



Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

**Degradación de Compuestos Orgánicos mediante
Fotodegradación y Combustión Catalítica
empleando catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃-
TiO₂ y Pt/TiO₂**

Tesis presentada por
Claudia Martínez Gómez
para obtener el grado de Doctora en Ciencias
(Química)

Directora del proyecto:
Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes

México DF. Marzo 2014

Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

Degradación de Compuestos Orgánicos mediante Fotodegradación y Combustión Catalítica empleando catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂ y Pt/TiO₂

Sinodales:

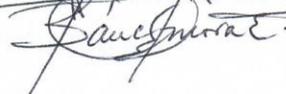
PRESIDENTE Doctor José Ricardo Gómez Romero

SECRETARIO Doctor Francisco Javier Tzompantzi Morales

VOCAL Doctora Gloria Alicia del Ángel Montes

VOCAL Doctor Roberto García de León

VOCAL Doctor Enrique Sánchez Mora



INDICE

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	6
Capítulo 2. Antecedentes	10
2.1 Procesos de degradación de Compuestos Orgánicos	11
2.1.1 Oxidación térmica	11
2.1.2 Biofiltración	12
2.1.3 Absorción	12
2.1.4 Adsorción	12
2.1.5 Condensación	13
2.1.6 Combustión catalítica	13
2.1.7 Fotocatálisis	17
2.2 Hipótesis	21
2.3 Objetivo General	22
2.4 Objetivos Particulares	22
2.5 Justificación	23
Capítulo 3. Metodología	25
3.1 Síntesis de soportes	25
3.2 Síntesis de catalizadores	29
3.3 Técnicas de caracterización para soportes	31
3.3.1 Adsorción de Nitrógeno	31
3.3.2 Difracción de Rayos X	32
3.3.3 Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de Piridina (Py)	34
3.3.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia difusa	35

3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear	36
3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	37
3.4 Técnicas de caracterización de catalizadores	38
3.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR)	38
3.4.2 Oxidación a temperatura programada (TPO)	39
3.4.3 Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de CO	39
3.4.4 Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)	40
3.5 Actividad Catalítica	42
3.5.1 Sistema de reacción para la Combustión Catalítica de Benceno	42
3.5.2 Tratamiento de activación en la reacción de Benceno	43
3.5.3 Sistema de reacción para la Fotodegradación Catalítica de p-cresol y del ácido 2,4-diclorofenoxiacético	45
 Capítulo 4 Resultados de caracterización	 47
 4.1 Caracterización de soportes	 48
4.1.1 Adsorción de Nitrógeno	48
4.1.2 Difracción de Rayos X	51
4.1.3 Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de Piridina (Py)	53
4.1.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia difusa	54
4.1.5 Resonancia Magnética Nuclear	57
4.1.6 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	58
 4.2 Caracterización de catalizadores	 59
4.2.1 Adsorción de Nitrógeno	59
4.2.2 Difracción de Rayos X	61
4.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	63
4.2.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia difusa	65

4.2.5 Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Piridina (py)	66
4.2.6 Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de CO	68
4.2.7 Resonancia Magnética Nuclear	70
4.2.8 Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)	71
Capítulo 5. Combustión Catalítica de Benceno con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pt/TiO_2	73
5.1 Combustión catalítica de Benceno con los óxidos mixtos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	74
5.2 Combustión catalítica de Benceno en catalizadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	76
5.3 Conclusiones Combustión catalítica de Benceno	82
Capítulo 6. Fotodegradación Catalítica con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pt/TiO_2	73
6.1. Fotodegradación catalítica de p-cresol con óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	85
6.2. Fotodegradación catalítica de p-cresol con catalizadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinados	89
6.3 Fotodegradación catalítica de p-cresol con catalizadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ reducidos	92
6.4 Fotodegradación catalítica del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético con óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	96
6.5. Fotodegradación catalítica de ácido 2,4-Diclorofenoxiacético con catalizadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinados	100
6.6 Fotodegradación catalítica de ácido 2,4-Diclorofenoxiacético con catalizadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ reducidos.	104
6.7 Conclusiones de Fotodegradación catalítica	108

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se prepararon soportes de γ -Al₂O₃-TiO₂, a diferentes concentraciones de TiO₂ (5, 10 y 20 % en peso), por el método de peptización de Bohemita. Posteriormente fueron preparados catalizadores en los cuales se impregno Pt a estos materiales por el método de impregnación vía húmeda (1% en peso), para estudiar su actividad debido al efecto de las propiedades físicas y químicas en la degradación de Compuestos Orgánicos (Benceno mediante combustión catalítica y P-cresol y ácido 2,4-Diclorofenoxiacético mediante Fotocatálisis).

Los soportes sintetizados fueron caracterizados usando las siguientes técnicas: Adsorción de N₂ observándose un aumento en el área específica del 20% en los materiales de γ -Al₂O₃-TiO₂, con respecto a la γ -Al₂O₃, por otro lado con la Difracción de Rayos X se observa que la fase anatasa del TiO₂ se estabiliza en presencia de la γ -Al₂O₃ y aumenta la cristalinidad a medida que aumenta el contenido de TiO₂. El análisis por Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para la adsorción de Piridina (FTIR-Py) de estos materiales mostró únicamente acidez tipo Lewis y por Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN) se observó un aumento en la señal que pertenece a γ -Al₂O₃ tetra coordinada, lo cual es un indicativo de la generación de defectos estructurales en ésta debido a la interacción que existe entre TiO₂ y γ -Al₂O₃. Por Microscopia electrónica de barrido (SEM) se observó que el TiO₂ cubre la superficie de la γ -Al₂O₃ a medida que aumenta el contenido de éste, y mediante la Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se observan las señales típicas de TiO₂, de 200 a 240 y 260-340 nm, como resultado de la transferencia de carga de O²⁻ a Ti⁴⁺.

En el caso de los catalizadores se observó que presentan las mismas propiedades que los soportes. Además de las técnicas de caracterización utilizadas en los soportes, se utilizaron: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por adsorción de CO (CO-FT-IR) en la cual se observa la señal de enlace de forma lineal que corresponde al orbital d de Pt con orbitales sp de CO. Por Microscopia electrónica de transmisión (TEM) se observa que las

partículas de Pt soportadas en los óxidos mixtos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ son más pequeñas que las muestras de referencia de los óxidos por separado es decir de Pt/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pt/ TiO_2 . Debido a que el área superficial específica aumenta y el Pt se dispersa más en la superficie del óxido mixto.

La evaluación de la actividad catalítica de la combustión benceno en fase gas de (400ppm) se llevó a cabo usando un sistema en continuo que consiste de un saturador de vidrio, donde se coloca el contaminante haciendo pasar un flujo de aire. La mezcla reaccionante pasa por un reactor de cuarzo en forma de U con lecho fijo donde se coloca el catalizador, y éste conectado a un Cromatógrafo Varian Star 3400cx con un detector FID para la detección de hidrocarburos.

Para la Fotodegradación se evaluaron concentraciones máximas de 80ppm de P-cresol y 80ppm de ácido 2,4-Diclofenoxiacético (2,4-D), se empleo un reactor tipo batch y lámpara ultravioleta como una fuente de radiación UV-Vis.

De los resultados de evaluación catalítica y fotocatalítica, para ambos tipos de reacciones el catalizador que mostro la mayor actividad fue el Pt/AT10 ya que para la degradación de Benceno alcanza un 80% de conversión a una temperatura de 175°C y en cuanto a fotocátalisis alcanza una mineralización del 98% en P-cresol así como para el 2,4-D, esto es atribuido a la interacción que resulta de la dispersión de TiO_2 en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual al interactuar con TiO_2 modifica su coordinación favoreciendo la formación de Al tetracoordinado, lo que aumenta su acidez y genera defectos estructurales en su superficie favoreciendo la oxidación de las moléculas orgánicas contaminantes. En la Fotodegradación el soporte alúmina actúa como un catalizador de transferencia de carga por un lado adsorbe la molécula a degradar poniéndola en contacto con el TiO_2 , y por otro lado atrapa los e^- fotogenerados aumentando así el tiempo de recombinación del par electron- hueco aumentando de esta forma la actividad catalítica.

Por otro lado el Pt en su estado reducido interactúa con el TiO_2 actuando como un almacén de electrones retardando de esta manera la recombinación del par electrón-hueco, así como

también juega el papel de portador de transferencia de carga aumentando de esta manera su fotoactividad.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La calidad ambiental es un tema de gran importancia en el mundo entero, debido al gran impacto que tiene sobre la salud de los seres vivos, siendo los procesos tecnológicos por una parte y el crecimiento demográfico acelerado por otra dos de las principales causas que producen alteraciones en el medio ambiente deteriorando la calidad de vida. Como resultado de diversos factores entre los que se pueden mencionar la excesiva producción de smog, gases efecto invernadero, disminución de la capa de ozono y escases de agua potable entre otras, hoy en día se estudian nuevas técnicas y se busca mejorar las ya existentes para remediar dicha situación [1-5].

Entre los daños provocados por los factores mencionados anteriormente se encuentra:

- a) Derrame de aguas residuales a mantos acuíferos, ríos, mares y suelos
- b) Emisión de gases tóxicos llamados COV's (compuestos orgánicos volátiles)

Siendo las industrias química, petroquímica, farmacéutica y agrícola las principales generadoras de emisiones tóxicas así como de aguas residuales las cuales contienen contaminantes orgánicos difíciles de degradar.

Dentro de los compuestos vertidos en aguas residuales se encuentra el grupo de los fenoles y sus derivados (m-, o-, y p-cresol), estos son compuestos orgánicos altamente tóxicos (los estudios en animales para producir tumores, y se ha determinado que los cresoles son sustancias cancerígenas). Por otra parte el 2, 4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) es un herbicida altamente utilizado por la industria agrícola para evitar el crecimiento de plantas que dañen los cultivos, sin embargo estudios han demostrado que éste produce serias irritaciones de ojos y de piel, además de haber sido clasificado como un compuesto cancerígeno clase 2B

(que quiere decir posible carcinogénico en humanos) por la EPA por sus siglas en inglés (Environmental Protection Agency).

En cuanto a las emisiones atmosféricas encontramos diversos compuestos siendo el grupo de los COV's (compuestos orgánicos volátiles) una de las principales fuentes de contaminación por lo que actúan como precursores del efecto invernadero, estos se encuentran tanto en forma líquida o sólidas, sin embargo son muy difíciles de degradar por si solos y están compuestos de C enlazados a C, H, NOx o SOx, una de las principales características de estos compuestos es que son muy volátiles, y la emisión de estos no solo provocan el deterioro del ozono estratosférico sino que también causan gran contaminación ambiental, contaminación del suelo y aguas subterráneas.

Aunado a esto, la escasez de agua potable y las leyes ambientales cada día más estrictas han provocado la demanda de la sociedad para remediar la situación.

Existen diferentes procesos como se mencionó anteriormente para la remediación de estos problemas ambientales dentro de los cuales los más comúnmente usados son: Oxidación térmica, Biofiltración, Absorción, Adsorción y Condensación. Sin embargo algunos de estos son solo procesos de separación por lo que no son una solución, otros producen moléculas de mayor toxicidad que los iniciales ya que requerirán un tratamiento posterior por lo que resultan ser muy costosos. Esto hace necesario un proceso de tratamiento que sea capaz de oxidar completamente a esos compuestos y que además maximice la selectividad a CO₂.

Dentro de los procesos que han demostrado mayor eficacia para remediar los problemas ambientales se encuentran dos procesos muy prometedores, la combustión catalítica que a temperaturas relativamente bajas logra degradar los compuestos orgánicos volátiles a CO₂ y vapor de agua, además de poder degradar bajas concentraciones (menos del 1%), y la fotocatalisis que trabaja a temperatura ambiente y utiliza materiales económicos (SiO₂, TiO₂, CeO₂, entre otros). Estos procesos han dado buenos resultados en la degradación de moléculas difíciles de degradar a temperatura ambiente, sin embargo la selección de un buen catalizador será determinante en el éxito de estos dos procesos, ya que de ellos

dependerá la total mineralización de los compuestos tóxicos. En el presente estudio se decidió utilizar catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, debido a que se ha reportado que el Pt es uno de los metales más activos como fase activa y al ser soportado en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 ha dado buenos resultados en el proceso de combustión catalítica. En cuanto a la fotocatalisis el TiO_2 es reportado como uno de los materiales más empleados en el proceso fotocatalítico ya que ha demostrado ser de los más activos y que al interactuar con metales como el Pt mejora su fotoactividad en la degradación de moléculas orgánicas contaminantes.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1 Procesos de degradación de compuestos

En las últimas 4 décadas ha incrementado la conciencia sobre los daños a nuestro ecosistema debido a los efectos que estos han provocado. El desahogo de residuos industriales en mantos acuíferos y subsuelos así como las emisiones de compuestos y gases tóxicos son de los problemas más alarmantes debido a que muchos de ellos representan graves daños e incluso mortales para los seres vivos debido a la exposición por tiempos prolongados [1-10, 33-45].

Diversos procesos tecnológicos se han desarrollado para tratar de degradar a los compuestos tóxicos presentes en el agua y en el aire, siendo los siguientes procesos los más comúnmente usados:

2.1.1. Oxidación térmica

La oxidación térmica combinada con un sistema de recuperación de calor es una tecnología ampliamente utilizada desde hace varias décadas. Con esta técnica se obtiene una destrucción entre el 95 y el 99 % de los COV's introducidos. La concentración de la corriente a tratar puede variar entre 100 y 20,000 ppm, y las temperaturas de trabajo van de 700 a 1,200°C. Sin embargo, cuando de bajas concentraciones se trata se necesita mayor tiempo de residencia del flujo y mayores temperaturas, lo que hace de este un proceso muy costoso para la industria además de dar paso a la formación de algunos compuestos como dioxinas, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, etc. debido a una combustión incompleta siendo incluso más peligrosos que los productos iniciales.

Además para degradar concentraciones menores a 100 ppm este proceso requiere mayor consumo de combustible y mayor tiempo de residencia de las moléculas problema en el reactor para asegurar su reducción hasta los niveles exigidos. Por otra parte, la alta temperatura de combustión requiere gran cantidad de energía y en consecuencia no resulta práctica para su uso en gran escala, especialmente cuando la corriente gaseosa a tratar contiene hidrocarburos clorados en baja concentración. En este caso, el costo del quemador puede alcanzar hasta el 40% del costo total de la instalación (EPA 2002).

2.1.2. Biofiltración

La biofiltración depende de la biodegradabilidad de los contaminantes. Algunos compuestos pueden tener estructuras que resisten a las reacciones microbianas, la oxidación podría no ser completa, llegándose incluso a formar subproductos más tóxicos que los compuestos originales. Por ejemplo, durante la transformación aeróbica de tricloroetileno se puede formar como subproducto cloruro de vinilo que es altamente tóxico (EPA2002).

2.1.3. Absorción

Los procesos de absorción son métodos de transferencia de masa desde la corriente de aire que contiene la carga de COV's hasta un líquido absorbente, impulsados por un gradiente de concentración. Las soluciones absorbentes incluyen agua, sosa cáustica, aminas y algunos hidrocarburos. El absorbente empleado dependerá de las características de solubilidad del COV's a remover. Estos sistemas están diseñados para operar en un amplio rango de eficiencias de remoción entre 70 y 99 %. El factor más importante que afecta la eficiencia de remoción es la solubilidad del contaminante en el líquido, seguido por la temperatura y el pH (EPA 2002).

2.1.4. Adsorción

Existen dos tipos de procesos de adsorción: adsorción química y adsorción física. La adsorción química no es utilizada en sistemas de control de contaminantes gaseosos por la dificultad que implica la regeneración del adsorbente. En la adsorción física, las moléculas de los contaminantes son ligeramente retenidas en la superficie del adsorbente por débiles fuerzas electrostáticas, de manera que el material puede ser fácilmente regenerado. El carbón activado es el adsorbente más usado hoy en día para retirar COV's, existen tres tipos comunes: granular activado, polvo activado y fibra de carbono. También la sílica gel, zeolita, alúmina y polímeros pueden ser empleados como adsorbentes. Estos sistemas alcanzan eficiencias de remoción altas, entre 95 y 98% para carbón activado. La regeneración del adsorbente puede ocurrir in situ o ex situ. La regeneración involucra el tratamiento de los contaminantes desorbidos, ya sea por incineración o en algunos casos

mediante su recuperación. En casos en los que no se considere la regeneración del adsorbente, se deberá disponer del mismo de acuerdo a la legislación, y en la mayoría de los casos como residuo peligroso. La retención de los contaminantes en el adsorbente puede verse afectada por factores tales como la temperatura, la presión, la concentración de los contaminantes, el peso molecular de los contaminantes, la humedad y la presencia de partículas. Estos sistemas también pueden presentar problemas de explosividad de acuerdo con la concentración y tipo de contaminantes adsorbidos (EPA 2002).

2.1.5. Condensación

En este proceso, los contaminantes gaseosos son removidos de la corriente gaseosa mediante el cambio de fase a líquido. Esto se logra incrementando la presión o reduciendo la temperatura o la combinación de ambas, sin embargo considerando los costos de operación y mantenimiento de los equipos de compresión, la mayoría de los sistemas de condensación para tratamiento de aire operan bajo el principio de reducción de temperatura. La eficiencia de remoción de un condensador es generalmente del 90% y radica principalmente en el punto de rocío y en la temperatura de operación. Existen tres tipos de condensadores: los convencionales, los criogénicos y los de refrigeración. Este proceso es frecuentemente utilizado cuando el contaminante puede ser rehusado, evitando así el costo de materiales nuevos en el proceso (EPA 2002).

2.1.6. Combustión Catalítica

La oxidación o combustión catalítica elimina los compuestos orgánicos en fase gas. Como ventajas de la oxidación catalítica se pueden indicar: una alta eficiencia a concentraciones de contaminantes muy bajas (1% del flujo total), consumo de energía bajo (temperaturas de reacción que van de 100 a 500°C), lo que se traduce en un proceso más económico con un reducido potencial para la producción de subproductos tóxicos, y como limitantes del proceso: el fenómeno de envenenamiento del catalizador y sensibilidad térmica [1-33]. La reacción de combustión catalítica básica para una molécula de hidrocarburo es:



Sin embargo una parte crucial en este proceso es la elección de los componentes del catalizador el cual proporciona alta actividad, selectividad, resistencia al envenenamiento, resistencia térmica y vida útil más prolongada, razón por la cual es imprescindible analizar los componentes que conformaran el catalizador a usar en la combustión catalítica. Un catalizador óptimo para la reducción total de COV debe combinar:

- Alta actividad a bajas temperaturas
- Alta selectividad a la formación de productos no tóxicos o degradación total
- Estabilidad térmica para evitar la desactivación

Los primeros catalizadores empleados fueron óxidos metálicos como: CuO, NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂, etc.; sin embargo con el paso del tiempo se observó que ofrecen baja actividad en comparación con los metales nobles del grupo VIII B, ya que estos forman catalizadores muy activos para reacciones de oxidación, y son preferibles en la práctica comercial a pesar de sus costos ya que proporcionan mejores resultados en cuanto a actividad y selectividad. Sin embargo estos metales deben ser depositados en soportes debido a que éste les brinda estabilidad térmica y aumenta el área de contacto con los reactivos obteniendo de esta manera mayor resistencia a la desactivación [3, 4, 6, 7, 15-27]. Entre los metales nobles o del grupo VIII B, el Pt y el Pd soportados en óxidos de aluminio son empleados para la combustión de COV, siendo el Pt el metal que presenta la más alta actividad catalítica para la oxidación de CO, el cual es uno de los principales intermediarios en la degradación de los COV's por encima del Pd [14, 16]. Además el Pt ha demostrado ser eficiente en el abatimiento de hidrocarburos aromáticos ya sea en fase gas o líquida a excepción de metano (Pd es el más activo), tal y como se reporta en la bibliografía consultada [14, 16]. Por otra parte E. Secker y colaboradores, reportaron que el catalizador de Pt ha demostrado alta actividad a bajas temperaturas para la reducción selectiva de NOx (uno de los principales gases emitidos por automóviles) [15]. Musialik y col. entre otros investigadores reportaron que el catalizador de Pt mostró alta actividad en la oxidación de COV's no clorados, particularmente de Tolueno y Etanol [21-23]. K. Ruth y col. probaron catalizadores de oro en la oxidación completa de propano comparándola con catalizadores

de Platino y encontraron que los catalizadores de platino fueron más activos [31]. T. Garetto y col. encontraron que los catalizadores de platino han sido ampliamente utilizados para la combustión de COV's no halogenados y han demostrado alta actividad para la oxidación total de pequeñas concentraciones de hidrocarburos [14].

E. Ntainjua y col. [25] reportaron que los catalizadores de Pt soportados en óxidos metálicos son efectivos en el abatimiento de hidrocarburos aromáticos poli-cíclicos, además han demostrado ser los mejores en la oxidación de naftalenos. Por otro lado T. Garetto y col. [14] observaron que el Pt presenta buena actividad en la combustión catalítica de benceno debido a un efecto de tamaño de partícula. Por su parte V. de Yong y col. [6] reportaron que la combustión de benceno en catalizadores de Pt se lleva a cabo a bajas temperaturas (entre 130 y 180°C), en otros estudios se observó que los metales nobles son resistentes al envenenamiento por SO₂, mientras que los catalizadores con metales de transición y los que contienen Ag se desactivan [18].

Sin embargo como se mencionó anteriormente la fase activa es depositada en un soporte para aumentar su dispersión, estabilidad y actividad específica al interactuar o reaccionar con el soporte [25]. Entre los soportes más empleados se encuentran: Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, MnO, Cr₂O₃, SiO₂, etc. Panagiotopoulou y col. encontraron que, el óxido de aluminio y el óxido de titanio dispersan mejor al Pt [18]. Los óxidos de aluminio ofrecen alta área superficial, mejoran la dispersión del metal, proporcionan mayor resistencia y actividad al catalizador. Entre los catalizadores de metales nobles soportados, el óxido de aluminio ha sido el soporte más usado ya que es resistente a la desactivación por SO₂ [16, 26].

La γ -Al₂O₃ es una de las fases más usadas como soportes en la industria de los catalizadores porque tiene resistencia térmica y forma diferentes estructuras y cuenta con una alta área superficial específica [4, 5, 15, 18]. Los metales activos soportados en óxidos metálicos han sido usados en diferentes reacciones como: purificación de exhalaciones automovilísticas, reacciones de combustión usando vapor de agua, reacciones de hidrogenación y combustión de COV's [8]. Sin embargo T. Mitsui y col. [28] reportaron que los catalizadores de metales activos son fácilmente aglomerados a altas temperaturas,

por lo que se requiere el desarrollo de catalizadores con alta resistencia a la sinterización y la fase gamma de el óxido de aluminio ofrece las características requeridas ya que cuenta con alta área específica y buena estabilidad térmica, es por eso que es el soporte más empleado para dispersar las especies activas.

Sin embargo se requiere de un soporte, que aparte de tener las propiedades que reúne la alúmina, proporcione mayor resistencia al envenenamiento de la fase activa, y debido a que el óxido de titanio (TiO_2) es extensamente estudiado en catálisis heterogénea debido a su alta estabilidad química, propiedades redox, alta foto actividad, nula toxicidad alta dispersión de las fases activas y bajos costos [8, 9, 28], se considera a éste como el segundo óxido a emplear como soporte, ya que además es usado en algunas otras aplicaciones como:

- Remediación ambiental
- Síntesis química
- Producción y almacenamiento de energía (en paneles solares)

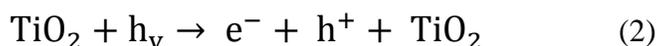
S. Soo y col. [5] trabajaron la combustión catalítica de Benceno usando catalizadores de CuO/TiO_2 y observaron que la actividad específica aumentó debido a la interacción del soporte con la fase activa. Por su parte K. Azzam y col. [20] reportaron que el catalizador de Pt disperso en TiO_2 mejora la actividad. Panagiotopoulou y col observaron que la conversión de CO_2 a bajas temperaturas tuvo un aumento significativo cuando el Pt fue dispersado en TiO_2 [19].

2.1.7. Fotocatálisis

Los métodos convencionales de purificación de agua, tales como la cloración, frecuentemente causan un incremento en la concentración de productos orgánicos clorados, y de algunos otros contaminantes que resultan recalcitrantes. La biofiltración, adsorción y absorción no son considerados métodos de degradación ya que solo son métodos de separación por lo que las moléculas tóxicas y recalcitrantes como los fenoles no son degradadas lo que representa un problema más. Sin embargo hoy en día los procesos de oxidación avanzada (POA) son alternativas viables para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que ofrecen resultados óptimos para su depuración [30-112].

Dentro de estos procesos podemos encontrar a la Fotocatálisis heterogénea, proceso que ha sido muy estudiado en las últimas 3 décadas, este método es una alternativa eficiente para la remoción de contaminantes orgánicos en el agua.

En el proceso de oxidación fotocatalítica, los contaminantes orgánicos son destruidos en presencia de un semiconductor usado como fotocatalizador (por ejemplo, TiO_2 y ZnO etc...), para lo cual se requiere de una fuente de luz (en este caso luz UV), y un agente oxidante como el oxígeno. Solamente los fotones con energías superiores a la energía de banda prohibida (E_g) pueden dar lugar a la excitación de los electrones de la banda de valencia (BV) que a su vez promueven las reacciones posibles. La absorción de fotones con longitudes de onda de energía más bajas que ΔE o con longitudes de onda más largas provocan la disipación de energía en forma de calor. La iluminación de la superficie fotocatalítica con energía suficiente conduce a la formación de un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción (BC). El hueco positivo actúa como agente oxidante interactuando con el contaminante y con el agua de la reacción para producir radicales $\cdot\text{OH}$, mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido sobre el fotocatalizador (TiO_2). La activación de TiO_2 por luz UV puede ser representado en la Fig. 1 explicado por los siguientes pasos:



En esta reacción el h^+ es un agente oxidante muy poderoso así como el e^- es un agente reductor muy fuerte. La reacción de oxidación y la de reducción se representan con los siguientes pasos:

Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



Degradación de contaminantes orgánicos



La generación del radical hidroxilo por el proceso de oxidación fotocatalítica se muestra en los pasos anteriores. En la degradación de contaminantes orgánicos, el radical hidroxilo, que se genera a partir de la oxidación del agua adsorbida en el que se adsorbe como OH^- , es el oxidante primario, por lo que la presencia de oxígeno evita la recombinación del par electrón-hueco.

En la degradación fotocatalítica de los contaminantes, cuando el proceso de reducción de oxígeno y la oxidación de los contaminantes no avanzan simultáneamente, hay una acumulación de electrones en la BC, causando así un aumento de la tasa de recombinación de e^- y h^+ , por lo tanto, es de vital importancia evitar la acumulación de electrones en la oxidación fotocatalítica.

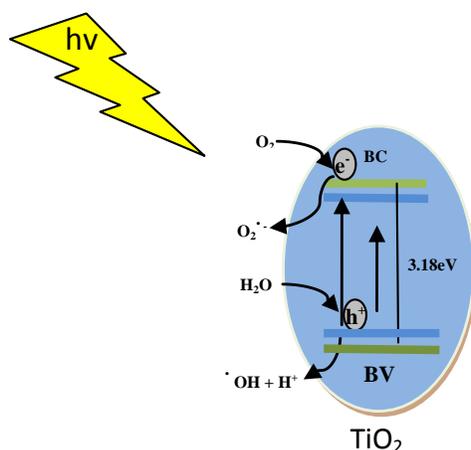


Figura 1 Diagrama de fotocatalisis de TiO₂

Los óxidos metálicos semiconductores han demostrado ser buenos catalizadores dado su resistencia a la fotocorrosión y a su amplia energía de banda prohibida [46], dentro de estos podemos encontrar diferentes tipos de óxidos como: CeO₂, ZrO₂, CdS, Fe₂O₃, CrO₂ y TiO₂.

En fotocatalisis, el TiO₂ se ha estudiado ampliamente debido a sus propiedades fisicoquímicas, alta actividad, bajo costo y disponibilidad además de contar con una capacidad redox lo cual beneficia las reacciones fotocatalíticas. Existen tres tipos de formas cristalinas del TiO₂ las más comunes son anatasa y rutilo las cuales han sido investigadas extensamente como fotocatalizadores. Siendo la fase anatasa la cual se ha reportado como la más activa como fotocatalizador en comparación con el rutilo [29, 44, 46-49, 52-57, 60,65-69, 74, 80-82].

Diferentes investigadores han trabajado con este oxido dopándolo con otros ya que ha demostrado un aumento en sus capacidades foto reductoras tal y como lo reportan Galindo y col. al dopar el TiO₂ con CeO₂, modifica su valor en la banda de energía prohibida además de presentar un aumento en su área específica, lo cual implicó un aumento en su capacidad para la degradación del ácido 2, 4- Diclorofenoxiacético [31, 32, 45, 51, 91, 97, 100]. Por otro lado Tzeng y col. [40] observaron que al dispersar CuO₂ en la superficie de TiO₂ aumentó el área específica además de que al dispersar cobre en la superficie del dióxido de titanio aumentó su actividad fotocatalítica. Por su parte A. Pandikumar y col.

[36] doparon al TiO_2 con Au y observaron que la degradación del azul de metileno aumenta y el tiempo de degradación disminuye. Pare y col. [44] compararon la eficacia de TiO_2 , y CdS para la degradación fotocatalítica del naranja de acridina. La velocidad de degradación con TiO_2 fue mayor que con CdS. Ellos reportaron que el CdS fue el menos eficiente debido a sus intervalos de banda más pequeños. Por su parte M. C. Hidalgo y col. [22] encontraron que al dispersar el Pt en TiO_2 se obtienen tamaños de partículas óptimos para la fotodegradación de Fenol 3nm.

Diferentes investigadores han demostrado que al combinar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 se obtiene un óxido mixto que exhibe cierta interacción entre estos, lo que aumenta la actividad fotocatalítica del TiO_2 debido a que como éste se dispersa mejor aumenta la superficie de contacto con la molécula a degradar y esto lo hace más eficaz en la fotodegradación [29, 46, 73, 77, 106, 112].

En el presente trabajo se presenta el estudio de la síntesis de los óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y de los catalizadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ al 1% en peso. Estos sistemas serán utilizados como catalizadores para la eliminación de contaminantes orgánicos en fase gas así como fase líquida. Estos reúnen las características necesarias para llevar a cabo la degradación de VOC's como el benceno empleando la combustión catalítica, así como la fotodegradación catalítica de compuestos como *p*-cresol y ácido 2,4 Diclorofenoxiacético en medio acuoso.

2.2. HIPOTESIS

Los óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}$ serán preparados por medio de la peptización de bohemita por lo que se espera que con este método ocurra una mayor interacción entre las especies, y que el óxido de titanio disperse en la superficie de la alúmina.

Al incorporar el alcóxido de titanio a la boehmita se prevé que las propiedades texturales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del TiO_2 al formar un óxido mixto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ cambien modificando la actividad de los catalizadores.

Al impregnar el Platino en el soporte de γ -alúmina-titanio, el soporte modificará las propiedades catalíticas del platino debido al efecto redox con el que cuenta el TiO_2 , de tal manera que alargue la vida del catalizador.

Por lo que se refiere a combustión catalítica se espera que la interacción entre el soporte y el metal disminuya la temperatura de reacción en la combustión de Benceno aumentando su capacidad catalítica.

En cuanto a la Fotocatálisis se espera que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provea al TiO_2 de una mayor área específica y como resultado este presente una mayor actividad, y junto con Platino aumenten la fotodegradación de las moléculas problema en el menor tiempo posible.

Por lo que se espera obtener catalizadores en los que tanto la fase activa así como el soporte aporten actividad a las reacciones en las que se utilizarán.

2.3. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el comportamiento de catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂ en la Combustión catalítica de Benceno así como la Fotodegradación catalítica de p-cresol y del ácido 2,4-Diclofenoxiacético.

2.4. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar soportes por el método de peptización de bohemita variando el contenido del Dióxido de Titanio (5, 10 y 20 % en peso).
2. Preparar catalizadores de Pt al 1% en peso por el método de impregnación.
3. Estudiar de las propiedades físicas y químicas de los catalizadores sintetizados por medio de las técnicas de caracterización descritas en el capítulo 3.
4. Determinar el efecto de las propiedades físicas y químicas en las reacciones de Combustión Catalítica de Benceno y de la Fotodegradación catalítica de p-cresol y del ácido 2, 4-D de los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂.

2.5. JUSTIFICACION

De acuerdo a los antecedentes revisados se propone como proyecto:

- 1) El estudio de la combustión catalítica en fase gas de Benceno y
- 2) La Fotodegradación catalítica de p-cresol y del ácido 2, 4-diclorofenoxiacético.

Debido a que este tipo de métodos para la degradación de moléculas tóxicas ya que se han obtenido buenos resultados.

Para esto se emplearán catalizadores de Pt soportado en óxidos mixtos de γ -Al₂O₃-TiO₂ a diferentes contenidos de TiO₂ (5, 10 y 20 % en peso).

Se propone el uso de Platino debido a que en la literatura revisada es la mejor opción en cuanto a fase activa se refiere, ya que exhibe mayor actividad que los óxidos metálicos usados en décadas pasadas. Además, porque dentro de los metales del grupo VIII B es el que presenta actividad superior a Pd, Ru, Ir y Rh, y por su gran versatilidad.

Por otro lado la gamma alúmina presenta alta área específica en comparación con otros soportes, alta estabilidad térmica, resistencia mecánica y además permite una mayor dispersión del Pt lo que le proporcionará un mejor desempeño.

Por su parte el óxido de titanio también presenta estabilidad térmica, es muy económico, abundante y permite buena dispersión del metal además de que mejora las propiedades redox del catalizador lo cual podría mejorar la actividad del catalizador, además en fotocatalisis es de los materiales más utilizados ya que es de los que presenta mayor actividad en comparación con otros (ZrO₂, SnO₂, Nb₂O₅).

Al dispersar el TiO₂ en la superficie de la γ -Al₂O₃ en la reacción de fotocatalisis se aumentará el área de contacto entre el TiO₂ y las moléculas a degradar, al interaccionar la γ -Al₂O₃ y el TiO₂ se modificarán las propiedades de éstos.

Por lo que al unir las propiedades de estos dos sólidos se espera obtener una actividad superior en ambas reacciones que con los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ o el de Pt/TiO₂ en la degradación de las moléculas problema (Benceno, *p*-cresol y ácido 2,4-Diclorofenoxiacético).

Además de lo ya mencionado, otro parámetro importante en este estudio es el método de preparación de los soportes γ -Al₂O₃-TiO₂. Los métodos empleados para este tipo de sistemas ha sido la impregnación del óxido de titanio en el óxido de aluminio y el método sol-gel a partir de alcóxidos.

En el presente proyecto se empleará un método de preparación no convencional que es una variación del método sol-gel tradicional consiste en la adición del isopropóxido de titanio a la fase Boehmita por medio de la peptización de ésta, seguido de la adición del precursor de titanio (isopropóxido de Titanio), de esta manera se pretende obtener una mayor interacción y dispersión del óxido de titanio en la superficie de el óxido de aluminio.

Este método de preparación ha sido implementado en el laboratorio de catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa desde hace varios años con resultados satisfactorios.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de soportes

Los materiales empleados para la síntesis de los soportes fueron: Bohemita Catapal D (alta pureza (99.999%), 74% AlOOH y 26% H_2O), Acido Nítrico (HNO_3 , Aldrich 66.9%, como precursor del Dióxido de Titanio se utilizó Isopropoxido de Titanio (IV) (Stream Chemicals al 98%), y la cantidad de agua requerida para la hidrólisis del Dióxido de Titanio.

El método de síntesis para los soportes fue el de peptización de Bohemita el cual consiste en colocar en un matraz de tres bocas la Bohemita $\text{AlO}(\text{OH})$, con 100 mL de alcohol isopropílico y agua para la formación del óxido de Titanio (TiO_2). Posteriormente se aumentó la temperatura a 80°C y se mantuvo en agitación durante 24 hrs en reflujo, después se enfrió la mezcla a 40°C y en seguida, se ajustó con HNO_3 a un $\text{pH}=3$ permitiendo así la peptización de la bohemita. Por otro lado en un embudo de adición se agregó el volumen necesario de isopropoxido de Titanio, para obtener las soluciones a los porcentajes (5, 10 y 20 % en peso), en 100 mL de alcohol isopropílico. Esta solución se adicionó gota a gota sobre la bohemita redispersada, posteriormente se calentó a 100°C manteniendo en agitación y con reflujo constante durante 24 horas, en seguida se secó el péptido en un rota-vapor y se dejó secando a 120°C por 24hrs. Finalmente se calcinó a 650°C por 6 horas con flujo de aire y una rampa de calentamiento de 2°C min^{-1} .

El soporte de referencia de óxido de aluminio se obtuvo al calcinar la Bohemita Catapal B a 650°C durante 6 horas con flujo de aire de 3.6 L/h con una rampa de calentamiento de 2°C min^{-1} .

Por otro lado, el soporte de TiO_2 se sintetizó por el método sol-gel. Posteriormente se secó en un rota vapor y después se llevó a una estufa donde se mantuvo durante 12 horas a 60°C y por último se le dió el mismo tratamiento que a los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pero en su caso el tratamiento térmico fue a 400°C durante 6 horas con flujo de aire y con una rampa de calentamiento de 2°C min^{-1} , para poder obtener la fase anatasa. Los contenidos de TiO_2 en los soportes que se prepararon se enlistan en la Tabla 1:

Tabla 1. Soportes preparados de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y TiO_2

Soportes	% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	% TiO_2
Al_2O_3	100	0
AT5	95	5
AT10	90	10
AT20	80	20
TiO_2	0	100

En el siguiente diagrama se muestra el método de síntesis empleado para preparar los soportes usados en esta tesis, Fig.2.

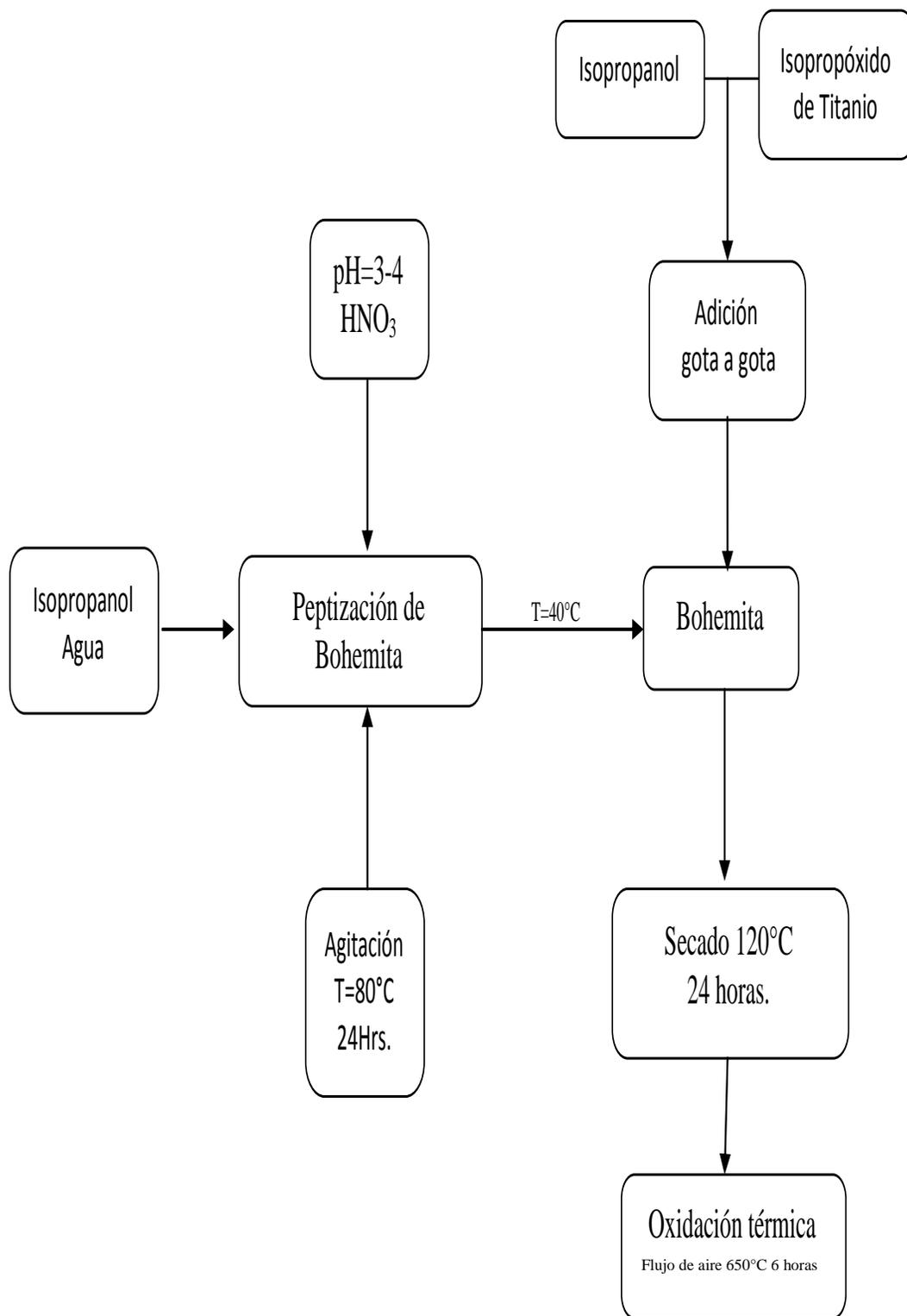


Figura 2. Diagrama de Flujo para la síntesis de soportes por el método de peptización de boehmita

3.2 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂ fueron preparados por el método de impregnación vía húmeda de los óxidos mixtos de γ -Al₂O₃-TiO₂ con una solución acuosa de H₂PtCl₆·6H₂O (Strem Chemicals, 38.45% Pt) para obtener el 1% en peso de Pt. Las muestras fueron calcinadas bajo un flujo de aire a 500°C y después fueron reducidas bajo un flujo de H₂ a 500°C durante 5 horas. Los catalizadores fueron nombrados de acuerdo al % en peso de TiO₂ que contienen como se muestra a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Catalizadores preparados

Catalizador	% Pt	% γ -Al ₂ O ₃	% TiO ₂
Pt/Al ₂ O ₃	1	100	0
Pt/AT5	1	95	5
Pt/AT10	1	90	10
Pt/AT20	1	80	20
Pt/TiO ₂	1	0	100

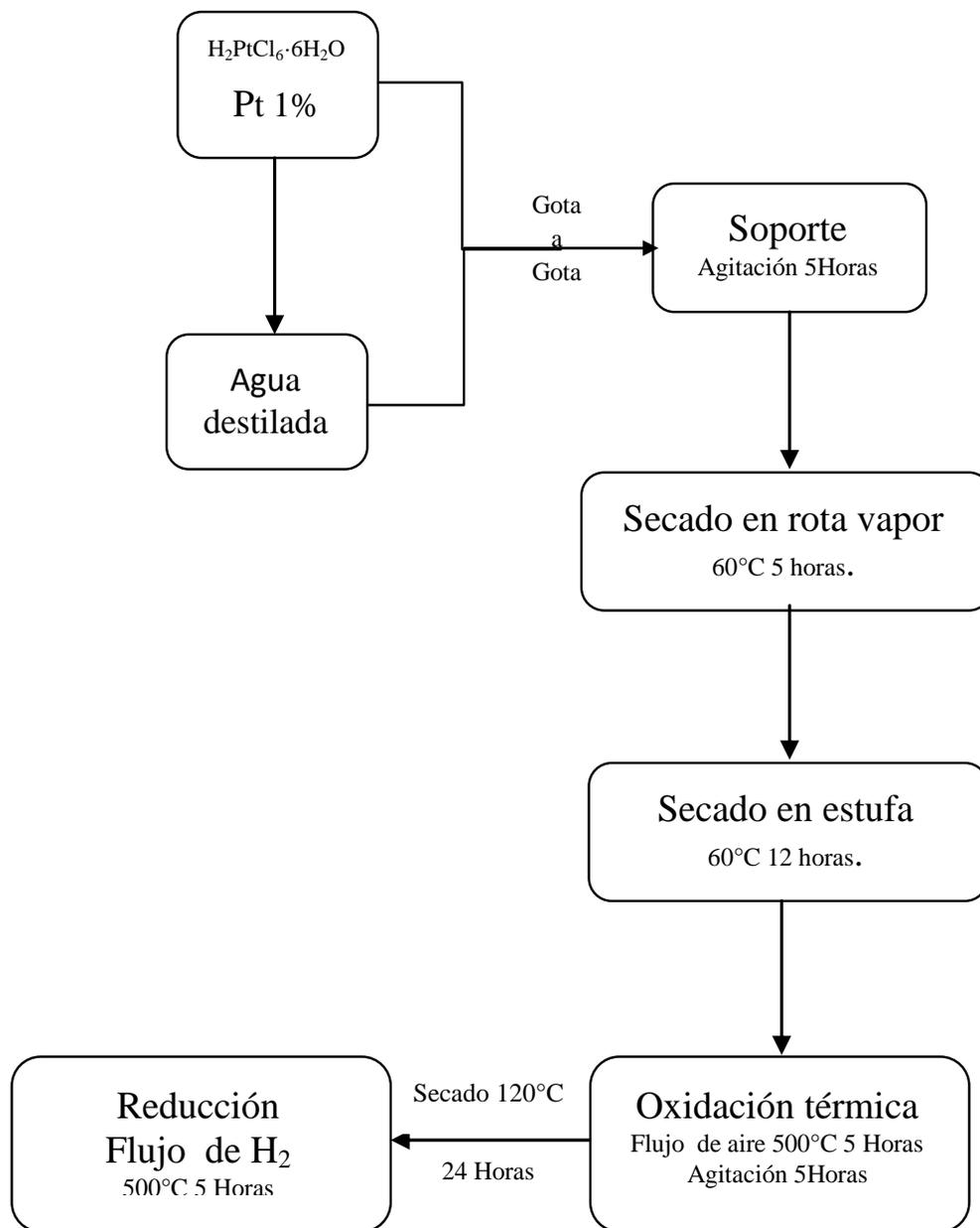


Fig. 3 Diagrama de Flujo síntesis de catalizadores por el método de impregnación vía húmeda

3.3 Técnicas de caracterización para los soportes

3.3.1. Adsorción de Nitrógeno

Las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales, motivo por el cual se busca obtener materiales con altas áreas superficiales, esperando de esta manera que las reacciones se vean favorecidas, sin embargo para casi todos los catalizadores la mayor contribución al área específica la proporcionan los poros, los cuales deben permitir la entrada y salida libre de los reactantes y productos de la reacción. Es así que propiedades como área específica y distribución de tamaño de poro son de gran importancia ya que los sitios activos están presentes o dispersos en la superficie que es donde los reactivos son degradados. Además en un gran número de reacciones áreas grandes facilitan la degradación de las moléculas a degradar debido a que aumenta el contacto de estas con el catalizador.

El método más utilizado para la determinación del área específica es el método diseñado por Brunauer, Emmett y Teller (BET), este método está basado en la adsorción física de gases tales como N_2 ; la fisisorción de N_2 es similar a una condensación sobre la superficie adsorbente, donde existe la formación de enlaces tipo Van Der Waals entre las moléculas del fluido y la superficie y entre las mismas moléculas de fluido (energías débiles). Estas moléculas se colocan unas sobre otras, de esta manera, el número de capas sucesivas que se forman se eleva a medida que aumenta la presión parcial del adsorbato hasta su valor máximo (P_o), cada molécula adsorbida ocupa una superficie, la sustancia que se deposita en la interface se llama adsorbato, en este caso la molécula que se deposita es el N_2 , cuya área promedio es $\sigma_o=0.162nm^2$ o 16.2 \AA^2 , al medir el número de moléculas de N_2 adsorbidas en una monocapa físicamente adsorbida se puede calcular la superficie del sólido, mediante el uso de la ecuación de BET:

$$\frac{1}{W[(P_o/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (7)$$

Dado que las isothermas obtenidas en esta caracterización son importantes ya que nos da una idea de la estructura porosa de nuestros materiales, estas se clasifican de acuerdo con la IUPAC [113] en 6 tipos Fig. 4.

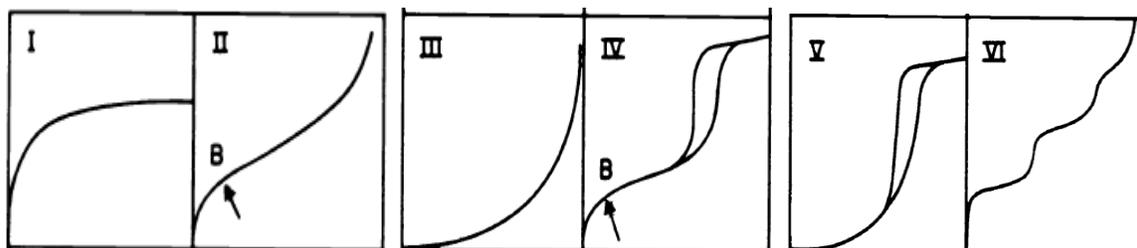


Fig. 4 Clasificación de isothermas de acuerdo a la IUPAC.

El diámetro de poro se calcula utilizando el método BJH el cual consiste en idealizar a los poros en forma cilíndrica y calcular su volumen de acuerdo a esto se clasifican en:

- 1.- Microporos poros < 2 nm
- 2.- Mesoporos $2\text{nm} > \text{poros} < 50\text{nm}$
- 3.-Macroporos poros $> 50\text{nm}$

Para llevar a cabo esta caracterización primero se le dio un tratamiento de desgasificación al vacío a 300°C por 8 horas, en un equipo Quantachrome Autosorb 3-B.

3.3.2. Difracción de Rayos X

Esta es una de las técnicas que se aplican con más frecuencia en la caracterización de catalizadores, las estructuras cristalinas poseen planos formados por arreglos de átomos repetidos, los cuales son capaces de difractar los rayos X. Los ángulos de difracción son diferentes para los distintos planos en el cristal, razón por la cual cada componente o elemento tiene su propio patrón de difracción, y la comparación entre los diferentes patrones permite diferenciar entre varias estructuras.

Los rayos X tienen una longitud de onda en el rango de Å , y tienen la energía suficiente para penetrar los sólidos lo que nos permite examinar su estructura interna.

La difracción de rayos X en los planos cristalinos permite obtener una estructura espacial, d , por la medición de los ángulos 2θ , bajo los cuales una interferencia constructiva de los rayos X con una longitud de onda, λ , deja el cristal y esto se calcula con la ecuación de Bragg (8).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (8)$$

Donde:

n = orden de difracción

d = distancia interplanar

λ = longitud de onda de rayos X

θ = ángulo de incidencia del rayo

Por otra parte también se puede estimar el tamaño promedio del cristal utilizando la formula de Debye-Scherrer ecuación (9):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

Donde:

K = constante

λ = longitud de onda de rayos X

β = ancho del pico a la altura máxima media

θ = ángulo de Bragg

Los difractogramas se obtuvieron en un Difractometro SIEMENS D-500, el cual cuenta con un ánodo de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{nm}$) y un monocromador de grafito en el rayo difractado, con un paso de 0.03° , $2\theta=10-70^\circ$ y $t=0.3\text{s}$, utilizando unas tarjetas conocidas como índices de Miller.

3.3.3. Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de Piridina (Py)

La quimisorción de moléculas pequeñas se usa como prueba para determinar las propiedades de las superficies de óxidos metálicos. Probando la interacción de la superficie con las moléculas, la información que se obtiene son sus propiedades ácido base, la presencia y naturaleza de los sitios ácidos Brønsted y Lewis.

La acidez en la superficie de un catalizador juega un papel importante en el logro de varias transformaciones orgánicas, la determinación de la acidez Brønsted y acidez Lewis en el sólido se hace por medio de la adsorción de un compuesto que adquiere comportamiento anfótero es decir, ácido o base según el medio en el que se encuentre, por lo general se utiliza la piridina. Los sitios Brønsted se encuentran en las longitudes de onda siguientes: 1,540, y 1,635 cm^{-1} , y los sitios Lewis absorben cerca de 1,455 y 1,610 - 1,625 cm^{-1} . La forma para determinar la acidez total de un material es mediante el uso y adaptación de la ley de Lambert-Beer ecuación (10), que además nos permite relacionar la cantidad de piridina adsorbida con el número de sitios activos. Los análisis de IR de piridina se llevaran a cabo en un equipo Nicolet Nexus 470.

$$N = A_i \left[\frac{S}{W * \epsilon} \right] \quad (10)$$

Donde:

N = Acidez total

A_i = absorbancia máxima

S = área de la pastilla

W = peso de la pastilla

ε = coeficiente de extinción molar de la piridina.

3.3.4. Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

Cuando un haz de radiación UV-vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia, ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente y se hará uso y adaptación de la Ley de Beer–Lambert, ecuación (11):

$$A = \varepsilon * l * c \quad (11)$$

Donde:

ε = Coeficiente de absortividad molar (p-cresol, 2,4-D)

l = Camino óptico

c = concentración de la especie absorbente

$T = 25^\circ\text{C}$

Este análisis se realizó usando un espectrómetro Cary 100 UV-Vis Scan Varian equipado con una esfera de integración. El intervalo de medición se realizó entre 190 y 800 nm de longitud de onda a temperatura ambiente.

3.3.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopia de RMN es una de las principales técnicas empleadas para obtener información física, química, electrónica y estructural sobre moléculas. La perturbación más importante en las frecuencias de RMN para aplicaciones en RMN es el efecto de “apantallamiento” que ejercen los electrones circundantes. En general, este apantallamiento electrónico reduce el campo magnético del núcleo (lo cual determina la frecuencia de la RMN). Como resultado, la brecha energética se reduce y la frecuencia requerida para alcanzar resonancia también se reduce. Este desplazamiento de la frecuencia de RMN dado por el ambiente químico se conoce como desplazamiento químico, y explica porque el RMN es una sonda directa de la estructura química. Si un núcleo está más apantallado, estará desplazado hacia campo alto (menor desplazamiento químico) y si está menos apantallado, entonces estará desplazado hacia campo bajo (mayor desplazamiento químico). En este caso la usaremos para observar los cambios en la estructura del soporte específico del aluminio.

El análisis se realizó en un equipo BRUKER ASX300 utilizando una sonda de 4mm usando una metodología de polarización cruzada CPMAS para obtener resultados específicos, a temperatura ambiente y a 12 KHz.

3.3.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se utiliza para obtener imágenes de gran resolución de los rasgos superficiales de los objetos, su fundamento consiste en hacer interaccionar un haz primario de electrones sobre un área del objeto que se pretende estudiar. El haz debe ser muy fino, intenso y estable porque su función es explorar la superficie de la muestra, dando lugar a diversas señales que serán recogidas por diferentes detectores de señales, y nos darán una información morfológica estructural y microanalítica según el detector que se haya utilizado, Fig. 5. Las muestras deben estar libres de líquidos para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido y además si no son conductoras deben ser recubiertas con material conductor. Una de las características principales de la microscopia electrónica de barrido es la gran versatilidad en las aplicaciones en el campo de las ciencias de materiales. Los SEM usualmente trabajan con un voltaje de aceleración de aproximadamente 40 kV.

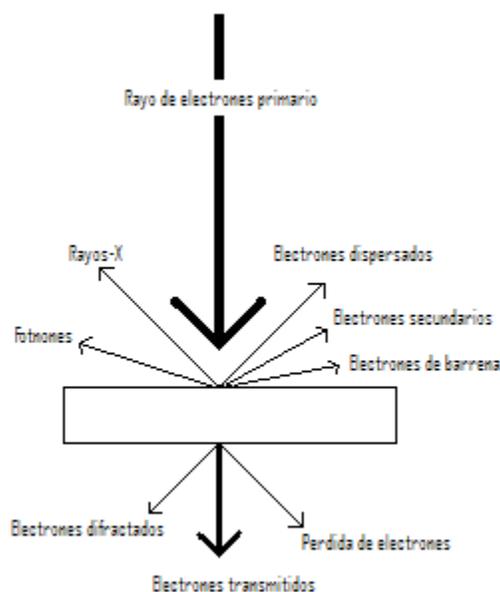


Figura 5. Interacción de los electrones primarios con la muestra en microscopia electrónica.

3.4. Técnicas de caracterización de catalizadores

Análisis a Temperatura Programada

Los análisis a temperatura programada permiten estudiar la superficie catalítica a través de la adsorción y/o desorción de algunas moléculas llamadas sonda entre las cuales se encuentran: NH_3 , CO_2 , CO , O_2 e H_2 , que son medidas por un detector de conductividad térmica. Los perfiles obtenidos presentan picos a la temperatura a la cual se realiza la adsorción y/o desorción de las moléculas sonda; el área bajo la curva del pico, representa el número de moléculas sondas adsorbidas y/o desorbidas, que son cuantificadas por medio de pulsos de calibración. Los análisis a temperatura programada utilizados en este trabajo son:

3.4.1. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica nos proporciona información sobre el grado de dificultad de la reducción de los cationes presentes en la superficie catalítica. La Reducción a Temperatura Programada es una técnica desarrollada para caracterizar químicamente catalizadores metálicos, en éste una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno pasa continuamente sobre el lecho del catalizador mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo.

La medición del consumo de hidrógeno en función de la temperatura nos permite obtener el perfil de TPR. Siendo el uso de éste lo que nos proporciona las huellas digitales de naturaleza y ambiente químico del componente catalítico. Además, el área bajo el pico de TPR refleja la concentración de los componentes presentes sobre la superficie del catalizador. Durante este proceso, el estado de oxidación de los cationes metálicos soportados disminuye, resultando en un consumo de hidrógeno. El proceso de reducción se detiene después de que todos los cationes metálicos reducibles son consumidos, proporcionando así una fuente de información sobre el estado superficial del catalizador.

3.4.2. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Este es una técnica es importante ya que nos permitirá obtener información para cuantificar el contenido de carbón proveniente de las especies de carbono que se depositen en la superficie catalítica durante la combustión de benceno, las cuales actúan como veneno para la fase activa del catalizador.

3.4.3. Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de CO

La espectroscopia infrarroja es la aplicación más común en catálisis, esta técnica nos sirve para identificar las especies y estudiar la forma en la cual estas especies son quimisorbidas sobre la superficie del catalizador. Las moléculas poseen niveles discretos de energía de rotación y vibración. El monóxido de carbono es adsorbido sobre metales y esto es estudiado mediante espectroscopia vibracional. Más aún, la frecuencia de la vibración de alargamiento es muy informativa sobre los alrededores más próximos a la molécula. La frecuencia de C-O es un excelente indicador de la forma en la que el CO está adsorbido al sustrato, por ejemplo el CO adsorbido linealmente se encuentra en frecuencias entre 2000 y 2130 cm^{-1} , el CO doblemente enlazado entre 1880 y 2000 cm^{-1} , el CO triplemente enlazado entre 1800 y 1880 cm^{-1} y por último el CO enlazado de manera cuádruple en números de onda por debajo de 1800 cm^{-1} . La frecuencia de adsorción depende del sustrato metálico, su estructura superficial y el recubrimiento de CO. La dispersión del metal se calculó usando una adaptación de la ley de Lambert-Beer, ecuación (13):

$$\%D = \frac{N(\text{CO})_{\text{sup}}}{N(\text{Pt})_{\text{total}}} 100 \quad (12)$$

$$N(\text{CO})_{\text{sup}} = \frac{A_i * S}{W * \epsilon} \quad (13)$$

Donde:

A_i = absorbancia máxima de bandas de absorción en los espectros de IR

S = área de la pastilla usada en el experimento de IR

W = peso de la pastilla

ϵ = coeficiente de extinción molar de CO adsorbido en Pt: $3.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{molécula}$

3.4.4. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Es una técnica útil para determinar el tamaño y forma de partículas soportadas así como la distribución del tamaño de partícula. Puede también revelar información sobre la composición y estructura interna de partículas. Con ella se detectan los rayos-X característicos que son producidos por la interacción de los electrones con la materia, y se analiza como difractan estos electrones.

Los electrones tienen longitudes de onda características de menos de 1\AA y se acercan al detalle atómico. Entre los fenómenos que ocurren cuando los electrones de un haz primario de energía entre 100 y 400keV inciden en la muestra son:

Una fracción de los electrones pasa a través de la muestra sin sufrir pérdida de energía dependiendo del espesor de la muestra. Como la atenuación del haz depende de la densidad y espesor, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la muestra.

Si las partículas están orientadas hacia el haz, los electrones difractan permitiendo obtener imágenes de campo oscuro que dan información cristalográfica.

En microscopia electrónica de transmisión, una delgada capa de muestra sólida se bombardea en vacío, con un haz mono energético de electrones de alta energía e intensidad. Una serie de lentes electromagnéticas aumentan esta señal electrónica transmitida. Las condiciones típicas de operación del microscopio electrónico son de 100-200 KeV, 10^{-4} mbar de vacío, 0.5 nm de resolución y una amplificación de 3×10^5 a 1×10^6 . La información que se genera sobre el tamaño de partícula generalmente se presenta en histogramas, el cual muestra un gráfico de números de partículas en intervalos específicos de tamaños de partícula.

Para obtener el tamaño de partícula promedio, previamente los catalizadores se molieron en un mortero de ágata, dispersados en alcohol isopropílico, posteriormente se depositaron en una membrana de cobre cubierta por una película de carbono porosa. El estudio de

microscopía se realizó en un Microscopio de Transmisión marca Zeiss, modelo EM-910, con una resolución de 0.34 nm, con un voltaje de 120 kv.

Para determinar el tamaño promedio de la población y el tamaño de partículas para cada catalizador, se empleo la ecuación (14):

$$ds = \frac{\sum nidi^3}{\sum nidi^2} \quad (14)$$

Donde:

ds = tamaño promedio de partícula,

di = diámetro de partícula medido directamente

ni = número de partículas con diámetro di.

3.5. Actividad Catalítica

3.5.1. Sistema de reacción para la Combustión Catalítica de Benceno

El análisis de benceno y subproductos se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 3400 Cx el cual cuenta con un detector de ionización de flama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD), con las siguientes condiciones:

- Columnas PONA de 50m x 0.25 mm ID.
- Columna J&W Scientific fase GSQAX de 30m x 0.53mm ID.
- Rampa de oxidación de 50-250°C con una velocidad de calentamiento de 50°C/min.
- Inyección con válvulas automáticas.
- Flujo de helio 1mL/s

Procedimiento

La combustión de benceno se realizó con 150 mg de catalizador colocado en un reactor con lecho fijo, y el protocolo a seguir fue el siguiente:

Al iniciar la reacción se utilizó un saturador con benceno sumergido en un baño de agua a 6°C, al cual se le hizo pasar un flujo de aire de 90mL/min (arrastrando 400ppm de benceno) hacia un reactor de lecho fijo con 150mg de catalizador, éste se colocó en un horno para controlar la temperatura de reacción. Se utilizó una rampa de calentamiento, la cual consistió en incrementar la temperatura de 25 en 25°C dejando estabilizar la temperatura y haciendo 3 inyecciones al cromatógrafo por cada temperatura para seguir la degradación de benceno hasta alcanzar la temperatura de 450°C. Los productos de reacción fueron CO₂ y H₂O. Estos se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con dos columnas: PONA de 50m x 0.25 mm ID (la cual analiza todos los hidrocarburos) y J&W Scientific fase GSQAX de 30m x 0.53mm ID (la cual analiza el CO y CO₂), conectadas a un detector FID y un detector TCD respectivamente. En la Fig. 6 se muestra el equipo utilizado para la combustión catalítica de Benceno.

3.5.2. Tratamientos de activación en la reacción de Benceno

En este estudio se realizaron 3 series de reacciones proporcionando a los catalizadores 3 diferentes tipos de activación antes de cada reacción para encontrar las condiciones óptimas en la combustión de benceno, tal y como se describe a continuación:

- 1) La primera activación consistió en colocar al catalizador calcinado en aire en el reactor y se le hizo pasar un flujo de N_2 de 90mL/min llevándolo desde 25°C hasta 450°C, una vez alcanzada la temperatura de 450°C se mantuvo en esas condiciones durante 1 h y después se disminuyó la temperatura nuevamente hasta 50°C, posteriormente se inició la reacción.
- 2) El segundo tipo de activación consistió en colocar al catalizador reducido en el reactor, en esta ocasión se le hizo pasar un flujo de H_2 de 90mL/min llevándolo desde 25°C hasta 450°C, una vez alcanzada la temperatura de 450°C se mantuvo en esas condiciones durante 1 h y después se disminuyó la temperatura nuevamente hasta 50°C, posteriormente se inició la reacción.
- 3) El tercer tipo de activación consistió en colocar al catalizador reducido en el reactor y pasar un flujo de Benceno+ Aire de 90mL/min llevándolo desde 25°C hasta 450°C, una vez alcanzada la temperatura de 450°C se mantuvo en esas condiciones durante 1 h y después se disminuyó la temperatura nuevamente hasta 50°C, posteriormente se inició la reacción de combustión.



Figura 6. Sistema de reacción para la combustión catalítica de Benceno.

3.5.3. Sistema de reacción para la Fotodegradación Catalítica de p-cresol y del ácido 2,4-diclorofenoxiacético

La evaluación de los materiales en la fotodegradación de p-cresol y del ácido 2,4-diclorofenoxiacético se llevó a cabo a temperatura ambiente (298K) en el sistema mostrado en la Figura 7, el cual consta de:

- Parrilla de agitación.
- Reactor tipo Batch.
- Recirculación de agua a temperatura ambiente.
- Barra magnética para agitación constante.
- Bomba de aire BOYUS-4000B con flujo de 3.2L/min.
- Lámpara UV-lamp-Pen-Ray (UVP) radiación de 254nm y emisión de 2.5 mW/cm²

Protocolo de reacción:

Antes de iniciar la reacción de fotodegradación a 1 L de la solución acuosa a la cual se le adicionó 80ppm de p-cresol o ácido 2,4-diclorofenoxiacético fue burbujeada por un mínimo de 3 h para alcanzar una cantidad de oxígeno disuelto de 5mg/L; la cual fue medida con un medidor oxy-check marca HANNA instruments modelo HI 9147-04.

Posteriormente se tomaron 200mL de ésta solución acuosa y se coloca en un reactor tipo Batch de vidrio junto con 200mg de catalizador, el cual se mantuvo en un baño de recirculación para conservar la temperatura a 25°C.

Después ésta solución se mantuvo en agitación durante 1h en la oscuridad hasta llegar al equilibrio de adsorción-desorción y se tomó una muestra para corroborar si hubo o no adsorción de la molécula en el catalizador. Posteriormente fue irradiada en un sistema cerrado con una lámpara UV-lamp-Pen-Ray (UVP), que emite una radiación = 254nm con una emisión de 2.5 mW/cm² totalmente sumergida en la solución tal como se muestra en la Fig. 7.

Para seguir la evolución de la reacción se tomaron muestras cada hora durante 6 horas, y posteriormente se analizaron en un espectrofotómetro Varían UV-vis Cary100. La concentración de *p*-cresol o ácido 2,4- diclorofenoxiacético se calculó de la banda de absorción a 275 y 282nm respectivamente, aplicando la ecuación de Lambert-Beer. El carbono orgánico total (TOC) se determinó usando un equipo Shimadzu 5000TOC que usa la oxidación en fase gaseosa. Se inyecta una cantidad conocida de muestra en un horno de alta temperatura (680°C). En presencia de un catalizador, el carbono orgánico se oxida a anhídrido carbónico, el cual se mide cuantitativamente con un analizador de infrarrojos.



Figura 7. Sistema de reacción para la Fotocatálisis.

CAPITULO 4

RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

4.1. Caracterización de soportes

4.1.1. Adsorción de Nitrógeno

La Fig. 8 muestra las isothermas de adsorción–desorción de N₂ para los soportes preparados. En estas se pueden observar que las isothermas de los materiales Al₂O₃, AT5, AT10 y AT20 presentan isothermas del tipo IV, basados en la clasificación de la IUPAC para sólidos con alta porosidad [113, 114]. Este tipo de isoterma se debe a la formación de multicapas durante la adsorción, el tipo de histéresis es del tipo H1 la cual corresponde a sólidos formados por partículas cruzadas por canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. Poros con tamaño y forma uniforme, sin embargo las isothermas para el soporte TiO₂ presenta una isoterma de adsorción-desorción del tipo II en la cual una vez que la molécula se ha adsorbido ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapas. El tipo de histéresis es el H3 el cual no exhibe límite de adsorción, lo cual corresponde a agregados de partículas en forma de platos [29].

En la Tabla. 3 se presenta el área específica determinada por el método BET, así como el diámetro de poro promedio de los soportes γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-TiO₂ preparados por el método de peptización de boehmita. Como se observa el área de la gamma alúmina fue modificada por efecto de la adición del óxido de titanio. La alúmina muestra una área específica de 184 m²/g con un diámetro de poro de 9nm mientras que el TiO₂ sintetizado por el método sol-gel presenta un área específica de 50m² y un diámetro de poro de 10nm. En los óxidos mixtos γ -Al₂O₃-TiO₂ se observa un aumento en el área específica, que va de 198 m²/g para el soporte que contiene el 5% de TiO₂, un valor máximo de 212 m²/g para el soporte que contiene el 10% de TiO₂, y un área específica de 173 m²/g para el sólido que contiene 20% de TiO₂. Además se observan valores menores en el diámetro de poro en los óxidos mixtos de 7-6 nm al incrementar el contenido de TiO₂ en la Alúmina (Tabla 3), esta distribución se puede observar en la Fig. 9, esto muestra que existe interacción entre el TiO₂ y la γ -Al₂O₃, también se puede observar que el soporte de TiO₂ muestra una distribución no uniforme de poros que está en un rango de 5 a 15 nanómetros.

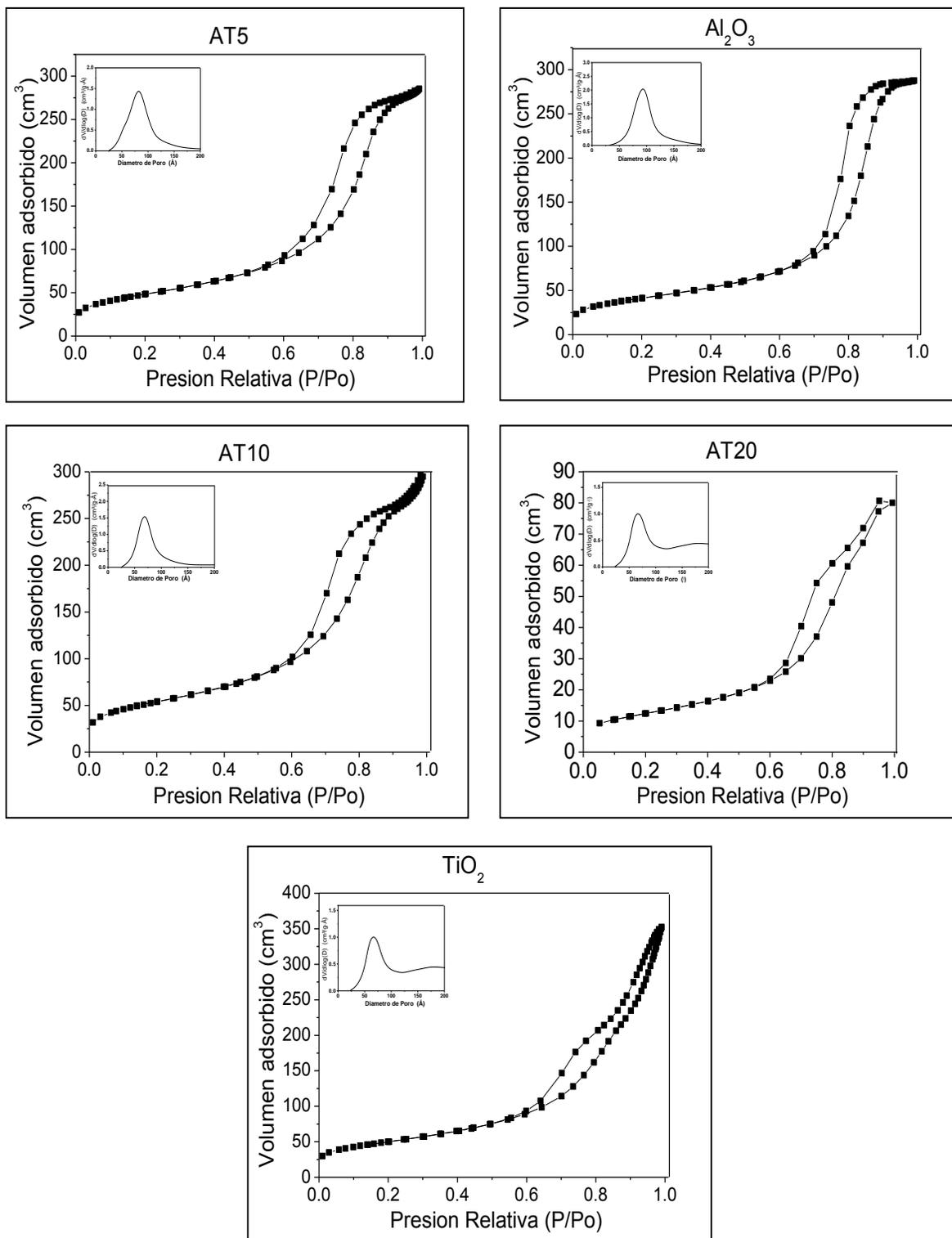


Figura 8. Isothermas de adsorción-desorción para los soportes γ -Al₂O₃, y γ -Al₂O₃-TiO₂ preparados por el método de peptización de bohemita y de TiO₂ por el método sol-gel.

Tabla 3. Áreas Específicas BET, Diámetro de Poro para los soportes Al₂O₃, ATi5, ATi10, ATi20 y TiO₂.

Soporte	% TiO ₂	Área específica m ² /g catalizador	Diámetro de poro nm
Al ₂ O ₃	0	184	9
AT5	5	198	7
AT10	10	212	6
AT20	20	173	6
TiO ₂	100	50	10

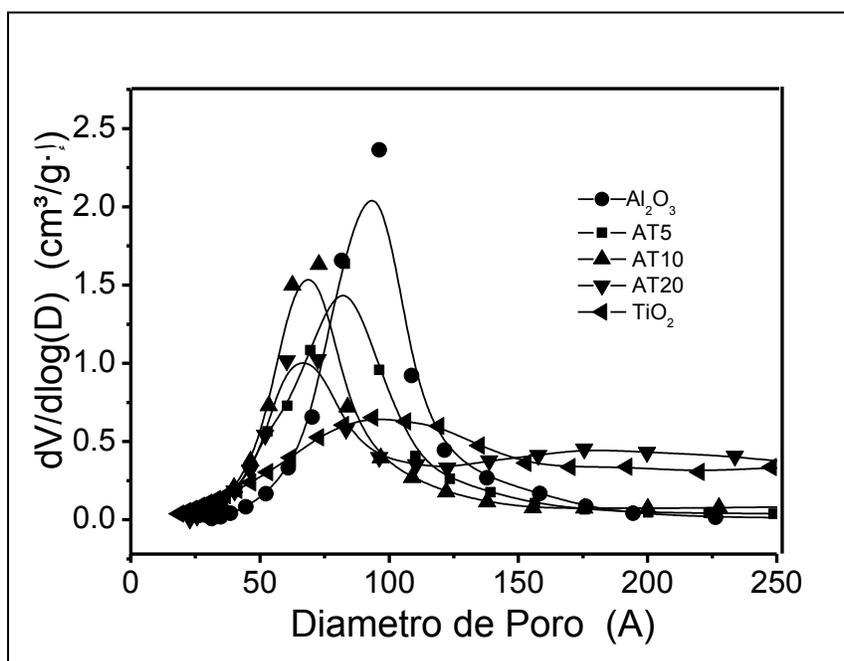


Figura 9. Distribución de diámetro de poro para soportes Al₂O₃ AT5, AT10, AT20 y TiO₂.

4.1.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para los diferentes soportes son presentados Fig. 10, después del tratamiento térmico a 650°C para los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y de 400°C para el soporte de TiO_2 , en flujo de aire. El soporte de óxido de aluminio (Al_2O_3) presenta los picos característicos de la gamma alúmina. Por otra parte los difractogramas de los soportes alúmina modificados con óxido de titanio muestran los picos característicos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ así como los picos característicos de la fase anatasa ((A), situados en $2\theta = 25.28, 37.8, 48^\circ$), del óxido de titanio. Además se observa un aumento en la cristalinidad en los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a medida que aumenta el contenido de óxido de titanio. Por otra parte se observa en el difractograma de rayos X para el soporte de óxido de titanio, que están presentes los picos característicos de la fase anatasa (A), ($2\theta = 25.28, 37.8, 48$), y la fase rutilo (R), lo cual nos permite concluir que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ interactúa con el dióxido de Titanio de tal forma que estabiliza la fase Anatasa.

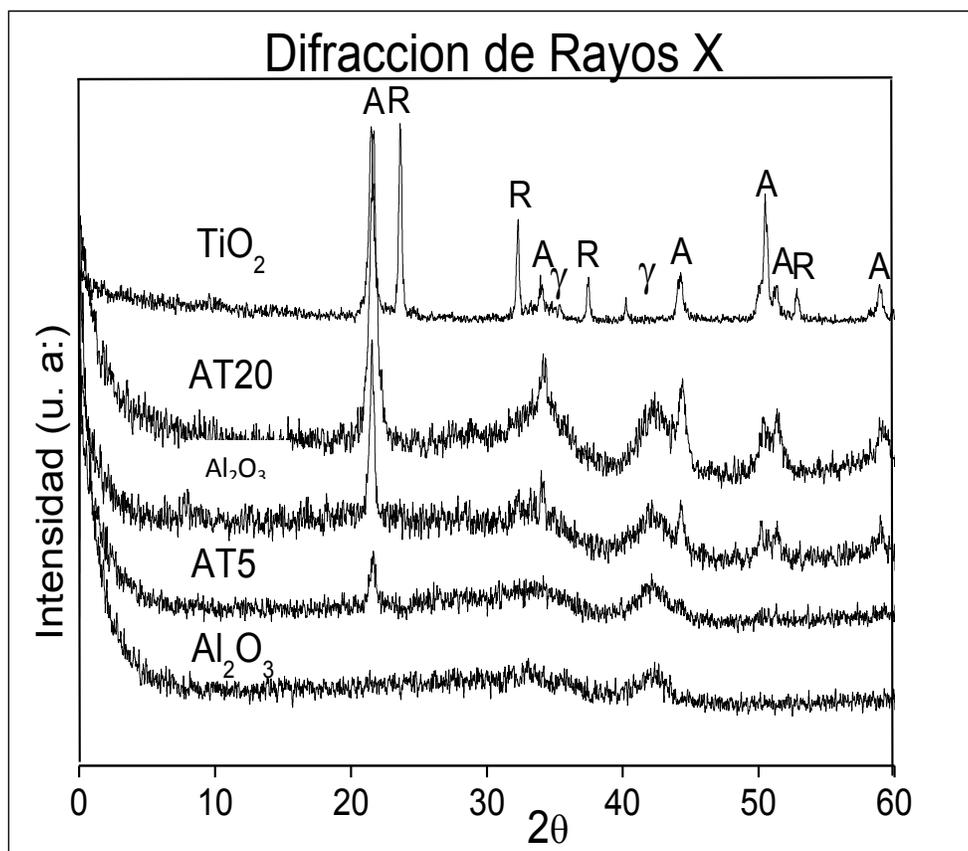


Figura 10. Difractogramas de rayos X para los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados por el método de peptización de bohemita y de TiO_2 por el método sol-gel.

En la Tabla 4 se puede observar que al aumentar el contenido de TiO₂ en los soportes γ -Al₂O₃-TiO₂ el tamaño de cristal aumenta llegando a un máximo de 18.5 nm para el soporte de 10% de TiO₂, por otro lado el tamaño de cristal es ligeramente menor en el soporte que contiene 20% de TiO₂. El tamaño de cristal se calculó mediante la ecuación de Debye Scherrer.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

Donde:

D = tamaño del cristal

λ = longitud de onda del plano cristalino

β = la amplitud de la línea a la mitad de la intensidad máxima, esta cantidad a veces se indica como 2θ

θ = es el ángulo de Bragg

Tabla 4. Valores de energía de banda prohibida y tamaño de cristal calculado a partir de Debye Scherrer para soportes

Soporte	% TiO ₂	E _g (eV)	Tamaño de cristal nm
Al ₂ O ₃	0	-	-
AT5	5	3.2	17.6
AT10	10	3.3	18.5
AT20	20	3.5	17.6
TiO ₂	100	3.2	11.2

4.1.3. Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de Piridina (Py)

Los espectros de FTIR para la adsorción de Piridina de los diferentes soportes se muestran en la Fig. 12. En estos se puede observar únicamente la presencia de acidez Lewis (1450cm^{-1}), así como acidez total (1490cm^{-1}), para todos los soportes y no se observa acidez tipo Brønsted (1550cm^{-1}) tal y como se observó en la literatura consultada [42, 44, 46].

Por otra parte en la Tabla 5 se reportan los valores de piridina fisisorbida, la cual se puede cuantificar a temperaturas menores de 150°C y la piridina quimisorbida al aumentar la temperatura por encima de los 150°C , esto nos da la idea de la fuerza de los sitios ácidos siendo el soporte AT20 el que presenta la mayor acidez y el soporte TiO_2 el que presenta el menor número de sitios ácidos, la relación de los sitios ácidos con la cantidad de piridina adsorbida por el soporte se calculó mediante el uso de la ley de Lambert-Beer [46]. Una posible explicación es que generalmente, la superficie de acidez de Lewis de óxido de titanio se determina por los grupos hidroxilo superficiales. Estos grupos hidroxilo pueden atrapar huecos fotogenerados (h^+), y a su vez, oxidar las moléculas adsorbidas por los sitios ácidos. La capacidad de atrapar los electrones fotogenerados (e^-) y huecos (h^+) hace a un catalizador de transferencia de carga capaz de ajustar la capacidad de huecos que atrapan hidroxilos en la superficie de los sitios con acidez de Lewis. La superficie con este tipos de acidez ofrece mayor capacidad de adsorción, y en consecuencia, mejora la eficiencia de la degradación fotocatalítica [46].

Tabla 5. Acidez tipo Lewis a diferentes temperaturas para los óxidos mixtos

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Acidez ($\mu\text{moles de piridina/g de catalizador}$)				
	Al_2O_3	AT5	AT10	AT20	TiO_2
30	480	500	550	590	250
150	360	350	180	250	110
200	280	220	150	110	80
300	25	20	50	80	0
400	0	0	0	0	0

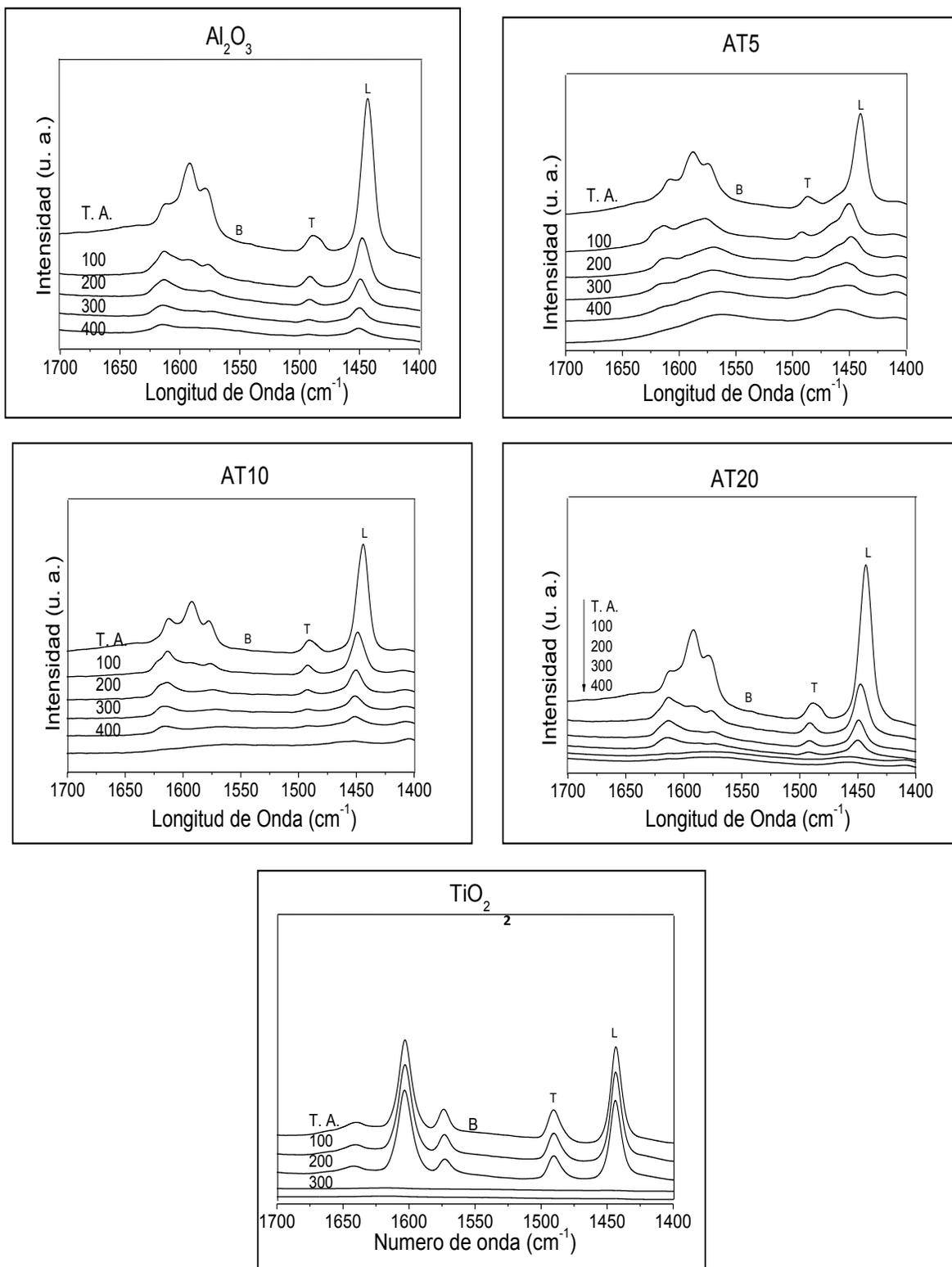


Figura 12. Espectros de FTIR para la adsorción de Piridina de los diferentes soportes

4.1.4. Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

Los valores de banda prohibida (E_g) de los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fueron determinados por UV-vis en el intervalo de 190 a 550 nm, como se muestra en la Figura 11. Debido a que la alúmina es un aislante es transparente en este rango de detección y no se observa absorción. En comparación con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura los óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mostraron dos bandas de absorción ancha de 200 a 240 y 260-340 nm. Estas bandas son el resultado de la transferencia de carga de O^{2-} a Ti^{4+} , es decir que corresponden a la excitación de electrones de la banda de valencia (del O que tiene en el nivel 2p) a la banda de conducción (del Ti que tiene el carácter 3d), que son las características del TiO_2 en la fase anatasa [110]. Estas bandas pueden estar asociadas con la morfología de las partículas de óxido de titanio que se han formado en la superficie de la alúmina, que son consistentes con los resultados de DRX [73, 76].

De los espectros de UV-Vis para los soportes que contienen TiO_2 , fueron calculados los valores de energía E_g mediante un ajuste lineal de la pendiente a la abscisa y se observa que para el TiO_2 el valor de E_g es de 3.2 eV, mientras que para los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ el valor se desplaza a un valor en el rango de 3.2 a 3.5 eV (hacia la zona azul). Estos resultados sugieren que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el TiO_2 están en contacto.

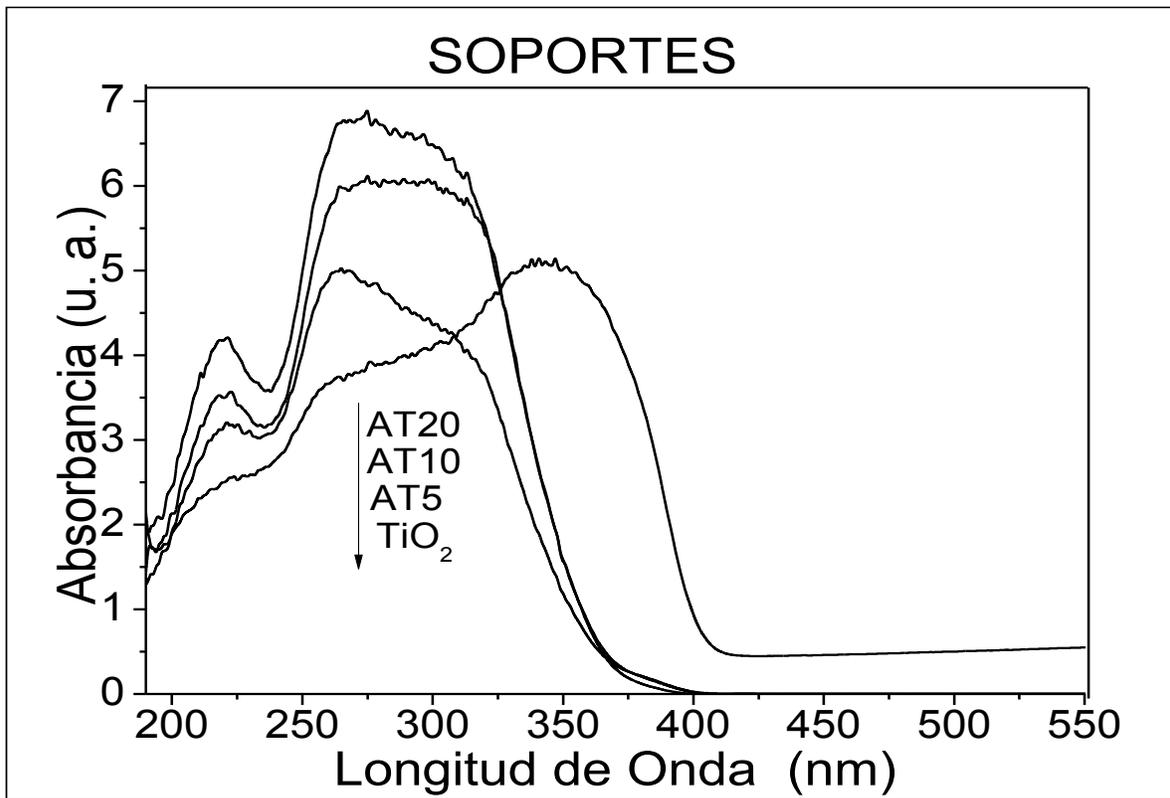


Figura 11. Espectros de UV-Vis para los soportes preparados de γ -Al₂O₃-TiO₂ así como para el soporte TiO₂.

4.1.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En la Fig. 13 se presentan los espectros de RMN para los soportes Al_2O_3 , AT5, AT10 y AT20. En estos se observan dos señales, la primera señal atribuida a los aluminios coordinados tetraédricamente ubicada en las 68ppm y la segunda señal correspondiente a los aluminios con coordinación octaédrica localizada en las 7ppm. Se observa un aumento en la cantidad de Al tetra coordinados al adicionar TiO_2 , el catalizador que contiene el 20 % de TiO_2 es el que presenta una mayor cantidad de Al con esta coordinación, esto es debido a la interacción que existe entre el TiO_2 y la γ -Alúmina [46, 115].

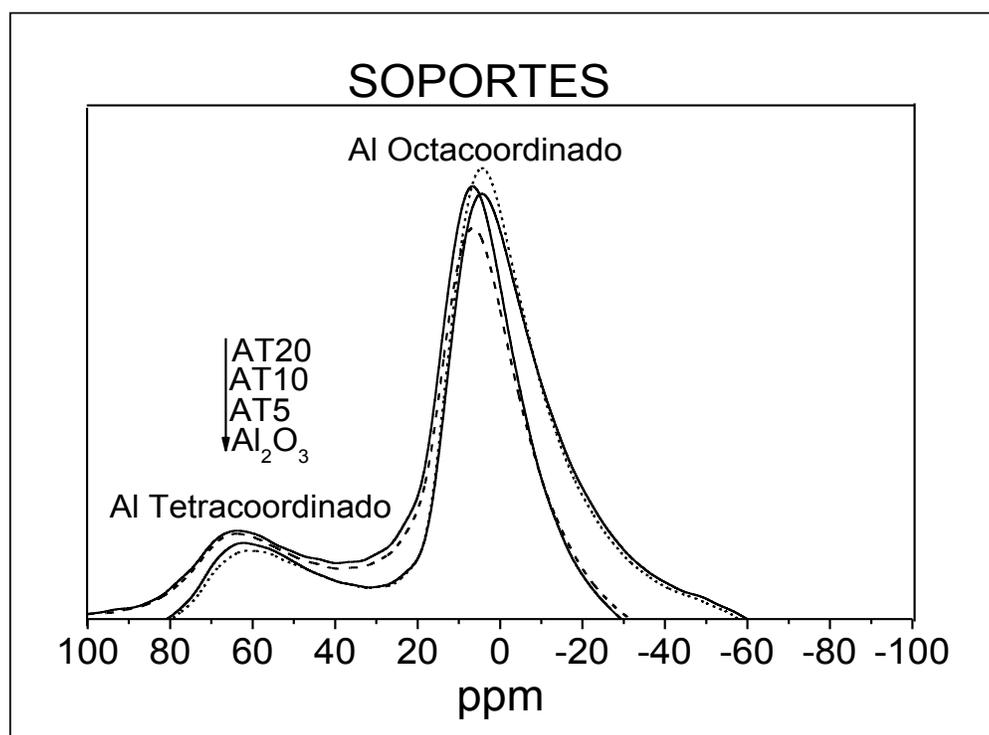
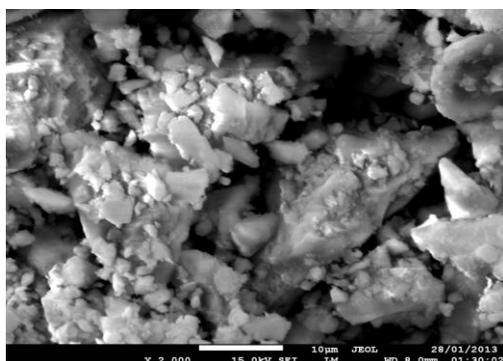


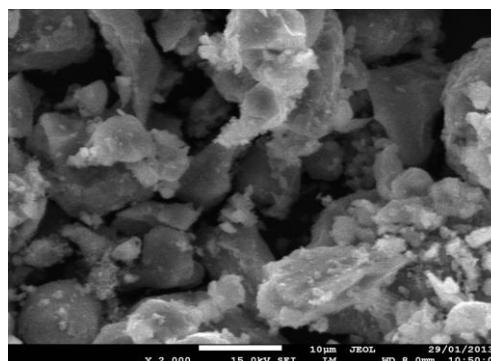
Figura 13. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear para los soportes Al_2O_3 , AT5, AT10 y AT20.

4.1.6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

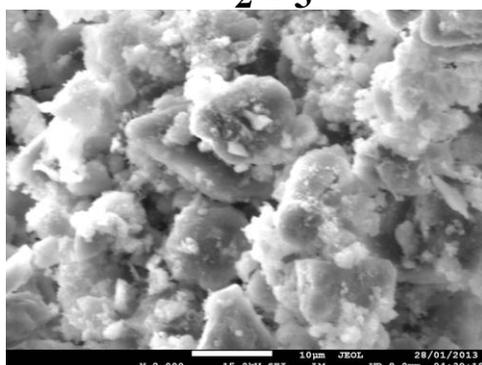
La Fig. 14 nos muestra las microscopias de los diferentes soportes, en estas se puede observar como a medida que se adiciona una mayor cantidad del precursor de TiO_2 a la boehmita se va recubriendo la superficie de esta, siendo el soporte AT20 el que presenta el mayor recubrimiento, y el soporte AT5 el que presenta el menor recubrimiento.



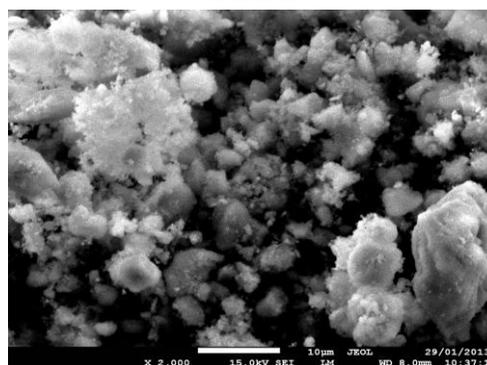
Al_2O_3



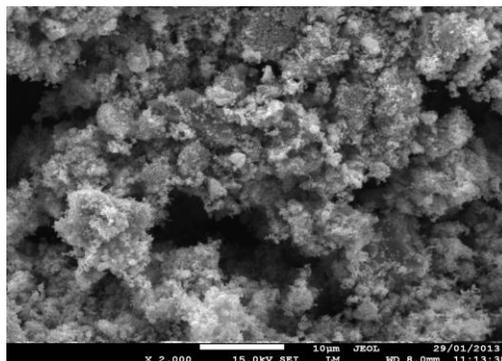
AT5



AT10



AT20



TiO_2

Figura 14. Microscopia electrónica de barrido para los óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

4.2. Caracterización de Catalizadores

4.2.1. Adsorción de Nitrógeno

En la Fig. 15 se observan las isotermas de adsorción–desorción para los diferentes catalizadores las cuales presentan el mismo comportamiento que las isotermas de los soportes, siendo isotermas del tipo IV las que presentan los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10 y Pt/AT20 con un lazo de histéresis del tipo H1, por otro lado el catalizador Pt/TiO₂ presenta una isoterma de adsorción-desorción del tipo II y el tipo de histéresis que presenta es el H3 de manera igual al de los soportes.

En la tabla 6 se presentan los valores del área específica y diámetro de poro de los diferentes catalizadores. En esta se observa un ligero aumento en el área específica y una disminución en el diámetro de poro a medida que aumenta el contenido de TiO₂, a excepción del catalizador que contiene el 20% de TiO₂ el cual presenta una disminución en el área y un aumento en el diámetro de poro. Esto debido al método de síntesis ya que el Pt se depositó a partir de la sal precursora sobre los soportes, lo cual posiblemente propicie que algunos poros sean cubiertos haciendo que el área específica disminuya una vez que ha sido impregnado el Pt.

Tabla 6. Áreas Específicas BET, Diámetro de Poro para los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂.

Catalizador	% TiO ₂	Área específica m ² /g catalizador	Diámetro de poro (nm)
Pt/Al ₂ O ₃	0	184	9
Pt/AT5	5	187	8
Pt/AT10	10	196	7
Pt/AT20	20	174	13
Pt/TiO ₂	100	47	8

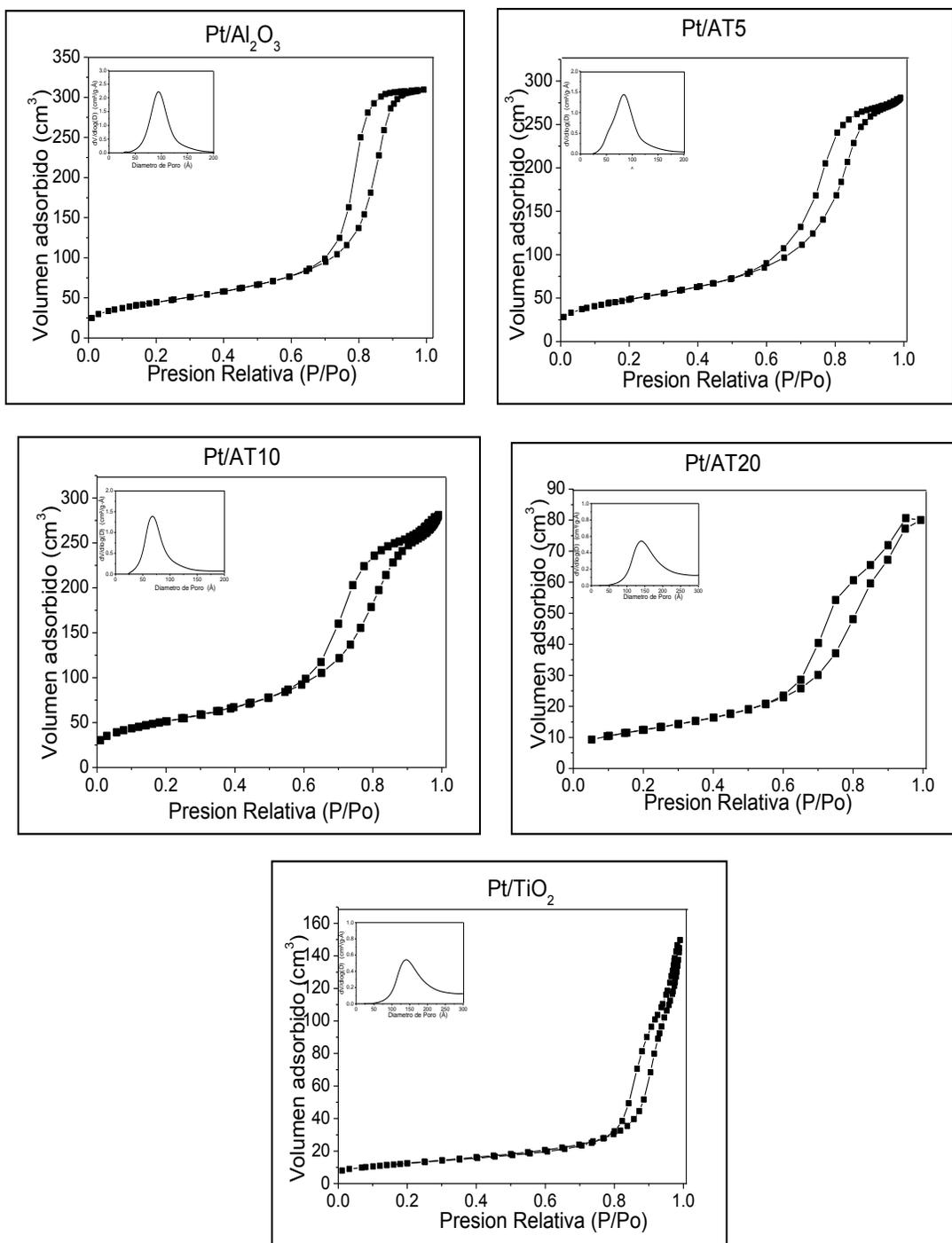


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción para los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂ preparados por el método de impregnación vía húmeda.

4.2.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X presentados en la Fig. 16, corresponden a los catalizadores, estos recibieron un tratamiento de calcinación a 500°C en flujo de aire y posteriormente un tratamiento de reducción en flujo de Hidrógeno a 500°C con una rampa de calentamiento de 1°C/ min. En estos se puede observar que el catalizador Pt/Al₂O₃ presenta los picos característicos de la fase γ -Al₂O₃ y los catalizadores Pt/AT5 y Pt/AT10 presentan los picos característicos de la fase γ -Al₂O₃ y del TiO₂ en su fase Anatasa (situados en $2\theta= 25.28, 37.8, 48^\circ$). Sin embargo el catalizador Pt/ATi20 además de presentar los picos característicos de la fase γ -Al₂O₃ del óxido de aluminio y Anatasa del dióxido de titanio presenta un pequeño pico característico de la fase Rutilo, esto es debido al exceso de TiO₂ en la superficie del óxido de aluminio lo cual impide que este establezca totalmente la fase Anatasa en este catalizador.

Por otra parte el difractograma del catalizador Pt/TiO₂ presenta los picos característicos de la fase anatasa (A) y rutilo (R), lo cual nos permite concluir que la γ -Al₂O₃ interactúa con el dióxido de Titanio de tal forma que evita que este cambie de la fase Anatasa a la fase Rutilo, es decir, que estabiliza la fase Anatasa, por otro lado los picos característicos del Platino no se observan debido a que se encuentra disperso y en una cantidad pequeña (1% en peso) la cual no es perceptible para el equipo.

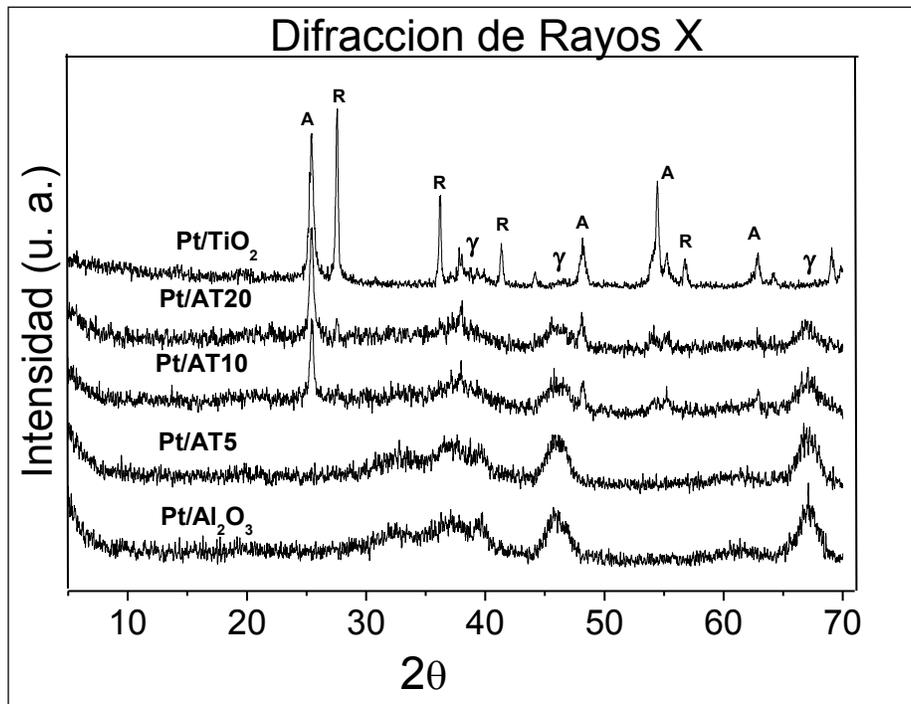


Figura 16. Difractogramas de rayos X para los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂ preparados por el método de impregnación vía húmeda.

4.2.3. Reducción a temperatura Programada (TPR)

La Fig. 17 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pt/AT5, Pt/AT10 y Pt/T20. Para el catalizador Pt/Al₂O₃ se observan dos señales, la primera a 250°C y la segunda a 420°C, la primera señal corresponde a la reducción de los óxidos de Platino superficiales y la segunda a la reducción de óxidos de Platino que interactúan fuertemente con el soporte según lo reportado con la bibliografía consultada [52-54]. El catalizador Pt/TiO₂ muestra solamente una señal la cual es debida a que algunos átomos de platino se pueden insertar en la red cristalina del TiO₂ al recibir un tratamiento de calcinación a 500°C durante 3 horas [60]. Entonces el oxígeno es adsorbido y compartido por Pt²⁺ y TiO₂⁴⁺ ya que se ha demostrado que átomos de Pt⁰ pueden ser difundidos térmicamente en la red cristalina del TiO₂ y ser oxidados a Pt²⁺, y entonces los electrones de la banda de conducción del TiO₂ se pueden transferir a la superficie del Pt, esto fue demostrando mediante la técnica de XPS [116-124], lo cual nos da una idea de la fuerte interacción que existe entre el Pt y el TiO₂. Por otro lado se observan los perfiles de reducción para los catalizadores Pt/AT5, Pt/AT10 y Pt/T20, para el catalizador Pt/AT5 se observan principalmente 4 picos a 140, 260, 300 y 430°C, para el catalizador Pt/AT10 se observan señales similares a 150, 280, 370 y 440°C. De acuerdo a la literatura consultada la primera señal se debe a la reducción de Pt²⁺ a Pt⁰, la segunda señal se debe a la reducción de Pt⁴⁺ a Pt⁰, la tercera señal ubicada entre 430 y 440°C es debido a la reducción del TiO₂ en su fase anatasa, es decir a la reducción de cationes de Ti⁴⁺ y por último el catalizador Pt/AT20 presenta prácticamente las mismas señales que los catalizadores Pt/AT5 y Pt/AT10, sin embargo la señal correspondiente a la reducción de Pt⁴⁺ es menos pronunciada que los dos anteriores [116-124].

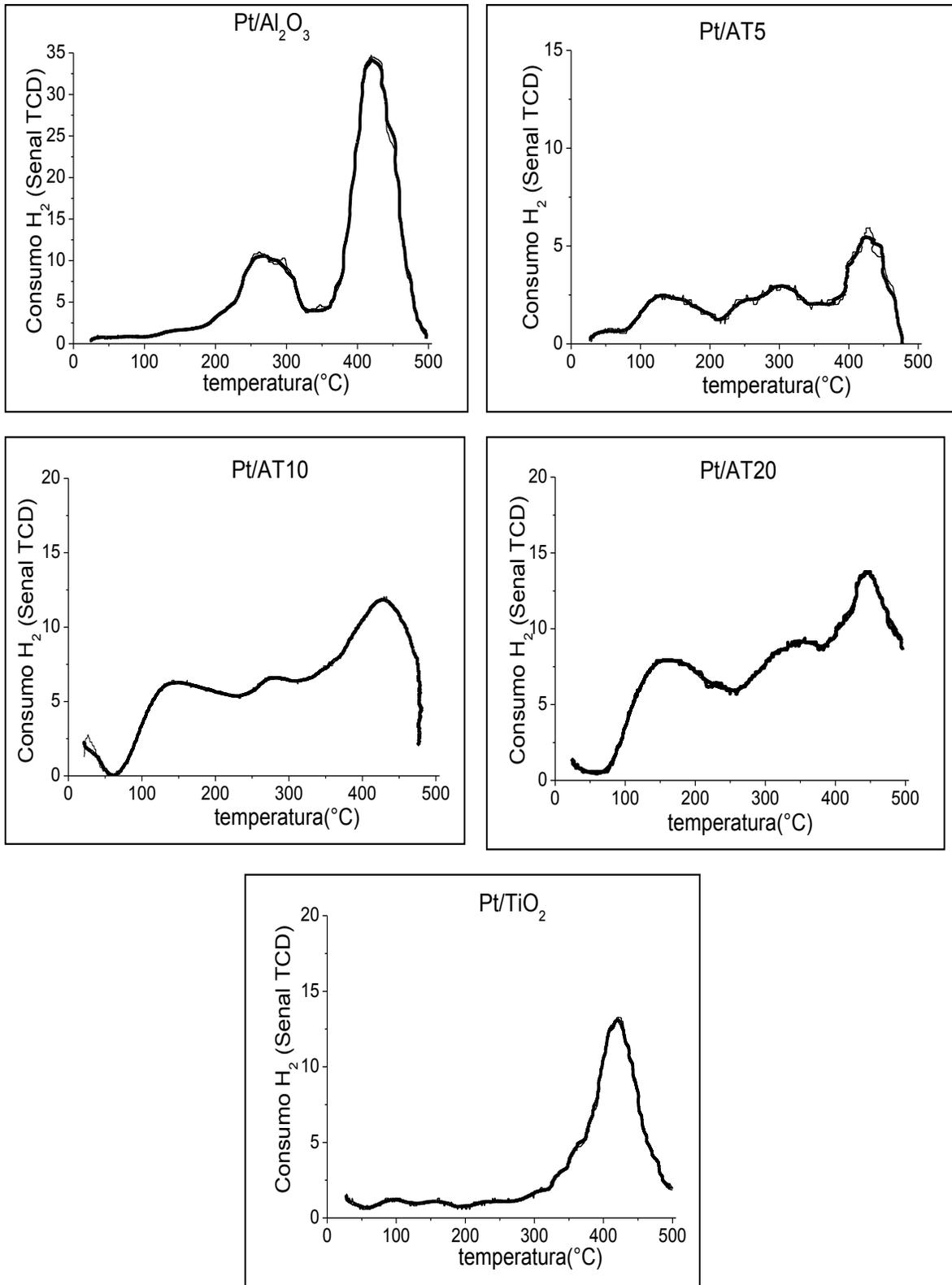


Figura 17. Perfiles de reducción para los diferentes catalizadores

4.2.4. Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

Al igual que los soportes los UV's de Reflectancia difusa para los catalizadores de Pt/ γ - Al_2O_3 - TiO_2 mostraron dos bandas de absorción ancha de 200 a 240 y 260-340 nm como se mencionó para los soportes. Estas bandas son el resultado de la transición de transferencia de carga de O^{2-} a Ti^{4+} , es decir que corresponden a la excitación de electrones de la banda de valencia (del O que tiene en el nivel 2p) a la banda de conducción (del Ti que tiene el carácter 3d), que son las características del TiO_2 en la fase anatasa [19, 20]. Además de mostrar las bandas ya mencionadas los catalizadores también muestran una banda en los 328 nm y otra en los 450 nm, de las cuales la banda cerca de los 328nm es atribuida a las transiciones d-d del Pt y en contraste una banda ancha alrededor de los 450 es asignada a las transiciones d-d del PtO_2 del bulk [37] lo cual es más visible en los catalizadores reducidos en flujo de H_2 (a) que en los oxidados en flujo de aire (b) como efecto del tratamiento recibido esto se puede observar en la Fig. 18. (a) y (b).

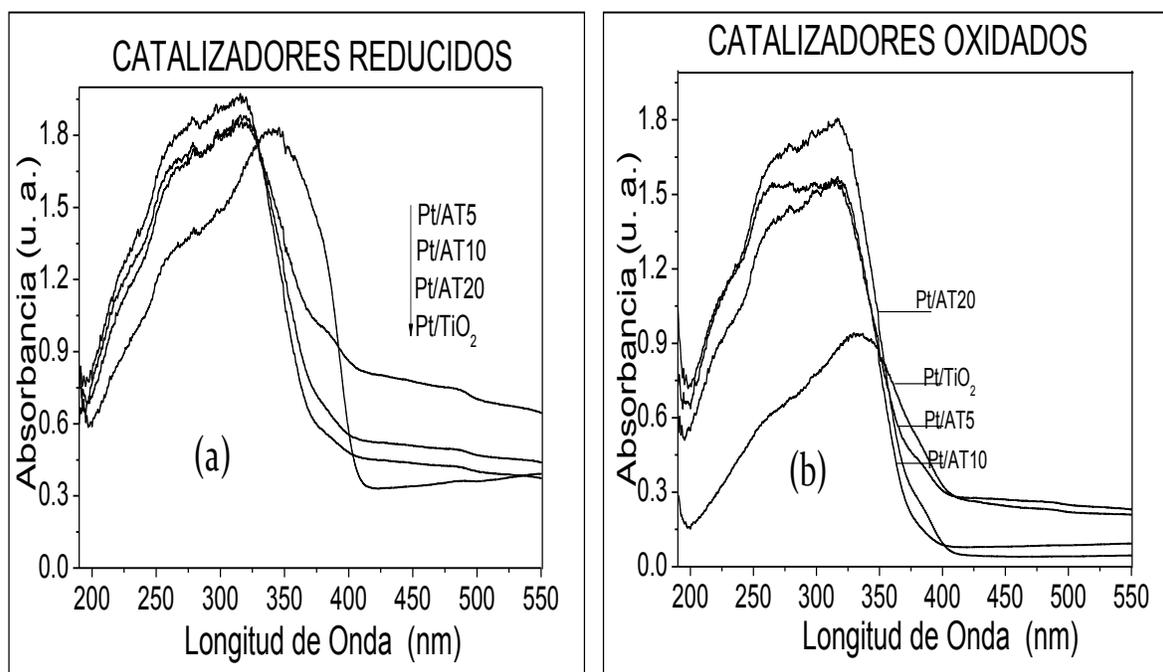


Figura 18. Espectros de UV-Vis para los catalizadores Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂ preparados por el método de impregnación vía húmeda con tratamiento de oxidación y de reducción.

4.2.5. Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de Piridina (Py)

Los espectros de FTIR para la adsorción de Piridina de los diferentes catalizadores se muestran en la Fig. 19, en estos se puede observar únicamente la presencia de acidez Lewis con un número de onda de 1450cm^{-1} , así como acidez total con un número de onda de 1490cm^{-1} y no se observa acidez tipo Brønsted (1550cm^{-1}) tal y como se observó para los soportes. Por otra parte en la Tabla 7 se presentan los valores para la piridina fisisorbida, la cual se puede cuantificar a temperaturas menores a 150°C y la piridina quimisorbida a temperaturas por encima de los 150°C , siendo el catalizador Pt/AT10 el que presenta la mayor acidez y el soporte Pt/TiO₂ el que presenta la menor acidez a temperatura ambiente, el cálculo de los sitios ácidos se hizo por medio de la cantidad de piridina adsorbida en los catalizadores mediante el uso de la ley de Lambert-Beer de la misma forma que para los soportes [35, 42, 44, 46]. El aumento en la acidez en estos materiales es atribuido a la adición del precursor de Pt ya que proviene de una sal ácida ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Tabla 7. Acidez tipo Lewis a diferentes temperaturas para catalizadores

Temperatura (°C)	Acidez (μmoles de piridina/g de catalizador)				
	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/AT5	Pt/AT10	Pt/AT20	Pt/TiO ₂
30	500	520	690	670	390
150	140	230	350	150	300
200	100	200	260	150	200
300	50	150	200	150	150
400	50	100	160	125	50

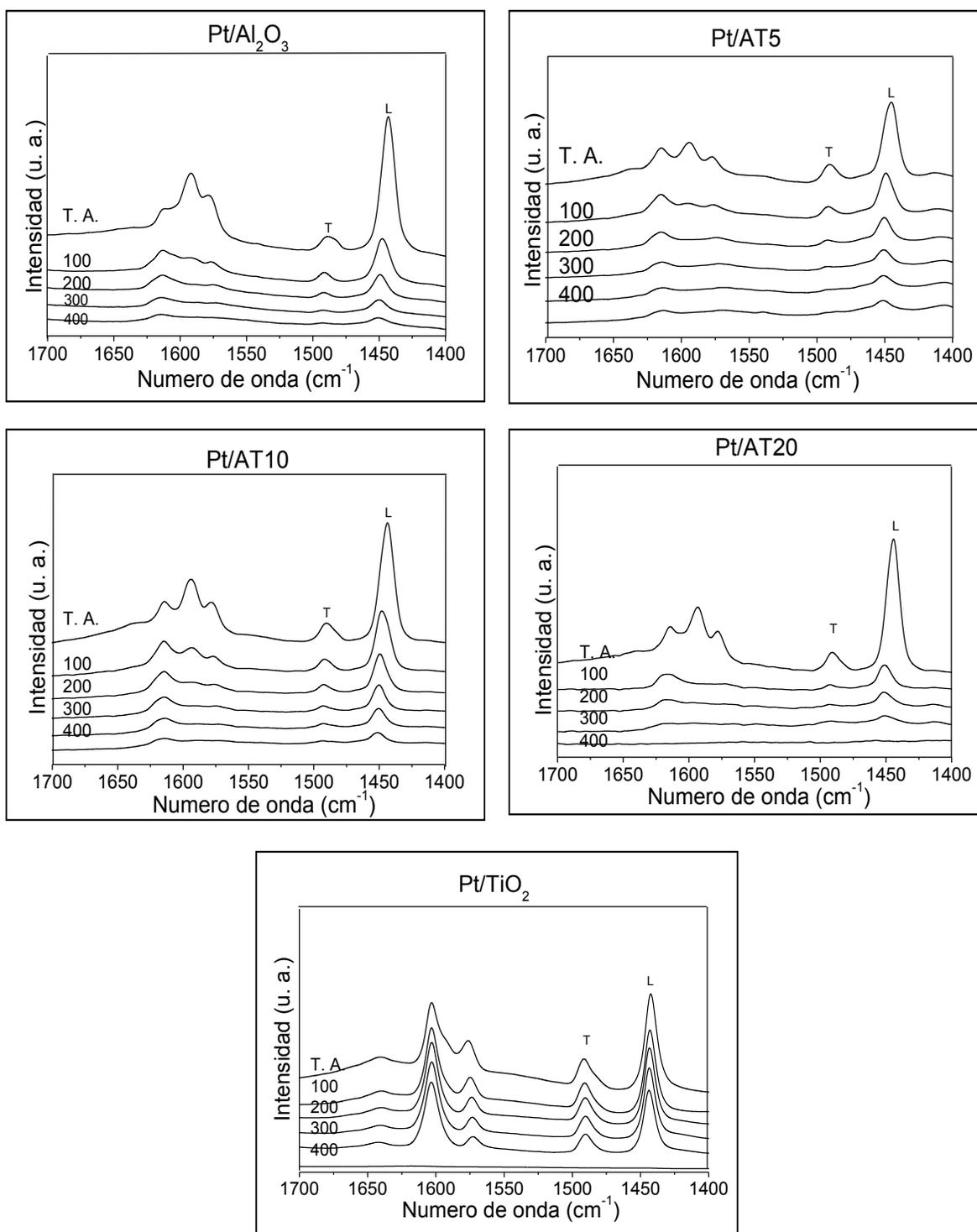


Figura 19. Espectros de FTIR - Py para los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂ preparados por el método de impregnación vía húmeda.

4.2.6. Espectroscopia IR por Transformada de Fourier para Adsorción de CO

En la Fig. 20 se muestran los espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente para los diferentes catalizadores. En la banda de adsorción para cada uno de los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂, se pueden observar en las longitudes de onda 2067 cm⁻¹ (banda característica para la adsorción en los planos del metal), 2061 cm⁻¹ (banda característica para la adsorción en los vértices) y 2071 cm⁻¹ (banda característica para la adsorción en las aristas) respectivamente. El catalizador Pt/TiO₂ presenta un pico en la longitud de onda de 2067cm⁻¹, estas bandas son características para la adsorción lineal de partículas de Pt en los planos, localizadas en el rango de 2090 a 2040cm⁻¹. En Pt/Al₂O₃ se observa una banda de adsorción de CO en la longitud de 2080 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción de CO en las caras tal y como es reportado en la literatura [46-49]. Además en la Tabla 8 se observa que el tamaño de cristal del Pt para los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ son grandes (de 4.6 y 4.2 nm), a comparación de los tamaños de partícula obtenidos para los catalizadores de Pt/ γ - Al₂O₃-TiO₂ en los cuales el tamaño de partícula esta en el rango de 2.6 a 3.5 nm, en estos se observa que a medida que aumenta el contenido de TiO₂ el tamaño de partícula es mayor. Por otra parte también se puede observar un cambio en la dispersión del Platino, esto es debido a que el área específica de los óxidos mixtos se incrementa y por lo tanto también aumenta la capacidad del soporte para dispersar al Pt.

Tabla 8 Dispersión de Pt y tamaño de partícula para los catalizadores reducidos

Catalizador	% Dispersión	Tamaño de partícula nm
Pt/Al ₂ O ₃	18	4.6
Pt/AT5	41	2.6
Pt/AT10	36	2.9
Pt/AT20	30	3.5
Pt/TiO ₂	24	4.2

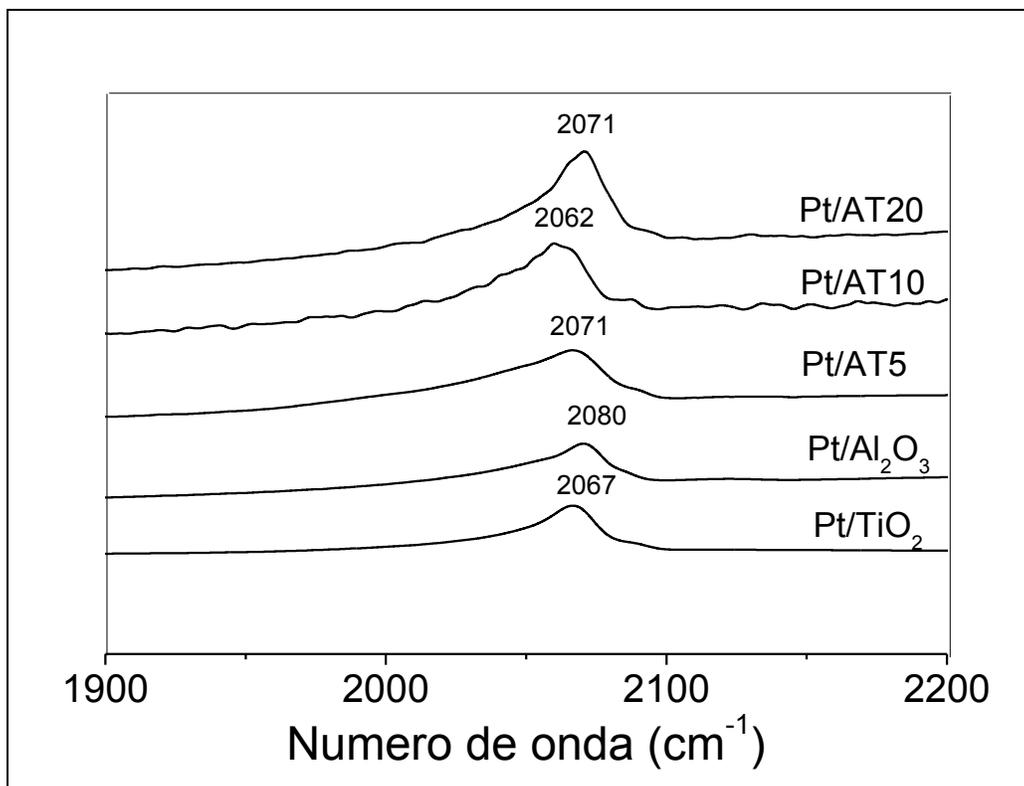


Figura 20. Espectros de FTIR-CO para los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂.

4.2.7. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Fig. 21 (a) y (b) muestra los espectros de RMN para los catalizadores con tratamiento de oxidación en flujo de aire y para los catalizadores reducidos en flujo de hidrógeno respectivamente. En ambas figuras se observan dos señales, la primera atribuida a los aluminios coordinados tetraédricamente ubicada en las 68ppm y la segunda correspondiente a los aluminios octaédricos localizada en 7ppm. En estos se puede observar sobre todo modificaciones en la coordinación del Aluminio tetracoordinado la cual se debe a defectos estructurales en la γ - Al_2O_3 ocasionada por la interacción entre ésta y el TiO_2 , siendo el catalizador que contiene el 10 % de TiO_2 el que presenta una mayor cantidad de Al con esta coordinación tanto en los catalizadores oxidados como en los reducidos ver Fig. 20 (a) y 20 (b).

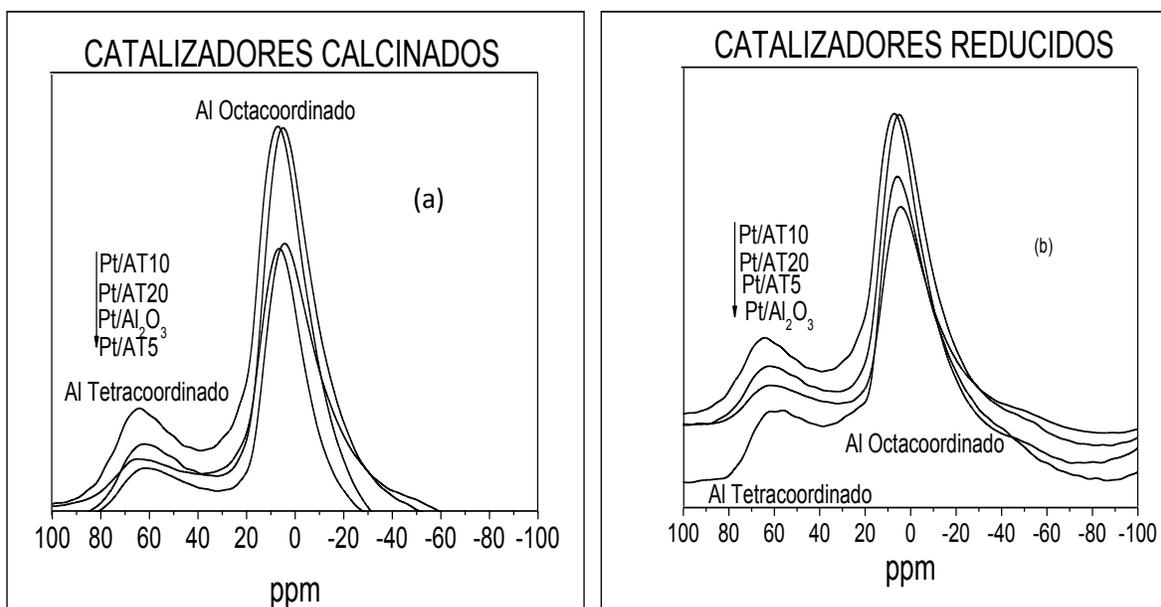


Figura 21. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear para los catalizadores Pt/ Al_2O_3 , Pt/AT5, Pt/AT10 y Pt/AT20.

4.2.8. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 22 se muestran las microscopias de transmisión electrónica, en estas se observa la dispersión del Pt en los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y en los catalizadores de referencia Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pt/TiO₂, en estas se observa que al impregnar al Pt en los óxidos mixtos se obtienen partículas con menor tamaño, por otro lado también se observa que los tamaños de partícula en los catalizadores de referencia son más grandes, y esto se corrobora con los resultados de IR de CO esto se muestra en la Tabla 9, donde se observan los tamaños de partícula por ambas técnicas.

Tabla 9. Tamaño de partícula de los catalizadores por IR de CO y TEM

Catalizador	% Dispersión	Tamaño de partícula	Tamaño de partícula
		IR de CO (nm)	TEM (nm)
Pt/Al ₂ O ₃	18	4.6	3.5
Pt/AT5	41	2.6	2.2
Pt/AT10	36	2.9	2.1
Pt/AT20	30	3.5	2.8
Pt/TiO ₂	24	4.2	4.7

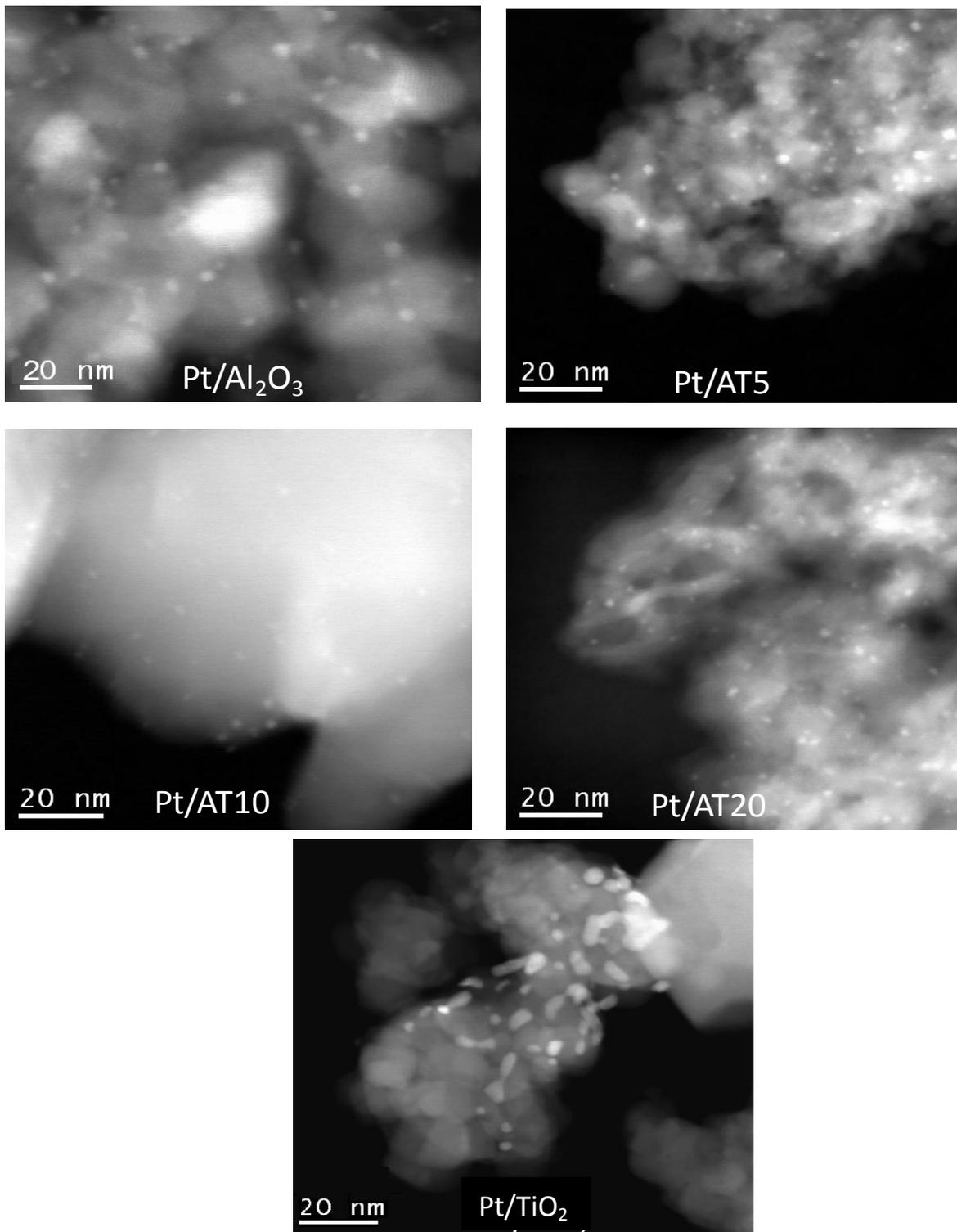


Figura 22. Microscopias de Transmisión Electrónica de catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂.

CAPITULO 5

**COMBUSTIÓN CATALITICA DE BENCENO CON
 γ -Al₂O₃-TiO₂, Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂, Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/TiO₂**

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Combustión catalítica de Benceno con los óxidos mixtos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

En esta sección se presentan los resultados de actividad de los diferentes óxidos mixtos en la reacción de combustión catalítica de Benceno. Cabe mencionar que la molécula no se degrada cuando se hace pasar por el reactor desde 60°C y hasta 500°C en ausencia del catalizador, además para corroborar que la misma cantidad de Benceno fue alimentada se realizaron pruebas de inyección durante varios días y también se realizaron inyecciones antes de cada reacción.

En la Fig. 23 se observa los perfiles de combustión de Benceno con los diferentes óxidos mixtos. Se observa que los óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ presentan una mayor degradación de Benceno comparados con los soportes de referencia TiO_2 (18% degradación de Benceno) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30% degradación de Benceno). El soporte que contiene 20% de TiO_2 el que presenta la mayor combustión (36% degradación de Benceno) a más baja temperatura (325°C) que los demás soportes. Según los resultados obtenidos en la caracterización de estos materiales, éste soporte es el que presenta la mayor acidez Lewis debido a la interacción que existe entre TiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando defectos estructurales [115], y por tanto creando mas sitios activos. Esto favorece la degradación de Benceno, también se puede observar un comportamiento similar con los soportes AT10 (33% degradación de Benceno) y AT5 (31% degradación de Benceno), los cuales también presentaron una mayor degradación de Benceno a comparación de las 2 referencias. Una mayor área específica y la estructura de poro abierto con tamaño de tipo mesoporoso de estos soportes ofrecen propiedades adecuadas para las reacciones que implican moléculas de compuestos orgánicos volátiles, que podría ser debido principalmente a la mayor acidez y a una mejora en la difusión de la molécula en el catalizador, sin olvidar las propiedades redox del TiO_2 lo que pueden ser la razón para la mejora en la actividad catalítica.

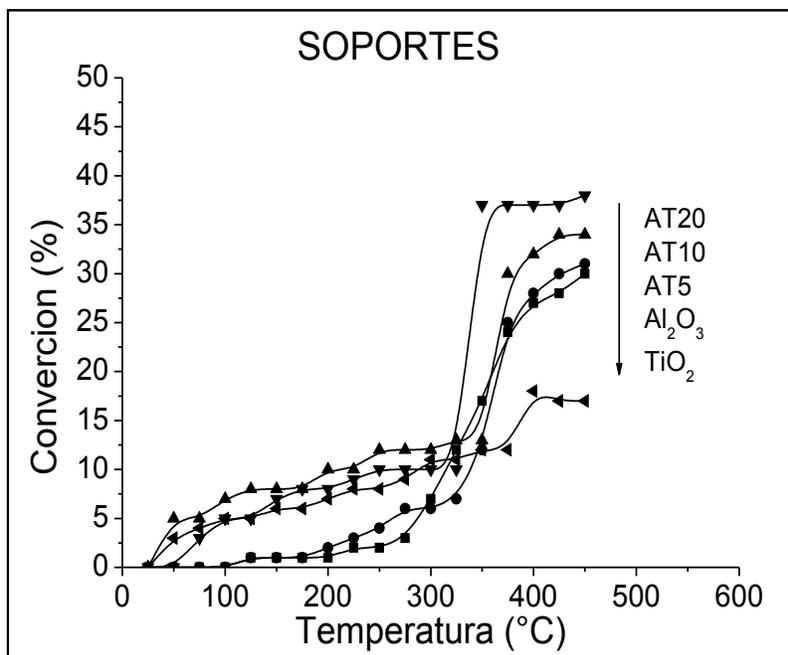


Figura 23. Perfiles de Combustión de Benceno con óxidos mixtos de γ -Al₂O₃- TiO₂

5.2. Combustión catalítica de Benceno en catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂

Como se mencionó anteriormente la interacción entre γ -Al₂O₃ y TiO₂ puede modificar la estructura de los óxidos mixtos, en la cual el TiO₂ puede distorsionar la red de la γ -Al₂O₃ generando defectos que llevan consigo la modificación del área específica, la coordinación y la acidez de de la superficie. En el estudio de Combustión catalítica se observa que los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos presentan una oxidación de benceno mayor que los catalizadores de Pt soportados en γ -Al₂O₃ y TiO₂.

La Fig. 24 muestra un estudio de la degradación de Benceno con los catalizadores de Pt soportados, a diferentes tratamientos realizados al catalizador. El gráfico 24a muestra catalizadores que recibieron un tratamiento in-situ a 450°C con un flujo de Benceno mas aire durante una hora y después fueron llevados a temperatura ambiente para comenzar el estudio de combustión. En esta gráfica se observa que el catalizador Pt/AT10 es el catalizador que presenta la mayor degradación de Benceno (80%), seguido por los catalizadores Pt/AT20 con 54% y Pt/AT5 con 52% de degradación de benceno. En este estudio se observa que el área específica es un factor importante en la actividad de estos catalizadores, ya que un aumento de esta propicia un aumento de sitios ácidos Lewis tal y como se mostró en los resultados de caracterización.

Por otro lado al aumentar el área también se favorece la dispersión del Pt en la superficie, obteniéndose tamaños de partícula más pequeños como se observó en los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos, donde se detectaron tamaños de partículas más pequeñas (2.1-2.8nm) respecto a las referencias (3.5 y 4.7 nm para γ -Al₂O₃ y TiO₂ respectivamente).

El catalizador Pt/AT10 presenta mayor área específica y una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis lo que indica por un lado que existe una mayor cantidad de sitios donde la molécula de benceno podría estar adsorbida en el soporte, y por otro lado en presencia del metal este presenta una interacción con los sitios ácidos de Lewis produciendo que las partículas se encuentren electrodeficientes Pt^{δ+} favoreciéndose la presencia de especies

oxidadas y reducidas, de esta manera al recibir el tratamiento con la mezcla de benceno mas aire se propicia que parte del Pt se encuentre presente como $Pt^{\delta+}$ y en estado metálico Pt° favoreciendo de esta manera la oxidación de benceno, la cual se ha mencionado que la reacción requiere de estos 2 tipos de sitios para llevar a cabo la oxidación [7].

Por otro lado se observa que la presencia de pequeñas partículas de Pt presentes en los catalizadores de $Pt/\gamma-Al_2O_2-TiO_2$ presentan mayor actividad para la combustión que las partículas grandes como es el caso de los catalizadores de $Pt/\gamma-Al_2O_3$ y Pt/TiO_2 . Esto indica que la reacción de oxidación es una reacción sensible a la estructura en acuerdo con lo reportado [12, 125]. Además, en este caso no se puede descartar el efecto de las propiedades redox del TiO_2 .

En las Figuras 24(b) se muestran los resultados de la combustión de Benceno con los catalizadores $Pt/\gamma-Al_2O_3-TiO_2$ los cuales recibieron un tratamiento de reducción con H_2 in-situ a $450^{\circ}C$ durante una hora. Después fueron llevados a temperatura ambiente para comenzar el estudio de combustión.

Lo que se pudo observar en la reacción en la cual los catalizadores recibieron un tratamiento de H_2 figura 24(b), es que, al igual que en la reacción anterior el catalizador $Pt/AT10$ fue el que presentó la mayor actividad. ya que al proporcionar un tratamiento de H_2 in-situ a los catalizadores se obtuvieron principalmente partículas de Pt° lo cual afecto su actividad disminuyéndola, cabe recalcar que este catalizador es el que presenta el mayor número de sitios ácidos con mayor fuerza (desorción de piridina a $400^{\circ}C$), lo que en esta reacción fue esto el factor determinante en su actividad catalítica.

Con respecto a la tercera reacción Figura 24(c), los catalizadores sufrieron un tratamiento con N_2 después de ser calcinados bajo un flujo de aire a $500^{\circ}C$, en ésta se muestra que nuevamente el catalizador $Pt/AT10$ es el que presenta la mayor actividad, en este caso al igual que en la reacción anterior la fuerza de los sitios ácidos fue el factor determinante en la actividad catalítica de Pt soportado en los óxidos mixtos. Sin embargo con el tratamiento con N_2 , (estos vienen de un tratamiento de calcinación en aire después de preparación) el

platino en superficie se encuentra mayoritariamente en estado oxidado disminuyendo su actividad en la combustión respecto a los tratamientos mencionados anteriormente. Algunos autores han propuesto que para llevar a cabo la reacción de oxidación se requiere la presencia de sitios metálicos reducidos y sitios con metal oxidado, esto explicaría la menor actividad en esta serie [7].

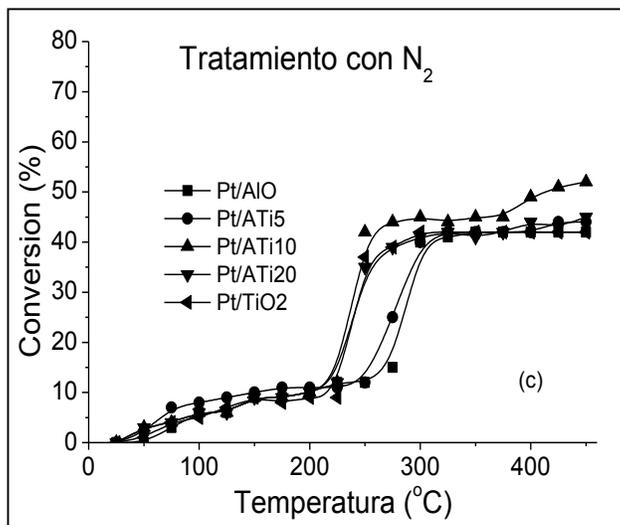
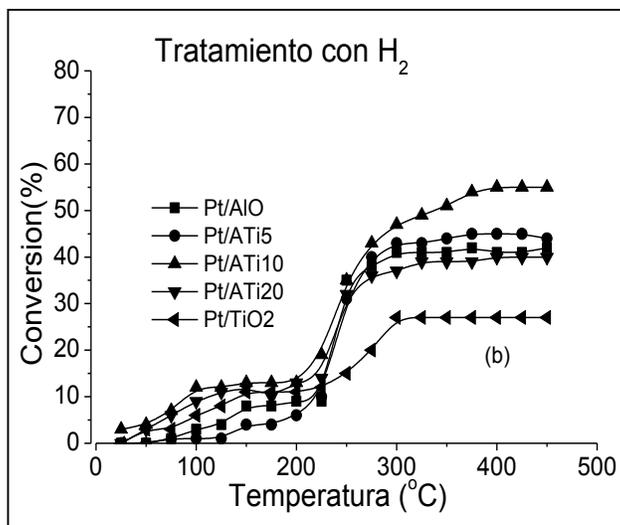
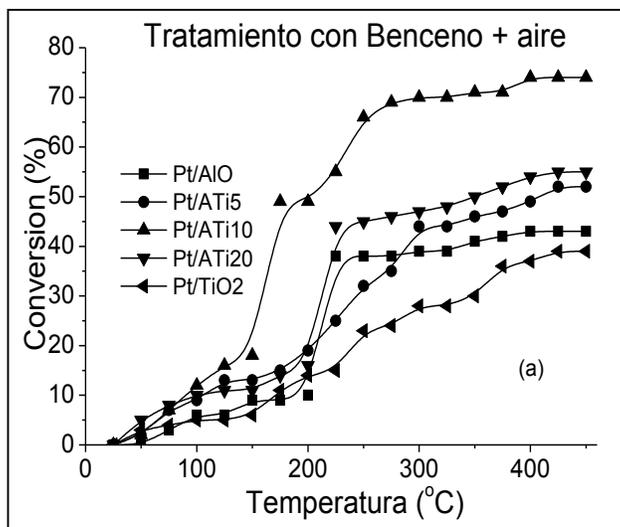


Figura 24. Combustión de Benceno con los diferentes catalizadores a diferentes pretratamientos

Con el fin de observar que tan resistentes fueron los materiales al depósito de especies de carbono en la superficie del catalizador durante la reacción, se realizó un estudio de oxidación a temperatura programada en los catalizadores Pt/Al₂O₃, PtAT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂ después de la reacción, y posteriormente la cuantificación de especies de C en la superficie de los catalizadores (Figura 25). En este estudio se observó que el catalizador que contiene 5% de TiO₂ adsorbe menor cantidad de carbono a comparación del catalizador que no contiene TiO₂. En cuanto a los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃- TiO₂ a medida que aumenta la cantidad de TiO₂ aumenta ligeramente la cantidad de C adsorbido en la superficie de estos, por otro lado también se puede observar que el catalizador de Pt/TiO₂ es el que adsorbe la menor cantidad de especies de C, esto debido a la fuerte interacción que existe entre el Pt y el TiO₂, lo cual si bien es benéfico por su resistencia al envenenamiento también es perjudicial en la reacción ya que esta característica hace que este sea el catalizador con menor actividad en la reacción de combustión de benceno.

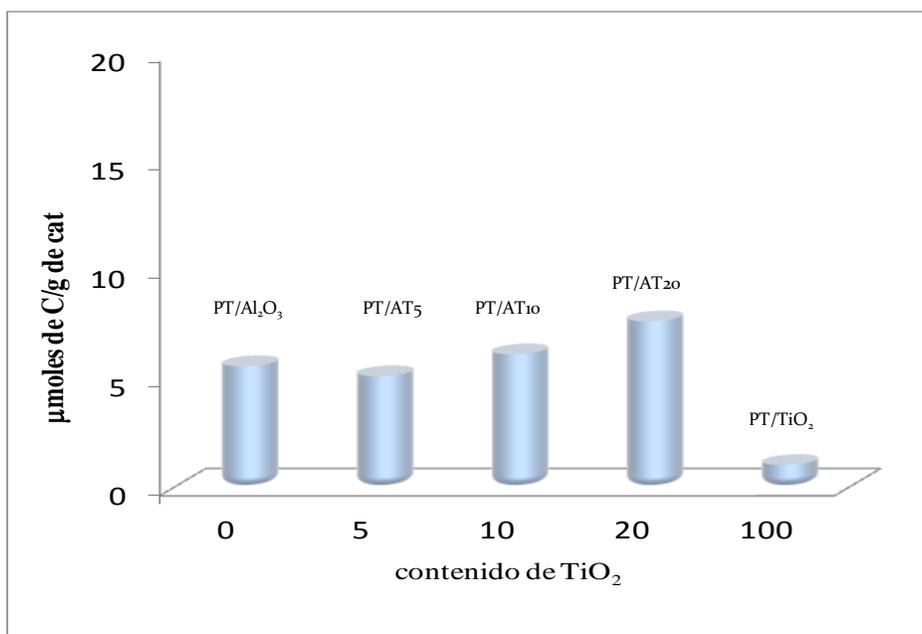


Figura 25. Contenido de C adsorbido en la superficie de los catalizadores Pt/Al₂O₃, PtAT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂

En la Fig. 26 se muestra una gráfica de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores después de 48 horas de reacción a 250°C, ya que esta fue la temperatura a la cual se obtuvo la mayor conversión de Benceno, con el fin de evaluar su resistencia al envenenamiento por especies de carbono. En esta gráfica se puede observar que los catalizadores Pt/AT5 y Pt/AT10 muestran una conversión constante a lo largo de las 48 horas, sin embargo los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ presentan una disminución en su conversión, esto puede ser debido al bloqueo de sitios ácidos por la adsorción de especies de carbono en la superficie del catalizador. Por lo que podemos concluir que el hecho de haber dispersado el TiO₂ en la superficie de Al₂O₃ favoreció la resistencia del catalizador a la desactivación debido a la mejora en las propiedades redox que presenta el sistema γ -Al₂O₃-TiO₂, respecto a los óxidos de aluminio y TiO₂, pero además también se puede decir que hay un contenido óptimo de éste en el catalizador que es de 10% ya que al aumentar más la cantidad de este (20%) o menor (5%) en el soporte, su conversión disminuye como se puede observar en la Fig. 25.

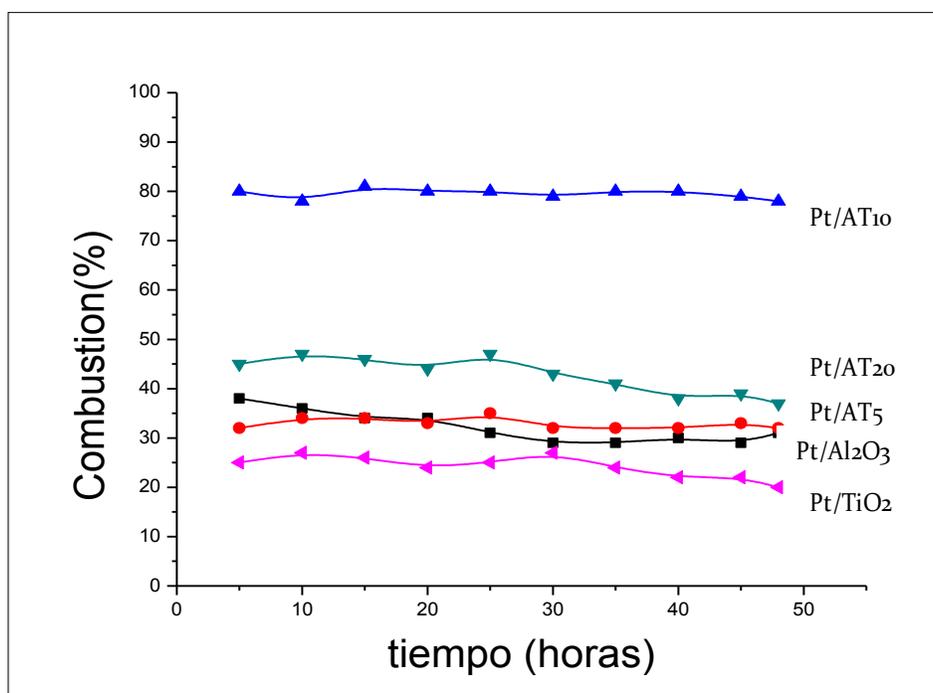


Figura 26. Estabilidad catalítica de los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Pt/AT5, Pt/AT10, Pt/AT20 y Pt/TiO₂ para la combustión de benceno durante en 48 horas.

5.3. Conclusiones Combustión catalítica de Benceno

- a) La acidez de tipo Lewis de los catalizadores juega un papel muy importante, y esto se observa claramente en los resultados de reacción con el catalizador más ácido Pt/AT10, el cual presentó la mayor actividad.
- b) El tamaño de partícula fue determinante en esta reacción, ya que tamaños de partículas más pequeñas favorecen la reacción, esto concuerda con los resultados observados en la bibliografía. La combustión de benceno es una reacción sensible a la estructura en catalizadores de Pt.
- c) El método de activación adecuado para los catalizadores es el de Benceno + Aire ya que esto favorece la formación de partículas electro deficientes $Pt^{\delta+}$ y de Pt° en estado metálico beneficiando la actividad de los catalizadores.
- d) El catalizador más activo fue el que contiene 10% de TiO_2 por lo que se concluye que esta es una cantidad óptima..

CAPITULO 6

FOTODEGRADACIÓN CATALITICA CON γ -Al₂O₃-TiO₂, Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂, Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/TiO₂ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Fotodegradación catalítica de p-cresol con óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

En esta sección se presentan los resultados de actividad de los diferentes óxidos mixtos en la reacción de fotodegradación catalítica de 80 ppm de *p*-Cresol. En la Fig. 27(a) se muestra el avance de la reacción para la fotodegradación de 80ppm de *p*-cresol en solución acuosa. En esta se observa que la radiación con UV a la solución contaminante de *p*-cresol en ausencia de catalizador durante 6 horas no produce reacción (Fotolisis), lo cual es un indicativo de que la reacción no se lleva a cabo en ausencia de un fotocatalizador. Por otra parte y con el objeto de saber si la reacción se lleva a cabo solo en presencia del fotocatalizador y en ausencia de luz UV, se probó el catalizador AT20 adicionándolo a la solución contaminante y en agitación constante durante 6 horas (adsorción). Al término de estas se observó que no existe ninguna adsorción de *p*-cresol en el catalizador, el mismo comportamiento lo presentaron los catalizadores AT5, AT10 y TiO_2 .

Como se mencionó anteriormente la Fig. 27 (a) muestra la gráfica de concentración del contaminante contra el tiempo, en esta se puede observar que el óxido mixto que contiene 20% es el más activo ya que degrada aproximadamente el 68% seguido de los soportes que contienen 10 y 5% de TiO_2 , los cuales degradan el 65 y 62 % respectivamente. Por otro lado en la Fig. 27 (b) se presenta a gráfica de degradación del Carbón Orgánico total (COT), la cual presenta el mismo comportamiento que la velocidad de reacción, es decir que la actividad sigue el siguiente orden $\text{AT20} > \text{AT10} > \text{AT5} > \text{TiO}_2$.

Los resultados de esta reacción concuerdan con lo reportado en bibliografía ya que al interaccionar la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el TiO_2 aumenta el área de dispersión del TiO_2 y por lo tanto la superficie de contacto con los contaminantes, además de que al interactuar éste con la alúmina modifica la coordinación de esta favoreciendo su coordinación tetraédrica lo que propicia el aumento de defectos estructurales y su acidez tipo Lewis. Por otro lado aumenta la acidez en el TiO_2 debido a la migración de hidróxidos del “bulk” a la superficie, ya que la acidez de Lewis para el óxido de TiO_2 está determinada por los grupos hidroxilo de la superficie aumentando así su fotoactividad debido a que estos grupos hidroxilo pueden

oxidar moléculas adsorbidas por los sitios ácidos. Las superficies con mayor número de sitios ácidos ofrecen mayor capacidad de adsorción, y los estados más polarizados de los sitios más ácidos favorecen la captura de huecos. Como resultado, el aumento de la capacidad de adsorción de los compuestos, aumenta la eficiencia de la degradación fotocatalítica de los fotocatalizadores binarios. En las ecuaciones 16 a 22 se presenta el mecanismo de reacción que ocurre entre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el TiO_2 tal y como se observa en la Fig. 28 [46, 73].

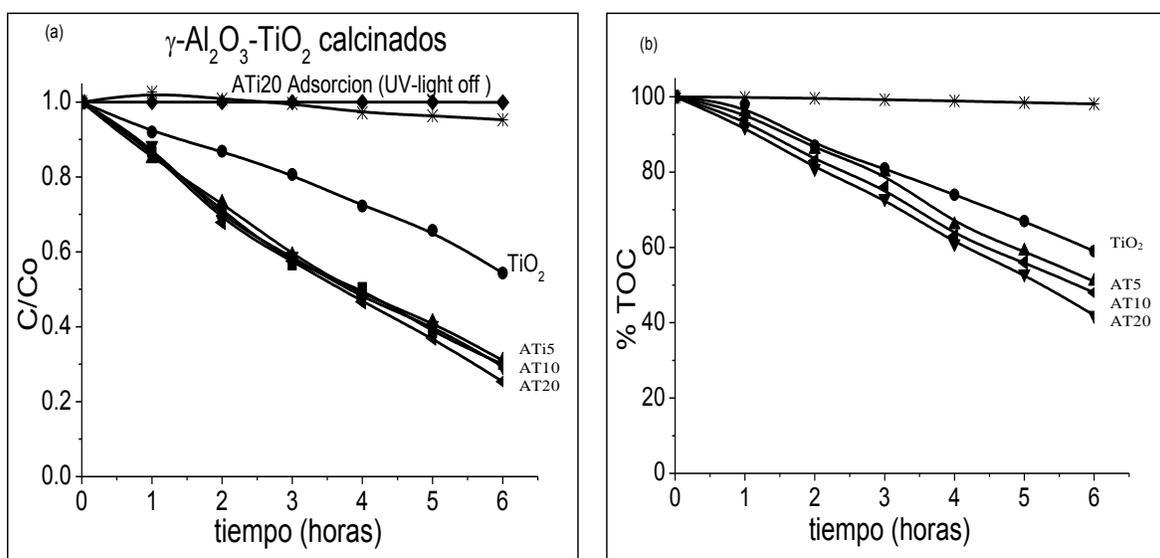
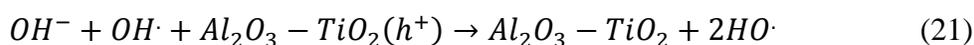
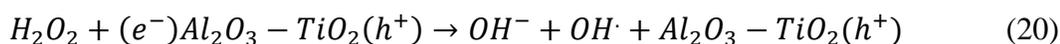
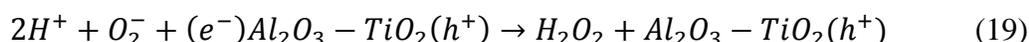
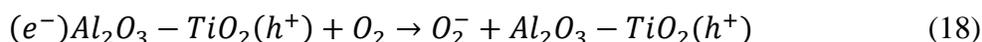
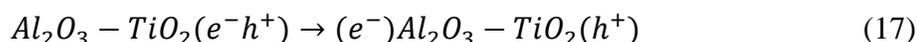


Figura 27 (a) Velocidad de degradación de 80 ppm de p-cresol y (b) % de degradación en TOC para los fotocatalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

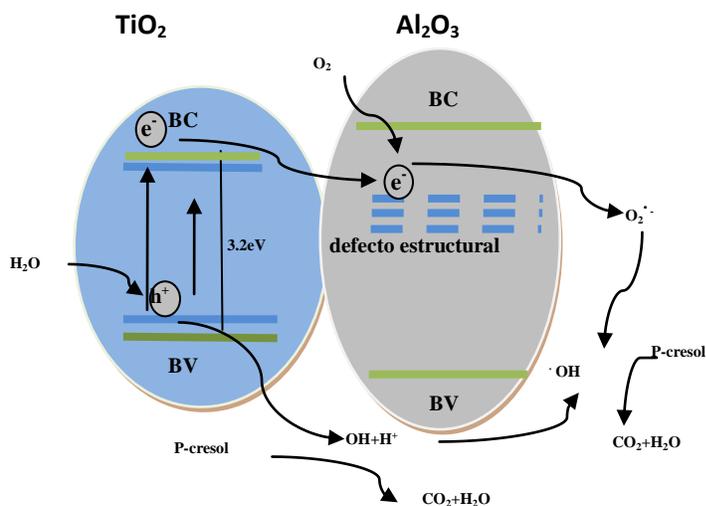


Figura 28. Mecanismo de reacción del óxido mixto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

En la fig. 29 se presenta la grafica para la cinética de reacción para los soportes en la degradación del p-cresol. La cinética de degradación de los fenoles corresponde a una reacción de primer o pseudoprimer orden, ecuación 23 como ha sido ampliamente reportado [46].

En la Tabla 10 se presentan las constantes de velocidad para cada uno de los catalizadores, en ésta se observa que los óxidos mixtos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tienen una constante de velocidad mayor y un tiempo de vida media (tiempo requerido para degradar la mitad de la concentración del p-cresol) menor que el soporte de referencia TiO_2 el cual tiene una constante de velocidad mucho menor y un tiempo de vida medio muy elevado, lo cual se puede apreciar en la Tabla 10. De igual manera el abatimiento de carbón orgánico total (TOC) medido al final de la reacción 6 h se encuentra reportado en esta tabla, mostrando que los óxidos mixtos degradan mucho más que el TiO_2 , indicando que existen intermediarios los cuales difícilmente se degradan en este sólido, siendo el catalizador que contiene 20% de TiO_2 el más efectivo, aunque esto equivale a un 54%.

$$kt = \ln \frac{[\text{Co}]}{c} \quad (23)$$

donde:

C_0 = Concentración inicial del contaminante cuando $t = 0$

C = Concentración del contaminante en el tiempo $t = t$

Tabla 10. Constantes de velocidad y tiempo de vida media reacciones de degradación de 80ppm de p-Cresol para soportes

Soporte	K_{ap} 10^2	$t_{1/2}$ h horas	%Abatimiento TOC
TiO ₂	8	7.9	30
AT5	18	3.78	40
AT10	19	3.67	48
AT20	20	3.65	54

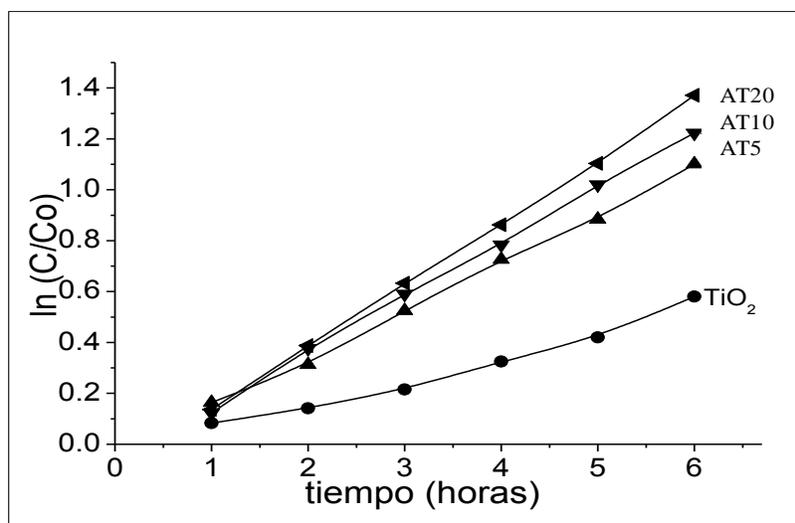


Figura 29. Cinética de reacción en la degradación de p-cresol para soportes.

Como se mencionó anteriormente los óxidos mixtos presentan más acidez y mayor área específica, como se vio también por SEM en estos catalizadores TiO₂ se encuentra mayormente disperso en la alúmina proveyendo mayor número de sitios para la fotodegradación del p-cresol. Como se puede ver la combinación de la alúmina y el TiO₂ forma un sistema que produce un efecto sinérgico que es un factor determinante en la fotoactividad de estos catalizadores.

Otro punto a resaltar en esta reacción es que los óxidos mixtos degradan la parte aromática y esto se puede observar claramente en la Figura 30, en esta se presenta el espectro de UV-vis para la fotodegradación de 80ppm de p-cresol con el óxido mixto AT20 y el soporte de referencia el cual es 100% TiO_2 , aquí se observa claramente que el material AT20 es más activo degradando a esta molécula, esto esta en acuerdo con los resultados de TOC.

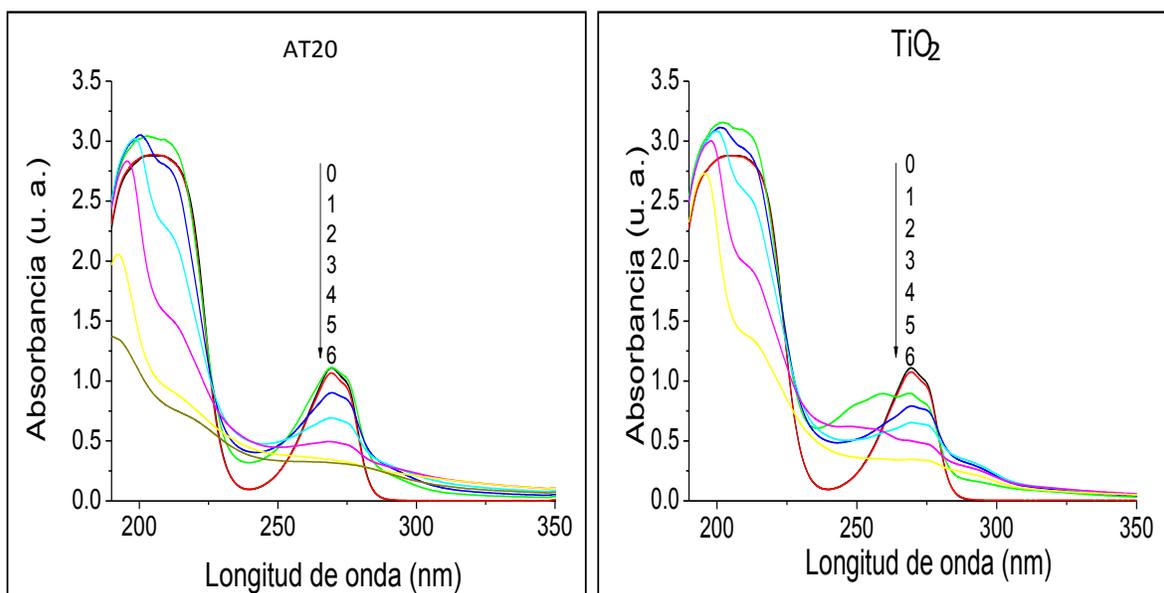


Figura 30. Espectros de UV-vis para la fotodegradación de p-cresol con el óxido mixto AT20 y el TiO_2 .

6.2. Fotodegradación catalítica de p-cresol con catalizadores de Pt/ γ - Al_2O_3 - TiO_2 calcinados

En la Fig. 31(a) se muestra el avance de la reacción para la fotodegradación de 80ppm de p-cresol en solución acuosa. En ésta se observa que la radiación con UV de p-cresol durante 6 horas no produce reacción, lo cual es un indicativo de que la reacción no se lleva a cabo en ausencia de un fotocatalizador. Por otra parte y con el objeto de saber si existe adsorción y reacción en presencia del fotocatalizador en ausencia de luz UV, se probó el catalizador Pt/AT10, durante 6 horas y al término de estas se observó que no existe ninguna adsorción ni reacción de p-cresol en el catalizador. El mismo comportamiento lo presentaron los catalizadores Pt/AT5, Pt/AT20 y Pt/ TiO_2 . En la Fig. 31 (b) se presenta la gráfica de degradación del Carbón Orgánico total (TOC), la cual presenta el mismo comportamiento que la velocidad de reacción.

Como se puede observar en la Fig. 31 (a) el catalizador que contiene el 10% de TiO_2 es el que presenta la mayor degradación, no así, el catalizador de Pt/ TiO_2 el cual degradó menos del 50% a pesar de que el TiO_2 es reportado como uno de los materiales más activos en fotocatalisis [27, 38, 42-46]. El comportamiento del catalizador Pt/AT10 es atribuido a las propiedades fisicoquímicas que presenta este catalizador, ya que por un lado presenta la mayor cantidad de sitios ácidos en el soporte y según lo reportado en bibliografía el aumento en la acidez propicia un aumento en la actividad fotocatalítica debido a que por un lado este actúa adsorbiendo la molécula y como catalizador de transferencia de carga (CTC) [46]. Este aumento se origina, como se mencionó anteriormente, por un lado debido a la acidez que presentan los soportes y por otro lado se encuentra la actividad generada a partir de la interacción de Pt con TiO_2 ya que se forma una barrera de Schottky cuando el Pt interactúa con TiO_2 [33, 54, 56, 58]. Esto debido a que los electrones fotoexcitados del TiO_2 fluyen hacia el Platino, ya que la fotoexcitación cuenta con una alta afinidad electrónica, actuando como un almacén de electrones, retardando la recombinación de los portadores de carga (es decir, de los electrones y los huecos), mejorando así la fotoactividad [59]. Lo explicado anteriormente concuerda con los resultados mostrados en la Tabla 11, en esta se pueden observar las constantes de velocidad para cada una de las

reacciones así como los tiempos de vida media y el porcentaje de degradación en COT, Fig.31 (b) para los diferentes catalizadores, siendo como se mencionó anteriormente el catalizador Pt/AT10 el más activo ya que degrada el 70% comparado con el catalizador de Pt/TiO₂ corroborando así lo que se había observado en la gráfica de velocidad de reacción.

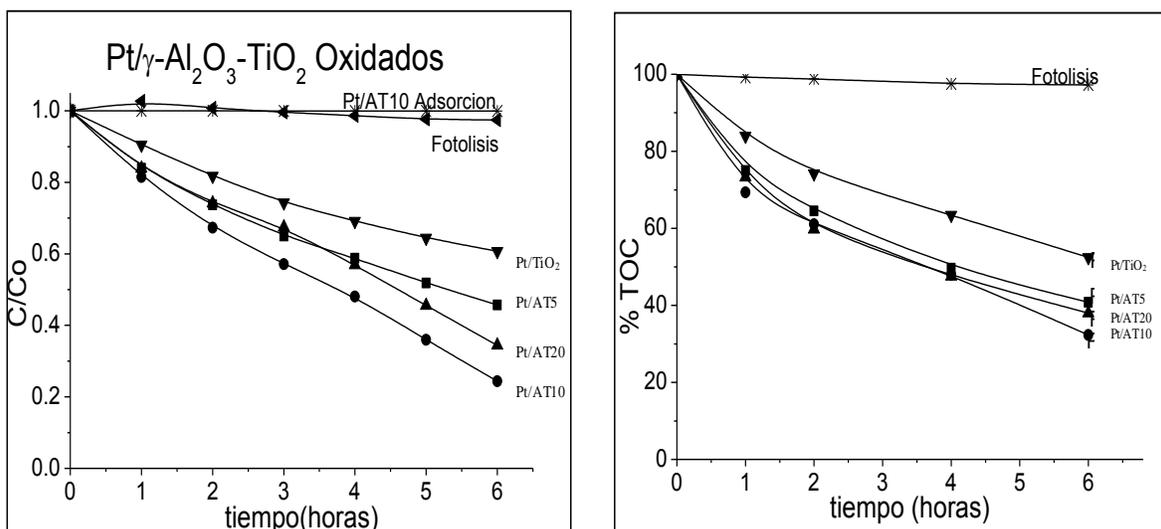


Figura 31 (a) Velocidad de degradación de 80 ppm de p-cresol y (b) % de degradación en TOC para catalizadores oxidados.

Tabla 11. Constantes de velocidad y el tiempo de vida media para los catalizadores oxidados

Catalizador	K_{ap} 10^2	$t_{1/2}$ Horas	% Abatimiento *TOC	Actividad relativa C/Co
Pt/TiO ₂	9	7.8	41	44
Pt/AT5	13	5.2	49	55
Pt/AT10	21	3.3	68	76
Pt/AT20	16	4.4	52	66

*Medido después de 6 h de reacción

La reacción de fotodegradación catalítica para el p-cresol presentó un orden de primer o pseudoprimer orden tal y como se ha reportado, para la cinética de degradación de los fenoles, el comportamiento para esta reacción se presenta en la Fig. 32.

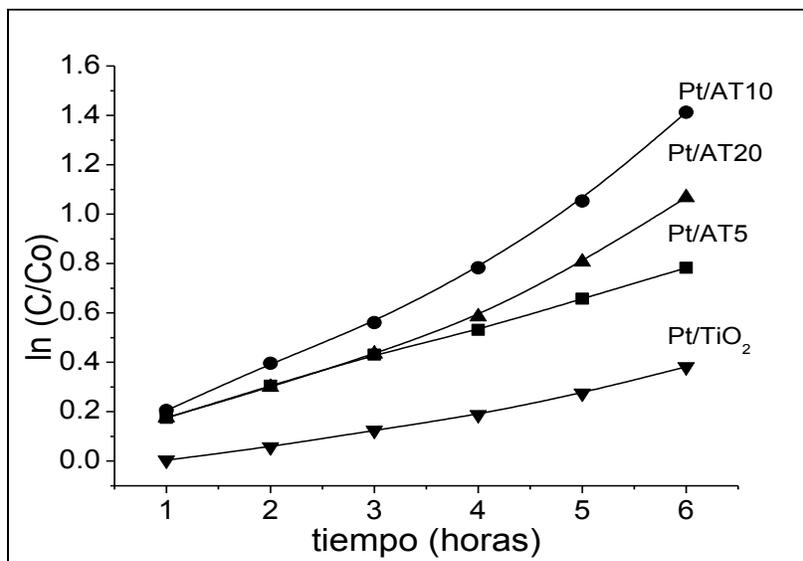


Figura 32. Cinética de reacción en la degradación de p-cresol para catalizadores oxidados.

En la Fig. 33 se observan los espectros de UV-vis para la fotodegradación de p-cresol con el catalizador más activo Pt/AT10 y con el catalizador de referencia Pt/TiO₂, en esta se observa claramente que el catalizador Pt/AT10 degrada de manera eficiente el p-cresol y el catalizador de referencia presenta una mínima degradación de esta, pero además otro punto a resaltar es la degradación de la parte aromática de la molécula por parte del catalizador más activo debido, como se mencionó anteriormente, a la interacción de la γ -Al₂O₃ con el TiO₂ y el efecto de Pt.

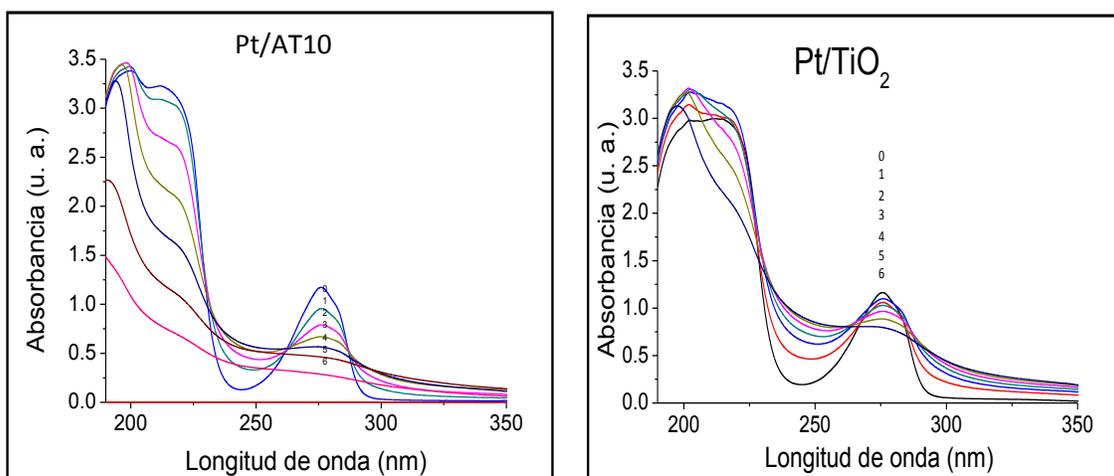


Figura 33. Espectros de UV-vis para la fotodegradación de p-cresol con el catalizador Pt/AT10 y el catalizador de referencia Pt/TiO₂.

6.3. Fotodegradación catalítica de p-cresol con catalizadores de Pt/ γ - Al_2O_3 - TiO_2 reducidos

En la Fig. 34(a) se muestra el avance de la reacción para la fotodegradación de 80ppm de p-cresol en solución acuosa. En esta se observa que la radiación con UV de p-cresol durante 6 horas no produce reacción, lo cual es un indicativo de que la reacción no se lleva a cabo en ausencia de un fotocatalizador (Fotolisis), y en presencia del fotocatalizador y en ausencia de luz UV (Adsorción), se probó el catalizador Pt/AT10, durante 6 horas y al término de estas se observó que no existe ninguna adsorción de p-cresol en el catalizador, el mismo comportamiento lo presentaron los catalizadores Pt/AT5, Pt/AT20 y Pt/ TiO_2 . En la Fig. 34 (b) se presenta la gráfica de degradación del Carbón Orgánico total (TOC), la cual presenta el mismo comportamiento que en la velocidad de reacción.

En la Fig. 34 (a) se muestra la velocidad de reacción para la degradación de 80 ppm de p-cresol con los catalizadores reducidos, y como se puede observar nuevamente es el catalizador que contiene el 10% de TiO_2 es el que presenta la mayor actividad degradando prácticamente el 100% del contaminante comparado con el catalizador Pt/ TiO_2 , el cual solo degrada 50%. Otro punto a resaltar en cuanto a estos resultados es que los catalizadores reducidos presentan una mayor actividad que los catalizadores con tratamiento de oxidación, lo cual es debido a que al recibir un tratamiento de reducción el Pt se encuentra en su estado Pt^0 mejorando de esta forma su papel como almacén de electrones retardando así la recombinación del par electrón-hueco, aumentando por lo tanto la fotoactividad tal y como lo muestra la Figura 35 [49, 126]. Esta reacción también fue seguida por TOC Fig. 34 (b) y presenta el mismo comportamiento.

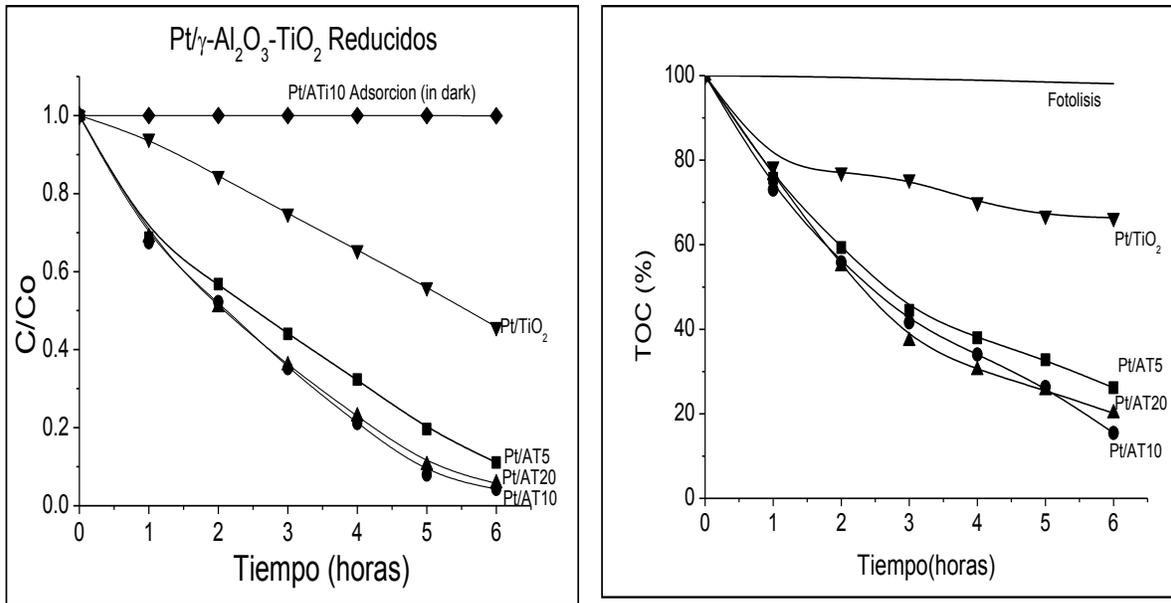


Figura 34 (a) Velocidad de degradación de 80 ppm de p-cresol y (b) % de degradación en TOC para catalizadores reducidos.

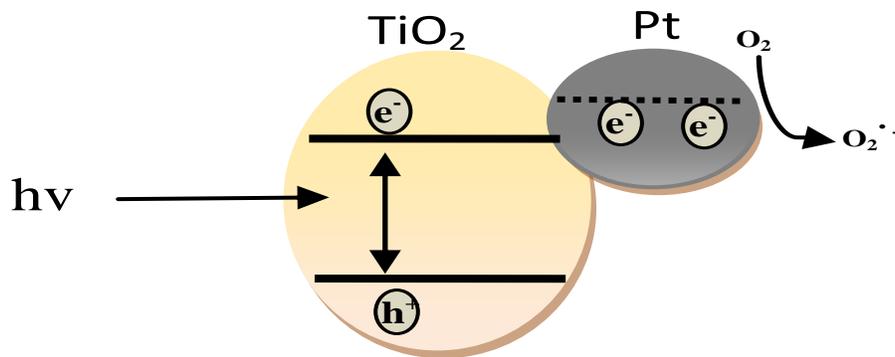


Figura 35. Fotoinducción de transferencia de carga entre Pt y TiO₂

La Fig. 36 muestra la cinética de degradación para el p-cresol la cual corresponde a una cinética de pseudoprimer orden, en esta se observa claramente que los catalizadores de Pt/γ-Al₂O₃-TiO₂ presentan menor tiempo de vida media, así como mayor constante de velocidad para la degradación de p-cresol en comparación al catalizador Pt/TiO₂ Tabla 12, esto se corrobora con los valores obtenidos en la determinación del TOC, siendo el orden de actividad el siguiente Pt/AT10>Pt/AT20>Pt/AT5>>Pt/TiO₂.

Tabla 12 Constantes de velocidad, y tiempo de vida media para la degradación de 80ppm de p-Cresol para los catalizadores

Catalizador	K_{ap} 10^2	$t_{1/2}$ Horas	% Abatimiento *TOC	Actividad relativa C/Co
Pt/TiO ₂	14	5	30	54
Pt/AT5	28	2.5	74	89
Pt/AT10	37	1.8	85	97
Pt/AT20	35	2	80	94

*Medido después de 6 h de reacción

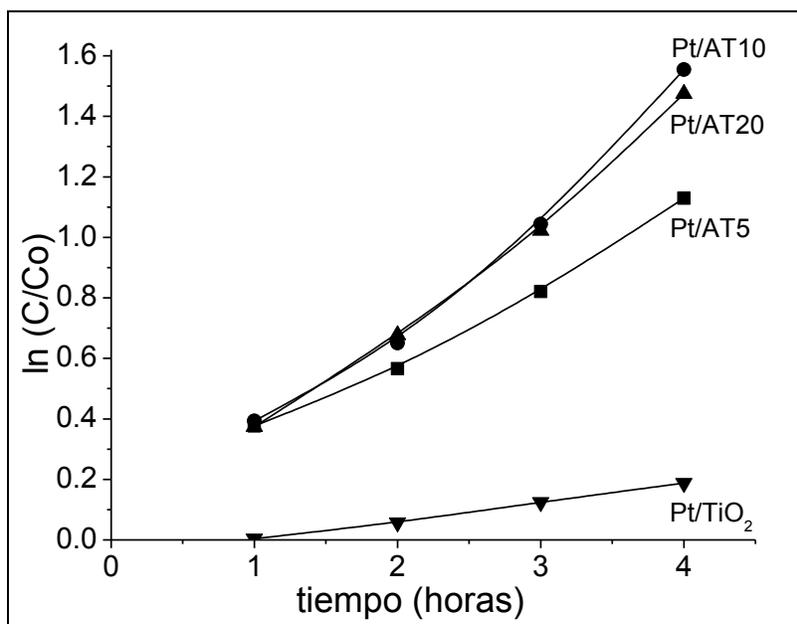


Figura 36. Cinética de reacción en la degradación de p-cresol para catalizadores reducidos.

Otro punto a resaltar es la degradación de la parte aromática de la molécula la cual se puede observar en la Fig. 37 donde se muestra los espectros de UV-vis para la reacción de degradación del p-cresol y se puede seguir la degradación de la parte aromática en la longitud de onda en el rango de 190-230 nm, tanto para el catalizador más activo Pt/AT10, así como para el catalizador de referencia Pt/TiO₂.

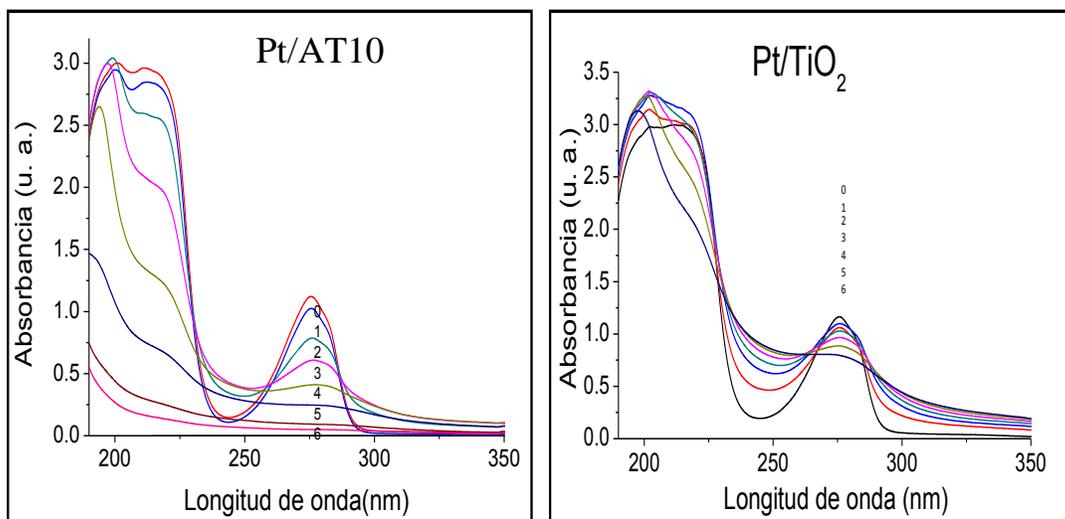


Figura 37. Espectros de UV-vis para la fotodegradación de p-cresol con el catalizador Pt/AT10 y el catalizador de referencia Pt/TiO₂.

6.4. Fotodegradación catalítica del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético óxidos mixtos de γ - Al_2O_3 - TiO_2

En la figura 38 (a) se muestra el avance de la reacción para la fotodegradación de 80 ppm de 2,4-D en una solución acuosa. En esta se observa que al irradiar con luz UV la solución del 2,4-D durante 6 horas no se produjo reacción (Fotólisis), indicando que la reacción no se lleva a cabo en la ausencia de un fotocatalizador. Con el objeto de saber si la reacción solo se lleva a cabo en presencia del fotocatalizador y en ausencia de la luz UV, se probó el catalizador AT10 y se observó una fuerte adsorción en la primera hora y media de aproximadamente el 40% del contaminante manteniéndose constante por un lapso de 6 horas. El mismo comportamiento de adsorción lo presentaron los catalizadores AT5 y AT20.

Al iniciar la reacción se pusieron los catalizadores y la solución acuosa con agitación constante y en ausencia de luz UV durante la primera hora posteriormente se inició la reacción colocando la luz UV y se observó que después de la adsorción continuó la degradación de la molécula. Los resultados de la fotodegradación se observan en la Fig. 38, en esta se observa que el fotocatalizador AT10 mostró la mayor degradación con 70% de la eliminación del 2,4-D. Los catalizadores AT20 y AT5 eliminaron 50% y 67% respectivamente al término de las 6 horas de reacción.

Como se puede observar en la Fig. 38 (a) no se observó adsorción del 2,4-D en el TiO_2 . La degradación del contaminante comenzó desde el inicio de la reacción llegando a una degradación del 60% en la hora 6. Como se puede observar el TiO_2 no adsorbe el contaminante, comienza a degradarlo desde el inicio. En el caso de los óxidos mixtos γ - Al_2O_3 - TiO_2 el orden de degradación en 6 horas fue el siguiente $\text{AT10} > \text{AT5} > \text{AT20}$ con valores de 75, 67 y 60.5% respectivamente. Esto se debe a que al dispersar el TiO_2 en un material de transferencia de carga (en nuestro caso γ - Al_2O_3), el TiO_2 interacciona con este y disminuye la velocidad de recombinación del par electrón-hueco por lo que es de esperar que su fotoactividad aumente, sin embargo al exceder la cantidad óptima de TiO_2 , en lugar de aumentar la fotoactividad esta disminuye por que en cierta forma existe una fuerte

interacción entre estos materiales debido a que básicamente, los iones Ti y Al están conectados uno con el otro a través de los átomos de oxígeno [46]. Por lo que la presencia de un ion de Al^{3+} en la posición tetraédrica trae una unidad de carga negativa en la superficie. A continuación, se observa una disminución evidente de la actividad fotocatalítica de TiO_2 [46], y es este el motivo por el cual el catalizador AT10 es el que presenta una mayor fotoactividad que los catalizadores con el 5 y 20 % de TiO_2 , pues el que cuenta con el 20% de TiO_2 no alcanza a interactuar con la $\gamma-Al_2O_3$ ya que ésta está totalmente cubierta por el TiO_2 , evitando que se produzca el efecto entre $\gamma-Al_2O_3$ y TiO_2 , por lo que la velocidad de recombinación de este no se ve alterada y disminuye así su fotoactividad, en cuanto al catalizador con 5% de TiO_2 se deduce que la baja actividad en comparación con el óxido mixto AT10 es debido al bajo contenido de este y por lo tanto su actividad es menor tal como se muestra en la Fig. 38 (a), por lo que se puede decir que el 10% es el contenido óptimo para este tipo de soportes, los resultados se corroboraron siguiendo la reacción mediante la determinación del TOC según lo muestra la Fig. 38(b).

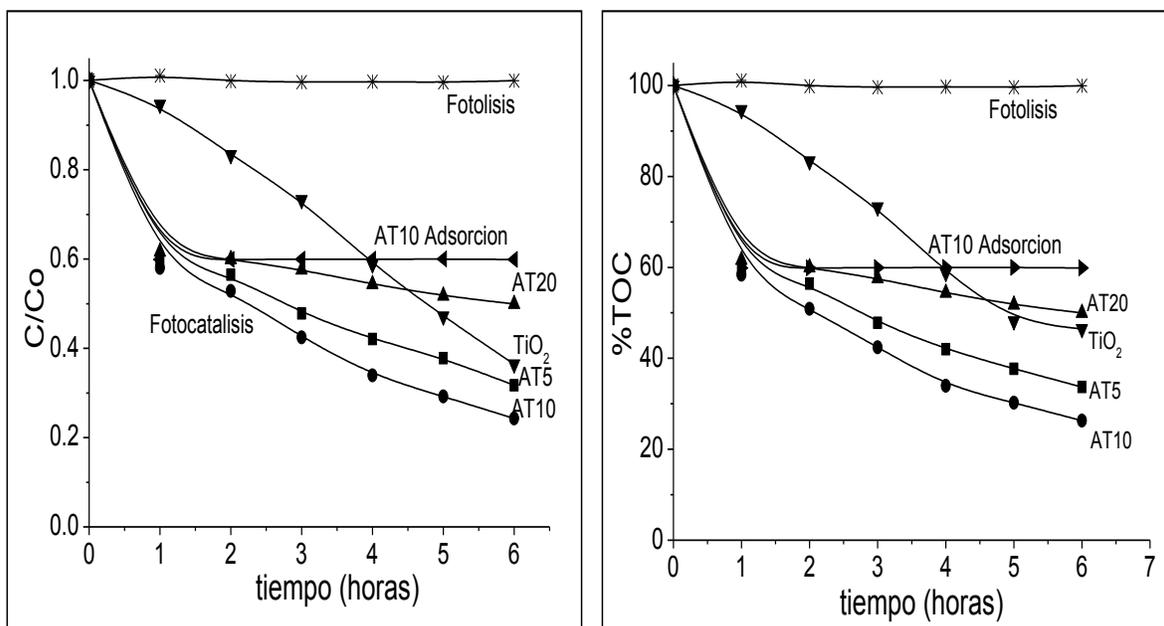


Figura 38 (a) Velocidad de degradación de 80 ppm de 2,4-D y (b) % de degradación en TOC para soportes.

La Tabla 13 muestra los resultados de la cinética de reacción para la degradación fotocatalítica de 80 ppm de 2,4-D para los diferentes soportes, en esta se observa que el soporte con 10 % de TiO₂ es el más activo ya que tiene mayor capacidad de degradación de la molécula en el menor tiempo de vida media, lo cual se corrobora por la determinación del Carbono orgánico total TOC.

Tabla 13 Constantes de velocidad, y tiempo de vida media para la degradación de 80ppm de 2,4-D para soportes

Catalizador	K _{ap} 10 ²	t _{1/2} Horas	% Abatimiento *TOC	Actividad relativa C/Co
TiO ₂	8	8.5	52	62
AT5	18	3.7	66	67
AT10	19	3.6	70	70
AT20	20	3.3	50	50

*Medido después de 6 h de reacción

En cuanto al comportamiento de la cinética de reacción esta presenta un comportamiento de pseudoprimer orden tal como se observa en la Figura 39, siendo el sólido que contiene el 10% de TiO₂ el que presenta la mayor constante de degradación.

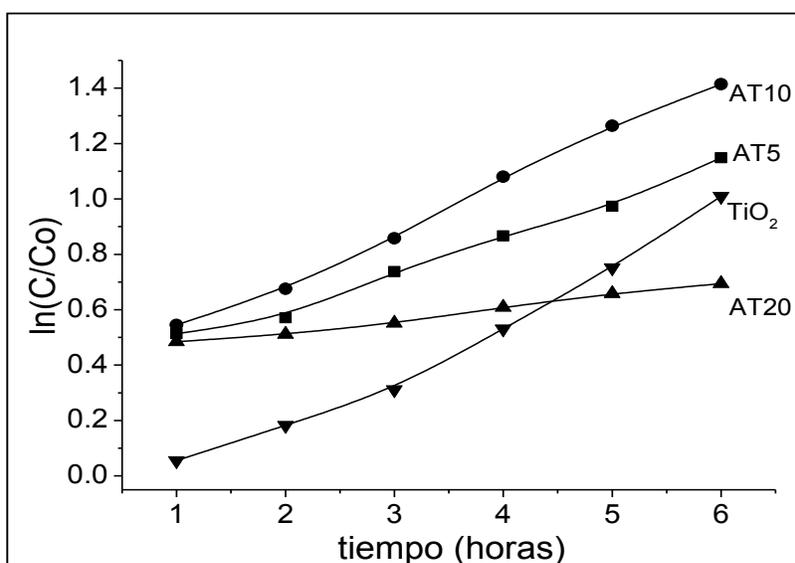


Figura 39. Cinética de reacción en la degradación de 2,4-D para soportes.

En la Figura 40 se observan los espectros de UV-vis para la reacción de fotodegradación a lo largo de 6 horas de reacción, en esta se observa que el óxido mixto AT10 presenta mayor actividad para la degradación de esta molécula y aunque el soporte de referencia TiO_2 también degrada a la molécula como tal, no degrada la parte aromática de esta a comparación del óxido mixto AT10.

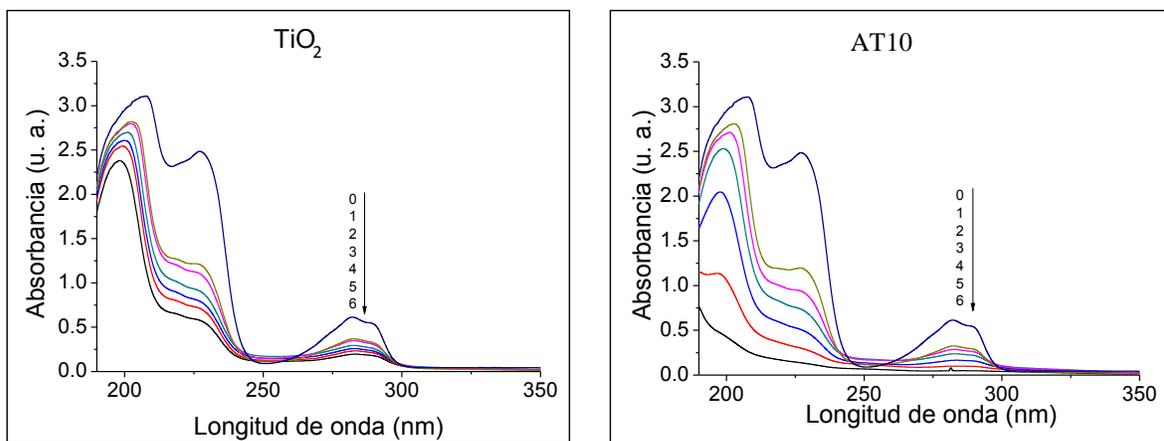


Figura 40. Espectros de UV-vis para la reacción de fotodegradación catalítica de 80ppm del ácido 2,4-D con el óxido mixto AT10 y el soporte de referencia TiO_2 .

6.5. Fotodegradación catalítica del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético con catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂ calcinados

En la figura 41 (a) se muestra el avance de la reacción para la fotodegradación de 80 ppm de 2,4-D en una solución acuosa. En ésta se observa que al irradiar con luz UV la solución del 2,4-D durante 6 horas no se produjo ninguna reacción, indicando que la reacción no se lleva a cabo en la ausencia de un fotocatalizador (Fotólisis). Con el objeto de saber si la reacción solo se lleva a cabo en presencia del fotocatalizador y en ausencia de la luz UV, se probó el catalizador Pt/AT10 y se observó una fuerte adsorción en la primera hora y media de aproximadamente el 40% del contaminante manteniéndose constante por un lapso de 6 horas (Adsorción). El mismo comportamiento de adsorción lo presentaron los catalizadores Pt/AT5 y Pt/AT20.

Al iniciar la reacción se pusieron los catalizadores y la solución acuosa con agitación constante y en ausencia de luz UV durante la primera hora posteriormente se inició la reacción colocando la luz UV y se observó que después de la adsorción continuó la degradación de la molécula. En la Fig. 41 (a) se muestra el avance de la reacción para la fotodegradación de 80ppm de 2, 4-D en una solución acuosa, en esta gráfica se observa que durante la primera hora de reacción sin luz se lleva a cabo una fuerte adsorción de la molécula en los catalizadores y durante la fotodegradación se mostró una caída de la concentración del 2,4-D no adsorbido en solución acuosa indicando la eliminación de la molécula, por otro lado se observa que la reacción de fotólisis y la adsorción no varían durante el estudio.

Estos estudios mostraron alta eficacia de la degradación de la molécula en la solución acuosa con los catalizadores a base de TiO₂/ γ -Al₂O₃, siendo el catalizador que contiene el 10% de TiO₂ el que presenta la mayor degradación logrando eliminar el 96% del contaminante, los resultados se corroboraron siguiendo la reacción mediante la determinación del TOC según lo muestra la Fig. 41(b).

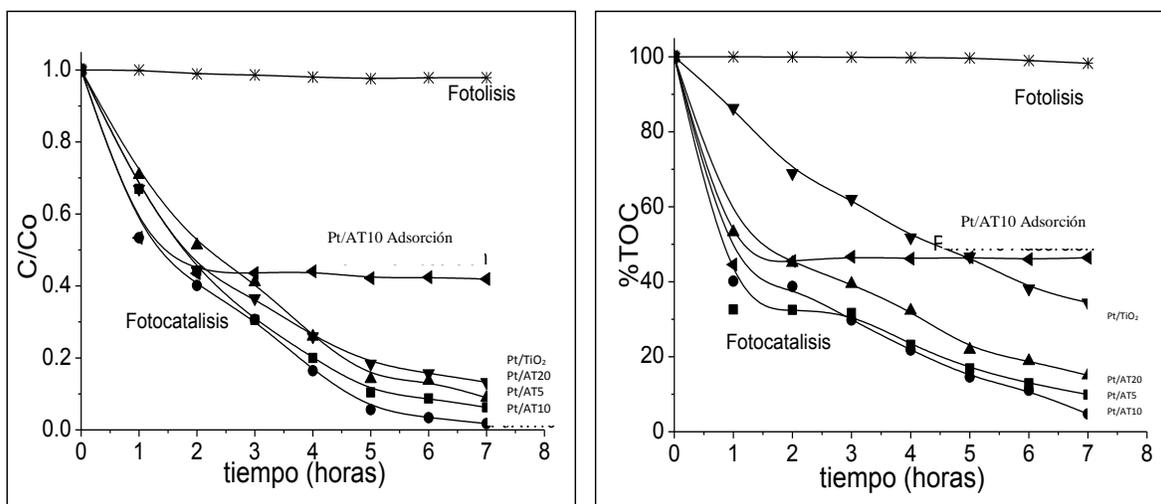


Figura 41. (a) Velocidad de degradación de 80 ppm de 2,4-D y (b) % de degradación en COT para catalizadores oxidados.

La Tabla 14 muestra los resultados de la cinética de reacción para la degradación fotocatalítica de 80 ppm de 2,4-D para los diferentes catalizadores, en esta se observa que el catalizador con 10 % en peso de TiO_2 es el más activo ya que tiene mayor capacidad de degradación de 2,4-D además de presentar el menor tiempo de vida media, lo cual concuerda con lo que se mencionó anteriormente para la determinación del Carbono orgánico total TOC.

Tabla 14 Constantes de velocidad, y tiempo de vida media para la degradación de 80ppm de 2,4-D para catalizadores oxidados

Catalizador	K_{ap} 10^2	$t_{1/2}$ Horas	%Abatimiento *TOC	Actividad relativa C/Co
Pt/ TiO_2	17	3.98	64	82
Pt/AT5	47	1.46	89	92
Pt/AT10	64	1.07	96	98
Pt/AT20	38	1.80	82	90

*Medido después de 6 h de reacción

De la misma manera que el soporte que contiene el 10% de TiO_2 (el catalizador que contiene 10% de TiO_2) el Pt/AT10 presenta la mayor constante de degradación y el catalizador de Pt/ TiO_2 presenta la menor constante, lo cual nos indica que por un lado el aumento del área del catalizador debido a la dispersión del TiO_2 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y al efecto sinérgico entre estos y por otro lado la interacción que presenta el TiO_2 y el Pt (jugando el papel de almacén de e^-) retardando el tiempo de recombinación del par electrón-hueco

favorece la fotoactividad del catalizador, tal como se observa en la Figura 41. Por otro lado se observa la gráfica de cinética de la reacción con los diferentes catalizadores, en ésta se observa que el catalizador Pt/AT10 es el más activo, ya que presenta la mayor actividad en el menor tiempo de vida media, tal y como se mencionó anteriormente.

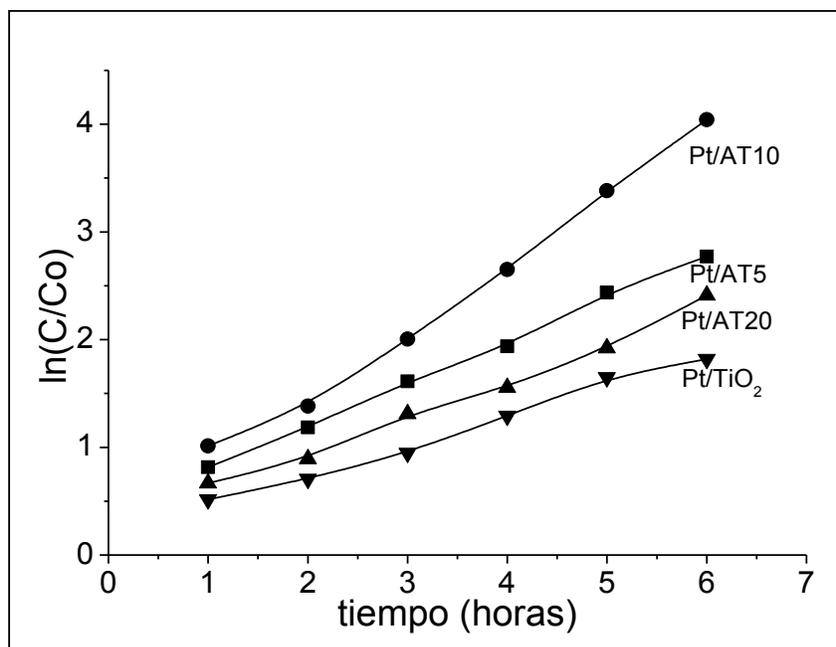


Figura 42. Cinética de reacción en la degradación de 2,4-D para catalizadores oxidados.

Otra forma de corroborar estos resultados es siguiendo los espectros de UV-vis a lo largo de la reacción, en la Figura 43 se muestran los espectros de UV-vis para el catalizador más activo así como el catalizador de referencia, en ésta figura se observa que nuevamente el catalizador Pt/AT10 degrada la molécula 2,4-D, tanto en la longitud de onda característica (282nm), como en la parte aromática en el rango de 190-240 nm.

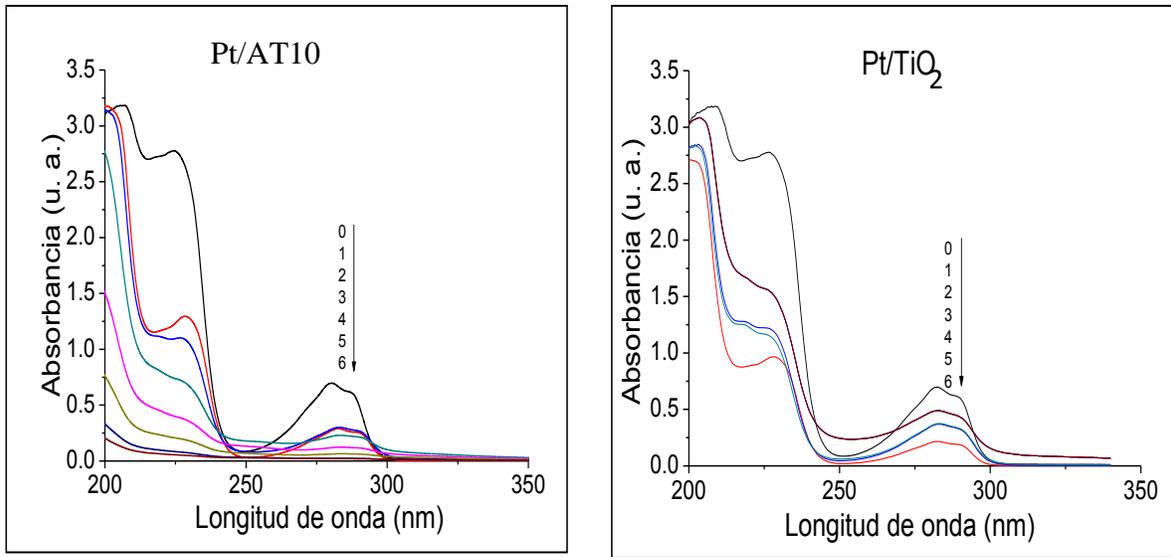


Figura 43. Espectros de UV-vis para la reacción de fotodegradación catalítica de 80ppm del ácido 2,4-D con el catalizador Pt/AT10 y el catalizador de referencia Pt/TiO₂ oxidados.

6.6. Fotodegradación catalítica del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético con catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-TiO₂ reducidos

En la figura 44 (a) se muestra el avance de la reacción para la fotodegradación de 80 ppm de 2,4-D en una solución acuosa. Se observa que al irradiar con UV la solución del 2,4-D durante 6 horas no se produjo reacción (es decir no existe fotólisis), indicando que la reacción no se lleva a cabo en la ausencia de un fotocatalizador. De la misma manera que en las reacciones anteriores y con el objeto de saber si la reacción solo se lleva a cabo en presencia del fotocatalizador y en ausencia de la luz UV, se probó el catalizador Pt/AT10 y se observó una fuerte adsorción en la primera hora y media de aproximadamente el 40% del contaminante manteniéndose constante por un lapso de 6 horas. El mismo comportamiento de adsorción lo presentaron los catalizadores Pt/AT5 y Pt/AT20.

Al iniciar la reacción se colocaron los catalizadores y la solución acuosa con agitación constante y en ausencia de luz UV durante la primera hora posteriormente se inició la reacción colocando la luz UV y se observó que después de la adsorción continuó la degradación de la molécula. En la Fig. 44 (a) se observa que durante la primera hora y media de reacción sin luz se lleva a cabo una fuerte adsorción de la molécula en los catalizadores de la misma manera que con los catalizadores calcinados y durante la fotodegradación catalítica se mostró una caída de la concentración del 2,4-D no adsorbido en solución acuosa indicando la eliminación de la molécula, en comparación a la reacción de fotólisis y la adsorción las cuales no varían durante el estudio. Mostrando mayor actividad en la degradación de la molécula en la solución acuosa con los catalizadores de Pt soportados en TiO₂/ γ -Al₂O₃, y nuevamente se observa que el catalizador Pt/AT10 presenta la mayor degradación logrando eliminar prácticamente el 100% del contaminante en 5 horas, superando la actividad mostrada por los catalizadores calcinados, seguido de los catalizadores Pt/AT5 y Pt/AT20, los cuales degradaron 94 y 80% respectivamente, los resultados se corroboraron siguiendo la reacción mediante la determinación del TOC según lo muestra la Fig. 44(b).

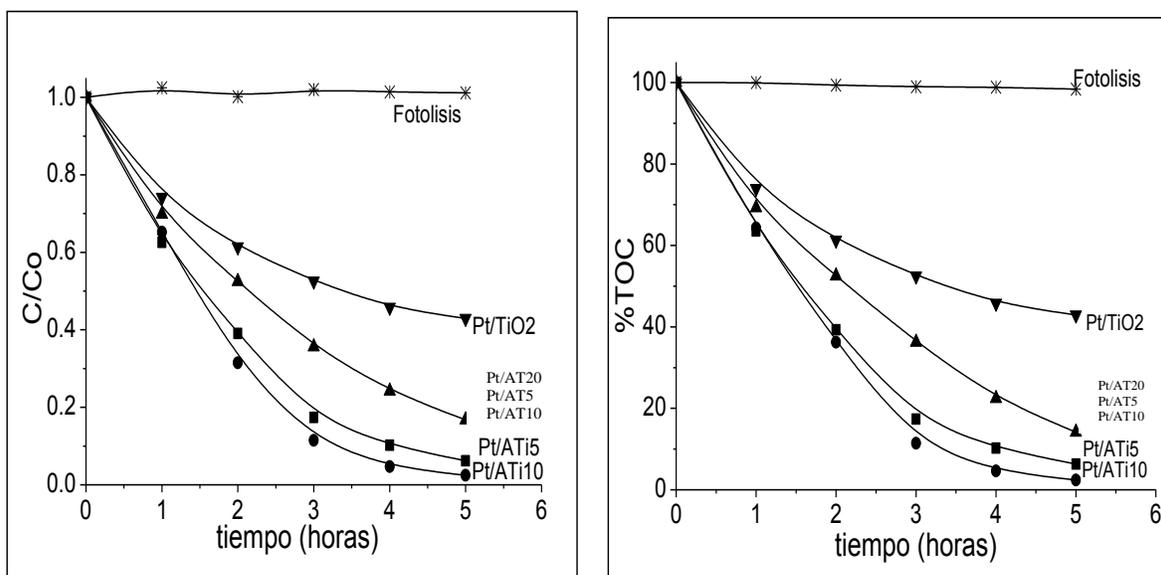


Figura 44. (a) Velocidad de degradación de 80 ppm de 2,4-D y (b) % de degradación en TOC para catalizadores reducidos.

La Tabla 15 muestra los resultados de la cinética de reacción para la degradación fotocatalítica de 80 ppm de 2,4-D para los diferentes catalizadores, como se mencionó anteriormente es el catalizador con 10 % en peso de TiO_2 el más activo ya que presenta mayor capacidad de degradación de 2,4-D además de presentar el menor tiempo de vida media, lo cual concuerda como se mencionó anteriormente por la determinación del Carbono orgánico total TOC.

Tabla 15 Constantes de velocidad, y tiempo de vida media para la degradación de 80ppm de 2,4-D para catalizadores reducidos

Catalizador	K_{ap} 10^2	$t_{1/2}$ Horas	% Abatimiento *TOC	Actividad relativa C/Co
Pt/ TiO_2	19	3.6	58	50
Pt/ATi5	57	1.2	92	94
Pt/ATi10	78	0.88	99	100
Pt/ATi20	36	1.89	86	80

*Medido después de 6 h de reacción

En la Fig. 45 se observa que la reacción corresponde a una reacción de pseudoprimer orden, y en esta se observa cómo se mencionó anteriormente que el orden de actividad es el siguiente: Pt/AT10>Pt/AT5>Pt/AT20>Pt/TiO₂.

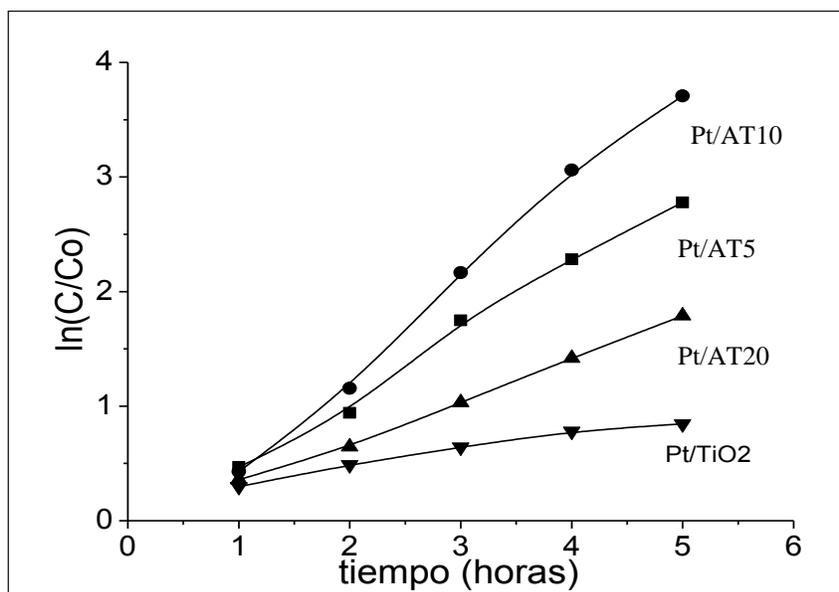


Figura 45. Cinética de reacción en la degradación de 2,4-D para catalizadores reducidos.

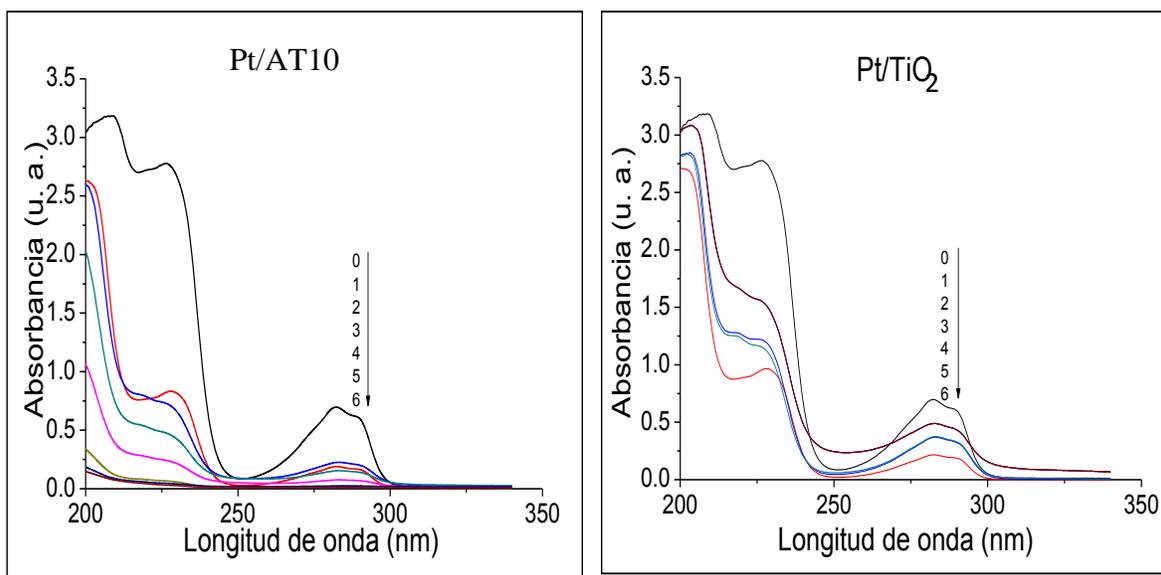


Figura 46. Espectros de UV-vis para la reacción de fotodegradación catalítica de 80ppm del ácido 2,4-D con el catalizador Pt/AT10 y el catalizador de referencia Pt/TiO₂.

Debido a que existe adsorción de la molécula en los catalizadores y con el fin de corroborar su degradación después de su adsorción en la Fig. 47 se muestran los espectros de IR de los catalizadores después de reacción en esta se observa que los catalizadores utilizados desorbieron y degradaron la molécula, ya que los catalizadores a base de $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presentan los picos característicos de la molécula 2,4-D a comparación del Pt/TiO_2 el cual si presenta los picos de esta molécula lo cual nos indica que éste catalizador adsorbió la molécula 2,4-D a lo largo de la reacción y no fue degradada en su totalidad.

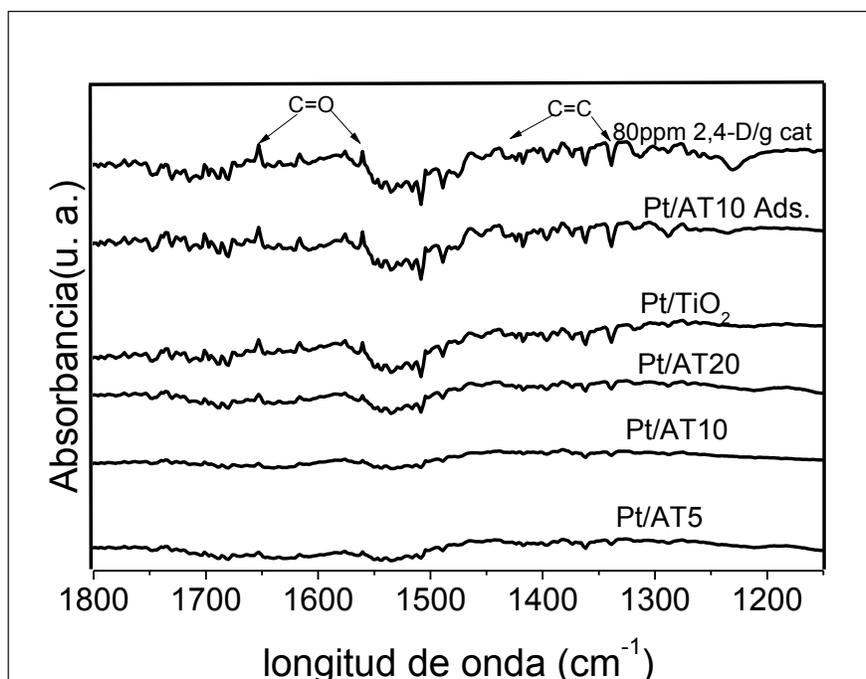


Figura 47. FTIR para catalizadores de Pt después de reacción en la degradación de 80ppm del 2,4-D

6.7. Conclusiones Fotocatálisis

Por lo que se observa en este estudio se puede concluir que:

- 1) Al dispersar al TiO_2 en la superficie de la Al_2O_3 , este aumenta el área en la cual se dispersa y por tanto tiene mayor área de contacto con el compuesto orgánico a degradar.
- 2) La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sufre una modificación en su coordinación, esto debido a la interacción con TiO_2 , lo que aumenta su coordinación tetraédrica, generando defectos estructurales y por lo tanto, aumentando la capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos en los sitios ácidos, lo que aumenta la eficiencia en la degradación fotocatalítica, ya que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ actúa como un catalizador de transferencia de carga y aumenta así el tiempo de recombinación del par electrón-hueco.
- 3) De acuerdo a los resultados se puede concluir que la cantidad óptima de TiO_2 a dispersar en la superficie de la boehmita es el 10% ya que este es el óxido mixto que presenta mayor actividad, y aunque en la degradación de p-cresol el óxido mixto ATi20 fue ligeramente superior al AT10, en la degradación del 2,4-D éste mostró mucho mayor actividad. Además, se puede observar que en la degradación de esta molécula fue mucho más activo que el AT20. Esto es debido a que al exceder esta cantidad de TiO_2 la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ queda cubierta totalmente y evita que esta interactúe con el TiO_2 .
- 4) Observando los resultados de la fotodegradación un punto a recalcar es la actividad superior de los catalizadores reducidos en comparación con los catalizadores oxidados, esto es debido a que cuando el catalizador recibe un tratamiento de reducción se obtiene Pt en su estado metálico lo que propicia que este actúe como un almacén de electrones, retardando el tiempo de recombinación del par electrón-hueco, al generar una barrera de Schottky, por lo que la fotoactividad aumenta].

Bibliografía

- [1] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catalysis Today* 124 (2007) 118–123
- [2] J. Araña, A. Peña, J. Doña, J. Herrera, O. González, J. Pérez, *Applied Catalysis B: Environmental* 78(2008) 355–363
- [3] G. Avgouropoulos, Evaggelos Oikonomopoulos, D. Kanistras, T. Ioannides, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 62-69
- [4] G. Del Angel J.M. Padilla, I. Cuauhtemoc, J. Navarrete, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 173–178
- [5] S. Soo, G. Lee, G. Lee, *Korean Journal. Chem Eng.*, 20(2003), 440-444
- [6] V. de Jong, M. Cieplik, W. Reints, F. Fernandez, R. Low, *Journal of Catalysis*, (2002)
- [7] J. Padilla, G. del Angel, J. Navarrete, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 541-547
- [8] S. Preis, J. Falconer, R. del Prado, N. Capdet, A. Juha, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006)79-87
- [9] M. Hosseini, S. Siffert, H. Tidahy, R. Cousin, J. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B. Su, *Catalysis Today*,122 (2007) 391-396
- [10] M. Domínguez, I. Barrio, M. Sánchez, M. Centeno, M. Montes, J. Odriozola, *Catal. Today*, 133-135, (2008) 467-474
- [11] M. Kuriyama, H. Tanaka, S. Ito, T. Kubota, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige, K. Kunimori, *Journal of Catal.*252,(2007) 39-48
- [12] T. Garetto, C. Apesteguía, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001), 83-94
- [13] P. Gélín, Michel Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 1–37
- [14] T. Garetto, C. Vignatti, A. Borgna, A. Monzón, *Applied Catal. B*, 87,(2009) 211-219
- [15] E. Seker, N. Yasyerli, E. Gulari, C. Lambert, R. H. Hammerle, *Journal of Catal.*, 208, (2002)15-20
- [16] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *Journal of catalysis*, 225(2004) 327-336
- [17] T. Garetto, C. Apesteguía, *Catal. Today* 62 (2000) 189–199
- [18] P. Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides, *Catal. Today* 127 (2007) 319-329
- [19] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* 112 (2006) 49.
- [20] K. Azzam, I. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *Journal of Catalysis* 251(2007) 163–171
- [21] M. Kaneko. I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*.
- [22] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colon, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49

- [23] A. Musialik, K. Syczewska, *Catal. Today* 73 (2002) 333–342
- [24] K. Ruth, M. Hayes, R. Burch, S. Tsubota, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) L133–L138
- [25] E. Ntainjua, A. Carley, S. Taylor, *Catalysis Today* 137 (2008)362–366
- [26] R. Heck, R. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control* (2002)12-16
- [27] G. Corro, J. Fierro, R. Montiel, S. Castillo, M. Moran, *Applied Catalysis B Environmental* 46 (2003) 307–317
- [28] T. Mitsui, T. Matsui, H. Miyata, T. Kanazawa, I. Hachisuka, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 121–128
- [29] S. Nuñez, J. Escobar, A. Vazquez, J. de los Reyes, *Materials Chemistry and Physics* 126 (2011) 237–247
- [30] S. Ahmed, R. Wayde R. Brown M. Hashib, *Water Air Soil Pollut* (2011) 215:3–29
- [31] A. Barrera, F. Tzompantzi, V. Lara, R. Gómez *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 227 (2012), 45-50
- [32] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. Fernández, J. Góngora, G. Mendoza, R. Gómez, *Catalysis Today* 148 (2009) 119–123
- [33] A. Patsoura, D. Kondarides, X. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 171–179
- [34] E. DeOliveira, C. Neri, A. Ribeiro, V. Garcia, L. Costa, *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 98–104
- [35] D. Carriazo, M. Addamo, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 172–179
- [36] A. Pandikumar, R. Ramaraj, *Journal of Hazardous Materials* 203– 204 (2012) 244–250
- [37] L. Palmisano, V. Rives, E. Duffy, F. Touati, S. Kehoe, O. McLoughlin, L. Gill, *Solar Energy* 77 (2004) 649–655
- [38] M. Alvarez, T. López, J. Odriozola, M. Centeno, M. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D. Aguilar, R. González, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 34–41
- [39] C. Kwan, W. Chu, *Water Research* 38 (2004) 4213–4221
- [40] F. Galindo, R. Gómez, M. Aguilar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 119–125

- [41] M. Ni, M. Leung, D. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401–425
- [42] G. Martra, *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 275–285
- [43] S. Ahmed, M. Rasul, W. Martens, M. Hashib, *Water Air Soil Pollut* (2011) 215:3–29
- [44] T. López, P. Bosch, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, E. López, M. Llanos, *Applied Catalysis A: General* 197 (2000) 107–117
- [45] G. López, J. Barceinas, R. López, R. Gómez, *Journal of Hazardous , Materials*, 263(2013), 84-92
- [46] Ch. Yang, Y. Wang, M. Shih, Y. Chang, Ch. Hon, *Applied Catalysis A: General* 364(2009) 182–190
- [47] A. Hatipoglu, N. San, Z. Çınar, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (2004) 119–129
- [48] N. Serpone, R. Khairutdinov. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 103 (1996)
- [49] C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccinini, M. Vincenti, *Chemosphere*, 28 (1994) 1229-1244
- [50] T. Nonami, H. Hase, K. Funakoshi, *Catalysis Today* 96 (2004) 113–118
- [51] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M. Maldonado, J. Caceres, W. Gernjak, *Solar Energy* 75 (2003) 329–336
- [52] Y. Kuo, H. Chen, Y. Ku, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3461–3468
- [53] C. Paez, D. Poelman, J. Pirard, B. Heinrichs, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 263–271
- [54] W. Oha, F. Zhang, M. Chen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 321–326
- [55] Letter to the Editor, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 108–109
- [56] C. Hu, Y. Tang, Z. Jiang, Z. Hao, H. Tang, P. Wong *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 389–396
- [57] J. Araña, A. Peña, J. Doña, J. Herrera, O. González, J. Pérez, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 355–363
- [58] H. Ou, Sh. Lo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 275 (2007) 200–205
- [59] M. Aramendia, J. Colmenares, A. Marinas, J. Marinas, J. Moreno, J. Navio, F. Urbano, *Catalysis Today* 128 (2007) 235–244

- [60] N. Wang, L. Zhu, Y. Huang, Y. She, Y. Yu, H. Tang, *Journal of Catalysis* 266 (2009) 199–206
- [61] A. Barrera, F. Tzompantzi, J. Padilla, J. Casillas, G. Jácome-Acatitla, M. Cano, R. Gómez, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 362–368
- [62] U. Ibrahim, A. Halim, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12
- [63] H. Oua, Sh.Loa, Ch. Wu, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1362–1370
- [64] S. Sakthivel, M. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. Bahnemanna, V. Murugesan, *Water Research* 38 (2004) 3001–3008
- [65] P. Pichat, S. Vannier, J. Dussaud, J. Rubis, *Solar Energy* 77 (2004) 533–542
- [66] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Gomathisankar, G. Manikandan, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 799–806
- [67] Ch. Chen, X. Li, W. Ma, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 318-324
- [68] B. Bayarri, J. Giménez, D. Curco, S. Esplugas, *Catalysis Today* 101 (2005) 227–236
- [69] W. Han, W. Zhu, P. Zhang, Y. Zhang, L. Li, *Catalysis Today* 90 (2004) 319–324
- [70] C. Emilio, M. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* 2006, 22, 3606-3613
- [71] A. Patsoura, D. Kondarides, X. Verykios, *Catalysis Today* 124 (2007) 94–102
- [72] N. Doucet, O. Zahraa, M. Bouchy, *Catalysis Today* 122 (2007) 168–177
- [73] M. Abdennouri, M. Baa lala, A. Galadi, M. Makhfouk, M. Bensitel, K. Nohair, M. Sadiq, A. Boussaoud, N. Barka, *Arabian Journal of Chemistry*, (2011)
- [74] G. Sivalingam, M. Priya, G. Madras, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 67–76
- [75] R. Nadia F. Machado, V. Santana, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 595–601
- [76] A. Motamed, R. Sotudeh, M. Hajaghazadeh, H. Kakooei, S. Afshar, *Chemical Engineering Journal* 226 (2013) 59–67
- [77] V. Rodríguez, R. Zanella, G. del Angel, R. Gómez, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 93–98
- [78] H. Park, W. Choi, *Catalysis Today* 101 (2005) 291–297
- [79] H. Lin, Ch. Kuo, *React. Kinet Catalysis Letter* 94 (2008) 271-280

- [80] Y. Xie, Ch. Yuan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 206 (2003) 419–428
- [81] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1053 – 1062
- [82] G. Granados, C. Páez, F. Martínez, E. Páez, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 589–594
- [83] J. Zhao, Ch. Chen, W. Ma, *Topics in Catalysis* 35, (2005) 3–4
- [84] Ch. Chiou, Ch. Wu, R. Juang, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 559–564
- [85] V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, M. Uzunova-Bujnova, *Applied Catalysis A: General* 313 (2006) 115–121
- [86] M. Hidalgo, M. Maicu, J. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49
- [87] M. Zalas, M. Laniecki, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89 (2005) 287–296
- [88] Y. Li, Y. Xie, Sh. Peng, G. Lu, Sh. Li, *Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318
- [89] M. Ikeda, Y. Kusumoto, H. Yang, Sh. Somekawa, H. Uenjyo, A. Al-Mamun, Y. Horie, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1329–1333
- [90] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 1081–1087
- [91] F. Galindo, R. Gómez, M. Aguilar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 119–125
- [92] H. Wei, Y. Ku, Y. Lin, *Chem. Eng. Technol.*, 30, 2007, 1242–1247
- [93] A. Valentine E. Divakar, T. Sivakumar, *Catal Lett* (2009) 132:259–267
- [94] M. Ni, M. Leung, D. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401–425
- [95] L. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 588–606
- [96] L. Song, R. Qiu, Y. Mo, D. Zhang, H. Wei, Y. Xiong, *Catalysis Communications* 8 (2007) 429–433
- [97] C. Kwan, W. Chu, *Water Research* 37 (2003) 4405–4412
- [98] D. Zhanga, R. Qiua, L. Songa, B. Eric, Y. Mod, X. Huang, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 843–847
- [99] D. Robert, A. Piscopo, J. Victor, *Solar Energy* 77 (2004) 553–558

- [100] V. Rodríguez, A. Moreno, M. May, F. Tzompantzi, R. Gómez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2008) 266–270
- [101] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A. Cardona, E. Garcia, *Solar Energy* 66 (2004) 169–182
- [102] M. Kositzia, I. Poullosa, S. Malato, J. Caceres, A. Campos, *Water Research* 38 (2004) 1147–1154
- [103] J. Araña, J. Doña, O. González, J. Herrera, C. Fernández, J. Pérez, *Applied Catalysis A: General* 299 (2006) 274–284
- [104] S. Preis, A. Kachina, N. Capdet, J. Kallas, *Catalysis Today* 101 (2005) 353–358
- [105] N. Hadj, M. Bouhelassa, S. Bekkouche, A. Boultif, *Desalination* 166 (2004) 347–354
- [106] H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 60–67
- [107] C. Sattler, L. de Oliveira, M. Tzschirner, A. Machado, *Energy* 29 (2004) 835–843
- [108] Q. Li, T. Kako, J. Ye, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 85–91
- [109] M. Kositzia, A. Antoniadis, I. Poullos, I. Kiridis, S. Malato, *Solar Energy* 77 (2004) 591–600
- [110] G. Wan, A. Duan, Z. Zhao, G. Jiang, D. Zhang, R. Li, T. Dou, K. Chung, *Energy & Fuels* 2009, 23, 81–85
- [111] M. Zhang, Z. Jin, Z. Zhang, H. Dang, *Applied Surface Science* 250 (2005) 29–34
- [112] F. Li, Y. Zhao, Y. Hao, X. Wang, R. Liu, D. Zhao, D. Chen, *Journal of Hazardous Materials* 239–240 (2012) 118–127
- [113] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 4, pp. 603–619, 1985
- [114] J. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, 1Ed. (2006)
- [115] J. Escobar, J. De Los Reyes, T. Viveros, *Studies in Surface Science and Catalysis* 143 (2002), 547–554
- [116] L. Wang, M. Sakurai, H. Kameyama, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 399–405
- [117] Ch. Zhang, H. He, K. Tanaka, *Applied Catalysis B Environmental* 65 (2006) 37–43
- [118] S. Pitkääho, L. Matejova, K. Jiratova, S. Ojala, R. Keiski *Applied Catalysis B: Environmental* 126 (2012) 215–224

- [119] A. Santos, D. Damyanoca, G. Teixeira, L. Mattos, F. Noronha, F. Passos, J. Bueno, *Applied Catalysis A* 290 (2005) 123–132
- [120] F. Domínguez, E. Choren, J. Sánchez, G. Arteaga, *Ciencia* 13(2005), 103-112
- [121] D. Hoang, S. Farrage, J. Radnik, M. Pohl, M. Schneider, H. Lieske, A. Martin, *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 67–77
- [122] J. Ayastuy, M. González, J. González-Velasco, M. Gutiérrez-Ortiz, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 532–541
- [123] P. Do, M. Chiappero, L. Loban, D. Resasco, *Catal Letter*, (2009) 130:9–18
- [124] P. Panagiotopoulou , A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 114–125
- [125] C. Gómez, G. Del Angel, F. Tzompantzi, R. Gómez, L. Torres, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 236 (2012) 21– 25
- [126] R. Mohameda, D. McKinney, W. Sigmund, *Materials Science and Engineering R* 73 (2012) 1–13