



Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

**Oxidación Catalítica en Fase Líquida
de MTBE con Catalizadores de
Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂**

Tesis de Doctorado

Presenta:

M. en C. Carlos Alberto Guzmán González

Asesora:

Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes.



México, D.F., 13-Enero-2012.

Jurado

Dra. Virineya S. Bertín Mardel
Profesora-Investigadora
Departamento de Química, CBI
UAM-Iztapalapa.

Presidenta

Dr. Francisco J. Tzompantzi Morales
Profesor Titular “C”
Departamento de Química, CBI
UAM-Iztapalapa.

Secretario

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz
Profesor- Investigador
Área de Química aplicada
UAM-Azcapozalco

Vocal

Dr. José Salmenes Blásquez
Profesor tiempo completo
ESIQIE-SEPI
Instituto Politécnico Nacional

Vocal

Dr. Alfredo Guevara Lara
Profesor-Investigador Titular “C”
Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías
Área Académica de Química
UAEH

Vocal

Agradecimientos

Dra. Gloria del Ángel: Por la dirección, comentarios y paciencia para la realización de esta tesis, además de su apoyo y dedicación.

Dra. Virineya Bertín, Dra. Mirella Arzaluz, Dr. Francisco Tzompantzi, Dr. José Salmones y Dr. Alfredo Guevara: Por su atención, comentarios y sugerencias para la realización de ésta tesis.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
CONACYT.

Dedicatoria

A Dios.

A mi Madre: Martha González Pérez

A mis Hermanas: María Guadalupe, Martha Cecilia y Karla Elizabeth.

A mis Sobrinos: Cristian, Fernanda, Javier, Carlos, Karla, Luis Eduardo y Paola.

A mis Compañeros y Amigos: Juan Padilla, Miroslava, Menandro, Alex, Ponciano, Israel Rangel, Israel cano, María Antonia, Adrian, Claudia, Francisco Núñez y Miguel.

Índice	Págs.
Resumen	0
Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Estado del arte	4
Capítulo 2.1 Tratamientos y procesos aplicados para la degradación de MTBE y otros compuestos orgánicos aditivos de las gasolina	4
Capítulo 2.1.1 Adsorción por carbón activado (AC)	4
Capítulo 2.1.2 Procesos de Oxidación Avanzados (AOPs)	6
Capítulo 2.1.3 Biodegradación	8
Capítulo 2.1.4 Oxidación catalítica en fase líquida (CWAO)	10
Capítulo 3 Justificación	24
Capítulo 4 Objetivos	25
Capítulo 4.1 Objetivo General	25
Capítulo 4.1.2 Objetivos Específicos	25
Capítulo 5 Metodología	26
Capítulo 5.1 Métodos de Preparación de Soportes y Catalizadores	26
Capítulo 5.1.1 Preparación de soportes	26
Capítulo 5.1.2 Método de Impregnación	26
Capítulo 5.1.3 Método Sol-gel	27
Capítulo 5.2 Preparación de Catalizadores	28
Capítulo 5.2.1 Preparación de Catalizadores de Au por el Método Depósito-Precipitación (dp)	28
Capítulo 5.3 Caracterización de los Soportes	29
Capítulo 5.3.1 Adsorción /Desorción de Nitrógeno soportes sol-gel	29
Capítulo 5.3.2 Difracción de Rayos- X	32
Capítulo 5.3.3 Espectroscopia Raman	33
Capítulo 5.4 Caracterización de catalizadores	34
Capítulo 5.4.1 Espectrofotometría de Plasma de Argón Acoplado por Inducción (ICAP-AES)	34

Capítulo 5.4.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	35
Capítulo 5.4.3 Técnicas de Temperaturas Programadas.....	37
Capítulo 5.4.3.1 Desorción a Temperatura Programada de CO (TPD-CO).....	37
Capítulo 5.4.3.2 Desorción a Temperatura Programada de H ₂ (TPD-H ₂).....	38
Capítulo 5.4.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos (XPS).....	38
Capítulo 5.5 Demanda Química de Oxígeno.....	40
Capítulo 5.6 Reacción de Oxidación Catalítica de MTBE en Medio Acuoso.....	40
Capítulo 5.7 Fotodegradación del Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.....	41
Capítulo 6 Resultados y Discusión.....	42
Capítulo 6.0 Caracterización de Catalizadores de Oro con Soportes Preparados por el Método Sol-gel.....	42
Capítulo 6.1 Soportes TiO ₂ y TiO ₂ -CeO ₂ preparados por el método sol-gel.....	42
Capítulo 6.1.2 Adsorción/Desorción de Nitrógeno.....	42
Capítulo 6.1.2 Difracción de Rayos-X (XRD).....	44
Capítulo 6.1.3 Espectroscopia Raman.....	46
Capítulo 6.2 Caracterización de catalizadores Au/TiO ₂ y Au/TiO ₂ -CeO ₂ con soportes sol-gel.....	47
Capítulo 6.2.1 Espectrofotometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP).....	47
Capítulo 6.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	47
Capítulo 6.2.3 Desorción a Temperatura Programada de CO.....	50
Capítulo 6.2.4 Desorción a Temperatura Programada de H ₂	51
Capítulo 6.2.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.....	52
Capítulo 7 Resultados y Discusión.....	54
Capítulo 7.0 Caracterización de Catalizadores de Oro con Soportes Preparados por el Método de Impregnación.....	54
Capítulo 7.1 Caracterización Soportes Preparados por el Método de Impregnación.....	54
Capítulo 7.1.2 Adsorción/Desorción de Nitrógeno.....	54

Capítulo 7.1.2 Difracción de Rayos-X (XRD).....	56
Capítulo 7.1.3 Espectroscopia Raman.....	57
Capítulo 7.2 Caracterización de Catalizadores Preparados por el Método de Impregnación.....	58
Capítulo 7.2.1 Espectrofotometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP).....	58
Capítulo 7.2.2 Desorción a Temperatura Programada de CO.....	58
Capítulo 7.2.3 Desorción a Temperatura Programada de H₂.....	60
Capítulo 7.2.4 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X.....	61
Capítulo 8.0 Oxidación Catalítica en Fase líquida de Metil-terbutil-eter (MTBE).....	63
Capítulo 9.0 Degradación de ácido 2-4 Diclorofenoxiacético.....	70
Capítulo 10 Conclusiones.....	79
Referencias.....	82

Resumen

En este proyecto de tesis doctoral se estudio el potencial de los sistemas catalíticos de **Au** con soportes **TiO₂** y **TiO₂-CeO₂** en la reacción de oxidación catalítica en fase líquida (CWAO) de Metil-Terbutil-Eter (MTBE), así como, en la fotodegradación del herbicida 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). Los soportes TiO₂ y TiO₂CeO₂ (2.5, 5, 7.5, y 10 %), se prepararon por el método sol-gel y por la impregnación de TiO₂ comercial (degussa P₂₅) con CeO₂. Posteriormente a estas 2 series de soportes se les deposito Au por el método deposito-precipitación.

Los soportes se caracterizaron por adsorción/desorción de N₂, difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopia Raman. Los catalizadores fueron caracterizados por espectrometría de plasma de argón acoplado por inducción (ICP), microscopia electrónica de transmisión (TEM), desorción a temperatura programada de CO e H₂ (TPD-CO, TPD-H₂) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Con respecto a la oxidación catalítica en fase líquida de metil-terbutil-eter (MTBE), los resultados mostraron, que los catalizadores de Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por el método sol-gel, son más activos que los catalizadores con soportes impregnados, Sin embargo son menos selectivos a CO₂.

En cuanto a la fotodegradación de ácido 2,4-D, los resultados mostraron, que los soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación, fueron más activos, ya que presentaron una mayor constante de velocidad en comparación con los soportes sol-gel. Por otro lado, los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por sol-gel, presentaron una mejor actividad catalítica, que los catalizadores con soportes impregnados, esto debido, a un mejor efecto sinérgico, donde partículas pequeñas de oro y el CeO₂ actúan como una trampa de electrones que son generados por la recombinación par-electrón-hueco del TiO₂, producidos por los fotones irradiados de la lámpara de UV, que son necesarios para la generación de los radicales libres OH* y HO₂*, los cuales realizan la degradación del 2,4-D hasta CO₂.

Capítulo 1

Introducción

INTRODUCCION

El desarrollo industrial ocasiona que un gran número de sustancias se incorporen al aire, al agua y la tierra. Gran parte de este problema se genera por a la emisión de contaminantes proveniente del petróleo. En nuestras sociedades el petróleo y sus derivados son imprescindibles como fuente de energía y para la fabricación de múltiples productos de la industria química, farmacéutica, alimenticia, etc.

La contaminación por petróleo crudo o por petróleo refinado (combustóleo, gasolina, y otros productos obtenidos por destilación fraccionada y procesos químicos del petróleo crudo) se genera desde diferentes fuentes desperdicios domésticos, fugas, derrames en oleoductos y tanques de almacenamiento de hidrocarburos, evaporación en gasolineras, refinerías y emisiones en automóviles [1-2]. En particular los procesos de combustión, son la causa principal de la contaminación del aire causada por el hombre.

La calidad de los productos derivados del petróleo (gasolina y el diesel), han evolucionado en sus requerimientos, en función del desarrollo tecnológico de los vehículos y de la normatividad en materia de emisiones resultante de la combustión de los energéticos en los motores [4-5]. El binomio energía-medio ambiente, es el problema actual en el mundo y su solución demanda una acción coordinada entre la calidad de los combustibles y las tecnologías de los equipos en donde se emplean, a fin de obtener como resultado final, menores emisiones contaminantes por unidad de energético consumida.

En el caso particular de las gasolinas, su uso masivo se inicia en la época de los 30s con el desarrollo del automóvil. En esos tiempos los requerimientos de calidad de estos productos era mínima, situación derivada del incipiente desarrollo tecnológico de la industria de refinación y la automotriz, así como de la inexistencia de regulaciones en materia de emisiones vehiculares [6].

A finales de los 50s, la refinación del petróleo parecía haber alcanzado un nivel satisfactorio presentando un buen balance entre la energía y la economía. Sin embargo, en los 60s, se reconoció a nivel mundial que el deterioro del medio ambiente se debido principalmente, al incremento en la demanda de energía y el transporte automotriz.

En los 70s fue claro que la refinación del petróleo tenía que encontrar un equilibrio: energía, economía y ambiente juntos [7]. Con el propósito de disminuir y normalizar la emisión de algunos contaminantes provenientes de la combustión de combustibles fósiles, se crearon leyes y

restricciones a partir de los años 70's, que incluyeron un cambio en la composición de la gasolina, uno de los productos del petróleo más usado en nuestros días [8]. Para tal efecto, se llevó a cabo a través de un programa de reformulación de combustibles, en donde se adicionaron compuestos oxigenantes como el Metil-Terbutil-Éter (MTBE) a la gasolina, lo que permitió el cumplimiento de las normas establecidas, mejorando la combustión interna de los motores y la calidad del aire [9], sin embargo, en México no fue hasta principios de los 90's, que se empezó a utilizar compuestos oxigenantes como el Metil-Terbutil-Eter (MTBE) en sustitución del tetra-etilo de plomo en las gasolinas, debido principalmente por los efectos causados en la salud [6], ya que en altos contenidos en la sangre este puede producir envenenamiento [8].

El uso del MTBE tuvo efectos benéficos sobre la calidad del aire pues redujo las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno a la atmósfera, pero se convirtió en un problema cuando se le asoció con algunos malestares en la salud [9].

La problemática se acentuó cuando se dio a conocer en México un estudio sobre la contaminación por gasolina y en específico por MTBE, realizado por el gobierno del Distrito Federal en el año 2001 donde se analizaron muestras de suelo y agua en los alrededores de las gasolineras. Los resultados mostraron que había contaminación por MTBE, de 225 muestreos que se hicieron, en 75% de ellos se detectó su presencia en niveles superiores a los límites establecidos en Estados Unidos por la EPA debido a fugas de combustible ocasionadas por grietas en los tanques de almacenamiento y ductos subterráneos, así como también, debido a su presencia en el ambiente por emisiones vehiculares [11].

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S EPA) lo cataloga como un compuesto cancerígeno en altas dosis, de acuerdo con algunos estudios realizados en animales. Por otro lado, también sugiere que el límite máximo en el agua para beber sea de entre 20-40ppm, en concentraciones menores ya presenta olor y sabor. [10].

El MTBE no es un compuesto fácil de degradar en el agua en condiciones naturales principalmente por su alta solubilidad (50 g/L), por lo que en años recientes se han desarrollado un gran número de tecnologías, procesos fisicoquímicos y biológicos aplicados al tratamiento de aguas para la eliminación de este compuesto con diferentes grados de éxito y limitaciones [12-16].

Por otro lado, el herbicida, ácido 2,4-D (2,4 diclorofenoxiacético) se emplean desde hace 50 años. Son selectivos para el control de malezas de hoja ancha en diversos cultivos de gramíneas (cereales de invierno, maíz, sorgo, caña de azúcar, praderas y verdeos, vías férreas). La alta eficacia y bajo costo relativo han sido responsables del uso continuo de 2,4-D durante varias décadas [17-18].

El uso de herbicidas orgánicos hormonales como el ácido 2,4 D, ha sido restringido en países de Europa y Estados Unidos debido a su alta toxicidad crónica relacionada a la exposición accidental con este compuesto químico. La EPA, considera al 2,4-D, como un contaminante recalcitrante y cancerígeno, debido principalmente a los problemas de salud causados en las personas y animales (principalmente herbívoros) ya que este se puede encontrar tanto en las aguas residuales, de riego y para beber, así como en los suelos de las regiones agrícolas. Según estudios de la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (US-EPA), la dosis letal ([LD₅₀](#)) en ratas con una toxicidad aguda es de 639 mg/kg de peso corporal [19-21].

Sin embargo, el uso indiscriminado de productos químicos como este herbicida, es causa de una polémica entre los beneficios y los daños que ocasionan a la salud, debido principalmente; 1.- al desconocimiento de los efectos en exposiciones agudas o crónicas y 2.- por mal manejo de los residuos, lo que da como resultado un alto impacto ecotoxicológico.

Por lo que en años recientes, la eliminación de este contaminante ha atraído la atención de los investigadores dedicados a la preparación de materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas para la degradación de este tipo de compuesto orgánico (2,4-D).

De esta manera, decidimos estudiar las propiedades fotocatalíticas de los catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂, con el objetivo de determinar las variables principales que controlan la fotoactividad en la degradación del 2,4-D.

Capítulo 2

Estado del arte

2.1 Tratamientos y procesos aplicados para la degradación de MTBE y otros compuestos orgánicos aditivos de las gasolinas.

En la actualidad existen varias tecnologías para remover el MTBE del medio ambiente. El desempeño de un tratamiento, es específico del sitio contaminado y depende de varios factores, por lo que es difícil extrapolar los resultados de un sitio a otro. Entre estos podemos nombrar: 1.- Las condiciones del sitio (tales como, los tipos de suelo, permeabilidad, conductividad, condiciones redox y grado de heterogeneidad), 2.- El diseño de las tecnologías (que incluyen las condiciones de operación y consideraciones regulatorias de cada país, como los niveles de limpieza requeridos) y 3.- factores adicionales como, la duración de la liberación y distribución del contaminante en el suelo y aguas subterráneas [22].

Algunas de estas tecnologías aplicadas, para la descontaminación de agua por MTBE son:

2.1.1 Adsorción por carbón activado (AC).

El carbono es un material barato debido principalmente a que puede ser manufacturado a partir de cualquier fuente de carbón que haya sido sometida a una alta temperatura de pirólisis. Las principales materias primas para la obtención del carbón son: la madera, cáscaras de coco, algunos polímeros sintéticos o residuos de procesos petroquímicos que sirven como precursores de carbón [23].

Una gran variedad de tipos de carbón están disponible comercialmente en forma de gránulos (GAC), polvo negro (BC) o grafito. Dependiendo del tipo de preparación, estos pueden tener áreas específicas de $10\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$ para el grafito y de $100\text{-}2500\text{m}^2/\text{g}$ para el carbón en forma de polvo y de granulo. La distribución del diámetro de poro incluye micro (2nm), macro (2-50nm) y meso poros (mayor de 50nm). Estas propiedades texturales, le dan, una notable capacidad para absorber muchas especies químicas ya sean líquidos o gases, con excelentes grados de dispersión así como estabilidad, esto, también se logra cuando se depositan fases catalíticas activas sobre el carbón. A continuación se describen algunos trabajos realizados por este proceso.

Tom C. Shin et al [24], realizaron una evaluación del carbón activado en forma de granulos, con diferentes tipos de aguas subterráneas del estado de California contaminadas con MTBE, alcohol terbutílico, benceno y tolueno, logrando una reducción en la concentración de estos contaminantes hasta de un 30 por ciento.

Matatov et al [25] propusieron la impregnación de carbón a activado con Pd y otros óxidos metálicos en una columna de adsorción, con el fin de facilitar la regeneración cíclica del carbón, mediante una oxidación con aire para la desorción y degradación de algunos contaminantes, sin embargo la columna de adsorción requería temperaturas altas (200-300°C) para su regeneración.

Toledo et al [26] realizaron la adsorción de los contaminantes orgánicos y posteriormente, suspender el carbón activado con los contaminantes, en una solución acuosa, para tratarlos posteriormente con el proceso de Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2) y regenerar el carbón activado.

Mirshra et al [27], compararon la regeneración, tanto química, como térmica del carbón activado, observando que, este podría cumplir con una doble bifuncionalidad: 1.- alta capacidad de adsorción y 2.- una fácil regeneración, dependiendo del tipo de óxidos metálicos con el que se halla funcionalizado la superficie, debido a que estos podrían degradar los compuestos orgánicos que se encuentran en la superficie, facilitando así, la regeneración del carbón activado. Sin embargo una alta afinidad por los adsorbatos podría disminuir su capacidad de regeneración, por lo que es necesario un diseño óptimo de adsorbentes (AC) aprovechando las propiedades texturales del carbón, buscando materiales que mejoren sus propiedades catalíticas.

Como podemos observar las principales desventajas de este método es que solo permite la transferencia de los contaminantes de una fase a otra considerando además tratamientos secundarios para la desorción y oxidación de estos, así como la regeneración y activación del carbón altas temperaturas, resultando este muy costoso [28].

2.1.2 Procesos de Oxidación Avanzados (AOPs)

Estos sistemas están basados en la formación de radicales OH^* y O_2^* para la oxidación o reducción de contaminantes orgánicos como el MTBE y otros éteres que se utilizan como aditivos de las gasolinas. Entre los principales procesos podemos nombrar: Oxidación por Ozono O_3 , peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y fotocatalisis (UV/TiO_2). A continuación se describen algunos trabajos realizados con estos procesos.

Barreto et al [29] investigaron la fotodegradación catalítica del MTBE e identificaron varios productos de la reacción como, el formiato de terbutilo (TBF), alcohol terbutílico (TBA), acetona, ácido fórmico, acético y CO_2 . Los resultados mostraron que requirieron 4h de reacción para degradar 88 ppm de MTBE y 10h para los otros subproductos.

Carter et al [30] realizaron la degradación de MTBE (85ppm) utilizando peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ellos encontraron, que la cinética de decaimiento del MTBE, era de primer orden, con una constante de velocidad (K_1) de pseudo primer orden, también observaron que el valor de K_1 , se incrementaba conforme disminuía la concentración de MTBE. Después de 10 horas de reacción degradaron el 85 por ciento del MTBE.

Asim B. Ray et al [31] utilizaron el reactivo de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), en el tratamiento de aguas contaminadas por MTBE, con una concentración inicial de 1300ppb, terminando con una concentración de 20ppb, los principales subproductos fueron acetona y alcohol terbutílico, estos no pudieron ser degradados después de 1h de reacción.

B. Neppolian et al [32] realizaron la degradación sonolítica del MTBE (2.84×10^{-2} mM) utilizando una frecuencia de ultrasonido de 20 kHz en presencia del reactivo de Fenton y iones persulfato, ellos observaron que la constante de velocidad de reacción era de pseudoprimer orden, por otro lado, encontraron que la velocidad de reacción se incrementaba con la presencia de agentes oxidantes, obteniendo hasta un 95 por ciento de degradación después de 5 horas de reacción, siendo los principales subproductos, acetona y formiato de terbutilo (TFA).

Paulette B.L. Chang et al [33] realizaron la degradación de MTBE (10 ppm), con H_2O_2/UV obteniendo una degradación hasta de un 95 por ciento en 2 horas siendo el principal subproducto el TFA.

D. Salari et al [34] realizaron la degradación de MTBE utilizando UV, H_2O_2 y H_2O_2/UV con una concentración inicial de 10 ppm de MTBE, los resultados mostraron que la fotólisis (UV), no degrada mientras que el peróxido de hidrógeno solo degrada el 44% en 1 h y H_2O_2/UV degradó el 100 por ciento en 1 h.

Qinhai Hu et al [35] estudiaron la fotodegradación de MTBE ($[MTBE]_0$ 1 mM) comparando H_2O_2/UV y UV/TiO_2 obtuvieron 98 y 80 por ciento de degradación en 1 hora respectivamente, además una constante de velocidad K_1 de pseudo primer orden para cada proceso.

Sin embargo las principales desventajas de estos procesos son que estos sistemas están basados en la descomposición de ozono y la formación de radicales OH^* , estas especies son más oxidantes que el ozono molecular pero no son muy selectivas. El ozono es un oxidante altamente selectivo y poderoso, desafortunadamente este es muy poco soluble en agua (20 mg/L, 25°C y pH 6), por otro lado estos sistemas pueden formar productos más tóxicos que el contaminante original además que se utilizan bajas concentraciones de los reactivos a tratar 10-100 ppm [36].

2.1.3 Biodegradación

Son procesos en los cuales los contaminantes son degradados por microorganismos (bacterias y hongos) en sistemas, tales como, un biorreactor con lodos activados o un biofiltro. A continuación se describen algunos trabajos publicados, utilizando esta técnica.

El primer estudio de biodegradación de MTBE por un cultivo puro fue el presentado por Mo et al [37] en 1995. Estos investigadores aislaron 15 cepas bacterianas (siete fueron del género *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Oerskovia* *Pseudomonas*) de lodos que podían degradar MTBE, como la única fuente de carbono. Estos aislados degradaron 40 por ciento de 200mg/L de MTBE en 2 semanas de incubación a 22-25°C.

Kharoune et al [38] Trataron de obtener microorganismos capaces de degradar eficientemente los oxigenantes de la gasolina: MTBE, Etil terbutil eter (ETBE) y ter-amil eter (TAME), e investigaron también, la factibilidad de fotodegradación de estos compuestos, ya sea, su destrucción parcial o total. La última meta del trabajo, fue combinar tratamientos microbiológicos y fotoquímicos para obtener una eliminación adecuada de estos compuestos. Sus resultados mostraron una mineralización del ETBE a una velocidad 4mg/L·día en cultivos aerobios por lote. En mezclas con otros oxigenantes la velocidad disminuyó a 2mg/L·día; en la mezcla ETBE-MTBE éste último fue degradado a 1.2mg/L·día y en la mezcla ETBE-TAME el TAME fue degradado a razón de 1.8mg/L·día.

Church et al [39] Evaluaron la biodegradación de MTBE en columnas aeróbicas empacadas con materiales acuíferos de tres sitios diferentes. Los resultados de este estudio revelaron, que el MTBE fue transformado a alcohol terbutílico (TBA), en cada una de las columnas pero, solamente en ausencia de compuestos como los BTEX (Benceno, tolueno y Xileno). La concentración de TBA se incrementó en los efluentes de las columnas con decrementos de las concentraciones de MTBE y oxígeno. Sin embargo no se observó evidencia de la degradación de TBA en ninguna columna. La mineralización de MTBE, fue demostrada en estudios con una muestra a escala de laboratorio, usando sedimentos de lechos de dos sitios contaminados con gasolina [40]. Ambos sitios tenían exposición previa a concentraciones

medibles de MTBE, TBA y compuestos aromáticos, aunque no se detectó contaminación por benceno, la concentración de MTBE o TBA antes de los experimentos fue de <5ppb. Tanto MTBE como TBA fueron fácilmente degradados, la fracción de MTBE mineralizada en la muestra con sedimentos de ambos sitios, esta fue en un intervalo de 30 a 70 por ciento en 105 días. La degradación de MTBE fue menor en el sitio con el más alto contenido orgánico. La mineralización de TBA fue más rápida que la del MTBE con 70 por ciento de TBA recuperado como CO₂ en 27 días.

Acuña-Askar et al [41] evaluaron las cinéticas de remoción y la eficiencia de degradación de MTBE, en estudios por lotes (concentración inicial de MTBE de 100mg/L) y en un reactor de flujo continuo (concentraciones iniciales de 150.1, 118 y 143.3mg/L para tiempos de retención de 0.25, 0.5 y 1.0 días respectivamente) utilizando un cultivo mixto previamente aislado de lodos activados de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria petroquímica.

Schirmer et al [42] estudiaron la biodegradación de MTBE (2mg/L) en una muestra de un manto acuífero de la Base Borden de las Fuerzas areas Canadienses (Ontario, Canadá). La degradación MTBE fue del 50 por ciento, en 68 días.

Fisher et al [43] examinaron las transformaciones bióticas y abióticas del MTBE con respecto a las condiciones particulares de un sitio contaminado (una refinería en Leuna, Alemania). Las muestras de agua subterránea de unos pozos del sitio contaminado, fueron usadas para experimentos aerobios y anaerobios en laboratorio. Bajo condiciones aerobias, la degradación inicial de MTBE fue lenta, aproximadamente 18 por ciento en 18 días y la degradación total en más de 265 días.

Christopher Waul [44] realizó la biodegradación anaeróbica MTBE con un periodo de incubación de las bacterias de 2 meses degradando hasta un 60 por ciento de MTBE con una concentración inicial de 200ppm en 275 días. Sin embargo este tipo de sistemas parecen ser de los menos viables debido a que la producción de biomasa tiene bajos rendimientos además que se necesitan largos periodos de incubación de las bacterias y en algunas ocasiones son inestables [45-46].

2.1.4 Oxidación catalítica en fase líquida (CWAO).

La Oxidación catalítica en fase líquida es otro de los procesos tecnológicos utilizados en el tratamiento de aguas, es de los más económicos y amigables con el medio ambiente ya que no implica adición de algún reactivo químico dañino. Este método consiste en oxidar contaminantes orgánicos hasta CO_2 provenientes de efluentes industriales y urbanos utilizando, catalizadores heterogéneos, que incluyen metales nobles soportados en óxidos parcialmente reducibles, en este tipo de proceso no solo se acelera el tiempo de degradación de los contaminantes, sino que además, se utilizan condiciones más suaves de temperatura (100-200°C) y presión de O_2 (0.5-10MPa) en comparación de la oxidación en fase líquida (WAO), teniendo como su principal ventaja un aporte en el ahorro de consumo de energía y en los costos de operación [47-49].

En la literatura se han reportado bastantes investigaciones en donde se utiliza este método para la degradación de diferentes contaminantes orgánicos modelos o de prueba y efluentes industriales, demostrando el potencial de este método como una tecnología eficaz para el tratamiento de aguas.

La mayoría de las investigaciones realizadas han sido aplicadas a compuestos fenólicos, diferentes tipos de ácidos carboxílicos y compuestos que contienen nitrógeno como los colorantes y anilinas. Los compuestos fenólicos se toman principalmente como moléculas de prueba, ya que es ampliamente utilizado en la industria y es considerado como un intermediario en la oxidación de compuestos aromáticos de alto peso molecular [50].

En la última década se ha demostrado la eficacia de diversos catalizadores sólidos que incluyen metales nobles como Ru, Rh, Pd, Ir y Pt, así como los óxidos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, y Ce en la oxidación catalítica en fase líquida (CWAO) de contaminantes acuosos.

Los resultados han mostrado, que la actividad catalítica y la estabilidad dependen de la combinación de metal-soporte, el método de preparación, tratamientos térmicos, la naturaleza de los contaminantes y las condiciones de reacción. Los metales nobles se han utilizado ampliamente en la CWAO de compuestos modelo, así como en aguas residuales reales debido a sus excelentes actividades catalíticas [50].

A pesar de que los metales nobles muestran una alta resistencia a la disolución, siguen siendo vulnerables al envenenamiento por productos poliméricos o coque, formados durante la reacción. Por otro lado los catalizadores obtenidos a partir de óxidos metálicos, los de óxido de cobre presentan una elevada actividad en la CWAO de compuestos orgánicos, especialmente con el fenol.

Sin embargo, son vulnerables a la lixiviación del metal en condiciones acidas causadas por los productos intermediarios de la reacción, como por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena corta. En términos de actividad catalítica y la resistencia a la lixiviación de metales, las mezclas entre óxidos metálicos, tales como $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, CuCeO_x y MnCeO_x han demostrado su eficiencia como catalizadores en la CWAO de contaminantes orgánicos [50].

Algunos óxidos metálicos, tales como Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , se han utilizado principalmente como soportes. El óxido de Cerio, es de los más utilizados para este fin, debido a sus propiedades morfológicas y redox, así como también por su capacidad de promover la formación de radicales libres o reacciones redox directas. Por otro lado, los materiales de carbono como el carbón activado, grafito y los nanotubos de carbono, pueden ser usados como soportes en vista de su alta capacidad de adsorción y una buena estabilidad en diferentes medios de reacción [50]. A continuación se describen algunos trabajos realizados utilizando este proceso de degradación de contaminantes orgánicos.

Albin Pintar y Janez Levec [51] realizaron la CWAO de fenol con óxidos metálicos (Cu, Zn y Co) soportados en un cemento poroso tratado térmicamente, esta se llevó a cabo en un reactor Batch operado en modo diferencial en un intervalo de temperatura de 150- 210 °C, 30 bar de presión de O_2 , 5 g de catalizador, la concentración de fenol fue de 1.06×10^{-3} mol/L. Ellos observaron que esta reacción involucraba una combinación de mecanismos entre radicales libres y reacciones redox. Los principales productos de la reacción fueron: 2,5-ciclohexadien-1,4-diona, 1,2-benzenodiol, 1,4-benzenodiol, ácido maléico, y CO_2 . Sin embargo en trabajos anteriores también se observaron la obtención C-3 (ácido acrílico), C-2 (ácido glioxílico y oxálico) [52]. En cuanto a la actividad catalítica observaron que los óxidos de metales de transición eran más activos que el CuO debido a que se formaban compuestos poliméricos que eran adsorbidos fuertemente en la superficie de las partículas metálicas.

Daniel Duprez et al [53] prepararon catalizadores soportados Ru/C y Ru-Ce/C (1.5% en peso) por el método de impregnación con precursores libres de cloro. Para determinar el % de dispersión, estos, fueron caracterizados por medio de quimisorción de H_2 , quimisorción de CO, el tamaño de partícula promedio fue de 1.5-2.2nm. Este se obtuvo por microscopía electrónica de transmisión (TEM), los resultados de la quimisorción de H_2 fueron más congruentes debido a que con la quimisorción de CO se observaba una subestimación en el % de dispersión. La CWAO de fenol y ácido acrílico se realizó en una autoclave Hastelloy C22 con las siguientes condiciones: temperatura de reacción de 160°C, 20bar de presión de O_2 , 4g/L de catalizador y 3h de reacción, la concentración de fenol y ácido acrílico fue de

22 y 52mmol/L. El comportamiento catalítico así como la selectividad fue comparada con un catalizador de referencia Ru/CeO₂. Los catalizadores soportados en carbón activado presentaron mayor actividad en la oxidación de fenol, caso contrario sucedió en la oxidación del ácido acrílico, presentando estos una baja mineralización (47 por ciento). A pesar de la alta conversión en fenol este no fue totalmente mineralizado después de 3h (61por ciento).

Shiow-Shyung Lin et al [54-56] realizaron varios trabajos en la oxidación catalítica de fenol utilizando como catalizador CeO₂ preparado a partir de un precursor clorado y por medio de impacto térmico (calcinados a 200°C, 4°C/min, 1h, 300 °C 4°C/min 2h y 350°C 4°C/min, 2h). Los catalizadores fueron caracterizados por TPD-O₂, TPD-H₂ y DRX. Estos presentaron una estructura estable y un mejor intercambio de oxígeno estructural, además, observaron que el fenol no solo se oxidaba por la adsorción en el CeO₂ sino también por otros oxidantes, principalmente radicales libres POO* que se forman en el seno de la solución. La reacción se llevó a cabo en una autoclave como reactor, la temperatura fue en un intervalo de 160-180 °C, la cantidad de catalizador fue de 0.2g/L–2g/L, con una presión de O₂ de 0.5-1.5MPa, diferentes concentraciones de fenol fueron utilizadas 400, 1000, 2500 y 5000ppm. Los principales intermediarios detectados fueron: polietilenglicol, ácido oxálico, ácido acético, ciclohexanona, ciclohexanol y CO₂. La cantidad en términos de carbón orgánico total (COT) removido fue de 80 por ciento después de 3h de reacción.

Hu Xijun et al [57] realizaron un estudio cinético de la CWAO de fenol utilizando una solución de nitrato de cobre como catalizador homogéneo, basados en el mecanismo de formación de radicales libres, además, establecieron que la transferencia de un electrón de cobre hacia el fenol, es el paso inicial de la formación de radicales libres. Por otro lado de acuerdo con este modelo encontraron que el orden de reacción era 1, 0.5 y 0.5 con respecto a la concentración de fenol, oxígeno y cobre, la energía de activación fue 101kJ/mol. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr en intervalo de temperatura 40-60 °C, con una presión de O₂ de 0.6-1.9MPa, la concentración de fenol y catalizador fue de 1000 ppm y 0-13 ppm.

Shengli Cao et. al [58] realizaron la CWAO de fenol y amoníaco con catalizadores Pt, Ru, Cu, Co-Mo, Mo y Mn, (0.5-5 por ciento en peso) soportados en carbón activado y preparados por el método de impregnación y coimpregnación. Los sólidos fueron calcinados (Aire o N₂) en un intervalo de temperatura de 300-550 °C, el tratamiento de reducción fue de 300 °C (H₂). La actividad y selectividad catalítica mostró el siguiente orden: Pt>Ru>Mn>Mo>Co-Mo>Cu. Paralelamente prepararon un catalizador Pt/AC (carbón activado) con el siguiente tratamiento térmico: calcinado a 300 °C por 6h, seguido de una reducción a 600°C por 2h, este, mostró ser eficiente para remover amoníaco (50 por ciento) y fenol (90 por ciento). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr con las siguientes condiciones: temperatura de 160-230 °C, la concentración inicial de amoníaco y fenol fue de 1000ppm de cada uno, la masa de catalizador de 2.5g, la presión de O₂ fue de 0.46 -1.06MPa, con un tiempo de reacción de 2h.

Chen I-Pin et al [59] realizaron la CWAO de fenol con 5 catalizadores de CeO₂ soportados (γ -Al₂O₃, AlPO₄, SiO₂, TiO₂ y CeO₂ comercial) utilizando una autoclave como reactor. El catalizador CeO₂/ γ -Al₂O₃ mostró el mejor comportamiento catalítico entre los 5 catalizadores probados. Simultáneamente realizaron estudios (TPD-O₂, DRX y TPR-H₂) sobre el contenido de Ce óptimo en el catalizador CeO₂/ γ -Al₂O₃ (5-30% en peso) encontrando que era de 20 por ciento en peso de Ce, debido a que, en estos contenidos presentaba mayor intercambio de oxígeno superficial y mostraba altos consumos de hidrógeno, por la gran cantidad de especies reducibles de Ce presentes en el catalizador. Por otro lado los difractogramas revelaron la formación de cristales más grandes (17-24nm) de CeO₂ a contenidos mayores del 20 por ciento de Ce, causando esto disminución en la actividad. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: masa de catalizador 3.0g/L, temperatura de reacción 180°C, presión de oxígeno de 1.5MPa, la conversión fue cerca del 100 por ciento y la cantidad de fenol removido fue de 80 por ciento.

Y. Shaoxia et al [60] realizaron la CWAO de fenol utilizando una autoclave como reactor. Catalizadores de $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados por el método de impregnación e impregnación sucesiva, los sólidos fueron calcinados a 300°C por 3h, el contenido metálico fue de 1 y 4 por ciento en peso de Ru y Ce. Las características superficiales así como estructurales de los catalizadores fueron medidas por BET, SEM, DRX, y XPS. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura de reacción de 150°C , presión de oxígeno de 3MPa, la masa de catalizador fue de 1g y 500 ml de una solución acuosa que contenía una concentración de fenol de 4200 ppm fueron colocados dentro del reactor. Los resultados mostraron que 95 por ciento de fenol, fue removido a los 100min de reacción con $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo a los 60min de reacción 98 por ciento de fenol fue removido, con el catalizador $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido a que con la adición de CeO_2 las partículas de Ru se dispersan mejor sobre el soporte y por lo tanto mejora su comportamiento catalítico.

Seiichiro Imamura et al [61] realizaron la CWAO de una serie de compuestos orgánicos: alcohol Isopropílico, alcoholbutílico, fenol, acetamida, ácido acético, PPG-1000 (polipropilenglicol, 1000g/mol), PEG-200 (polietilenglicol, 200g/mol), ácido fórmico y formaldehído. Metales preciosos se utilizaron como catalizadores (Ru, Rh, Pd, Ir, y Pt) soportados en CeO_2 , los contenidos metálicos fueron de 5 por ciento en peso. Estos fueron comparados con un catalizador homogéneo de Cu. La reacción se llevó a cabo usando una autoclave como reactor a una temperatura de 200°C , se introdujo de una solución acuosa 2000ppm de los diferentes compuestos orgánicos la presión tanto de N_2 como O_2 fue de 2.0MPa y 1.0MPa, la reacción fue monitoreada por 1 h. Los resultados mostraron que el orden en el comportamiento catalítico era el siguiente: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Cu}$, siendo Ru el catalizador con mayor eficiencia tanto en la actividad y selectividad hacia la obtención de CO_2 con la mayoría de los contaminantes orgánicos. Sin embargo observaron que los catalizadores eran más efectivos cuando la reacción se realizó a pH ácido.

Pierre Gallezot et al [62] realizaron la CWAO de ácido acético con catalizadores de Ru soportados en 2 diferentes tipos de carbón activado comercial, los sólidos fueron preparados por intercambio y reducidos 300°C por 2h con una rampa de calentamiento de 1°C/min, el tamaño de las partículas de rutenio fueron de 1nm. El contenido de metálico de los catalizadores fue de 1.2-4 por ciento en peso. La reacción se realizó en una autoclave Hastelloy-C22, la temperatura de reacción fue de 200 °C, la masa del catalizador fue de 0.6-1 g, en el reactor se colocaron 50mL de una solución acuosa de ácido acético con una concentración de 5g/L, la presión de aire fue de 10MPa. De acuerdo con los resultados se observó que todo el ácido acético era transformado hasta CO₂, después de 100min de reacción, ya que a no se detectaron otros productos, sin embargo, la actividad catalítica se reduce conforme disminuye el tamaño de las partículas de rutenio.

Michelle Besson et al [63-64] realizaron la CWAO de ácido succínico, acético y ciclohexanol con un catalizador Ru/TiO₂ especial para reactores Batch, el catalizador fue reducido a 300 °C con un flujo de de hidrógeno 15h/L, el tamaño de partícula oscila entre 0.8-2mm. La reacción se llevó a cabo en un reactor Batch micropiloto en un intervalos de temperatura 150-200 °C, la masa del catalizador fue de 12 g, la concentración de una solución acusa del efluente a degradar fue de 5000ppm, la presión de aire fue de 5MPa, la reacción se realizó por periodos largos de tiempo. De acuerdo con los resultados se observó que la degradación de los contaminantes en todos los casos no fue total debido principalmente a la formación de concentraciones moderadas de ácido acético siendo este compuesto difícil de degradar ya que se adsorbe débilmente en la superficie metálica del catalizador. La degradación los contaminantes en algunos casos llego a ser de 98 por ciento. Así mismo se obtuvieron algunos parámetros cinéticos para el ácido succínico realizando la reacción a 200°C, con una presión de oxígeno en intervalos de 0.3-1.8MPa. El orden de reacción fue de cero con respecto a la concentración del ácido y de 0.4 la presión de O₂, la energía de activación a estas condiciones fue de 125kJ/mol.

Adrián Silva et al [65] realizaron la CWAO del ácido acrílico con catalizadores soportados en CeO_2 (Ag/Ce, Co/Ce, Mn/Ce, CeO_2 , MnO) preparados por el método de precipitación, las muestras fueron calcinadas a 300°C , la reacción se llevó a cabo en un reactor Parr a 200°C y una presión de oxígeno de 15bar, previamente se colocó dentro del reactor de 50mL una solución acuosa de ácido acrílico con una concentración de 1000ppm, la masa de catalizador fue de 3g (6.0g/L). El catalizador Mn/Ce mostró la mayor actividad después de 2h de reacción con una reducción en términos de carbón orgánico total (COT) de 97.7 por ciento seguido por MnO (95.5 por ciento) > Ag/Ce (85 por ciento) > Co/Ce (65.1 por ciento) > CeO_2 (61.2 por ciento). Simultáneamente se realizó un estudio para analizar la influencia de diferentes relaciones molares para el catalizador Mn/Ce, Estos mostraron que altos porcentajes de Mn permiten prácticamente la mineralización total, mientras que bajas relaciones llevan a la formación de compuestos parcialmente oxidados. El ácido acético fue el mayor intermediario presente en la reacción, este fue oxidado completamente después de 2h con excepción de los catalizadores Co/Ce, CeO_2 y MnO.

M. Besson et al [66] realizaron la CWAO de ácido acético, succínico p-cumárico, con catalizadores de Pt y Ru soportados en TiO_2 y ZrO_2 mesoporosos con alta superficie específica (850, $260\text{m}^2/\text{g}$), Pt y Ru fueron adicionados al soporte por ultrasonido, los sólidos fueron reducidos con H_2 a 300°C por 2h, el contenido metálico fue de 3% en peso, a través de microscopia de electrónica de transmisión (TEM) se obtuvo la distribución y tamaño de las partículas metálicas, esta fue homogénea y con un tamaño promedio de 2-3nm. La reacción se llevó a cabo en una autoclave Hastelloy C22, la concentración de los diferentes ácidos carboxilos fue de 33, 45 y 4.5mmol/L , la masa del catalizador fue de 250mg, la temperatura de reacción fue de 190°C tanto para el ácido acético como succínico, mientras que para el ácido p-cumárico fue de 14°C , la presión de oxígeno fue de 50bar. Estos catalizadores mostraron un buen comportamiento después de 5 h de reacción, degradando hasta un 90 por ciento de estos contaminantes orgánicos.

J. Barbier Jr. et al [67] realizaron la CWAO del ácido esteárico con catalizadores de metales nobles (Pt, Ir, Pd, Ru) soportados en CeO_2 , el contenido metálico fue de 5 por ciento en peso, los catalizadores fueron reducidos con H_2 a 350°C por 3h. La reacción se llevó a cabo con una autoclave como reactor Hastelloy C22 por 3h en un intervalo de temperatura de $160\text{-}230^\circ\text{C}$, previamente se colocaron dentro del reactor 160ml de una solución acuosa de ácido esteárico con una concentración de 48mmol y 4g/L de catalizador, la presión de O_2 de 2MPa . Los principales intermediarios detectados fueron el ácido butírico, propiónico, succínico y acético entre otros no identificaos. De acuerdo con los resultados el orden en la actividad catalítica en la CWAO del ácido esteárico fue el siguiente: $\text{Pt}>\text{Pd}>\text{Ir}>\text{Ru}$. En cuanto a la mineralización total esta fue aproximadamente de 95 por ciento después de 3h de reacción, demostrando ser catalizadores eficientes para la degradación de este tipo de compuesto orgánico de alto peso molecular.

Benoit Levasseur et al [68] realizaron la CWAO de ácido oleico con un catalizador de Pt soportado en CeO_2 este fue preparado por el método de impregnación, el catalizador fue activado por un tratamiento de reducción con H_2 a 350°C por 3h, el tamaño de partícula ($1\text{-}3\text{nm}$) fue determinado por la quimisorción- H_2 y microscopia electrónica de transmisión (TEM), el contenido metálico fue de 5 por ciento en peso. La reacción se llevó a cabo en una autoclave Hastelloy C22, dentro del reactor se colocaron 160mL de solución acuosa de ácido oleico con una concentración de 0.025mmol/L y 4g/L correspondiente al catalizador, 0.025 y 0.05mmol/L (NaOH/ac. oleico , relación molar $R=1$ ó 2) se adicionaron para ajustar el pH y hacer mas soluble el reactivo a degradar, la presión de oxígeno fue de 2MPa . CeO_2 fue utilizado como referencia. De acuerdo con los resultados, en un medio alcalino el ácido oleico es saponificado, mejorando así, su solubilidad antes de ser oxidado. La oxidación de esta molécula ocurre por 2 tipos de mecanismos probables: 1.- donde existe una carboxilación–descarboxilación permitiendo esencialmente la formación de CO_2 o 2.- donde se induce el rompimiento de pequeñas cadenas alquílicas (C-C) formando principalmente ácido acético. A pesar que el ácido oleico tiene un doble enlace $\text{C}=\text{C}$, la adsorción de este ácido con el catalizador de Pt, se realiza de forma preferencial por el grupo carboxílico, finalmente la adición de NaOH mejora la solubilidad del reactivo pero disminuye la actividad catalítica.

Laura Prati et al [69] realizaron la CWAO de etilenglicol con catalizadores de Au soportados en 5 diferentes tipos de carbón activado (AC), esta reacción se llevó a cabo con el fin de obtener glicolato de Na, que es un intermediario para la formación de aldehídos, cetonas, y ácidos carboxílicos, necesarios como materias primas para industrias petroquímicas, colorantes, fibras sintéticas, adhesivos, papelera, aceitera etc. Estos fueron preparados por el método de Deposito-Precipitación (DP), las muestras fueron calcinadas 150°C por 5h. Las propiedades texturales y estructurales fueron obtenidas por medio de Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (BET), difracción de rayos-x (DRX), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS). El contenido metálico de los sólidos fue de 1 por ciento en peso, este se obtuvo con un espectrómetro de plasma acoplado por inducción (ICP), el tamaño de partícula fue de 10-13nm. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de capacidad de 30mL acoplado con un termostato a 70°C por 1h, la presión de oxígeno fue de 300kpa, 10mL de una solución que contenía una concentración de etilenglicol, NaOH y catalizador de 0.5 M. De acuerdo con los resultados encontraron que las partículas de Au que estaban en el interior de la estructura del soporte, eran más activas que las que se encontraban en la superficie debido a que estas interactuaban mejor con el carbón activado.

Francesca Porta et al [70] realizaron la CWAO selectiva de glicerol a glicerato de sodio ya que este compuesto es un reactivo importante de partida que se utiliza en biosíntesis (síntesis de carbohidratos, ácidos grasos, enzimas y otros compuestos esenciales en procesos biológicos) debido a su fácil funcionalización y disponibilidad comercial. La reacción se llevó a cabo con 10 catalizadores de Au/C, el Au se obtuvo por medio de diferentes tipos de preparación sol gel, el precursor fue H₂AuCl₄, este fue soportado en carbón activado (AC) o grafito por impregnación seca y húmeda. Los sólidos fueron calcinados a 150°C por 6h. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos-x (DRX), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS) y Microscopia electrónica de transmisión (TEM). El contenido metálico de los sólidos fue de 1 por ciento en peso de soporte, este se obtuvo con un espectrómetro de plasma acoplado por inducción (ICP), el tamaño de partícula fue de 5-20nm. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de capacidad de 30 mL acoplado con un termostato a 60°C por 1h, la presión de oxígeno fue de 3atm,

10mL de una solución acuosa de glicerol, NaOH y el catalizador, con una concentración 0.3M, fueron colocados en el reactor. Los resultados mostraron que las muestras soportadas en carbón activado eran más activas que las soportadas en grafito, también se observó un efecto del tamaño de partícula ya que partículas grandes (20nm) favorecían la formación de ácido trátónico permitiendo a su vez la formación de glicerato de sodio con una selectividad de 92 por ciento y conversiones de 100 por ciento.

J. Barbier Jr. et al [71-72] realizaron la CWAO del ácido acético con catalizadores de Pt (2.5 por ciento en peso) y Ru (1.25 por ciento en peso) preparados por impregnación, con soportes de CeO_2 y $\text{Zr}_{0.1}(\text{Ce}_{0.75}\text{-Pr}_{0.25})_{0.9}\text{O}_2$, preparados por el método sol-gel. Los sólidos fueron caracterizados por áreas específicas (BET), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja (FT-IR) y quimisorción de hidrógeno, la naturaleza de los soportes y las condiciones de preparación permitieron obtener dispersiones de Pt de 0.4-41 por ciento y Ru de 1-9 por ciento. El área de los soportes fue de $4\text{-}45\text{m}^2\text{g}^{-1}$. La reacción se llevó a cabo en un reactor Hatelloy C22 de 0.44L que contenía 160ml de una solución acuosa de 78mmolL^{-1} y 4gL^{-1} de catalizador, la presión de oxígeno fue de 2MPa, la temperatura de reacción fue de 200°C y monitoreada por 3h. Los resultados mostraron que la pérdida de actividad catalítica se debió principalmente por la formación de especies carbonaceas formadas durante la reacción, alcanzando hasta un 40 por ciento de degradación de ácido acético.

Claude Descorme et al [73] realizaron la CWAO de clorofenol con una serie de catalizadores con metales nobles (Pt, Pd, Ru, 3 por ciento en peso) soportados en ZrO_2 por impregnación seca y húmeda. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 300ml con 150ml de una solución acuosa con una concentración de 2000ppm y 0.5g de catalizador. La presión de oxígeno fue de 5MPa, la temperatura de reacción fue 140°C . Los resultados mostraron que la secuencia en la actividad era el siguiente orden $\text{Ru}>\text{Pt}>\text{Pd}$. La degradación del clorofenol después de 24 horas de reacción, fue de 91 por ciento (Ru), 83 por ciento (Pt) y de 20 por ciento (Pd).

Josep Font et al [74] realizaron la CWAO de diferentes soluciones acuosas de fenol, o-cresol y 2-clorofenol con una concentración de 5000ppm. El principal objetivo de esta investigación fue encontrar las condiciones óptimas de temperatura (140 y 160°C) y presión de O₂ (2 y 9bar) para la degradación de estos compuestos utilizando carbón activado comercial como catalizador (7.0g), el tiempo de reacción fue de 72 horas. Los resultados mostraron, que las condiciones óptimas para la degradación de estos compuestos fueron de 9bar de presión y 160°C obteniendo una degradación en carbón orgánico total (TOC%) de 52 por ciento hasta un 62 por ciento.

Joaquim L. Faria et al [75] realizaron la CWAO de anilina a 200°C y 6.9bar de presión de O₂, con carbón activado comercial como catalizador, un xerogel mesoporoso de carbón (CX) y un xerogel de carbón funcionalizado con oxígeno (ROX), utilizando un reactor Parr de 160mL cargado con 70mL de una solución acuosa con una concentración de 2000ppm. El tiempo de reacción fue de 5h, la mineralización de la anilina fue casi completa, obteniendo de 85-95por ciento de degradación (XTOC%).

Wahiba Najjar et al [76] realizaron la CWAO del ácido gálico, utilizando como catalizadores arcillas mixtas de Al-Fe con diferentes relaciones molares de Fe/(Al+Fe) sintetizadas por intercambio catiónico. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por XRD, áreas específicas BET y titulaciones potenciométricas para obtener las propiedades superficiales de los sólidos. El reactor tipo Batch fue cargado con 150mL de una solución acuosa de ácido gálico con una concentración de 500ppm y 150 mg de catalizador. Las condiciones de reacción fueron de 90°C y 5bar de presión de O₂, obteniendo conversiones de 74-94 por ciento después de 24 horas de reacción.

A. Rodríguez et al [77] estudiaron el comportamiento catalítico de catalizadores de cobre (3 por ciento en peso) soportados en nanofibras de carbono en la CWAO con aguas residuales de la industria textil, utilizando un microreactor Batch con el fin de determinar la eficiencia en la decoloración y la eliminación de contaminantes en aguas de lavado de la industria textil. Los estudios preliminares se llevaron a cabo con un intervalo de temperatura de 120-160°C, de 6.3-8.7bar de presión de O₂ y 6.6–20gL⁻¹ de catalizador. La eficiencia en la

decoloración y la eliminación de contaminantes fue de 97 y 74 por ciento, después de 180min de reacción. Los intermediarios principales encontrados en trazas de estas aguas residuales fueron el ácido decanóico, Ester-metílico y el ácido 1-2 bencenodicarboxílico.

Shaoxia Yang et al [78] investigaron la CWAO del fenol, sintetizando óxidos mixtos CeO₂-TiO₂ como catalizadores con diferentes relaciones molares por el método de coprecipitación. Los resultados mostraron que los óxidos mixtos CeO₂-TiO₂ ([4gL⁻¹]) en una relación molar 1/1 muestran mayor actividad que el CeO₂ y TiO₂ por separado. Obteniendo una eliminación de un 80 por ciento de fenol (500mL [1000ppm]₀) después de 120min de reacción a 150°C y una presión de O₂ de 3MPa.

Chenglin Sun et al [79] realizaron la CWAO de N,N-dimetilformamida con catalizadores de Rutenio(5 por ciento en peso) preparados por el método de impregnación seca soportados en 2 tipos de ZrO₂ dependiendo de la temperatura de calcinación. Los sólidos fueron caracterizados por áreas específicas BET, XRD, y TPR. La reacción se llevó a cabo en una autoclave como reactor de 250mL que contenía 150mL de una solución acuosa, con una concentración de dimetilformamida (DMF) de 2.61gL⁻¹, la cantidad de catalizador fue de 3.31gL⁻¹. La temperatura de reacción fue de 240°C y una presión de O₂ de 2Mpa obteniendo hasta un 93 por ciento de conversión después de 150min de reacción, esto debido a una alta dispersión del Rutenio soportado en ZrO₂ de área específica alta obtenida a partir de una baja temperatura de calcinación.

Esta revisión bibliográfica se hizo con el propósito principal de dar conocer la mayor cantidad de trabajos realizados con los diferentes procesos tecnológicos (adsorción por carbón activado, procesos de oxidación avanzados y biodegradación) que se han utilizado para el tratamiento de aguas contaminadas con Metil-Terbutil-Éter (MTBE), así como también, poder hacer una comparación entre este proyecto doctoral y los resultados obtenidos con los diferentes procesos tecnológicos mencionadas anteriormente. Las conclusiones de esta revisión bibliográfica son:

1.- La Oxidación catalítica en fase líquida (CWAO), es uno de los procesos tecnológicos más ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas, ya que es de los más económicos y amigables con el medio ambiente pues no implica la adición de algún reactivo químico dañino.

2.- La Oxidación en fase líquida (CWAO), utiliza condiciones más suaves de temperatura (100-200°C) y presión de O₂ (0.5-10MPa) en comparación con la oxidación en fase líquida (WAO) (200-400°C y 10-20MPa), teniendo como su principal ventaja ahorro de energía y costos de operación, ya que no se requieren tiempos prolongados de reacción, como en los otros procesos mencionados anteriormente.

3.- Las concentraciones de reactivo contaminante que se pueden tratar, por medio de la oxidación catalítica en fase líquida, es mucho mayor (1000 a 5000ppm) comparada con los otros procesos tecnológicos (10 a 100ppm).

4.- El sistema catalítico Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ y la degradación del Metil-Terbutil-Éter (MTBE), por medio de la oxidación catalítica en fase líquida, ha sido poco estudiado.

Por otro lado, se puede observar que en este proyecto de tesis doctoral, esta contribuye, como una forma alternativa y viable, para el tratamiento de aguas contaminadas por MTBE.

Capítulo 3

Justificación

JUSTIFICACIÓN

El Metil-terbutil-eter (MTBE) es utilizado como aditivo para aumentar el número de octanos en las gasolinas sin plomo, además, mejora la combustión en los automotores por sus propiedades antidetonantes. Sin embargo, el MTBE contamina los mantos acuíferos por fugas tanto en los tanques de almacenamiento como en los gasoductos, además por las emisiones vehiculares al medio ambiente, causando graves daños de salud pública, por lo es necesario encontrar soluciones tanto técnicas como económicamente viables para prevenir o disminuir la contaminación del agua por este tipo de agente orgánico.

En nuestro caso la propuesta es el uso de una técnica alternativa como Oxidación catalítica en fase líquida (CWAO), utilizando catalizadores metálicos heterogéneos soportados en óxidos parcialmente reducibles, ya que en recientes investigaciones estos han demostrado ser catalizadores eficientes para la disminución de contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas, trabajando en condiciones más suaves tanto de presión (0.5-10 MPa) como temperatura (100-200 °C), además de un menor tiempo de contacto, disminuyendo así los costos de operación. Por otro lado, en este trabajo de tesis, el hecho de utilizar dos métodos de preparación diferentes en los soportes, es evaluar principalmente las características, que estos les proporcionan al catalizador en sí, en la degradación de este tipo de contaminantes.

En este proyecto de tesis de doctorado se presenta un estudio de los sistemas catalíticos de Au preparados por el método de depósito-precipitación (dp), soportados en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (2.5, 5, 7.5, y 10 %), preparados por el método sol gel así como por la impregnación de Óxido de Titanio comercial (Degussa P_{25}) con diferentes concentraciones de CeO_2 mencionadas anteriormente, siendo evaluados en la reacción de Oxidación catalítica en fase líquida (CWAO) de MTBE.

Estos sistemas se probaron también en la reacción de fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) con el fin de conocer las propiedades fotocatalíticas de estos materiales.

Capítulo 4

Objetivos

OBJETIVOS

4.1 Objetivo General:

Estudiar el comportamiento de catalizadores de Au soportados en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ tanto en la Oxidación catalítica en fase líquida, como, en la fotodegradación de contaminantes orgánicos del agua.

4.1.2 Objetivos Específicos:

1.-Estudiar los efectos del método de preparación de los soportes (sol-gel e impregnación), en catalizadores de Au/TiO_2 y $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$ (2.5, 5.0, 7.5, y 10.0 % en peso), preparados por el método deposito-precipitación (dp), en la actividad y selectividad hacia la obtención de CO_2 , en la Oxidación catalítica en fase líquida de MTBE.

2.- Estudiar los efectos de la adición de CeO_2 a diferentes concentraciones (2.5, 5.0, 7.5, y 10% en peso) en los soportes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por sol-gel e impregnación, en los catalizadores de Au/TiO_2 y $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$ (dp), en la Oxidación catalítica en fase líquida de MTBE.

3.- Estudiar los efectos de la concentración de CeO_2 en el TiO_2 en los soportes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados tanto por el método sol-gel como el método de impregnación, en la reacción de fotodegradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

4.- Estudiar los efectos ocasionados por la adición de Au por el método depósito- precipitación (dp) a los soportes TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, preparados por el método sol-gel e impregnación, en la reacción de fotodegradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

Capítulo 5

Metodología

5.0 METODOLOGÍA

5.1 Métodos de Preparación de Soportes y Catalizadores.

Existe una gran cantidad de literatura empírica acerca de la preparación de catalizadores metálicos soportados. Muchas combinaciones de metal y soporte son posibles, los catalizadores pueden ser preparados por diferentes técnicas, por ejemplo: sol-gel, impregnación, coprecipitación, depósito-precipitación y reacción de superficie controlada. Con base a esto, la actividad catalítica puede ser sensible al método de preparación y tratamientos térmicos de óxido-reducción. En el presente estudio se prepararon catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ (2.5, 5, 7.5, 10 por ciento en peso) por el método de depósito-precipitación. Los soportes TiO₂-CeO₂ se prepararon por 2 métodos: sol-gel y por la impregnación del TiO₂ Degussa P₂₅ con una solución de nitrato de cerio.

5.1.1 Preparación de Soportes

5.1.2 Método de Impregnación

Este método se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [80].

El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de una forma poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [81].

La descripción de la preparación de los soportes por este método es la siguiente: Los soportes de TiO₂ Degussa P₂₅ se calcinaron previamente a 500°C por 2h con un flujo de aire de 50mL/min. El CeO₂ se incorpora al TiO₂ con diferentes contenidos (2.5, 5, 7.5, y 10 % en peso de CeO₂) mediante impregnación con una solución acuosa de Ce(NO₃)₃*6H₂O, esta solución se

adiciono al TiO_2 que se coloca en un matraz de bola, la mezcla se agita por 3 horas en un rotavapor, después las muestras se llevaron a sequedad con vacío con ayuda de un baño de agua 60°C , posteriormente estas se secaron en una estufa a 120°C durante 12 horas y se calcinaron a 500°C por 4 horas con un flujo de aire ($50\text{mL}/\text{min}$) y una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.1.3 Método Sol-gel

Este es un método de preparación de materiales cerámicos que se descubrió en el siglo XIX, aunque no se estudió de manera intensa hasta los años 30s. Posteriormente la técnica fue perdiendo interés y no fue hasta los principios de los años 70s que se sintetizaron los primeros geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas.

Con esto se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y estabilidad térmica. Este método consiste básicamente en la formación de redes sólidas, compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen a partir de la hidrólisis de un alcóxido, alcohol y agua, llamada sol. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño ($1\text{-}100\text{nm}$) en función del tiempo en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel. El gel es un sistema polimérico que al secar a 70°C forma un polvo que se utiliza principalmente para obtener óxidos coloidales, materiales cerámicos que sirven como soportes o catalizadores heterogéneos [82].

A continuación se describe la preparación de los soportes por medio del método sol-gel: En un matraz de tres bocas se colocó una solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la cantidad necesaria de sal para obtener el porcentaje en peso requerido de CeO_2 (2.5, 5.0, 7.5, y 10 por ciento en peso), junto con etanol y HNO_3 (66%) para mantener el pH 3, posteriormente se adicionó el n-Butóxido de Titanio gota a gota por medio de un embudo de adición, las relaciones molares fueron: Agua/alcóxido 8/1. Agua/etanol 1/2. Después, se dejó con reflujo y agitación vigorosa por 24 horas [83]. La temperatura de la preparación fue de 75°C . Las muestras se llevan a sequedad con vacío en un rotavapor con un baño de agua a 70°C . Por último los soportes se calcinaron a 500°C por 4 horas con un flujo de aire ($50\text{mL}/\text{min}$) y una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.2 Preparación de Catalizadores

5.2.1 Preparación de Catalizadores de Au por el Método Depósito-Precipitación (dp):

Este es un método para la preparación de nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos y consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte; tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y se puede depositar casi en su totalidad el contenido de metálico deseado [84]. El sistema más estudiado es Au/TiO₂. Por medio de esta técnica su

La técnica de preparación de los catalizadores fue la siguiente: Los óxidos de TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por el método sol-gel e impregnación son utilizados como soportes. La sal comercial de Aldrich H₂AuCl₄*3H₂O como precursor de oro. Antes de la preparación del catalizador, tanto los soportes de TiO₂ como TiO₂-CeO₂ preparados por ambos métodos, se secaron previamente en aire a 100°C por 24 horas.

Posteriormente a 5g de soporte se le adicionaron 125mL de solución acuosa de H₂AuCl₄ con una concentración 4.2×10^{-3} M y 0.42M de urea, la descomposición de la urea permite que el pH se vaya incrementando gradualmente de 1 a 8, esto es con el fin precipitar el todo el Au presente en la sal (H₂AuCl₄*3H₂O), como un AuOH. El pH inicial esta en in intervalo de 1 a 2. La suspensión se calentó a 80 °C con agitación vigorosa por 16 horas, en ausencia de luz ya que esta puede descomponer al precursor de oro. El contenido de oro teórico para todas las muestras es de 2 por ciento en peso.

El sólido se separo por centrifugación (12000rpm por 10min.), se lavó con 100mL de agua destilada con agitación por 10min a 50°C, y posteriormente centrifugados. Esta operación se repite 4 veces. Los sólidos se secaron en la estufa con vacío a 100°C por 2 horas y se calcinaron a 300°C con un flujo de aire de 50mL/min, la velocidad de calentamiento es de 2°C/min. Posteriormente las muestras se colocaron en un desecador con vacío.

5.3 Caracterización de los Soportes.

La caracterización de los soportes y catalizadores es fundamental para explicar su comportamiento catalítico, y así cumplir con los objetivos de este trabajo. Las técnicas empleadas son diversas y cada una de ellas nos proporciona información específica acerca de las propiedades físicas y químicas de los sólidos sintetizados. A continuación se realizará una descripción breve de las técnicas empleadas.

5.3.1 Adsorción /Desorción de Nitrógeno. Soportes sol -gel

La adsorción de gases se usa para la determinación del área superficial y la distribución de tamaños de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos y materiales cerámicos. La medida de adsorción en la interfase gas/sólido forma también parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas sobre la naturaleza y comportamiento de las superficies sólidas.

El área específica de sólidos generalmente se determina con la metodología diseñada por Brunauer, Emmett y Teller (BET), por la cual muestra se desgasifica con tratamiento térmico en un sistema con vacío, posteriormente se enfría a 77K. A esta muestra se agrega una cantidad de nitrógeno gaseoso, hasta alcanzar el equilibrio. De la presión relativa (P/P_0) y el volumen de adsorbato se calcula la cantidad de nitrógeno adsorbido.

El proceso se repite generando una serie de valores de volumen adsorbido correspondiente a una serie de datos de la presión de equilibrio (isotermas de adsorción). De estas isotermas de adsorción de la muestra, encontradas experimentalmente, se determina la cantidad de gas necesario para formar una monocapa. Conociendo el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, se puede determinar el área específica para todos los sólidos finamente divididos sin importar su composición química [85-86].

Cuando se tiene un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas y se puede observar diferentes isothermas. Los sólidos se pueden clasificar en:

- a) microporosos si el radio promedio de poro es $\leq 20 \text{ \AA}$
- b) mesoporosos si el radio de poro se encuentra entre $20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$ y
- c) macroporosos si el radio de poro se encuentra entre $500 \text{ \AA} \leq r < 1000 \text{ \AA}$.

La forma de la isoterma de adsorción obtenida en V_{ads} contra P/P_0 nos da información de la forma y tamaño de poro en el sólido, y puede llegar a ajustarse a una de los siguientes cinco tipos:

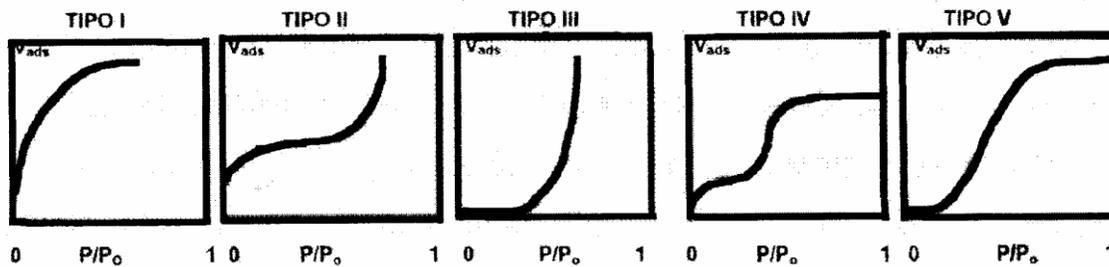


Fig.1 Tipos de isothermas de adsorción física.

I. Isotherma de Langmuir y la presentan sólidos microporosos. La parte plana representa el llenado completo de estos poros por el gas condensado.

II. Es la más frecuente e indica que la adsorción no alcanza el límite correspondiente a la formación de la monocapa. Es del tipo BET.

III. Implica que los calores de adsorción son menores que el calor de licuefacción del adsorbato.

IV. Se presenta en adsorbentes con diámetro de poro aproximado de 30 \AA . En este tipo de adsorción, a bajas temperaturas las moléculas del adsorbato se depositan en la superficie de los microporos y a medida que se incrementa la presión, las moléculas del adsorbato forman una monocapa sobre la superficie del sólido. Esta parte de la curva de la isoterma se le denomina la región de BET. La formación de multicapas del adsorbato sobre el sólido da lugar a la porción final de la región del BET. Al aumentar la presión, el adsorbato se condensa en los mesoporos y es ahí donde se realiza el cálculo de BJH para determinar la distribución y volumen de los mesoporos (fig.2).

V. Resulta de una interpretación potencial adsorbato-adsorbente y se presenta en poros mayores que los microporos.

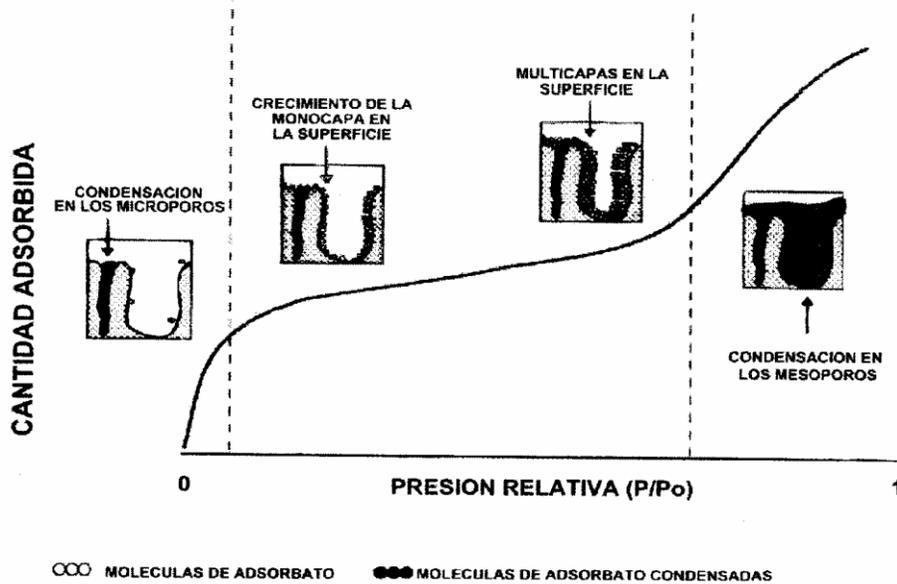


Fig. 2 Proceso de adsorción física en un material con una isoterma de tipo IV.

Si graficamos el volumen adsorbido (V_{ads}) y el volumen de desorción (V_{des}) contra P/P_0 (Fig.3) se pueden observar rizados de histéresis característicos que proporcionan información adicional de la forma de los poros.

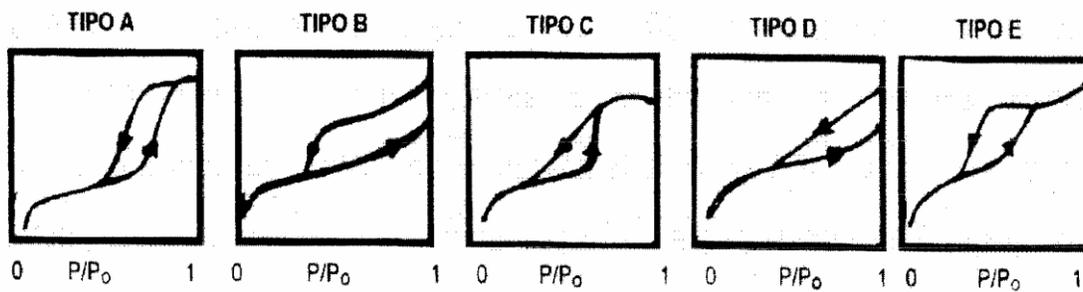


Figura.3 Lazos de histéresis de diferentes sistemas.

- El tipo A se presenta en poros cilíndricos abiertos en los extremos.
- El tipo B es característico de los poros en forma de rejilla o poros interplanares.

- El tipo C aparece en mezclas de poros cuneiformes con cuello estrecho en uno o en ambos extremos.
- El tipo D es muy raro y poco frecuente.
- El tipo E aparece para poros tipo cuello de botella.

La determinación del área superficial y el diámetro de poro promedio se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000. El procedimiento consiste en introducir una cantidad del sólido en un reactor donde se desgasifica a 400°C. Posteriormente la muestra en el reactor se enfría progresivamente hasta alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido.

Después se introduce nitrógeno en fase gas. El consumo de nitrógeno se monitorea con ayuda de un detector TCD y se calcula por medio de un programa que también lleva a la determinación del área por el método BET.

5.3.2 Difracción de Rayos- X.

En difracción de rayos X un haz colimado de rayos X, con longitud de onda de 1.546Å, incide sobre una muestra y es difractado por las fases cristalinas presentes de acuerdo a ley de Bragg:

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde, d es el espacio entre planos atómicos en la fase cristalina. La intensidad de los rayos-X difractados se mide en función del ángulo de difracción 2θ y de la orientación de la muestra. Este patrón de difracción se utiliza para identificar las fases cristalinas de la muestra y para medir sus propiedades estructurales.

Esta técnica también nos permite determinar el espesor de la capa y los arreglos atómicos, así como, la determinación de multicapas en materiales cristalinos. También se usa en la determinación de la estructura cristalográfica del interior de materiales catalíticos. A partir de los patrones de difracción de rayos-X, se pueden determinar con gran exactitud los espaciamientos de los diferentes planos cristalográficos en un metal o aleación.

Uno puede determinar todas las fases presentes en un sólido al comparar el patrón de difracción desconocido con patrones conocidos de metales, aleaciones y demás sólidos [86]. El equipo utilizado fue un difractómetro marca SIEMENS D500, con un ánodo de Cu y monocromador de haz

secundario con sistema computarizado. La determinación del compuesto se hizo con referencia a tarjetas JCPDS, 21-1272, 23-0278 y 04-0784, que corresponden a la fase anatasa del Óxido de Titanio (TiO_2), Cerianita del CeO_2 y Oro (Au).

5.3.3 Espectroscopia Raman

La longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. La teoría de la dispersión Raman, el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por lo tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio.

En efecto, para una especie determinada, el espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción infrarrojo, con frecuencia, suelen parecerse mucho. Sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que son en Raman, como para que ambas técnicas no parezcan competitivas sino complementarias, las interacciones metal-oxígeno pueden ser estudiados por esta técnica [87].

Los espectros Raman de muestras sólidas se obtuvieron, llenando con el sólido pulverizado un porta muestras con una cavidad. La espectroscopia Raman de transformadas de Fourier en el infrarrojo cercano se realizaron en un espectrómetro dispersivo Thermo Nicolet ALMEGA equipado con un láser Nd: YAG con una longitud de onda de emisión de 1064 nm. El haz fue centrado en una muestra montada en un tubo capilar. La luz se dispersó a 90° , la muestra se centró en la ranura de entrada de un doble monocromador y el haz de luz es detectado por un fotomultiplicador de fotones acoplado a un contador

5.4 Caracterización de Catalizadores.

5.4.1 Espectrofotometría de Plasma de Argón Acoplado por Inducción (ICAP-AES)

Esta técnica permite identificar simultáneamente muchos elementos. Se basa en la medición de la línea espectral de átomos excitados que están en un plasma. Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón, empleado frecuentemente en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también estén presentes en menor cantidad.

Una vez formados los iones de argón en un plasma, estos son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización, sustente el plasma indefinidamente; la temperatura puede llegar a ser de 10,000K. La fuente típica de plasma de acoplamiento inductivo se denomina antorcha. Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón. Dependiendo del diseño de la antorcha, la velocidad de consumo total de argón es 5-20L/min.

El diámetro del tubo más grande es de aproximadamente 2.5 cm. Rodeado por la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción, refrigerada por agua que está alimentada por un generador de radio frecuencia, capaz de producir una potencia de 0.5-2kW a unos 27 o 41MHZ. La formación del plasma, que fluye, se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina.

Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan con un campo magnético oscilante producido por la bobina de inducción. Un plasma característico tiene un núcleo no transparente, blanco brillante y muy intenso coronado por una cola en forma de llama. El núcleo que sobresale algunos milímetros por encima del tubo, consiste en una emisión continua a la que se superpone el espectro atómico del argón.

El origen de la emisión continua proviene aparentemente de la combinación de electrones con el argón y otros iones. En la zona situada entre 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión continua se desvanece y el plasma es ópticamente transparente.

Las observaciones espectrales por lo general se hacen a una altura de 15 a 20 mm por encima de la bobina de inducción. En esta zona la radiación de fondo está libre de las líneas de argón y resulta

adecuada para el análisis. Las muestras son introducidas al plasma por diferentes métodos, en el momento que los átomos de la muestra alcanzan el punto de observación, habrán permanecido unos 2ms a temperaturas comprendidas entre los 4000 y 8000K. En consecuencia la formación de la nube de vapor producida por la interacción de la muestra con el arco eléctrico, una chispa eléctrica o un haz de laser se transportan mediante un flujo de argón al interior de la antorcha en donde se producirá la atomización y excitación para posteriormente obtener una señal similar a las obtenidas en absorción atómica para su análisis cuantitativo posterior por medio de curvas de calibración lineales que cubren varios órdenes de magnitud de concentración del analito [87].

Los contenidos metálicos de los catalizadores de oro se obtuvieron por medio de un espectrofotómetro de emisión atómica de plasma-Argón acoplado por inducción, previa digestión de las muestras en agua regia (3HCL:HNO₃). Las muestras se introducen dentro del tubo central de cuarzo. Posteriormente pasan a un vaporizador electrotérmico donde el vapor, con partículas sólidas, interaccionan con un haz de láser. Este vapor se transporta por medio del flujo de argón hacia el interior de la antorcha de plasma, en donde se produce la atomización y excitación de las partículas para posteriormente obtener una señal que consiste en un pico fugaz, semejante a los picos obtenidos por absorción atómica, con la cual se hace la cuantificación de la muestra con las curvas de calibración.

5.4.2 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 1Å 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:

- 1.- 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.

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

En microscopía electrónica de transmisión, una delgada capa de muestra sólida se bombardea en vacío, con un haz monoenergético 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 electrónico de transmisión modelo JEE-2200FS [88].

Las condiciones típicas de operación del microscopio electrónico son de 200 KeV, 10^{-4} mbar de vacío, 0.8 nm de resolución y una amplificación de 1.25×10^5 a 3.15×10^6 . Para determinar el tamaño promedio de la población y el tamaño de partículas para cada catalizador, se empleó la siguiente ecuación: $d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$, donde d_s es el tamaño promedio de partícula, d_i es el diámetro de partícula y n_i es número de partículas con diámetro d_i .

5.4.3 Técnicas de Temperaturas Programadas.

Las técnicas de temperatura programada son una serie de métodos de caracterización de catalizadores que involucran análisis térmicos transitorios. Durante los experimentos de temperatura programada, una muestra se expone a diferentes ambientes gaseosos, y la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo.

La respuesta del sistema a los análisis térmicos transitorios, es monitoreada al medir: a) su variación de peso de la muestra por análisis termogravimétrico (TGA); b) la variación de la temperatura para un calentamiento constante por análisis térmico diferencial (DTA); c) el calor de reacción a temperatura constante por calorimetría de barrido diferencial (DSC); d) la concentración del gas consumido por temperatura programada de reducción u oxidación (TPR/TPO); e) la concentración del gas desarrollado por temperatura programada de desorción o superficie de reacción (TPD/TPSR).

Las técnicas de temperatura programada (TGA, DTA, DSC) proporcionan información acerca de la naturaleza de los compuestos sólidos, calor de reacción (DSC), cinética de reducción de óxidos metálicos (TPR), cinética de oxidación de óxidos metálicos (TPO), cinéticas de adsorción/desorción (TPD), número de sitios activos superficiales (TPD). A continuación se describen los procedimientos para las técnicas TPD-CO y TPD-H₂ [86].

5.4.3.1 Desorción a Temperatura Programada de CO (TPD-CO)

Las muestras se reducen previamente con un flujo de H₂ a 300°C durante una hora, con el fin de obtener la mayor cantidad de superficie metálica en los catalizadores así como de quitar la humedad existente. Luego las muestras se enfrían a temperatura ambiente. Enseguida se realizó una purga con helio y se hace la quimisorción con un flujo de una mezcla de He-CO (95%-5%) durante 1h a temperatura ambiente. Posteriormente se realizó una segunda purga con helio para arrastrar todo el CO que no se ha quimisorbido. Por último, se corre el TPD desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada. Este se realizó en un equipo Chembet-3000 equipado con un desgasificador de 3 estaciones y su respectiva unidad de análisis [88].

5.4.3.2 Desorción a Temperatura Programada de H₂ (TPD-H₂)

Este estudio se realizó en un equipo Chembet-3000 equipado con un detector TCD. Las muestras se trataron previamente con un flujo de N₂ a 300°C, durante una hora, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente. Enseguida se llevó a cabo la quimisorción con un flujo de una mezcla de N₂-H₂ (75%-25%) durante una hora a 300°C. Posteriormente se realizó una purga con N₂ para arrastrar todo el H₂ que no se ha quimisorbido. Por último se corre el TPD desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada [88].

5.4.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos (XPS).

Esta técnica de caracterización de superficies es la más empleada en la actualidad, porque los electrones penetran en un sólido menos que en rayos-x. Por lo tanto XPS da más información de la superficie metálica. Normalmente la superficie de un sólido en contacto con un líquido o un gas difiere sustancialmente del interior del sólido, tanto en su composición química como sus propiedades físicas. La caracterización de las propiedades de la superficie, es de vital importancia en numerosos campos, que incluyen la catálisis heterogénea, la tecnología de películas delgadas semiconductoras, los mecanismos de adhesión, las características de dureza y estudios sobre el comportamiento y las funciones de las membranas biológicas.

Esta técnica de caracterización cuando se aplica a catalizadores nos da información sobre la composición elemental superficial, el estado de oxidación de los elementos, también proporciona información estructural de gran utilidad y en casos favorables se puede obtener la dispersión de una fase en otra. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X se basa en el efecto fotoeléctrico [86], que puede ocurrir, cuando un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$, produciendo que un electrón sea desprendido del átomo con energía cinética, la cual se determina con la siguiente ecuación

$$EC = h\nu - EE - \phi$$

Donde:

EC= energía cinética del electrón emitido.

h = es la cte. de Planck.

ν = frecuencia de la radiación excitante.

EE= energía de enlace fotoelectrón con respecto al nivel de Fermi de la muestra.

ϕ = la función trabajo del espectrómetro, es la energía mínima para hacer pasar un electrón hacia el nivel ocupado más alto en el vacío.

En espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X se mide el número de fotoelectrones $N(E)$ como una función de su energía cinética. El espectro XPS, sin embargo, es usualmente una gráfica de $N(E)$ contra EC , o mas frecuentemente, contra la energía de enlace EE expresada en eV. Un espectrómetro de XPS contiene una fuente de rayos-X, usualmente Mg $K\alpha$ (1253.6eV) o Al $K\alpha$ (1486.3eV) y un analizador. El analizador hemisférico se usa en todos los espectrómetros comerciales.

En el tubo de entrada, los electrones son retardados o acelerados a un valor llamado el paso de energía, en el cual ellos viajan a través del filtro hemisférico. Tanto más bajo sea el paso de energía, más pequeño es el número de electrones que alcanzan el detector pero su energía es determinada con mayor precisión. A pesar de ello, el filtro de energía es el detector actual. El cual consiste de un multiplicador de electrones que amplifica los fotoelectrones generando corrientes medibles. Los fotoelectrones utilizados en XPS tienen energías cinéticas en el rango de 0 a 1.5keV.

Los espectros de XPS se adquirieron en un sistema multitécnica de análisis de superficie (SPECS) equipado con un sistema de vacío, una fuente de rayos-X dual con un ánodo de Mg/Al y un analizador de energía del electrón hemisférico PHOIBOS150, operado en modo de transmisión fija (FAT).

Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30eV y un ánodo de Mg operado a 100W. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a 5×10^{-9} mbar. Se midieron las regiones correspondientes a los niveles internos Ce3d, Ti2p, O1s, C1s y Au4f. El procesamiento de los datos se realizó con un programa Casa Software Ltd, UK.

Los espectros se ajustaron con curvas gaussianas-lorentzianas considerando un background inelástico tipo Shirley. Las áreas de los picos se determinaron mediante integración, empleando para la cuantificación de los elementos los factores de sensibilidad dados por el fabricante del equipo.

5.5 Demanda Química de Oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO_2/l). Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos o acuíferos), aguas negras, aguas pluviales o agua de cualquier otra procedencia que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. El procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato potásico como oxidante en presencia de ácido sulfúrico e iones de plata como catalizador. La disolución acuosa se calienta bajo reflujo durante 2 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Luego se evalúa la cantidad del dicromato sin reaccionar titulando con una disolución de hierro (II). La demanda química de oxígeno se calcula a partir de la diferencia entre el dicromato añadido inicialmente y el dicromato encontrado tras la oxidación. Basándose en el mismo principio se puede utilizar la espectroscopía ultravioleta-visible, mediante mediciones fotométricas del color producido por la reducción del dicromato a ion cromo (III) (Cr^{+3}) posterior a la digestión.

5.6 Reacción de Oxidación Catalítica de MTBE en Medio Acuoso.

Las reacciones de oxidación se llevaran a cabo en un reactor Parr de 300 ml a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El procedimiento fue el siguiente: Se colocaron 150mL de solución de MTBE con una concentración de 1000ppm en un vaso de vidrio para evitar el contacto de la solución con el reactor, la masa de catalizador fue de 150mg, posteriormente se realizó una purga para quitar el exceso de aire. El reactor se llevó a la temperatura de reacción ($100\text{ }^\circ\text{C}$). La reacción comenzó después de la adición de O_2 , a 10bar de presión (manteniéndose constante durante el experimento). Los experimentos se realizaron durante 1h.

La reacción se monitoreó, midiendo la composición de la fase líquida en función del tiempo, tomando alícuotas a diferentes tiempos. El MTBE y los subproductos se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con un detector FID, con una columna capilar INNOWAX de $30\text{m}\times 0.250\text{mm}\times 0.50\text{micrones}$. A fin de completar el balance de carbono, el carbono orgánico total (COT) se determinó usando un 5000TOC Shimadzu analyzer. La selectividad hacia CO_2 se calculó usando la siguiente relación [73]:

$$\%SCO_2 = \frac{X_{TOC}}{X_{MTBE}} \times 100$$

La conversión se calculo con las siguientes relaciones:

$$\% X_{MTBE} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

$$\% X_{TOC} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

5.7 Fotodegradación del Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

Los experimentos de fotodegradación del ácido 2-4 diclorofenoxiacético se llevaron a cabo a temperatura ambiente (298K) de la siguiente manera: 125mg de catalizador se agregaron a un frasco de 200mL que contiene una solución acuosa con 17.6ppm de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

La solución se mezcló con el aire (bomba de aire BOYUS-4000B, la presión de 0.012MPa y salida de 3.2L/min, se mantuvo en agitación durante 15 minutos en la oscuridad hasta llegar al equilibrio de adsorción-desorción, a continuación, fue irradiada en una caja cerrada con una lámpara UV-lamp-Pen-Ray (UVP), que emite una radiación = 254nm con una emisión de 2000W/cm².

Para seguir la de reacción se tomaron muestras cada 15 minutos durante 3h, que luego se analizaron en un espectrofotómetro Varian-Uv-vis-Cary-III. La concentración de ácido 2,4-diclorofenoxiacético se calculó de la banda de absorción a 282nm, aplicando la ecuación de Lambert Beer. El carbono orgánico total (COT) se determino usando un 5000TOC Shimadzu analyzer.

Capítulo 6
Resultados y discusión

Caracterización de

Catalizadores de Oro con

Soportes Preparados por el

Método Sol-gel

6.0 Caracterización de Catalizadores de Oro con Soportes Preparados por el Método Sol-gel.

6.1 Soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por el método sol-gel.

6.1.2 Adsorción/Desorción de Nitrógeno.

En la Tabla.1 se presenta el área específica determinada por el método BET, así como el diámetro de poro promedio de los soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por el método sol-gel. Podemos observar que el efecto de adición del CeO₂ al TiO₂ incrementa tanto el diámetro de poro como el área específica del soporte con el incremento del contenido del CeO₂ en el oxido mixto TiO₂-CeO₂, debido probablemente una mejor dispersión de CeO₂ en el TiO₂.

Tabla 1. Áreas Específicas BET, Diámetro de Poro promedio para los soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por el método sol-gel.

Soportes Sol-gel	Diámetro de poro (Å)	Área (m ² /g)
TiO ₂	33.0	64.0
TiO ₂ -CeO ₂ 2.5	54.0	71.0
TiO ₂ -CeO ₂ 5	58.0	117.0
TiO ₂ -CeO ₂ 7.5	54.0	130.0
TiO ₂ -CeO ₂ 10	69.0	137.0

En la Fig.4, se presentan las isotermas de adsorción-desorción para el soporte TiO₂ y el soporte TiO₂-CeO₂-10 preparados por el método sol-gel. Podemos observar que en la figura a), correspondiente TiO₂, el volumen del gas adsorbido es de 100cc/g, sin embargo, en la figura b), que corresponde al TiO₂-CeO₂-10, se observa un incremento en la cantidad del volumen, que llega a ser de 270cc/g, debido a que con el aumento en el contenido de CeO₂, este al parecer entra dentro de la estructura del TiO₂, haciendo que esta se abra o deforme de manera importante, con lo que se justifica el aumento en diámetro de poro y el área

superficial en estos materiales. Por otro lado podemos observar que para ambos soportes TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-10}$ (Fig.4), el tipo isoterma se parece al tipo V, que correspondería a materiales mesoporosos, además, el tipo de lazo histéresis de la desorción, corresponderían en general al tipo A, donde la forma de los poros es cilíndrica y abierta en los extremos.

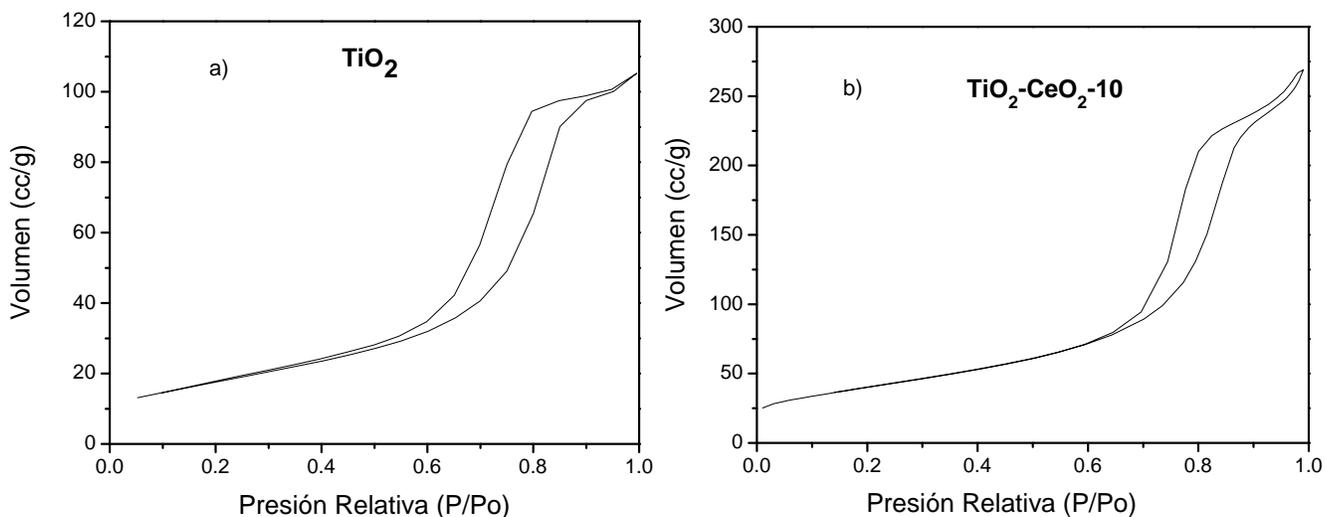


Figura.4 Isothermas de adsorción y desorción para los soportes: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-10}$, preparados por el método de sol gel.

6.1.2 Difracción de Rayos-X (XRD).

Las fases cristalinas del TiO_2 , CeO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (2.5, 5, 7.5 y 10 por ciento en peso) preparadas por el método sol-gel, calcinados a 500°C , se pueden observar en los patrones de difracción que se encuentran en la Fig.5. Para el soporte de TiO_2 y los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, la presencia de los picos $2\Theta = 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 62.35, 70.12, 76.35$ son atribuidos a la fase anatasa [83], los picos asociados a la fase rutilo ($2\Theta = 27.45, 36.03, 41.23, 44.00, 54.52, 56.95$ y 64.01) [78], no fueron detectados, siendo entonces, anatasa la fase dominante. Para el CeO_2 los picos $2\Theta = 28.57, 33.10, 47.53, 56.38$ están asociados a la fase ceranita [78], que corresponde a un empaquetamiento cúbico del CeO_2 . Tanto en los soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ como en los catalizadores $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$ no se observa la fase de la Cerianita, debido probablemente, a que este se encuentra muy disperso dentro de la estructura del TiO_2 .

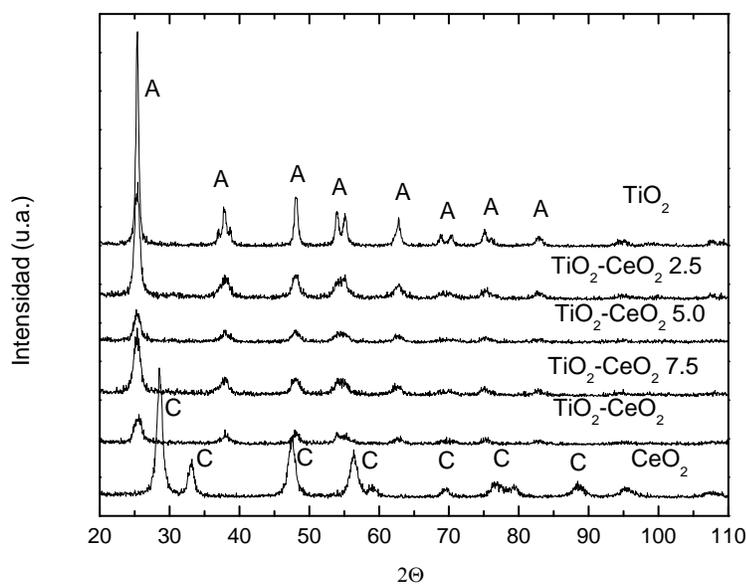


Fig. 5 difractogramas de los soportes TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por el método sol-gel.

En la Fig.6 se encuentra los patrones de difracción de los catalizadores de Au soportados en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por el método sol-gel calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Podemos observar solo presencia de picos $2\Theta = 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 62.35, 70.12, 76.35$ atribuidos a la fase anatasa. [83], Los picos que corresponden a Au^0 ($2\Theta = 38.18, 44.39, 64.57$), los cuales son asignados a los siguientes planos (111), (200) y (220) no son observados[83], lo cual indica, que las partículas de oro se encuentran en muy dispersas sobre la superficie del soporte.

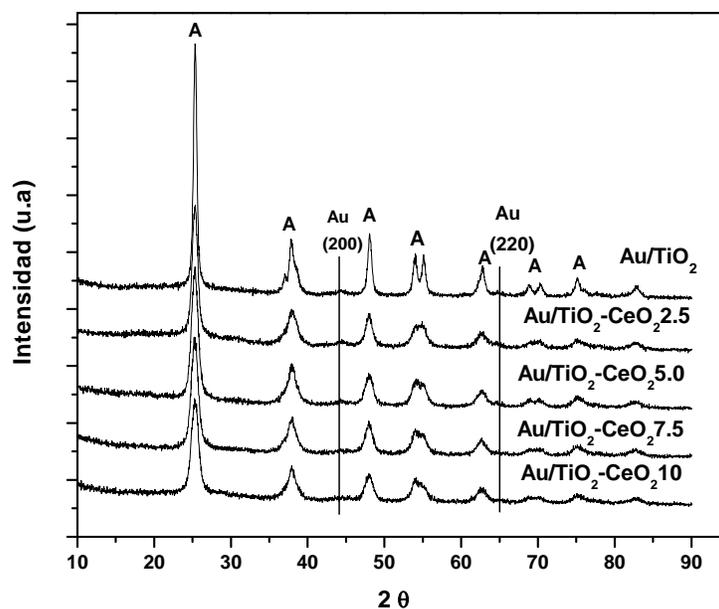


Fig. 6 difractogramas de los Catalizadores de Au/TiO_2 y $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por el método DP con soportes sol-gel

6.1.3 Espectroscopia Raman

Los espectros de Raman se presentan en la Fig.7, para la región de $300-800\text{ cm}^{-1}$, en las muestras TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-10}$, preparados el método sol-gel. Los espectros mostraron solo picos asignados a la fase anatasa. Por otro lado se puede observar un ligero desplazamiento de los picos que va de $3-7\text{ cm}^{-1}$, debido probablemente a que los enlaces $\equiv \text{Ti-O-Ti} \equiv$ de la red del TiO_2 correspondientes de la fase anatasa son perturbados por la presencia de óxido de cerio, lo que sugiere algunas sustituciones de los Ti^{4+} por Ce^{4+} que forman enlaces $\equiv \text{Ti-O-Ce} \equiv$ en la estructura del óxido de titanio.

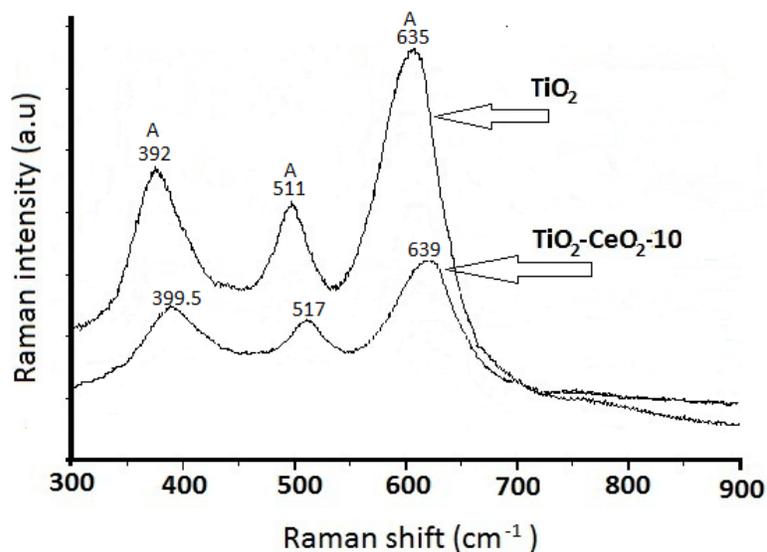


Fig. 7 Espectros de Raman para soportes
a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{10}$ por el método sol-gel

6.2 Caracterización de catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes sol-gel

6.2.1 Espectrofotometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP).

Los contenidos metálicos de Au para los catalizadores con soportes preparados por sol-gel se encuentran en las Tablas.2. Estos fueron determinados por espectrofotometría de emisión de atómica de plasma acoplado por inducción (ICP) previa digestión con agua regia, para el análisis. Como se puede observar los valores se encuentran dentro del intervalo esperado 2 por ciento en peso.

Tabla. 2 Contenido metálico de Au con soportes sol-gel

Catalizador	%Au
Au/TiO ₂	2.0
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 2.5	2.0
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 5.0	2.1
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 7.5	2.0
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 10	2.1

6.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

En la Fig.8 se encuentran las imágenes de TEM de los 3 catalizadores de oro con soportes preparados por sol-gel calcinados a 300°C. El tamaño promedio de cristal de oro se observó que estaban en un intervalo de 8-3 nm. En estas micrografías se observa a las partículas de Au, como pequeños puntos claros que contrastan sobre la superficie del soporte TiO₂ y TiO₂-CeO₂, estas están homogéneamente dispersas y presentan una forma esférica uniforme.

En la Fig.9, se muestran los histogramas de la distribución del tamaño de partícula de Au, estos presentan distribuciones monomodales y el tamaño de partícula disminuye, conforme se incrementa el contenido de CeO₂, debido probablemente a un incremento en el área específica de los soportes sol-gel.

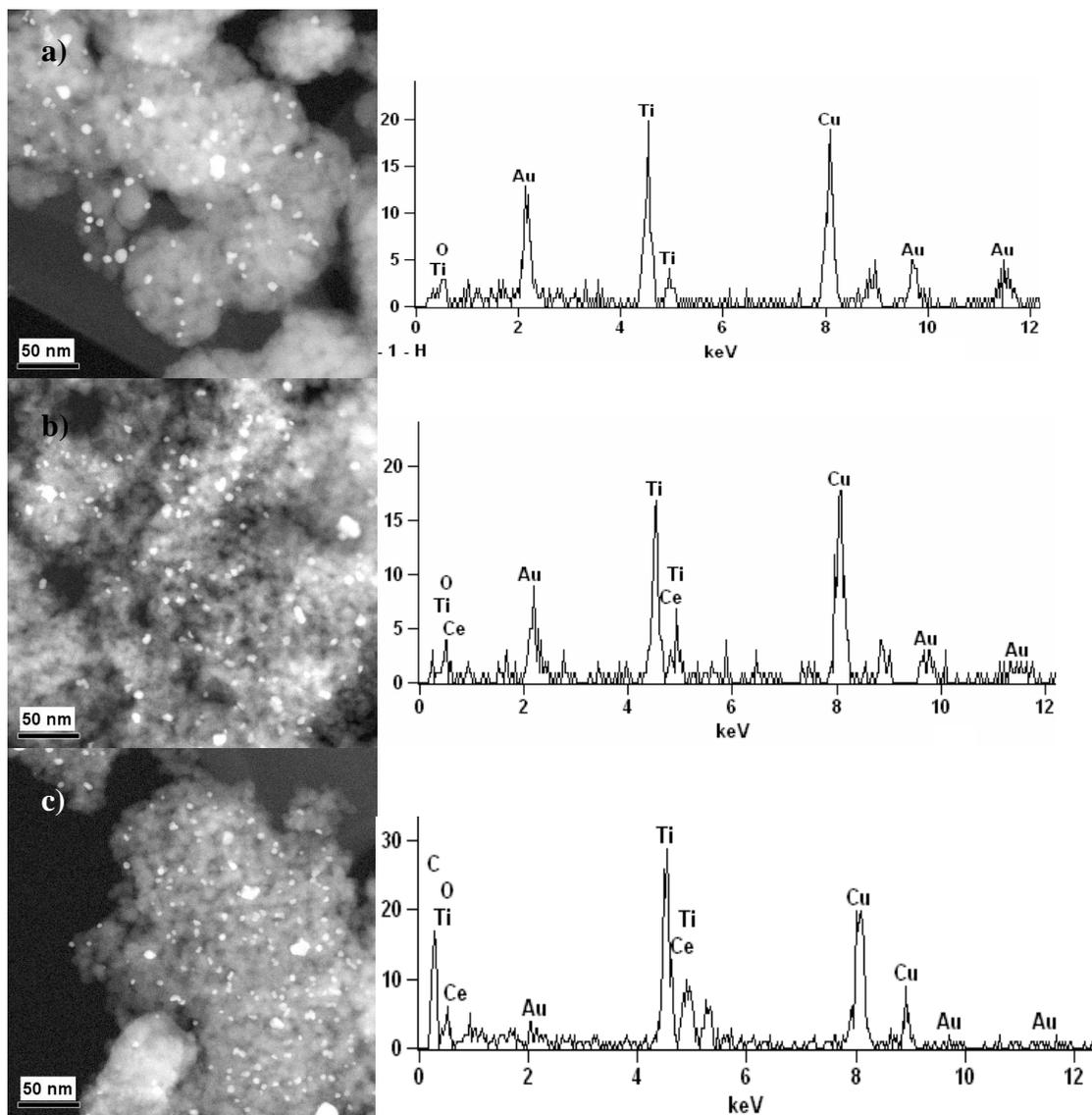


Fig.8 Micrografías de TEM y EDS para catalizadores: a) Au/TiO₂ b) Au/TiO₂-CeO₂-5.0 c) Au/TiO₂-CeO₂-10 con soportes preparados por sol gel sol-gel.

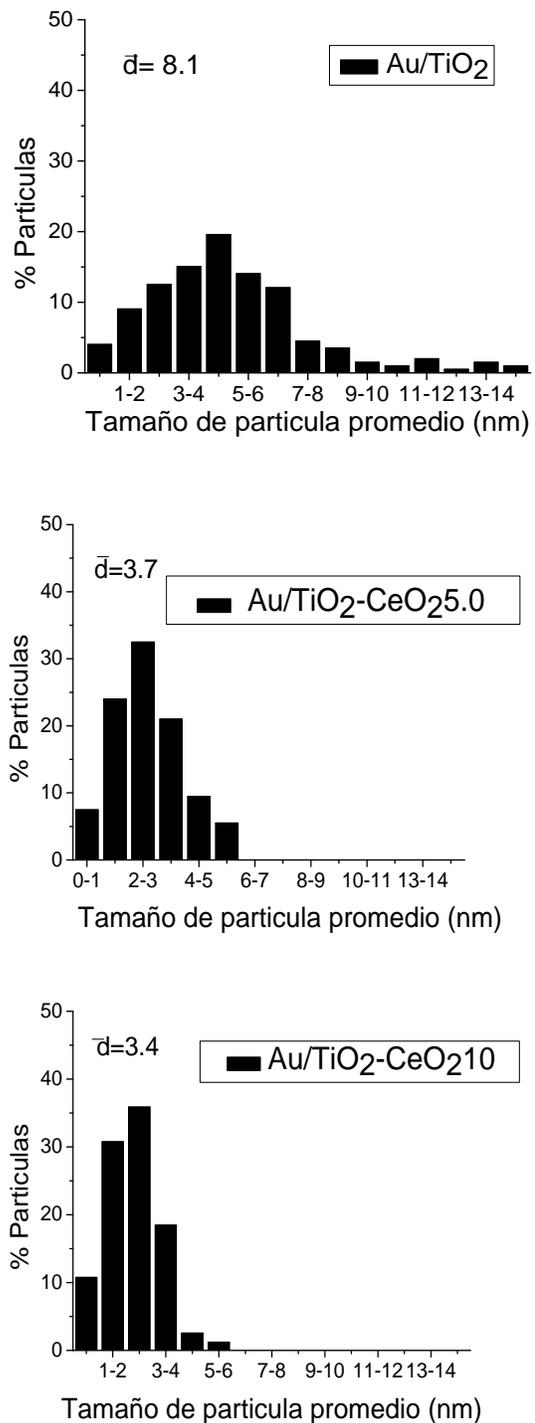


Fig.9 Distribución del tamaño de partícula de Au determinado por TEM para catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ sol-gel.

6.2.3 Desorción a Temperatura Programada de CO.

En cuanto al TPD-CO los resultados se encuentran reportados en la Tabla.3. Los perfiles de desorción de CO se muestran en la Fig.10, estos se realizaron tanto en los catalizadores como en los soportes, ya que al momento de hacer los cálculos había una sobre estimación en el cálculo de la dispersión, para evitar esto restamos el área bajo la curva obtenida de los perfiles de desorción de CO del catalizador y el área correspondiente a la desorción del soporte, de esta manera calcular el porcentaje de dispersión para los 5 catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por sol-gel, estos van de 15-51 por ciento. El tamaño de partícula promedio de oro obtenido por esta técnica fue de 8.0-3.2nm.

Tabla. 3 Tamaño de partícula promedio y % de Dispersión.

Catalizador	TEM ^a (nm)	%D ^b , ϕ	%D ^c , ϕ
Au/TiO ₂	8.1	18 8.0nm	15 11nm
Au/TiO ₂ -Ce2.5	5.5	28 5.8nm	23 5.5nm
Au/TiO ₂ -Ce5.0	3.8	42 4.2nm	44 4.0nm
Au/TiO ₂ -Ce7.5	3.7	49 3.3nm	45 3.7nm
Au/TiO ₂ -Ce10	3.4	56 3.2nm	51 3.3nm

a) Diámetro de partícula promedio, obtenido por TEM.

b) Por ciento de dispersión, TPD- CO.

c) Por ciento de dispersión, TPD-H₂.

d) ϕ Tamaño de partícula (nm).

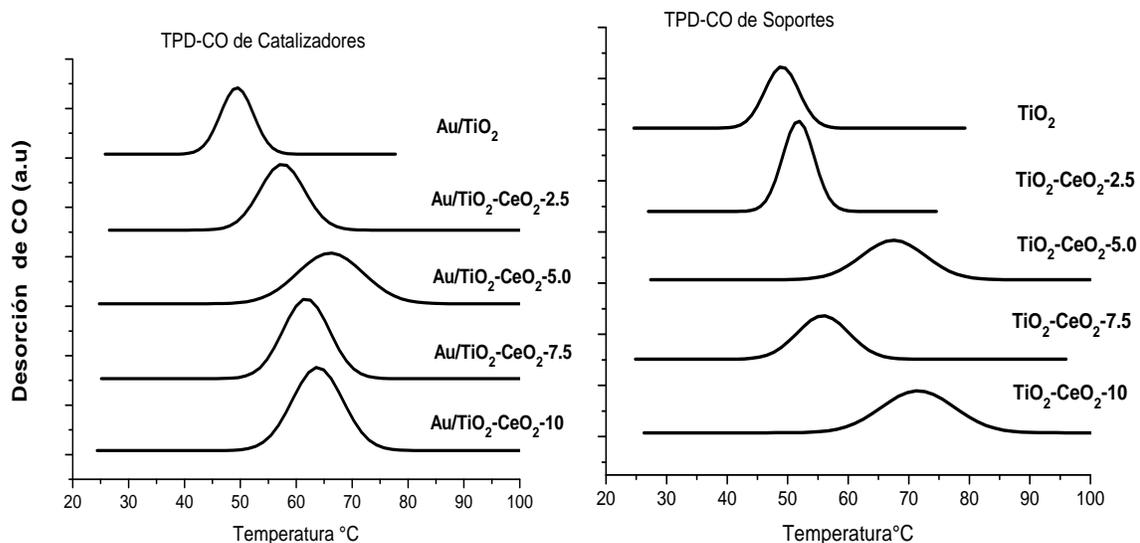


Fig.10 TPD-CO de Catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ preparados por DP con soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por sol-gel.

6.2.4 Desorción a Temperatura Programada de H₂.

Adicionalmente se realizaron los TPD-H₂ y los perfiles de desorción se muestran en la Fig.11. Los resultados de TPD-CO y TPD-H₂ coinciden de manera adecuada con los obtenidos por microscopia, por lo que pueden considerarse como técnicas alternativas para obtener el por ciento de dispersión y tamaño de partícula para catalizadores conteniendo Au como metal activo (Tabla.3).

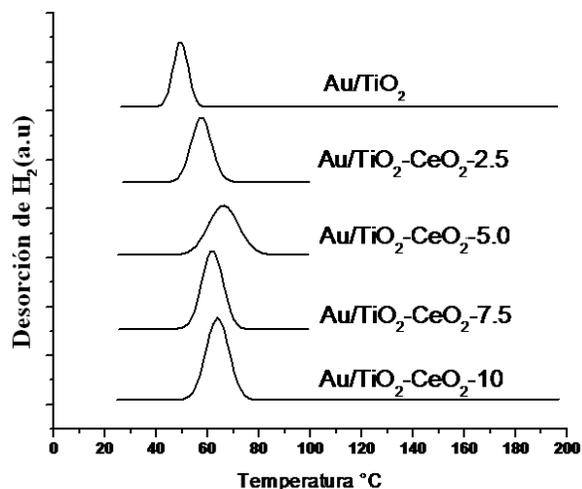


Fig.11 TPD-H₂ de Catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ preparados por DP con soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por sol-gel.

6.2.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.

La de energía enlace (BE=binding energy) así como las relaciones atómicas de Au, Ti y Ce se reporta en las Tablas.4 y Fig.12 para los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con en soportes preparados por sol-gel. La abundancia relativa de las especies oxidadas y reducidas de Au^{0,&+} y Ce^{3+,4+}, se calcularon a partir del área bajo la curva de los picos respectivos de los espectros de XPS para los diferentes catalizadores.

La energía de enlace para el nivel Au4f_{7/2} están entre 83.8-84.0eV para Au⁰ y 85,7eV para Au⁺, lo que muestra que en los catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes por sol gel, el Au, está presente tanto como oro en estado reducido y en estado oxidado, en proporciones que están comprendidos entre 74 a 87 por ciento

El método de preparación mediante el uso de urea como agente precipitante favorece la presencia del Au en estado reducido en ambos soportes, preparados por sol-gel e impregnación. La presencia de oro oxidado se debe probablemente al hecho de que los espectros de XPS fueron obtenidos sin tratamiento térmico previo, y por lo tanto, se espera la formación de Au₂O₃ que preferentemente ocurre en la superficie de las nanopartículas de oro cuando estas son expuestas al medio ambiente.

Tabla. 4 Energías de enlace para Au4f_{7/2} y relaciones atómicas de Au, Ti y Ce para catalizadores con soportes preparados por sol-gel

Catalizadores	Ti 2p _{3/2}	Au 4f	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Au/Ti at	Ce/Ti at
Au/TiO ₂	458.6	83.8 (87) 85.6 (13)	-	0.026	-
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 2.5	458.6	83.9 (77) 85.7 (23)	Ce ⁴⁺ (51) Ce ³⁺ (49)	0.031	0.015
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 5.0	458.5	83.9 (85) 85.6 (15)	Ce ⁴⁺ (52) Ce ³⁺ (48)	0.025	0.024
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 7.5	458.5	83.8 (74) 85.6 (26)	Ce ⁴⁺ (49) Ce ³⁺ (51)	0.018	0.041
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 10	458.5	84.0 (83) 85.6 (17)	Ce ⁴⁺ (60) Ce ³⁺ (40)	0.017	0.063

La relación de Au/Ti se encuentra reportada en la Tabla.4, para los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por sol-gel, esta relación (Au/Ti), tiene una tendencia a disminuir conforme aumenta el contenido de CeO₂, lo que indica una mayor concentración de CeO₂ en la superficie de TiO₂, que se confirma con la relación Ce/Ti, la cual incrementa con el contenido de CeO₂.

En la Tabla.4, se reportan las energías de enlace para el TiO₂, se puede ver que los valores se encuentran entre 458.6-458.5 eV en esta serie de catalizadores, lo que indica que no existe modificación por el efecto del contenido de CeO₂, método de preparación del soportes ni la presencia de Au.

La energía de enlace también se determino para el nivel Ce3d_{5/2} Tabla.4 y Fig.12, esta se encuentra en la región 870-920eV. El área bajo la curva de los espectros de XPS, para los catalizadores Au/TiO₂-CeO₂, mostraron la presencia de Ce⁴⁺ (916,15eV) así como Ce³⁺ (881.9-886.2eV). La abundancia relativa calculada a partir de estos espectros, mostraron que las especies Ce⁴⁺ oxidado y Ce³⁺ reducido se encuentran aproximadamente de 40-60 por ciento.

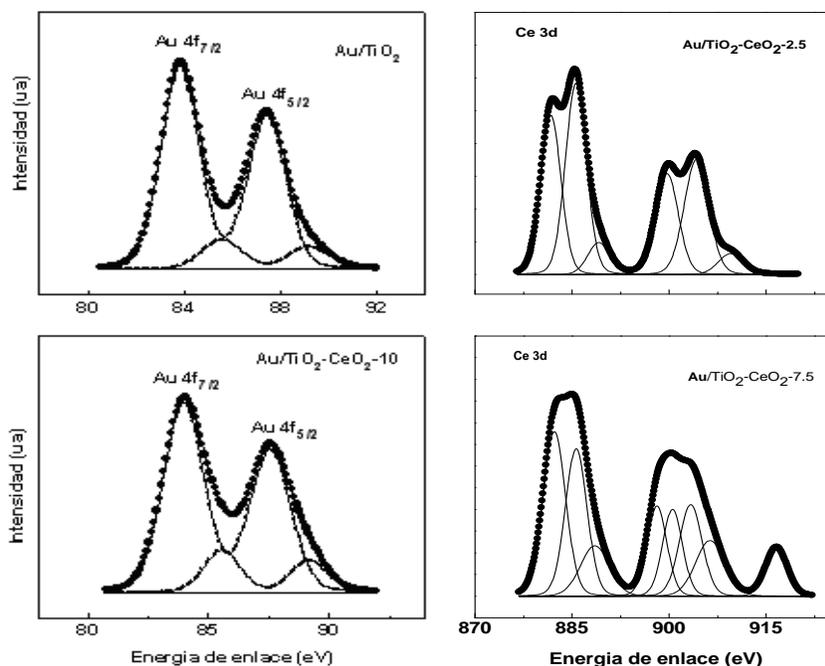


Fig. 12 Perfiles de XPS para catalizadores de Au con soportes sol-gel

Capítulo 7
Resultados y discusión

Caracterización de

Catalizadores de Oro con

Soportes Preparados por el

Método Impregnación

7.0 Caracterización de Catalizadores de Oro con Soportes Preparados por el Método de Impregnación.

7.1 Caracterización Soportes Preparados por el Método de Impregnación.

7.1.2 Adsorción/Desorción de Nitrógeno.

Los resultados para el soporte de TiO₂ Degussa P₂₅ (D_{P25}) y los soportes TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación se presentan en la Tabla.5. Se puede observar, que en estos soportes no ocurre alguna modificación importante tanto en el área, así como para el diámetro de poro, por la adición del CeO₂, ya que estos permanecen constantes. Solo cuando el contenido de CeO₂ es 10 por ciento, se observa una ligera modificación en el área. Esto debido probablemente que el CeO₂ está casi en su totalidad en la superficie del TiO₂.

Tabla.5 Áreas Específicas BET, Diámetro de Poro promedio para los soportes con TiO₂ (D_{P25}) y TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación.

Soportes TiO ₂ (D _{P25})	Diámetro de poro (Å)	Área (m ² /g)
TiO ₂	20.0	58.0
TiO ₂ -CeO ₂ 2.5	21.3	56.0
TiO ₂ -CeO ₂ 5.0	21.0	67.0
TiO ₂ -CeO ₂ 7.5	21.1	63.0
TiO ₂ -CeO ₂ 10	21.1	51.0

En la Fig.13, se presentan las isotermas de adsorción-desorción para los soportes TiO₂D_{P25} y TiO₂.CeO₂-10, preparados por el método de impregnación. Se puede observar en la fig.3 a, que corresponde al TiO₂D_{P25}, a un volumen de adsorción de gas es de 23cc/g, para el TiO₂.CeO₂-10 (fig3b), el volumen se incrementa hasta 75cc/g. Sin embargo este volumen de gas adsorbido es mucho menor comparado con los materiales preparados por sol-gel, además, las histéresis de la desorción son más estrechas. Esto debido, a que el CeO₂, está en la superficie del TiO₂, bloqueando los poros y no ingresando dentro de la estructura del TiO₂. Lo cual justifica, que el área superficial y el diámetro de poro, no se incrementen,

sino que permanezcan constantes, además por el tamaño del diámetro de poro, estos materiales serían considerados como microporosos.

Por otro lado estos soportes presentaron isothermas características del tipo III, como se observa en la Fig.13, las cuales, ocurren cuando la interacción entre el adsorbato y adsorbente es baja. Sin embargo, se puede observar, que el tipo de lazo de histéresis, en la figura 13a, corresponden al tipo A, donde la forma de los poros es cilíndrica y abierta en los extremos. En la fig.13b, el tipo de lazo de histéresis, sería del tipo E, característico de los poros con cuello de botella.

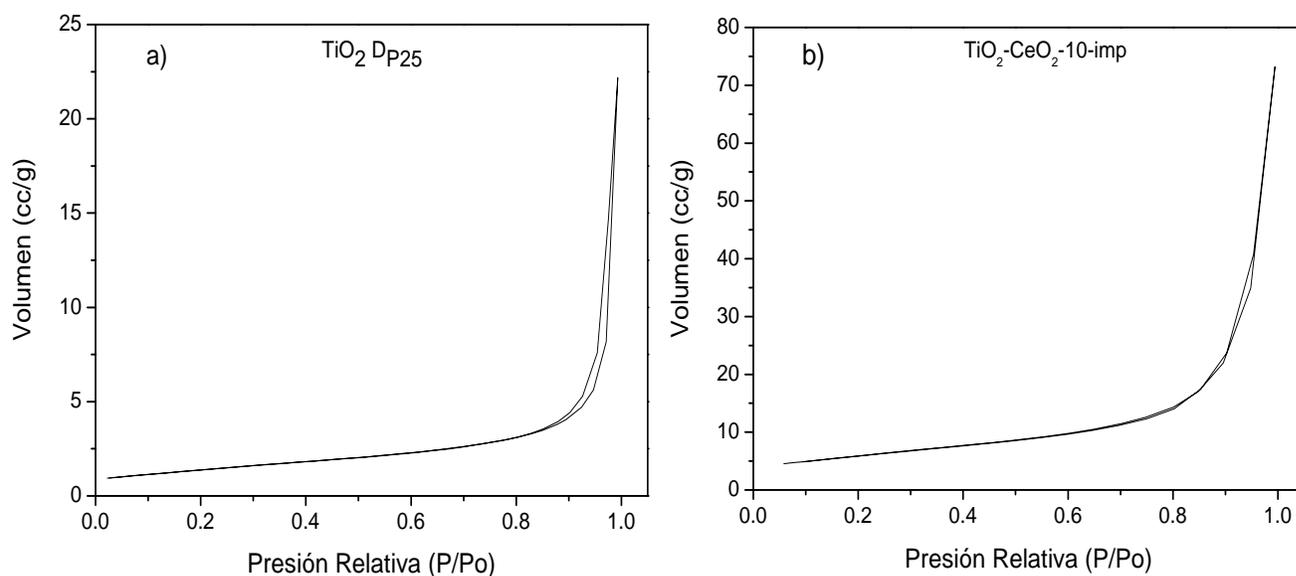


Fig.13 Isothermas de adsorción-desorción para los soportes: a) TiO₂DP₂₅ y b) TiO₂-CeO₂-10, preparados por el método de impregnación.

7.1.2 Difracción de Rayos-X (XRD).

En la Fig.14, se presentan los patrones de difracción para los catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ (2.5, 5, 7.5 y 10 por ciento en peso), con soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación. Los catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ muestran tanto la presencia de picos en un ángulo 2 Θ = 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 62.35, 70.12, 76.35 atribuidos a la fase anatasa, como picos en 2 Θ = 27.45, 36.03, 41.23, 44.00, 54.52, 56.95 y 64.01, asociados a la fase rutilo. Los catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ también, muestran picos en un ángulo 2 Θ = 28.57, 33.10, 47.53, 56.38 asociados a la fase Cerianita (CeO₂) que se encuentra en un empaquetamiento cúbico. Adicionalmente, se obtuvieron los difractogramas para estos mismos catalizadores en un intervalo 2 Θ de 32°-54° para tratar de ampliar los picos correspondientes al Au⁰ en un ángulo 2 Θ = 38.18 y 44.39 asignados a los planos (111) y (200). Los resultados mostraron la presencia de estos picos lo que nos indica que las partículas de oro probablemente presentan tamaños mayores a 10nm, debido a un efecto de área del soporte (Fig.15).

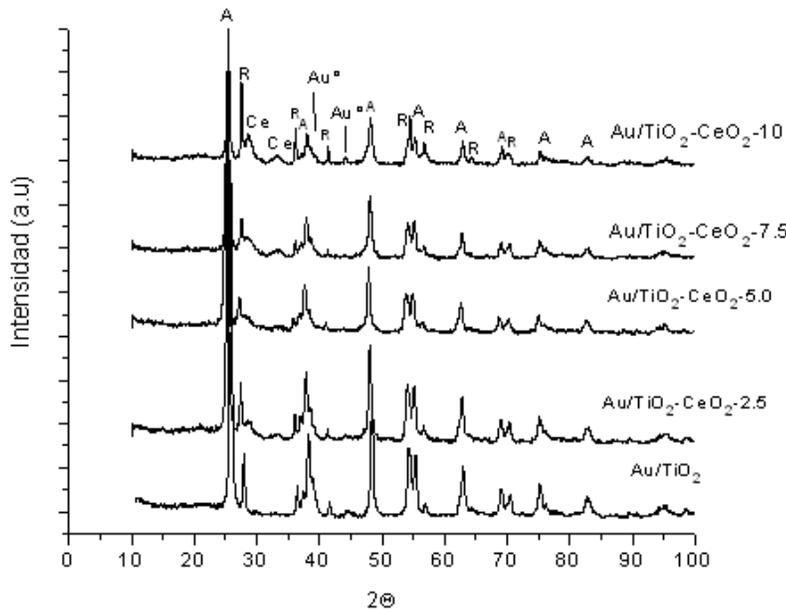


Fig.14 Difractogramas de los Catalizadores de Au/ TiO₂ y Au/TiO₂-Ce O₂ preparados por el método DP con soportes preparados por impregnación.

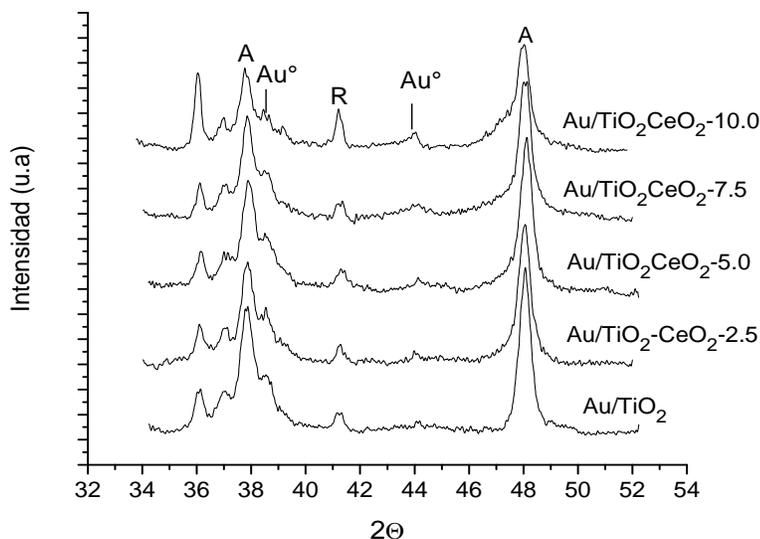


Fig.15 Difractogramas de los Catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂ -CeO₂ preparados por el método DP con soportes impregnados

7.1.3 Espectroscopia Raman

En los soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ que se prepararon por el método de impregnación se observan picos que corresponde a la fase anatasa 392-399 cm⁻¹, además de otro pico en 444cm⁻¹, este se va incrementando conforme aumenta el contenido de CeO₂ y corresponde a la fase rutilo (Fig.16). Por otro lado aparece un hombro alrededor a en 600cm⁻¹, que también corresponde a esta misma fase. Sin embargo no se observan desplazamientos en los espectros de Raman, lo cual quiere decir que el CeO₂ no se integra dentro de la estructura del TiO₂.

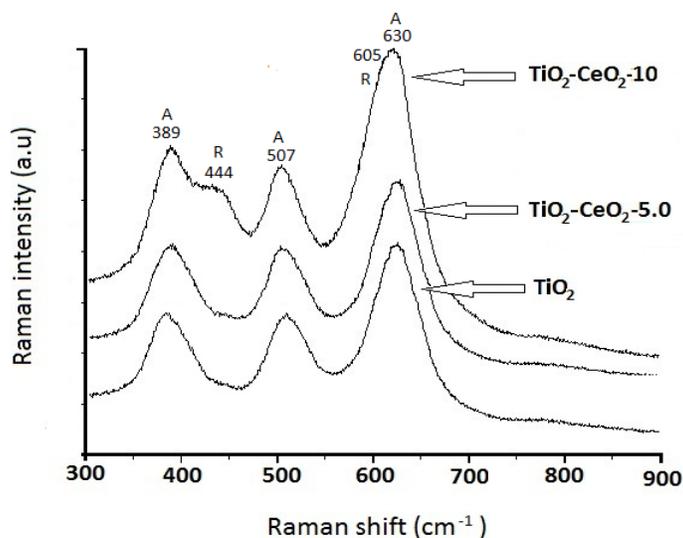


Fig.16 Espectros de Raman para soportes TiO₂, TiO₂-CeO₂-5.0, y TiO₂-CeO₂-10 preparados por impregnación

7.2 Caracterización de Catalizadores Preparados por el Método de Impregnación.

7.2.1 Espectrofotometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP).

Los contenidos metálicos de Au para los catalizadores con soportes preparados por impregnación, se encuentran en la Tabla.6. Estos fueron determinados por espectrofotometría de emisión de atómica de plasma acoplado por inducción (ICP). Como se puede observar los valores se encuentran dentro del intervalo esperado 2 por ciento en peso.

Tabla.6 Contenido metálico de Au con soportes impregnados

Catalizador	%Au
Au/TiO ₂	1.4
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 2.5	2.4
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 5.0	2.1
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 7.5	2.0
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 10	2.0

7.2.2 Desorción a Temperatura Programada de CO

En la Tabla.7, se reportan los valores del porcentaje de dispersión y tamaño de partícula de oro para los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes impregnados, estos fueron calculados a partir de área bajo la curva, de los perfiles de desorción de CO (Fig.17). Los valores del por ciento de dispersión están en un intervalo que va de 3.3-1.5 por ciento, cuando los valores del porcentaje de dispersión son bajos, nos indica, que el tamaño de partícula es grande. El tamaño de partícula esta en un intervalo de 35nm-77nm. Esto se debe probablemente, a que los soportes tienen menos área específica, que los soportes preparados por el método sol-gel. Además, estos tienen mayor cantidad de CeO₂ en la superficie del soporte, disminuyendo así, la cantidad de sitios en donde se puede depositar el Au.

Tabla. 7 Tamaño de partícula promedio y % de Dispersión.

Catalizador	%D ^a , ϕ	%D ^b , ϕ
Au/TiO ₂	3.3 35nm	2.7 42nm
Au/TiO ₂ -Ce2.5	1.7 69nm	1.7 68nm
Au/TiO ₂ -Ce5.0	1.7 70nm	1.7 67nm
Au/TiO ₂ -Ce7.5	1.6 73nm	1.6 73nm
Au/TiO ₂ -Ce10	1.5 77nm	1.5 76nm

- a) Por ciento de dispersión, con TPD-CO
- b) Por ciento de dispersión, con TPD-H₂
- c) ϕ Tamaño de partícula (nm).

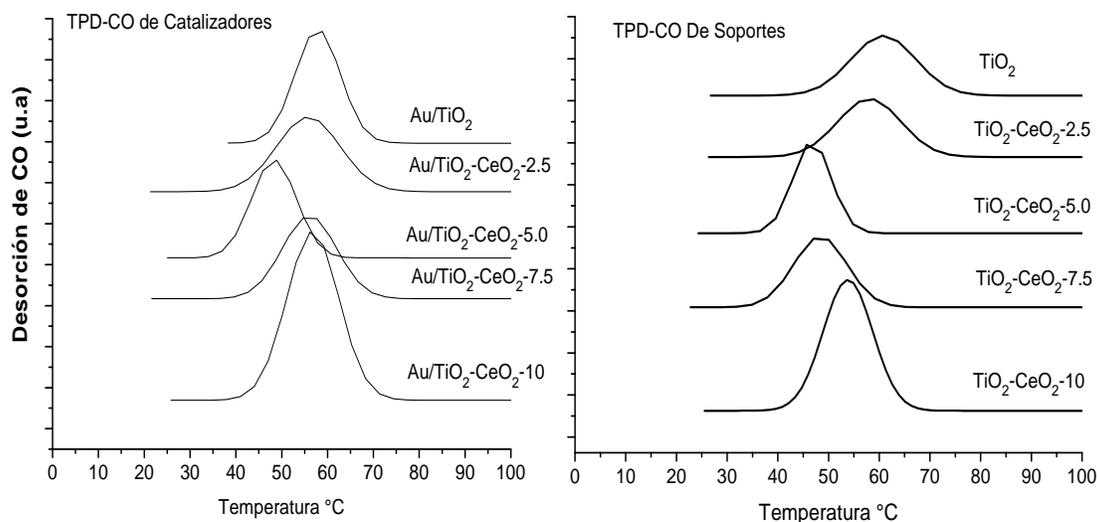


Fig.17 TPD-CO de Catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ preparados por DP con soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación.

7.2.3 Desorción a Temperatura Programada de H₂

En Tabla.7, se presentan los valores del por ciento de dispersión y tamaño de partícula de oro para los catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes impregnados, obtenidos a partir de las áreas bajo la curva de los perfiles de desorción a temperatura programada de H₂ (Fig.18). Los valores del porcentaje de dispersión metálica de oro, están en un intervalo de 2.7-1.5 por ciento. El tamaño de partícula promedio de oro obtenido por esta técnica esta en un intervalo de 42-76nm.

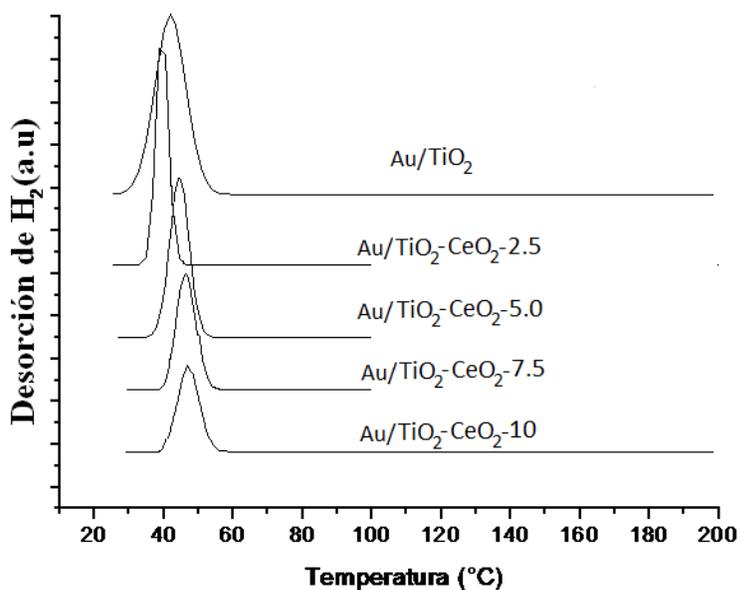


Fig.18 TPD-H₂ de Catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ preparados por DP con soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación.

7.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.

La de energía enlace (BE=binding energy) así como las relaciones atómicas de Au, Ti y Ce, para los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por impregnación se reporta en la Tabla.8. La abundancia relativa de las especies oxidadas y reducidas de Au^{0, &+} y Ce^{3+, 4+} se calcularon a partir del área bajo la curva de los picos respectivos de los espectros de XPS para los diferentes catalizadores (Fig.19).

En el caso de los catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por impregnación, se observa que las energías de enlace para el nivel Au4f_{7/2}, están entre 84-83.8eV, para la especie Au⁰ y entre 85.6-85.7eV para la especie oxidada, con una abundancia relativa de 93-81 por ciento y 19-17 por ciento para las especies reducida y oxidada respectivamente.

En esta serie de catalizadores de Au con soportes preparados por impregnación se observa que la relación Au/Ti, tiende a aumentar con el contenido de CeO₂, del igual manera la relación Ce/Ti incrementa con el contenido de cerio. Esto indica que el tamaño de partícula de Au, incrementa con el contenido de cerio que se encuentra en la superficie del TiO₂ (Tabla.8).

La energía de enlace también se determino para esta series de catalizadores para el nivel Ce3d_{5/2} (Tabla.8 y Fig.19), esta se encuentra en la región 870-920eV. En esta serie de catalizadores el área bajo la curva de los espectros de XPS mostró que las especies de Ce⁴⁺ aumentan ligeramente conforme se incrementa el contenido de CeO₂.

Tabla. 8 Energías de enlace para Au4f_{7/2} y relaciones atómicas de Au, Ti y Ce para catalizadores con soportes comerciales preparados por impregnación

Catalizadores	Ti 2p _{3/2}	Au 4f _{7/2}	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Au/Ti at	Ce/Ti at
Au/TiO ₂	458.6	83.8 (89) 85.6 (11)	-	0.014	-
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 2.5	458.6	83.9 (91) 85.7 (09)	Ce ⁴⁺ (42) Ce ³⁺ (58)	0.030	0.125
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 5.0	458.5	83.9 (81) 85.6 (19)	Ce ⁴⁺ (40) Ce ³⁺ (60)	0.031	0.135
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 7.5	458.5	83.8 (93) 85.6 (07)	Ce ⁴⁺ (45) Ce ³⁺ (55)	0.032	0.160
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 10	458.5	84.0 (92) 85.6 (08)	Ce ⁴⁺ (51) Ce ³⁺ (49)	0.037	0.198

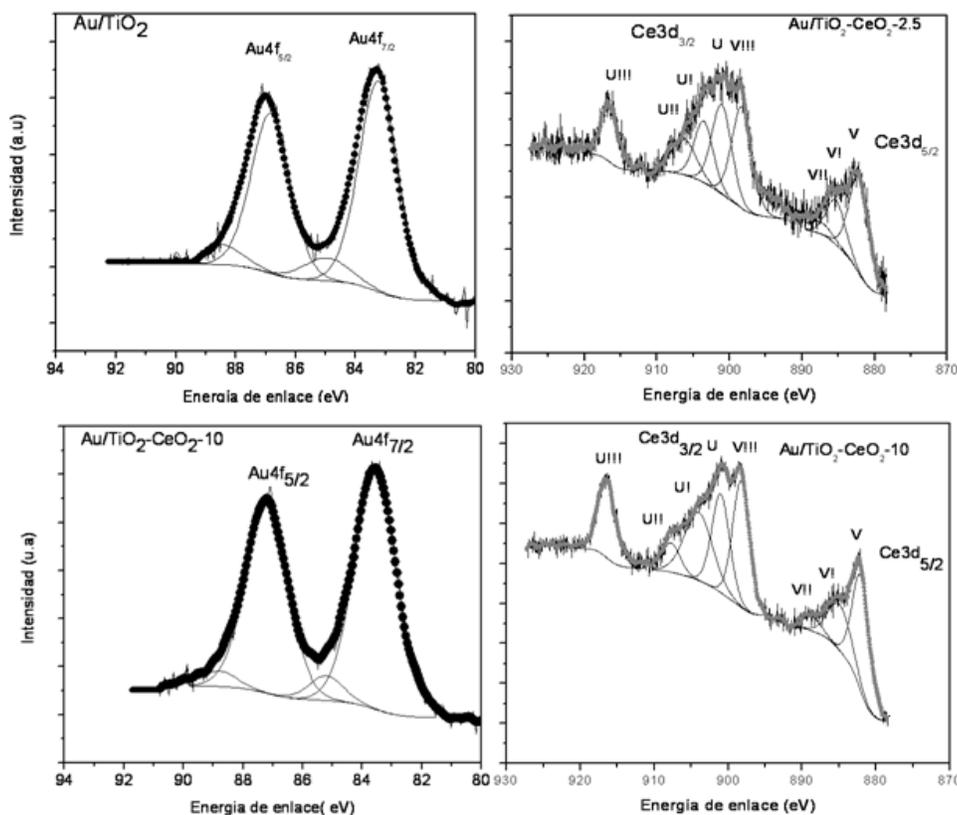


Fig. 19 espectros de XPS para catalizadores de Au con soportes impregnados

Capítulo 8

Resultados y discusión

Oxidación Catalítica en Fase líquida de Metil-terbutil-eter (MTBE)

8.0 Oxidación Catalítica en Fase líquida de Metil-terbutil-eter (MTBE)

En la Tabla.9 se muestran los resultados del X_{MTBE} (% de conversión), X_{TOC} (% carbón orgánico total) y X_{COD} (% demanda química de oxígeno) obtenidos en la reacción de oxidación catalítica en fase líquida del MTBE. La reacción se realizó en un reactor Parr de 300mL, que contenía 150ml de una solución acuosa con una concentración de 1000ppm del sustrato, el tiempo de reacción fue de 1h, la temperatura fue de 100°C, con una presión de O_2 de 10bar, además de 150mg de catalizador de oro preparados por el método de depósito-precipitación (DP), soportados en TiO_2-CeO_2 preparados por el método sol-gel.

Tabla 9. Conversiones para la oxidación catalítica de MTBE después de 1h de reacción en catalizadores de Au/TiO_2-CeO_2 con soportes sol-gel

Catalizador con soportes sol-gel	TPD-CO nm	%X TOC	%X COD	%X MTBE	%Select CO_2	Velocidad de reacción (mgCarbon/gcat*min)
Sin catalizador	-	14	16	18	77	12.34
Au/ TiO_2	8.1	43	46	53	81	37.93
Au/ TiO_2-CeO_2 2.5	5.8	47	49	54	87	43.22
Au/ TiO_2-CeO_2 5.0	4.2	50	51	56	89	43.97
Au/ TiO_2-CeO_2 7.5	3.3	51	53	56	91	44.53
Au/ TiO_2-CeO_2 10	3.2	53	55	57	93	38.41

Cuando la reacción es llevada a cabo en ausencia de catalizador presenta valores de X_{COD} y X_{TOC} de 16 y 14% respectivamente, los cuales son bajos comparados cuando la reacción se esta en presencia de catalizador, como se muestra en la Tabla 9. Los valores de X_{TOC} van de 43% hasta un 53%, en función del incremento de CeO_2 en el catalizador. En cuanto al X_{COD} van de 46% a 55 % y para la conversión X_{MTBE} estos van de 53% a 57%.

Con estos resultados, podemos observar que cuando X_{COD} es inferior a la conversión de X_{MTBE} es debido probablemente a la presencia de los productos parcialmente oxidados. Cuanto mayor sea la diferencia entre X_{MTBE} y X_{COD} , mayor será la cantidad de estos productos en el líquido efluente. Por otro lado la relación entre el X_{TOC} y X_{MTBE} , da indirectamente la selectividad de dióxido de carbono [51].

En la Fig.20 se muestra la grafica del porciento de carbón orgánico total eliminado X_{TOC} y X_{COD} en función del tiempo, en la reacción de oxidación catalítica de MTBE, en las condiciones mencionadas anteriormente, con catalizadores de Au/TiO_2-CeO_2 , con soportes preparados por sol-gel. Podemos observar que para el catalizador Au/TiO_2 al final de los 60

minutos de reacción se observa, que el orden en su comportamiento catalítico tanto para el X_{TOC} como X_{COD} en la oxidación catalítica de MTBE es el siguiente: $\text{Au/TiO}_2 < \text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2 2.5 < \text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2 5.0 < \text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2 7.5 < \text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2 10$, en donde el tamaño de partícula va disminuyendo conforme aumenta el contenido de óxido de cerio.

Comparando el catalizador Au/TiO_2 con los catalizadores $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$ con soportes sol-gel, los catalizadores conteniendo cerio son más activos que el catalizador de referencia (Au/TiO_2). Este catalizador, presenta un tamaño de partícula mayor (8.1nm) que los catalizadores de Au soportados en óxidos mixtos (5.5-3.4nm).

La selectividad a CO_2 , sigue el mismo comportamiento de los catalizadores $\text{Au/TiO}_2\text{-CeO}_2$, esta aumenta conforme aumenta el contenido de CeO_2 (Tabla.9). Por lo tanto podría considerarse que existe un efecto del tamaño de partícula en la reacción de oxidación de MTBE, siendo las partículas $< 5.5\text{nm}$, más activas que a tamaños de mayores.

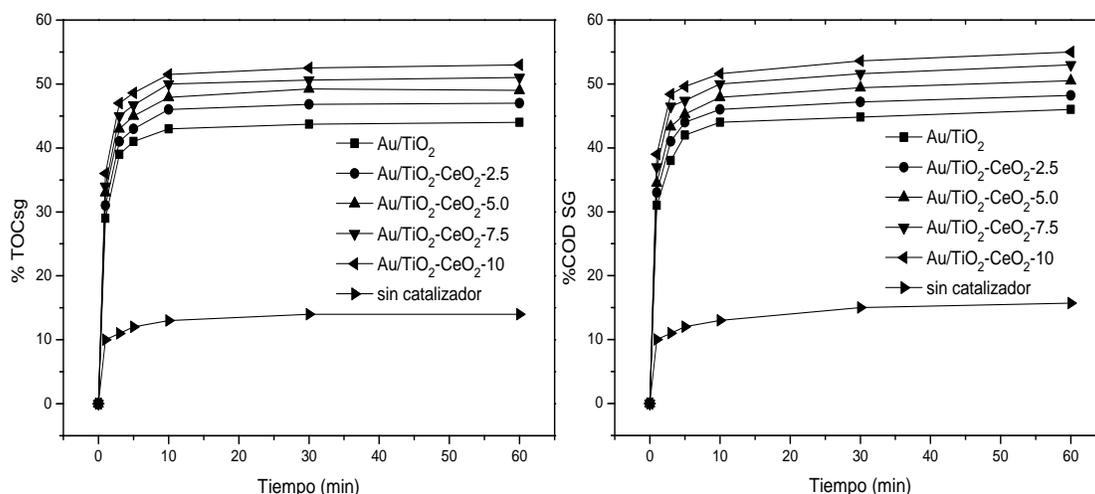


Fig.20 %TOC y COD para catalizadores de Au con soportes sol-gel para la oxidación de MTBE después de una 1h de reacción.

Como se menciona, los soportes preparados por el método sol-gel $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, presentaron un incremento en el área específica, debido a una probable sustitución de cationes Ti^{4+} por Ce^{4+} dentro la estructura del óxido de titanio, ocasionado que el diámetro de poro se abra y por lo tanto el área aumente, mejorando la dispersión de las partículas metálicas de oro. Esto indicaría, que las especies de cerio $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, aumentan su concentración en superficie, conforme aumenta el contenido de CeO_2 en el catalizador, como se puede

observar por medio de XPS (Fig.12). Debido a que el oxido de cerio tiene la capacidad de cambiar su estado de oxidación Ce^{4+}/Ce^{3+} , se considera que este, actúa como una fuente adicional de oxígeno en la oxidación de MTBE. Por otro lado, en el medio de reacción se generan especies reductoras como el $(CH_3)_3C-O-C^*H_2$, O_2^* , OH^* y HO_2^* , que podrían estar favorecidas por la relación de las especies $Au^0/Au^{&+}$ y Ce^{4+}/Ce^{3+} . Es importante remarcar que la cantidad de oxígeno quimisorbido en la superficie del catalizador, también se incrementa por el aumento en la adición de CeO_2 en el mismo, ya que el oxígeno quimisorbido es la especie más activa e importante para la generación de radicales libres en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos, contribuyendo también en una mejora en la selectividad a CO_2 .

Tabla.10 Conversiones para la oxidación catalítica de MTBE en catalizadores de Au/TiO₂-CeO₂ con soportes impregnados

Catalizador con soportes impregnados	TPD-CO ϕ nm	%X TOC	%X COD	%X MTBE	% Select CO ₂	Velocidad de reacción (mgCarbon/gcat*min)
Sin catalizador	-	14	16	18	77	12.88
Au/TiO ₂	35	50	52	58	86	16.25
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 2.5	69	53	55	60	88	16.41
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 5.0	70	57	59	62	91	20.89
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 7.5	73	52	54	55	95	17.68
Au/TiO ₂ -CeO ₂ 10	75	45	46	47	96	15.06

En la Tabla.10 se resumen los resultados X_{MTBE} , X_{TOC} y X_{COD} obtenidos en la reacción de oxidación catalítica de MTBE en las condiciones mencionadas anteriormente para los catalizadores de oro con soportes preparados por impregnación. Podemos observar que la conversión final, X_{MTBE} es de 58% para el catalizador Au/TiO₂, para el Au/TiO₂-CeO₂-2.5 de 60%, mientras que para el catalizador Au/TiO₂-CeO₂-5.0 aumenta ligeramente a 62%. Sin embargo para los catalizadores Au/TiO₂-CeO₂-7.5 y 10 esta disminuye de 55% a 47 %.

El por ciento carbón orgánico total eliminado (X_{TOC}) y la demanda química de oxígeno (X_{COD}) siguen una conducta similar a la anterior, dando el siguiente orden en su comportamiento catalítico Au/TiO₂-CeO₂-10<Au/TiO₂<Au/TiO₂-CeO₂-2.5<Au/TiO₂-CeO₂-5.0< Au/TiO₂-CeO₂-7.5. Este comportamiento catalítico es diferente al que se observa con los catalizadores de Au con soportes sol-gel, en donde X_{TOC} y X_{COD} , mejoraba conforme se aumentaba el contenido de cerio así como también, cuando disminuía el tamaño de la partícula metálica. Esto se puede deber probablemente que los soportes impregnados, presentan menores áreas específicas (Tablas 1-2) que los soportes sol-gel, por lo tanto la adición de óxido de cerio por este método, hace que el CeO₂, este la mayor parte en la superficie del catalizador, formando cúmulos grandes en la superficie del óxido de titanio, evitando que las partículas de oro se dispersen de mejor en el soporte, obteniendo partículas mas grandes (35-75nm) Tabla.10.

En la Fig.21, se muestran los gráficos del porcentaje de carbón orgánico total eliminado (X_{TOC}) y la demanda química de oxígeno, en la de oxidación catalítica de MTBE con catalizadores de oro con soportes impregnados. Tanto el X_{TOC} como el X_{COD} en función del tiempo, tienen comportamientos similares, estos empiezan aumentando conforme aumenta el contenido de CeO_2 , hasta llegar a un contenido de 5% (CeO_2), sin embargo cuando el catalizador tiene 10% (CeO_2) estos valores caen de manera importante.

Con respecto a la selectividad a CO_2 , esta se mejora conforme aumenta el contenido de cerio, ya que este actúa también como un agente oxidante, además, que la cantidad CeO_2 , la mayor parte este en la superficie del catalizador. Por otro lado, en esta serie de catalizadores la cantidad de CeO_2 , es de un orden de magnitud mayor en comparación con los catalizadores con soportes sol-gel (Tablas 7-8).

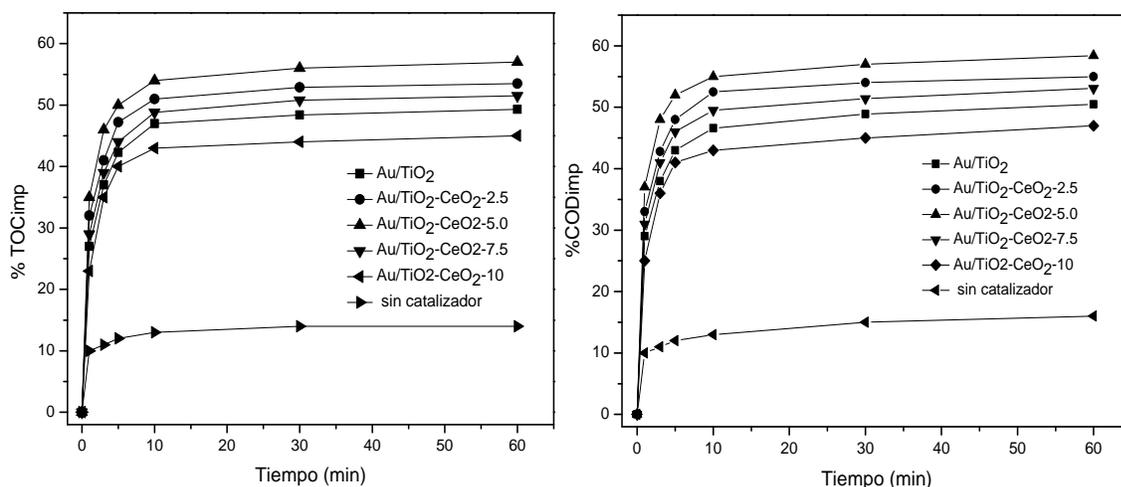


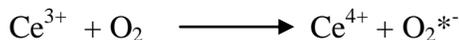
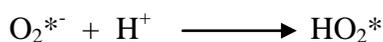
Fig.21 % TOC y % COD para catalizadores de Au con soportes impregnados

En las Tablas.9-10, se presenta los resultados de la velocidad de eliminación del MTBE para los catalizadores de Au/TiO_2 y Au/TiO_2-CeO_2 con soportes sol-gel y soportes impregnados, estos se obtienen de las pendientes obtenidas del porcentaje de eliminación TOC. Los valores de las velocidades fueron, $43.97mgCarbon/gcat*min$ para Au/TiO_2 y $38.41mgCarbon/gcat*min$ para Au/TiO_2-CeO_210 con soportes sol-gel, mientras que los catalizadores de Au/TiO_2 y Au/TiO_2-CeO_210 con soportes impregnados fueron de 16.25 y $15.06mgCarbon/gcat*min$ respectivamente.

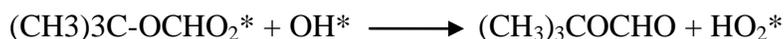
Con estos resultados se puede decir que el método de preparación de los soportes, es importante para la generación de partículas pequeñas de oro, que, como podemos observar son más activas que partículas grandes. Sin embargo, cuando las partículas de oro son pequeñas, son menos selectivas a CO₂ (Tablas 9-10). Además, la selectividad a CO₂ en la degradación del MTBE está relacionada con la cantidad de CeO₂, presente en la superficie catalizador.

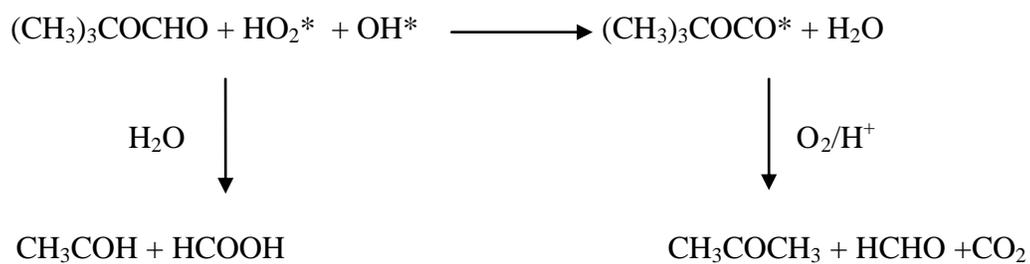
Por otro lado, Shioh-Shyung Lin et al [64-66], proponen que este tipo de reacciones se llevan a cabo por medio de una ruta de degradación en donde se explica por medio de un mecanismo de radicales libres en donde se involucran 3 pasos principales: (1) una reacción iniciación, que incluye todas las reacciones de rupturas unimolecular o bimoleculares, involucrando la formación de los radicales libres con el catalizador, (2) un mecanismo de propagación, donde las reacciones moleculares consideradas se llevan a cabo entre la molécula orgánica activada el O₂, H₂O y H⁺ del medio, mas los diferente tipos de radicales generados, (3) un mecanismo de terminación, que contiene moléculas con la misma fórmula molecular, además de otras especies de radicales libres generadas, que reaccionan con el medio para formar una única especie [89]. A continuación se presenta un esquema probable, en general, que representa la ruta de la oxidación del MTBE vía radicales libres.

Iniciación

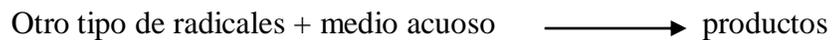
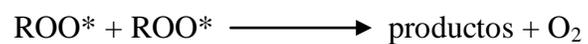
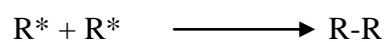


Propagación





Terminación



Capítulo 9
Resultados y discusión

Degradación de ácido

2-4

Diclorofenoxiacético
(2,4-D)

9.0 Degradación de ácido 2-4 Diclorofenoxiacético

La energía de banda prohibida (E_g) de los soportes TiO_2-CeO_2 preparados por los métodos sol-gel e impregnación se estimaron a partir de los espectros de UV Fig.22, teniendo en cuenta que $\alpha(E)=(E-E_g)^{m/2}$, donde $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción de fotón de energía E , y $m=1$ para una transición indirecta entre las bandas [90-93]. Las energías de banda prohibida se calcularon mediante un ajuste lineal de la pendiente a la abscisa y los valores se reportan en las Tablas 11 y 12.

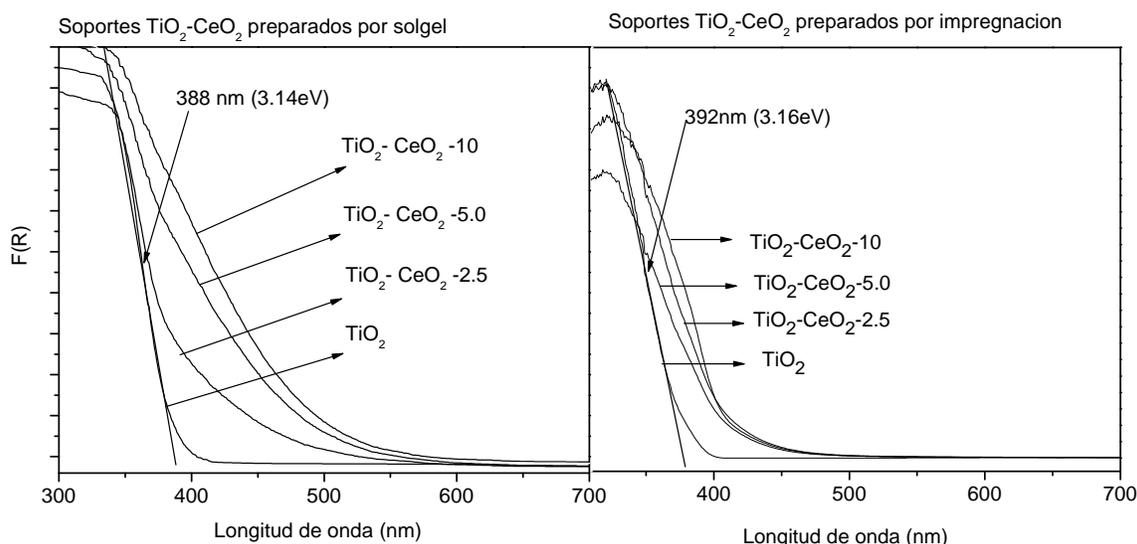


Fig.22 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-VIS de los soportes TiO_2-CeO_2

En la Tabla.11 se observa que para los soportes preparados por el método sol-gel, estas disminuyen de 3.14eV para el TiO_2 a 2.47 eV para el soporte TiO_2-CeO_2-10 . Es evidente que el óxido de cerio modifica las propiedades semiconductoras del TiO_2 . El corrimiento en la absorción en la banda prohibida (E_g), se puede atribuir a la incorporación de cationes Ce^{4+} , que sustituyen a algunos cationes Ti^{4+} . Una muestra de ello sería el perfil de difracción de rayos-x en donde se puede observar que los soportes TiO_2 y TiO_2-CeO_2 solo muestran picos correspondientes a la fase anatasa de óxido de titanio (Fig.5), otro ejemplo, es el incremento en el diámetro de poro en estos soportes.

Tabla.11 Área específica, longitud de onda, energía de banda prohibida, %TOC y constante de velocidad para los soportes TiO₂-CeO₂ preparados por sol-gel.

Soportes Sol-gel	Área específica (m ² g ⁻¹)	λ(nm)	E _g (eV)	%TOC (3h)	K.10 ⁻³ (min ⁻¹)
Fotólisis	-	-	-	34	2.0
TiO ₂	64	388	3.14	60	3.0
TiO ₂ -CeO ₂ -2.5	71	403	3.00	74	3.6
TiO ₂ -CeO ₂ -5.0	117	491	2.50	84	4.4
TiO ₂ -CeO ₂ -10.0	137	502	2.40	68	4.0

Sin embargo para los soportes preparados por el método de impregnación esta disminución en la energía de banda prohibida fue menor, debido a que el CeO₂ está en mayor cantidad en la superficie y no incorporándose dentro de la red estructural del TiO₂. Esto lo podemos corroborar por los espectros de Raman en donde no se observan corrimientos en los principales picos de la anatasa (Fig.16) y el diámetro de poro permanece constante (21Å), los valores de E_g fueron 3.16eV para el TiO₂-P₂₅ y 2.82eV para el TiO₂-CeO₂-10 (Tabla.12).

Tabla.12 Área específica, longitud de onda, energía de banda prohibida, %TOC, %Conversión (fotoactividad) y constante de velocidad para soportes TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación.

Soportes impregnados TiO ₂ P ₂₅	Área específica (m ² g ⁻¹)	λ(nm)	E _g (eV)	%TOC (3h)	%Conversión fotoactividad (3h)	K*10 ⁻³ (min ⁻¹)
Fotólisis	-	-	-	35	-	2.3
TiO ₂	58	392	3.16	64	57	4.2
TiO ₂ -CeO ₂ -2.5	55	420	2.95	68	74	6.9
TiO ₂ -CeO ₂ -5.0	67	440	2.81	75	87	10.1
TiO ₂ -CeO ₂ -10.0	51	438	2.82	71	60	5.8

Por otro lado, los espectros de absorción de reflectancia difusa de los catalizadores Au/TiO₂-CeO₂, con soportes sol gel muestran una banda de absorción ancha en 560nm, que es asignada a la resonancia del plasmón de oro superficial. Kamat y Dawson [94] reportaron que la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas metálicas es sensible al tamaño de partícula, contenido metálico y al ambiente químico.

En la figura.23a se puede observar un máximo en la resonancia de plasmón superficial alrededor de 625 nm para la fotocatalizadores Au/TiO₂-CeO₂-10, Au/TiO₂-CeO₂-5.0 con un tamaño de partícula de Au 3.40 y 3.80nm, respectivamente, y alrededor de 600 nm para los catalizadores Au/TiO₂-CeO₂-2.5 y Au/TiO₂ con tamaño de partícula de 5.5 y Au 8.1nm respectivamente. Por lo tanto, se puede observar un efecto de tamaño de partícula en la resonancia de plasmón superficial de Au [94]. Sin embargo en los catalizadores de Au con soportes impregnados (Fig.23b), se observa un efecto menos marcado ya que en estos catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ no absorbe totalmente la irradiación de la luz UV, debido probablemente, a un mayor tamaño de partícula tamaño de partícula, que es de 35nm para el Au/TiO₂ y de 75nm para Au/TiO₂-CeO₂-10 (Fig.23b).

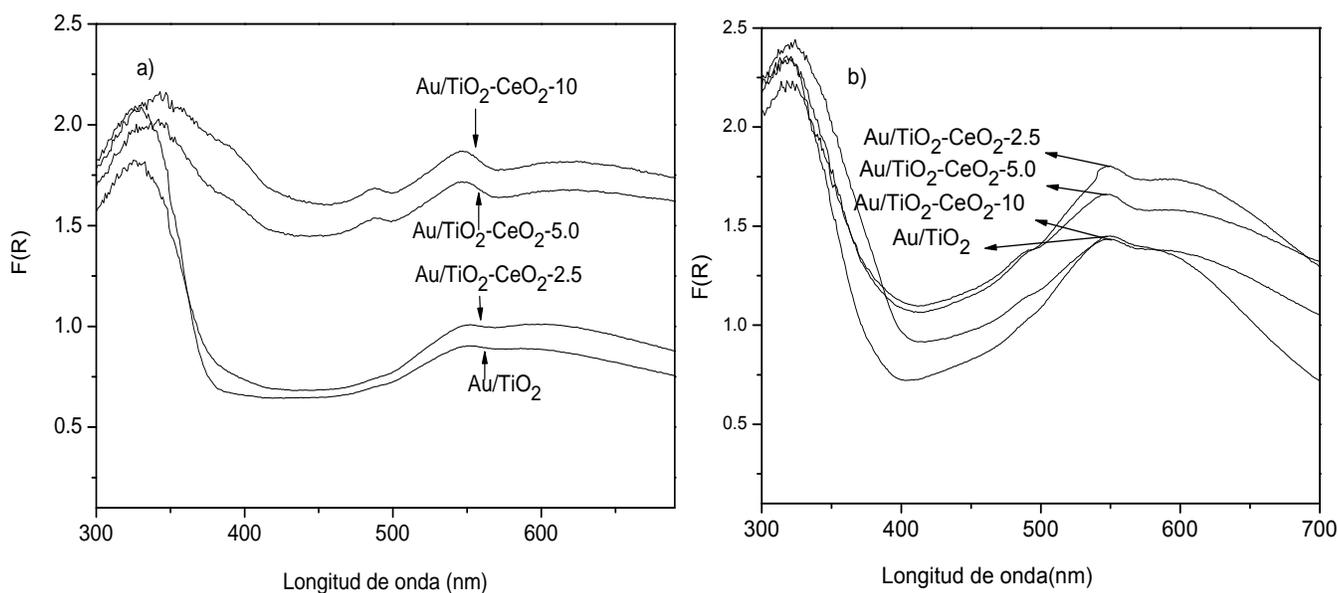


Fig.23 espectros de UV-VIS: a) Catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes sol-gel y b) Catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes impregnados

Las actividades de los soportes preparados por ambos métodos, además de los catalizadores de Au/TiO₂-CeO₂ con soportes sol-gel, así como, impregnados, fueron evaluados en la fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) a una concentración de 17.6ppm y a temperatura ambiente. La fotodegradación del reactivo fue seguida por la banda de absorción en el UV a 282nm por 3h. Los resultados de esta reacción en función del tiempo se encuentran representados en las Fig.24-29 y en las Tablas 11-14. De los datos de las curvas

de absorción de UV, se calculó la constante velocidad, K por el método integral para una reacción irreversible monomolecular de pseudo-primer orden:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A$$

Integrando la ecuación anterior, el cálculo para la constante de velocidad es:

$$\ln\left[\frac{C_A}{C_{A0}}\right] = -kt$$

Donde C_A es la concentración en el tiempo t y C_{A0} es la concentración inicial.

Para los soportes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por el método sol-gel, se obtuvo una linealidad aceptable mediante la aplicación de la ecuación cinética de pseudo-primer orden. Los valores calculados de las pendientes se muestran en la Tabla. 11. Los resultados mostraron un máximo en la constante de velocidad para la muestra con $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-5.0}$ ($k = 4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Uno de los resultados importantes relacionados con las modificaciones de las propiedades físico-químicas del dióxido de titanio en el óxido-mixto $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ se muestra en esta misma Tabla.11, es que la variación en la energía de banda prohibida (E_g), está en función del contenido de cerio (Fig.22), debido a que esta disminuye en los sólidos con el mayor contenido de cerio ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-10}$, 2.47eV) logrando un abatimiento de 60 por ciento para el TiO_2 hasta un 84 por ciento (TOC) para el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-5.0}$.

Para los soportes preparados por el método de impregnación las constantes de velocidad están reportadas en la Tabla.12, también se puede observar una linealidad aceptable aplicando una ecuación cinética de pseudoprimer orden (Fig.24).

Los valores van de $k = 4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$, estos van aumentando ligeramente hasta $k = 10.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-5.0}$ y disminuye en altos contenidos de CeO_2 ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-10}$, $k = 5.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Sin embargo se observa un ligero aumento en la constante de velocidad en la fotodegradación del 2,4-D, cuando la reacción se realizó con soportes preparados por impregnación. Esto debido, a que existe más CeO_2 en la superficie de TiO_2 .

La fotoactividad para los soportes TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ impregnados fue de 57-87 por ciento de conversión, los valores se obtuvieron a partir de las curvas de UV-VIS, alcanzando un abatimiento (%TOC) del 64 al por ciento con el soporte $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-5.0}$ Tabla.12, (Fig.25).

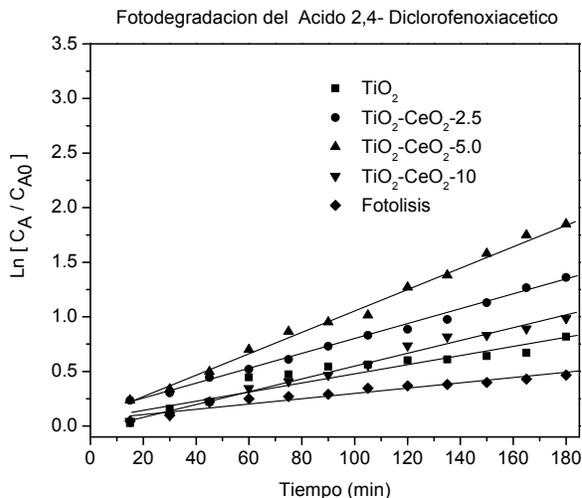


Fig.24 constante de velocidad para la fotodegradación de Ácido diclorofenoxiacético con soportes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ impregnados

Por otro lado el CeO_2 desempeña un papel importante en las propiedades fotocatalíticas de estos materiales preparados por ambos métodos ya que las especies de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, actúan como una captador de electrones excitados de la molécula orgánica en donde los electrones atrapados por los cationes Ce^{4+} , se transfieren al O_2 por medio de la reacción redox $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ y $\text{Ce}^{3+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \cdot\text{O}_2$, donde las especie $\cdot\text{O}_2$ y $\cdot\text{OH}$ juegan un papel determinante en el proceso global de la oxidación de la molécula orgánica [95].

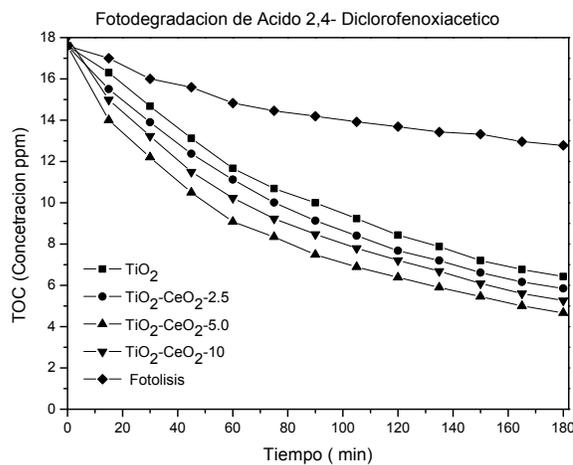


Fig.25 degradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético con soportes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ impregnados seguido por TOC.

Para los catalizadores de Au/TiO₂-CeO₂ con soporte preparados por los métodos sol-gel e impregnación, los valores de las constantes de velocidad, el abatimiento TOC del 2,4-D así como el porcentaje de conversión (fotoactividad) se muestran en las Tablas 13-14 y las Fig. 26-29.

Tabla.13 Tamaño de partícula por TPD-CO, %TOC, fotoactividad y constante de velocidad para Catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por sol-gel.

Catalizadores con soportes sol-gel	TPD-CO (nm) ϕ	%TOC 3h	%Conversión (fotoactividad) 3h	K*10 ⁻³ (min ⁻¹)
Fotolisis	-	34	-	2.0
Au/TiO ₂	8.0	61	78	34.0
Au/TiO ₂ -CeO ₂ -2.5	5.8	82	99	70.0
Au/TiO ₂ -CeO ₂ -5.0	4.2	88	98.5	76.5
Au/TiO ₂ -CeO ₂ -10.0	3.3	81	99	60.0

En la Fig.26 podemos observar que el mayor valor en la constante de velocidad fue para el catalizador de Au/TiO₂-CeO₂-5.0 que corresponde al catalizador con tamaño de partícula de 3.7nm, (esta disminución en el tamaño de partícula se debe probablemente a una mayor área superficial de los soportes sol-gel provocando así una mejor dispersión del metal). Así como el mayor abatimiento TOC (88%) Tabla.14 y constante de velocidad ($k = 76.0 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) Fig. 26.

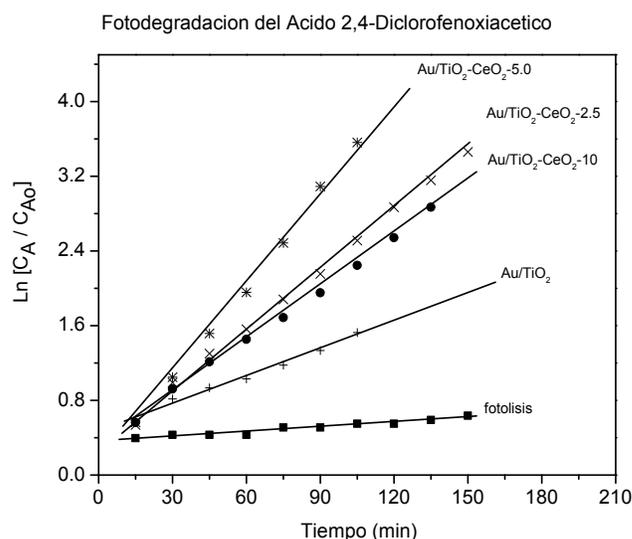


Fig.26 Constante de velocidad para la fotodegradación de Ácido 2,4-D diclorofenoxiacético con catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soporte sol-gel

Es de esperar que en los catalizadores con tamaño de partículas pequeñas, la actividad fotocatalítica, sea más eficiente debido probablemente, a una mayor cantidad de radicales OH^* y HO_2^* producidos en el medio acuoso, donde el Au y el Cerio actúan como trampa de electrones, generados por recombinación par-electrón-hueco del TiO_2 por medio de la irradiación luz de la lámpara de UV. Los resultados presentados en la Tabla.14, mostraron que el tamaño de las partículas de oro tiene un papel importante en la velocidad de fotodegradación y en la mineralización del 2,4-D.

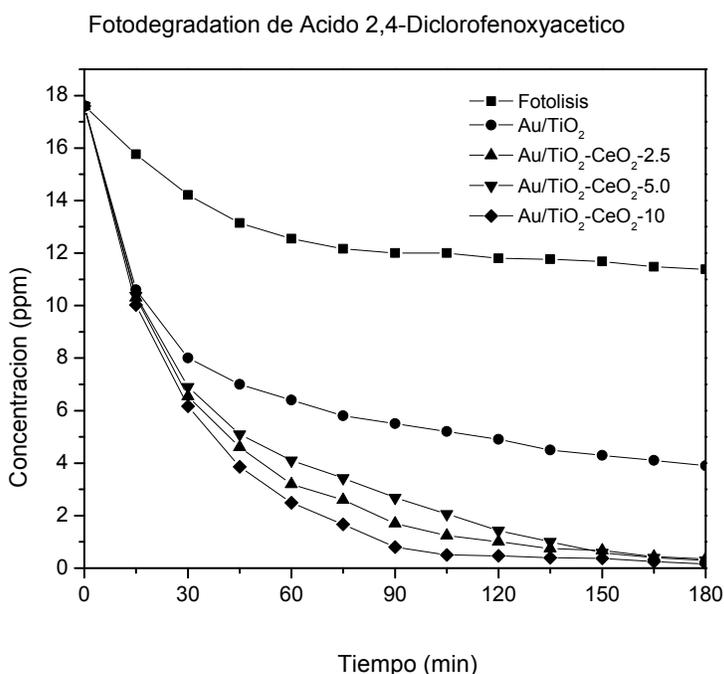


Fig.27 degradación del ácido 2-4 diclorofenoxyacético en catalizadores de Au/TiO₂-CeO₂ con soportes sol-gel seguida por TOC.

Por lo tanto, una correlación en la fotodegradación 2,4-D se puede obtener con respecto al tamaño de las partículas de oro, ya que partículas pequeñas muestran una mayor eliminación (TOC) del reactivo en la solución irradiada, (Tabla.) Para los catalizadores de oro con soportes preparados por impregnación podemos observar los resultados en la Tabla.14. Con respecto a la constante de velocidad esta se va incrementando ligeramente conforme aumenta el contenido de cerio siendo el catalizador el Au/TiO₂-CeO₂-5.0 el que presenta la mayor constante de velocidad, $k= 18.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Fig.28, Tabla 14).

Tabla 14. Tamaño de partícula TPD-CO, %TOC, fotoactividad y constante de velocidad para catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por impregnación.

Catalizadores Con soportes impregnados	TPD-CO (nm) ϕ	%TOC 3h	%Conversión fotoactividad 3h	K*10 ⁻³ (min ⁻¹)
fotolisis	-	35	-	2.3
Au/TiO ₂	35	75	87	10.0
Au/TiO ₂ -CeO ₂ -2.5	70	79	96	15.6
Au/TiO ₂ -CeO ₂ -5.0	69	84	98	18.2
Au/TiO ₂ -CeO ₂ -10.0	75	73	76	6.0

Sin embargo cuando el contenido de cerio es de 10 por ciento en peso, la constante disminuye hasta $k = 6.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, debido a que el tamaño de partícula es muy grande (75nm) comparado con el obtenido en los soportes sol-gel, esta diferencia en el tamaño es de hasta un orden de magnitud mayor, además, existe menos cantidad de partículas de oro en estado oxidado, necesarias para realizar la fotodegradación de la molécula orgánica (Fig.28). Con respecto al abatimiento (TOC) este llega a ser de 84 por ciento con el catalizador Au/TiO₂-CeO₂-5.0 la fotoactividad fue de 76-98 por ciento (Tabla.14, Fig.29).

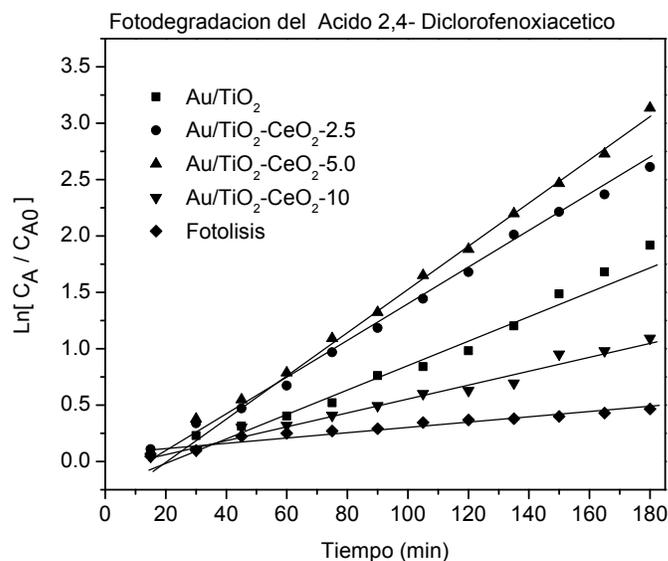


Fig.28 Constante de velocidad para la fotodegradación de Ácido 2,4-D diclorofenoxiacético con catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes impregnados

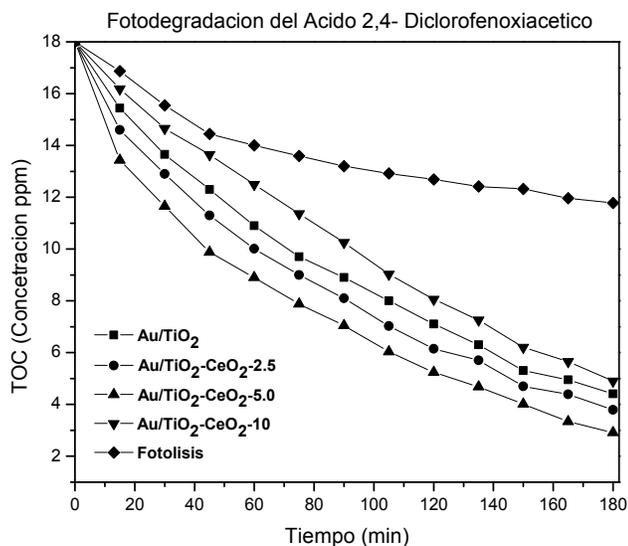


Fig.29 degradación del ácido 2-4 diclorofenoxiacético con catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes impregnados seguida por TOC.

Sin embargo, haciendo una comparación entre ambas series de catalizadores de oro soportados en TiO₂-CeO₂ preparados por sol-gel e impregnación se puede ver un efecto marcado en la constante de velocidad, ya que ésta, es mayor, cuando las partículas de oro son pequeñas (8.4 a 3.4nm), debido a una mayor interacción de la molécula orgánica con las partículas metálicas de oro, logrando un efecto sinérgico en donde el oro y el CeO₂, actúan como trampa de electrones, generados de la recombinación par-electrón-hueco del TiO₂, producidos por los fotones irradiados de la lámpara de UV, que son necesarios para la producción de los radicales libres OH* y HO₂*, los cuales realizan la degradación del 2,4D.

Capítulo 10

Conclusiones

Conclusiones

Por medio de los métodos de preparación sol-gel e impregnación ($\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$) se prepararon 2 series de 5 soportes TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (2.5, 5.0, 7.5 y 10 por ciento en peso), a los cuales se les depositó Au, por el método de depósito-precipitación, para evaluar las propiedades texturales y estructurales que le proporcionan al catalizador y la influencia que estas tienen en su comportamiento catalítico, tanto en la oxidación en fase líquida de MTBE, como en la fotodegradación del 2,4-D.

Los resultados de la adsorción/desorción de N_2 , mostraron que para los soportes TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, preparados por el método sol-gel, incrementa tanto del diámetro de poro como el área específica, por la adición del CeO_2 al TiO_2 , debido a una mejor dispersión de CeO_2 dentro de la estructura del TiO_2 . Por otro lado, en los soportes TiO_2 (P_{25}) y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por impregnación, no se observó una modificación importante, tanto en el área como en el diámetro de poro por la adición del CeO_2 , ya que estos permanecen constantes.

Los espectros de Raman para los soportes TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, preparados el método sol-gel, mostraron solo picos asignados a la fase anatasa. Cuando los soportes contienen CeO_2 , se observan pequeños desplazamientos de los picos correspondientes a la fase anatasa hacia números de onda mayor, lo que confirma, la integración del CeO_2 dentro de la estructura del TiO_2 por medio de una sustitución de cationes Ti^{4+} por Ce^{4+} . En los soportes TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ preparados por el método de impregnación, estos presentaron picos que corresponden a la fase anatasa y rutilo. Sin embargo en los soportes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, no se observan desplazamientos en los picos del espectro, con lo que se justifica que el CeO_2 se encuentra en la superficie del TiO_2 .

Los resultados de difracción de rayos-X (XRD), confirmaron, que la fase cristalina presente en los catalizadores Au/ TiO_2 y Au/ $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, con soportes preparados por el método sol-gel, es anatasa, los picos atribuidos a la fase de la cerenita (CeO_2) y a Au^0 , no fueron observados, debido a que el tamaño de partícula de estos es menor a 10nm.

Por otro lado, los catalizadores Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂, con soportes preparados por impregnación, presentaron picos atribuidos a la fase anatasa, rutilo, cerianita (CeO₂) y Au⁰.

Los contenidos metálicos de Au para los catalizadores con soportes sol-gel e impregnación, obtenidos por espectrofotometría de emisión de plasma acoplada por inducción (ICP), fueron alrededor de 2 por ciento en peso.

El tamaño de cristal promedio obtenido por microscopía electrónica de transmisión (TEM), para los catalizadores de oro de Au con soportes preparados por sol-gel fue de 8-3nm.

En cuanto a la desorción a temperatura programada de CO e H₂, los resultados mostraron que los catalizadores de Au con soportes sol-gel, tiene tamaños de partícula en un intervalo de 11.0 a 3.2nm. Sin embargo en los catalizadores con soportes impregnados, estos fueron de 35-77nm. Esta diferencia en el tamaño de partícula se debe principalmente, a que los soportes impregnados, tienen menos área específica y mayor cantidad de CeO₂ en la superficie del soporte, por lo tanto existe una disminución de sitios en donde se puede depositar el Au.

Los resultados de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, para los catalizadores Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por sol-gel e impregnación, mostraron que el Au está presente tanto como oro en estado reducido como oxidado, en proporciones que están comprendidas entre 74 a 92%. La abundancia relativa de las especies Ce⁴⁺ y Ce³⁺ se encuentran aproximadamente en una proporción de 40 a 60%. Por otro lado la cantidad de CeO₂, presente en superficie del catalizador es de un orden de magnitud en los catalizadores con soportes impregnados.

En la oxidación catalítica en fase líquida de metil-terbutil-eter (MTBE), los resultados mostraron, que los catalizadores de Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por el método sol-gel, son más activos que los catalizadores con soportes impregnados. Esto por un efecto del tamaño de partícula de oro, ya que se mejoran la relación entre las especies Au⁰/Au^{&+>}, que son importantes para la generación de los radicales libres en la degradación del MTBE. Sin embargo estos son menos selectivos a CO₂, debido a que existe una menor cantidad de CeO₂ en la superficie del catalizador.

Los resultados de la fotodegradación de ácido 2,4-D mostraron, que para los soportes TiO₂ y TiO₂-CeO₂ preparados por impregnación, fueron más activos, ya estos presentaron una mayor constante de velocidad, debido mayor cantidad de CeO₂ en la superficie del TiO₂.

Por otro lado, para los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂-CeO₂ con soportes preparados por el método sol-gel e impregnación, este efecto, es importante, ya la constante de velocidad, es mayor, cuando las partículas de oro son pequeñas (8.0 a 3.4nm), debido a un mayor efecto sinérgico, en donde las partículas de oro y el CeO₂, actúan como una trampa de electrones que son generados por la recombinación par-electrón-hueco del TiO₂, producidos por los fotones irradiados de la lámpara de UV, que son necesarios para la generación de los radicales libres OH* y HO₂*, los cuales realizan la degradación del 2,4-D hasta CO₂.

Referencias

Referencias

- [1] K. M. Trong, C. S Parmele, *Hydrocarbon Contamin Soils Groundwater.*, **27**, 461, (1992).
- [2] R. Johnson, J. Pankow, D. Bender, C. Price, J. Zargoski, *Environ. Sci Technol.*, **34**, 210A (2000).
- [3] Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. NOM-086-SEMARNAT-1994. Diario Oficial de la Federación. México, 1ra Sección, 2 de Dic. 1994.
- [4] A. A Al Farayedhi., *Int. J. Energy Res.*, **26**, 279 (2002).
- [5] S.G. Pouloupoulos, C.J Philippopoulos, *Atmospheric Environment.*, **38**, 4495, (2004).
- [6] Revista de la franquicia Pemex, Octanaje No.13 octubre-septiembre 1997.
- [7] F. Ancillotti, V. Fattore, *Fuel Process Technol.*, **57**, 163, (1998).
- [8] V.M. Thomas, *Rev. Energy Environ.*, **20**, 301, (1995).
- [9] F. Nadim, P. Zack, Hoag GE, Liu S. *Energy Policy.*, **29**, 1, (2001).
- [10] U.S. EPA Drinking water advisory: consumer acceptability advice and health effects analysis on methyl tertiary-butyl ether (MTBE). Office of Water. *United States Environmental Protection Agency*. EPA 822-F-97-009 (1997).
- [11] M. Morales, E. Velazquez, J. Jan, S. Revah, U. González, E. Razo, *Biotechnology Letters.*, **26**, 269(2004).
- [12] J. E. Reuter, B. C. Allen, R. C. Richardes, J. F. PanKow, C. R. Goldman, R. L. Scholl, J. S. Seyfried, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3666, (1998).
- [13] W. R. Hartey, A. J. Englande, D. J. Harrington, *Wat. Sci. Technol*, **39**, 305, (1999).
- [14] M. Anderson, *Environ. Sci Technol.*, **34**, 725, (2000).
- [15] P. R. D. Williams, *Environ. Forensics.*, **2**, 75, (2001).
- [16] L.S. Denbach, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 516A, (2000).
- [17] I. C. Cox, Herbicide fact sheet 2,4-d: toxicology, part 1. *Journal of pesticide reform.*, **19**, 1, 14 (1999).
- [18] C. Cox, Herbicide fact sheet 2,4-d: toxicology, part 2. *Journal of pesticide reform.*, **19**, 2, 14 (1999).

- [19] 3. S. Kobal, M. Budihna, Toxicity of Herbicides 2,4-D and MCPA for Rats and Rabbits. *Acta. Vet. Brno*, 68, 281 (1999).
- [20] 4. Sierra CC. Overview of the toxic effects of 2,4-D. *Sierra Club of Canada* January, 1 (2005).
- [21] 5 J. Ruiz, A. Medellín, A. Hardwike , *RECVET*. **3**, 2, 1 (2008).
- [22] U.S. EPA Technologies for treating MTBE and other fuel oxygenates. Office of solid waste and emergency response. United states environment protection agency, EPA-542-Ro4-009, 2004.
- [23] A. Auer, A. Freund, J. Petch and T. Tacke, *Appl.Catal A: Gen.*, 173,259(1998).
- [24] T. C. Shinh, M. Wangpaichitr, Msuffet, *Wat. Res.*, **37**, 375 (2003).
- [25] M. Sheituchnand Yu. Matatov-Meytal, *Catal. Today.*, 53(1999)
- [26] L.C Toledo, A.C. Bernades Silva, R. Agusti, R.M. Lago, *Chemosphere.*, **50**, 1049 (2003).
- [27] V.S Mishra, V. V. Mahajani and J.B Joshi, *Ind. Eng. Chem Res.* 34, 2, (1995).
- [28] S. R. Cater, B. W. Dussert, N. Magonnell, *Pollut. Eng.*, **32**, 36 (2000).
- [29] R. D. Barreto, K. A. Gray, K. Aders, *Water Research.*, **29**, 1243 (1995).
- [30] C. Stephenr, M. I. Stefan, J. R. Bolton, and A. Safarzadeh-Amir, *Environ. Sci. Technol.*, **34**,659(2000)
- [31] A.B. Ray, A. Selvakumar, A.N. Tafuri , *Remedation Journal.*, **12**,81 (2002).
- [32] B. Neppoliana, J. Haeryong, C. Heechul, J. H. Leea, K. Joon-Wun, *Water Research*, **36**, 4699(2002).
- [33] P. B. L Chang, T.M. Young, *Water Research*, **34**, 2233 (2000).
- [34] D. Salari, N. Daneshvar, F. Aghazadeh, A.R. Khataee *Journal of Hazardous Materials*, **125**, (1-3), 17, 205 (2005).
- [35] H. Qin Hai, Z. Chunlong, W. Zhirong, Y. Chen, M. Kehui, Z. Xingqing, X. Yunlong, Z. Miao Jun, *Journal of Hazardous Materials.*, **154**, (1-3), 15, 795 (2008).
- [36] Y. Zang, R. Farnood, *Appl. Catal, B: Environ.*, **57**, 275, (2005).
- [37] K. Mo, C.O. Lora, A. Wanken, C. F. Kulpa, *Biodegradation of methyl t-butyl ether by pure cultures*, 95th ASM General Meeting, **95**, 408 (1995).
- [38] M. Kharoune, L. Kharoune, J.M Lebeault, A. Pauss. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 10, 2052 (2002).

- [39] C.D Church, P.G Tratnyek, S.C Charleston, J.F Pankow, J.E Landmeyer, A.L Baehr, M.A Thomas, M. Schirmer, *Proceedings of the Technical Meeting of USGS, Toxic Substances Hydrology Program*, **3**, 93 (1999).
- [40] P. M. Bradley, F. H. Chapelle, J. E. Landmeyer, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, (23), 4643(2001b).
- [41] K. Acuña-Askar, A.J Englande Jr, C. Hu, G. Jin, *WaterSci.Technol.*, **42**(5-6):153-161, (2000).
- [42] M. Schirmer, B.J Butler, C.D Church, J.F Barker, N. Nadarajah, *J. Contam. Hydro.*, **60**, (3-4) 229,(2003).
- [43] A. Fisher, C. Oehm, S. Michael, P. Werner., *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **12**(6), 381, (2005).
- [44] C. Waul, E. Arvin, J. E. Schmidt, *Biotechnol Lett.*, **30**, 111 (2008).
- [45] G. Centi, A. Grande, S. Perathoner, *Catal. Today.*, **75**, 69, (2002).
- [46]P. M. Bradley, J. E. Landmeyer, F. H. Chapelle, *Environ. Sci Technol*, **33**, 1877(1999).
- [47] F. Luck, *Catal. Today.*, **53**, 81 (1999).
- [48] F. Luck, *Catal. Today.*, **27**, 195 (1996).
- [49] X. Hu, L. Lei, G. Chen, P.L. Yue, *Water Res.*, **35**, 2078, (2001).
- [50] K.H. Kim, S.K. Ihm, *Journal of Hazardous Materials.*, 186, 16 (2011).
- [51] A. Pintar, J. Levec, *Ing. Eng Chem Res.*, **33**, 3070 (1994).
- [52] A. Pintar, J. Levec, *J. Catal.*, **135**, 345, (1992).
- [53] L. Olivero, J. Jacques Barbier Jr., D. Duprez, A. Guerrero-Ruiz, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. Environ: B.*, **25**, 267, (2000).
- [54] C. Jang-Dong, L. Shioh-Shyung, C. Chun-Liang, W. Shu Pin, H. Wel Lun, *J. of Environ. Sci. and Health*, **Vol. A37**, (7), 1241, (2002).
- [55] L. Shioh-Shyung, C. Chun-Liang, C. Jang-Dong, C. Chia Chrn., *Water Research.*, **36**, 3009, (2002).
- [56] L. Shioh-Shyung, C. Chun-Liang, C. Jang-Dong, C. Chia Chrn., *Water Research.*, **37**, 793, (2003).
- [57] H. Xijun, W. Qiang, Y. Po-Lock, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 923, (2003).
- [58] C. Shengli, C. Guohua., W. Qiang, Y. Po-Lock, *Catal. Today.*, **88**, 37 (2003).
- [59] C. I-Pin, L. Shioh-Shyung, W. Ching-Huei, L. Chang, C. JingSong, *Appl. Catal.*, **50**,

- 49 (2004).
- [60] Y. Shaoxia, F. Yujie, W. Jiafeng, Z. Wanpeg, J. Zhanpeng, *Appl. Sur. Sci.*, **246**, 222, (2005).
- [61] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 721, (1988).
- [62] P. Gallezot, S. Chumet, A. Perrard and P. Isnard, *J. Catal.*, **168**, 104, (1997).
- [63] M. Besson, J. C Béziat, P. Gallezot and S. Durecú, *Ind. Eng Chem. Res.*, **38**, 1310, (1999).
- [64] M. Besson, J. C Béziat, P. Gallezot and S. Durecú, *J. Catal.*, **182**, 125(1999).
- [65] Adrián M. T. Silva, Rita. N. Marques, Rosa M. Quinta-Ferreira, *Appl. Catal B. Environ.*, **47**, 269, (2004).
- [66] N. Perkas, D. Pham Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Appl. Catal B. Environ.*, **59**, 121, (2004).
- [67] J. Barbier Jr, D. Duprez, B. Renard, S. Durecú, *Appl. Catal B. Environ.*, **55**, 1, (2005).
- [68] B. Levasseur, B. Renard, J. Barbier Jr, D. Duprez, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **87**, (2), 269,(2006).
- [69] C. L. Bianchi, S. Biella, A. Gervasini, L. Prati, and M. Rossi, *Catal. Lett.*, **85**, (1), 2 (2003).
- [70] F. Porta and L. Prati, *J. Catal.*, **224**, 397, (2004).
- [71] J. Mikulová, J. Barbier Jr. S. Rossinol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *J. Catal.*, **251**, 172 (2007).
- [72] J. Gaálová, J Barbier Jr, S. Rossinol., *Journal of Hazardous Materials.*, **181**, 633 (2010).
- [73] L. Ning, C. Descorme, M. Besson., *Journal of Hazardous Materials.*, **146**, 602, (2007).
- [74] M. E. Suarez-ojeda, A. Fabregat, F. Stüber, A. Fortuny , J. Carrera, J. Font., *Chemical Engineer Journal.*, **132**,105 (2007).
- [75] T. H. Gomes, B. F. Machado, A. Ribeiro, I. Moeira, J. L. Faria, *Journal of Hazardous Materials.*, **159**,420(2008).
- [76] N. Ksontini, W. Najjar, A. Ghorbel, *Journal of Physics and chemistry of solid.*, **69**, 1112 (2008).

- [77] A. Rodríguez, G. Ovejero, M.D. Romero, C. Díaz, M. Barreiro, J. García., *The Journal of Supercritical Fluids.*, **46**,163 (2008).
- [78] Y. Shaoxia, Z. Wanpeng W. Jianbin. C. Zhengxiong, *Journal of Hazardous Materials.*, **153**, 1248 (2008).
- [79] S. Guanglu, X. Aihua., H. Yu, Y. Min, D. Hongzhang, C. Sun., *Journal of Hazardous Materials.*, **156**, 335 (2008).
- [80] IUPAC; “Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis”, (1985).
- [81] J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, M. A. Gutiérrez-Ortiz, M. A. Martín, S. Mendioroz, J. A. Pajares, M. A. Folgado; “*Preparation of Catalysts IV*” Eds. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet; Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, (1987).
- [82] Tesis: “Síntesis y caracterización de laminas delgadas superconductoras de alta corriente crítica de YBa₂Cu₃O₇” O. Castaño Linares, Universidad Autónoma de Barcelona 2004.
- [83] T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan, *J. Solid State Chem.*, **177**, 1873(2004).
- [84] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis., *Appl. Catalysis A: General.*, **291**, 62 (2005).
- [85] Catalysis: Principles and Applications, B. Viswanathan, S.Sivansanker, A.V Ramaswamy, editorial Narosa 2007.
- [86] Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, J. M. Thomas, W. J. Thomas, editorial VCH, 1996.
- [87] Química Analítica, Skoog, Holler and West; editorial Mc Grawhill, sexta edición 1995.
- [88] C. Guzmán, G. Del Ángel, R. Gómez, F. Galindo, R. Zanella, G. Torres, C. Angeles-Chavez, and J.L.G. Fierro, *JNR.*, **Vol. 5**, 23 (2009).
- [89] P. Barbé and F. Battin-Leclerc, *J. Chim. Phys*, 92, 1666 (1995).
- [90] R. Gómez, T. López, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sánchez, F. Tzompantzi, X. Bokhimi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 193, 217 (2003).
- [91] V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, F. Tzompantzi, R. Gómez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **193**, 266 (2008).

- [92] A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, vol. 2, Imperial College Press, Catalytic Science Series London, 2005.
- [93] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, John Wiley, New York, 1989.
- [94] P.A. Dawson, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 960 (2001).
- [95] Y. Xie, C. Yuan, *Appl. Catal. B: Environ.*, **46**, 251 (2003).