional. Los polifenoles presentes en los extractos (ácido gálico) demostraron su efectividad como agentes reductores y estabilizadores

Todos los catalizadores evaluados mostraron actividad en la hidrogenación catalítica de furfural bajo condiciones de 170 °C, 4 MPa de H₂ y 6 h de reacción.

Se obtuvo alcohol furfurílico (FA) como producto principal, con rendimientos de hasta 76.7 % empleando CuFe/Al₂O₃ reducido a 600 °C. Además, se identificaron productos secundarios como 2-metilfurano (MF), éteres (iPFE) y levulinato de isopropilo (iPL), cuya formación depende del tipo de sitios activos (ácidos de Lewis/Brønsted y metálicos) presentes en el catalizador.

Se obtuvo conversiones por arriba del 80 % en la hidrogenación de furfural con los catalizadores por síntesis verde, con el mejor rendimiento a FA (20 %) para el catalizador que se empleó etanol como solvente de extracción.

Se demostró una clara correlación entre el tipo de especies metálicas formadas y la actividad catalítica. La presencia de Cu⁰ y Fe⁰ junto a fases intermetálicas Cu₄Fe se asocia a alta conversión de furfural y selectividad hacia FA. Por otro lado, la coexistencia de especies Cu²⁺, Fe²⁺/Fe³⁺ favoreció reacciones de eterificación y formación de subproductos oxigenados.

La combinación de materiales derivados de biomasa (furfural) y rutas de síntesis sustentables, síntesis verde, evidencia el potencial del enfoque adoptado para el desarrollo de procesos catalíticos ambientalmente responsables.

Este trabajo contribuye al diseño racional de catalizadores bimetálicos con aplicaciones de biorefinerías y en la transformación de residuos lignocelulósicos en productos de alto valor agregado.

CAPÍTULO 7:

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

Si bien los resultados obtenidos en esta tesis doctoral aportan evidencia sólida sobre la viabilidad de la síntesis convencional y verde de catalizadores CuFe, así como del modelado cinético de sus mecanismos de formación, persisten diversas oportunidades para ampliar y consolidar este campo de estudio. En este sentido, se presentan a continuación una serie de recomendaciones orientadas a fortalecer la aplicabilidad de los hallazgos, optimizar las metodologías propuestas y explorar nuevas líneas de investigación que permitan consolidar el diseño de catalizadores bimetálicos en el marco de procesos sustentables y de biorrefinería

- Escalamiento y reproducibilidad:

Evaluar la síntesis de catalizadores Cu–Fe a mayor escala para validar la reproducibilidad de los resultados en condiciones piloto.

Analizar la estabilidad mecánica y térmica de los catalizadores en ciclos prolongados de reacción.

- Optimización de la síntesis verde

Explorar otras fuentes de extractos orgánicos (residuos agroindustriales diferentes a pétalos de rosa) para identificar metabolitos reductores más eficientes.

Estandarizar las condiciones de extracción y almacenamiento de fitoquímicos para reducir variabilidad entre lotes.

- Estudios catalíticos avanzados

Ampliar el estudio a otros compuestos plataforma (HMF, ácido levulínico) para extender la aplicabilidad del sistema Cu–Fe.

Evaluar reacciones en fase continua (flow reactors), más representativas de procesos industriales.

- Caracterización operando/in situ

Implementar técnicas espectroscópicas avanzadas (XAS, DRIFTS, Raman in situ) para seguir la evolución estructural de los catalizadores durante su formación.

Correlacionar directamente los estados electrónicos transitorios con la actividad y selectividad.

- Avances en modelado

Extender el modelo cinético hacia sistemas multicomponentes más complejos.

Integrar técnicas de dinámica molecular o DFT para validar los mecanismos propuestos a nivel atómico.

CAPÍTULO 8:

REFERENCIAS

- [1] E. Toro-Rondón, M. Szantó, N. Juan, J.F. Pacheco, E. Contreras, A. Gálvez, Guia general para la gestión de residuos solidos domiciliarios, Manuales de La CEPAL (2016) 211. <https://repositorio.cepal.org/handle/11362/40407>.
- [2] U. Tamayo Orbegoza, M.A.V. Molinaa, J.I. Olaizolab, La gestión de residuos en la empresa: Motivaciones para su implantación y mejoras asociadas, Investigaciones Europeas de Direccion y Economia de La Empresa 18 (2012) 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.iedee.2012.05.001>.
- [3] X. Bing, J.M. Bloemhof, T.R.P. Ramos, A.P. Barbosa-Povoa, C.Y. Wong, J.G.A.J. van der Vorst, Research challenges in municipal solid waste logistics management, Waste Management 48 (2016) 584–592. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.025>.
- [4] V. Narisetty, R. Reshmy, S. Maitra, A. Tarafdar, M.P. Alphy, A.N. Kumar, A. Madhavan, R. Sirohi, M.K. Awasthi, R. Sindhu, S. Varjani, P. Binod, Waste-Derived Fuels and Renewable Chemicals for Bioeconomy Promotion: A Sustainable Approach, Bioenergy Res 16 (2023) 16–32. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10428-y>.

- [5] J.C. Solarte-Toro, M. Ortiz-Sanchez, P.J. Inocencio-García, C.A. Cardona Alzate, Sustainable Biorefineries Based on Catalytic Biomass Conversion: A Review, *Catalysts* 13 (2023) 902. <https://doi.org/10.3390/catal13050902>.
- [6] F. Bonk, J.R. Bastidas-Oyanedel, J.E. Schmidt, Converting the organic fraction of solid waste from the city of Abu Dhabi to valuable products via dark fermentation - Economic and energy assessment, *Waste Management* 40 (2015) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.008>.
- [7] T.J. Farmer, M. Mascal, Platform Molecules, in: *Introduction to Chemicals from Biomass*, 2014: pp. 89–155. <https://doi.org/10.1002/9781118714478.ch4>.
- [8] K.S. Arias, A. Velty, M.J. Climent, S. Iborra, Valorization of biomass platform molecules through one-pot cascade processes using heterogeneous catalysts, *Tetrahedron Green Chem* 3 (2024) 100037. <https://doi.org/10.1016/j.tgchem.2024.100037>.
- [9] B.J. Nikolau, M.A.D.N. Perera, L. Brachova, B. Shanks, Platform biochemicals for a biorenewable chemical industry, *Plant Journal* 54 (2008) 536–545. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3113X.2008.03484.x>.
- [10] D.E. Resasco, S. Sitthisa, J. Faria, T. Prasomsri, M.P. Ruiz, Furfurals as Chemical Platform for Biofuels Production, in: *Solid Waste as a Renewable Resource: Methodologies*, 2011: pp. 103–144. <https://doi.org/10.1201/b18712-12>.
- [11] X. Li, P. Jia, T. Wang, Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals, *ACS Catal* 6 (2016) 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>.

- [12] J. Luo, Y. Cheng, H. Niu, T. Wang, C. Liang, Efficient Cu/FeOx catalyst with developed structure for catalytic transfer hydrogenation of furfural, *J Catal* 413 (2022) 575–587. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.013>.
- [13] M. Manikandan, A.K. Venugopal, A.S. Nagpure, S. Chilukuri, T. Raja, Promotional effect of Fe on the performance of supported Cu catalyst for ambient pressure hydrogenation of furfural, *RSC Adv* 6 (2016) 3888–3898. <https://doi.org/10.1039/c5ra24742j>.
- [14] Y. Wang, D. Zhao, D. Rodríguez-Padrón, C. Len, Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural, *Catalysts* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9100796>.
- [15] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 1st ed., Wiley, 1994.
- [16] A.T. Bell, The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis, *Science* (1979) 1688 (2003) 1688–1691. <https://doi.org/10.1126/science.1083671>.
- [17] J.A. Rodriguez, M. Fernández-García, *Synthesis, Properties, and Applications of oxide Nanomaterials*, 1st ed., Wiley, 2007.
- [18] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass : Chemistry , Catalysts , and Engineering*, 2 (2006) 4044–4098.
- [19] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, (2010) 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.
- [20] J.A. Rodriguez, D.W. Goodman, The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces, *Science* (1979) 257 (1992) 897–903. <https://doi.org/10.1126/science.257.5072.897>.

- [21] A.A. Balandin, Modern State of the Multiplet Theor of Heterogeneous Catalysis1, *Advances in Catalysis* 19 (1969) 1–210. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60029-2](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60029-2).
- [22] S. Sitthisa, D.E. Resasco, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni, *Catal Letters* 141 (2011) 784–791. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0581-7>.
- [23] H.E. Hoydonckx, W.M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, Furfural and Derivatives, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2007: pp. V4-837-V4-845. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2.
- [24] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ Sci* 9 (2016) 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/c5ee02666k>.
- [25] J. Regalbuto, *Catalyst Preparation*, 1st ed., CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781420006506>.
- [26] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catal Today* 34 (1997) 281–305. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
- [27] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Handbook of Heterogeneous Catalysis 1–5 (2008) 1–2497. https://doi.org/10.1524/zpch.1999.208.part_1_2.274.
- [28] S. Kameoka, T. Tanabe, A.P. Tsai, Spinel CuFe₂O₄: A precursor for copper catalyst with high thermal stability and activity, *Catal Letters* 100 (2005) 89–93. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3091-z>.

- [29] S. Ahmed, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram, A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise, *J Adv Res* 7 (2016) 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>.
- [30] S. Iravani, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry* 13 (2011) 2638–2650. <https://doi.org/10.1039/c1gc15386b>.
- [31] P. Kuppusamy, M.M. Yusoff, G.P. Maniam, N. Govindan, Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report, *Saudi Pharmaceutical Journal* 24 (2016) 473–484. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2014.11.013>.
- [32] A. Behera, N. Patra, B. Mittu, S. Padhi, J. Singh, Bimetallic nanoparticles: Green synthesis, applications, and future perspectives, in: *Multifunctional Hybrid Nanomaterials for Sustainable Agri-Food and Ecosystems*, Elsevier, 2020: pp. 639–682. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821354-4.00025-X>.
- [33] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527615537>.
- [34] F.J. Morales-Leal, J. Rivera De la Rosa, C.J. Lucio-Ortiz, D. Bustos Martínez, D.A. De Haro Del Rio, M.A. Garza-Navarro, D.X. Martínez-Vargas, C.D. Garcia, Comparison between the catalytic and photocatalytic activities of Cu/Al₂O₃ and TiO₂ in the liquid–phase oxidation of methanol–ethanol mixtures: Development of a kinetic model for the preparation of catalyst, *Appl Catal A Gen* 562 (2018) 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.032>.

- [35] A.K. Galwey, Thermal reactions involving solids: a personal view of selected features of decompositions, thermal analysis and heterogeneous catalysis, *J Therm Anal Calorim* 142 (2020) 1123–1144. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09461-w>.
- [36] E.M. Elsayed, M.M. Rashad, M.R. Hussein, M.M.B. El-Sabbah, I.A. Ibrahim, Synthesis of Nanocrystalline Copper Ferrites by Electrochemical Techniques for Toxic Gas Sensing, Li Ion Battery and Medical Applications, *Renewable Energy and Sustainable Development* 3 (2017) 267. <https://doi.org/10.21622/resd.2017.03.3.267>.
- [37] Z. Wang, G. Marin, G.F. Naterer, K.S. Gabriel, Thermodynamics and kinetics of the thermal decomposition of cupric chloride in its hydrolysis reaction, *J Therm Anal Calorim* 119 (2015) 815–823. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3929-6>.
- [38] C.D. Doyle, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J Appl Polym Sci* 5 (1961) 285–292. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051506>.
- [39] A.F. de Sousa, T.P. Braga, J.M. Abreu, L.P. da Costa, I.F. de Vasconcelos, H. Becker, A. Valentini, E. Longhinotti, Synthesis of copper on iron/aluminum oxide mesoporous spheres and application on denitrification reaction, *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.053>.
- [40] W.J. McKillip, G. Collin, H. Höke, K.J. Zeitsch, Furan and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2001). <https://doi.org/10.1002/14356007.a12119>.
- [41] K. Yan, A. Chen, Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst, *Fuel* 115 (2014) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.042>.

- [42] Y. Shao, J. Wang, K. Sun, G. Gao, C. Li, L. Zhang, S. Zhang, L. Xu, G. Hu, X. Hu, Selective hydrogenation of furfural and its derivative over bimetallic NiFe-based catalysts: Understanding the synergy between Ni sites and Ni–Fe alloy, *Renew Energy* 170 (2021) 1114–1128. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.056>.
- [43] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni-Cu bimetallic catalysts, *Green Chemistry* 15 (2013) 1932–1940. <https://doi.org/10.1039/c3gc37133f>.
- [44] S. Ašperger, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2003. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9276-5_2.
- [45] J. Málek, T. Mitsuhashi, J.M. Criado, Kinetic analysis of solid-state processes, *J Mater Res* 16 (2001) 1862–1871. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0255>.
- [46] K. Wieczorek-Ciurowa, A.J. Kozak, Thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *J Therm Anal Calorim* 58 (1999) 647–651.
- [47] Z. Sun, L. Liu, D. zeng Jia, W. Pan, Simple synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles as gas-sensing materials, *Sens Actuators B Chem* 125 (2007) 144–148. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.050>.
- [48] D.W. Jeong, A. Jha, W.J. Jang, W.B. Han, H.S. Roh, Performance of spinel ferrite catalysts integrated with mesoporous Al_2O_3 in the high temperature water-gas shift reaction, *Chemical Engineering Journal* 265 (2015) 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.045>.
- [49] P. Melnikov, V.A. Nascimento, I. V. Arkhangelsky, L.Z. Zanoni Consolo, L.C.S. de Oliveira, Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of

- intermediate products by the technique of computerized modeling, *J Therm Anal Calorim* 115 (2014) 145–151. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3339-1>.
- [50] B. Małecka, A. Łącz, E. Drozd, A. Małecki, Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina, *J Therm Anal Calorim* 119 (2015) 1053–1061. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4262-9>.
- [51] D.M.S.N. Dissanayake, M.M.M.G.P.G. Mantilaka, H.M.T.G.A. Pitawala, Synthesis of low-cost magnetite nano-architectures from Sri Lankan laterites, *Journal of the Geological Society of Sri Lanka* 21 (2020) 91. <https://doi.org/10.4038/jgssl.v21i2.51>.
- [52] R. V. Singh, M.R. Pai, A.M. Banerjee, D. Thomas, G.S. Patkare, S. Phapale, C. Nayak, V. Bhasin, A.K. Tripathi, Studies on Reaction Products, Byproducts, and Intermediates in Thermal Steps of the Cu-Cl Thermochemical Cycle for Hydrogen Generation, *Energy and Fuels* 37 (2023) 15206–15221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02035>.
- [53] J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides, *J Am Chem Soc* 125 (2003) 10684–10692. <https://doi.org/10.1021/ja0301673>.
- [54] M.P. Yeste, H. Vidal, A.L. García-Cabeza, J.C. Hernández-Garrido, F.M. Guerra, G.A. Cifredo, J.M. González-Leal, J.M. Gatica, Low temperature prepared copper-iron mixed oxides for the selective CO oxidation in the presence of hydrogen, *Appl Catal A Gen* 552 (2018) 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.012>.
- [55] A. Kumar, B. Malvi, Iron oxide based catalysts : a temperature programmed reduction study, *Research Journal of Chemical Sciences* 11 (2021) 39–45. <https://www.isca.me/rjcs/Archives/v11/i3/6.ISCA-RJCS-2021-036.pdf>.

- [56] X. Zhu, J. Zhang, J. Yan, L. Shen, Characteristic Evaluation and Process Simulation of CuFe₂O₄ as Oxygen Carriers in Coal Chemical Looping Gasification, *ACS Omega* 6 (2021) 4783–4792. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05691>.
- [57] X. Wu, K. Zhou, W. Wu, X. Cui, Y. Li, Magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄ and kinetics of thermal decomposition of precursor, *J Therm Anal Calorim* 111 (2013) 9–16. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2104-6>.
- [58] A.K. Chawla, R. Chandra, Synthesis and structural characterization of nanostructured copper, *Journal of Nanoparticle Research* 11 (2009) 297–302. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9384-1>.
- [59] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation,” *Nat Nanotechnol* 6 (2011) 534. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145>.
- [60] H. Xu, H. Bao, Y. Li, H. Bai, F. Ma, Atomic scale insights into the rapid crystallization and precipitation behaviors in FeCu binary alloys, *J Alloys Compd* 882 (2021) 160725. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160725>.
- [61] V.M. Pugachev, Y.A. Zaharov, K.A. Dativ, A.N. Popova, A.S. Bogomyakov, The temperature effect on properties of Fe-Co-Ni nanostructured system, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 17 (2015) 193–200. <https://doi.org/10.18321/ectj244>.
- [62] X. Ou, Molecular dynamics simulations of fcc-to-bcc transformation in pure iron: a review, *Materials Science and Technology (United Kingdom)* 33 (2017) 822–835. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1204064>.

- [63] M.J. Ndolomingo, N. Bingwa, R. Meijboom, Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts, *J Mater Sci* 55 (2020) 6195–6241. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>.
- [64] X.-F. Lu, X.-Y. Chen, W. Zhou, Y.-X. Tong, G.-R. Li, α -Fe₂O₃@PANI Core–Shell Nanowire Arrays as Negative Electrodes for Asymmetric Supercapacitors, *ACS Appl Mater Interfaces* 7 (2015) 14843–14850. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03126>.
- [65] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Investigations into nanostructured ceria-zirconia catalysts for soot combustion, *Appl Catal B* 180 (2016) 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.018>.
- [66] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M. del V.M. de Yuso, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, J.P. Holgado, Effect of thermal treatments on the catalytic behaviour in the CO preferential oxidation of a CuO-CeO₂-ZrO₂ catalyst with a flower-like morphology, *Appl Catal B* 102 (2011) 627–637. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.004>.
- [67] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Appl Surf Sci* 254 (2008) 2441–2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>.
- [68] J.R. Frade, M. Cable, Reexamination of the Basic Theoretical Model for the Kinetics of Solid–State Reactions, *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 1949–1957. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb07222.x>.

- [69] R. Schöllhorn, Solid-state chemistry: Restoring the balance, *Angewandte Chemie* (International Edition in English) 35 (1996) 2338. <https://doi.org/10.1002/anie.199623381>.
- [70] T. Cukic, M. Holena, D. Linke, D. Herein, U. Dingerdissen, Approaching the preparation of Pd-Al₂O₃ catalyst systematically: one step closer to reproducible catalyst synthesis, Elsevier Masson SAS, 2006. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80907-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80907-9).
- [71] A. Khawam, D.R. Flanagan, Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 17315–17328. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>.
- [72] J.E. House, *Kinetics of Reactions in Solid State*, 2007.
- [73] A.K. Galwey, Eradicating erroneous Arrhenius arithmetic, *Thermochim Acta* 399 (2003) 1–29. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00465-3).
- [74] N. Sorokova, M. Variny, Y. Pysmenny, Y. Kol'chik, Mathematical Model and Numerical Method of Calculating the Dynamics of High-Temperature Drying of Milled Peat for the Production of Fuel Briquettes, *Computation* 11 (2023) 53. <https://doi.org/10.3390/computation11030053>.
- [75] C.A. Strydom, D.L. Hudson-Lamb, J.H. Potgieter, E. Dagg, The thermal dehydration of synthetic gypsum, *Thermochim Acta* 269–270 (1995) 631–638. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02521-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02521-9).
- [76] O. Lupan, V. Postica, N. Ababii, M. Hoppe, V. Cretu, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Pauporté, B. Viana, R. Adelung, Influence of CuO nanostructures morphology on

- hydrogen gas sensing performances, *Microelectron Eng* 164 (2016) 63–70.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.07.008>.
- [77] J. Szekely, J.W. Evans, Studies in gas-solid reactions: Part I. A structural model for the reaction of porous oxides with a reducing gas, *Metallurgical Transactions* 2 (1971) 1691–1698. <https://doi.org/10.1007/BF02913895>.
- [78] M.H. Khedr, A.A. Farghali, A.A. Abdel-Khalek, Microstructure, kinetics and mechanisms of nano-crystalline CuFe₂O₄ reduction in flowing hydrogen at 300-600°C for the production of metallic nano-wires, *J Anal Appl Pyrolysis* 78 (2007) 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.03.002>.
- [79] *Rosa chinensis* Jacq., (n.d.). <https://datosabiertos.unam.mx/FARQ:HEFA:XO00153> (accessed February 19, 2023).
- [80] M.H. Gandelin, Descriptions of rose varieties and image analysis, *Acta Horti* 424 (1996) 279–283. <https://doi.org/10.17660/ACTAHORTIC.1996.424.50>.
- [81] N. Özdemir, N.H. BUDak, Food Bioscience Bioactive compounds and volatile aroma compounds in rose (*Rosa damascena* Mill .) vinegar during the aging period, *Food Bioscience Journal* 50 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.102062>.
- [82] D. Feng, H. Jian, H. Zhang, X. Qiu, Z. Wang, L. Xie, Q. Wang, N. Zhou, H. Wang, Comparison of Volatile Compounds between Wild and Cultivated Roses, 57 (2022) 657–663. <https://doi.org/https://doi.org/10.21273/HORTSCI16473-22> Comparison.
- [83] S. Bangale, S. Ghotekar, Bio-fabrication of Silver nanoparticles using *Rosa Chinensis* L. extract for antibacterial activities, *International Journal of Nano Dimension* 10 (2019) 217–224.

- [84] Y. Luo, H. Wang, X. Li, T. He, D. Wang, W. Wang, W. Jia, Z. Lin, S. Chen, One injection to profile the chemical composition and dual-antioxidation activities of *Rosa chinensis* Jacq., *J Chromatogr A* 1613 (2020) 460663. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460663>.
- [85] H. Zhou, M. Liu, Y. Yuan, N.M. Shalapy, L. Cui, *Rosa chinensis* as edible flowers: phytochemicals and biological effects, *Journal of Future Foods* 3 (2023) 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.jfutfo.2023.03.006>.
- [86] A. Bucić-Kojić, H. Sovová, M. Planinić, S. Tomas, Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model, *Food Chem* 136 (2013) 1136–1140. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.087>.
- [87] H.C. Voon, R. Bhat, G. Rusul, Flower extracts and their essential oils as potential antimicrobial agents for food uses and pharmaceutical applications, *Compr Rev Food Sci Food Saf* 11 (2012) 34–55. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00169.x>.
- [88] T. Ungár, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, *Scr Mater* 51 (2004) 777–781. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.007>.
- [89] C.F. Holder, R.E. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, *ACS Nano* 13 (2019) 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>.
- [90] D. Briggs, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Handbook of Adhesion: Second Edition* (2005) 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.

- [91] T.H. Fleisch, G.W. Zajac, J.O. Schreiner, G.J. Mains, An XPS study of the UV photoreduction of transition and noble metal oxides, *Appl Surf Sci* 26 (1986) 488–497. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(86\)90120-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(86)90120-0).
- [92] L. Edwards, P. Mack, D.J. Morgan, Recent advances in dual mode charge compensation for XPS analysis, *Surface and Interface Analysis* 51 (2019) 925–933. <https://doi.org/10.1002/sia.6680>.
- [93] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surface and Interface Analysis* 36 (2004) 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>.
- [94] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surface and Interface Analysis* 49 (2017) 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>.
- [95] H.-Z. Chen, J. Liu, T.-G. Mi, Y.-W. Wu, B. Hu, X.-Y. Zhou, B. Zhang, Q. Lu, Theoretical study on the hydrogenation of furfural for furfuryl alcohol production over low Ni modified Cu catalysts, *Appl Surf Sci* 613 (2023) 156106. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156106>.
- [96] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 663–676. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>.
- [97] C. García-Sancho, J.M. Mérida-Robles, J.A. Cecilia-Buenestado, R. Moreno-Tost, P.J. Maireles-Torres, The Role of Copper in the Hydrogenation of Furfural and Levulinic Acid, *Int J Mol Sci* 24 (2023) 2443. <https://doi.org/10.3390/ijms24032443>.

- [98] C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Selective Production of 2-Methylfuran by Gas-Phase Hydrogenation of Furfural on Copper Incorporated by Complexation in Mesoporous Silica Catalysts, *ChemSusChem* 10 (2017) 1448–1459. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700086>.
- [99] M.M. Antunes, S. Lima, P. Neves, A.L. Magalhães, E. Fazio, A. Fernandes, F. Neri, C.M. Silva, S.M. Rocha, M.F. Ribeiro, M. Pillinger, A. Urakawa, A.A. Valente, One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn,Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes, *J Catal* 329 (2015) 522–537. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.022>.
- [100] L. Bui, H. Luo, W.R. Gunther, Y. Román-Leshkov, Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 8022–8025. <https://doi.org/10.1002/anie.201302575>.
- [101] C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, D. Durán-Martín, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts, *J Catal* 336 (2016) 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.012>.